

无机化学丛书

卤素

第六卷

钟兴厚 萧文锦 袁启华 姜润和

铜分族

徐绍龄 徐其亨 田应朝 刘松愈

锌分族

吕云阳 王文绍 刘颂禹 季振平

66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

科学出版社

《无机化学丛书》

第六卷

卤素

钟兴厚
袁启华

萧文锦
姜润和

铜分族

徐绍龄
田应朝

徐其亨
刘松愈

锌分族

吕云阳
刘頌禹

王文绍
季振平

科学出版社

1995

《无机化学丛书》编委会

顾 问

戴安邦 顾翼东

主 编

张青莲

副 主 编

申泮文

编 委

尹敬执 曹锡章 吕云阳

唐任襄

序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一门化学分支学科。无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物。本世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段。这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通信和计算技术等兴起密切相关的。这些科技部门要求人们利用无机化学的理论探索和研制种种具有特殊性能的新材料,研究极端条件下物质的性质和反应机理,以及提出新的无机物的工艺流程。与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程。

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱。解放后我国无机化学虽有了很大发展,但仍然比较落后。为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高,促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书。为此,科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写工作,经过多次讨论和协商,拟订了丛书的编辑计划和写作大纲。确定丛书分十八卷,共四十一个专题,从1982年

• • •

起陆续出版。全丛书共约六百余万字,前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学若干重要领域的专论。

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和技术人员参阅。编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见,以便在再版时加以修改。

《无机化学丛书》编委会

1982年9月

第六卷 前 言

《无机化学丛书》第六卷包括三个专题：18. 卤素, 19. 铜分族和 20. 锌分族。

卤素专题中, 氟及氯、溴、碘分作两章, 卤素间化合物为一章, 砷单列一章, 分别讨论了单质和化合物, 着重对化合物的合成、性质和结构的新知识以及它们的应用作了较详细的介绍。本专题由武汉大学钟兴厚、萧文锦、袁启华教授、姜润和副教授编写。编写初期, 张诚善教授曾参与大纲编写并提供部分资料, 秦子斌教授在初稿完成过程中提出过许多宝贵意见。本专题由兰州大学张淑民教授审阅。

铜分族专题按铜、银、金次序分三章着重介绍单质、化合物, 并就它们的性质、结构及其应用进行讨论。本专题由云南大学徐绍龄、徐其亨教授和刘松愈、田应朝副教授编写, 并经萧文锦和季振平审阅。

锌分族专题综述了该分族的通性, 并按元素顺序分三章着重介绍单质、化合物的性质、结构与制备。本专题锌、汞两章由辽宁大学吕云阳教授和沈阳冶炼厂王文绍、刘颂禹高级工程师编写, 镉由武汉大学季振平副教授编写。锌、镉、汞三章依次由北京大学严宣申、黄竹坡教授及中国科学院北京化学研究所梁树权教授审阅。

全卷由萧文锦、季振平修改统校。本卷的完成得到了张青莲教授的指教、关怀和帮助, 谨表示由衷的感谢, 并向所有协助本卷编写及出版的同志们致谢。

本卷在编写中较多地引用了 J. C. Bailar Jr. 等编著的“Comprehensive Inorganic Chemistry”一书中的有关内容, 兹向他们以及所引用文献的其他作者们致谢。

由于我们学识水平所限,会有不妥乃至错误之处,恳请读者赐教指正。

作者

1991年11月于武昌、昆明、杭州

《无机化学丛书》总目

- 第一卷 1. 稀有气体 2. 氢 3. 碱金属
第二卷 4. 铍 5. 碱土金属 6. 硼 7. 铝 8. 镓分族
第三卷 9. 碳 10. 硅 11. 锗分族
第四卷 12. 氮 13. 磷 14. 砷分族
第五卷 15. 氧 16. 硫 17. 硒分族
第六卷 18. 卤素 19. 铜分族 20. 锌分族
第七卷 21. 钪 22. 稀土元素
第八卷 23. 钛分族 24. 钒分族 25. 铬分族
第九卷 26. 锰分族 27. 铁系 28. 铂系
第十卷 29. 钨系 30. 钨系后元素
第十一卷 31. 无机结构化学
第十二卷 32. 配位化学
第十三卷 33. 无机物热力学 34. 无机物动力学
第十四卷 35. 无机物相平衡 36. 非整比化合物
第十五卷 37. 有机金属化合物 38. 生物无机化学
第十六卷 39. 放射化学
第十七卷 40. 稳定同位素化学
第十八卷 41. 地球化学

目 录

18. 卤 素

18.1 氟	5
1.1 单质	5
1.1.1 元素的发现及其应用	5
1.1.2 单质氟的制备	8
1.1.3 氟的物理性质	13
1.1.4 氟的化学反应性	17
1.1.5 氟及其化合物的分析	23
1.1.6 氟化合物的毒性和生理性质	27
1.2 氟化氢及其溶剂体系	30
1.2.1 氟化氢的制备和化学性质	30
1.2.2 氟化氢的物理性质	33
1.2.3 氟化氢的酸度	36
1.2.4 氟化氢溶剂体系	39
1.3 氧和氮的氟化合物	47
1.3.1 氟氧化合物的结构	48
1.3.2 氟氧化合物的制备和性质	50
1.3.3 氟氮化合物	53
1.3.4 氟胺和氟卤胺化合物	63
1.3.5 含氟氮键的离子化合物	68
1.3.6 含氮氧键的氟化合物	69
1.4 硼、碳、硅、磷、硫的氟化合物	72
1.4.1 硼的氟化合物	73
1.4.2 碳的氟化合物	75
1.4.3 硅、磷、硫的氟化合物	79

• • •

1.4.4	硅、磷、硫的含氟酸及其盐	83
1.5	主族元素氟化物通论	86
1.5.1	主族元素氟化物概述	86
1.5.2	I, II 主族元素氟化物	90
1.5.3	III—V 主族元素氟化物	92
1.5.4	VI, VII 主族元素氟化物	95
1.5.5	稀有气体氟化物	99
1.6	过渡元素氟化物通论	103
1.6.1	过渡元素氟化物的制法	104
1.6.2	d 过渡元素氟化物	107
1.6.3	f 过渡元素氟化物	111
	参考文献	114
18.2	氯、溴、碘	121
2.1	氯、溴、碘元素	121
2.1.1	发现史	121
2.1.2	存在	122
2.1.3	制备及应用	123
2.1.4	氯、溴、碘原子	136
2.1.5	氯、溴、碘分子	157
2.2	卤化氢	176
2.2.1	卤化氢的制备和纯化	176
2.2.2	氢卤酸的制备和纯化	180
2.2.3	卤化氢的物理性质	182
2.2.4	液体卤化氢的性质	191
2.2.5	卤化氢水溶液	193
2.2.6	卤化氢的化学性质	194
2.3	氯、溴、碘离子(氧化态为-1)和卤化物	206
2.3.1	氯、溴、碘离子的性质	206
2.3.2	卤化物的分类、制备和性质	214
2.4	氯、溴、碘的分析测定	239
2.4.1	氯、溴、碘的分析	239
2.4.2	卤化氢和卤离子的鉴别和测定	241

2.5	氯、溴、碘的生物活性	247
2.6	氯、溴、碘的氧化物和含氧酸及其盐	252
2.6.1	卤-氧键	252
2.6.2	氯、溴、碘的氧化物	258
2.6.3	氯、溴、碘的氧氟化物	281
2.6.4	卤素含氧酸及其盐	290
2.7	卤素的氮化合物	345
2.7.1	氮-氯化物	345
2.7.2	氮-溴化物	353
2.7.3	氮-碘化物	356
	参考文献	362
18.3	卤素间化合物	370
3.1	卤素阳离子	370
3.1.1	卤素阳离子的概念	370
3.1.2	卤素阳离子的形成与介质的关系	371
3.1.3	单原子卤素阳离子	374
3.1.4	双原子卤素阳离子	376
3.1.5	三原子卤素阳离子	378
3.1.6	五原子和七原子卤素阳离子	381
3.2	卤素间化合物	383
3.2.1	概述	383
3.2.2	卤素间化合物的制备	385
3.2.3	物理性质	390
3.2.4	化学性质	409
3.3	多聚卤素阴离子	422
3.3.1	多聚卤素阴离子及其分类	422
3.3.2	多聚卤素化合物的制备	423
3.3.3	多聚卤素阴离子化合物的稳定性	426
3.3.4	多卤化合物的结构	430
3.3.5	多卤阴离子及其化合物的化学性质	439
	参考文献	441
18.4	碲	445

4.1 砷的存在与制备	445
4.2 单质砷	447
4.3 砷的化合物	448
4.4 砷的有机化合物	451
参考文献	453

19. 铜 分 族

19.1 铜	457
1.1 历史	457
1.2 存在、矿物与矿石	458
1.3 冶炼	460
1.4 元素	462
1.5 铜的化学性质	466
1.6 合金	470
1.7 铜(0)化合物与含铜-金属键化合物	471
1.8 铜(I)化合物	472
1.8.1 氯化铜(I)	473
1.8.2 卤化铜(I)	473
1.8.3 氟化铜(I)	477
1.8.4 氧化铜(I)	477
1.8.5 硫化铜(I)	478
1.8.6 铜(I)的氮、磷、砷化合物	479
1.8.7 铜与硼	480
1.8.8 羧酸铜(I)	480
1.8.9 硝酸铜(I)	481
1.8.10 硫的含氧酸的铜(I)衍生物	481
1.8.11 卤酸铜(I)和高卤酸铜(I)	482
1.8.12 有机铜(I)化合物	482
1.8.13 铜(I)配合物	486
1.9 铜(II)化合物	496
1.9.1 卤化铜(II)	496

1.9.2	氟化铜(II)、氟酸铜(II)与硫氟酸铜(II)	500
1.9.3	氢氧化铜(II)与氧化铜(II)	502
1.9.4	硫化铜(II)	504
1.9.5	叠氮化铜(II)	505
1.9.6	四氢硼酸铜(II)取代物	505
1.9.7	碳酸铜(II)	506
1.9.8	羧酸铜(II)	507
1.9.9	氟代酸铜(II)	509
1.9.10	亚硝酸铜(II)与硝酸铜(II)	509
1.9.11	铜(II)的各种磷酸盐	510
1.9.12	砷酸铜(II)与亚砷酸铜(II)	511
1.9.13	亚硫酸铜(II)、硫酸铜(II)、硫代硫酸铜(II)与连多硫酸铜(II)	512
1.9.14	硒化铜(II)、亚硒酸铜(II)与硒酸铜(II)	513
1.9.15	碲化铜(II)、亚碲酸铜(II)与碲酸铜(II)	514
1.9.16	卤酸铜(II)与高卤酸铜(II)	514
1.9.17	铜(II)的其它化合物	515
1.9.18	铜(II)配合物	518
1.10	铜(III)化合物	536
1.11	铜的分析化学	537
	参考文献	545
19.2	银	547
2.1	历史	547
2.2	存在、矿物及矿石	548
2.3	银的提取和纯银的制备	549
2.3.1	银的提取	549
2.3.2	从废料中回收银	553
2.3.3	纯银的制备	555
2.4	银在照相术中的应用	555
2.5	银的同位素	557
2.6	银的物理性质	561

2.7 银的化学性质	563
2.8 银合金	564
2.9 银(I)化合物	565
2.9.1 氯化银	566
2.9.2 银(I)的卤化物	567
2.9.3 氟化银(I)、氟酸银(I)、硫氟酸银(I)、六氟合铁(II)酸 银(I)和六氟合铁(III)酸银(I)	570
2.9.4 氧化银(I)和氢氧化银(I)	572
2.9.5 硝酸银(I)、亚硝酸银(I)和次亚硝酸银(I)	574
2.9.6 硫化银(I)	575
2.9.7 亚硫酸银(I)、硫酸银(I)、连多硫酸银(I)和硫代硫酸银 (I)	576
2.9.8 碳酸银(I)、碳酸氢银(I)和过碳酸银(I)	579
2.9.9 卤素含氧酸的银(I)盐	580
2.9.10 银(I)的碘化物、磷酸盐、焦磷酸盐和偏磷酸盐	581
2.9.11 铬酸银(I)和重铬酸银(I)	583
2.9.12 银(I)的砷化物	584
2.9.13 钼酸银(I)和钨酸银(I)	585
2.9.14 硒化银(I)、硒酸银(I)和亚硒酸银(I)	586
2.9.15 碲化银(I)和碲酸银(I)	586
2.9.16 羧酸银(I)	587
2.9.17 碱化银、叠氮化银(I)、亚氨基银和氨基银	588
2.9.18 有机银化合物	589
2.9.19 一价银配合物	591
2.10 银(II)化合物	600
2.10.1 氟化银(II)	601
2.10.2 银(II)氧化物	602
2.10.3 银(II)含氧酸盐	602
2.10.4 银(II)配合物	603
2.11 银(III)化合物	604
2.12 银的分析	607
参考文献	609

19.3 金	611
3.1 历史	611
3.2 存在和提取	611
3.3 金的同位素和物理性质	613
3.4 金的化学性质	615
3.5 金(I)化合物	617
3.5.1 氢化金(I)	617
3.5.2 卤化金(I)	617
3.5.3 氧化物、氢氧化物和金(I)酸盐	617
3.5.4 氰化物	618
3.5.5 硫化物、硒化物和碲化物	619
3.5.6 硫代硫酸盐和硫氰酸盐	620
3.5.7 氮化物、叠氮化物和磷化物	620
3.6 金(III)化合物	621
3.6.1 金(III)的氢化物	621
3.6.2 卤化物和卤合金(III)酸盐	621
3.6.3 氧化物、氢氧化物和含氧酸盐	623
3.6.4 氰化物	624
3.6.5 硫化物、硒化物和碲化物	625
3.6.6 硒酸盐、亚硒酸盐、硫氰酸盐和硒氰酸盐	625
3.6.7 氮化物、叠氮化物、硝酸盐、磷化物和砷酸盐	626
3.7 有机金化合物	627
3.7.1 有机金(I)化合物	627
3.7.2 有机金(III)化合物	633
3.7.3 金的烯烃化合物、炔基化合物和茂基化合物	645
3.8 配合物	648
3.8.1 金的含氮配位体配合物	648
3.8.2 金的磷、砷配合物	651
3.8.3 金的含硫配位体配合物	655
3.8.4 金的异氰配合物	659
3.8.5 含有金-金属键的配合物	660
3.9 金的定性和定量分析	665

参考文献.....	666

20. 锌 分 族

20.1 绪论	671
参考文献.....	675
20.2 锌	676
2.1 发现史	676
2.2 存在与分布	679
2.3 同位素	682
2.4 冶炼	683
2.5 用途	688
2.5.1 金属的用途	688
2.5.2 锌镀层	689
2.5.3 合金	689
2.6 物理性质	690
2.7 化学性质	693
2.8 在生物体中的作用	695
2.9 合金	698
2.10 分析	703
2.10.1 定性分析	703
2.10.2 定量分析	703
2.11 锌(I)化合物	704
2.12 锌(II)化合物	705
2.12.1 氯化锌	705
2.12.2 卤化物	706
2.12.3 氧化物、过氧化物	716
2.12.4 氢氧化锌、羟基配合物	720
2.12.5 硫化物、硒化物、碲化物	723
2.12.6 氮化物、磷化物、砷化物和锑化物	729
2.12.7 碳化锌	731

2.12.8	第 VII 族含氧酸盐	732
2.12.9	第 VI 族含氧酸盐	733
2.12.10	第 V 族含氧酸盐	736
2.12.11	碳酸盐、碱式碳酸盐	738
2.12.12	其它含氧酸盐	739
2.12.13	有机锌化合物	744
2.12.14	配合物	749
参考文献		755
20.3	镉	756
3.1	发现史	756
3.2	存在与分布	756
3.3	同位素	757
3.4	生产	758
3.5	用途	761
3.6	物理性质	762
3.7	化学性质	764
3.8	毒性	765
3.9	合金	766
3.10	分析	769
3.10.1	定性分析	769
3.10.2	定量分析	770
3.11	镉(I) 化合物	771
3.12	镉(II) 化合物	772
3.12.1	氢化镉	772
3.12.2	卤化镉	772
3.12.3	拟卤化镉	775
3.12.4	氧化物和镉酸盐	776
3.12.5	氢氧化镉和碱式盐	778
3.12.6	硫化物	779
3.12.7	氮族化合物	781
3.12.8	碳化镉	783

3.12.9 含氧酸盐	783
3.12.10 有机镉化合物	787
3.12.11 镉的配位化合物	790
参考文献	801
20.4 汞	803
4.1 发现史	803
4.2 存在与分布	803
4.3 同位素	804
4.4 冶炼	805
4.5 用途	806
4.6 物理性质	807
4.7 化学性质	811
4.8 毒性	812
4.9 合金	813
4.10 分析	817
4.11 汞(I)的化合物	818
4.11.1 氯化汞(I)	819
4.11.2 卤化物	819
4.11.3 氧化亚汞	823
4.11.4 硫化物	824
4.11.5 氮化物	824
4.11.6 碳化物	824
4.11.7 第 VII 族含氧酸盐	824
4.11.8 第 VI 族含氧酸盐	825
4.11.9 第 V 族含氧酸盐	826
4.11.10 碳酸汞(I)	826
4.11.11 其它含氧酸盐	826
4.11.12 有机汞(I)化合物	827
4.11.13 配合物	828
4.12 汞(II)的化合物	828
4.12.1 氯化物	829

4.12.2	卤化物	829
4.12.3	氧化物	837
4.12.4	硫化物、硒化物和碲化物	840
4.12.5	氮化物	842
4.12.6	磷化物、砷化物和锑化物	845
4.12.7	第 VII 族含氧酸盐	845
4.12.8	第 VI 族含氧酸盐	846
4.12.9	第 V 族含氧酸盐	847
4.12.10	第 IV 族含氧酸盐	848
4.12.11	其它含氧酸盐	848
4.12.12	有机汞(II)化合物	849
4.12.13	配合物	853
参考文献		857
名词代号		858
内容索引		859
分子式索引		869

18. 卤 素

无机化学作为化学的一个重要学科领域,半个世纪以来,随着科学技术的进步,也正在日益蓬勃发展,特别是原子能、宇宙航行、半导体和信息的出现,使无机化学在基础理论、实验技术和应用诸方面显示了新的面目,形成了无机化学发展的新趋势。这些新发展有①硼氢化合物,②氟化学,③稀有气体化学,④固体化学,⑤化学反应机理,⑥能源化学,⑦非定比化合物,⑧配位化学,⑨生物无机化学等,且大多都与卤素化学有关联。

卤素在地壳中含量甚少。氟只有 0.065%,氯也只有 0.031%,溴更少,只有 $1.6 \times 10^{-4}\%$,碘仅含 $3 \times 10^{-5}\%$,但在工业上却占有重要的地位。氯化钠是人类生活乃至生存所必需的。碳不存在于自然界,它是人工合成的元素。

氟化学在化学发展史上占有重要地位,稀有气体化学就是建立在氟化学发展基础上的。自发现 PtF_6 是一个很强的氧化剂,能使氙失去一个电子,生成稳定的 $\text{Xe}^+\text{PtF}_6^-$ 化合物后,相继得到了 XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeOF_4 , XeO_2 及氙的同类物。这样就在无机化学领域里形成了一个新的分支——稀有气体化学。

由于单质氟的制备方法日益完善,新的氟化剂(氟化卤、高价金属卤化物等)不断出现,以及氟化方法(电解氟化法等)研究取得新进展,因而能制得一系列作为高能氧化剂和高效火箭推进剂的氮、氧和卤素的氟化物,且其类型与日俱增。

由于氟原子可取代有机化合物中的氢原子,得到许多具有有趣的特点和新的应用的有机氟化合物及氟碳高聚物,构成了氟碳化学并形成了一类重要的工业原材料,诸如灭火剂、制冷剂、聚四氟乙烯塑料等。

卤素氟化物、高价金属氟化物及它们的配位氟化衍生物构成了一系列新的 Lewis 酸碱体系,这对于探索新材料的合成有重要的价值,同时在结构化学方面为进一步的理论探讨积累了重要的实验结果和数据。

所有这些都说明氟化学越来越重要,为及时反映氟化学的研究成果和进展,自1971年起开始发行了一种国际性的专门报道氟化学进展的杂志(*Journal of Fluorine Chemistry*).还不断有些评论、专著出版.

除氟和砹之外的其它卤素的研究也取得了相当多的成就,其中:①卤化物的研究,无论在制备方法或理论上(主要是在结构方面)都取得新进展,如铜系金属卤化物的研究,得到了它们的六价化合物如 UCl_6 ; 其次是含金属-金属键的卤化物,如 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4-}$ 等簇离子. ②卤化氢及某些卤素间化合物、卤氧化合物作为一类非水溶剂,无论在理论上还是应用上均具有重要意义,如 HX , HX_2 , XF_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), POCl_3 , SO_2Cl_2 , PhPOCl_2 , SeOCl_2 等非水溶剂,对卤化物有不同程度的溶解,有些还可生成溶剂合物. 对于某些体系中的电离、物种结构、配位行为等的研究,为探索制备许多新化合物提供了有利条件. ③新的卤素化合物不断出现,为卤素化学增添了新内容,如制备出过卤酸化合物 ClOClO_3 之后,又制得了 BrOClO_3 , 最近又制得了 FOClO_3 , 它是利用 NF_3/ClO_3 经热分解得到的;它与烯烃加成可得到一种新化合物,如 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2 + \text{FOClO}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{OClO}_3$.

总之,卤素化学在不断发展,新的化合物不断合成,性质与结构的研究亦日益深入,我们拭目以待它的光辉前景并丰富它.

本专题考虑到氟在周期表中的特殊地位和卤素中的特有性质,将氟与氯、溴、碘分开,单列一章;氯、溴、碘归并为一章,卤素间化合物及多聚卤离子另列一章. 最后一章为砹.

18.1 氟^[1-6]

1.1 单 质

1.1.1 元素的发现及其应用

氟是已知元素中电负性最大、反应活性最强的元素,能和大多数物质发生作用,使得它在自然界中不能以游离单质存在。因此,尽管在很久以前人们已经知道氟的一些化合物,但是直到1886年 H. Moissan 才首次把元素氟分离出来。它的发现比氯迟了112年,比溴和碘晚了60—70年。

氟在地壳中的丰度约为0.065%,占丰富元素的第13位,比氯、碳、硫都多,是锌和铜的5—10倍。在天然矿物中,氟约存在于115种矿石的组成中,其中最重要的是氟石(CaF_2 , 或称萤石),冰晶石($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$)和氟磷灰石 $[\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6]$ 。此外,还有氟铝石($\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、锥冰晶石($\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_{14}$)、霜晶石($\text{NaCaAlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、锂冰晶石($\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$)和氟磷酸铍钙石 $[\text{CaBe}(\text{F}, \text{OH})\text{PO}_4]$ 。而稀土元素的氟化物有铈钇石 $[(\text{Ca}_2, \text{Ce}, \text{Y}_2)\text{F}_6]$, 钇萤石 $[(\text{Ca}_2, \text{Y}_2)\text{F}_6]$ 等。也有些常见的硅酸盐如黄玉 $[\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_2\text{SiO}_4]$ 以及锂云母、磷云母等都含有氟。世界上萤石的储量不多,约为8000万吨,而氟磷灰石储量较大,可以开采的氟磷灰石(含氟量3—4.5%)估计有400亿吨,约相当于14亿吨氟。萤石的主要产地在美国、原苏联、墨西哥、加拿大及西欧的意大利、德国、西班牙、法国和英国。我国的浙江、河南、山东、辽宁、湖南和福建等地也有出产。氟磷灰石主要产于美国、摩洛哥、突尼斯和原苏联等地。在磷矿处理过程中,氟被分散地带入产品、废水和大气中。某些地方的饮水,如矿泉水中也含有相当高的氟。在火山喷出的气体中,约含有0.03%的氟化氢,如美国的 Alaska 火山,估计每年向大气喷出

的氟化氢约 20 万吨。此外,由于许多无机物中含有氟,在处理这类物质时大都散失在废水和大气中。因此,从含氟废水和废气中回收氟已成为氟的重要来源之一,也是防止大气和水源污染的重要措施。现在含氟物质中回收氟已成为合理地利用资源、保护环境不受污染而必需要认真解决的生产问题。

在工业上,冰晶石既是制铝的重要原料,又是搪瓷和玻璃的添加组分。萤石大量地应用于工业上,按氟化钙的含量可以分为三级应用。纯度为 85% 的作为炼钢工业的助熔剂,纯度为 85—95% 的作熔剂,或玻璃和陶瓷工业的添加剂,纯度高于 97% 的用作生产氟化氢的原料。氟化氢是一种重要的工业产品,无水氟化氢是石油工业和有机合成的催化剂,同时又是制备含氟有机化合物、聚合物和无机氟化物的原料。卤氧氟化物、聚氟塑料、氟里昂都是重要的含氟产品,这些氟的化合物广泛地用于化学、电子、冶金、玻璃搪瓷、医药、防腐以及核能工业中。氟及其化合物的研究和应用已经发展成为无机化学的一个重要分支。介绍氟及其化合物的刊物有 氟化学杂志 (*Journal of Fluorine Chemistry*)、氟化学进展 (*Advances in Fluorine Chemistry*)、氟化学评论 (*Fluorine Chemistry Reviews*)、氟化学 (*Fluorine Chemistry*) 等都已定期出版,国际氟化学会议也定期举行。由于生产需要和科学技术的进步,致使氟及其化合物的研究逐步取得了深入的发展。

氟在自然界中没有不稳定的同位素,氟的放射性同位素已发现的有三种。见表 18.1^[1,5]。

氟的放射性同位素中,寿命最长的是 ^{18}F ,它是 β^+ 的发射体,半衰期为 109.7min。产生 ^{18}F 的方法是用回旋加速器产生 48—84MeV 的 X 射线促发 $^{19}\text{F}(\gamma, n)^{18}\text{F}$ 反应的发生,或用碳酸锂由热核反应堆中用 $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ 所产生的氚核促发 $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ 反应,也可用回旋加速器和反应 $^7\text{Li}(d, n)^8\text{Be}$ 作为快中子源促发 $^{19}\text{F}(n, 2n)^{18}\text{F}$ 反应而获得。

采用 ^{18}F 同位素已经研究过很多氟与其它氟化物的交换反应^[6]。用直线加速器的射线研究氟与六氟化物,如 XeF_6 , SF_6 及一

表 18.1 氟的同位素

同位素	蜕变方式	半衰期	蜕变能 (MeV)	产生方法
^{19}F	β^+	64.7s	2.761	$\text{N}-\alpha-n$, $\text{O}-d-n$, $\text{O}-p-\gamma$, $\text{F}-\gamma-2n$
^{18}F	β^+ , E. C.	109.8min	1.655	$\text{O}-\alpha-pn$, $^{18}\text{O}-p-n$, $\text{O}-d-n$, $\text{O}-^3\text{He}-p$, $\text{O}-t-n$, $\text{F}-n-2n$, $\text{F}-d-t$, $\text{F}-\gamma-n$, $\text{F}-p-pn$, $\text{Ne}-d-\alpha$, $\text{Na}-\gamma-\alpha n$, Al , Cu , Cl , Ag , Au 裂片
^{19}F				自然界, 丰度 100%
^{18}F	β^-	11.0s	7.029	$\text{F}-d-p$, $\text{F}-n-\gamma$, $\text{Na}-n-\alpha$
^{21}F	β^-	4.33s	5.686	
^{22}F	β^-	4.23s	10.85	

些过渡金属氟化物的交换作用: SF_6 直到 350°C 也不发生交换, 而 XeF_6 在 100°C 时就很容易发生交换, 其活化能约为 $84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。氟同钼、钨、钽、铌、铀的六氟化物在 35°C 以下也迅速地进行交换反应。

元素氟同氟化物的同位素交换反应约在 190°C 时有可测的速度, 而氟化氢和氟化卤间的交换反应在 27°C 时 3min 内即基本完全。光能促进交换作用的进行, 这被认为是在光照下迅速形成了如 ClF_4^- , BrF_4^- 等中间体的缘故。

氟的同位素交换反应已被应用到处理氟和氟化物的工艺上, 如六氟化铀与氟、氟化氢和氟化卤之间的氟的交换反应。通常用间接标记法, 研究了氟、氟化氢和氟化卤与镍、铜和锌的氟化物之间的同位素交换反应, 以确立它们的反应机理。这些金属常被用来制备耐氟的合金。

在水溶液中氟的同位素交换反应研究不多, 氟化氢和六氟硅酸盐能进行交换反应, 碱金属氟化物和氟硼酸盐之间氟的交换反应也能发生, 后者被应用来研究氟硼酸盐的水解反应。

1.1.2 单质氟的制备^[7]

1886 年 Moissan 首次用电解法在氟化钾的无水氟化氢溶液中制得了单质氟。他是在一个铂制的小型 U 形管里放入 KF-HF 电解液, KF:HF 为 1:13, 管的两臂各插入一个铂电极, 其装置如图 18.1 所示。

由于在这种体系中的 HF 蒸气压很高, 因此, 在电解过程中 Moissan 采用沸腾的氯甲烷冷却电解池, 使电解过程保持在一 24℃ 温度下进行。

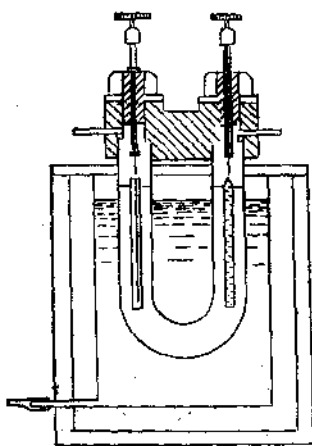
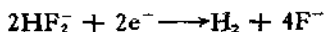
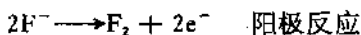


图 18.1 Moissan 氟电解池

目前, 尽管氟的制备已从实验室扩展到大规模的工业生产, 但使用的基本方法仍与 Moissan 最初使用的电解方法大体相同, 只是在电解槽、电极、电解液的配制等方面作了较大的改进。

工业上电解制氟主要是用氟化钾的无水氟化氢溶液进行电解。在此体系中含有 F^- 和 HF_2^- 离子, 电解时的电极反应如下



阴极反应

在 0℃ 时, 由电解池测出的表观电极电势为 2.763V, 而在水溶液中, 按 $F^- \longrightarrow \frac{1}{2} F_2 + e^-$ 反应计算得知, 其标准电极电势为 2.85

V。而实际上该电解过程却需要用 8V 的电势才能进行, 可见该反应是不易变为可逆的, 因为产生相当高的超电压。在电解时, 为了使反应能顺利进行, 电解液中不能含有水和其它比氟离子更易被氧化的物质。

虽然所有的氟电解池均采用氟化钾的无水氟化氢溶液为电解

液,但使用的浓度及温度却相差很大。据此,将电解生产氟的方法分为三种,即低温法、中温法和高温法。高温法用氟化钾与氟化氢的摩尔比为 1:1,温度约为 250℃;中温法采用氟化钾与氟化氢的摩尔比约 1:2,温度范围保持 80—90℃;低温法使用氟化钾与氟化氢的摩尔比由 1:3 直至 1:13,温度也可低至-80℃。但目前工业生产上只采用中温法和高温法。以上条件的选择是根据 Cady 关于氟化钾与氟化氢体系中的凝固点及蒸气压测定的研究结果而确立的。见图 18.2 和 18.3^[9]。

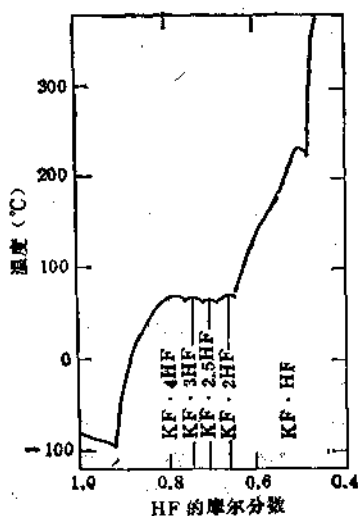


图 18.2 KF-HF 体系的熔点

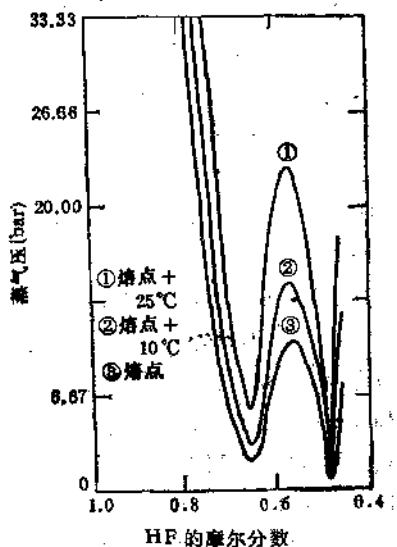


图 18.3 KF-HF 体系的蒸气压

由图可知,在 KF:HF 分别为 1:1,1:2 和 1:3 体系和相应的温度时,氟化钾与氟化氢混合物可以液态存在,而且氟化氢的蒸气压较低,约 2.7×10^5 — 3.3×10^5 Pa。

高温法的电解液可由工业用的氟氢化钾(KHF_2)熔融制成。由于温度高,HF 消耗快,所以电解液熔化点迅速上升,使电解操作难于控制是其缺点。中温法的电解液是由等摩尔的 HF 和 KHF_2 混合制得的。目前中温法被认为是效率最高的。它是先将 KHF_2 放置

于软钢制的电解槽内,再将气态或液态的 HF 从盐层的下部加入,此两物质发生放热反应,当温度在 72—110℃ 之间时,所有的固体消失,形成均匀的溶液。开始电解时,电解液需要进行电解净化,以除去电解液中夹杂的微量水和其他比氟容易氧化的杂质。通常是先以镍作阳极电解脱水,直至氟能大量生成时为止,经过这样处理后的电解液即可正式使用。高温法的电解液亦需以碳阳极预先进行电解脱水处理。电解液中氟化氢含量越高,对阳极、阴极和电解槽材料的腐蚀作用越强,并使电流效率降低。中温电解液的组成一般控制为 $\text{KF}:\text{HF}$ 在 1:1.8—2.0 间。加入氟化锂可降低电解液的凝固点,减少阳极极化作用,使电解能在较低的温度和较低的氟化氢含量下进行。电解液较好的重量组成为 KHF_2 82.7%, LiF 3%, HF 14.3%。但关于其中氟化锂的确切作用尚未弄清^[9]。

在正常电解时是用石墨化的碳作阳极,而用软钢电解槽本身作阴极的。由于氟化氢的挥发和电解过程中的消耗,电解液中氟化钾的浓度会逐渐增加。因此,必须连续地或间断地补充新的无水氟化氢,使电解液的组成保持在所需要的范围内。

除了以 KHF_2 作电解质外,人们还进行过用 SbF_3 , ZnF_2 , PbF_2 , CdF_2 和 CaF_2 作电解质的尝试,但成效甚少。其中值得一提的是 Mathers 和 Stroup 描述的一种可以在室温操作的电解池^[10],以低凝固点的 CsHF_2 为电解液,以镁制电解槽,石墨作阳极,电解池操作温度为 19℃。Cady 等对其进行过较详细的研究^[11],电解液 $\text{CsF}-\text{HF}$ 的相图如图 18.4 所示。这种电解液凝固点低,对材料腐蚀性小,在电解过程中氟化氢的损失也较少。但是铯的资源缺乏,成本高,实用尚不可能。

氟的电解槽有两种,一种是 U 形,或 V 形,如图 18.1 所示,现已很少使用;另一种是隔膜式(或锯齿式),工业上广泛使用这一形式,具有维修方便、阴极和阳极彼此接近、面积大等优点。隔膜式电解槽的结构如图 18.5 所示^[12]。

电解槽的主要组成部分有:①电解槽体,外面有用热水或电炉丝来控制温度的夹套,②阴极(常用电解槽体作阴极),③阳极,

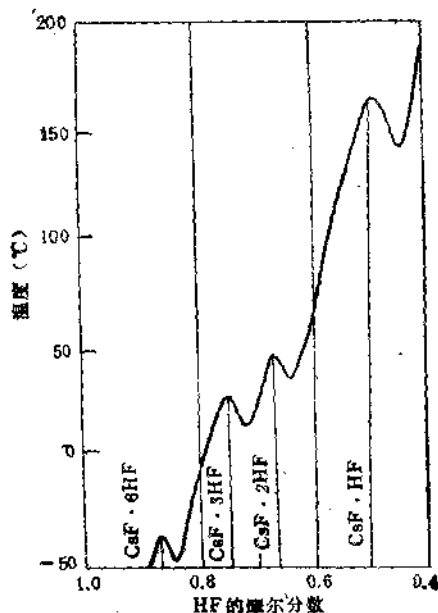


图 18.4 CsF-HF 体系的熔点

④气体拦隔膜,⑤电解槽盖,⑥将阴阳极彼此隔开并与隔膜隔开的电绝缘部分,⑦气体排出管,⑧无水氟化氢入口,⑨减压口。

电解是在 $90-120^{\circ}\text{C}$ 和使氟化氢不断补充入电解槽的情况下进行的,两极间的电压为 $8-12\text{V}$, 阳极电流密度为 $0.08-0.14\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 阴极电流密度约为 $0.1-0.5\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在阳极析出氟, 阴极析出氢。由电解所产生的氟一般常含有 $5-15\%$ 的氟化氢, 它的含量与温度和溶液的成分有关。此外还含有 1% 的氧, 约 1% 的稀有气体以及微量的二氧化碳、氟化氧等。为了从氟中除去氟化氢, 可使气体通过低温冷凝和用固体氟化钠吸收而生成 NaHF_2 除去。如使气体通过用固体二氧化碳或液氮冷却的冷阱, 可方便地回收纯净的氟化氢, 使其返回电解槽中重新使用。经过冷阱冷却到 -80°C , 然后在 100°C 以颗粒状氟化钠吸收后, 氟化氢的含量可少于 0.02% , 得到的氟纯度达 98% , 含氧量约 0.5% , 稀有气体含量为 1% , 腐蚀残渣为 0.01% , 要得到更高纯度的氟则需采用低温分馏

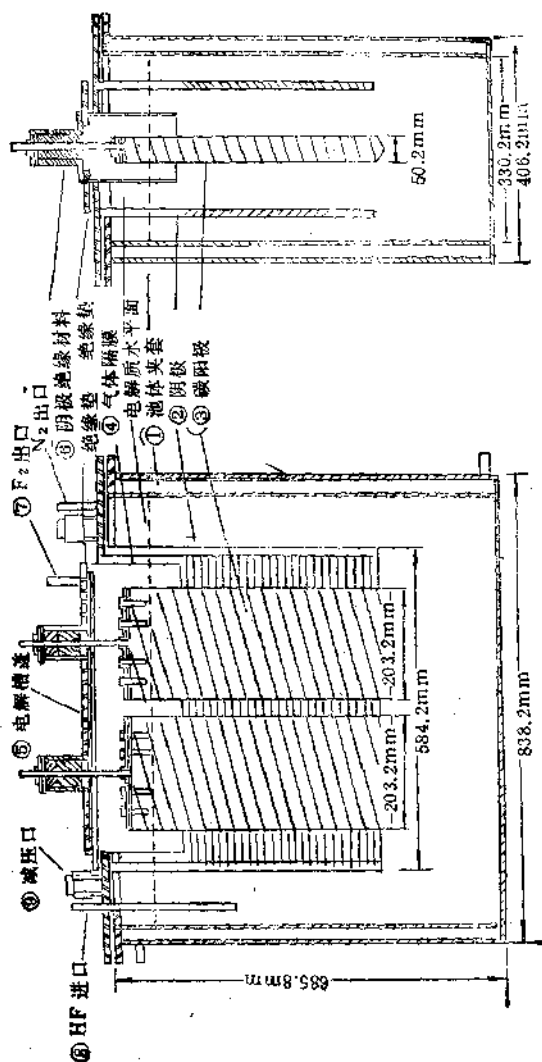


图 18.5 标准的隔膜式氢电解槽

法精制^[13]。

在室温下,氟能与大多数金属发生作用,高温时金属在氟中还会燃烧。某些金属如铜、镍、镁和铝等由于表面能形成相应的氟化物保护膜,这种膜致密坚固,可以阻止氟进一步的腐蚀作用,因此,高温下使用氟时常采用这些材料。但是,如果氟中含有微量水则会大大降低这些金属的稳定性。软钢和非合金钢在 400℃ 以下对干燥氟也是稳定的。

电解生产氟和使用氟时必须遵循特定的操作规程。氟的浓度越高,氟的反应活性也越大,使用时的危险性也越大。因此,在进行电解制氟或大量使用氟的情况下,应该预先阅读一些有关氟的防护和安全使用知识。Landau, Rosen 等人以及一些氟化学的专著中对此都有过介绍,读者可自行参阅^[1,13]。

1.1.3 氟的物理性质^[1-6]

氟在标准状态下是淡黄色的气体,带有刺激性臭味,在 -252℃ 左右黄色液体变成无色。由于氟的化学性质特别活泼,致使对其物理性质的测定带来了相当大的困难。因此,引用的氟的物理性质数据的准确性比其它大多数元素的要低得多,而且有些数据尚待进一步修正。例如,液体氟的平衡蒸气压曾经报道过的就有三种平衡关系式,因而可以分别得到三种不同的沸点和蒸发热。氟分子的离解热在一个相当长的时间里估计在 250—290 kJ·mol⁻¹ 范围,这是几个不同的作者在 1920—1950 年期间基于碘、溴、氯分子的值是 36.1, 46.1, 58.2 外推得到的。但是,在 1952 年以后研究得出氟分子的离解热约为 159 kJ·mol⁻¹, 此值现在已获得了公认^[4]。氟的主要物理性质如表 18.2 所示^[4]。

由表看出,氟的离解能非常低,是导致其化学活性高的重要因素之一,但是对于氟分子中 F—F 键的低强度的原因仍未得到很好的解释。

Mulliken^[15]注意在胍中的 N—N 键、在过氧化物中的 O—O 键和 F—F 键比与它们相应的 P—P, S—S 和 Cl—Cl 的键的强度

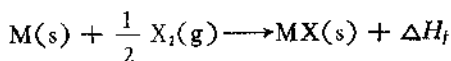
表 18.2 钨的主要物理性质

原子量	18.993(以 $^{12}\text{C} = 12.000$ 为标准)
转变温度(固体)(K)	45.55
熔点(K)	53.54
沸点(K)	85.02 ± 0.02
熔化热 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	510.36 ± 2.1
蒸发热 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	6543.69 ± 12.55 (在 84.71 K 和 $9.81 \times 10^3 \text{Pa}$)
蒸气压(固体) (kPa)	方程式: $\lg P = (-430.06/T) + 7.358$
蒸气压(液体) (kPa)	方程式: $\lg P = 6.212082 - 357.258/T - 1.3155 \times 10^{-4}/T^2$ (53.54—90 K)
	$T(\text{K})$ 53.56 60.50 69.57 77.17 81.59 85.05 89.40
	实测值 0.223 1.719 11.24 37.38 67.21 101.7 162.64
临界温度(K)和压力(atm)	144 和 55
密度(液体) ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	方程式: $\rho = 1.5127 + 0.00635(T_B - T)$, (T_B 为 85.02 K)
	$T(\text{K})$ 66.03 70.00 77.22
	实测值 ρ 1.633 1.608 1.562
溶解热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	157.7 ± 0.4
标准熵 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	F_2 : 202.5 F : 158.6
电离能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1682
电负性	4.10 (Allred-Rochow Scale), 3.98 (Pauling), 3.91 (Mulliken)
电子亲和势 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	338.9
标准还原电势 (V)	+2.9 V (计算值)
水合热 (F^-) ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	506
原子和离子半径 (pm)	71 和 133

都较弱,而且键长较长(与相应的原子半径相比较)。他假定后一类型的分子中有部分是 pd 杂化轨道参予了成键的,致使 $P-P$, $S-S$ 和 $Cl-Cl$ 形成有重键的特征。氟分子的离解能低,说明了它与相邻的形式上有重键性质的氮分子、氧分子和具有部分重键性质的氯分子不同,不具有重键的性质。Caldow 和 Coulson^[16]采用简单的价键原理和假定纯 $p\sigma$ 成键来说明卤素电离能的大小,就氟与其它卤素相比较,氟的特征是由于其具有较大的电子-电子间的排斥作用以及较少的电子云重叠有关。故可认为这个 Coulomb 能项(电子-核吸引)的作用直接与形成氟分子的低离解能有关。

氟的离解能可以使用隙透法 (effusion method) 直接测定。Wise^[17]报道氟的离解平衡常数 K_p 的值在 550K 时为 3.88×10^{-5} 和 790K 时为 2.1×10^{-3} 。表 18.2 中所引的 F_2 及 F 的标准熵为 202.5 和 158.6, 与相应的 Cl_2 的值 225.5 和 Cl 的值 165.8 是十分相似的,而且在气态时溴和碘也有对应的数值。卤素彼此间熵值相类似这一点意味着除了高温情况外,研究卤素之间的反应完全可以用焓值为基础进行相应的研究。

从氟到碘四种卤素的电离能是 1682, 1255, 1142 和 1008 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 据此得到的电负性是 10, 2.83, 2.71 和 2.51。根据 Born-Haber 循环计算和后来测得的电子亲合能有不同的顺序 338.9, 354.8, 330.5 和 301.7, 这点在最初是令人奇怪的。为此,要重新指出 Pauling 关于电负性的解释: 所谓电负性是指在分子中原子吸引电子的能力, 而电子亲合势是指电子被加合到孤立的原子、离子或分子上时所释放的能量。卤素的电子亲合能可以通过气态卤素对碱金属的卤化作用的热力学循环来进行计算, 即



生成热 ΔH_f 同金属的升华热 ΔH_s 和电离能 $I_{(M)}$ 以及卤素的离解能 $D_{(X_2)}$ 和电子亲合能 $E_{(X)}$ 有关, 也与离子型固体的晶格能 $U_{(MX)}$ 有关, 可用下面关系式表示

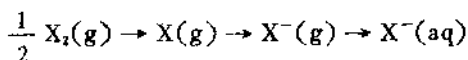
$$\Delta H_f = \Delta H_i + I_{(M)} + \frac{1}{2} D_{(X_2)} - E_{(X)} - U_{(MX)}$$

式中的电子亲和能可以从晶格能的计算值和实验测得的 ΔH_f , ΔH_i , $I_{(M)}$, $D_{(X_2)}$ 值按如下关系式求得

$$E_{(X)} = \Delta H_i + I_{(M)} - U_{(MX)} - \Delta H_f + \frac{1}{2} D_{(X_2)}$$

对于任一指定的金属卤化物,其第一、第二项是恒定的,离子氟化物比起相应的其它卤化物具有较高的生成热和晶格能,尤其是氟的离解能十分低,这就使氟的电子亲和能的计算值低于所预期的数值,或根据电负性推断的数值。

由于氟同水反应,所以不能直接测定氟与水合氟离子体系的标准电极电势,但是它可以由其它卤素与卤化物体系的计算和比较而求得。如根据以下循环



可以计算出氟的 E° 为 +2.9V, 它比氯、溴、碘的实验测定的 E° 值 +1.356, +1.065, +0.535V 要大得多。与其它卤素相比,有两个因素使氟由气体分子转变为水合阴离子时有较大的能量变化,其中的一种因素是前边提到的氟的低离解能,另一因素为离子的水合热。从氟到碘四种卤离子的水合热分别为 506, 368, 335 和 293 kJ·mol⁻¹。比较一下氟同氯的循环过程就很清楚,两者的电子亲和能相近,离解能也相差不多,但是 F⁻(aq) 的生成能比 Cl⁻(aq) 的生成能则大得多。

在 18.2 表中,氟原子半径是 71pm, 该值取自氟分子的氟-氟距离。但是,如果采用普通公认的碳原子半径时,碳-氟键长预计应为 148pm,而实测值为 132pm。据此,氟原子的半径应为 64pm。已测得其它卤素的原子半径分别为氯 99pm、溴 114pm、碘 133pm。若从卤化物中离子的半径来看,氟化物与氯化物的离子半径之间的差别比起其他相邻卤素间离子半径的差别要大得多。卤化锂的 X 射线结构分析表明,从氟化物、氯化物、溴化物到碘化物中的阴

离子半径值分别为 133, 181, 196 和 216pm, 氟与氯间的差值远大于其他相邻卤素间的差值。这种不连续变化的差值反映出氟的反应活性与其他卤素有显著的差别, 当离子型固体形成时, 氟离子的大小导致了晶格能数值的增高。

在化学上, 将氟化物中的氟离子半径同氧化物和氢氧化物中的 O^{2-} 和 OH^- 离子相比较是很有趣味的, 它们的离子半径大约都是 140pm, 与硫化物的硫离子半径 184pm 相比要小得多。因此, 这不仅可解释在无机盐中氢氧化物很容易被氟化物置换, 而且也能很好地解释为什么许多氟化物同氧化物之间具有相同的晶体结构(例如氟化钠同氧化镁结构相同), 而即使是同一种金属离子的不同卤化物其结构也有明显的不同。正因为如此, 氟化钙和氟化汞具有萤石结构, 但氯化钙是层型晶格结构, 而氯化汞却是分子型结构。

氟的光谱性质报道很少, 在波长 410nm 以下有连续的吸收, 而在 280nm 附近处有吸收极大值, 如图 18.6 所示^[18]。

1.1.4 氟的化学反应性

氟的化学反应活性很大, 几乎能与所有的元素化合。在化合物中, 氟的氧化态只能以 -1 形式存在, 它同电正性大的元素形成离子型的氟化物。虽然氟没有出现过比 1 大的共价形式, 但是已经发

现相当多含氟桥键的化合物, 如 Sb_3F_{15} , As_3F_{15} 以及过渡金属如钼、钨、铌、钽等高氟化物的四聚物。氟最典型的化学性质就是它具有强的氧化性和反应活性。它同某些元素反应时能形成该元素特有的高氧化态氟化物, 如 $Bi^V F_5$, $Ir^{VII} F_7$, $Pt^{VI} F_6$, $Ag^{II} F_2$, $KAg^{III} F_4$, $Tb^{IV} F_6$, $Na_2Pr^{IV} F_6$, $Pu^{VI} F_6$ 和 $Cm^{VI} F_6$ 等。

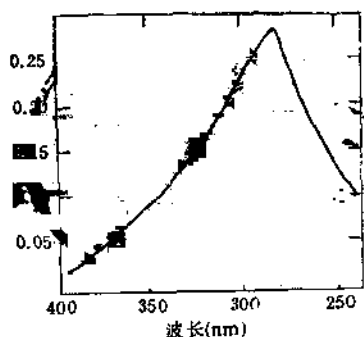


图 18.6 氟的吸收光谱

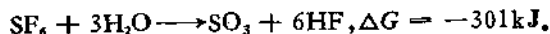
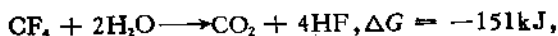
(1) 氟化物的键能

氟分子比其它卤素分子的离解能低, 这表明它比其他卤素有更大的反应活性。具有较弱键能的氟分子在与其它物质反应生成化合物时, 氟原子与其它元素原子间却形成较强的键。表 18.3 列出了四种卤素与氢、硼、铝和碳分别形成相应卤化物的键能。

表 18.3 卤素化合物的平均键能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

	HX	BX ₃	AlF ₃	CX ₄
F	569	644	582	456
Cl	431	444	427	326
Br	368	368	360	272
I	297	272	285	238

由表中所列的卤化物的键能可以看出, 氟化反应的焓都大于其他卤化反应的焓, 表明形成氟原子时只需很少的能量, 而在形成氟化物时又能放出很多的能量, 致使氟化反应很容易发生, 甚至在其他卤化作用不能发生的情况下, 它也能够发生反应。这类反应性的差异完全可以根据键能来加以比较是很能说明问题的。如此所述, 对不同卤素来算, 它们的焓值是十分相近的, 而焓变则有明显的差别。因此, 根据焓或自由能变化来判断有关氟和氟化物能否参与反应常常是可靠的。不过也应考虑反应中动力学竞争因素所产生的影响。例如, CF_4 和 SF_6 是两个惰性大的化合物, 通常不能与水反应, 它们水解时自由能变化如下:



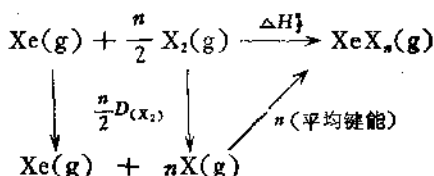
显然, 上述两个反应需要很高的活化能才可以发生。

(2) 共价氟化物的形成

与其他卤素化合物相比较, 氟化物更易形成共价化合物, 特别在高氧化态化合物中更是如此。例如: SF_6 很易由硫直接氟化

制得,而最高价态的氯化物是二氯化硫,这种差别可以通过各种因素如硫的蒸发和雾化的能量、各个卤素离解为气态原子的难易以及 S—F, S—Cl 键的强度等来找出定量的关系。

Bartlett 应用热力学循环方法推断了稀有气体氟化物的稳定性^[19]。他认为氙的氟化物可以很容易地由元素生成,而氯化物和氧化物不能自发生成。氙的氟化物可以形成并具有一定的稳定性。Bartlett 是以下面的热力学循环来讨论氙的氟化物、氯化物和氧化物的形成情况的



他认为如果某个化合物的平均键能大于卤素或氧的离解能的一半,那么该化合物的形成将是放热的,氙氟化物的键能实验值约在 $126\text{--}146\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,该值超过了氟分子离解成氟原子所需要的 $79.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,所以氙氟化物可以直接地由元素合成。将氙氟化合物平均键能测定的结果与有关的氟和锑、碲、碘、氙以及氟和砷、硒、溴、氯化化合物的平均键能进行比较,发现它们之间有一定的联系,应用外推法估计了氙氟化物的平均键能,如图 18.7 所示^[20]。

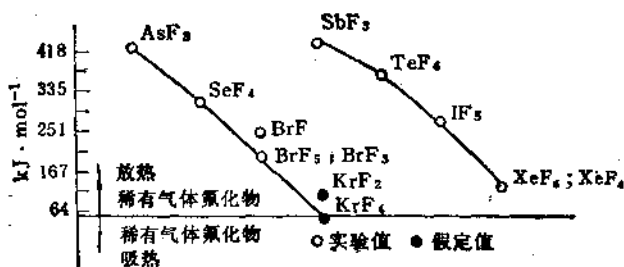


图 18.7 某些氟化物的平均键能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Bartlett 假定某个具有热力学稳定性的稀有气体氟化物, 其平均键能必需大于氟的离解能 ($79.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的一半才能稳定存在. 而用外推法算得的 KrF_4 的平均键能如图 18.7 所示, 它刚好处在化合物稳定区的边沿. 然而, 若注意到 BrF 的键能 ($245.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 比起 BrF_3 和 BrF_5 的键能 (202.1 和 $199.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 大得多, 且由推导出的 KrF_2 的键能也比 KrF_4 的键能大, 因此, 预测它们都应能稳定存在. 这一推断是重要的, 它能预示出某些稀有气体氟化物存在的可能性. 虽然当时还没有制得 KrF_2 和 KrF_4 , 但时过不久 KrF_2 和 KrF_4 都被相继合成出来, 而且 KrF_2 是稳定的, 而 KrF_4 则是极不稳定的.

同样, Bartlett 还认为稀有气体的氯化物和氧化物要作为一个热稳定的化合物存在时, 其平均单键键能也必须大于 $126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因为从氯分子生成氯原子需要 $121.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而从双键氧分子生成氧原子时需要 $247.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 并由已知的化合物的平均键能外推得到图 18.8 的结果.

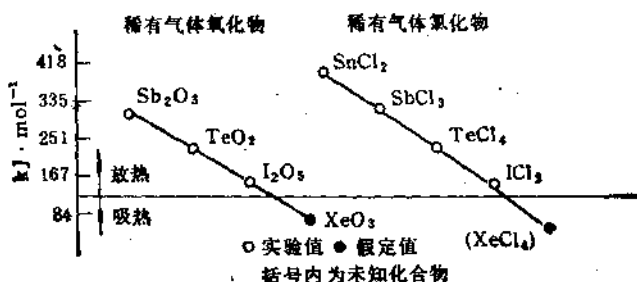


图 18.8 某些氧化物和氯化物的平均键能和外推结果

图 18.8 表明, 稀有气体氯化物和氧化物的键能要比热力学上稳定的要求值 $126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 低, 因此, 现在还未得到 XeCl_4 , 而仅能得到 XeCl_2 , 它是采用间接方法以二氟化物为起始物而制得的. XeO_3 是采用 Xe 的高氟化物经水解而间接制得的. 很显然, 这两种化合物的获得是依赖于动力学的因素而非完全是化合物本身

的热力学稳定性。事实上，氙的三氧化物的生成热约为 $+397 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而该化合物生成后会自发地产生爆炸。

(3) 离子氟化物的形成

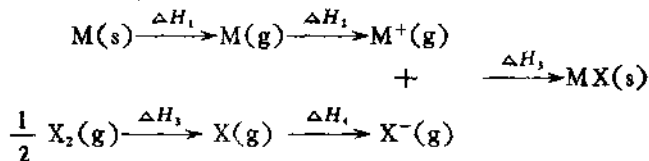
当讨论氟同其他卤素在生成共价卤化物的反应活性时，一个重要的因素是对各个卤素的键强和生成相应卤化物的键强加以比较。虽然卤素的离解难易程度在讨论离子卤化物形成时是很重要的，但是晶格能的影响也决不可忽视，特别是对于包含有高正价态阳离子的晶体化合物。由于氟离子比其他卤离子小，所以其固体化合物的晶格能较其他卤化物来得高。表 18.4 列出碱金属卤化物的晶格能数值^[21]。

表 18.4 碱金属卤化物的晶格能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	F	Cl	Br	I
Li	1021	837	795	736
Na	900	770	736	686
K	808	703	674	636
Rb	766	678	653	619
Cs	736	640	628	598

由表中可以看出，对于某一种卤离子而言，随着碱金属阳离子半径的增大，它们之间静电吸引力减弱。例如氟化物的晶格能依 Li—Cs 顺序减小，熔点和沸点一般也随之降低。

最简单的情况是按以下过程来讨论碱金属氟化物的生成。

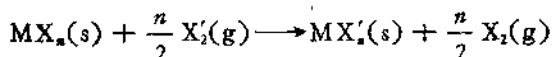


就一个指定的金属来说，无论它同那一个卤素起作用，它由固态金属变成气态阳离子所需的能量 ($\Delta H_1 + \Delta H_2$) 是相同的，但

另一方面当形成气态卤离子时,其中卤素分子离解所吸收的能量(ΔH_1)和该卤原子在接受电子时放出的能量(ΔH_2)却不尽相同.对于氯、溴和碘来说,各原子的电子亲和能和原子的生成能之间的差值几乎都维持在约 $230\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右,但是氟的这个差值为 $259\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 因而对于这些反应之间的最大差别应是来自晶格能项(ΔH_3). 以卤化钾为例,从氟化钾到碘化钾的晶格能(ΔH_3)分别是 806, 703, 674 和 $636\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

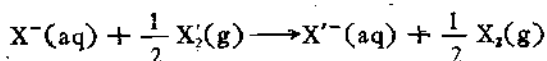
Sharpe 讨论了阳离子的电荷比 1 大的离子型卤化物的生成热,指出随阳离子电荷的增加对晶格能的影响变得更重要. 如碱土金属氟化物的生成热比碱金属氟化物大,熔点和沸点更高.

将上述离子型卤化物的生成原理加以扩展,以讨论卤素和固态离子卤化物间的气、固相反应时则有



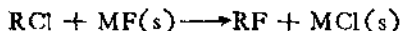
由于作为反应物的卤素分子有低的离解能,而生成物是具有高晶格能的离子型化合物,故把氟作为氧化剂就很容易地使上述反应进行,而且氟跟碘化物比氯化物更易反应. 不过,有关活性的推断会由于氟和卤素间产生反应而使实际情况变得复杂起来. 但从热力学数据的推断还是能看出某些离子型氟化物不能与氯、溴、碘反应的原因.

如果上面提到的氧化作用是在水溶液中进行的,则情况大不一样,其相应方程式为



就氟而言,其标准还原电势和阴离子的水合热比其他卤素的要大得多,因此,元素氟很容易从其他卤化物溶液中取代出氯、溴、碘,但是却由于发生了水被氟氧化的副反应而使情况变得复杂.

与上述讨论的情况不同的是把离子型氟化物作为有机化合物的氟化剂时,其氟化反应是通过离子型氟化物与有机卤化物之间进行卤素交换而将氟原子引入有机化合物中去的,例如



该反应的热焓显然与此金属的两种卤化物的晶格能差别有关，其差值越小越有利于反应的进行。如 CsF 同其他碱金属卤化物相比，其差值较小（见表 18.4），所以 CsF 是碱金属氟化物中较强的氟化剂。还要指出的是，除碱金属以外，其他金属氟化物用作卤素交换反应氟化剂的情况，如果某一金属的氯化物比其氟化物的离子性低时，则该金属的氟化物将是较好的氟化剂。如与 AgF 及 HgF₂ 相应的氯化物具有明显的共价性质，它们比起有相应晶型结构的 NaF 和 BaF₂ 是更强的氟化剂。

1.1.5 氟及其化合物的分析^[22-26]

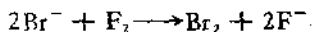
氟的分析方法是以氟化物与其他卤素化合物在溶解度、形成配位化合物性质上的显著差别为基础的。如重量法、容量法和光度法就是利用氟化物与其他卤化物有不同的溶解度及其与钽、锆、铈、铷、铝等生成更稳定的化合物。在分离对氟的测定有干扰的离子时，是利用某些元素的离子与氟离子生成易挥发的氟化物，如 SiF₄、H₂SiF₆、BF₃ 和 HBF₄ 等而除去的。氢氟酸对二氧化硅和硅酸盐有特殊的腐蚀作用，在脱水性酸的存在下能生成具有挥发性的四氟化硅和氟硅酸，这是鉴定和分离氟的重要反应。

随着氟化物工业的发展和氟化学的进步以及饮水卫生、环境保护的需要，促使氟的分析化学获得迅速发展，P. J. Elving, C. A. Horton 和 F. D. Snell 对氟的分析已作过综合的评述。1966 年以来离子选择电极的出现对氟离子的测定带来了很大的方便。但是，对于复杂体系的氟化合物的测定，仍然存在有分离的问题，要求精密且准确地测定氟的含量，也还要借助容量法。对于一些不能转变为氟离子的气体化合物，则要采用色谱法分离与鉴定。所以有关氟及其化合物的分析，需要根据实际情况而采用不同的方法互相配合，才能得到较好的效果。

(1) 元素氟的测定

测定气态样品中的氟常用溴化物(或氯、碘化物)取代法。此

法是将含氟气体通过一种含溴化物的溶液,使溴游离出来并吸收在氢氧化钠溶液中,最后使 Br_2 转变成次溴酸盐



生成的 NaBrO 用乙酸-碘化钾处理,游离出碘,最后以硫代硫酸钠溶液滴定之。

应当注意,含氟的气体样品中常因来源不同而含有不同的杂质,如由电解法产生的气体样品中除氟外,尚含有氟化氢、氧、一氧化碳、二氧化碳、氮和氩等。在进行分析时首先将气体混合物通过氟化钠固体以吸收氟化氢,(生成 NaHF_2)。随后通过无水氯化钠,氟能使氯游离出来;然后将含有氯、氧及一些非活性气体(如氮、氩、二氧化碳等)通过取样器,取样器中以 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液吸收氯生成次氯酸盐,进一步以乙酸-碘化钾溶液处理使碘析出来,最后用硫代硫酸钠滴定析出的碘,以算出氟的含量。混合气体中氧通过焦性没食子酸的碱性溶液吸收而测定,剩余的为非活性气体。利用此法测定气体氟其总的误差约为 0.4%。此法也适用于测定有机化合物电解氟化时所发生的副反应中的氟。

(2) 氟化物的重量测定法

重量法测定氟需要使氟生成具有确定化学组成的沉淀。较理想的物质为氟化钙、氟化镧和氟氯化铅。氟的重量分析法在氟化学研究初期普遍使用,缺点是过程太长,费时间。氟化钙的溶解度小(18°C 时为 $1.83\text{mg}/100\text{ml}$),该沉淀可在弱酸性溶液中生成,因此,可以除去碳酸盐的干扰,但是在乙酸中氟化钙的溶解度较大。沉淀氟化钙时常有凝胶产生,使沉淀难过滤。为此,常采用加入磷酸钙的方法,使氟化钙与磷酸钙共沉淀下来而使沉淀的情况得以改善。硫酸盐、磷酸盐及大量碳酸盐的存在均影响分析的结果。

将氟离子沉淀为氟氯化铅形式是测定氟常用的方法之一。在水溶液中,氟氯化铅在 25°C 时溶解度为 $33.8-37.0\text{mg}/100\text{mlH}_2\text{O}$,但是,如果溶液中含有过量的氯离子和铅离子时,氟离子浓度则随之降低。如在溶液中氯化铅浓度为 0.01 和 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在

25℃下氟氯化铝的溶解度分别为 0.8 和 0.5mg/100mlH₂O。而且，温度的降低其溶解度更小。从中性溶液中沉淀的氟氯化铝可先用氯化铝溶液洗涤，然后再用水洗，最后于 140—150℃ 烘干。氟的分析误差在 -0.3—+0.46% 之间。

(3) 氟化物的容量测定法

容量法测定氟，通常是使用硝酸钍作滴定剂和茜素红 S 作指示剂。这种指示剂在钍离子过量时，生成配位化合物而使黄色的茜素红 S 转变为玫瑰红或洋红色。此法在滴定终点时颜色变化的显著与否，取决于介质的 pH 值及指示剂性质等。其中 pH 值的影响最大，因此需要使用缓冲溶液，使其 pH 值维持在一个较窄的范围内。如在 pH 为 3.0—3.5 的范围内可以得到最佳的效果。缓冲溶液常使用一氟乙酸及其盐，并在 50% 的乙醇溶液中滴定。在水溶液中滴定时要使 pH 保持为 3.0。指示剂除茜素红外，还有选用铬蓝 S(Chrome Azurol S) 或使用双色指示剂的。滴定剂也可用硝酸锆、铝盐及稀土盐类等。

使用硝酸钍作滴定剂时，因为没有确定化学含量的基准钍化合物，所以必须采用已知的标准氟化物溶液来标定钍试液。某些杂质对测定有干扰，特别是磷酸盐、砷酸盐、砷化物和硫化物，故在分析滴定氟化物溶液时要预先从溶液中除去。

利用生成氟氯化铝沉淀为基础的间接测定氟的容量法也被广泛地应用。将生成的氟氯化铝沉淀过滤后，用硝酸溶解，按通常的方法测定氯的含量或用 EDTA 法滴定铝，最后换算为氟的量。

(4) 氟化物的比色测定法

比色法测定氟的原理是基于某些金属离子和氟离子作用，在生成配位化合物或沉淀时要比该金属离子与其他任何离子或有机化合物作用形成生色团的过程更容易。在此，颜色的消褪是所存在的氟离子与金属相结合的浓度的函数。常用金属离子有锆、钍、铝、铈、钛、铁等，它们可分别生成 ZrF_6^{3-} 或 ZrF_4 、 ThF_4 、 AlF_4^- 或 AlF_3 、 TiF_4 、 FeF_4^- 。但问题并非如此简单，因为在溶液中还可能产生其它平衡，如水解、配位化合物的生成、沉淀和离解等，从而使比

色法所测定氟的结果偏离 Beer 定律。这也是用硝酸钍滴定氟化物时经常出现偏差的原因。某些金属及氢离子的氟代酸盐的平衡，按稳定性降低的顺序为： Th^{4+} ， Al^{3+} ， Be^{2+} ， Zr^{4+} ， Fe^{3+} 和 H^{+} ，所以钍、铝和锆盐常使用来比色测定氟。用锆和茜素红 S 方法测定水中的氟化物应用很广泛。锆离子除了能和茜素红 S 生成有色化合物外，还和该类型的许多衍生物生成有色基团，因而常用作比色测氟的生色剂。用类似的指示剂沉淀 Ce(III) 形成一种红色化合物，它被氟转变为配合物时，得到一种蓝色含氟化合物和 Ce-茜素 配合物，其摩尔比为 1:1。根据这一反应原理为基础的分光光度分析法已有详细研究，并已应用在饮水中含氟量的测定上。

(5) 氟化物的电学测定方法

早在 1960 年以前就有过许多关于电位、电流和极谱法测定氟的论述，大都基于氟化物能生成配位化合物的作用而引起溶液电位变化的原理，但是很少是可靠和成功的，因此没有得到实用。1966 年出现离子选择电极测定氟的方法^[25,26]，它是采用氟化镧单晶片封固在坚固的塑料管的一端作传感器，内部溶液通常用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ ，并以 Ag/AgCl 作内部参比电极，测量时再用一支饱和甘汞电极作外部参比电极组成电池，氟离子选择电极的电势与试液中氟离子活度的定量关系符合 Nernst 方程，即

$$E_{\text{F}^{-}} = \text{常数} + 0.059 \lg a_{\text{F}^{-}} \quad (\text{在 } 25^{\circ}\text{C} \text{ 时})$$

在实际工作中是以 F^{-} 离子标准溶液校正电极常数的。在 $1-10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ F}^{-}$ 离子浓度范围内完全符合上式的线性关系。氟离子选择电极测定氟有较高的选择性，如 PO_4^{3-} ， $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ ， NO_3^{-} ， SO_4^{2-} ， HCO_3^{-} 和其他卤离子都不干扰测定，但 OH^{-} 离子有干扰。因此，在测定氟时要加入一定离子强度的缓冲溶液，以使溶液维持稳定的离子强度，并保持介质 pH 的恒定，再则是为了离解含氟的金属配位化合物，使氟能成为 F^{-} 状态进入溶液，使之能顺利进行测定。

由于使用一般的化学分析方法测定氟离子较为麻烦，而应用

氟离子选择电极法很方便,且与硝酸钍滴定法所得结果相符,因此,氟离子选择电极法已被广泛采用。该法可测定硅酸盐、岩石中的 F^- ,也可测定水中的 F^- ,应用时用缓冲溶液控制和维持 pH 值在 5.0—5.5 范围内进行。以氟离子选择电极作指示电极,还可以用电位法来测定氟。此外,氟离子选择电极还可作气相色谱的检测器,其对氟化物的响应效果比其他有机化合物约大一万倍,能检出 $5 \times 10^{-11} \text{mol}$ 的氟苯。氟离子选择电极在微量分析中已得到广泛的应用,氟的检出下限达到 10^{-8}mol 。

(6) 氟化物分析中干扰杂质的除去

许多阴离子如 PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , S^{2-} , CO_3^{2-} 以及一些阳离子 Fe^{2+} , Al^{3+} 等对氟的分析测定有严重的干扰,因此使氟和这些离子分离是获得准确分析结果的重要措施。常用的方法是使氟转变为易挥发的 H_2SiF_6 或 HF_3 , 通过蒸馏法将其馏出。

用硫酸或高氯酸在有石英砂、玻璃或多孔玻璃等二氧化硅的存在下处理试样,氟便以气态的氟硅酸形式被释出。通过不断地加入水或蒸气并使溶液温度保持在 $135-145^\circ\text{C}$ 下沸腾蒸馏时,氟硅酸将与水蒸气一道蒸出,冷凝收集时,氟几乎可全部收集在最初馏出的 50—75ml 的馏出液中,为了确保氟完全收回,可适当增加馏出液的收集量。硼酸、钼盐、硅酸盐等有阻缓氟离子馏出的作用,应预先除去。在氟含量较高的情况下,有时要进行二次甚至三次蒸馏处理。直接采用水蒸气蒸馏的方式有时更利于氟硅酸从溶液中分离馏出。微量的氟分离蒸馏法有时效果是不佳的,可用高温水解法来弥补蒸馏的不足。在约 1000°C 的铂或镍管中用过热蒸气通入氟化物中,使氟化物水解,产生的氟化氢经液集后用标准氢氧化钠滴定,或用比色法测出。也有用离子交换技术分离干扰杂质的,如在四氟化铀的分析测定中,已用此法来除去干扰离子。

1.1.6 氟化化合物的毒性和生理性质^[1,27-29]

氟化合物对人体是有害的,少量的氟(如 150mg 以内)就能引起一系列的病痛,大量的氟化物进入人体会发生急性中毒。由吸

入量的不同可产生各种病症,如厌食、恶心、腹痛、胃溃疡、抽筋出血乃至死亡。如果是非致死量的中毒,那么恢复是十分迅速的,特别是使用静脉或肌肉注射葡萄糖酸钙治疗时,约有 90% 的氟可以迅速被消除,但残留部分则要相当长时间才能除去。经常接触氟化物的人,如铝厂、磷酸盐厂和含氟化合物的化学厂矿人员,会发现骨骼变硬、脆化和牙齿脆裂、断落等症状。有些地方饮水含氟过高,也导致氟中毒病症,严重的会引起瘫痪而丧失劳动力。

氟对昆虫的毒性近似氰化氢,对植物的毒性类似于二氧化硫,使叶端和叶脉出现白斑或褐斑,受害严重时,1—2 年即枯死。在氟的浓度低于 1000ppm 时,植物可以正常生长。对人类生活环境的允许量还没有确定的标准,但极限浓度约为 1—3ppm。

痕量氟是人体所需要的,饮用水中含有 1ppm 以下的氟时,可预防龋齿的发生,但含量高于 1ppm 时则牙齿会逐渐出现斑点并变脆。饮用水含氟量与龋齿发生的关系见图 18.9。

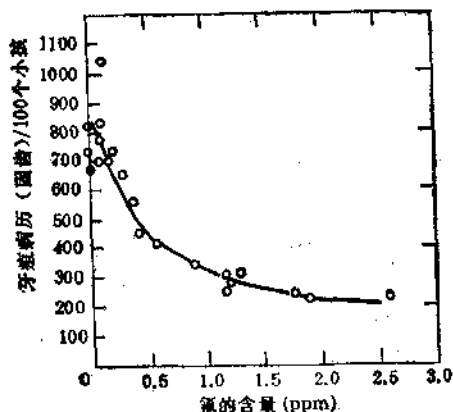


图 18.9 饮用水中氟含量和牙道病之间的关系

氟化物在空气、饮水和食品中存在量对生物体组织的危害情况阐述在表 18.5 中^[30]。

含氟化合物可分为不溶性、可溶性、酸性、气体和有机氟化物

几种毒性类型。不溶性氟化物毒性低,对皮肤无刺激性,但当吸入相当量的粉尘后,由于机体的吸收也会导致慢性中毒。可溶性氟化物易被机体吸收,但可迅速被排出。若一次吞服 5—10g 时会引起胃肠出血以致死亡。酸性氟化物如氢氟酸、氟硼酸、氟硅酸及通常水解时形成酸的氟化物盐类,这些化合物都剧烈地腐蚀皮肤,使接触处发生红肿并蔓延而酿成难愈的溃疡。单质氟、氟化氢等气体对人的眼、鼻有刺激,吸入多量会引起严重的气管炎和肺水肿以致死亡。

表 18.5 氟化物对生物体组织的危害情况

含氟量	氟的存在处所	作用
1ppm	水	预防龋齿
2ppm	空气	对植物有危害
2ppm	水	出现斑状齿
5ppm	尿	未看到骨硬化症状
8ppm	水	出现 10% 骨硬化症状
50ppm	食物或水	甲状腺异常病变
100ppm	食物或水	生长迟缓
>125ppm	食物或水	肾异常病变
20—80mg	水或空气	伴随出现有明显的氟中毒症
2.5—5g	急性中毒量	死亡

任何接触氟化物工作的人最严重和最危险的是脸部 and 皮肤接触氟和氟化物。因此,使用氟和氟化物时必须遵守操作规程并有可靠的安全措施,包括操作用具、橡皮手套,有遮盖的防护面罩和有防酸性气体的防毒面具。工作场所应有良好的通风设施,对反应活性大的物品还应有防爆装置。若被氟化氢和氟化物灼伤时要及时处理,灼伤部位先用大量水冲洗,然后用甘油氧化镁(操作氟化物时的常备用药)涂敷,最妥善的办法是立即在患处注射葡萄糖酸钙,以使氟被固定为不溶性的氟化物。

有机氟化物中有一些毒性很大,其中有些已发展成为军事目的。含氟羧基的代谢作用曾被深入研究过。对于 $F(CH_2)_nCOOH$ 系列化合物中,当 n 为奇数时是极毒的,而 n 为偶数时毒性却很小

甚至无毒性。如 n 为 1 时的一氟乙酸,其钠盐有毒,被用作药杀啮齿动物和其他害虫的杀虫剂。有机氟化物中另一类毒性很小的氟碳化合物,已被制成有重要用途的氟塑料,食品冷藏用的致冷剂和一些医药产品。有机氟化物的毒性作用还不十分清楚,可能与不稳定的氟离子被溶出并随之发生水解产生氟化氢有关,因此,稳定的氟化物其毒性则很小。

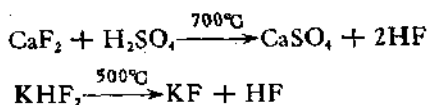
1.2 氟化氢及其溶剂体系^[1,31-38]

氟化氢是氟的重要化合物之一,它有许多特殊的物理和化学性质,所以在理论上和应用上很早就引起人们的注意。在无水氟化氢溶剂中,关于物质溶解过程的物理化学研究早已开始,初期主要研究其电导、沸点、物质在氟化氢中的溶解度、蒸气压、凝固点下降和沸点升高等性质,并对化合物在氟化氢中的溶解情况进行了科学的分类^[39]。

1950 年,Simons 系统地评述了氟化氢在固态、液态和气态时的性质和在无水氟化氢溶剂中物质的溶解过程,对主族元素和低价态的过渡元素氟化物在其中的溶解度进行了测定。近年来由于采用了新的技术对氟化氢体系进行了大量的研究,得到了更精确的电导、吸收光谱、NMR 谱等数据,因此,对氟化氢体系的溶解过程、溶剂化作用、分解作用、酸碱反应和氧化还原反应等都有了更深入的了解。

1.2.1 氟化氢的制备和化学性质

在工业上制备氟化氢的方法是将萤石与浓硫酸作用,加热到约 700℃,或用氟氢化钾加热至 500℃进行热分解



产生的氟化氢气体在低温下冷凝为液体。这样收集得到的氟化氢

常含有水、硅及硫的化合物。要制造纯的无水氟化氢，可通过蒸馏、电解和生成配位化合物等方法进行提纯。例如，从萤石和硫酸制得的氟化氢含有 SiF_4 和 SO_2 ，若将氟化氢吸收到氟磺酸 SO_3HF 中，则 SiF_4 就遗留在残余的气体中。把氟磺酸加热到 160°C ，氟化氢即由氟磺酸中脱出，得到纯的产品。氟化氢与水结合很牢，并能生成恒沸混合物，因此要脱除氟化氢中的水分是困难的，所以最好的方法是在原料中先将水分除去。如 KHF_2 含有水时，可利用电解的方法进行脱水，因为任何其他元素的阴离子电解时，在氟析出前都会在石墨阳极上被电解除去。

制取无水氟化氢还可利用有机溶剂从氟化氢水溶液中萃取，分离水相后，把萃取液蒸馏使有机溶剂与氟化氢分离得到无水氟化氢。有机溶剂可用烷基胺、丁烷、环己醇、异己酮和异戊酮等。

采用单质氟和氢直接化合或氟与水作用制备氟化氢不仅是危险的而且也是没有意义的。

在实验室中常使用氟化氢的水溶液即氢氟酸，其制备方法是将其产生的氟化氢气体用水吸收。温度低于 20°C 时氟化氢可与水按任意比例混合，在 112°C 时形成恒沸混合物，此时氟化氢的含量约为 37%。氟化氢溶液的组成-沸点关系、水溶液的密度分别见表 18.6^[40] 和 18.7^[41]。

氟化氢的重要特性之一是氟和氢键合很牢， 1mol 氟化氢离解成相应原子时约需要 627.6kJ 。氟化氢的化学反应性强，与许多化合物发生反应，由于它具有较高的酸性，能与氧化物和氢氧化物作用生成水，与氯、溴、碘的金属化合物能发生取代反应。它与大多数金属发生作用，但有些金属如铁、镍等在氟化氢中能形成不溶性的氟化物保护膜，阻碍其进一步作用。铜在没有氧化剂（如氧等）存在时，也不会与氟化氢反应，但当有氧存在时会很快被腐蚀。某些合金如 Monel 合金对氟化氢有很好的抗腐蚀性，但不锈钢的抗腐蚀性很差。氟化氢能侵蚀玻璃，因它与二氧化硅作用能生成挥发性的四氟化硅，这一性质早已被用来刻蚀玻璃。

氟化氢是有机化合物的优良脱水剂和氟化反应的溶剂和氟化

表 18.6 氟化氢-水体系的沸点

HF 的成分(重量%)		沸点	HF 的成分(重量%)		沸点
液体	蒸气	(°C)	液体	蒸气	(°C)
5.47	0.87	101.6	47.0	65.7	108.7
10.1	2.03	102.8	49.2		106.8
20.6	7.06	106.8	52.9	82.6	101.7
24.7	11.6	108.4	54.8	87.4	98.9
30.1	19.4	110.3	58.6	92.9	90.9
36.2	32.8	111.7	60.7	97.3	86.6
36.8	34.4	112.0	64.1	98.0	79.0
37.2	36.4	112.1	66.2	98.7	74.6
38.22	38.15	112.3	72.0	99.8	61.6
38.27	38.26	112.4	81.4	99.3	45.1
39.2	41.1	112.1	89.0	99.5	33.5
42.2	50.1	111.4			

表 18.7 氟化氢水溶液在 15°C 时的密度

HF(%,按重量计)	密度(g·cm ⁻³)	HF(%,按重量计)	密度(g·cm ⁻³)
5.06	1.017	36.4	1.134
10.1	1.035	39.9	1.149
15.3	1.054	42.4	1.1595
20.25	1.072	47.3	1.179
26.4	1.097	48.4	1.183
29.8	1.1085	53.8	1.205

剂,在某些反应中有良好的催化性质,因此它是制备有机氟化物的重要试剂^[42]。

无水氟化氢在 19.5°C 凝聚为液体,可以在耐压钢制容器中贮存和进行处理。高浓度的氢氟酸在钢桶中会逐渐分解,但浓度高于 63% 时分解速率会逐渐降低,加硫酸或氟硅酸可以抑制其分解作用。

进行氟化氢反应的容器常使用铜、铁、铅、镍、银、铂和 Monel

合金制造,近来广泛使用塑料制品,尤其是氟塑料已成为制造氟化合物反应容器的优良材料。

1.2.2 氟化氢的物理性质

有关氟化氢的物理性质数据十分混乱,原因是由于许多物理量的测定,尤其是溶解度测量往往是在不同的温度下进行的。表 18.8^[34,43]是氟化氢的部分物理性质的数据,主要来源于 Hyman 和 Katz 的工作。

氟化氢与水在物理性质上很相似,它们都有较强的氢键并且产生分子间的相互缔合作用,从而使氟化氢的沸点高于氯化氢,正如水的沸点高于硫化氢的一样。两者都有较高的介电常数,水的介电常数在 18℃ 时为 81.1,而氟化氢在 0℃ 为 83.6,在 18℃ 时约为 165。氟化氢的熔化热也很大,为 $19.635\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。它的氢键生成热为 $-27.82\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,比水的氢键约大 50%。

Hyman 和 Katz 引用的氟化氢的凝固点为 -83.36°C ,这个数值是假定使用的氟化氢不纯而加以修正得出的。表中引用的凝固点为 -83.55°C ,是由 Gillespie 和 Humphreys 根据三相点实验测得的温度为 -83.57°C ,然后按照 Clausius-Clapeyron 方程计算得来的^[44],这一结果较为准确。

对凝固点下降的研究来说,氟化氢是一个非常好的溶剂,所测凝固点的重现性可在 $\pm 0.005^\circ\text{C}$,而且过冷现象极小约为 0.06°C 。使用不电离的溶质二氧化硫、氟磺酸、二氟化氙等测得其摩尔凝固点下降常数为 $1.55 \pm 0.05^\circ\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ 。如果假定 1 mol 溶质经溶解得到的溶解质点(分子或离子)摩尔数为 ν ,那么碱金属氟化物的 ν 值为上述测定值的两倍。这个实验值与根据熔化热的计算结果 $1.52^\circ\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ 是相符的。使用水及碱金属氟化物作溶质,测得其沸点升高常数为 $1.9^\circ\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ 。若用乙醇作溶质时,则得到其 ν 值为 2。

经实验测得氟化氢的摩尔蒸气压降低的近似值为 $3.2 \pm 0.1\text{kPa}$,而根据 Raoult 定律的计算仅为 0.95kPa 。据此结果,提

表 18.8 氟化氢的物理性质

凝固点(°C)	-83.55
凝固点下降常数(°C·mol ⁻¹ ·kg)	1.55±0.05
沸点(°C)	19.51
沸点升高常数(°C·mol ⁻¹ ·kg)	1.9
蒸气压(kPa)	方程 (a) $\lg P = 7.50526 - 1952.55/(335.52 + t)(t: ^\circ\text{C})$ (b) $\lg P = -2.78683 - 918.24/T + 3.21542 \lg T(T: \text{K})$
密度(g·mL ⁻¹)	数值: $t(^{\circ}\text{C})$ -50 0 25 100 P 4.642 48.50 122.8 1052
介电常数	方程: $\rho = 1.0020 - (2.2625 \times 10^{-4}t) + (3.125 \times 10^{-6}t^2)$, 数值: $t(^{\circ}\text{C})$ -50 0 25 100 ρ 1.1231 1.002 0.9546 0.796
比电导($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	方程: $\sigma = 69,000/T - 167.5$ 数值: -73°C -27°C 0°C
离子迁移度($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2$)	175 111 83.6
折光率	$1 \times 10^{-6}(0^{\circ}\text{C})$ $\lambda_{\text{H}^+} = 350, \lambda_{\text{F}^-} = 273$
粘度(Pa·s)	$\eta_{\text{H}^+}^0, 1.1574$ 数值: $t(^{\circ}\text{C})$ -50 -25 0 5.70 3.50 2.56
表面张力($10^{-3}\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$)	方程: $40.7(1 - T/503.2)^{1.12}$, 数值: $t(^{\circ}\text{C})$ 0 18.2 10.1 8.62

出溶剂在 0°C 时的缔合系数为 3.3。此缔合系数比起由 Jarry 和 Davis 得到的纯液体的缔合系数 4.7 来说是偏低的,但这是由于溶质的存在使氟化氢的缔合度减小所引起的。

氟化氢蒸气密度的测定表明,其在蒸气状态时有聚合物存在,而聚合作用显著地依赖于体系的温度和压力。在温度接近沸点和压力为 $4.0 \times 10^3 \text{ kPa}$ 以上时,主要存在六聚体和单体两者之间的平衡,虽然四聚体也会出现,但数量很少^[45]。而在较高温度和较低压力下,四聚体、二聚体和单体变得更多。在不同温度下氟化氢的缔合系数的平均值是不同的。如在 0°C 时为 4.72, 25°C 时为 3.58, 100°C 时为 2.45。

除蒸气密度测定外,用红外光谱、NMR 谱和 X 射线分析对氟化氢的物理性质测定结果都证明,其缔合是通过氢键形成的。偶极矩的测定还证明氟化氢六聚体是环状而非直线形的。氟化氢的固体结构如图 18.10 所示为锯齿形状。

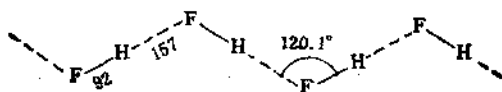


图 18.10 氟化氢的固态结构

固体氟化氢中 HFH 角测定为 120.1° , F—F 距离为 $249 \pm 1 \text{ pm}$ 。在气相中测量氢同氟的距离为 92 pm , 这与实验观察是一致的^[46]。

由于市售的氟化氢有许多杂质,因而作为商品的液体氟化氢电导率可高达 $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 通过分馏也很难使其电导率降低到 $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。但是,若对蒸馏操作加以改进后可以得到电导率为 $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的液体。在氟化氢介质中,比较溶质 HSbF_6 , $\text{Et}_4\text{N}^+\text{F}^-$ 和 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{AsF}_6^-$ 的电导可以看出,质子和氟离子在介质中的迁移不是沿着 HF 链进行转移,而是由于各溶剂化离子本身的移动。溶剂化质子和溶剂化氟离子的离子迁移极限值分别为 350 与 $273 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$, 是很大的数值^[47]。在氟化氢中发生的两类离子的转移过程

与在水中或无水硫酸中是相似的，它们同样都可以作为优良的溶剂。

1.2.3 氟化氢的酸度

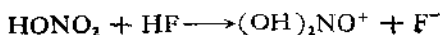
在水溶液中氟化氢是一种很弱的酸，而其他氢卤酸却是很强的酸。与在氧族元素同氢的化合物中水是极弱的酸，而硫化氢、硒化氢和碲化氢的酸性较强的情况很相似。HF 在水中离解生成相当稳定的 HF_2^- ，其平衡常数 K_1 和 K_2 分别用下式表示：

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \text{ 和 } K_2 = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}][\text{F}^-]}$$

K_1 为 $2.4-7.2 \times 10^{-4}$ ， K_2 为 $5-25$ 的范围^[48]。有人利用氟离子选择电极测量了氟离子的活度，由此算得的酸度常数为 $6.46 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ ^[49]。

氟化氢作为溶质是很弱的酸，而作为溶剂是很强的酸。在 $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ 混合体系中，随着氟化氢浓度的增加，体系酸度增大。而当氟化氢作为溶剂时，水的行为相当于很强的碱。故在研究将氟化氢作为溶质或溶剂时，它们的酸性是不完全相同的。值得注意的是在稀的水溶液中，一个游离的 HF 分子提供一个质子给 H_2O 分子的聚集体并同时形成一个水合氟离子。当体系中仅有少量水存在时，则情况是很不相同的，这时有一个质子转移到从聚合的 HF 溶剂中游离出来的一个水分子上，而氟离子则形成一个稳定的多聚配位阴离子。在 $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ 体系中氟离子处于两种极端组分的不同溶剂化作用上，可能这正是决定质子转移难易程度的主要因素。

氟化氢是酸性很强的溶剂，其酸度与无水硫酸相当，但比氟磺酸弱。能够给予氟化氢以质子的化合物是极少的，在水溶液中许多呈酸性的化合物在氟化氢溶剂中却呈碱性或两性。例如，硝酸呈碱性



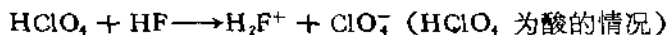
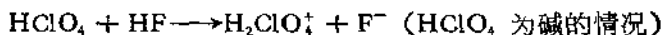
高锰酸呈碱性



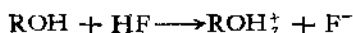
硫酸呈碱性



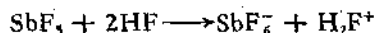
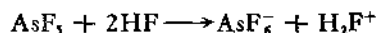
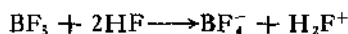
高氯酸呈两性



醇类作为碱而离解



在氟化氢溶剂中，能与质子争夺氟离子的化合物都是电子对接受体，如三氟化硼、五氟化砷和五氟化锑等



虽然许多高氧化态的元素可形成类似于 BF_3 和 SbF_5 一类氟化物，但因它们与 F^- 离子形成配位化合物时消耗了 H_2F^+ 离子，故不能有效地作为酸。但某些没有足够多的成键轨道可用以生成盐类的原子，在氟化氢溶剂体系中则具有酸性，如第二周期元素。比较理想形成酸的元素，其形成的离子应能键合较多的氟离子以生成低电荷的阴离子。如 Sb 和 Se 均具有上述的性质。如果一种化合物具有多聚体形式，并且沸点较高时则其酸的强度就较大，例如 AsF_5 的沸点为 -53°C ，而 SbF_5 的沸点为 151°C ，故在氟化氢体系中 SbF_5 是比 AsF_5 更强的酸。

为了研究强酸性质子溶剂的酸性，采用 Hammett 标度是很有用的^[48]。Hammett 将酸性函数 H_0 定义为以下关系式，即

$$H_0 = pK_{\text{In}} - \frac{\lg C_{\text{InH}^+}}{\lg C_{\text{In}}}$$

这里 K_{In} 表示指示剂的酸离解常数， C_{InH^+} 和 C_{In} 表示指示剂在质子化和非质子化时的浓度。例如硝基苯胺和硝基烃可作为指示剂，由于它们对质子化和非质子化物种显示出明显不同的吸收光谱，故可用分光光度法来研究有关体系的酸性。通常 pH 表示

稀酸水溶液的酸性,而 H_0 表示各种浓度水溶液的酸性,以至纯酸(溶剂)的酸性,故当酸的水溶液很稀时,则 $H_0 = \text{pH}$ 。因而 H_0 标度是用对数标度来表示酸度的一种扩展。

经过分馏的氟化氢其电导率约为 $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 测得的酸性函数 H_0 为 -10.2 。水的存在显著地降低了氟化氢的 H_0 绝对值,如 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水的 HF 溶液其 H_0 是 -8.9 。因此,可以设想如对所研究的 HF 进行研究时,其 H_0 值将会增至 -11 。在 HF- H_2O 体系中,随着氟化氢浓度的增加而引起酸度增加的结果有如图 18.11 所示^[49]。

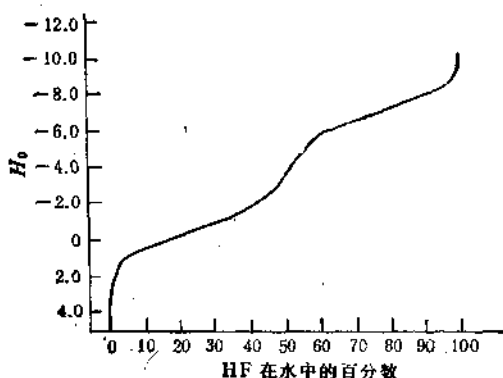


图 18.11 HF- H_2O 体系的 H_0 。

由图可看出,在开始时酸度显著地增加,其后较平稳,这是由于大量的水合质子的生成之故,再后在 1:1 处出现迅速增大,这是因为在此溶液中有大量的 HF_2^- , H_2F_2 等生成。当酸度增加到一定值时,这时主要是阳离子物种 H_3O^+ 的存在,当氟化氢的量接近 100% 时, H_0 值又迅速地增加,这可认为是由于 H_2F^+ 和多聚阴离子链生成所引起。

用除水以外的其他碱如醇和氟离子一起时,它们与水相比也显著地降低氟化氢的 H_0 值,如 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$ 溶液的 H_0 为 -8.4 。相反,酸在氟化氢中明显地使 H_0 值增加,如 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SbF}_5$,

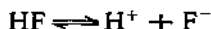
的 H_0 为 -15.3, 非质子化的 SO_2 对氟化氢的 H_0 值则无明显的影响。

1.2.4 氟化氢溶剂体系^[4-6]

氟化氢与水相似, 具有介电常数大的特点, 因而它是一种较理想的溶剂。根据溶质在氟化氢中的不同作用, 可以把它们分成为以下几种类型: ①溶解时发生电离或不发生电离的情况, ②是否发生溶剂分解反应, ③在溶剂中发生酸-碱反应, ④在溶剂中发生氧化-还原反应等。所谓溶剂分解反应, 在这里主要是指溶质与溶剂之间的化学反应是不可逆的, 有些简单的可逆反应如溶剂化作用和酸-碱反应也可看成溶剂分解反应的例子。

(1) 氟化氢的自电离作用

以氟化氢作溶剂的体系中, 氟化氢本身可以看作是能够发生电离的, 即



然而无论从水溶液或其他溶剂体系中, 裸质子都是不可能独立存在的, 故在氟化氢溶剂中, 质子和 F^- 离子都应是溶剂化的。因此, 用以下电离平衡更能表达其电离过程



二氟氢离子 HF_2^- 是一个具有对称性的阴离子, 其生成热约为 $-167\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。晶体结构的研究表明还存在着 H_2F_2 阴离子, 即它们能以固态的 KHF_2 和 KH_2F_3 形式析出, 说明 HF_2^- 可以有更大程度的溶剂化。而 H_2F^+ 离子可能存在于一些盐如 $H_2F^+SbF_6^-$ 和 $H_2F^+AsF_6^-$ 中。

近乎纯净的氟化氢在 0°C 时, 其最低的电导率约为 $1 \times 10^{-9} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 摩尔电导为 $623\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2$, 由此计算出在氟化氢中的离子物种浓度为

$$[H^+] = [F^-] = 1.6 \times 10^{-6} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

氟化氢溶剂的相应离子积为 $2.6 \times 10^{-12} \text{mol}^2\cdot\text{L}^{-2}$, 其 pK_s 值是 13.3。即使这样高纯度的氟化氢仍难免存在有微量的水和其他杂质, 因

此,理论上氟化氢的自电离比上述的值还要低。

(2) 溶质在氟化氢中溶解和电离的情况

由电导和 Raman 光谱研究了氟化物溶质在氟化氢溶剂中的情况指出,在室温时,过渡金属如钼、钨、铀、铪、钽等的氟化物浓度在 $0.5-3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围,电离程度很小,可忽略不计,如表 18.9 所示^[30]。

表 18.9 六氟化物在氟化氢溶剂中的情况

化合物	溶解度 (mol/100gHF)	摩尔电导率 ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	电离度 (%)
MoF_6	1.50	0.1	0.03
WF_6	3.14	0.35	0.1
UF_6	0.49	4.8	1
ReF_6	1.75	0.7	0.2
OsF_6	0.97	9	2.3

VF_5 的溶解度($3.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)虽然较大,但其溶液是不导电的,和有高度导电性的 SbF_5 和 AsF_5 完全不同,这是因为 VF_5 在 HF 溶液里是一个聚合物,从而不容易接受氟离子。 SF_6 , HSO_3F , SO_2 在氟化氢中都是不电离的非电解质, XeF_2 在氟化氢中也是不电离的,但 XeF_4 在氟化氢中溶解度很大,并有很高的导电性。

HCl 在氟化氢中的溶解度很低,在 0°C 时为 $0.17\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。利用 HCl 溶解度低和挥发性高这一特点,能够得到一个制备无水氟化物的很好方法。即将无水氟化氢蒸馏到无水氟化物中,使发生置换反应,生成挥发性的 HCl ,使 HCl 从溶液中挥发并除去过量的氟化氢时,即可得到无水氟化物固体。

(3) 溶质在氟化氢中离解并生成溶剂化离子

无水氟化氢不但有大的介电常数,而且还有较高的沸点、较宽的液体温度范围和低的粘度,因此,它对于离子型氟化物是一种很好的溶剂。某些氟化物在其中的溶解情况如表 18.10 所示^[31]。

化合物在氟化氢中的溶解情况是复杂的,既有简单的溶解作用,又有溶剂化作用和电离作用。IA 族氟化物是最简单类型的溶

表 18.10 某些氟化物在氟化氢中的溶解度

溶 质	LiF	NaF	KF	RbF	CsF	NH ₄ F	AgF	TiF
温度(°C)	12	11	8	20	10	17	12	12
溶解度(g/100gHF)	60.3	30.1	36.5	110	199	32.6	83.2	580
溶 质	BeF ₂	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂			
温度(°C)	11	11	12	12	12			
溶解度(g/100gHF)	0.015	0.025	0.817	14.83	5.6			
溶 质	ZnF ₂	CdF ₂	HgF ₂	PbF ₂	CoF ₂	NiF ₂		
温度(°C)	14	14	12	12	14	12		
溶解度(g/100gHF)	0.024	0.201	0.54	2.62	0.036	0.037		
溶 质	AlF ₃	TbF ₃	SbF ₃	BiF ₃				
温度(°C)	11	11.5	12	12				
溶解度(g/100gHF)	≤0.002	0.081	0.536	0.610				
溶 质	ZrF ₄	TbF ₄						
温度(°C)	12	12						
溶解度(g/100gHF)	0.009	≤0.006						

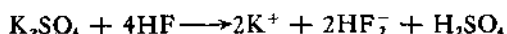
质, 溶解作用可按通常的电离作用进行。其溶解度随 IA 族元素的原子序数增大而增加。就同周期元素来说, IA 族氟化物的溶解度比 IIA, IIIA 的大得多。凝固点下降法测定表明, IA 族元素的氟化物是完全电离的。

(4) 溶质在氟化氢溶剂中的溶剂化作用

在无水氟化氢中, 溶质的溶剂分解作用已进行过广泛的研究。如用沸点升高法研究了硫酸钾的氟化氢溶液时得到 ν 值为 6, 据此能够假定其反应式为



该反应表明方程式右边的质粒数为 7, 即 ν 值应为 7。但用凝固点下降法测得的 ν 值为 5, 而在 0℃ 时对该溶液蒸气压降低的测定其 ν 值接近于 6。为解释上述结果, 必须假定在凝固点时有不电离的硫酸形成, 并在较高温度时由于溶剂分解反应而导致生成不电离的氟磺酸。即有反应



和反应



产生。用 NMR 谱证实, 在温热溶液中有氟磺酸存在。凝固点下降法也证明, 在氟化氢凝固点附近硫酸作为唯一的溶质时, 其 ν 值接近为 1。

磷酸盐在氟化氢溶剂中的分解反应与 K_2SO_4 相似, 但溶剂化作用更强。在体系 $\text{HF}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 中, 由 ^{19}F 和 ^{31}P 的 NMR 谱的波峰面积计算得到的平衡常数值表明, 生成了 $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, HPO_2F_2 和 $\text{H}_3\text{O}^+\text{PF}_6^{130}$ 。

早期对硝酸钾在氟化氢溶剂中的电导行为研究中曾有人认为, 开始时发生了置换反应, 生成了 HNO_3 , 而 HNO_3 经质子化后生成 H_2NO_2^+ 。用红外光谱和 Raman 光谱研究证明, 没有发现质子化物种的存在, 而是按下式进行了溶剂分解反应¹³¹



在较稀的溶液里观察到了 NO_2^+ 的 Raman 和红外光谱的特

征频率,在较浓的溶液中则观察到属于 HNO_3 分子的特征频率。将水加入到溶液中,会降低硝酸根离子(NO_3^-)频率的强度而增加硝酸分子频率的强度,但没有观察到质子化硝酸的特征频率。

高锰酸盐、铬酸盐、碘酸盐、溴酸盐和氯酸盐在氟化氢中都发生溶剂分解反应。应用氟化氢溶剂分解反应,可以制备无水氟化物。

(5) 在氟化氢溶剂中的酸-碱反应

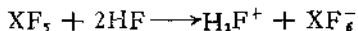
(a) Brönsted 酸与 Brönsted 碱效应

在氟化氢溶剂中,氟磺酸、高碘酸和高氯酸能够把质子转移给氟化氢,其行为如同 Brönsted 酸一样。氟磺酸溶于氟化氢时,对

的存在,说明它们具有碱的性质^[35,32]。

(b) Lewis 酸效应(氟离子接受体)

对于 Lewis 酸在氟化氢溶剂中的研究,多采用五氟化物为对象。氟离子配位于 XF_5 的 X 原子上,形成稳定的六配位化合物 XF_6^- 。由于 XF_5 与氟化氢溶剂发生下述反应



导致了溶剂的电导值增加,显示出较强的 Lewis 酸的性质。三氟化硼、三氟化铝和某些四氟化物则属较弱的 Lewis 酸,某些金属六氟化物如 ReF_6 , 五氟化物如 VF_5 的酸度则被认为接近于零。

Clifford 等^[44,53]研究了在氟化氢中作为 Lewis 酸的某些五氟化物、四氟化物和三氟化物的定性分类,测定了它们加合氟离子的能力及一些难溶性氟化物的离解、电导情况。

在 HF-SbF_5 体系中, SbF_5 与 HF 加合得到一种导电性高的溶液,其最大电导率发生在 SbF_5 的加入量为 10mol% 附近。在稀的五氟化物溶液中,其 Raman 光谱测定证明有 SbF_6^- 阴离子生成,其频率强度随五氟化物浓度增加而减弱。这是因为在稀溶液中生成了 H_2F^+ 和 SbF_6^- 离子,但在五氟化物浓度增大时,离子的缔合作用也越来越大,并逐步生成了 $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, $\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ 等离子。在 SbF_5 浓度很小时, SbF_6^- 几乎是唯一存在形式,凝固点下降测定表明,该体系的电离作用是完全的。 SbF_5 的浓度在 11—22mol% 范围时,单体的 SbF_5 逐步被二聚体 $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 所取代,在 22—33 mol% 时, $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 又逐步被三聚体 $\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ 所取代。¹⁹F NMR 谱证实了 $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 的存在。在室温和稀溶液(2mol%)时的 ¹⁹F 谱表明,仅有一个宽的波峰,这是由氟化氢的线性加合而生成 SbF_6^- 的结果。而且,浓度直到 20mol%,光谱仍为一个宽的波峰。但在低温和浓度较大时,分裂为有精细结构的三个峰,三个波峰相对应的面积比为 1:8:2。这种光谱结果证明,其中有预期的二聚阴离子 $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 存在,由此得出其结构如图 18.12 所示的模型。

从图 18.12 看出,氟原子所处的位置是不完全相同的,其中有一个单独的氟桥键原子 (F_a),有八个等价的氟原子 (F_b),它们对

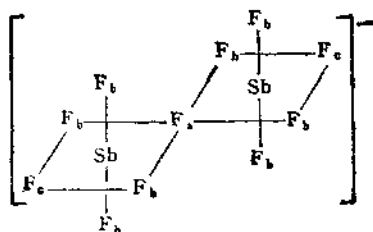


图 18.12 $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 阴离子的结构

F_a 来说是顺式的, 另外还有两个等价的氟原子 (F_c), 它们对 F_a 是反式的。

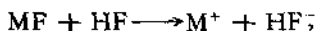
在 $\text{CsF} \cdot \text{SbF}_5$, $\text{Et}_4\text{NSbF}_6 \cdot \text{SbF}_5$, $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ 和 $\text{Br}_2\text{Sb}_3\text{F}_{16}$ 中, 应用 ^{19}F NMR 谱测定都证明了阴离子 $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 和 $\text{Sb}_n\text{F}_{5n+1}^-$ 的存在。

除 SbF_5 外, 其他五氟化物和其 Lewis 酸的研究已越来越多^[54]。如对 AsF_5 溶解在氟化氢的溶液中, 有氟砷酸盐存在, 且其稀溶液的电导约相当于等摩尔浓度的 SbF_5 溶液的一半。凝固点下降法测定表明, AsF_5 甚至在稀溶液中也是以 $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ 离子而不是以 AsF_6^- 离子形式存在。在 0°C 时, PF_5 在氟化氢中溶解度很小, 电离度也不大, 是一种较弱的酸。在 25°C 时 MoF_5 的溶解度仅有 $0.016\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液的摩尔电导仅为相应浓度的 SbF_5 的 3%。 MoF_6^- 离子很易与单价阳离子作用而析出固态物质, 如 KMoF_6 。和 MoF_5 一样, TaF_5 , NbF_5 和 TiF_5 的溶解度都很小, SiF_4 的低溶解度也与其本身为弱的 Lewis 酸有关^[55]。

在氟化物体系中, 关于氟化物的 Lewis 酸性强度还缺乏系统和定量的研究, 只有一些定性的描述^[56, 57]。如在氟化氢溶剂中, 氟化物的酸性强度依下列顺序降低: $\text{SbF}_5 > \text{AsF}_5 > \text{BF}_3 > \text{SnF}_4 > \text{TiF}_4$ 。硫、硒的四氟化物能与砷、锑、铋的五氟化物生成 1:1 的加合物, 但不与三氟化硼和磷、铌、钽的五氟化物发生加合, 也不与锡、铂的四氟化物形成加合物。上述诸例说明砷、锑、铋的五氟化物是很强的 Lewis 酸, 而硼、磷、铌、钽、锡、铂的氟化物则是较弱的 Lewis 酸。

(c) Lewis 碱效应(氟离子给予体)

二元氟化物如碱金属氟化物在氟化氢溶剂中是常见的 Lewis 碱,电离后可生成溶剂化的氟离子



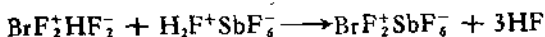
离子型氟化物在氟化氢溶剂中,随着金属氧化态的增加其溶解度降低。因此,三氟化物的溶解度比二氟化物的低,二氟化物的溶解度依次又比一氟化物的低。

室温下, XeF_6 在氟化氢中的溶解度比易溶的过渡金属之氟化物还要大,如在 1000g 氟化氢中可溶解 8.6mol 的 XeF_6 , 溶液可导电,但其电导值仅相当于对应的 NaF 溶液的 1/3, 表明其碱性很弱。

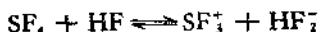
三氟化卤 (ClF_3 和 BrF_3) 溶解在氟化氢中, 溶液仅有弱的导电性, 三氟化卤作为弱碱其电离平衡为



XF_2^+ 离子的存在已由于此溶液能被 SbF_5 溶液中和而得以证实^[58]。即



四氟化硫在氟化氢中是一个中等强度的碱,其电离平衡为



其平衡常数在 0℃ 时为 $4 \pm 2 \times 10^{-7}$ 。

(6) 氟化氢溶剂中的氧化还原反应^[59]

在氟化氢溶剂体系中,通过化学作用将溶剂的氟离子氧化成单质氟是不可能的,因此,只能看到有关元素的低氧化态氟化物还原溶剂的情况。如 CrF_2 和 UF_3 还原 HF 为 H_2 , 而 CrF_3 和 UF_4 本身被氧化为 CrF_3 和 UF_4 。 VCl_2 也使 HF 还原为 H_2 , 并生成 VF_3 , HCl 等。与此相反,制备 VF_2 时是在 1100℃ 下,采用 H_2 和 HF 还原 VF_3 而获得的。

高氧化态过渡金属氟化物可用主族元素(常用非金属)的低氧化态氟化物作还原剂使其还原为低价态形式,在大多数情况下,反应是直接氟化氢中进行的。但对有的反应并不完全适宜。例

表 18.11 在氟化氢和水中的还原电势(0℃)

电 对	在 HF 溶剂中 (V)	在 H ₂ O 溶液中 (V)
F ₂ -F ⁻	+2.71	+2.87
Ag(II)-Ag(I)	+2.27	+1.96
Tl(III)-Tl(I)	+1.45	+1.25
Ag ⁺ -Ag	+0.88	+0.80
Hg ₂ ²⁺ -Hg	+0.80	+0.79
Fe ³⁺ -Fe ²⁺	+0.58	+0.77
Cu ²⁺ -Cu	+0.52	+0.34
H ⁺ -H ₂	0.0	0.0
Pb ²⁺ -Pb	-0.26	-0.12
Cd ²⁺ -Cd	-0.29	-0.41

如用 PF₃ 对 WF₆ 的还原作用在氟化氢中反而不易进行。一些氟化物作为还原剂其还原能力减弱的顺序为:



作为氧化剂,主要是过渡金属的高氧化态氟化物,其氧化能力减弱的顺序为:



部分电对在氟化氢溶剂中的还原电势已被测定^[60,61],并列在表 18.11 中。表中还列出它们在水中的还原电势以作比较。显然,这两个系列的数值是不相同的,但在两种溶剂中的还原电势的顺序是一致的。不过应当指出,这只能作为一个简单的规则而不能作为普遍的推论,因为已研究的体系还相当简单而且数目也很有限。

1.3 氧和氮的氟化合物^[1-6,62,63]

氟、氧和氮都具有很高的电负性,所以氟-氧、氟-氮键都具有共价性,它们所形成的化合物有很低的沸点。共价结合的氟化物像氟分子一样有强烈地接受电子的倾向,所以这些化合物是十分强的氧化剂和氟化剂。由于成键的原因,他们的活性不如单质

氟那样高。与相应的其他卤素的氧、氮化合物相比,氟化物的稳定性要高得多,研究也较深入。在火箭技术上,它们作为高能燃料和高效氧化剂而被应用。

1.3.1 氟氧化合物的结构

已知的氟氧化合物有二氟化氧(OF_2)、二氟化二氧(O_2F_2)、二氟化三氧(O_3F_2)、二氟化四氧(O_4F_2)、二氟化五氧(O_5F_2)和二氟化六氧也已有报道,称为次氟酸酐的化合物 OF_2 , 和其氟被 CF_3 等一些稳定基团取代而生成的次氟酸衍生物如 CF_3OF , SF_3OF , NO_2OF 等都是已知的。

氧的氟化物和次氟酸衍生物的一些性质概括在表 18.12 和 18.13 中^[62-64]。

二氟化氧和二氟化二氧的结构已经确定^[65], 键距和夹角表示在图 18.13 中。

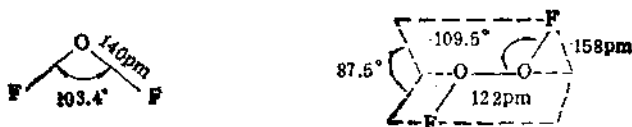


图 18.13 OF_2 和 O_2F_2 的结构

在 OF_2 中的 $\text{O}-\text{F}$ 键能由 ΔH_f 计算为 $212.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, O_2F_2 的 $\text{O}-\text{F}$ 键距虽然很长,但是 $\text{O}-\text{O}$ 键距与在 H_2O_2 中的 $\text{O}-\text{O}$ 键距(149 pm)相比缩短了许多,而与 O_2 中的 $\text{O}-\text{O}$ 键距(121 pm)几乎相同。根据这些数据能够确定 O_2F_2 的结构,其中包括单电子的 $\text{O}-\text{F}$ 键和四电子的 $\text{O}-\text{O}$ 键。在 O_2F_2 中, $\text{O}-\text{O}$ 键能是 $259.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,比 H_2O_2 中的 $\text{O}-\text{O}$ 键能(为 $205 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)大,而比 O_2 中的(为 $497.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)为小。259.8 这个值可能偏低,因为它是在假定 O_2F_2 中的 $\text{O}-\text{F}$ 键能和 OF_2 中的相等的基础上计算出来的^[66,67]。

含氟过氧化物是指它的分子中含有一个以上的氧原子互相连

表 18.12 氟的氟化物的性质

化合物	熔点 (°C)	沸点 (°C)	分解温度 (°C)	颜色和物态	$\Delta H_f(298K)$ (kJ·mol ⁻¹)	偶极矩 ($\times 10^{-30}$ C·m)
OF ₂	-224	-145	~200	无色气体或微黄色液体	-18.41 ± 3.43	0.7-1.0
O ₂ F ₂	-163	-57	-78	橙红色液体或固体	19.66 ± 38.9	4.80
O ₃ F ₂	-190	-70	< -158	暗红色液体或红棕色固体	25.94	—
O ₄ F ₂	-191	-80	-183	暗红色液体或固体	—	—
O ₅ F ₂	< -196	—	< -183	红棕色粘滞性液体	—	—
O ₆ F ₂	> -213	—	> -213 (爆炸性)	有暗棕色金属光泽	—	—

表 18.13 次氟酸衍生物的性质

化合物	熔点 (°C)	沸点 (°C)	颜色	别 名
CF ₃ OF	< -215	-95	无色	氟氧化三氟甲基, 次氟酸三氟甲基
NO ₂ OF	-175	-45.9	气、液体黄色	氟氧化硝基, 次氟酸硝基
SeF ₃ OF	-86	-35	气、液体黄色	氟氧化五氟化硫, 次氟酸五氟化硫
FSO ₂ OF	-158	-31.3	无色	氟氧化氟磺酰, 次氟酸氟磺酰
FSO ₂ OOOF	—	—	淡黄绿色	过氧氟化氟磺酰
ClO ₂ OF	-167.3	-15.9	无色	氟氧化高氯酰, 次氟酸高氯酰

结的化合物，它们的结构还没有完全确定。根据 O_3F_2 , O_4F_2 等的稳定性比 O_2F_2 小和化学反应活性高，以及在低温下都能起着简单氧化剂的作用，并且 OF , O_2F 基团的存在都已得到证明，故可以认为 O_4F_2 与 O_3F_2 都有 $\text{O}-\text{F}$ 单电子键或有 O_2F 基团存在。因此， O_4F_2 可以图 18.14 的结构表示^[68,69]。

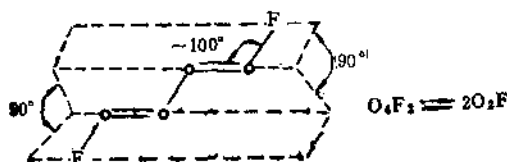
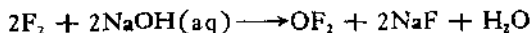


图 18.14 O_4F_2 的结构
(图中画圈位置为氧原子)

$\text{O}-\text{F}$ 基可与碳、氮、硫或其他原子连结成所谓的次氟酸盐化合物，形式与次氯酸盐相似，但它只能存在于几个非常不稳定的烷基酯中。对于某些化合物，使用俗名如硝酸氟(NO_2OF)、高氯酸氟(ClO_3OF)、氟磺酸氟(FSO_2OF)、氟过氧化氟磺酰(FSO_2OOF)等使人更易于了解它们。 OF 与 OCl 虽然形式相似，但不符合电负性规则，因为 $\text{F} > \text{O} > \text{Cl}$ ，所以对无机化合物更合适的名称是“氧氟化物”或“氟氧化物”。这些化合物中， $\text{O}-\text{F}$ 键的强度在 $155-197 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围^[70]。

1.3.2 氟氧化物的制备和性质

二氟化氧是这些化合物中被发现得最早的，它可用下面的反应来制备：

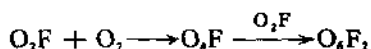
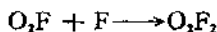
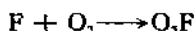


也可通过电解含 1—20% H_2O 和 10% NaF 的氟化氢溶液来制备。

制备含氟过氧化物是通过使 O_2 与 F_2 的混合物，在石英或 Pyrex 玻璃制的放电管中进行放电合成，而把产物直接冷凝在反应器壁上。所用的氧和氟的比按化学计算量混合，随着产物含氧量的增加，反应的温度等条件越需加强控制。过氧氟化物的制备

条件综合如表 18.14^[71]。

过氧氟化物的合成反应过程可认为首先由原子氟和氧生成 O_2F ，而不是生成 OF 基团，生成的 O_2F 基团再进一步发生各种加合反应^[72]。因此，其反应过程为



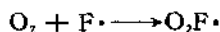
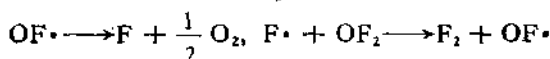
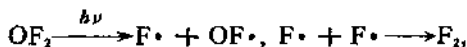
由表中可看出，要制备的过氧氟化物分子含氧原子越多，反应的条件越需控制温和，因为当氧原子数目增加时， O_xF_2 分子的热

表 18.14 过氧氟化物的合成条件

合成的产物	$O_x:F_2$	浴温 (K)	气体压力 (kPa)	所用电能
O_2F_2	1:1	90	160 ± 60	25mA, 2.1—2.4kV.
O_3F_2	3:2	77	160 ± 60	20—25mA, 2.0—2.2kV.
O_4F_2	2:1	60—77	60—200	4.5—4.8mA, 0.8—1.3kV.
O_5F_2	2.5:1	60—77	60—110	4—6W
O_6F_2	3:1	60—77	60—110	4—5W

稳定性变小。

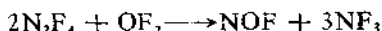
氟氧化合物中，由于 $O-F$ 键较弱，在光、电和热的作用下即能激发为 $\cdot O_2F$ 自由基，而使氟氧化合物具有很高的反应性。氟氧化合物在 15—45℃ 被光照射 (2365nm) 时，即可发生如下反应



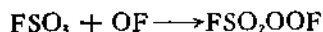
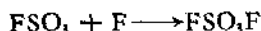
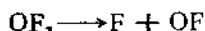
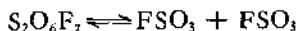
氟氧化物都是很强的氧化剂和氟化剂，反应的活化能都很小，约为 $63\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，反应性有如氟一样强。随着含氧键的增多，氟氧化物的稳定性减小，反应活性增大。 OF_2 对热比较稳定，在 200℃

分解,而 O_3F_2 在 -196°C 时就发生分解,在 -183°C 时分解很快,产生 O_2 和 F_2 。 O_3F_2 在 -183 — -213°C 即发生分解并析出 O_3 。

OF_2 是有效的氟化剂,能像单质氟那样参与反应。 OF_2 和 NF_3 在放电作用下,可以得到三氟氮的氧化物。 在离子辐射作用下,在温度为 -196°C 时生成 O_3F_2 和 N_2O_4 。 OF_2 与 N_2F_4 反应生成 NOF 和 NF_3



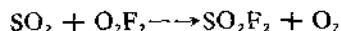
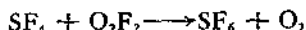
一些氟氧化物参加反应时,可看作原子氟和 OF 起作用。 如在室温和紫外光激发下, OF_2 与 SO_3 作用生成 FSO_2OOF , 在光充分激发时生成 FSO_2F , 与 $S_2O_6F_2$ 作用时生成 FSO_2OOF 和 FSO_3F 。



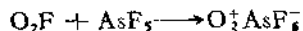
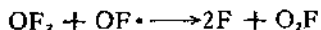
OF_2 与 SO_2 的光化作用得到焦磺酰氟化物和磺酰氟化物,加热至 300 — 500°C 时 OF_2 与 SO_2 作用生成磺酰氟和亚磺酰氟化物。

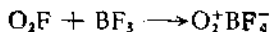
OF_2 与 Xe, Kr 的光化反应可制得 XeF_2 和 KrF_2 , 在 300°C 时,反应很迅速。

O_3F_2 在 -160 — -70°C 可与 NO 作用, NO 被氧化生成 NO_2 和 FNO_2 。 在 -148°C 与 PF_3 反应生成 POF_3 , 在 -140°C 与 SF_6 作用生成 SF_6 , 在 -183 — -160°C 与 SO_2 生成 SO_2F_2 , 例如



氟氧化物与金属、非金属固体及其它化合物接触时即发生氟化反应。 特别是这些氟氧化物与 Lewis 酸反应能生成稳定的二氧基盐





$\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$ 在 25°C 稳定, 约 100°C 分解, $\text{O}_2^+\text{BF}_4^-$ 在 0°C 稳定, 25°C 分解。

氟氧化物的衍生物(次氟酸盐)的一些性质如表 18.13 所示。这些化合物都是不稳定的。氟氧化硝基(硝酸氟)和氟氧化高氯酰(高氯酸氟)易爆炸, 是强的氧化剂。在室温下, 有少量的高氯酰氟存在即会发生分解, 生成 F_2 , O_2 和 Cl_2 。 ClO_3OF 与 ClF_3 在玻璃仪器中在 25°C 3 h 和 100°C 1 h 不发生作用, 在钢制仪器中, 25°C 时只缓慢分解, 在 100°C 时 2 h 即作用完全。与 HNF_2 反应时, 在 -20°C 发生爆炸, 但与 N_2F_4 作用平稳, 生成 ONF 化合物。

NO_2OF 和 NF_3 在 -78°C 不发生反应。和 N_2F_4 在 -160°C 以上开始缓慢作用, 超过 -78°C 即发生爆炸。 FSO_2OOF 在紫外光激发下可分解为自由基 FSO_2 和 O_2F , 然后生成 $(\text{FSO}_2)_2\text{O}$ 和 SO_2F_2 [73]。

1.3.3 氟氮化合物

在氟氮化合物及其衍生物中, $\text{N}-\text{F}$ 键的键能小, 容易离解。因而和氟一样也是一类强的氧化剂和氟化剂。在高性能氧化剂和火箭推进剂的研究中, 引起了人们极大的重视, 而且在金属焊接、高分子催化聚合上也有重要的用途。

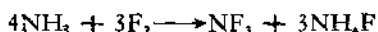
二元氟氮化合物有 NF_3 , N_2F_2 , N_2F_4 和 N_3F 以及由它们所形成的各种离子形式的衍生物。

(1) 三氟化氮 (NF_3)

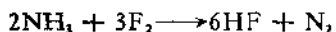
(a) 制法 [62, 74-78]。三氟化氮可用熔盐电解法制得。熔盐电解是用 NH_4HF_2 作电解质, 在一个铜电解槽中以镍为阳极, 铜或钢作阴极, 电解液组成为 $\text{NH}_3:\text{HF} = 1:2.5$, 温度 $125-135^\circ\text{C}$, 电解池电压为 1.5V , 电流密度 $10\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 。熔盐中如有水分时会生成氧、臭氧、一氧化氮和氟化氢等杂质。可用固体氟化钾吸收水分和氟化氢, 再用二氧化锰作催化剂, 使臭氧转变为氧, 然后将混合气体

液化，用蒸馏法分离，再使 NF_3 通过稀碱液吸收除去 NO 杂质，因 NF_3 不与碱作用而最后得到纯的 NF_3 。

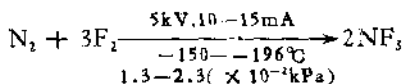
欲需少量的 NF_3 ，可直接氟化 NaNH_2 或 NH_3 而获得。当用氨直接氟化时，氟的比例要适当加大，如果氨过量，则除生成 NF_3 外还有 $\text{N}_2\text{F}_4, \text{HNF}_2, \text{N}_2\text{F}_2$ 等生成



如果氟化太激烈就得不到 NF_3 ，而只能得到 N_2 。



用 N_2 和 F_2 直接作用也能制备 NF_3 ，此方法到 1960 年才获得成功。是采用辉光放电法使 N_2 和 F_2 直接合成的



(b) 三氟化氮的结构和性质。 NF_3 的结构和 NH_3 相似，氮原子居于四面体中心，有一对孤对电子占据一个顶点。为了比较，将 NF_3 和 NH_3 的结构和性质列于表 18.15 中。

NF_3 的偶极矩比 NH_3 的小，是由于 $\text{N}-\text{F}$ 键距受孤对电子的影响而引起的。有关 $\text{N}-\text{F}$ 键的强度在理论上很有意义，从生成热 ($-124.2 \pm 7.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 计算其平均键能为 $277.8 \pm 3.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

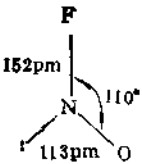
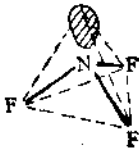
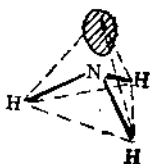
(c) 化学性质和反应活性。 NF_3 是一种有毒的无色气体。在空气中有微量(500ppm)存在时就稍有臭味，高浓度时带有强烈的刺激臭味。在低温时是一个不透明的固体，温度上升到 -216.54°C 时转变为透明，熔点为 -206.79°C ，沸点为 -129.01°C 。其蒸气压(kPa)可用下式计算^[79,80]：

$$\lg P = \frac{-673.5828}{T} + 1.8696 \lg T - 100784T + 3.7711$$

或用 $\lg P = 5.90456 - \frac{501.913}{T - 15.37}$ 计算，液态 NF_3 的密度与温度

有关，可用下式计算得到

表 18.15 NF_3 和 NH_3 的结构和性质

结 构	NF_3	NH_3
		
键长(pm)	$\text{N}-\text{F}=137$	$\text{N}-\text{H}=101.5$
键角	$\angle \text{FNF}=103^\circ$	$\angle \text{HNH}=106.6^\circ$
偶极矩($\times 10^{-36} \text{C}\cdot\text{m}$)	0.781	4.903
熔点($^\circ\text{C}$)	-206.8	-77.7
沸点($^\circ\text{C}$)	-129.0	-33.4
密度(液, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.53(在 b.p 时)	0.82(在 -79°C)
临界温度($^\circ\text{C}$)	-39.3	132
临界压力(atm)	44.7	111.5
$\Delta H_f^{298}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-124.3	-46.19
$\Delta H_f^{298}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	11.59	23.35
$\Delta H_m(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.398	5.65
$S^\circ(\text{气}, \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	228.0(在 b.p 时)	
$S^\circ(\text{液}, \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	147.3(在 b.p 时)	
$E_{(\text{N}-\text{X})}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	269.5 ± 3.4 (平均)	391.2(平均)
$D_{(\text{NX}_2-\text{X})}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	238.9 ± 10.5	435
$D_{(\text{NX}-\text{X})}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	297	368
$D_{(\text{N}-\text{X})}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	297	368

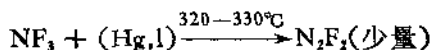
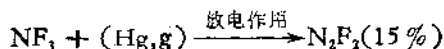
$$d = [2.103 - 3.294 \times 10^{-3}T - 4.675 \times 10^{-6}T^2](\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$$

NF_3 在中性或强酸性溶液中不发生水解, 在 NaOH 溶液中加热到 100°C 时就缓慢水解。 NF_3 的反应活性比 OF_2 的小得多, 但在高温下是一个强的氟化剂, 能与金属、氧化物、卤化物作用生成相应的氟化物。如在 300°C 时能将碘氟化为 IF_5 , 在 250°C 时将铋氟化为 SbF_3 , 在 430°C 时使 MoO_3 氟化生成 $\text{NO}(\text{MoO}_2\text{F}_3)$ 和少量 MoO_2F_2 , MoF_6 , 在 480°C 时与 CrCl_3 作用生成 CrF_3 。 NF_3 和金属或非金属作用还可生成 N_2F_4 , 在水溶液中与碘化物反应生成 NH_3 和 N_2 。

NF_3 和非金属作用时有两种情况,一是在无氧存在时, NF_3 变成 N_2F_4 或 N_2 , 非金属被氟化为氟化物;二是在有氧存在时生成含氧氟化物,非金属氟化物和 NOF , 后者进一步反应为 NO 和 NO_2 。如将 NF_3 和 H_2O 蒸气混合点火燃烧,可生成 HF , NO 或 NO_2 。和强还原性的气体 H_2 , CO , CH_4 , H_2S 等混合点火,则会发生强烈的爆炸^[1]。

(2) 二氟胍 (N_2F_2)

(a) 制法。 N_2F_2 可通过 NF_3 与金属和化合物反应来制备



利用 KF 与 HNF_2 混合物热分解,几乎可得到定量的 N_2F_2 产品。该反应是先在一 80°C 时生成 $\text{KF} \cdot \text{HNF}_2$ 加合物,后在 20°C 时分解为 N_2F_2 , 即



$\text{CsF} \cdot \text{HNF}_2$ 在稍高温度时即发生爆炸。

利用无水 AlCl_3 或 SnCl_2 , CoCl_2 , FeSO_4 , MnCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 , CaI_2 和 NaI 等使 N_2F_4 气体还原,也能得到 N_2F_2 , 其中以 AlCl_3 效果最佳。利用 SbF_5 与 N_2F_4 的加合物在 SO_2 或 AsF_3 液体中与 I_2 作用可以得到产率为 90% 的 N_2F_2 。

欲制少量的 N_2F_2 , 通常是将 NaN_3 进行氟化。如在 $35-45^\circ\text{C}$ 时,将稀释过的 F_2 通过 1:4 的 NaN_3 和 CaF_2 的混合物而得到,其产率为 30%^[82]。

(b) 结构和物理性质。 N_2F_2 存在有顺式和反式两种异构体,两者的结构测定值如表 18.16^[62]。

N_2F_2 的化学键是不饱和的,其结构式可写为 $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$, 其中有一个 $\text{N}=\text{N}$ 键,和两个 $\text{N}-\text{F}$ 键。尚无确切的证据表明 N_2F_2 有不对称的异构体 $\text{F}_2\text{N}=\text{N}$ 存在,因为在分子中还未

表 18.16 N_2F_2 两种异构体的结构测定值

	Bauer Mixed Is 混和异构体	Kuczkowski 和 Wilson 顺- N_2F_2	Bohn	
			顺- N_2F_2	反- N_2F_2
$N=N(\text{pm})$	125	121.4	120.9 ± 1.1	122.4 ± 1.0
$N-F(\text{pm})$	144	138.4	140.9 ± 1.3	139.7 ± 1.1
$\angle NNF$	$115 \pm 5^\circ$	$114^\circ 28'$	$114.4 \pm 1.2^\circ$	$106.3 \pm 1.0^\circ$

测出有未共享电子对的强烈排斥效应。但 N_2F_2 有顺反两种异构体存在是已知的，顺、反二氟肼的物理性质的比较见表 18.17^[62]。

表 18.17 顺、反 N_2F_2 的物理性质

	反- N_2F_2	顺- N_2F_2
分子量	66.02	66.02
凝固点($^\circ\text{C}$)	-172	-195
沸点($^\circ\text{C}$)	-111.4	-105.7
临界温度($^\circ\text{C}$)	-13	-1
临界压力(atm)	55	70
蒸气压(kPa)	$\lg P = 6.595 - 740.3T^{-1}$	$\lg P = 6.800 - 803.0T^{-1}$
蒸发热($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	14225.6	13355
生成热($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	81.2	68.62 ± 5.02
键能 $E(N-F)(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	285.4	
$E(N=N)(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	451.5	
偶极矩($\text{C}\cdot\text{m}$)		$(0.53 \pm 0.03) \times 10^{-30}$

两种异构体可互相转变，其转变在玻璃容器中比在铜器皿中的倾向大，这在 225°C 时即可观察到，但在 300°C 时大部分分解为 N_2 和 F_2 。在 285°C 时通过一个铜管后流出的混合物大约含反- N_2F_2 13%，表明在高温时顺- N_2F_2 是稳定的。当反应在高温和低压下进行时对生成顺- N_2F_2 有利。在 74°C 温度下，在不锈钢器皿中反- N_2F_2 转变为顺- N_2F_2 的产率为 90%，如果添加少量的 F_2 ，其转化率可提高到 94%。异构化的转变热为 $12.6 \pm 1.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[63]。

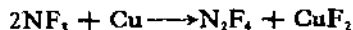
(c) 化学性质与反应活性。顺- N_2F_2 及反- N_2S_2 都是无色气体或液体，完全不水解。由于氟的诱导效应使 $\text{N}=\text{N}$ 键具有不常见的惰性，因而 $\text{N}=\text{N}$ 键不发生加成反应和聚合作用。 N_2F_2 与 H_2 , Cl_2 在 250°C 的热管中发生反应，但不发生加成作用。当其与 HI 和 HBr 作用时生成 I_2 和 Br_2 。在 265°C 时明显地与 N_2F_2 作用生成 NH_4F 和 N_2 。在高压下 N_2F_2 发生分解和爆炸。

N_2F_2 的二种异构体的化学性质是不相同的，顺- N_2F_2 比反- N_2F_2 显示出较大的活性。如顺- N_2F_2 同玻璃缓慢地反应生成 SiF_4 和 N_2O ，而反- N_2F_2 可保存在玻璃器皿中，并在一个相当长时间内不发生变化。当与汞作用时顺- N_2F_2 比反- N_2F_2 的反应快。 N_2F_2 的一个重要性质是对乙烯单体和氟代烯的聚合有催化作用，尤其顺- N_2F_2 是很有效的催化剂。

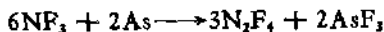
N_2F_2 同强 Lewis 酸发生氟化取代反应，可生成 N_2F^+ 离子型化合物。

(3) 四氟肼 (N_2F_4)^[62,65,84,85]

(a) 制法。四氟肼是重要的氟氮化合物之一，是火箭燃料的高能氧化剂。1957 年由 Colburn 和 Kennedy 首次用 NF_3 在带有螺旋形铜的不锈钢弹体中加热到 450°C 进行热还原而制得 N_2F_4 ，其产率为 72%。由于 CuF_2 的生成而明显地促进反应的进行，但短时间后，表面即失去活性。以砷、锑、铋、汞代替铜，则生成挥发性的氟化物，能使反应连续进行下去。



用铜管作反应器，并以疏松状的砷填充其中，将 He 和 NF_3 的混合气体通过此反应器，使温度维持在 $300-350^\circ\text{C}$ 之间进行反应，让气体产物通过一个 -84°C 的冷阱以除去 AsF_3 ，然后用一个液体氮阱收集 NF_3 和 N_2F_2 ，可得到 43% 的 N_2F_4 。



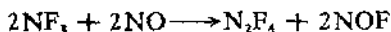
用以还原 NF_3 的还原剂也可使用碳，它比用金属容易控制条件，而且产物的产率也高。通常用直径为 2.5cm 的铁管，其内填充约 23cm 高的碳层作成反应器，控制 NF_3 的流速为 $500\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ，

反应器壁的温度为 440℃ 时, N_2F_4 的产率为 77.3%。产物中含有 $\text{N}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}$ 和氟化碳



由于还没有妥善的分离 N_2F_4 和 CF_4 的方法, 致使此法在实际应用上尚存在困难。

N_2F_4 还可由 NF_3 和 NO 混合气体通过加热至 607℃ 的镍管中反应而制得

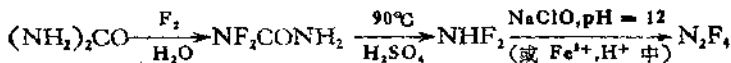


用氟直接氟化过量的 NH_3 时, 产物中含有 $\text{NF}_3, \text{N}_2\text{F}_4, \text{N}_2\text{F}_2$ 和 NHF_2 。从反应的机理分析, 可能有一个中间产物 NH_2F , 它很快分解成 H_2 和 NF 基, 然后联结成 N_2F_2 , 而不对称的 NHF_2 则按下式生成 N_2F_4



钢、铜、玻璃表面对反应有明显的催化作用。

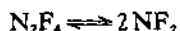
在溶液中, 尿素和氟可分步合成 N_2F_4



在最后一步中, 当 $\text{pH} = 12$ 时, NHF_2 可定量地转变成 N_2F_4 , 在 $\text{pH} = 6$ 时, 则定量地转变为 ClNF_2 。若与 FeCl_3 的酸性溶液接触最后也可以生成 N_2F_4 。

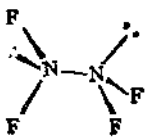
(b) 结构和物理性质^[60, 82, 86, 87]。四氟肼是无色气体, 沸点为 -73°C , 熔点为 -164.5°C 。凝聚态的 N_2F_4 呈淡紫红色。 N_2F_4 的结构已用不同的方法测定, 这里列出了两种电子衍射的研究结果, 见表 18.18。

核磁共振谱、红外光谱和质谱等的研究表明, N_2F_4 中由于四个氟原子所处的状态不同而有三种异构体。 N_2F_4 最特征的性质是可解离而生成稳定的 NF_2 基团。

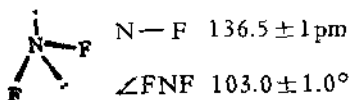


此平衡与 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 体系相似。 NF_2 的存在由电子顺磁谱和质谱均已证实。 NF_2 基团的结构已由 Bohn 用电子衍射法测

表 18.18 N_2F_4 的结构和两种电子衍射结果

结 构		Hersh	Bohn
	N—N(pm)	140.1 ± 2.0	148.0 ± 2.0
	N—F(pm)	135.5 ± 0.5	139.2 ± 0.8
	$\angle FNF$	$106.9 \pm 1.6^\circ$	$103.0 \pm 1.0^\circ$
	$\angle NNF$	$102.8 \pm 2.8^\circ$	$102.5 \pm 1.5^\circ$
	二面夹角		$66 \pm 2^\circ$

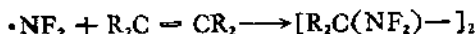
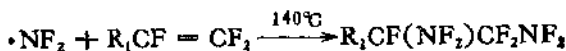
定,其N—F键距及 $\angle FNF$ 键角如下:



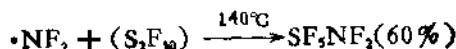
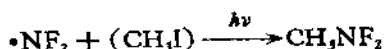
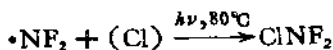
(c) 化学性质和反应活性. 四氟肼是无色气体, 凝聚时呈淡紫红色, 是由于杂质 NF_2NO 存在引起的. 四氟肼有毒性, 人体吸入会导致呼吸痛苦. N_2F_4 与有机物混合会发生爆炸, 因此使用时必须非常小心. Pyrex 玻璃、不锈钢、Kel-F 等可作为 N_2F_4 的贮存和使用容器的材料, 高温时使用 Monel 合金和镍做容器最佳.

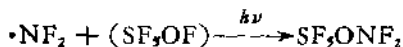
与 N_2F_4 作用所发生的反应往往很复杂, 这是由于生成物之间又可相互作用, 因此得到的副产物很多, 要详细了解反应的变化过程是困难的. N_2F_4 的主要反应大致可分为五类.

(i) N_2F_4 解离为 NF_2 基引起的反应. 由 N_2F_4 解离产生的 $\cdot NF_2$ 基可以加合到不饱和分子上. 如 $\cdot NF_2$ 加成到烯类化合物分子时, 反应一般在 $25-160^\circ\text{C}$ 温度范围内发生



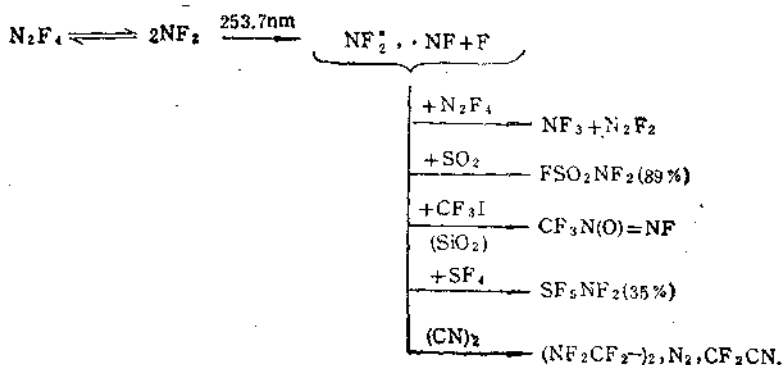
$\cdot NF_2$ 也可与另一自由基在光、热作用下互相化合





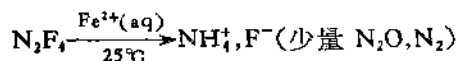
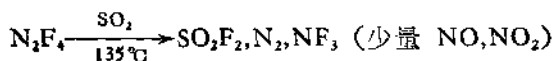
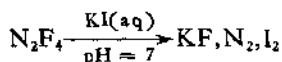
(60%, 少量 SF_4O , NF_3 , NOF 等)。

(ii) 在石英器皿中 N_2F_4 受紫外光 (253.7nm) 激发, 除产生激发态的 NF_2^* 外, 同时还产生 $\cdot\text{NF}$ 基和 F 原子, 导致有几个不同化合物的生成, 使氟化和二氟胍化反应以及 NF 的聚合反应也同时发生



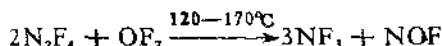
(iii) N_2F_4 作为强氧化剂的反应。这类反应是激烈的, 并且产物可因条件不同而不同。当温度很低时反应平稳, $\cdot\text{NF}_2$ 和其他的基团(如 NF , N_2F , N_2F_3)可能被引进到 N_2F_4 的各种反应中。

在溶液中 N_2F_4 作为氧化剂时, 常伴随有 N_2F_4 的水解反应发生。当有 HF 存在下, 于 60°C 时, N_2F_4 的产物为 NO , 在 133°C 时为 N_2 和 NO_2 , 在碱性溶液中则生成 N_2O 和 NO_2^- ⁽⁸⁹⁾

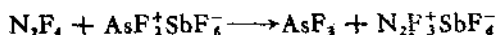
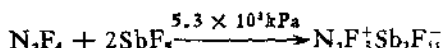


(iv) N_2F_4 的还原反应。在反应中 N_2F_4 作为还原剂仅是指

氧化数的变化而言,实际上这种说法是不确切的。 N_2F_4 可分别与 $\text{O}_2, \text{O}_3, \text{NO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ 和 OF_2 作用,生成 $\text{NF}_3, \text{NOF}, \text{NO}_2\text{F}, \text{NO}$ 等一系列化合物。如



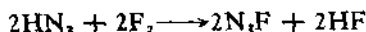
(v) N_2F_4 中的氟原子可被取代的反应^[39]。 N_2F_4 可与许多 Lewis 酸作用,生成 N_2F_3^+ 形式的稳定化合物,如



N_2F_3^+ 是很活泼的离子,它与阴离子形成的固体化合物与盐类似,有腐蚀性。 $\text{N}_2\text{F}_3^+\text{SbF}_6^-$ 不与 ClF_3 作用,但在 120°C 时可与氟产生缓慢的反应。

(4) 叠氮氟化物 (N_3F)^[42, 80, 90, 91]

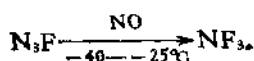
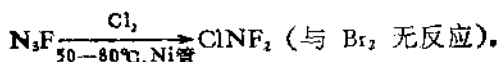
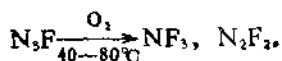
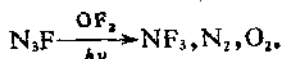
(a) 制法。叠氮氟化物是 1942 年由氟与经氮气稀释的叠氮化氢反应制得的



(b) 物理性质。叠氮氟化物是一种浅绿黄色的气体,沸点 -82°C , 熔点 -154°C 。其结构尚不清楚。

(c) 化学性质及反应活性。叠氮氟化物易分解,在液态时激烈振动或光照射下就发生爆炸。气体在室温下慢慢分解为 N_2 和 N_3F_2 。在分解过程中有 $\cdot\text{NF}$ 自由基生成。在 75°C 时 N_3F 在镍丝上分解成 *trans*- N_2F_2 。

N_3F 在不同条件下可分别与 $\text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{OF}_2, \text{NO}$ 和 CO 等反应,得到不同的反应产物,例如





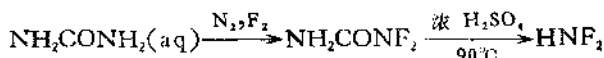
由于 N_3F 容易分解,故该类反应都需在低温、加压下进行,而且需要安全防护措施。

1.3.4 氟胺和氟卤胺化合物^[62,90,81]

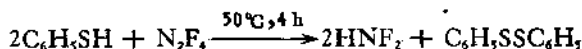
氨中的氢被氟逐步取代,可以生成 H_2NF , HNF_2 和 NF_3 。其中氢还可被另一卤素取代得到 ClNF_2 , Cl_2NF , BrNF_2 , Br_2NF , IN_2F 和 I_2NF 。但是,所生成的卤氮化合物随着卤素原子量的增大其稳定性迅速降低,因此,碘的衍生物 IN_2F , I_2NF 和溴的衍生物 Br_2NF 尚未制得。

(1) 二氟胺 (HNF_2)^[92,93]

(a) 制法。常用以制备二氟胺的方法是将 N_2 与 F_2 (2:1) 的混合物通过 $1.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 尿素水溶液氟化,得到 N,N -二氟尿素,然后加入浓硫酸并加热至 90°C , N,N -二氟尿素发生水解生成二氟胺,其反应为



此外,用水蒸气饱和 NF_3 和单质砷在 $250-300^\circ\text{C}$ 下反应可得到少量 HNF_2 。将 N_2F_2 与二丁基硫醇或 AsH_3 反应亦可得到 HNF_2 。前者的产率为 30—40%,后者的产率约 52%。用硫酚与 N_2F_4 反应制得的 HNF_2 产率高达 74%,反应如下:



此反应的特点是硫酚可以再生而重复使用。

(b) 结构和物理性质。二氟胺在常温下是无色气体,熔点 -116°C ,沸点 -23.6°C ,较高的沸点表明它在液态时有一定程度的氢键形成。二氟胺的结构特征和物理性质见表 18.19 及表 18.20。

(c) 化学性质与反应活性。二氟胺在常温下是无色气体,低温下凝聚为固态,在固体将其熔化时可能产生爆炸,但在液态时处理它是没有危险的。在 71°C 温度下可保存于 Pyrex 玻璃容器中 25 h 而不与容器作用。二氟胺对金属极不稳定,但在金和 Teflon

表 18.19 HNF₂ 的结构特征

	微波法测定	电子衍射法测定
$d_{\text{H-N}}(\text{pm})$	102.6 ± 0.2	108 ± 0.1
$d_{\text{N-F}}(\text{pm})$	140 ± 0.2	136.7 ± 0.4
$\angle \text{FNF}$	$102.9 \pm 0.02^\circ$	$104.3 \pm 0.7^\circ$
$\angle \text{HNF}$	$99.8 \pm 0.02^\circ$	$103.5 \pm 2.7^\circ$
偶极矩 (C · m)	$(6.44 \pm 0.07) \times 10^{-30}$	

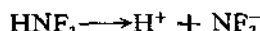
表 18.20 HNF₂ 的物理性质

分子量	53.02
熔点(°C)	-116 ± 3
沸点(°C)	-23.6
临界温度(°C)	130
临界压力(atm)	75
密度(g · cm ⁻³)	$d = 1.414 - 0.000202t$
蒸气压(Pa)	$\lg P = 1.298T^{-1} + 10.20(145 - 250\text{K})$
蒸发热(kJ · mol ⁻¹)	2.49×10^3
生成热(kJ · mol ⁻¹)	-67.4

中可稳定存在 4 h 以上^[94]。

二氟胺的反应类型有下面几种:

(i) 离子反应。在水或其它极性溶剂中 HNF₂ 按下式离解

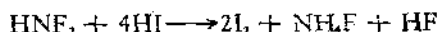


在反应中, HNF₂ 既可被还原,也可被氧化,如在汞阴极上被还原为 NH₃,而与 Fe³⁺ 离子作用时, HNF₂ 被氧化为 N₂F₄,即

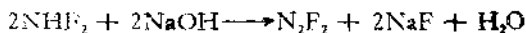


Fe³⁺ 氧化 HNF₂ 的速度随 pH 值的降低而减小,表明 NF₂⁻ 离子被氧化,而不是 HNF₂ 被氧化。

(ii) 氧化还原反应。在 0.75 mol · L⁻¹ HI 溶液中,二氟胺可定量地发生如下反应



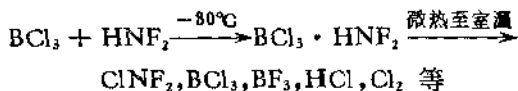
与碱作用得到 N₂F₂, N₂F₄ 和 N₂



(iii) 与 Lewis 酸碱反应. 二氟胺具有两性, 与 Lewis 酸或 Lewis 碱都能发生反应, 生成复杂的化合物. 且大都不稳定. 二氟胺衍生物碱性的相对强度有如下顺序:



红外光谱测定指出, 在二氟胺分子中氮原子上的孤对电子和 Lewis 酸之间发生加合作用, 生成 Lewis 酸的加合物, 当加热时, 有些加合物就分解成简单化合物. 如 $\text{BCl}_3 \cdot \text{HNF}_2$ 分解时, 生成下列产物



二氟胺与碱金属氟化物反应也生成加合物 $\text{MF} \cdot \text{HNF}_2$, 钾、铷氟化物的为 $\text{KF} \cdot \text{HNF}_2, \text{RbF} \cdot \text{HNF}_2$, 铯氟化物的有爆炸性. 二氟胺与醚也生成近似于 1:1 的加合物, 这些化合物在室温下都是完全离解的.^[95]

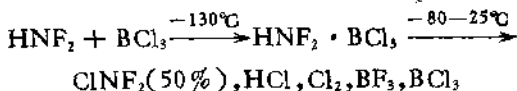
(2) 一氟胺 (H_2NF)^[62,85]

在电解 NH_4HF_2 时, 除得到主要产物 NF_3 外, 还有少量的 H_2NF 副产品.

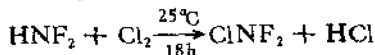
H_2NF 是无色气体, 极不稳定, 有还原性, 能将 Fehling 溶液中的铜离子还原为铜析出.

(3) 二氟氯胺 (ClNF_2)

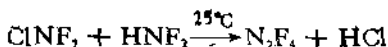
(a) 制法. HNF_2 和 BCl_3 在低温时生成配位化合物 $\text{BCl}_3 \cdot \text{HNF}_2$, 加热至 $-80-25^\circ\text{C}$ 时即分解生成 ClNF_2 , 如



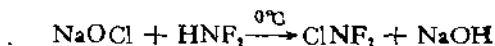
欲制备毫克量的 ClNF_2 可通过直接氯化得到^[96]



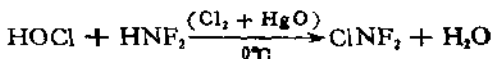
若按比例增大反应物的量, 则生成 N_2F_4 , 这是因为 ClNF_2 的浓度增加时, 它与 HNF_2 又发生反应生成了 N_2F_4 的缘故.



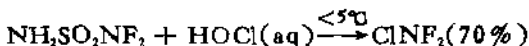
在 pH 为 6.0—6.5 时,次氯酸钠溶液(用氯饱和 5—10% NaOH 溶液制得)能与 HNF_2 反应得到 ClNF_2



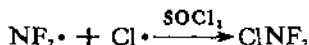
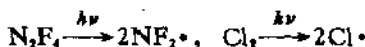
若溶液 pH 大于 12 时,生成的产物为 N_2F_4 , 若 pH 在 8—12 之间,则得到 N_2F_4 和 ClNF_2 的混合物。当用 HgO 代替 NaOH , 可得到 99% 的 ClNF_2 , 而不生成 N_2F_4 , 如



用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2$ 的水溶液经氟化可得到 $\text{NH}_4\text{SO}_2\text{NF}_2$, 将它与 HOCl 作用时能方便地制得 ClNF_2



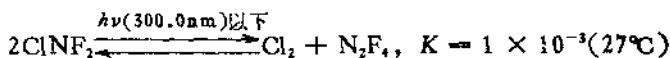
另一种简便安全的制法是用 N_2F_4 作原料, 加入少量 SOCl_2 或 Br_2 作催化剂, 在紫外光照射下氯化, 产率为 70%^[97]



(b) 结构和物理性质。二氟氯胺是无色气体, 沸点为 -67°C 。它的结构和 NF_3 的很相似, NF_2 基团的电负性估计为 3.3 或 3.7, 比氯的计算值 3.0—3.3 略高。因此, $\text{Cl}-\text{N}$ 键只有很弱的极性, 在反应中易发生断裂。

(c) 化学性质和反应活性。二氟氯胺的反应活性介于 HNF_2 与 NF_3 之间, 但与 HNF_2 和 NCl_3 的化学性质不同, 将纯粹的 ClNF_2 压缩或固化时不发生爆炸。

二氟氯胺的光化学分解作用是可逆的, 即

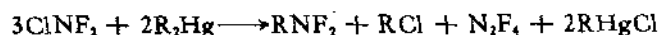
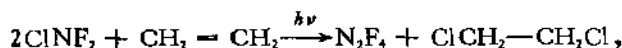
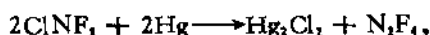


由计算得 ClNF_2 生成热 ΔH_f 为 $21\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在室温下, 纯粹的 ClNF_2 与 Pyrex 玻璃器皿、Kel-F、Teflon 接触是稳定的, 与汞接触不稳定。有氯存在时, ClNF_2 可贮存在加有 $3.52\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$

压力的 Monel 合金容器中。无氯存在时,在不锈钢、镍、Monel 合金容器中都会使其发生分解而生成 NF_3 。

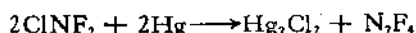
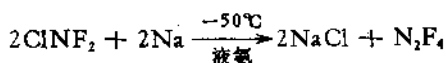
ClNF_2 可溶于许多溶剂中形成溶液,溶液有导电性,并随时间的增加而增大,表明 ClNF_2 与溶剂发生了作用,而且反应是不可逆的。

ClNF_2 与亲核试剂发生反应时,能生成 N_2F_4 和其他相应的产物



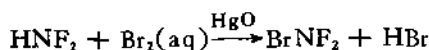
二氟氯胺不与稀碱和盐酸作用。但在 $\text{pH} = 7$ 或有杂质如 N_2F_4 , Cl_2 , NOCl , SiF_4 等存在下,能与水作用。在冷的乙醇溶液中 ClNF_2 与 NaOC_2H_5 反应很快,生成 N_2F_4 。

ClNF_2 的分析测定是用 HI 水溶液借 N_2F_4 的形成而进行测定的。在此情况下, N_2F_4 进一步的反应要比由 ClNF_2 生成 N_2F_4 慢得多。氯的分析即可按下述方法进行分解后测定



(4) 二氟溴胺 (BrNF_2)

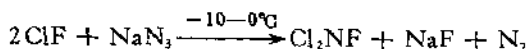
(a) 制法。用类似于制备 ClNF_2 的次溴酸盐法可以制备 BrNF_2 , 即



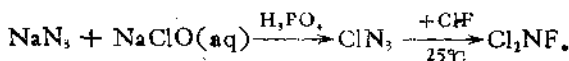
(b) 性质。 BrNF_2 的稳定性比 ClNF_2 的差, 液态时为无色, 沸点 -36°C 。加热分解为 Br_2 和 N_2F_4 。在玻璃器皿中比在金属容器中稳定。在 0°C 时与 CO , SO_2 不作用。在 CCl_4 中 AlBr_3 与 BrNF_2 作用生成 AlF_3 。

(5) 一氟二氯胺 (Cl_2NF)^[62, 98]

(a) 制法。一氟二氯胺是由下述反应合成的,即

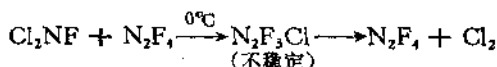
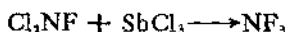


该反应首先是由 NaN_3 生成 ClN_3 , 而后再由 ClN_3 与 ClF 作用生成 Cl_2NF 。如用以下的分步反应也可制得 Cl_2NF



与此相反, $\text{ClF}-\text{N}_3\text{F}$ 反应生成的是 ClNF_2 。用 LiNH_2 , NaNH_2 , 尿素等与 ClF 作用也可得到少量的 Cl_2NF 。

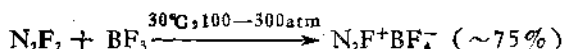
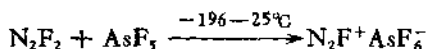
(b) 性质。 Cl_2NF 不稳定, 在液态时易爆炸。沸点在 $-10-0^\circ\text{C}$ 间。它与 ClNF_2 不同, 它在室温时较稳定。与碱和水反应比氯更活泼。与 SbF_3 , BF_3 等作用生成 NF_3 , 与 N_2F_4 反应则放出 Cl_2



1.3.5 含氟氮键的离子化合物^[62,80]

含 $\text{N}-\text{F}$ 键的离子化合物大都是不稳定的, 仅有少数几种稳定的盐是经研究过的, 如 N_2F^+ , N_2F_3^+ 和 NF_4^+ 。

N_2F_2 与 Lewis 酸 AsF_5 , BF_3 作用, 可生成氟氮离子形式的盐



在 150°C 时 $\text{N}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ 开始分解而不熔化。 $\text{N}_2\text{F}^+\text{BF}_4^-$ 在密闭条件下, 1 h 即分解 75%。 在无水氟化氢中 $\text{N}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ 溶解而不与溶剂起反应。与水、 AgClO_4 作用时生成 N_2O ; 与 O_2 , NO , HCl 作用时分解出 N_2 。

N_2F_4 与 AsF_5 , SbF_5 反应可生成稳定的加合物 $(\text{NF}_2)\text{SbF}_6$, $(\text{NF}_2)_2(\text{SbF}_6)_2$, 它们的熔点分别为 $118-120^\circ\text{C}$ 和 $72-74^\circ\text{C}$ 。 $(\text{NF}_2)_2(\text{SbF}_6)_2$ 易转变为 $(\text{NF}_2)\text{SbF}_6$, 而与还原剂作用时可得到 90% 的

trans-N₂F₂·(NF₂)SbF₃ 可以写成 N₂F₄·2SbF₃ 或 N₂F₃⁺Sb₂F₇⁻ 形式。N₂F₄ 与 AsF₃ 形成的化合物 N₂F₃⁺AsF₆⁻ 和 N₂F₃⁺As₂F₁₁⁻ 也是

已知的,据测定 N₂F₃⁺ 的结构为平面形: $\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]^+$.

N₂F₃⁺ 离子是十分活泼的,其固态化合物类似于盐,具有较强的腐蚀性。

NF₂⁺ 离子的化合物 NF₂⁺AsF₆⁻ 是用 NF₃, F₂ 和 AsF₃ 的混合物在-78℃压力为10³kPa 条件下,经放电合成得到的,它是一种白色固体,在 200℃时尚可稳定存在。用类似的方法也可合成 NF₂⁺SbF₆⁻ [93]。但是,合成 NF₂⁺BF₄⁻ 的条件却是十分苛刻的,因为 O₂, N₂, H₂O 和 HF 的存在都有碍它的生成。因此,合成它所用的原料 NF₃, F₂, BF₃ 都需预先经过纯化。NF₂⁺BF₄⁻ 在-196℃时为红棕色固体,在-100℃转变为白色粉末。

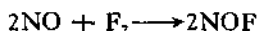
含 N—F 键的其它离子 NF₂⁺, NF₃⁺, NH₂F₂⁺, NCl₂F₂⁺ 和 NH₃F⁺ 等都是十分不稳定的,除 NF₂⁺ 外,还没有确实的证据说明它们的存在。

1.3.6 含氮氧键的氟化合物 [62,80,100—107]

在含氮氧键的氟化合物中,较重要的有 NOF, NO₂F, NONF₂, NF₃O 以及由它们所形成的离子型化合物。

(1) 氟化亚硝酸 (NOF)

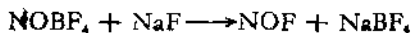
(a) 制法。氟化亚硝酸是在 Monel 反应器中由元素氟与 NO 反应制得的,其反应为

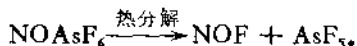


用 NOCl 和 AgF 反应,也可制得 NOF,即



用配合物 NOBF₄, NOAsF₆ 等与氟化物作用或将配合物直接进行热分解,也可制得 NOF。





(b) 结构和物理性质. NOF 的结构是不对称的.

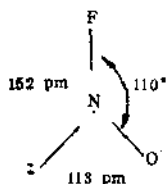


图 18.15 NOF 的结构

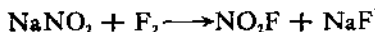
氟化亚硝酰是无色化合物, 熔点 -132.5°C , 沸点 -59.9°C , 偶极矩为 $6.04 \times 10^{-3} \text{ C} \cdot \text{m}$, 生成热 ΔH° 为 $-66.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 它的 N—F 键比正常的情况下长得多, 键能为 $230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(c) 化学性质和反应活性. 氟化亚硝酰是活性很大的氧化剂, 在加热时能与许多物质起作用. 在常温下也会缓慢地腐蚀金属. 与水作用呈现蓝色, 并很快生成 NO, HNO_2 和 HF. 与 NaOH 作用生成 NO, NaNO_2 , NaNO_3 和 NaF 等.

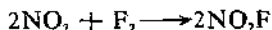
NOF 能与一些氟化物接受体发生加合反应, 生成配位化合物, 如 NOBF_4 , NOAsF_6 , NOSbF_6 , NOVF_6 和 NOMF_7 等 (M 可为 Mo, W, U). 它们大都具有较高的稳定性.

(2) 氟化硝酰 (NO_2F)

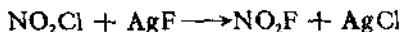
(a) 制法. 用无水 NaNO_2 在稍微加热的情况下与氟作用可以制得 NO_2F , 即



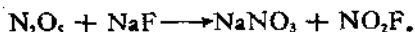
反应时温度不能太高, 以免产生其它反应. NO_2 在氟中燃烧时也生成 NO_2F , 并产生很高的温度



在铂管中将 AgF 加热到 240°C , 使 NO_2Cl 气体通过其中时, 可生成 NO_2F



如将 N_2O_5 冷凝在干燥的 NaF 上, 然后缓缓加热时, 也可生成 NO_2F .

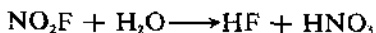


(b) 结构和物理性质. 氟化硝酰的结构如图 18.16 所示.

氟化硝酰是无色化合物, 有刺激性臭味. 熔点 -166°C , 沸点

-72.5°C ,偶极矩为 $1.6 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。N—F 具有正常的键长,键能为 $28.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔH_f 为 $-107.9 \pm 2.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(b) 化学性质和反应活性。氟化硝酰对大多数物质来说是活泼的氟化剂和氧化剂。它与水和 NaOH 的作用很完全,因此,可应用此反应分析测定 NO_2F 。



与金属作用时,可生成 N_2O_3 和氟氧化合物。

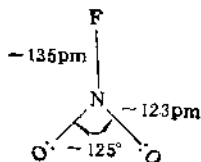
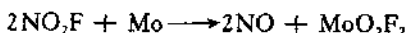
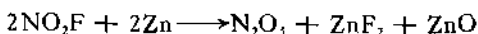


图 18.16 NO_2F 的结构

氟化硝酰和氟化亚硝酰相似,也能生成一系列的配位化合物如 NO_2BF_4 , NO_2AsF_6 , NO_2SbF_6 , NO_2PF_6 和 NO_2MF_7 (M为Mo, W, U)。所生成的含 NO_2^+ 的配合物的稳定性比含 NO^+ 的配合物稳定性要低些。

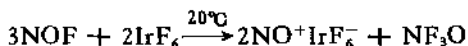
(3) 亚硝酰二氟胺 (NONF_2)

(a) 制法。亚硝酰二氟胺是用 10:1 的 NO 和 N_2F_4 混合物通过一个加热到 300°C 的毛细盘管而制得的气体产物。在液氮温度下凝集在冷阱中,变成深蓝色的固体,在室温下转变成蓝色液体。

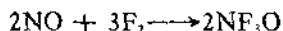
(b) 性质。亚硝酰二氟胺是一个对热不稳定的化合物,温度较高即分解为 NO 和 N_2F_4 ,并含有少量 N_2O 。 NONF_2 的生成热为 $85.4 \pm 5.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (在 298°C)。N—N 键的离解能计算值为 $42.3 \pm 5.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [104]。

(4) 三氟胺氧 (NF_3O) [108-111]

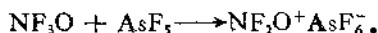
(a) 制法。将 NF_3 和 O_2 或 OF_2 的混合物在 -196°C 下进行放电合成,或在 25°C 时使 NOF 进行光化学氟化时都可得到 NF_3O 。用 MF_6 (M = Os, Ir, Pt) 与 NOF 反应也可制得,如



将 NO 在 F_2 中燃烧氟化,并让其骤冷时也能制得 NF_3O



(b) 性质。三氟胺氧分子近似于四面体构型。 NF_3O 的沸点为 -85°C ，熔点为 -160°C 。对许多无机和有机物来说，它是一个强氧化剂和氟化剂。纯的 NF_3O 能保存在玻璃和金属容器中。在 20°C 时，它不与汞反应，在镍及 Monel 容器中， 300°C 下仍稳定， 400°C 时才缓慢与石英器皿作用。在水和碱中缓慢水解。与 AsF_5 和 SbF_5 等强的 Lewis 酸作用时生成类似盐的化合物



(5) 含氮氧键的氟离子的化合物

含氮氧键的氟离子中最稳定的为 NO_2F_2^- 。用 CsF 同 NO_2F 在 25°C 时反应 4—7 天，或在 100°C 下反应得到一个含氮氧键的氟化物。由它的元素分析结果得知，其组成为 CsF 、 CsNO_3 和大约含 30% 摩尔数的 CsNO_2F_2 的混合物。

NO_2F_2^- 与 BF_4^- 、 CF_4 都同是等电子体， NO_2F_2^- 、 NOF_2^- 与 NF_3 也是等电子体，但后一类等电子体比 NO_2F_2^- 的稳定性差。含有少量的 NO_2F_2^- 和 NO_2F^- 的混合物可由 NO_2 和 NaF 在 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}$ 溶液中反应制得，或者用 NH_4F 与 H_2O 的饱和溶液在 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}$ 溶液中反应得到。

1.4 硼、碳、硅、磷、硫的氟化合物^[22,31,32,112-114]

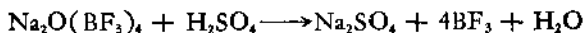
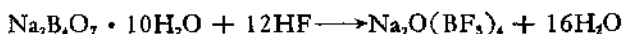
主族非金属氟化物中，稀有气体氟化合物、卤素氟化合物、氧和氮的氟化合物以及氟化氢等在氟化学领域里都会有专门介绍，本节主要对硼、碳、硅、磷、硫的氟化合物作一概述。这类氟化物在有机合成化学中都已进行过深入广泛的研究，致使它们各自发展成为重要的氟化学分支，如硼氟化学、碳氟化学和硫氟化学等，并都有了专著论述。因此，这里只对其在无机化学方面的通性及特点作一概述，而对它们在有机反应、聚合物生成等部分则从略。

1.4.1 硼的氟化合物^[31,115-121]

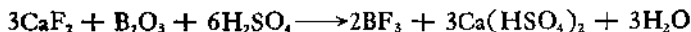
硼的氟化合物重要的是三氟化硼及其衍生物，它们的分子结构特点以及在催化反应中的作用，是这类化合物引起人们注意的原因。

三氟化硼的制法很多，重要的有如下几种。

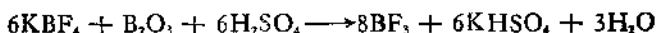
(1) 硼砂与氢氟酸作用，后加浓硫酸热分解



(2) 氧化硼与萤石、浓硫酸作用，此法中氧化硼需要过量 50%，产率为 65%。

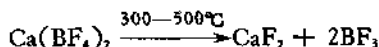
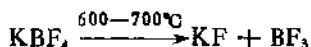


(3) 氟硼酸盐、氧化硼与浓硫酸作用



此法产率高达 80—82%，是实验室的简便制法。

(4) 氟硼酸盐的热分解

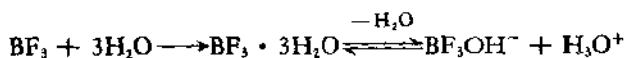


在常温下三氟化硼为无色气体，有强的刺激性臭味，在潮湿空气中由于水解而发烟。熔点为 -127.1°C ，沸点为 -101°C ，临界温度为 -12.25°C ，临界压力为 49.2atm。三氟化硼分子和其他卤化硼分子一样为一平面结构，硼原子位于等边三角形的中心，氟占据三角形的顶点。F—B—F 的键角为 $120 \pm 3^\circ$ ，B—F 的键距为 130pm，F—F 的键距为 225pm^[121]。

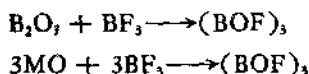
三氟化硼是强的电子接受体。因为硼原子的价轨道中仅有 6 个电子，它有一种强烈地接受一对电子的倾向，所以可与氟、氧、氮、磷、硫和碳等电子给予体形成配位化合物。BF₃ 接受 F⁻ 后生成 BF₄⁻ 离子，而该离子具有正四面体结构，B—F 键距由 130pm 增加到 143pm。该离子具有强的极性，由此可衍生出一系列

的氟硼酸盐。

三氟化硼可溶于水、硫酸、氯仿、四氯化碳及许多有机溶剂中。在 0℃ 及 1×10^4 kPa 时, 1g 水溶解 3.220g BF_3 。溶解时与水发生下列反应^[11, 12]

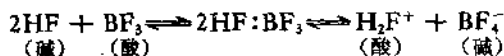
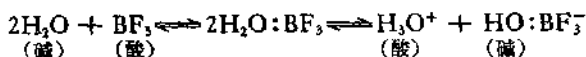


三氟化硼在高温时被碱金属和碱土金属还原。在室温下不与汞、铬作用, 红热时也不与镁、铁反应。与氧化物作用时生成能够升华的结晶粉末状的氟氧化硼



在 450—500℃ 时, 三氟化硼侵蚀玻璃, 生成四氟化硅和氟氧化硼。

三氟化硼是有机烷基化、聚合、缩合、异构化反应的活泼催化剂之一。催化作用与三氟化硼具有强的亲电子性质和强的 Lewis 酸性有关, 致使它易于同有机化合物形成不稳定的中间分子化合物, 而使化合物在电离和溶剂化时, 增加了介质的酸性, 并催化该反应。在反应中有水、氟化氢、硫酸、磷酸与氟化硼一起时, 溶剂化质子更易生成, 使体系的酸度增加, 催化活性更大而有利于反应进行。



氟硼酸可在氢氟酸溶液中加入硼酸而制得。在水溶液中氟硼酸易发生水解, 生成羟基氟硼酸。不含羟基的氟硼酸是用 2:1 摩尔比的硫酸处理氟硼酸钡制得的。无水氟硼酸是不存在的, 只能得到大约 45% 的氟硼酸溶液。氟硼酸是一种强酸, 其强度与盐酸相当。氟硼酸能生成一系列的盐类, 盐的性质与高氯酸盐类相似。其重金属盐在水中溶解度大, 锂、钠、铵盐易溶于水, 而钾、铷、铯盐溶解度很小, 这一性质可用于钾、铷、铯盐的分析与分离上。

金属氟硼酸盐在加热时都易发生分解,生成三氟化硼和相应的氟化物,据此,在实验室常利用此反应来发生少量的 BF_3 气体。氟硼酸盐的溶解度和分解温度见表18.21。^[31,115]

表 18.21 氟硼酸盐的溶解度和分解温度

盐	分解温度(°C)	溶解度(g/100gH ₂ O) (20°C)
$\text{NH}_4(\text{BF}_4)$	230 升华, 487±3 分解	20.3(23°C)
$\text{Li}(\text{BF}_4)$	210—320	易溶
$\text{Na}(\text{BF}_4)$	384	易溶
$\text{K}(\text{BF}_4)$	530	0.448
$\text{Rb}(\text{BF}_4)$	590	0.55
$\text{Cs}(\text{BF}_4)$	550	0.92
$\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$	50	溶
$\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$	175	易溶
$\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$	300	溶
$\text{Ag}(\text{BF}_4)$	200	易溶
$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 脱水,	溶
$\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	真空, 室温脱水, 70 分解,	易溶
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	真空, 室温脱水, 40 分解,	易溶
$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	加热 分解,	溶
$\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	70—80 脱水,	易溶
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	加热 分解,	易溶

1.4.2 碳的氟化合物^[21,32,114,123]

碳和氟作用时能生成氟碳化合物,除简单的氟碳化合物外,还有一系列类似于碳氢化合物结构的衍生物。氟碳化合物与碳氢化合物相比较,有不易氧化、不燃烧、耐化学试剂的作用等特性。这种特殊的稳定性,是由于氟碳化合物中氟原子紧密地围绕碳原子使其形成保护层。从热力学观点上看这是十分稳定的,如表18.22 所示,氟碳键比碳氢键的键能大,也较其他卤碳键的键能大。

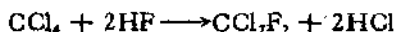
氟碳化合物比相应结构的有机碳氢化合物稳定。可以预料,不仅大部分相应结构的有机碳氢化合物能在氟碳化合物系列中出现,而且许多有机碳氢化合物中不易得到的化合物在氟碳系列中

表 18.22 卤素和碳氢结合的键能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	F	Cl	Br	I	H	C	X—C 键长 (pm)
F	265.7	361.5			617.1	447.7	64
Cl	361.5	241.8	220.5	213.4	429.7	278.2	99
Br		220.5	192.9	179.5	365.3	225.9	144
I		213.4	179.5	151.5	298.7	190.4	133
H	617.1	429.7	365.2	298.7	433.9	365.3	30
C	447.7	278.2	225.9	190.4	365.3	245.2	77

可呈现出稳定的形式。应用元素氟、氟化卤、高氧化态氟化合物和电解氟化等方法对有机物进行氟化,可制得一系列具有相同骨架的全氟碳化合物,它们形成了一门新的有机化学——有机氟化学。

氟碳化合物按其稳定性来说可以分成两类,即惰性化合物和活性化合物。氟里昂以及高聚氟化物、全氟烷基基、全氟烷基叔胺类属于惰性的,它们的C—F键有较大的稳定性,因此它们对酸、碱、强氧化剂都有很高的抗蚀性能,在有机溶剂中的溶解度小,并具有高的介电常数,是化工和电气上的优良材料。脂肪族氯氟烃类化合物是重要的冷冻剂,它们的热力学性质已经详细地研究过。氟里昂是此类氯氟烃类的总称,它们可作为溶剂、冷冻剂、灭火剂及塑料的中间体。二氯二氟甲烷(氟里昂-12)是将 CCl_4 在催化剂 SbCl_5 存在下用无水氟化氢进行液相氟化反应制得的。在无催化剂和 450°C 时,则按照下式用气相合成法制备



氟里昂常使用一种数字命名方法命名^[31,32],一般含有三位数字,从右至左,第一位数代表化合物中氟原子的数目,第二位代表氢原子数加一,第三位代表碳原子数减一。这里应指出的是在甲烷系统中,第三位若是0,在化合物中可以不表示出来。例如,氟里昂-12实际上应写为 $\text{F}-012(\text{CCl}_2\text{F}_2)$,为方便起见写成F-12。同

样氟里昂-11, 应写成 F-011 (CCl_2F), 因为此方法是按照氟氯的饱和碳氢化合物制定的, 因此要加上氯来满足碳原子的氧化数为 4 的原则。例如分子式为 CHF_2Cl 的化合物表为 F-022, 即

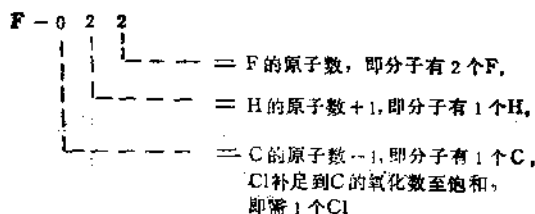
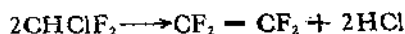


表 18.23 常用氟里昂的分子式和物理性质^[11, 12]

氟里昂	化学式	凝固点 (°C)	沸点 (°C)	临界温度 (°C)	临界压力 (atm)	临界密度 (g/cm ³)
F-11	CCl_2F	-111	23.8	198	43.2	0.554
F-12	CCl_2F_2	-158	-29.8	112	40.1	0.558
F-13	CClF_3	-181	-81.5	28.8	38.1	0.581
F-21	CHCl_2F	-135	8.9	178.5	51	0.522
F-22	CHClF_2	-160	-40.8	96	48.7	0.525
F-112	$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$	26	92.8	278	34	0.55
F-113	$\text{CClF}_2-\text{CCl}_2\text{F}$	-35	47.6	214	33.7	0.576
F-114	$\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$	-94	3.6	145.7	32.1	0.582
F-115	$\text{CF}_3-\text{CClF}_2$	-106	-38.0			
F-124	$\text{CClF}_2-\text{CHF}_2$	-117	-10.2	126.7	36.7	
F-C316	CF_3-CFCI	-24	59.9	220	27	0.57
F-C317	CF_3-CFCI	-40.8	25			
	CF_3-CFCI					
	CF_3-CF_2					

全氟乙烯是氟碳烯类化合物中研究最广泛的一种, 将 CHClF_2 或 CBrF_3 通过一个加热到红热以上温度的反应器时, 反应将按以下方程式进行^[124]



用金属将 $\text{CF}_2\text{X}-\text{CF}_2\text{X}$ 脱卤的反应来制备烯类化合物是在实

实验室中常用的方法。温度在 100°C 以上时, 这个反应很易进行并且产率也很高。

在加压下全氟乙烯容易产生聚合。经纯化而没有氧的气体是相当稳定的, 微量的氧、碱、过氧化物和胺的氧化物是聚合的催化剂, 而胺类、硫醇类化合物是有效的阻化剂。聚合物称为特氟隆 (Teflon), 具有很高的分子量, 保持有氟碳化合物特有的惰性, 不能溶解在通常的溶剂中。特氟隆不能熔融, 加热到较高的温度时就分解。除特氟隆外, 三氟氯乙烯也可聚合, 称为聚三氟氯乙烯 (Kel-F), Teflon 和 Kel-F 通称氟塑料。氟塑料对化学试剂具有很高的抗腐蚀性, 能经受 $-80-200^{\circ}\text{C}$ 的温度, 特别是 Teflon, 经受的温度上限达 300°C , 有高的绝缘性和低的介电损耗, 不吸水, 表面张力小, 对物质粘附性小。这些特点使氟塑料在电气、电子、化学工业上具有广泛的用途。

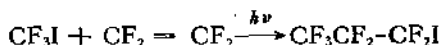
氟与细粉状的碳作用, 可以形成 CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 等氟碳化合物^[123-126]。在氟化氢存在时, 氟与石墨作用可形成 $(\text{CF})_x$, $(\text{C}_2\text{F})_x$ 等形式的聚合物。在电解产生氟时, 阳极上生成的 $(\text{CF})_x$, $(\text{C}_2\text{F})_x$ 聚合物是引起电解槽电流效率降低的原因之一。由石墨与氟作用得到的氟碳化合物具有高的结晶性, 为了区别它和用聚合方法合成的高分子氟碳化合物, 把它称为氟化石墨。

氟化石墨表面能很小, 对酸碱稳定, 对热稳定性高。是优良的固体润滑剂和高能氟锂电池的活性原料。极稳定的化合物 C_6F_6 也是石墨与氟和氟化氢混合物反应的产物, 其固体物不为酸碱分解, 耐温。但强热能使其突然燃烧。由 X 射线结构分析可知, 氟位于碳原子平面之间。

碳氧的氟化物主要有 COF_2 (碳酰氟) 和 CF_3OF (次氟酸三氟甲基)。碳酰氟可由 CO 和 AgF_2 反应制得, 是制备 CF_3OF 的中间产物^[127]。 CF_3OF 是气体, 其臭味似 F_2 或 OF_2 , 液态时呈淡黄色。沸点 -95°C , 在 450°C 以下稳定, 是一个强的氧化剂。

三氟甲基 (CF_3-) 具有卤素原子的性质, 电负性很高, 许多金属或类金属的化合物已制得, 如 $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$, CF_3HgCl , $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$ 等。

它与强的 Lewis 酸作用时又可生成 CF_3^+ 形式的盐, 如 CF_3SF_5 , CF_3NO , CF_3NO_2 , $(\text{CF}_3)_2\text{S}_2$ 和 CF_3I 等. 气态的 CF_3I 是制备其它三氟甲基化合物的重要中间体, 在高温或紫外光激发时会产生碘原子和三氟甲基 CF_3 , 通过它可以发生许多反应. 如对不饱和分子的加成反应



生成的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{I}$ 又可产生新的碳氟基团和碘原子, 而碳氟基团和碘原子在反应中总是加成在一个双键的两端. 应用此方法可以制取具有一定分子量的含氟化合物^[130, 131].

1.4.3 硅、磷、硫的氟化合物^[31, 32, 123]

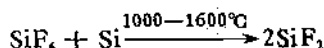
第三周期的硅、磷、硫都可生成二元氟化物、三元氟氧化物和它们的含氟酸及其盐类.

表 18.24 硅、磷、硫的二元氟化物、氟氧化物及含氟酸

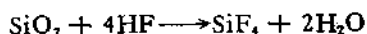
	二元氟化物	氟氧化物	含氟酸
Si	$\text{SiF}_4, \text{SiF}_2$	Si_2OF_6	H_2SiF_6
P	PF_5, PF_3	POF_3	$\text{H}_3\text{PO}_3\text{F}, \text{HPO}_3\text{F}, \text{HPF}_6$
S	$\text{SF}_6, \text{S}_2\text{F}_{10}, \text{SF}_4, \text{S}_2\text{F}_2$	$\text{SO}_2\text{F}_2, \text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2, \text{SOF}_2$	HSO_3F

(1) 硅的氟化物^[31, 32, 123]

硅与氟的二元氟化物主要以 SiF_4 形式存在. 在高温下用硅还原 SiF_4 时可生成 SiF_2 , 为淡黄色固体, 在空气中即发烟水解



四氟化硅可由二氧化硅与氟化氢作用产生. 通常氟化氢侵蚀玻璃所产生的气体即是 SiF_4 . 这是检验氟或二氧化硅的重要方法.



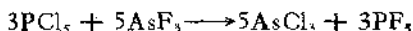
四氟化硅熔点 -90°C , 在 -95.1°C 发生升华. SiF_4 分子具有

正四面体结构, Si—F 键距为 $154\text{pm}^{[132]}$ 。SiF₄ 的氧化还原性稳定, 与 SiCl₄ 能生成 SiClF₃, SiCl₂F₂ 和 SiCl₃F。与水作用生成氟硅酸和二氧化硅。与无水氟化氢不起作用, 因为在氟化氢中质子与氟结合很牢固, 不发生加合作用。SiF₄ 可被碱吸收, 与氟化物可发生加合, 生成氟硅酸盐。

硅的氟氧化物有 Si₂O₂F₆, 它是由六氯二氧硅烷与三氟化锑之间产生的氟和氯的交换反应生成的。Si₂O₂F₆ 的熔点为 -48.7°C , 沸点为 -23.3°C 。和 SiF₄ 一样, 易水解生成氟硅酸和二氧化硅, 但对金属无反应^[131]。

(2) 磷的氟化物^[31, 32, 112, 113, 123]

磷与氟的二元化合物有 PF₃ 和 PF₅ 两种。PF₃ 是无色、强烈发烟的气体。可以由 PCl₃ 与 AsF₃ 的氟化作用产生



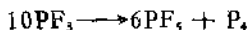
PF₅ 的熔点为 -93.8°C , 沸点 -84.6°C 。具有三角双锥形结构, P—F 键距为 $156 \pm 2\text{pm}$ 。

PF₃ 在 250°C 也不侵蚀玻璃, 但有微量水时即形成 PO₂F₃ 和 HF, 后者对玻璃发生侵蚀再产生水, 促使 PF₃ 不断地与水反应, 而导致对玻璃的腐蚀作用循环地进行。PF₃ 与水作用时能发生水解直至最后生成磷酸。PF₃ 作为一个 Lewis 酸, 能与含有氮、氧原子的碱发生加成作用生成多种化合物。

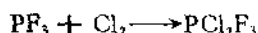
PF₃ 是无色不发烟的气体, 反应活性比 PF₅ 低, 它可由 PCl₃ 与 AsF₃, SbF₃, PbF₃ 等氟化剂氟化制得。常温时与水不起作用, 可以用氢氧化钾、硫酸来进行干燥脱水。

PF₃ 熔点为 -151°C , 沸点为 -101°C 。为三角锥形结构, P—F 键距为 $152 \pm 4\text{pm}$, F—F 距离为 $259 \pm 3\text{pm}$, $\angle\text{FPF}$ 为 $104 \pm 4^{\circ}$ 。

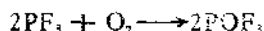
PF₃ 被碱溶液吸收可生成氟化亚磷酸, 与干燥的氨可形成固体加成物。含水氧化剂如铬酸、溴、高锰酸钾等能迅速使 PF₃ 氧化。PF₃ 在红热时会侵蚀玻璃, 生成 SiF₄ 与 P。这是由于高温时 PF₃ 发生歧化反应的结果。有微量水存在时, 反应进行得更快



卤素易加成到 PF_3 中形成多卤化物。



磷的氟氧化物有 POF_3 。由磷酸酐与固体氟化物共热或使氧加成到 PF_3 中生成



POF_3 是一种稳定的无色气体，在空气中稍微发烟。熔点 -39.6°C ，沸点 -39.4°C 。它具有四面体结构， $\text{P}-\text{O}$ 键距为 $156-157\text{pm}$ ， $\text{P}-\text{F}$ 键距为 $150-152\text{pm}$ 。在水中发生水解，它被碱溶液吸收而形成氟磷酸盐 PO_2F_2^- 和 PO_3F_2^- 。

(3) 硫的氟化物

硫与氟可形成一系列二元化合物，如 S_2F_2 ， SF_2 ， SF_4 ， SF_6 和 S_2F_{10} 。其中 SF_2 是最近才被确定下来的，其余几种化合物都已有过较多的研究^[134,135]。它们的性质见表 18.25^[123,134]。

表 18.25 二元氟硫化合物的性质

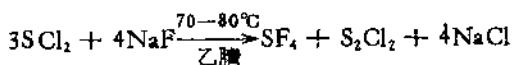
	S_2F_2	SF_4	S_2F_{10}	SF_6
分子量	102.12	138.06	254.12	146.06
熔点($^\circ\text{C}$)	-165(混合)	-121.3 $\pm$ 0.3	-52.7	-50.8 $\pm$ 0.2
沸点($^\circ\text{C}$)	-10.6(混合)	-40.4	26.7	-63.7(升华)
键距	$\text{S}-\text{SF}_2$			
(pm)	$\text{S}-\text{F}$:159.8 $\text{S}-\text{S}$:186.0 $\text{F}-\text{S}=\text{S}-\text{F}$ $\text{S}-\text{F}$:155-165 $\text{S}-\text{S}$:185-205	$\text{S}-\text{F}$:154.5	$\text{S}-\text{F}$:156 $\text{S}-\text{S}$:221	$\text{S}-\text{F}$:156.4

将氟通过盛有单质硫的铜管反应时，可生成无色的气体 SF_6 ，该反应是自发进行的，且放出大量的热。 SF_6 是十分稳定的物质，在红热温度以下时它不侵蚀玻璃，也不分解，不与氧、氢、氮和其他物质作用。产生这种高惰性的原因是由于硫的 sp^3d^2 杂化轨道与六个氟原子键合形成对称性高的正八面体，周围的氟原子保护着中央的硫，使它不能与四周的电子给予体作用。 SF_6 的介电常数

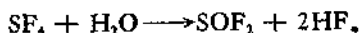
为 1.00267。因为它有高的化学惰性、高的分子量和偶极矩为零等特性,所以 SF_6 成为高压电气装置的优良气体绝缘介质。

S_2F_{10} 可认为是 SF_6 的同系物。它由两个 SF_5 基通过硫原子连结在一起。围绕每个硫原子所形成的扭转八面体间由于空间的排斥作用, $\text{S}-\text{S}$ 键距会产生伸长, 导致 S_2F_{10} 分子不稳定性增加, 故 S_2F_{10} 比 SF_6 反应性要大, 在高温下能与许多金属作用, 可以侵蚀玻璃。

SF_4 可由氟直接氟化硫和二硫化碳制备, 但反应得到的混合物难于分离。用 NaF 和 SCl_2 在乙腈中反应可以得到较高的产率

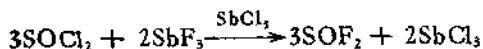


SF_4 分子由硫原子的 sp^3d 轨道产生杂化, 与四个氟原子键合, 剩余的轨道保持非共有电子对, 这个结构使 SF_4 的性质与 SF_6 不同而具有很大的活性和毒性。它能与许多无机和有机化合物作用, 有 SO_2 的刺激性气味, 遇水发烟并分解生成 SOF_2 和 HF

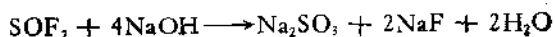


用硫与无水氟化银作用时, 可产生一种气体, 分子量测定结果证明生成了 S_2F_2 。放置于玻璃器皿内很快生成硫。 S_2F_2 的存在现在已被确定下来, 并测出有两种异构体 $\text{S}=\text{SF}_2$ 和 $\text{FS}-\text{SF}$ 。其熔点为 -165°C , 沸点为 -10.5°C 。它可与强氧化剂如过氧化氢等作用。在 100°C 以下不与铝、硅、锌、钾等还原剂反应。

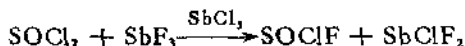
硫的氟氧化物有 SOF_2 , SO_2F_2 和 $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ 。氟化亚硫酸 SOF_2 是用 SbCl_3 作催化剂, 用氟化物如 SbF_3 等氟化 SOCl_2 制得



SOF_2 性质较稳定, 熔点 -129.5°C , 沸点 -43.8°C , 它在水中慢慢水解, 在 400°C 以下不腐蚀玻璃。稀碱溶液很快地和它发生作用, 即

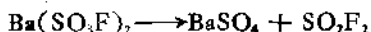


在用 SOCl_2 经氟化制备 SOF_2 时,还会有部分其他氟化物如氟氯亚硫酸酐等生成

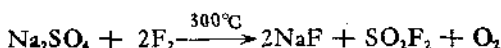


氟氯亚硫酸酐熔点 -139.5°C ,沸点 12.2°C 。性质不稳定,有人认为是 1:1 的 SOF_2 和 SOCl_2 的混合物。

氟化硫酸酐 SO_2F_2 是由碱土金属的氟磺酸盐热分解时得到的^[136]

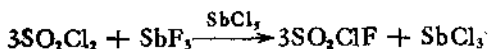


用氟或氟化物分别与硫酸盐、亚硫酸盐或硫代硫酸盐作用也可制取 SO_2F_2



SO_2F_2 的稳定性高,熔点 -135.82°C ,沸点 -55.38°C 。且与水不作用,但可以缓慢地被 NaOH 和石灰水溶液吸收,生成氟化物、氟磺酸盐,最后转变为硫酸盐。在 600°C SO_2F_2 才侵蚀玻璃,与非金属作用困难, SO_2F_2 表现极不活泼。

SO_2Cl_2 在 300°C , 6atm 压力下与 SbF_3 作用可得到氟氯硫酸酐 SO_2ClF 。



SO_2ClF 的熔点为 -124.7°C ,沸点为 7.1°C ^[123]。

焦硫酸酐 $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ 是用金属氟化物的非水溶液在高温高压下与 SO_3 作用,首先生成氟磺酸盐,然后加热分解为 $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ 。用 Cl , SbF_3 氟化 SO_3 能够产生 SO_2ClF ,产物经回流后,可蒸馏分出 $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ 。

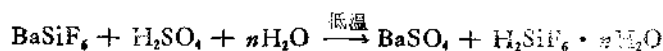
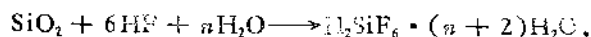
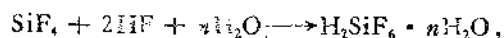
焦硫酸酐是有用的溶剂,熔点 -48°C ,沸点为 50.8°C ^[130,131]。

1.4.4 硅、磷、硫的含氟酸及其盐^[31,32]

硅、磷、硫都能形成有特殊化学性质的含氟酸。氟硅酸是一种配合物,不能以无水状态存在,只能存在于水溶液或形成盐。氟磷酸有三种形式,其中两种可形成无水状态,另一种仅能以配合物形式存在于水中,它们彼此可相互转变。氟磺酸可以无水状态存在,具有强的酸性,能形成盐,是重要的合成反应原料。

(1) 氟硅酸及其盐

生成六氟硅酸的重要反应有



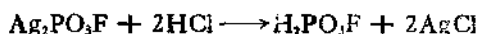
在无水条件下, HF 与 SiF_4 即使在一 30°C 的低温也不能化合。若浓缩氟硅酸溶液到一定程度时即发生分解。氟硅酸盐与浓硫酸作用, 也使氟硅酸发生分解。

氟硅酸常以水溶液形式存在, 减压蒸馏可得到浓度为 40—45% 的氟硅酸, 浓度超过 60.92% 时, 六氟硅酸即与水一同挥发。三元体系 $\text{HF}-\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ 的恒沸液组成为 10% HF, 36% H_2SiF_6 , 54% H_2O 。它在 $1 \times 10^5 \text{ kPa}$ 时的沸点为 116.1°C ^[27, 118]。

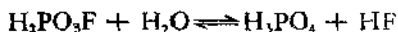
氟硅酸是中强酸, 它可与氧化物、氢氧化物、碳酸盐作用生成氟硅酸盐。过量的碱可促使氟硅酸完全水解。一般来说, 氟硅酸盐与高氯酸盐的溶解度相似, 但碱金属(锂除外)的氟硅酸盐与其高氯酸盐不同, 其溶解度较小。当氟硅酸盐在无水状态加热时, 即失去四氟化硅生成相应的氟化物。氟硅酸盐用于杀虫剂、玻璃、搪瓷、钢铁、炼铝和硅酸盐工业上。氟硅酸钠是重要的工业原料。

(2) 氟磷酸及其盐

一氟磷酸是 POF_3 与水接触时的水解产物。将五氧化二磷溶于 40% 的氢氟酸中也得到一氟磷酸。纯的一氟磷酸由银盐 $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ 溶液与化学计量的盐酸作用制得

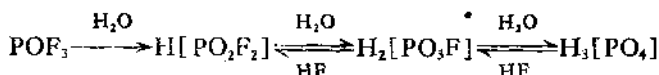


一氟磷酸在水中可慢慢地水解转变成磷酸



当浓的正磷酸与 40% 氢氟酸作用时, 仅形成一氟磷酸。如果用无水氟化氢时, 则得到不同的结果。在摩尔比为 1:1 的无水反应体系中, 大部分的磷酸转变为一氟磷酸, 然后一氟磷酸与未反应的氟化氢进行新的平衡反应而部分地形成二氟磷酸。因此, POF_3 的

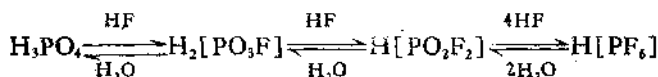
水解反应可用下式表示^[139]



要制得无水的一氟磷酸可用过量的无水偏磷酸与无水氯化氢作用得到,过量的偏磷酸不溶于一氟磷酸中,而且可以阻止二氟磷酸的生成。用五氧化二磷与 69% 的氢氟酸作用也可制得无水一氟磷酸,但是,如果氟化氢浓度更高,则二氟磷酸量增加。

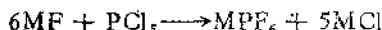
一氟磷酸是一种油状液体,具有较大的热稳定性。无臭,在无水时不腐蚀玻璃。碱金属偏磷酸盐与氟化物混熔时,可生成一氟磷酸盐。其盐的性质在很大程度上与相应的硫酸盐相似。碱金属二氟磷酸盐在水中有较大的溶解度,并有较大的水解倾向,因而在制备上较困难^[140]。

正磷酸与无水氟化氢作用时,有下列平衡



因此,在足够量的 HF 存在时,磷酸可完全被氟化得到六氟磷酸 HPF_6 。用 POF_3 和 PF_5 与 HF 作用也可生成六氟磷酸。但这些方法都不能得到纯的六氟磷酸,因为它能与其他酸建立平衡。六氟磷酸的六水合物 $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 已被分离出来,可形成坚硬粗糙的结晶。六氟磷酸熔点约 31.5°C ,很易潮解^[141]。

用铵或碱金属氟化物与五氯化磷反应,可生成六氟磷酸盐



将此反应产物溶于水,再与硝酸灵试剂反应一同沉淀下来,能使六氟磷酸盐分离,然后将沉淀转变为六氟磷酸铵^[142]。六氟磷酸盐与相应的高氯酸盐的溶解度有着相似的规律性,碱金属盐类的水溶液呈中性,在中性和碱性介质中稳定,在无机酸介质中加热时即发生水解。干燥的碱金属盐在高温加热时即按下式分解

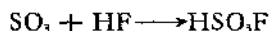


(3) 氟磺酸及其盐^[31,136,143]

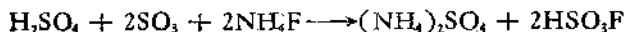
当硫酸分子中只有一个羟基被氟取代时即生成一氟磺酸

HSO_3F , 第二个羟基被取代后就生成中性的 SO_2F_2 分子。

用三氧化硫与无水氟化氢作用时, 就可生成氟磺酸



氟化铵溶于冰水冷却的发烟硫酸中, 然后将混合物加热蒸馏时, 能够得到氟磺酸



碱金属氟磺酸盐与浓硫酸共热, 收集其馏出液也可得到氟磺酸。

氟磺酸为刺激性液体, 在潮湿空气中发烟。沸点 163.0°C ($1 \times 10^5 \text{ kPa}$), 密度 1.740 (18.1°C)。是一种很强的无机酸。

氟磺酸盐可由三氧化硫与氟化铵或碱金属氟化物等作用生成。在水溶液中非常稳定。以氯磺酸和碱金属或铵的氟化物在冷却到 -15°C 时作用, 也可得到相应的氟磺酸盐。该盐可用重结晶方法精制。在水溶液中不能分离出碱土金属的氟磺酸盐, 它们都易溶于水。可通过无水氟化物与按化学计量的氟磺酸加热来制备。碱土金属氟磺酸盐在干燥状态下加热到 450°C 以上时分解生成 $\text{SO}_2\text{F}_2^{[144]}$



氟磺酸盐可形成一系列配位化合物, 它是一种较强的 Lewis 酸, 该酸及其盐是许多有机合成反应的溶剂、反应剂或催化剂, 其活性较氯磺酸的活性更强。

1.5 主族元素氟化物通论^[1,31,32,123,145]

1.5.1 主族元素氟化物概述

主族元素原子的价电子组态是 ns^2np^{1-6} , 当其与另外的元素原子化合时, 可以失去其价电子而形成对应于该族的特征氧化态。但是, 随着原子的价电子数增多, 失去电子的趋势就逐渐困难。因此, 只有与电负性很大的元素相化合时, 才有可能形成对应于各族元素原子的最高特征氧化态。氟的电负性高, 电子亲合势大、阴离

子体积小,所以氟是生成这些元素最高氧化态化合物的理想元素。它甚至与电负性很大的氧、氮、氯、溴等也能化合,生成 OF_2 , NF_3 , ClF_3 和 BrF_3 。与惰性特别大的稀有气体也能生成稀有气体氟化物,如 XeF_2 , XeF_4 和 KrF_2 等。

氟化物的性质具有一般卤化物的规律性,但氟化物和氯化物性质之间常出现更大的突跃性,这是因为氟化物和氯化物之间的差别大于氯化物和溴化物以及溴化物和碘化物之间的差别,致使氟化物显示出许多特殊的性质。低氧化态卤化物都有较强的离子性,从氯到碘离子半径增大,化合物中离子间距增大,晶格能减小,使性质呈现有规律的变化。如碱金属和碱土金属的氯化物、溴化物和碘化物的溶解度都很大,并且有规律地增加,但氟化物的生成热和晶格能却很大,使相应的氟化物熔点、沸点都很高,在水中的溶解度很小,如表 18.27 所示。氟化物的高熔点和沸点,反映出它们在固态时的键型具有较高的离子特性^[1,31,32]。

卤素化合物的键型和它们的物理性质是密切相关联的。如锡的四卤化物的沸点从氟到碘分别为 704, 114, 203 和 346°C,表现出它们的键型有如下的转变: 即 SnF_4 有明显的离子键性质,沸点很高;而另外三种卤化锡具有共价键性质,沸点较低,而且从氯到碘随卤原子序数的增大其沸点增加。IV 到 VI 族元素的许多氟化物显然是分子型的,沸点都很低。具有强的共价键特征的分子间化合物出现在氟与具有低电正性元素之间,如 PF_5 , 它在所有条件下都以分子形式存在,而另两种卤化磷 PCl_5 和 PBr_5 在固态时为具有如下形式的离子性盐: $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ 和 $\text{PBr}_4^+\text{PBr}_6^-$ 。但是,仅仅用键型的变化来解释硅、铝卤化物之间的差异是不够的,还应考虑化合物的晶格构造的特点。如 AlCl_3 是层型晶体结构,它很容易热解生成二聚体的 Al_2Cl_6 , 而 AlF_3 是一个三维骨架状的,氟原子同铝原子近似密堆积状态,铝原子在八面体中央,因而使其热解时需要很高的能量。在这些晶体结构中,若中心原子配位数越多则原子密堆积程度越大,化合物的熔点、沸点也相应增高。如三配位的 BF_3 比六配位的 AlF_3 晶体的挥发性大,四配位的 GeF_4 较之

表 18.26 主族元素氟化物及其熔、沸点(°C)^[1,12,13]

LiF 848 1681	BeF ₂ 542 1096	BF ₃ -127.1 -101.0	CF ₄ -183.5 -128	NF ₃ -206.8 -129.1	OF ₂ -223.8 -145.3	F ₂ -219.6 -187.99
NaF 992 1704	MgF ₂ 1255 2227	AlF ₃ 1257 (升华)	SiF ₄ -90 -95.1(升华)	PF ₅ -151.5 -101.2	SF ₆ -121.0 -40.4	ClF ₃ -76.34 11.75
				PF ₃ -93.8 -84.6	SF ₄ -50.8 -63.7(升华)	ClF ₅ <100 (熔点)
KF 858 1502	CaF ₂ 1418 2513	GdF ₃ —	GdF ₃ 110 160 (分解)	AsF ₃ -5.97 57.13 (9.9×10 ³ kPa)	SeF ₄ -9.5 106	BrF ₃ 8.77 125.75
			GdF ₃ -15 (4.04×10 ³ kPa)	AsF ₅ -79.8 -53.2	SeF ₆ -34.6 -46.6	BrF ₅ -60.5 40.76
			-35			KrF ₂ —

RbF 775 1408	SrF ₂ 1480 2477	InF ₃ 1170 (熔点)	SnF ₂ 213 850	SbF ₃ 292 319	FeF ₃ 129.6 (熔点)	IF ₅ 9.45 100.5	XeF ₂ ~140 (熔点)
			SnF ₄ 705 (沸点)	SbF ₅ 8.3 141	TeF ₆ -37.8 -38.9(升华)	IF ₇ 5-6 4.5(升华)	XeF ₄ ~114 (熔点)
							XeF ₆ 46 (熔点)
CsF 703 1253	BaF ₂ 1320 2277	TlF 327 665	PbF ₂ 822 1290	BiF ₃ 727 (熔点)		-	-
		TlF ₃ 550 (熔点)	PbF ₄ ~600 (熔点)	BiF ₅ 151.4 230			

a. 数值来自 Kemmitt 和 Sharpe 所引。

b. 列出的两种数值如没有注明时为确定的熔点和沸点,如仅一种数值时则给出说明。

c. 如数值不是确定的熔点或沸点,则标明条件,如平衡的压力、是否发生分解或升华等。

表 18.27 钠的卤化物性质比较

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
离子间距 (pm)	231	281	298	323
晶格能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	894.5	749.8	713.4	667.8
熔点($^{\circ}\text{C}$)	992	800	775	650
沸点($^{\circ}\text{C}$)	1704	1490	1390	1300
溶解度 ($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$)	4.22(18°C)	35.7(0°C)	79.5(0°C)	158.7(0°C)

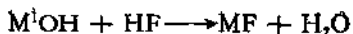
六配位的 SnF_6 ，晶体的熔点和沸点都低。III—V 族元素的氟化物与其他卤化物相比都有较高的熔沸点，这大都是由于中心原子的配位数增加所引起的。

把氟化物简单地分为离子型化合物和非离子型化合物是不妥当的，因为影响形成离子型或共价分子型氟化物的因素很多，而从离子型氟化物过渡到共价结合的气态非金属氟化物之间是逐渐的，并无明显的界限，要讨论它们的共同规律是有困难的。但是，如果根据元素的周期律及元素原子价层电子结构的特点，将氟化物划分为主族元素氟化物和过渡元素氟化物两大类来论述时就较为合适了。就主族元素而言，根据它们含有的价电子组态不同，又可分为 I, II 族元素氟化物、III—V 族元素氟化物和 VI, VII 族元素氟化物；对于过渡元素氟化物来说，又可以分为 d 过渡元素和 f 过渡元素氟化物两种。

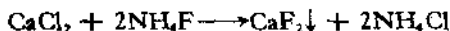
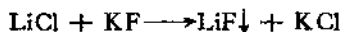
1.5.2 I, II 主族元素氟化物^[1, 31, 123, 145]

I, II 主族元素原子的价电子组态是 s^1-2 ，当与氟化合时，易失去价电子而形成 MF 或 MF_2 型氟化物。这两族元素氟化物的熔点和沸点如表 18.26 所示。它们较高的熔点和沸点表明这类化合物具有较高的离子特性。

(a) 一般制备方法。碱金属和碱土金属氟化物可利用氧化物、氢氧化物、碳酸盐与氢氟酸反应制得。如



碱金属氟化物与过量的 HF 反应常生成酸式氟化物,用强热熔融分解时, HF 可挥发除去。对难溶的碱土和锂的氟化物,可从相应的盐溶液中用 NH_4F 或 KF 使其沉淀而制得。如



氟化铍还可利用氟铍酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4]$ 在红热温度下,在 CO_2 气氛中经热分解而得。

(b) 物理性质与结构。这两族元素氟化物的熔点和沸点见表 18.26。碱金属氟化物具有氯化钠的晶格结构,每个离子被六个成八面体形的相反电荷的离子所包围。除铍外,其他碱土金属氟化物为氟石型晶格结构。具有半径比约 0.25 的氟化铍为 β -方石英结构,能形成玻璃态物质^[146]。

比较氟化物和其他卤化物的晶格能可知(见表 18.28),当卤离子半径增大时,晶格能减小,一般说来,与晶格能大小有密切关系的熔点及沸点也随之降低。对氟化物来说,从 Li 到 Cs 阳离子半径增大而晶格能减小,其熔点和沸点也降低。

表 18.28 碱金属卤化物的晶格能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	F	Cl	Br	I
Li	1021	837	795	736
Na	900	770	736	687
K	808	703	674	636
Rb	766	678	653	619
Cs	736	640	628	598

II 族氟化物由于其阳离子带有两个正电荷,使其晶格能都很大,如 MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 的晶格能分别为 2862, 2602, 2477 和 $2347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(c) 化学性质. 碱金属氟化物从锂到铯的溶解度都是增加的. 它们与氟化氢都能形成各种形式的酸式氟化物, 如锂、钠可形成 $\text{MF} \cdot \text{HF}$, 铯能形成 $\text{CsF} \cdot \text{H}_2\text{F}$ 和 $\text{CsF} \cdot 2\text{HF}$, 钾和铷更可形成多种酸式氟化物: $\text{MF} \cdot 4\text{HF}$, $\text{MF} \cdot 3\text{HF}$, $\text{MF} \cdot 2.5\text{HF}$, $\text{MF} \cdot 2\text{HF}$, $\text{MF} \cdot \text{HF}$ 等. 这些酸式氟化物都有确定的熔点和较低的氟化氢蒸汽压, 在工业上制氟时就是利用这一特性, 将它们作为电解法生产氟的电解质. 碱金属氟化物的另一特点是可与其他氟化物或卤化物形成配位化合物, 如 Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , KPF_6 , KBrF_4 等, 它们都是有用的化学试剂.

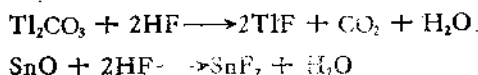
由于碱土金属氟化物(除 BeF_2 外)都有较大的晶格能, 故它们都难溶于水. 如在 18°C 时, 它们在 1 L 水中的溶解度分别为: MgF_2 0.076g, CaF_2 0.0163g, SrF_2 0.117g 和 BaF_2 1.63g. 氟化铍易溶于水中, 常温有吸湿性, 与水作用生成氟氧化铍 (Be_2OF_2), 与碱金属氟化物反应能生成氟铍酸盐. 氟化铍具有与二氧化硅相似的结晶化学性质和形成玻璃的特性, 是氟化物玻璃的形成体, 是制备特种光学性能及用途玻璃的原料^[146].

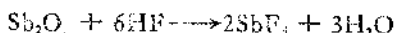
碱土金属氟化物和碱金属氟化物相似, 其阳离子都不发生变价, 可与其他氟化物或卤化物生成具有确定组成的复盐, 如 $\text{MF}_2 \cdot \text{MX}_2$, $\text{M}^{\text{II}}\text{F}_2 \cdot \text{M}'\text{F}$ 等. 碱土金属氟化物如 CaF_2 , BaF_2 等是冶金、玻璃、陶瓷等工业的重要原料.

1.5.3 III—V 主族元素氟化物^[1, 123, 147]

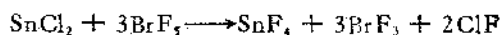
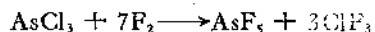
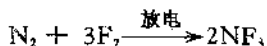
III—V 主族元素原子的价电子组态分别为 s^2p^1 , s^2p^2 和 s^2p^3 . III 族元素可形成 MF , MF_3 型氟化物, IV 族元素形成 MF_2 , MF_4 型氟化物, V 族元素形成 MF_3 , MF_5 型氟化物.

(a) 制备方法. 对 III—V 族元素原子的低氧化态和离子性强的氟化物, 可采用溶液反应来制备. 即把金属、氢氧化物、氧化物或碳酸盐溶于氢氟酸中, 然后使其结晶或沉淀. 如





III—V 族元素原子的高氧化态氟化物往往使用强氟化剂(如 F_2 , BrF_3 , BrF_5 和 ClF_3 等)与相应的元素或化合物氟化而制得,如

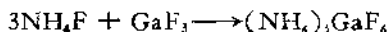
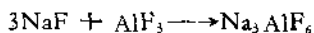


(b) 结构与物理性质. III—V 主族元素原子的特征是它们的价电子组态是 s^2p^3 , 当它们与卤素化合时容易失去不定数目的 p 电子, 但 s 电子则以孤对电子的形式存在而不参与成键. 因此, 它们可以形成稳定的 $n-2$ 型低价化合物. 在 III—V 族中较重的元素(如铊、铅、铋、铋等)原子的电正性较大, 难形成足够强的共价键以促使 s 电子进入成键状态, 这时孤对电子特性更明显, 形成它们的低氧化态化合物倾向增加, 其高氧化态的化合物则变得不稳定, 而离子的氧化性就充分地显示出来. 在这种情况下, 只有电负性高和氧化性更强的氟, 才能与之反应并生成较稳定的高氧化态化合物, 而其他的卤素是不能得到稳定的高氧化态化合物的. 如氟和铅、铋可生成稳定的 PbF_4 和 BiF_5 , 而 PbCl_4 是不稳定的, 生成后立即转变为 PbCl_2 和 Cl_2 , BiCl_5 则不能存在.

硼、碳、硅、氮、磷、砷等电正性较小的元素原子与电负性大的氟生成的化合物的键极性小, 由于 F^- 体积小, 中心原子周围就可以容纳较多的 F^- 离子, 从而有效地包围了中心原子, 以致生成挥发性很高的分子型化合物. III—V 主族元素的氟化物的熔点、沸点见表 18.26.

(c) 化学性质. III 主族元素的卤化物稳定性按以下顺序减小: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, 它们的三价态氟化物中稳定性是由 B 到 Tl 逐渐降低的. BF_3 是稳定的气体, TlF_3 不稳定, 要由元素氟和铊激烈反应才能制得. 它们的三价氟化物(除硼外)与碱金属和铵

盐能形成 $M_4[M^{III}F_6]$ 形式的配位化合物,溶解度小,可以从溶液中沉淀出来



从 B 到 Tl 的低价氟化物稳定性增大, AlF 极不稳定,在低温时即发生歧化,生成 Al 和 AlF_3 。 TlF 却稳定,具有氯化钠型晶格结构,与碱金属氟化物相似,易溶于水(15℃时为 80g/100g 水),能与其他氟化物生成复合氟化合物 $TlM^{III}F_6$, $TlM^{IV}F_6$ 和 TlM^VF_6 。

IV 主族中的碳、硅、锗、锡、铅的特征氧化态是 4。对锡来说,所有四种二卤化锡和四种四卤化锡都是稳定的,并都容易制得。铅的四溴化物和四碘化物尚未制得,四氯化铅极不稳定,甚至在相当低的温度下也分解成 Cl_2 和 $PbCl_2$,在约 100℃时还会发生爆炸。但四氯化铅很容易在 300℃时,通过 $PbCl_2$ 的氟化作用制得。它具有较高的热稳定性,熔点约 600℃。

IV 主族元素的二氟化物从碳到铅随着 s 孤对电子相对稳定性的增大其热稳定性亦增加。铅、锡的二氟化物很易从水溶液中制得。二氟化锗则需要用单质锗在 150—300℃ 条件下还原四氯化锗来制备。 GeF_2 有强的还原性,熔点约 110℃。对热有一定的稳定性。二氟化硅的生成是把四氯化硅在 1150℃ 时通过硅层反应,得到为 1:1 的 SiF_2 和 SiF_4 的混合气体,在 1400℃ 以上,可以得到约 90% 的 SiF_2 。 SiF_2 不稳定,在室温时的半衰期大约为 150s。 CF_2 是非常不稳定的,很难直接制得,通常是用 $(CF_3)_3PF_2$ 或 $(CH_3)_3SnCF_3$ 进行热分解而得到的。

PbF_2 与 $PbCl_2$ 混合熔融时,熔化曲线表明有 $PbCl_2 \cdot PbF_2$ 和 $PbCl_2 \cdot 4PbF_2$ 两种化合物存在。 $PbBr_2, PbI_2$ 与 PbF_2 也有相似的性质。氟氯化铅 $PbCl_2 \cdot PbF_2$ 还可由溶液反应中制得,它微溶于水,在含有氟和氯离子的溶液中加入铅盐时,即可使其沉淀下来,该反应已被应用于分析测定中。

V 主族元素的氟化物中,氮仅有 NF_3 一种化合物,高氧化态

的氮在三元化合物中才能观察到,如 NOF_3 。

具有挥发性的五氟化物 PF_5 , AsF_5 , SbF_5 是很强的 Lewis 酸,对一些碱性极弱或根据电子给予体原则具有最小成键能力的含氧或氮的化合物则有高的反应能力。构成其具有强的接受电子能力的原因是与 PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- 的六配位结构的稳定性有关,虽然五氟化物具有三角双锥体的对称结构,但当其转变为八面体构型时,稳定性增强了。三氟化物 PF_3 , AsF_3 , SbF_3 接受给予电子的能力,受酸中心原子的孤对电子所阻碍而稍有减弱。然而给它们加合一个卤素分子后可以形成 MX_2F_2 型化合物,其性质与 MF_5 相似。磷、砷、锑这种强的接受给予电子的性质,使其具有强的 Lewis 酸的特性,从而可形成一系列有用的氟化合物。对于这类氟化合物的研究,为现代酸碱理论提供了大量的实验数据^[112, 113, 148-152]。

铋的氟、氯、溴、碘四种卤素的三卤化物都存在,而五卤化物仅制得 BiF_5 。它是由金属铋用 2 atm 的氟在温度 550°C 时氟化而得到的。该化合物的熔点为 151.4°C , BiF_5 离子与碱金属所成的盐也已制得。 BiF_5 的离子性比 BiF_3 的强些,且溶解度小,水解性低,形成加合物的数量也较少。

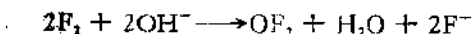
在有机合成中, AsF_5 和 SbF_5 是 Swarts 反应的氟化剂。 SbF_5 由三氧化二锑与过量的氢氟酸反应而制得的,它是潮解性的白色针状结晶。使用三氯化锑与氟化氢反应也可制得,它们在 $0-15^\circ\text{C}$ 时进行反应并放出氯化氢,过量的氯化氢在 $40-50^\circ\text{C}$ 蒸出。未反应的三氯化锑可用 CCl_4 萃取分离。更纯的 SbF_5 可用升华法精制。 SbF_5 的蒸气压在 17°C 时为 40kPa , 62°C 时为 1427kPa 。

1.5.4 VI, VII 主族元素氟化物^[31, 32, 123, 153]

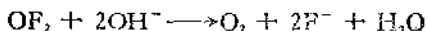
VI, VII 主族元素原子的价电子组态分别为 s^2p^4 和 s^2p^5 。氧与氟可形成 OF_2 , O_2F_2 , O_3F_2 , O_4F_2 , O_5F_2 和 O_6F_2 等化合物。硫、硒、碲形成 MF_2 , MF_4 和 MF_6 形式的氟化物。VII 主族氟化物有 XF , XF_3 , XF_5 及 XF_7 等形式。

(a) 一般制备方法。将氟通过 2% 氢氧化钠溶液时可以制得

OF,



制备时碱的浓度要低,否则会使 OF_2 分解



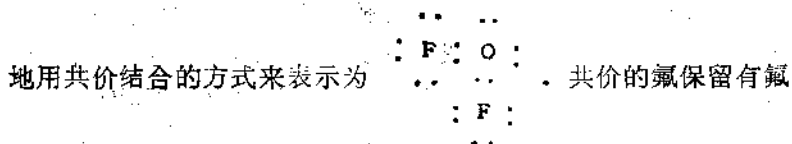
硫、硒、碲氟化物的制备是将氟分别通过装有相应元素的铜管进行的,反应可自发进行并放出大量的热,生成 SF_6 , SeF_6 和 TeF_6 ; 这些化合物都是无色气体^[15]。

硫、硒、碲低氧化态的氟化物制备方法各不相同。四氟化硫是用硫与混有氟化钙的三氟化砷缓慢反应制取的，硒可借氟化砷与四氯化硒在温度50℃时进行复分解得到，四氟化碲是用碲在260℃时还原六氟化碲制得的。

卤素的氟化物唯一实用的制备方法是将各元素按所要求的比例直接化合。元素氟可在很大的温度范围内与卤素发生放热反应。卤原子的低价态氟化物也可用相应元素与其高价态的氟化物混合反应制备：

(b) 结构与物理性质。VI, VII 主族元素氟化物的熔点、沸点见表 18.26。这两族元素的氟化物都具有较低的熔点、沸点和高的挥发性。在 MF_x 型化合物中, 一般地说, 若氟原子的数目越多, M 原子被 F^- 离子包围得越紧时, 化合物的挥发性就越大。

氧与氟形成的键主要是共价的，二氟化氧分子的结构可简单



本身强的吸引电子的性质。硫、硒、碲的六氟化物由于氟的电负性大、体积小,使得这些原子的 d 轨道参与了杂化,构成了 sp^3d^2 杂化轨道,从而形成了稳定的八面体结构。这一性质与 III—V 族元素的氧化态比相应族序的最高氧化态低 2 时所形成的卤化物更稳定的情况不相同,即 VI 主族元素趋向于生成更稳定的六氟化物。如 SF_6 , SeF_6 , TeF_6 的生成热分别为 -1208.7 , -1029 和

$-1318\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(25^\circ\text{C})$ 。其中 SF_6 是十分稳定的气体,它具有正八面体的对称性,中央硫原子为占据八面体顶点的六个氟原子配位,使其内配层达到饱和状态,因此, SF_6 在热力学上是稳定的,在动力学上是惰性的。在上述三类氟化物中 S—F , Se—F , Te—F 的键距分别为 157, 169 和 183pm,即 Se—F 和 Te—F 的键距比 S—F 长, SeF_6 和 TeF_6 的键极性比 SF_6 的大,在受到较小的热作用时就能使它们与电子给予体反应,表明它们的热稳定性比 SF_6 低。

在 VI 主族元素中,借相同或相似原子间互相键合而生成链状化合物的趋势远较 IV 主族元素小。如 VI 族中的氧原子只能生成三原子的臭氧 (O_3),硫可形成八原子的 S_8 环。氧链和硫链化合物的种类很多,如 $[\text{S—S}(\text{O})_2\text{—O}]^{2-}$ (硫代硫酸根离子), $\text{HO—S}(\text{O})_2\text{—O—S}(\text{O})_2\text{—OH}$ (焦硫酸), $\text{HO—S}(\text{O})_2\text{—O—O—S}(\text{O})_2\text{—OH}$ (过硫酸), $\text{HO—S}(\text{O})_2\text{—S}_x\text{—S}(\text{O})_2\text{—OH}$ (多聚硫酸)等。当它们与氟作用形成氟化合物时,这些链状化合物更为稳定。如在 O_2 , O_2F , O_2F_2 中的 O—O 键是非常类似的,它比在 H_2O_2 中的 O—O 键要强。此外,还有 O_3F_2 , O_4F_2 , O_5F_2 和 O_6F_2 等含氧键的氟化物。硫和氟也能生成一系列链状化合物,其中最重要的类型是具有 S—O—F 型链的化合物^[155,156]。如 $\text{S}_2\text{O}_3\text{F}_2$, $\text{S}_3\text{O}_4\text{F}_2$, $\text{S}_4\text{O}_5\text{F}_2$ 直至 $\text{S}_7\text{O}_{10}\text{F}_2$ 等,都是以 $\text{F}(\text{O})_2\text{—S—O—S—}(\text{O})_2\text{F}$ 结构形式为基础的,过氧基的引入使化合物以链状结合的可能性增大,如 $\text{F}_3\text{S—O—O—SF}_3$, $\text{FS}(\text{O})_2\text{—O—O—S}(\text{O})_2\text{F}$, $\text{F}_3\text{S—O—O—S}(\text{O})_2\text{F}$ 和 $\text{F}_3\text{S—O—SF}_4\text{O—OSF}_4\text{—O—SF}_3$ 等。氟是卤素中唯一参与形成 S—O 链状化合物的。

VII 主族元素的氟化物也与 III—V 主族元素氟化物不同,随原子序数增加其高氧化态氟化物稳定性增加。氯、溴可形成稳定的五氟化物,碘可形成稳定的七氟化碘。一氟化物和三氟化物的稳定性则从氯到碘依次降低。一氟化碘仅在激发气体混合物的光谱中才观察到,三氟化碘也极不稳定。但一氟化氯则是稳定的,三氟化氯和三氟化溴都十分稳定,是合成反应的重要溶剂和氟化剂。

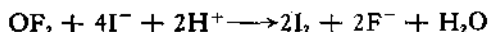
氟卤化物的一些物理常数见表 18.29^[61,123]。

表 18.29 卤素氟化物的性质

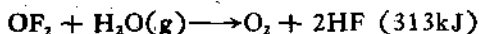
	ClF	ClF ₃	ClF ₅	BrF
熔点(°C)	-155.6	-76.34	<100	-33
沸点(°C)	-100.1	11.75	—	23
生成热(kJ·mol ⁻¹)	-56.1±2.1	-158.6±4.2	—	-74.1

	BrF ₃	BrF ₅	IF ₃	IF ₅
熔点(°C)	8.77	-61.3	9.45	5-6
沸点(°C)	125.75	40.76	100.5	4.5(升华)
生成热(kJ·mol ⁻¹)	-271.1	-351.9	-856.5±6.7	-969.4±7.5

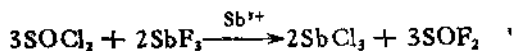
(c) 化学性质。二氟化氧微溶于水, 0°C 和 1atm 时其溶解度为 4.3ml/100mlH₂O。其氧化能力很强, 可将 Pb²⁺, Mn²⁺ 转变为二氧化物, 还能自碘化物中置换出碘。如



OF₂ 的反应性和氟化能力也很强, 能与许多元素及化合物自发地发生反应。与水蒸气混合时会引起爆炸,



硫、硒、碲的六氟化物稳定, 稳定性依 SF₆ > SeF₆ > TeF₆ 顺序而降低。它们的低价氟化物的化学活性较大, 易发生水解, 在室温下 SeF₄ 和 TeF₄ 会很快地侵蚀玻璃。硫和硒可形成 SOF₂ 和 SeOF₂, 可应用 Swarts 法, 以氟化锑作氟化剂而制得



SOF₂ 和 SO₂F₂ 的反应活性有显著的不同。具有四面体结构的 SO₂F₂ 由于氧和氟对硫原子有较大的屏蔽作用而表现出较大的惰性。SOF₂ 则在室温下即缓慢水解, 反应活性较大。

卤素的氟化物大都具有很强的反应活性, 可代替单质氟作氟

化剂,与大多数金属、非金属能发生作用,可使氧化物转变为氟化物,使其他的卤化物转变为氟化物并放出相应的卤素。当金属能形成不同氧化态的化合物时,生成的氟化物组分随所用的氟化剂的氧化能力不同而不同。如 CoCl_2 在氟化时,生成的产物即由使用的氟化剂不同而有所差别(见表 18.30)。

表 18.30 卤素氟化物与 CoCl_2 的反应产物

卤素氟化物	反 应 产 物
ClF_3	CoF_3 , 100%
BrF_3	CoF_3 , 55%, CoF_2 , 45%
BrF_5	CoF_3 , 45%, CoF_2 , 55%
IF_5	CoF_2 , 72%

卤素氟化物的反应活性通常有如下顺序:



但是在实际反应中,由于条件变化还会产生不同的结果。

1.5.5 稀有气体氟化物^[1,4,43,68]

稀有气体原子的价电子组态为 s^2p^6 (除 He 为 s^2 外), 外电子层结构稳定, 通常不与其它元素反应。由于氟的电负性很高、反应性强, 故能与稀有气体在一定条件下发生化学反应, 生成稀有气体氟化物。1962 年 Bartlett^[157] 用 PtF_6 将 O_2 氧化为 O_2^+ 离子

表 18.31 氟和氙反应的平衡常数

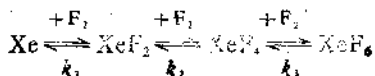
	25°C	250°C	300°C	400°C	501°C
k_1	1.23×10^{13}	8.79×10^4	1.02×10^4	3.95×10^2	29.8
k_2	1.34×10^{11}	1.43×10^3	1.55×10^2	4.86	0.5
k_3	8.6×10^1	0.944	0.211	0.0182	3.3×10^{-3}

表 15.32 稀有气体

	XeF ₂	XeF ₄
升华温度(°C)	114.30	115.74
熔点(°C)	(三相点, 129.03)	(三相点, 117.10)
沸点(°C)		
键能(R-F)(kJ·mol ⁻¹)	129.7	131.8
间距(R-F)(pm)	200	195
生成热(kJ·mol ⁻¹)	-108.4(25°C)	-215.5(25°C)
晶体结构	正方晶系 a = 431.5 ± 0.3 pm c = 699.0 ± 0.1 pm	单斜晶系 a = 505.0 ± 0.3 pm b = 592.2 ± 0.3 pm c = 577.1 ± 0.3 pm β = 99.6° ± 1
常温时的物态	无色结晶固体	无色透明有光泽结晶

的盐 $O_2^+PtF_6^-$ 。他们认为 O_2 和 Xe 的电离势相差不大, 分别为 12.2 和 12.13 eV, 因此, 可以设想使用 PtF_6 也会使 Xe 氧化并生成类似形式的化合物。根据这一设想, Bartlett 用 PtF_6 和 Xe 混合在室温下反应得到了橙黄色的固体 $XePtF_6$, 第一次制得了稀有气体氟化物。随后, 直接用氟和氙反应又制得了 XeF_2 , XeF_4 和 XeF_6 , 稍后, KrF_2 , KrF_4 和 RnF_2 也相继制得或确认其存在。与此同时, 稀有气体的氧化物、氟氧化物和一系列相应的配合物亦已制得, 使稀有气体化学得到迅速的发展, 这些研究不仅在理论上具有重要的意义, 而且在化学合成和激光器制造中获得了应用。

(a) 一般制法。稀有气体氟化物可直接利用氟和稀有气体合成。在镍制反应管中, 使氟和氙混合物进行反应时, 在不同的温度下有各种平衡^[153-161]



氟化物的结构和性质

XeF_4	XeOF_4	$\text{XeO}_3\cdot\text{F}_2$	KrF_2
49.47	-46.2	29.5-30.5	-60
75.57	101.5		
133	101.5		49.0
189	190.1 ± 0.5		188.9 ± 1.0
$-294.6(25^\circ\text{C})$	$-25.1(25^\circ\text{C})$	$+234.5(25^\circ\text{C})$	固体 18.8 ± 4.2 气体 $60.3 \pm 3.3(25^\circ\text{C})$
单斜晶系 ($18.6-49.47^\circ\text{C}$) $a = 933\text{pm}$ $b = 109.6\text{pm}$ $c = 895\text{pm}$ $\beta = 91.9^\circ$ 等轴 ($-19.36-18.6^\circ\text{C}$) $a = 2534 \pm 5\text{pm}$ 无色固体, 气体黄色			立方晶系 $a = 653.3\text{pm}$ $c = 583.1\text{pm}$ 无色固体和气体
无色固体和液体	无色固体和液体	无色固体和液体	无色固体和气体

反应的平衡常数如表 18.31 所示。

将摩尔比不同的混合气体在不同温度下进行反应, 可得到不同的氟化氙产物。当 $\text{Xe}:\text{F}_2$ 按 3—7:1 混合, 在温度 $300-380^\circ\text{C}$ 下反应, 后在 -78°C 时迅速冷却可得到固体的 XeF_2 。若 $\text{Xe}:\text{F}_2$ 为 1:5, 温度为 400°C 反应 1h, 在室温下骤冷时得到 XeF_4 。若 $\text{Xe}:\text{F}_2$ 为 1:20, 温度为 300°C 加热反应 16 h, 可得到 XeF_6 。^[150,151] XeF_4 , XeF_6 还可用电合成法制得。将 Xe 和 F_2 混合气体在 200kPa 压力下, 通过冷却到 -78°C 的放电管进行放电合成, 若 Xe 与 F_2 的摩尔比为 1:2 时, 主要生成 XeF_4 , 摩尔比为 1:3 时, 主要产物是 XeF_6 。^[152]

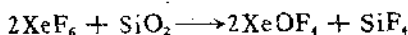
KrF_2 也可用电合成法制备。把 Kr 和 F_2 的混合气体在 20—270kPa 压力和 -183°C 时进行放电合成得到。它在低温下是可升华的白色固体。

由于氡很不稳定, 它的稳定性同位素 ^{222}Rn 的半衰期只有 2.8d,

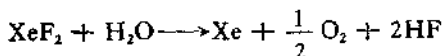
故研究其合成和性质都很困难。RnF₂已被确定，它是由氟化剂 (ClF₃, BrF₃, BrF₅ 或 [BrF₂]⁺[SbF₆]⁻ 等) 氟化氡气制得的^[163]。

(b) 结构和物理性质^[151-167]。稀有气体氟化物的结构和物理性质如表 18.32 所示。

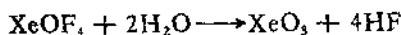
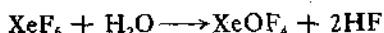
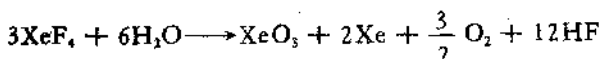
(c) 化学性质。稀有气体氟化物的稳定性都很小，故有强的氧化性和氟化反应性能。其氧化能力依 XeF₂ < XeF₄ < XeF₆ 顺序增加。这类氟化物与石英和玻璃能发生反应



因此不能将它们贮存在玻璃器皿中，XeF₂ 与水作用较缓慢，在 0℃ 和 25℃ 时，反应的半衰期分别为 7h 和 27min，在 -70℃ 时可长期保存^[168, 169]。



XeF₄ 与水反应迅速，生成黄色的 XeOF₄，最后水解为 XeO₃，Xe, HF 和 O₂。XeF₆ 的水解反应是逐级进行的，最后生成具有爆炸性的 XeO₃。



KrF₂ 与元素氟、氟化卤、氟化氧相比是更强的氟化剂，具有与原子氟相似的氟化能力，因此，它在室温下就能使许多元素单质氧化为高氧化态氟化合物。KrF₂ 易溶于氟化氢中，与水反应生成 HF, O₂ 和 Kr。

稀有气体氟化物能与强的 Lewis 酸生成配位化合物。形成配合物的能力依 XeF₄ < KrF₂ < XeF₂ < XeF₆ 顺序增加^[170]。XeF₄ 只与 SbF₅ 生成黄色结晶的 XeF₄ · 2SbF₅，具有 [XeF₃]⁺[Sb₂F₁₁]⁻ 的组成。KrF₂ 能与 SbF₅，TaF₅，NbF₅，TiF₄ 和 SnF₄ 等生成相应的配位化合物，如 KrF₂ · 2SbF₅，KrF₂ · SbF₅ 等。KrF₂ · 2SbF₅，

为白色结晶,较 KrF_2 稳定。 XeF_2 能与多种五氟化物生成配位化合物,在常温下多为固体,其组成有如下三种形式: $2\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_5$ 或 $\text{Xe}_2\text{F}_3^+[\text{MF}_6]^-$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_5$ 或 $\text{XeF}^+[\text{MF}_6]^-$ 和 $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MF}_5$ 或 $\text{XeF}^+[\text{M}_2\text{F}_{11}]^-$ 。它们的稳定性与五氟化物的 Lewis 酸的强度有关,五氟化物的 Lewis 酸越强则配合物的稳定性越大。 XeF_6 能形成的配位化合物最多,五氟化物、四氟化物、三氟化物和碱金属氟化物都可与它形成配位化合物,如 $\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_5$, $2\text{XeF}_6 \cdot \text{PF}_5$, $\text{XeF}_6 \cdot \text{PtF}_6$ 等。与碱金属氟化物生成配位化合物时,可生成 $\text{MF} \cdot \text{XeF}_6$ 和 $2\text{MF} \cdot \text{XeF}_6$ 两种形式^[17],它们对热稳定,如 $2\text{NaF} \cdot \text{XeF}_6$ 的分解温度为 100°C , $2\text{RbF} \cdot \text{XeF}_6$ 和 $2\text{CsF} \cdot \text{XeF}_6$ 的分解温度在 400°C 以上。

1.6 过渡元素氟化物通论^[1,31,32,123]

过渡元素原子的价电子组态为 $d^n s^1-2$ ($n = 1-9$) 或 $d^n f^{1-14}$, 它们的价轨道是 $(n-1)d$, ns 和 np 或 $(n-2)f$, $(n-1)d$ 和 ns 。从电子组态来看,这些元素原子常出现多变的价态。就可用来成键的价轨道而论,成键的情况比较复杂。当这些元素的原子生成相应的离子时,这些离子的电子组态与稀有气体的组态是不相同的,它们更易发生变形而影响所生成的键的性质。当过渡元素原子能生成多种价态时,低价态的氟化物由于氟的高电负性和相当小的离子半径,使化合物的晶格能特别高,显示出离子性的特征。因此,过渡元素的二氟化物如 ZnF_2 , MnF_2 都具有较大的离子性质。但当过渡元素离子的氧化态增高时,它本身电离就需要很大的能量,只有能形成较大晶格能的氟才能满足其需要。因此,某些金属的最高氧化态,通常只有氟化物才能显示出来。根据软硬酸碱原理,金属离子的氧化数越高,硬度越大,则越易与硬碱相结合。据此,只有硬度很大的氟离子或氧离子才易于形成对应的高价态化合物。高价态过渡金属氟化物大都呈现较高的共价性,具有沸点低、挥发性高的特点。但离子性氟化物和共价性氟化

物之间并无清晰的界限。

形成配合物是过渡元素原子或离子的另一个重要特点, 其中中心原子的配位数可达到 7 和 8。但氟的配位化合物还是具有明显的离子键特征的, 一些氧化态特别高的元素原子, 只能存在于以氟离子为配体的化合物中, 它们的简单氟化物也是不稳定的, 常常通过配位化合物的形成才能使其稳定。表 18.33 列出了过渡元素原子在它们的氟化物中所出现的氧化态。应当说明的是, 表中用二元氟化物来说明其特征氧化态, 配位氟化物和氟氧化物仅用来说明在简单二元氟化物中不稳定的化合物, 括号中的化合物是还未被确定的。

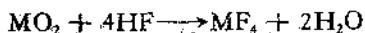
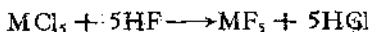
1.6.1 过渡元素氟化物的制法^[1,123,172]

常用来制备过渡元素氟化物的方法有下面几种。

(1) 水溶液中的制备方法。用氢氟酸或可溶性氟化物作试剂与相应过渡金属盐类作用, 通过沉淀或复分解可制备不溶于水和不被水所分解的氟化物。这种湿法反应常含有水合物和氟氧化物, 要得到无水氟化物时, 需要将所得到的氟化物在氟化氢气氛或过量氟化铵中加热脱水。

(2) 非水溶液中的制备方法。在非水溶剂中以氟化氢或可溶性氟化物与过渡金属卤化物、氧化物作用时可以得到相应的过渡金属氟化物。此法易得到无水氟化物。氟化氢本身就是氟化物的一种极好的溶剂和氟化剂, 因此, 它是制得无水氟化物的优良方法。

(3) 高温气相合成方法。用气态氟化氢、氟化卤在高温下作用于卤化物、氧化物或相应盐可以得到相应的无水氟化物



(4) 高温熔融氟化方法。此法是用易熔氟化物在高温下与卤化物、氧化物、盐类等共熔, 使发生复分解的氟化反应

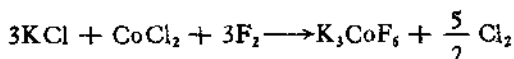
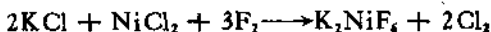
表 18.33 过渡元素氟化物的氯化态⁽¹⁾

ScF ₃	TiF ₄ TiF ₃	VF ₅ VF ₄ VF ₃ VF ₂	CrF ₆ CrF ₅ CrF ₄ CrF ₃ CrF ₂ CrF	MnO ₂ F MnF ₄ MnF ₃ MnF ₂	FeF ₆ FeF ₅ FeF ₄	Cs ₂ CoF ₆ CoF ₅ CoF ₄	K ₂ NiF ₆ K ₂ NiF ₅ NiF ₄	Cs ₂ KCuF ₆ CuF ₅	ZnF ₂
YF ₃	ZrF ₄ ZrF ₃ ZrF ₂	NbF ₅ NbF ₄ NbF ₃	MoF ₆ MoF ₅ MoF ₄ MoF ₃ MoF ₂ MoF	TcO ₂ F TcF ₆ TcF ₅ K ₂ TcF ₆	RuF ₆ RuF ₅ RuF ₄ RuF ₃	RhF ₆ RhF ₅ RhF ₄ RhF ₃	PdF ₆ Pd ₂ [PdF ₃] ₃ PdF ₅	Cs ₂ KAgF ₆ AgF ₅ AgF ₄ Ag ₂ F	CdF ₂
LaF ₃	HfF ₄	TaF ₅	WF ₆ WF ₅ WF ₄	ReF ₇ ReF ₆ ReF ₅ ReF ₄	OsO ₂ F ₂ OsF ₆ OsF ₅ OsF ₄	IrF ₆ IrF ₅ K ₂ IrF ₆ IrF ₄	PtF ₆ PtF ₅ PtF ₄	AuF ₅	HgF ₂ HgF ₂
AcF ₃	ThF ₄	PaF ₅ PaF ₄	UF ₆ UF ₅ UF ₄ U ₂ F ₁₀ UF ₃ UF ₂	NpF ₆ Rb ₂ NpF ₆ NpF ₅ NpF ₄ NpF ₃	PaF ₆ Rb ₂ PaF ₆ Pa ₂ F ₁₀ PuF ₆ PuF ₅	AmO ₂ F ₂ AmF ₆ AmF ₅	CmF ₆ CmF ₅	BkF ₅	(C ₂ DyF ₅) DyF ₃
	CeF ₃ CeF ₂	PrF ₄ PrF ₃	(Ce ₂ NdF ₁₁) NdF ₅	(PmF ₃)	SmF ₅ (SmF ₄)	EuF ₅ (EuF ₄)	GdF ₅	TbF ₄ TbF ₃	



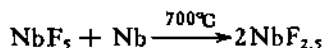
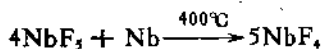
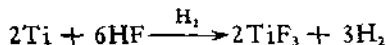
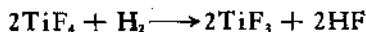
(5) 高价态氟化物的制备方法。使用元素氟能容易地制得这类氟化合物。通常元素氟不易获得,故常用氟化卤如 ClF_3 , BrF_3 , BrF_5 和 IF_5 等代替。这些化合物比氟稳定,室温下为液体,易于贮存和处理。但反应中往往容易生成许多相当稳定的加合物,这些加合物有时因分离困难而妨碍了反应。

氟在 $200-400^\circ\text{C}$ 温度范围内与氧化物、氯化物和金属都可作用,生成挥发性氟化物。这个方法也可用来制备非挥发的 AgF_2 , CoF_3 , CeF_4 和 TbF_4 。还可直接用来制备某些不常见的高氧化态化合物如 K_2NiF_6 , K_2CrF_6 , K_3CoF_6 等



不稳定氟化物的制备,常用高压氟化的方法进行,如制备 CrF_6 和 OsF_6 就需用高压法。

(6) 低价氟化物的制备方法^[1,123,1,3]。制备低价态氟化物的方法,是将金属氟化物与氢、或同种金属一起进行加热还原,或在金属上通过氢和氟化氢加热反应,以及用氢和氟化氢通过高价态氟化物进行还原等方法而制得



碘溶于五氟化碘中可以作为中等程度的还原剂,在制取某些低价态氟化物时是一个很好的方法。某些低价态氟化物不稳定,常用制成复盐形式的氟化物而使其稳定存在。

1.6.2 *d* 过渡元素氟化物

在同一周期中,过渡元素随 *d* 电子逐渐填充后,其最高价态氟化物的稳定性是降低的。这是与原子核电荷依次增加、原子半径减小有关。在第四周期中,具有 s^2d^1 和 s^2d^2 的价电子组态的 Sc, Ti 可生成稳定的 ScF_3 , TiF_4 , 有 s^2d^3 电子组态的 V, 生成反应活性较大的 VF_5 , 而有 s^2d^4 电子组态的 Cr, 生成热稳定性很差的 CrF_6 , 可看到 *d* 电子的增加,最高氧化态氟化物稳定性迅速降低,故到有 s^2d^5 电子组态的 Mn 时, MnF_7 已不能存在,只能生成氟氧化物 MnO_3F 。Fe, Co, Ni 最高价态的氟化物为 +3, 只有形成配位化合物时才出现 +4 价态,如 Cs_2CoF_6 , K_2NiF_6 。ds 区的 IB 和 IIB 元素 Cu 和 Zn 的氟化物最高价态为 +2, 而当生成配位化合物时,铜也可以出现 +3 的氧化态,如 Cs_2KCuF_6 。

五、六周期的重过渡元素原子在氟化物中最高价态的稳定性也有随原子序数的增加而减小的相似规律性。在同一族中,最高价态氟化物的稳定性是随原子序数增加而增加的,如 CrF_6 , MoF_6 , WF_6 的稳定性是逐渐增大的, TcO_3F 的稳定性比 MnO_3F 的大,而 Re 可得到 ReF_7 化合物。VIII 族情况更明显,五周期的 Ru, Rh 生成不稳定的 RuF_6 和 RhF_6 , 六周期的 Pt, Os, Ir 能生成稳定的 PtF_6 , OsF_6 , IrF_6 。Os 还可得到最高为 +8 氧化态的化合物: OsO_3F_2 , ds 区 IB 的 Au 可以得到稳定的 AuF_3 , 而 Ag, Cu 的 +3 氧化态只存在于氟的配位化合物 Cs_2KAgF_6 和 Cs_2KCuF_6 中。表 18.34 是 IVB—VIB 族氟化物的热化学键能的平均值。

表 18.34 氟化物的热化学键能平均值^[1] ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

TiF_4	586	VF_5	477	CrF_6	326
ZrF_4	649	NbF_5	569	MoF_6	448
HfF_4	649	TaF_5	603	WF_6	506

六氟化物是过渡元素氟化物中最重要的一类。 d 过渡元素六氟化物全部是以六个氟原子围绕中心原子按八面体配位的, 其中除少数出现有某些变形外, 其余都是很规则的^[174]。在同一周期中, 过渡元素六氟化物的红外特征吸收不但有规则地减小, 而且第五周期的六氟化物的特征吸收比性质极为相似的第六周期元素的六氟化物的特征吸收要小, 这是由于在六氟化物中除有 σ 键合外, 还有 π 键合。在任一周期中的元素的原子或离子, 当其处在八面体的六氟化物中时, 随着它的 t_{2g} 轨道的电子数目增加, 其 π 键合将降低, 使六氟化物稳定性也降低。 π 键的影响对第六周期比第五周期要大, 因此, 六氟化物的稳定性在周期表中从上到下增大^[175]。

五氟化物有类似于六氟化物的结构, 在固态时是一个聚合物(四聚体)。熔化时液体粘滞性大, 被假定为发生了缔合作用。聚合是由氟桥形成的。氟桥可能来自重要的 π 键合, 这种键合的范围在链状结构中比之在规则的平面四聚物中要低。当 π 键合很小时, 如贵金属的五氟化物中, 出现有非线性氟桥, 并且这个氟桥采用具有两对孤对电子的四面体结构而没有 π 键合。除了 IIIB, IVB 族氟化物外, 其他 d 过渡元素的三氟化物和四氟化物的结构和性质还很少测定过。

化学性质与反应活性^[175-181]。过渡元素的低氧化态氟化物与一般氟化物相似, 在水中溶解度很小, 高氧化态氟化物则易被水逐渐分解, 产生氟化氢, 故对玻璃器皿有强的腐蚀作用。过渡元素原子的 d 电子能级在化学环境的影响下容易产生能级分裂, 使其在化学反应中能生成不同的氧化态, 因此, 它们既可形成高氧化态氟化物而且还可以生成一系列低氧化态的氟化物(见表 18.33)。

中间氧化态的氟化物的稳定性大都较小, 如 VF_5 在 125°C 时歧化为 VF_4 与 VF_3 ; NbF_5 在 400°C 时歧化为 NbF_4 和 $\text{NbF}_{3.5}$; MoF_5 和 PtF_5 在 165°C 时分别歧化为相应的六氟化物和四氟化物, 而 ReF_5 在 140°C 时分解生成四氟化物。不常见的氧化态也出现在某些 d 过渡元素氟化物中, 如 $\text{NbF}_{2.5}$ 被认为有 Nb_5F_{15} 的原子簇结构, 呈内聚桥式, 氟原子同各个铌原子键合形成一个无限的

三维骨架^[175]。CrF_{2,3}是由 CrF₃与 CrF₂之间等摩尔反应生成的化合物,氟原子围绕二个不同氧化态的铬原子成八面体排列。Mo₂F₈具有 MoF₃⁺MoF₅⁻的离子化合物形式。早期报道的 PtF₄化合物,实际上是 Pt^{IV}Pt^{IV}F₈,具有不同价态的 Pt。当饱和的 AgF 溶液在银电极上还原时,生成有光泽的晶体 Ag₂F,这个反常氧化态的氟化物在 200℃时发生歧化反应,生成 AgF 和 Ag。

4 过渡元素的高氧化态氟化物具有较大的挥发性和反应活性。反应活性与稳定性有很大关系,如在同一周期中,随着原子序数增加,高价态氟化物稳定性降低,从 IVB 到 VIII 族的反应活性增大,氧化性也增强。在同一族中,从上到下化学反应活性降低,氧化性也减弱。所以在同族中轻过渡元素(第四周期)的氟化物比重过渡元素(第五、六周期)的氟化物化学活性要大得多。如 VB, VIB 的高氧化态氟化物的氧化还原反应情况见表 18.35^[123]。

从表中看出,在同一族中反应活性的大小依原子序数的增加是降低的:CrF₃ >> MoF₅ > WF₆, VF₅ > NbF₅。CrF₃的强氧化活性能使 CS₂的 C—S 键发生断裂,CrF₃比 CrF₅更不稳定,氧化活性也更高。

在同一周期元素的六氟化物的反应情况见表 18.36。

表中说明同一周期中六氟化物的反应活性是随着原子序数的增加而增大的。NO 不同 WF₆反应,但可使 ReF₆、OsF₆还原为+5 氧化态的化合物。IrF₆或 PtF₆还原后,其氧化态是+4 还是+5 则依赖于反应发生时的温度。NOF 不能使 WF₆和 ReF₆还原,而是生成了加合物,但可使 OsF₆部分还原为低价的化合物。它与两个强的氧化剂 IrF₆和 PtF₆发生氧化还原反应,生成了六氟配位阴离子(NO)₂MF₆⁻和 NOMF₆(M=Ir 或 Pt)并释放出 F₂。

不同过渡金属氟化物与水作用的情况不同,如 VIII 族元素的氟化物能发生水解反应,OsF₆生成 OsOF₄,IrF₆,PtF₆和 RuF₆生成 H₃O⁺MF₆⁻并放出 O₂。VI 族元素氟化物 MoF₆和 WF₆生成 MoOF₄和 H₃O⁺WF₆⁻,V 族元素生成 H₃O⁺MF₆⁻^[132]。

VB 和 VIB 族元素的高价态氟化物与共价氟化物作用时,能

表 18.35 VB, VIB 高氧化态氟化物的氟化还原反应

反应物	PF_5	AsF_5	SbF_5	CS_2
VF_5 $\text{NbF}_5(\text{TaF}_5)$	$\text{PF}_5, \text{VF}_5, \text{VF}_3$ —	$\text{AsF}_5, \text{VF}_5$ —	$\text{SbF}_5, \text{VF}_5$ —	$(\text{CF}_3)_3\text{S}_2, (\text{CF}_3)_3\text{S}_2, \text{SF}_6, \text{VF}_5$ —
CrF_5 MoF_6 WF_6	$\text{PF}_5, \text{CrF}_5$ $\text{PF}_5, \text{MoF}_6$ PF_5, WF_6	$\text{AsF}_5, \text{CrF}_5$ — —	$\text{SbF}_5, \text{CrF}_5$ — —	$\text{CF}_4, \text{SF}_6, \text{CrF}_5, \text{S}_2(\text{CF}_3)_2, \text{S}_2, \text{MoF}_6$ — —

表 18.36 六氟化物同 NO 和 NOF 的反应情况

	WF_6	ReF_6	OsF_6	IrF_6	PtF_6
NO	不反应	NOReF_6	NOOsF_6	NOIrF_6 (-20°C)	NOPtF_6 (-20°C)
NOF	$(\text{NO})_2, \text{WF}_6$	$(\text{NO})_2, \text{ReF}_6$	NOOsF_6 NOOsF_6	$(\text{NO})_2, \text{IrF}_6$ NOIrF_6	$(\text{NO})_2, \text{PtF}_6$ NOPtF_6

a. 除注明外, 其余均为在 25°C 时的反应。

发生置换反应，常常伴随有氧化还原反应发生。氟化物的反应活性也随原子序数的增大而变化，同一族的元素从上至下活性降低，而同一周期的则增加，如表 18.37 所示， WF_6 仅同 BCl_3 、 TiCl_4 反应，但不与 PCl_3 和 AsCl_3 作用，甚至温度提高到 150°C ，也无反应发生。

氟化物与离子性氯化物的反应较慢，而与溴化物、碘化物的反应较容易，它们之间，主要产生氟和卤素的交换反应。

d_s 区元素原子的高价态氟化物 AgF_2 、 AuF_3 和 CoF_3 的化学活性相似，是强的氧化剂和氟化反应剂。 ZnF_2 、 CdF_2 和 HgF_2 的氟化能力较弱。与难溶的重卤化银不同， AgF 易溶于水。碱金属氟化物与 d 过渡金属氟化物可形成稳定的配合物，如 $\text{M}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ 、 $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}\text{F}_6$ 和 $\text{M}_2\text{M}^{\text{V}}\text{F}_7$ 等。

1.6.3 f 过渡元素氟化物^[1,183-185]

f 过渡元素原子价电子组态是 $(n-2)f^x(n-1)d^y ns^2$ ($x=0-14, y=0-2$)，该系列元素原子半径随原子序数增大而减小，金属性相对减弱。镧系元素和锕系元素均可形成它们特征的 +3 氧化态氟化物。然而，由于镧系元素与锕系元素原子的 $4f$ 轨道与 $5f$ 轨道的空间分布及其相应能量是有差别的，其中 $4f$ 轨道的能量较低，致使 $4f$ 电子不易离开，故镧系元素原子呈现高氧化态较难，而 $5f$ 电子却易于参与成键，即锕系元素（特别是从钍至镅）倾向于提供较多的价电子而出现高氧化态。这一性质显示出锕系元素的 $5f$ 电子与过渡元素的 d 电子很相似，易形成它们的高氧化态的氟化物，如 ThF_4 、 PaF_5 、 UF_6 、 NpF_6 （见表 18.33）。但另一方面锕系元素与 d 过渡元素的氟化物在稳定性及成键能力上还是有明显差别的。例如在 d 过渡元素氟化物中，IVB 族的 Ti、Zr、Hf、VB 族的 V、Nb、Ta、VIB 族的 Cr、Mo、W、VIIB 族的 Mn、Tc、Re 的高氧化态氟化物的稳定性是随它们原子序数的增加而增加的，而锕系元素中 Th、Pa、U、Np 的高价态氟化物的稳定性均比 Hf、Ta、W、Re 等的要低些。例如， WF_6 是很稳定的，而

表 18.37 VB 和 VIB 族高价卤化物与氯化物的反应^{a,b}

反应剂 ^a	PCl ₅	AsCl ₅	BCl ₃	TiCl ₄
VF ₅	PF ₅ , PF ₃ , VClF ₄ , Cl ₂	VOCl ₂ , Cl ₂	BF ₃ , VCl ₄ , Cl ₂	TiF ₄ , VCl ₄ , Cl ₂
NBF ₄	PF ₅ , NbCl ₅	不反应	BF ₃ , NbCl ₅	TiF ₄ , NbCl ₅
TaF ₅	PF ₅ , TaCl ₅	不反应	BF ₃ , TaCl ₅	TiF ₄ , TaCl ₅
CrF ₃	PF ₅ , PCl ₅ , CrCl ₃	AsF ₅ , CrCl ₃ , Cl ₂	BF ₃ , CrCl ₃ , Cl ₂	TiF ₄ , CrCl ₃ , Cl ₂
MoF ₆	PF ₅ , PCl ₅ , MoCl ₅	AsF ₅ , MoCl ₅ , Cl ₂	BF ₃ , MoCl ₅ , Cl ₂	TiF ₄ , MoCl ₅ , Cl ₂
WF ₆	不反应(到 150°C)	不反应(到 150°C)	BF ₃ , WCl ₆	TiClF ₃ , WCl ₆

a. 为了列表,某些反应产物已经简化,详细情况可参阅原文。

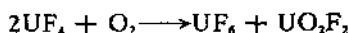
b. 上表各反应中,反应剂同时会存在于产物中,且当反应剂过量时,也会得到不同的产物。

UF₆ 易被还原为稳定的 UF₄, 甚至被还原为 UF₃, U₂F₈, U₃F₁₀ 等一系列低价态的铀氟化合物。以 Re 与 Np 相比, 其最高氧化态的氟化物不是七氟化物, 而是 NpF₆, 而且不稳定, 不易制得。同样, PuF₆ 的稳定性也比 OsF₆ 的要低。总之, 锕系元素(特别是重的)化合物的性质与镧系元素的性质更接近些。

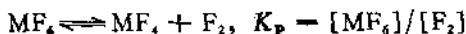
化学性质和反应活性。镧系元素和铈、钷的三氟化物都很稳定, 难溶于水, 在空气中不潮解, 加热时可部分转变为 MOF。略溶于无机酸, 它们形成配位化合物的倾向小。ScF₃ 例外, 在氢氟酸中溶解度小, 但溶于碱金属、铍及银的氟化物溶液中形成配位化合物, 如 M[ScF₆]₃。利用这一性质可使其与镧系元素分离。

Ce, Tb 形成的+4 价态氟化物, 有氧化性, 反应活性较大, 是有机合成的氟化剂。低价态氟化物有 SmF₂, EuF₂, 但并不特征, 而且比其他卤化物更难生成。

锕系元素形成高价态氟化物比镧系容易。AcF₃ 是白色的, 不溶于水。ThF₄ 和 UF₄ 相似, 可从水溶液中沉淀出来。Pa 可生成四氟化物和五氟化物, 但三氟化物的存在尚未证实。U, Np, Pu 都可生成+6 价态的氟化物。UF₆ 通常是由 UF₄ 直接氟化而制得的, 也可在常温下从铀的氧化物与氟化氢作用制得。在 800℃ 将 UF₄ 氧化时也可得到 UF₆。



UF₆ 的沸点较低(56.5℃), 由于天然的铀仅有一种稳定的同位素, 因此可利用低沸点的 UF₆ 通过热扩散作用来使具有不同质量的 ²³⁵U 和 ²³⁸U 进行分离, 这是核能生产中浓缩 ²³⁵U 的重要方法。UF₆ 在化学上具有较高的反应活性, 可侵蚀玻璃, 在水中很快分解。与碱金属氟化物可生成加合物。铈、钷六氟化物与铀的相似, 但稳定性较低, 在加热时转变为其低氧化态氟化物, 并有以下平衡

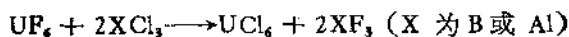


铀、钷、铈六氟化物的转变温度分别为 220, 500, 750℃, 在室温时, 铀和钷的平衡常数分别为 10⁻⁴ 和 4 × 10⁻⁵。

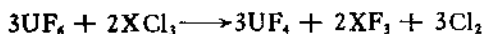
锕系高价态氟化物的稳定性随原子序数增加而降低, 氧化性

增大。UF₆ 能被 PF₅ 或 AsF₅ 还原为四氟化物和一系列中间价态的化合物。在 25℃ 时同 CS₂ 作用,生成 UF₄ 和 SF₄,高温时部分生成 CF₄ 和 SF₆。PuF₆ 在低温下即能与 CS₂ 作用并使 C—S 键断裂,生成 CF₄ 和 SF₆,说明 PuF₆ 的氧化反应活性比 UF₆ 更强。

与 d 过渡元素氟化物相比,铜系元素高价态氟化物稳定性小,氧化反应活性强。UF₆ 在室温时,就能够迅速地同共价氯化物发生卤素交换反应,生成 UCl₄ 和相应的氟化物^[186-188]。



在此反应中,若 UF₆ 过量时则发生氧化还原反应



UF₆ 与 AsCl₃ 和 SbCl₃ 作用时,主要生成 UF₄。与碱金属和碱土金属氯化物作用时,主要生成相应的氟化物、氯及氟的配位化合物,如 LiUF₆ 和 NaUF₆ 等。但 UF₆ 与离子性强的碱金属和碱土金属氯化物之间的卤素交换反应比与共价氯化物的交换反应要慢得多。

由于铜系元素高价态氟化物随原子序数增加稳定性降低的结果,使镅以后的氟化物又回复到 +3 价态稳定的特征。Am 得不到六氟化物,Cm 和 Am 相似,可从氢氟酸溶液中沉淀出来,在 500—650℃ 下氟化时,可以转变为四氟化物^[189]。

参 考 文 献

- [1] J. G. Bailar, Jr. (ed.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, 1009 (1973).
- [2] J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, Vol. V, Academic, 297 (1964).
- [3] M. Stacey (ed.), *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. 11, Butterworths, 35 (1962).
- [4] J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, Vol. 1, Academic (1950).
- [5] R. C. Weast (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66th ed., CRC Press (1985).
- [6] V. Gutmann, *Halogen Chemistry*, Vol. 1, Academic, 44 (1967).
- [7] 渡辺信淳、石井正人、吉沢四郎, *電気化学*, 492 (1961).
- [8] G. H. Cady, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1431 (1934).

- [9] J. T. Finkston, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 225(1947).
- [10] F. C. Mathers, P. T. Stroup, *Trans. Electrochem. Soc.*, **66**, 245(1934).
- [11] R. V. Winsou, G. H. Cady, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1500(1948).
- [12] A. Kuhn, *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, 46(1971); J. Dykstra, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 883(1955); J. F. Gail, H. G. Miller, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 281(1947).
- [12] R. C. Downing, A. F. Benning, F. B. Downing, V. C. McHarness, M. K. Richards, T. W. Tomkowit, *ibid.*, **39**, 259(1947); R. Landau, R. Rosen, *ibid.*, **39**, 281(1947).
- [14] V. Guttmann, *Halogen Chemistry*, Vol. I, Academic (1967).
- [15] R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 884(1955).
- [16] G. L. Caldow, C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 633(1962).
- [17] H. Wise, *J. Phys. Chem.*, **58**, 389(1954).
- [18] M. Bodenstein, H. Jocksch, S. H. Chong, *Z. Anorg. Chem.*, **231**, 24(1937).
- [19] N. Bartlett, *Endeavour*, **23**, 3(1964).
- [20] N. Bartlett, *Chemistry in Canada*, **15**, 33(1963).
- [21] H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* Vol. 1, Academic, 157(1959).
- [22] J. H. Simons, "Fluorine Chemistry", Vol. II, Academic, 51(1954).
- [23] I. M. Kolthoff, P. J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry*, Vol. 7 Interscience, 207(1961).
- [24] B. C. Перцов, H. C. Николаев, *Успех Химия*, **113**, 640(1976).
- [25] 曹希寿, 原子能科学技术, **3**, 351 (1979).
- [26] F. D. Snell, *Encyclopaedia of Industrial Chemistry and Analysis*, Vol. 13, Wiley, 1(1971).
- [27] H. V. Smith, M. C. Smith, M. Vavich, *Arizona Agr. Expt. Sta. Mimeographed Rept.*, 77(1945)6.
- [28] J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, Vol. IV, Academic (1965).
- [29] J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, Vol. III, Academic (1963).
- [30] F. A. Smith, H. C. Hodge, *Indiana Univ. Press*, 1(1959).
- [31] J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, Vol. I, Academic, 225(1950).
- [32] J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, Vol. V, Academic, 12(1964).
- [33] A. W. Jache, G. H. Cady, *J. Phys. Chem.*, **56**, 1106(1952).
- [34] T. C. Waddington, *Nonaqueous Solvent Systems*, Academic, 47(1965).
- [35] J. J. Lagowski, *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Vol. 2, Academic, 43(1967).
- [36] T. A. O'Donnell, *Inorg. Chem.*, **16**, 673(1977).
- [37] T. A. O'Donnell, *J. Fluorine Chem.*, **11**, 467(1978).
- [38] 渡辺信淳, フッ素化学と工業 ——I. 進歩と応用, 日本化学工業出版社, 97 (1973).
- [39] H. Friedenham, *Z. Anorg. und Allgen. Chem.*, **242**, 23(1939).
- [40] P. A. Munter, O. T. Aepli, R. A. Kossatz, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 427(1947).
- [41] L. Domange, *Compt. Rend.*, **198**, 469(1934).

- [42] A. B. Peiring, *J. Fluorine Chemistry*, 14, 7(1979).
- [43] 渡辺信孝, フッ素化学と工業 ——1. 進歩と応用, 日本化学工業出版社, 69 (1973).
- [44] R. J. Gillespie, D. A. Humphreys, *J. Chem. Soc.*, (London) A, 2311(1970).
- [45] D. F. Smith, *J. Chem. Phys.*, 28, 1040(1958).
- [46] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, 7, 173(1954).
- [47] M. Kilpatrick, T. J. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 5186(1956); J. Shamir, A. Netzer, *J. Sci. Instr. Series 2*, 1, 770(1968).
- [48] H. R. Leech, in *Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Supp. II. Part I*, Longman, 111(1956).
- [49] N. E. Vanderborgh, *Talanta*, 15, 1009(1968); H. H. Hyman, M. Kilpatrick, J. J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 3668(1957).
- [50] D. P. Ames, S. Ohashi, C. F. Callis, J. R. Van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 6350(1959).
- [51] F. P. DelGreco, J. W. Gryder, *J. Phys. Chem.*, 65, 922(1961).
- [52] L. A. Quarterman, H. H. Hyman, J. J. Katz, *ibid.*, 65, 90(1961).
- [53] A. F. Clifford, H. C. Beachell, W. M. Jack, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 57 (1957).
- [54] H. Imoto, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.*, 15(1), 59(1980); J. Carre, J. Bouquet, *J. Fluorine Chem.*, 14(2), 139(1979); A. A. Woolf, *J. Fluorine Chem.*, 15(6), 533(1980); H. Selig, W. A. Sunder, F. A. Disalvo, W. E. Falconer, *J. Fluorine Chem.*, 11(1), 39(1978); 11(6), 629(1978).
- [55] E. L. Muttittles, W. D. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1084 (1959).
- [56] A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.*, (London), 1053(1950).
- [57] F. Seel, O. Detmer, *Z. Anorg. und Allgem. Chem.*, 301, 113(1959).
- [58] M. T. Rogers, J. L. Spiers, M. P. Panich, *J. Phys. Chem.*, 61, 366 (1957).
- [59] S. D. Braun, T. M. Locher, G. L. Gard, *J. Fluorine Chem.*, 5, 203(1975); 7, 19(1976).
- [60] A. F. Clifford, W. D. Pardieck, M. W. Wadley, *J. Phys. Chem.*, 70, 3241(1966).
- [61] G. G. Koerber, T. Vriess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 5008(1952).
- [62] E. W. Lawless, I. C. Smith, *Inorganic High-Energy Oxidizers*, Marcel Dekker, (1968).
- [63] 石川延男, 北爪智哉, 化学総説 No.27, 119(1980).
- [64] J. Hoffman, *Chem. Rev.*, 64, 91(1964).
- [65] A. R. Hilton, A. W. Jache, J. B. Beal, W. D. Henderson, R. J. Robinson, *J. Chem. Phys.*, 34, 1137(1961); R. H. Jackson, *J. Chem. Soc.*, 4585(1962); L. Pierce, R. Jackson, N. Dicianni, *J. Chem. Phys.*, 35, 2240(1961).
- [66] A. G. Streng, *Chem. Rev.*, 63, 607(1963).
- [67] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Clarendon

(1962).

- [68] R. D. Brown, R. D. Harcourt, *Australian J. Chem.*, **16**, 737(1963).
- [69] A. Arkell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4057(1965); A. Arkell, R. R. Reinhard, L. P. Larson, *ibid.*, **87**, 1016(1965).
- [70] United Technology Center, Final Technical Summary Report No. 2002-FR. Contrast No Nour-3433(00), March, 29(1963).
- [71] Temple University Research Institute, Sixth Annual Progress Report. Contrast No. Nour-3085(01), January, 4(1966).
- [72] И. В. Никимин, В. Я. Росоловский, *Успех Химия*, 1920(1971).
- [73] J. K. Ruff, *Inorg. Chem.*, **4**, 567(1965); **5**, 1791(1966).
- [74] Air Products, Inc., Sales Literature (1963).
- [75] C. B. Colburn, A. Kennedy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5004(1958).
- [76] C. B. Colburn, C. O. Parker, K. Stevanson, Abs. 138th ACS Meeting New York, September (1960), 30N.
- [77] S. I. Morrow, D. D. Perry, M. S. Cohen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6338 (1959).
- [78] S. I. Morrow, D. D. Perry, M. S. Cohen, C. Schoenfelder, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5301(1960).
- [79] *Repts. Ind. Eng. Chem.*, **51**, 309(1959).
- [80] M. Stacey (ed.), *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. III, Butterworths (1962).
- [81] C. J. Hoffman, R. G. Neville, *Chem. Revs.*, **62**, 1(1962).
- [82] O. Glemser, Abs. of Paper K-1, Presented at 148th ACS Meeting, Chicago, September (1964).
- [83] G. T. Armstrong, S. Marantz, *J. Chem. Phys.*, **38**, 169(1963).
- [84] R. Dresdner, F. N. Tlumac, J. A. Young, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 299 (1969).
- [85] J. W. Prazer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 166(1959); U. S. Patent No. 3,033, 771, May 8, 1962.
- [86] C. B. Colburn, F. A. Johnson, C. Haney, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4526(1965).
- [87] J. R. Durig, R. C. Lord, *Spectrochem. Acta*, **8**, 1877(1963).
- [88] M. Lustig, C. L. Bumgardner, F. A. Johnson, J. K. Ruff, *Inorg. Chem.*, **3**, 1165(1964).
- [89] E. W. Lawless, I. C. Smith, *Chem. Eng. News*, **45**, 60(1967); J. K. Ruff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1140(1965).
- [90] J. F. Haller, Study of the Preparation, Structure, Properties, and Decomposition of Fluorine Azide and Difluorodiazine, Thesis, Cornell University (1942).
- [91] H. W. Roesky, O. Glemser, D. Bormann, *Angew. Chem.*, **76**, 713(1964).
- [92] F. A. Lawton, J. Q. Weber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3595(1963).
- [93] K. N. Campbell, J. P. Freeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5304 (1960).
- [94] C. L. Knapp, *Ind. Eng. Chem.*, **55**(2), 875(1963).
- [95] H. E. Dubb, R. C. Greenough, E. C. Curtis, *Inorg. Chem.*, **4**, 648(1965).

- [96] E. W. Lawless, I. G. Smith, *Inorganic High-Energy Oxidizer*, Marcel Dekker, INC(1968).
- [97] M. Stacey (ed.), *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. IV, Butterworths, (1965).
- [98] B. Sukornick, R. F. Stahl, J. Gordon, *Inorg. Chem.*, **2**, 875(1963).
- [99] F. A. Johnson, C. B. Colburn, *Inorg. Chem.*, **2**, 24(1963).
- [100] J. R. Geichmon, E. A. Smith, P. R. Ogle, *Inorg. Chem.*, **2**, 1012(1963).
- [101] O. Ruff, W. Menzel, W. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **208**, 293(1932).
- [102] G. Balz, E. Mailänder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **217**, 166(1934).
- [103] A. V. Falloom, W. B. Kenna, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2937(1951).
- [104] R. A. Davis, D. A. Rausch, *Inorg. Chem.*, **2**, 1300(1963).
- [105] C. Woolf, *Advance Fluorine Chemistry*, Vol. V, Butterworths, 1-30(1965).
- [106] E. Tschinkow-Roux, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1636(1962).
- [107] J. R. Geichman, E. A. Smith, P. R. Ogle, *Inorg. Chem.*, **2**, 1012(1963).
- [108] W. B. Fox, J. S. Mackenzie, N. Vanderkooi, B. Sukornick, C. A. Wamser, J. R. Holmes, R. E. Eibeck, B. B. Steward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2604(1966).
- [109] N. Bartlett, S. P. Beaton, *Chem. Commun.*, **6**, 167(1966).
- [110] N. Bartlett, S. P. Beaton, N. K. Jha, *Chem. Commun.*, **6**, 168(1966).
- [111] N. Bartlett, J. Passmore, E. J. Wells, *Chem. Commun.*, **7**, 213(1966).
- [112] B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*, **13**(1971).
- [113] 田坂明政, 渡辺信淳, 新しいフッ素化学, 化学総説 No. 27, 77(1980).
- [114] 曾敏, 化学通报, 102(1960).
- [115] M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe, *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. I, Butterworths (1960).
- [116] 渡辺信淳, 新しいフッ素化学, 化学総説 No. 27, 37(1980).
- [117] H. S. Booth, D. R. Martin, *Boron Trifluoride and its Derivatives*, Wiley (1949); J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, Vol. I, Academic, 201(1950).
- [118] J. H. Simons, *Fluorine Chemistry* Vol. II, Academic, 1(1954).
- [119] R. N. Hazeldine, A. G. Sharpe, *Fluorine and its Compounds*, Methuen, (1951).
- [120] K. L. Nelson, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1670(1956).
- [121] A. V. Topchiev, *BF₃ and its Compounds as Catalysts in Organic Chemistry*, Izdatel. Akad. Nauk. S.S.S.R. (1956).
- [122] G. N. Cade, R. E. Dunn, H. J. Hepp, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2454(1949).
- [123] M. Stacey (ed.), *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. IV, Butterworths, 142(1965).
- [124] J. D. Park, A. F. Benning, F. B. Downing, J. F. Lancins, R. C. McHarness, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 354(1947).
- [125] H. F. Hunger, G. J. Heymach, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1161(1973).
- [126] H. F. Hunger, J. E. Ellison, *ibid.*, **122**, 1288(1975).
- [127] W. Tiedmann, *ibid.*, **121**, 1308(1974).
- [128] 渡辺信淳, 別冊化学工業, Vol. 25, 8, 69 (1981).
- [129] K. Wiechert, *Z. Anorg. Chem.*, **261**, 310(1950); D. F. Smith, *Phys. Rev.*

- [130] M. C. Sneed, J. L. Maynard, R. C. Brasted, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. III; D. Van Nostrand (1954); V. Gutmann, *Inorganic Chemistry, Series One*, Vol. 3, Butterworths, 141(1972).
- [131] K. Enjen, *J. Fluorine Chem.*, **19**, 3—6, 475(1982).
- [132] M. Dixon, D. M. Needham, *Nature*, **158**, 432(1946).
- [133] H. S. Booth, R. A. Osten, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1092(1945).
- [134] H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 16, Academic, 297(1974); Vol. 2, 105(1960).
- [135] 石川延男, 北爪智哉, 新しいフッ素化学, 化学総説, No. 27, 119(1980).
- [136] H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 16, Academic, 177(1974).
- [137] M. M. Janot, M. Chaigneau, *Compt. Rend.*, **228**, 1152(1949).
- [138] P. A. Munter, O. T. Aepli, R. A. Kossatz, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 427(1947).
- [139] W. Lange, R. Livingston, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1073(1947).
- [140] W. Lange, *Ber.*, **60**, 962(1927); **61**, 799(1928); **52**, 786(1929).
- [141] W. Lange, R. Livingston, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1280(1950).
- [142] W. Lange, G. V. Krueger, *Ber.*, **65**, 1253(1932).
- [143] W. Traube, *Ber.*, **46**, 2525(1913).
- [144] W. Traube, J. Hoertenz, F. Wunderlich, *Ber.*, **52**, 1272(1919); W. Traube, E. Reubke, *Ber.*, **58**, 1656(1923).
- [145] H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 1, Academic, 159(1959).
- [146] K. H. Sun, *Glass Technology*, **20** (1), 36(1979).
- [147] H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 7, Academic, 1(1965); V. Gutmann, *Halogen Chemistry*, Vol. 2, Academic, 115(1967).
- [148] B. Frlac, D. Gantar, J. H. Holloway, *J. Fluorine Chemistry*, **19**(3/6), 485 (1982); **20**(2), 217(1982); **20**(3), 385(1982).
- [149] K. O. Christe, A. E. Pavlath, J. P. Guertin, *Inorg. Chem.*, **5**, 1921(1966).
- [150] K. O. Christe, J. P. Guertin, A. E. Pavlath, W. Sawodny, *Inorg. Chem.*, **8**, 533(1967); K. O. Christe, C. J. Schack, *ibid.*, **9**, 2296(1970).
- [151] M. Azem, M. Brownstein, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.*, **47**, 4159(1969).
- [152] K. O. Christe, W. W. Wilson, C. J. Schack, R. Bougon, *J. Fluorine Chem.*, **12**(4), 336(1978).
- [153] 石川延男, 北爪智哉, 新しいフッ素化学, 化学総説, No. 27, 119(1980).
- [154] H. Moissan, P. Lebeau, *Compt. Rend.*, **130**, 815(1900); **130**, 1436(1900).
- [155] H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* Vol. 2, Academic, 105(1960).
- [156] S. M. Williamson, *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 7, Interscience, 39(1966).
- [157] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.*, 218(1962).
- [158] G. K. Johnson, J. G. Malm, W. N. H. Hubbard, *J. Chem. Thermodyn.*, **4**, 879(1972).
- [159] B. Frlac, J. H. Holloway, *J. Chem. Soc., Dalton*, 535(1975).
- [160] H. F. Holtzclaw, Jr. (ed.), *Inorganic Syntheses*, Vol. VIII, McGraw-Hill, 254(1966).

- [161] B. Weinstock, E. E. Weaver, C. P. Knop, *Inorg. Chem.*, **5**, 2189 (1966).
- [162] H. H. Human, *Noble Gas Compounds*, Univ. of Chicago Press, 73 (1963).
- [163] K. S. Pitzer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 760(1975); F. A. Hohorst, L. Stein, E. Gebert, *Inorg. Chem.*, **14**, 2233(1975).
- [164] J. H. Holloway, *Noble Gases Chemistry*, Methuen & Co. (1968).
- [165] H. Eyring, *Physical Chemistry An Advanced Treatise*, Vol. 5, Academic (1970).
- [166] R. D. Burbank, G. R. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 43(1974).
- [167] D. O. Shah, R. M. Hamlin, *Science*, **171**, 486(1971).
- [168] E. H. Appelman, J. G. Malm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2294(1964).
- [169] E. H. Appelman, *Inorg. Chem.*, **6**, 1268(1967); **10**, 1881(1971).
- [170] N. Bartlett, F. O. Sladky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **30**, 5316(1968).
- [171] J. Aubert, G. H. Cady, *Inorg. Chem.*, **8**, 369(1976).
- [172] R. C. Burns, T. A. O'Donnell, *J. Fluorine Chemistry*, **12**, 505(1978).
- [173] B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.*, **20**, 291(1982).
- [174] B. Weinstock, *Chem. Eng. News*, **42**, (Sept. 21, 1964) 86.
- [175] J. H. Canterford, R. Colton, *Halides of the First Row Transition Metals*, Wiley, (1969); *Halides of the Second and Third Row Transition Metals*, Wiley (1968).
- [176] N. Bartlett, S. P. Beaton, N. K. Jha, *Chem. Commun.*, 168(1966); N. Bartlett, *Angew. Chem.*, International Ed., **7**, 433(1968).
- [177] H. B. Jonassen (ed.), *Technique Inorganic Chemistry*, Vol. 7, Interscience, 273(1968).
- [178] T. A. O'Donnell, D. F. Stewart, *Inorg. Chem.*, **5**, 1434(1966).
- [179] J. H. Canterford, T. A. O'Donnell, *Inorg. Chem.*, **5**, 1442(1966).
- [180] J. H. Canterford, T. A. O'Donnell, A. B. Waugh, *Australian J. Chem.*, **24**, 243(1971).
- [181] S. D. Broun, T. M. Lochr, G. L. Gard, *J. Fluorine Chem.*, **7**, 19(1976); **5**, 203(1975).
- [182] H. Selig, W. A. Sunder, F. A. Disalvo, W. E. Falconer, *ibid.*, **11**, 39(1978); **11**, 629(1978).
- [183] J. J. Katz, G. T. Seaborg, *The Chemistry of the Actinide Elements*, Methuen, 161(1957).
- [184] D. Brown, *Halides of the Lanthanide and Actinides*, Wiley (1968).
- [185] H. J. Emeléus, A. G. Maddock, G. L. Miles, A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.*, 1191(1968).
- [186] T. A. O'Donnell, D. F. Stewart, P. W. Wilson, *Inorg. Chem.*, **5**, 1438(1966).
- [187] T. A. O'Donnell, D. F. Stewart, P. W. Wilson, *Australian J. Chem.*, **18**, 77(1969).
- [188] T. A. O'Donnell, P. W. Wilson, *Australian J. Chem.*, **21**, 1415(1968).
- [189] L. B. Asprey, F. H. Ellinger, S. Fried, W. H. Lacharssen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5825(1959).

18.2 氯、溴、碘^[1]

2.1 氯、溴、碘元素

2.1.1 发现史^[2]

在卤族元素中氯是首先被发现的。1774 年瑞典化学家 C. W. Scheele 发现在将盐酸加到软锰矿 (MnO_2) 粉末的过程中, 经加热便析出一种黄绿色的气体。然而早在 13 世纪人们在制造和使用王水时就已发现有一种刺鼻的气体。15 世纪意大利文献中就有制备盐酸的报道, 因其来源于盐, 故称之为盐酸。当时按照 Lavoisier 的观点一切酸都含有氧, 故将氯称之为氧盐酸。甚至于 1785 年还得到法国化学家 C. L. Berthollet 的实验支持。他误认为二氧化锰经过灼烧先失去其氧, 而后才得到少量的气体, 该气体与水接触又放出氧。由于当时还不了解氯遇水能够产生氧, 于是一度助长了把氯看成为一种含氧酸的错误观点。直到 1810 年经过 J. L. Gay-Lussac, L. J. Thénard 和 H. Davy 等人的实验才弄清楚氯是一种元素而不是化合物, H. Davy 正式将其命名为氯; 其希腊文 $\chiλωρός$ 是黄绿色的意思。

第二个被发现的卤族元素为碘。碘是在 1811 年为从事制硝业的法国人 B. Courtois 所发现。他将海藻灰的浸取液与硫酸作用得到黑色沉淀, 将这个沉淀加热可见到紫色的蒸气, 有一种和氯气类似的、使人窒息的气味。后来 N. Clément, H. Davy 和 J. L. Gay-Lussac 等人对此又都独立地进行了仔细的研究, 确认这是一个新元素, 1813 年命名为碘; 其希腊文 $\ιώδης$, 原意为紫色。

溴发现得比较晚, 1826 年法国人 A. J. Balard 在从盐湖水提取盐之后的母液中, 加进氯水, 得到红棕色的物质, 它可以被乙醚萃取; 遇到氢氧化钾, 红棕色消失; 烧干的残渣加入 MnO_2 及硫

酸,再加热时有红色蒸气,冷凝成棕色液体,具刺鼻的气味。事实上在 A. J. Balard 发现溴以前, J. R. Joss 及 J. F. Von Liebig 二人亦曾得到过溴,只是他们都误认为这不是一个新元素, Joss 以为是硒, Liebig 则以为是氯化碘。而 Balard 则认为这是一个与氯和碘有相似之处的新元素,并命名为溴,其希腊文 $\beta\rho\omicron\mu\omicron\varsigma$ 即“恶臭”之意。

2.1.2 存在

在自然界被发现的卤素,大多数是以卤阴离子的形式存在,而碘却例外。

大量的氯和溴主要存在于火成岩和沉积岩中,从以氢氧化物为主体矿物如角闪石(hornblende, $(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{MgFe})_2 \cdot (\text{Si}_4\text{Al}_2)\text{O}_{22}$)中取代 OH^- 根。火成岩是构成地壳的主要成分,经测定发现,其中呈化合态的卤素的比例如下: Cl, 0.031%; Br, $1.6 \times 10^{-4}\%$; I, $3 \times 10^{-3}\%$ 。由于氯与溴具有相近的离子半径,它们的矿物化学是很密切的,在许多矿物中溴可以取代氯。此外,还有一些重金属的难溶盐如 AgCl , AgBr 等。

然而氯、溴最大的资源是海水,其平均含盐量约超过 3.4%,而含氯接近 1.9%,主要是氯化钠,亦有少量其它氯化物;含溴 0.0065%(氯:溴约 300:1);含碘 $5 \times 10^{-3}\%$ 。

通常有实用价值的主要资源如下:

海洋中沉积下来的矿物例如岩盐(NaCl)、钾岩盐(KCl)、光卤石($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、钾盐镁矾($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)等。这些沉积物在地球上的分布甚为广泛。天然的岩盐是制备氯及氯化钠的主要来源。光卤石中溴含量不超过 0.1—0.35%;而岩盐中仅有 0.005—0.04%。含溴品位较高的矿物是水镁石($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)及溢晶石(tachhydrite, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$),但其矿藏并不丰富,故作为溴的资源尚不及光卤石重要。溴不能直接从光卤石中提取,而是从矿石经提取了 KCl 之后所得的母液中获得。

海水及盐湖水是氯的有价值的资源,也是溴的主要资源,可借

阳光蒸发浓缩盐水，进而提取以获得它们。尽管在海水中溴的平均含量仅 0.0065%，然而经过浓缩处理可以使其富集，故当今采用从海水提取溴仍是一条途径。

从石油井和天然气井中可以得到大量的盐水。其中氯主要是以阴离子形式存在，溴的含量视油气井的情况而异，可以从 0 到 0.4%。

碘的分布与氯和溴有很大区别，它是三种卤素中最稀少的。碘在自然界的存在形式也有别于氯和溴，它不仅有碘化物还有碘酸盐的形式，例如天然存在的 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 和 $7\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 8\text{CaCrO}_4$ ，智利的硝石矿中也有碘，其含量为 0.02—1%，因此是碘的重要工业资源。还有许多国家用油、气井水作为提取碘的资源。

海水中碘的浓度虽然很低，但海水中的有机体能把海水中的许多元素富集在它们机体中，其中以昆布科植物最为突出，其干物质中含碘量可高达 0.45%。因此海藻灰曾是提取碘的第一个工业原料。尽管碘的生产在许多国家是大量使用便宜的原料如智利沉积物和天然盐水来生产碘，但也有些国家仍采用海藻来生产碘。

有趣的是许多海洋生物如牡蛎、海绵和某些鱼类，在它们体内亦积聚了碘；海带能从海水中富集碘，比海水中碘浓度提高千倍以上。

在人体的甲状腺里含碘量很高，且以含碘有机化合物形式存在，如甲状腺素（L-3,5,3'5'-四碘甲腺原氨酸）的含碘量占人体甲状腺中总碘量的 35—40%。早在 1805 年已发现碘是人体所需要的痕量元素，其功能在于合成甲状腺素和三碘甲腺原氨酸，缺碘则会引起甲状腺肿大，也发现溴离子存在于生命体中，但迄今还未见到明确的生理作用的报道。在动、植物体中氯是以氯离子溶解在细胞液里，而有机氯化物，多数是霉菌的起源，广泛存在于自然界。

2.1.3 制备及应用

(1) 一般制备方法^[1,6]

氯、溴、碘的制备可借助以下两类化学方法：①氧化卤化物如 Cl^- , Br^- , I^- ；②还原正氧化态的卤素化合物如 ClO^- 或 IO_3^- 。上述方法①较②优越是因为原料便宜、氧化选择性比还原选择性容易控制；还因为氧化反应速度一般比正价态卤素化合物还原速度要快些。关于两种方法的差异，也可从热力学角度来分析，如图 18.17，图中显示出氯、溴、碘的氧化态与相关氧化还原反应(如 $\text{XO}_3^-/\frac{1}{2}\text{X}_2$ 和 $\frac{1}{2}\text{X}_2/\text{X}^-$, $\text{XO}_3^-/\frac{1}{2}\text{X}_2$ 和 XO_3^-/X^-)所需电压的关系，清楚地说明在酸性溶液中大多数试剂，凡是能将 XO_3^- 离子还原为自由卤素的也能将它还原为 X^- 离子。

(a) 卤化物的氧化

由于卤化物的生成自由能遵循以下规律：氯化物 > 溴化物 > 碘化物，所以在将卤化物氧化生成对应的自由卤素时，热力学势垒也是按以上顺序依次降低的。故制备氯时需要强氧化剂，而生成碘则不然，若用强氧化剂则有生成正氧化态碘化合物的可能。

下面简要介绍由卤化物氧化制备氯、溴、碘的一些方法。

氯的实验室制法通常是以二氧化锰作为氧化剂和盐酸反应

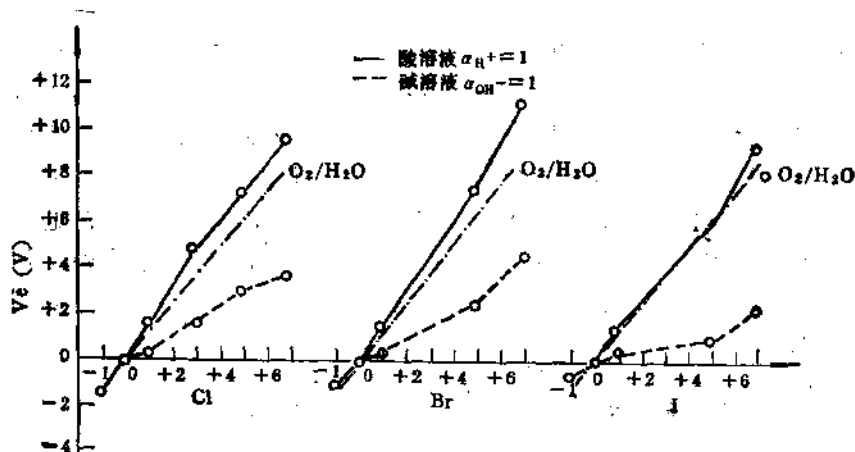


图 18.17 在水溶液中卤素(各种)氧化态简图



此外,还有其它的氧化剂如重铬酸盐、高锰酸盐、二氧化铅、铋酸钠等,它们都能与盐酸或氯化物作用生成氯。在较高温度和催化剂存在下,也可利用空气氧化氯化氢以制得氯。例如 Deacon 流程^[1]即是采用氯化铜作为催化剂。还有采用硝酸、三氧化硫氧化氯化物制备氯的方法。但目前作为商品使用的工业氯气几乎全是借电解食盐水而制得^[1,a-e),4]。

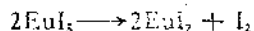
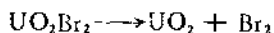
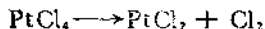
同样的方法可用来制备溴,如用二氧化锰、硝酸或溴酸盐都能氧化溴化氢、金属溴化物使之生成溴。空气氧化溴化氢或电解氧化溴离子,同样能得到溴。但工业上唯一有效的方法则是用氯氧化溴化物生产溴。

随着光电化学的发展,出现了一些新的苗头,例如 C. P. Kubiak 等人^[4]发现在水溶液中,用 n- 型半导体 M_0Y_2 ($\text{Y}=\text{S}$ 或 Se) 作光阳极可以产生氯和溴。

碘的制备方法是在碘化物中加氧化剂,如氯气、溴、二氧化锰、浓硫酸、硝酸及碘酸盐,即使是不很强的氧化剂如 Fe^{3+} , Cu^{2+} 及五价铋酸盐在一定 pH 值的水溶液中,均可将碘化物中的碘离子定量地氧化成碘。因此可利用某些典型反应作为碘的定量测定方法。

大量地制备碘可用二氧化锰、氯、亚硝酸盐、重铬酸盐作为氧化剂氧化碘化物来完成。工业生产上是采用氯作氧化剂,使碘化物转变为碘^[1,a-e)]。

此外,金属卤化物的热分解法亦能制得卤素,但不是有一个有普遍应用价值的方法。如

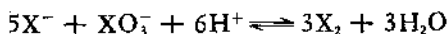


值得注意的是:适合此法的卤化物有的是分子型化合物,有的是离子型化合物,前者的特征是有弱的金属-卤素键,而后者要求其阳离子较小、价态又较高或金属的电离能特别大而不易转变为高

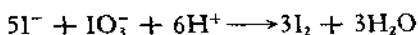
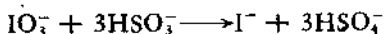
价态,它们都很容易分解而产生卤素单质。

(b) 正氧化态卤素化合物的还原

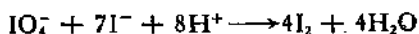
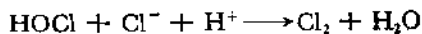
借助正氧化态卤素化合物还原以制备卤素的一个最重要的方法是用卤酸盐与相应的卤化物在酸性溶液中反应,如



这类反应对 pH 值很敏感,如果溶液呈碱性,则卤素不稳定,由于歧化作用而又形成 XO_3^- 及 X^- 。例如从海水中提取溴是将溴蒸气吸收在苏打溶液中,然后再酸化这个含溴酸盐和溴化物的溶液,即可得到溴。同样也可从智利硝石中把所含的碘酸盐转变为碘,如

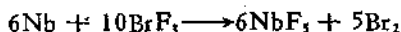
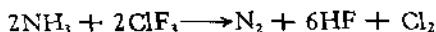
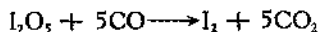


从图 18.17 可以看出,尽管在碱性条件下自由卤素具有歧化作用,但是卤化物在酸性溶液中仍能与相应的卤酸盐、次卤酸盐、及高氯酸盐作用生成自由卤素^[1, f, m]。如

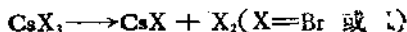
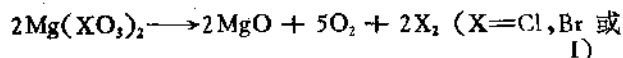
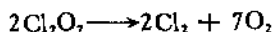
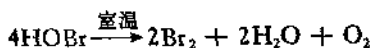


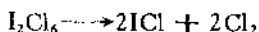
不过,这类反应的有些体系也会因为缔合作用(如 ClO_4^- 离子的缔合)、歧化作用而影响实际效果。

含氧卤化物及卤素间化合物用较弱还原剂也能生成卤素单质。如



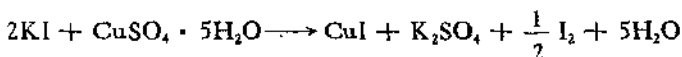
此外,热分解也能从许多含氧卤化物及多卤化物产生卤素。例如





(2) 氯、溴、碘的实验室制法及纯化

氯、溴、碘的实验室制法是获取纯度很高的卤素单质的重要途径。例如小量极纯的氯的制备可在真空中将氯化金加热至 250°C 分解而制得；制备高纯碘的方法^[9]可借下述反应制得，



将过量的 KI (分析纯) 溶液和经多次重结晶、与完全不含卤素化合物的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合，CuI 沉淀后倾出 I_2 -KI 溶液，水蒸气蒸馏出碘。经干燥和于石英管里在氮气流下升华即得。虽然以上方法并不适于较大的制取氯和碘，但在某些特殊需要的场合里，这些方法仍不失其优越性。

这里还需提到，氯、溴、碘的某些实验室制法也可制取纯度较高的卤素单质。

氯的制备，采用含水二氧化锰(如 E. Merck 公司出产的 86% 制剂)与不含空气的纯浓盐酸反应所得的氯，几乎完全不含氧和氯化氯等杂质。

溴的制备，可采用 O. Hönigschmid 和 G. P. Baxter^[6] 的方法先制备纯度很高的反应试剂(如 CaBr_2 , KBr , H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等)，后经反应和处理以制取完全不含氯和碘的纯溴。

碘的制备，在不需要极高的纯度时，可将市售的碘或废液回收的碘先与 KI 混合升华，然后再与 BaO 混合升华即得。

由于很容易从市场上得到作为工业产品的氯、溴、碘，因此在实验室为获取这些单质常采用一系列纯化手段(如高真空蒸馏、气相色谱^[7]等)来实现。

市售用电解法制得的氯是不纯的，如钢瓶装的氯气含氯仅为 99.9%，杂质为少量的氧、氮、一氧化碳、二氧化碳、氯化氢、水汽等。为了纯化氯，可将氯气先通过高锰酸钾溶液，以除掉氯化氢，然后通过硫酸、氧化钙和五氧化二磷以除掉水分，最后在低温下(如丙酮干冰及液氮 -196°C)减压分馏。由于氯气能与水银及有

些活塞油脂起作用，故在纯化操作过程中应避免接触此类物质。

市售的溴，最纯的也还会有约 0.05% 的氯和痕量的碘，因此可在常压或真空中使用玻璃分馏装置予以提纯。由于它与氯一样能与水银、橡皮及油脂作用，故纯化过程也应注意避免与它们接触。其个别杂质的清除可按下列方法^[9]（见下表）。

杂质	处 理 方 法
氯	蒸馏法或使其与金属溴化物作用；分馏冷凝法，低温低压升华法，或色谱法
碘	用水萃取，或将它转变成卤化物再用高锰酸钾或溴处理
水	用浓硫酸或五氧化二磷处理
有机物	①用粗溴饱和 5—30% 的溴化物水溶液，而后经过蒸馏、冷凝、干燥 ②将溴与氯的混合物通过一个装有石英碎片或高硅的玻璃碎片的加热炉，加热至 1000℃，再经过除氯和干燥。

测定原子量所用的高纯溴是按下法制备和纯化的^[9]：先将溴还原为溴化物，用高锰酸盐氧化除去碘化物，再用不含卤素的重铬酸和硫酸与它作用，使溴化物转变成溴，经过蒸馏，用融熔过的氧化钙和溴化钙进行干燥，最后减压蒸馏得纯溴。

市售的碘可用升华法提纯，步骤是首先用少量碘化钾与碘研磨，使杂质氯、溴、 ICl 、 IBr 和 ICN 还原，而后经过升华获得纯碘。在操作过程中同样应避免与油脂和水银接触。

(3) 氯、溴、碘的工业生产

(a) 氯^[1, a-e], d]

氯是烧碱工业的重要产品。当今所谓的“氯碱工业”正是利用电解食盐的方法同时获得烧碱和氯的基础化学工业。电解制氯已成为主要的电解工业之一。

采用电解法生产烧碱并实现工业化，这还是在十九世纪末期。随着电力工业的发展，尤其是直流发电机的制造成功直接地为电解食盐工业提供了有利的条件。电解食盐溶液的一个主要技术问题是，由电解所产生的氯气和氢氧化钠不易分开。于是提出使用隔

膜将两种物质分开。由于这两种物质都有很强的腐蚀性，故为选择和改进隔膜花费了较长的时间。于是随着隔膜电解技术的改进和各种类型隔膜式电解槽的出现，才使电解食盐制烧碱的工业日益发展。

同样为了将两种产品分开的目的，在研究隔膜法工艺流程的同时还有利用生成钠汞齐的性质，即以水银为阴极的电解食盐水工艺流程。

因此电解食盐溶液的电解槽可分为隔膜槽和水银槽两大类，隔膜槽又有立式隔膜与水平式隔膜之分。常用的 Hooker “S” 型电解槽就是立式隔膜槽的一种。隔膜槽与水银槽都是以石墨为阳极，隔膜槽的阴极是铁，水银槽的阴极是水银。

隔膜槽是用石棉做成半渗透的隔膜，贴在多孔的铁电极上，使槽中的阴阳两极得以分开。隔膜可使电流通过，但能阻止两极的液体机械地混合。含盐料液进入阳极室，不断地穿过隔膜到阴极室。氯气从阳极放出，阴极放出氢气，槽下放出含 NaOH 约 11.12% 的烧碱液。其余大部分是尚未作用的食盐液。隔膜法电解槽示于图 18.18。在隔膜法电解食盐溶液中，电极材料的选择很

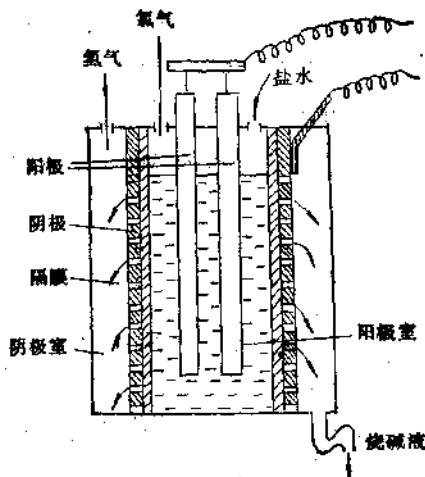


图 18.18 隔膜法电解槽示意图

重要。首先要求耐腐蚀性以免经常更换电极，其次要求电极对氧有较高的超电压，而对氯和氢的超电压应当最小，以利减少电耗。一般阴极用铁或软钢，而阳极用石墨，其价值便宜，对氧有很高的超电压，这样氯中的含氧量可以很少，液化时不致发生爆炸。但是石墨对氯仍有较高的超电压、易受腐蚀和破碎，影响寿命，所以这还是个需要研究的问题。已有报道^[10]采用金属阳极，如镀铂的钛电极、钌钛金属阳极。

水银电解槽狭长且浅，中间悬挂石墨阳极，底部是以循环流动的水银并作为阴极。通电后氯气由阳极逸出，用导管引出，而在阴极上析出的金属钠立即与水银形成钠汞齐。将生成的钠汞齐再引入解汞设备使之与水作用，生成烧碱和氢气。水银电解槽示于图 18.19。

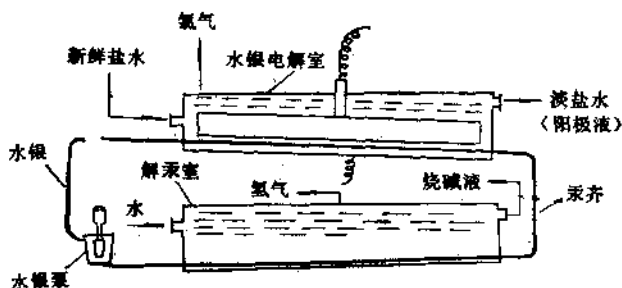
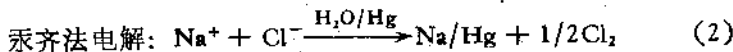
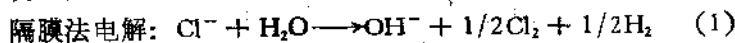


图 18.19 水银电解槽示意图。

采用隔膜法和汞齐法生产氯和烧碱的工艺流程见图 18.20 及 18.21。

食盐溶液在电解过程中的化学反应是人们熟知的，例如



反应(1)的标准自由能 $\Delta G_{298}^\circ = 211.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

槽电压(可逆)为 2.19V(25℃)

反应(2)的标准自由能 $\Delta G_{298}^\circ = 317.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

槽电压(可逆)为 3.3V(25℃)

但在工业生产上隔膜法和汞齐法实际所需的电压分别为 3.75—3.85V 及 4.25—4.5V, 其增高的主要原因是两种电解槽的阳极对生成氯有超电压, 隔膜槽和水银槽还由于阴极产生氢时也有较高的超电压, 另外在电解液之间、隔膜之间有电压降, 以及阴、阳极接头和各种接触处均有电阻, 因而需要较高些的电压才能进

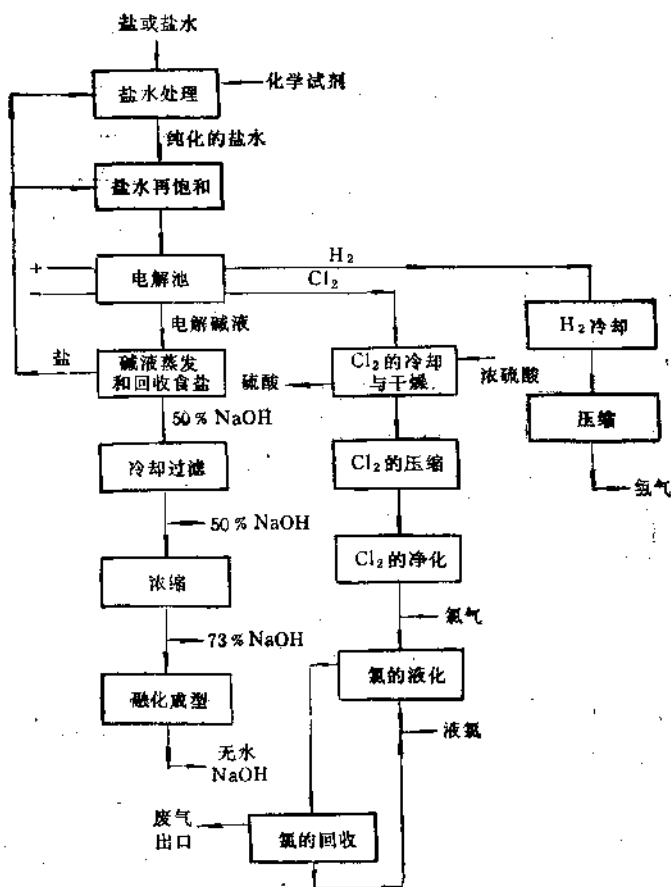


图 18.20 隔膜法生产氯及烧碱的流程图

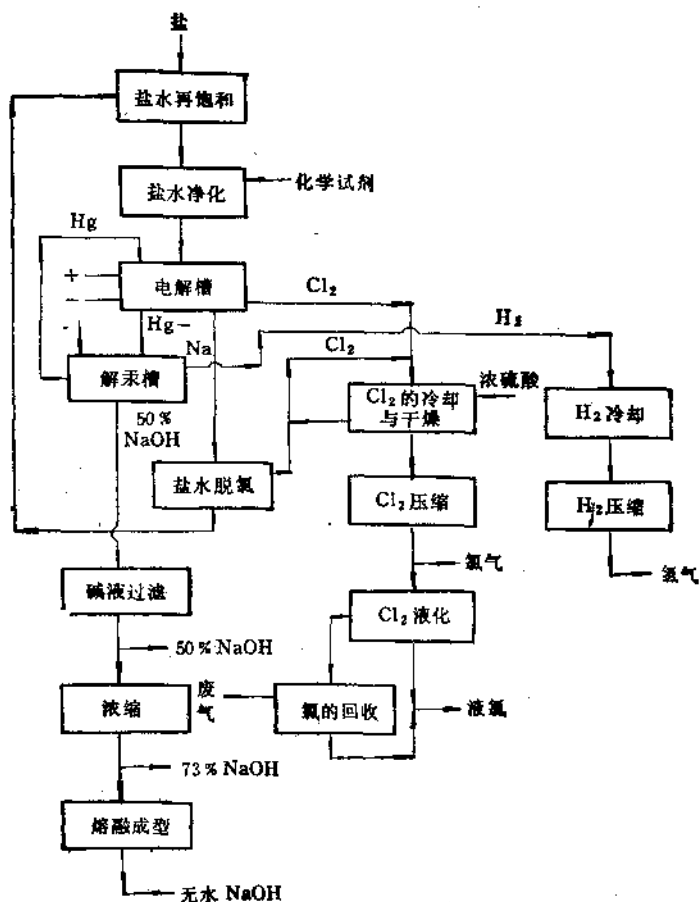
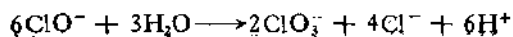
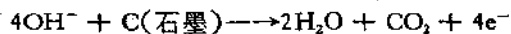
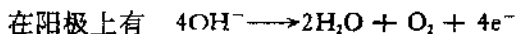
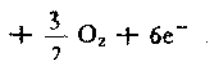


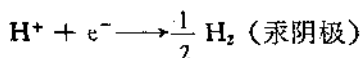
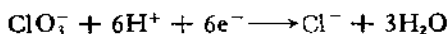
图 18.21 汞齐法生产氯和烧碱的流程图

行电解。这样，实际上不论那种电解槽其电流效率均不可能达到100%，其中除设备本身的问题之外，还因为电解过程伴有下列的副反应：

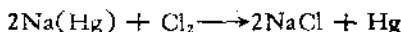
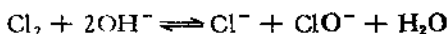




在阴极上有 $\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$



在阳极或阴极槽液中有



除了上述电解食盐溶液制取氯的方法外，还有其它方法列入表 18.38。

表 18.38 其它制氯的方法

方 法	说 明
电解氧化氯离子	① 电解氯化钾水溶液，方法与电解食盐溶液类似 ② 电解熔融的氯化镁，主要生产镁，也有少量氯作为产品 ③ 电解熔融的氯化钠，主要生产钠，也有氯生成 ④ 电解盐酸，主要利用工业副产品
化学法氧化氯离子	① 借硝酸与食盐作用，小批量生产氯 ② 采用催化空气氧化氯化氢，主要利用廉价副产品氯化氢

表中所列的一些制氯方法，是由于近代化学工业中含氯的溶剂和合成树脂的大量生产中用到的氯化或脱氯化氢反应，导致副产品氯化氢的产量大增，因而提出从中回收氯的问题。主要的方法：如电解盐酸、用空气或氧催化氧化氯化氢或金属氯化物，催化分解氯磺酸等以制取氯，这些都是随后发展起来的途径。

(b) 溴 (L. a. c.), 111

几乎所有生产溴的方法都是借氧化溴化物中的溴离子而制得的。通常从盐卤或海水中提取溴的步骤有：①将溴化物氧化成溴；

②将溴从溶液中蒸出, ③将溴蒸气冷凝或转化为溴化物, ④纯化。在①中, 工业上常用氯作氧化剂, 第②步用蒸气或空气吹赶溴, 当溴含量等于或大于 0.1% 时, 用蒸气为宜; 若从海水这类含溴量较低的原料中提取溴, 则用空气比较经济。在用蒸气时, 溴与蒸气同时凝聚; 如用空气驱赶溴时, 则需把溴吸收在碱性溶液(如 Na_2CO_3 溶液)或带还原性的溶液(如二氧化硫溶液)中。

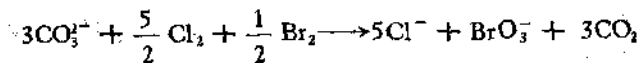
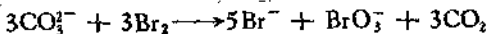
在工业上, 用蒸气蒸馏法提制溴, 是将海水蒸发制取食盐后的母液, 或井盐卤水提取食盐后的母液, 调节酸度, 使其微酸性以避免溴水解。而后加热到 90°C 进入氯化塔, 然后流入蒸气蒸馏塔, 含卤素的蒸气经过一个冷凝器, 再进入分离器。未被凝聚的气体仍含有少量氯和溴, 再送回氯化塔。从分离塔分出来的含有氯及溴的水溶液又送回蒸气蒸馏塔, 聚集在分离器底部的粗溴, 再经过两个蒸馏柱, 使之进一步纯化。此法从盐卤中可回收 95% 的溴。

另一种用空气驱赶溴的方法, 与前法不同之点是用空气代替蒸气。海水料液用硫酸酸化使 pH 达到 3.5, 通入比理论量高 15% 的氯气。空气从塔底进入, 出来时则为带有卤素的蒸气, 随即用二氧化硫溶液吸收, 生成混合酸



将此混合酸的酸雾引入蒸气蒸馏塔, 继用氯气将溴置换出来, 以后可按前法得到纯溴。而混合酸则用来酸化海水。

也有不用二氧化硫而用碳酸钠溶液吸收的。



用硫酸与溴化物和溴酸盐作用生成溴, 再按上述方法用蒸气把溴带出而得到溴。

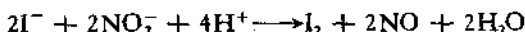
以上简要介绍了溴的工业制法, 这些方法虽很成熟, 但也还存在一些问题, 因此国内外除在改进现行工艺之外, 还在探索新的工业方法, 例如溶剂萃取、离子交换等方法。

(c) 碘

从天然盐卤水中提取碘是工业生产碘的主要途径，也还有其它原料。所采用的方法往往因资源情况而异。

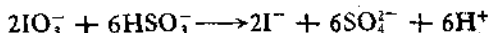
在美国大部分碘的生产以天然盐卤为原料，其中含碘约30—40ppm，先用硫酸酸化，再加入稍为过量的氯，然后由逆流而上的空气将碘带入到含硫酸和氢碘酸的塔中，用通入二氧化硫的办法使碘还原为碘化物。待碘化物溶液达到一定浓度后，通入氯气，使碘沉淀，过滤，经浓硫酸干燥后熔融铸锭。

另外将盐卤水与硫酸和亚硝酸钠混合生成碘

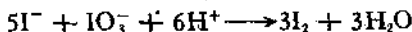


用经活化的木炭吸附碘，再用亚硫酸盐或碱将其转变成碘化物，最后用硫酸及重铬酸钠将碘化物氧化成碘，其它氧化剂也有人研究，如漂白粉。随后发展的离子交换法是获得高纯碘较好的方法^[1,6]。

在智利，由于硝酸盐中含碘，且以碘酸盐的形式存在，因此可在硝酸钠结晶后的母液里，待碘酸钠浓度增至 $6\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，加入计量的亚硫酸氢钠，使碘酸盐转变为碘化物



将以上得到的酸性溶液与足够量的新鲜母液作用，则生成碘



过滤，滤液用碳酸钠中和过多的酸再重新用以浸取矿石。碘用升华法提纯。

法国、前苏联及日本则从海藻灰中提取碘，从1 t 海藻中大约可得5.4kg 碘。后来日本以天然气田水为原料生产碘，已有年产6000 t 碘的规模。

(4) 氯、溴、碘的用途

氯最早主要应用于纺织品漂白，由于其腐蚀性较大，对羊毛、丝及其它皮革产品很不适宜，故现在氯在漂白工业上的耗量很少，已为过氧化氢所代替。而后来氯的用量大幅度的增加，主要是随着有机化工产品的发展，特别是石油化工产品的增长。有一半以上的氯用于制造有机化工产品，如含氯溶剂、冷冻剂、塑料及增塑剂、杀虫剂、染料以及许多中间体等。用于无机化工产品的生产大

约只占 1/10, 如生产盐酸、溴、次氯酸钠及各种金属氯化物, 此外还用于生产纸浆及人造纤维, 自来水消毒和污水处理等。

溴是基本化工原料之一, 它主要应用在生产无机溴化物和溴酸盐, 溴化钾可作为医药, 溴化银用于照相, 溴化氢还可用作催化剂。有机溴化物用作灭火剂(如 CF_3Br_2 等)和汽车燃料抗震剂。

碘在近代工业和尖端技术方面得到广泛的应用, 它可用作催化剂、消毒剂、照像制板等, 少量用于合成有机染料及其中间体、塑料稳定剂、火箭燃料添加剂和人工降雨催化剂(如 AgI) 等。尤其突出的是在与人类生命活动有关的医药卫生方面, 碘及其化合物的应用发展较快, 除碘药物可治疗甲状腺肥大外, 还在 X 射线诊断中, 利用有机碘化合物进行血管、脊椎等的造影。还可作饮水及游泳池的杀菌剂。

2.1.4 氯、溴、碘原子

(1) 制备和鉴定

一般地说卤素原子与其相应的分子比较, 既不稳定、寿命也短。欲获取卤素原子可借下述方法。

(a) 热离解。根据有关的热力学数据^[12], 在 1 atm 和温度为 600—900K 的条件下, 卤素有明显的离解 $\text{X}_2 \rightleftharpoons 2\text{X}$, 随着温度升高, 离解的百分数逐渐增大, 见表 18.39。利用冲击波 (shock waves) 可以很快、很均匀地加热气体。如用这种方法加热 氯 氩 混合气 (含氯 95%) 并用光吸收法研究离解反应, 结果指出, 在 1600—2600K, 其分解速度 $\lg K_D (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}) = (10.66 - 9930)T^{-1}$, 相应的活化能为 $E_A = 188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 1500 到 1900K 时, 若用溴氩混合物, 其分解速度 $\lg K_D = (10.709 - 8240)T^{-1}$; $E_A = 159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(b) 放电离解。用放电法在气相使卤素分子裂解为原子。放电管中装有卤素蒸气, 当管内压力小于 130Pa, 温度为室温, 经放电可得到 10—40% 的原子氯或溴。欲得更高浓度的氯或溴原子可利用微波或射频 (radiofrequency) 放电, 使流动的气体经放电

表 18.39 卤素分子的热离解

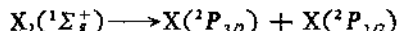
温度 (K)	氯		溴		碘	
	$\lg K_p$	离解百分数 ^a (%)	$\lg K_p$	离解百分数 ^a (%)	$\lg K_p$	离解百分数 ^a (%)
298	-36.800	4.0×10^{-17}	-28.880	3.6×10^{-13}	-24.628	4.9×10^{-11}
500	-19.626	1.5×10^{-4}	-14.660	4.7×10^{-4}	-10.510	5.6×10^{-4}
1000	-6.796	4.0×10^{-2}	-4.490	0.57	-2.524	4.0
1500	-2.452	5.8	-1.054	25.6	0.172	68.5
2000	-0.256	51.8	0.692	85	1.536	98
3000	1.964	99	2.480	100	2.928	100

a. 在 1atm 下。

区连续离解而制得。有趣的是用同样的方法未得到碘原子。但曾在放电区外找到有碘原子，这可能是由于放电区附近的一个热区域对它的影响^[4]。

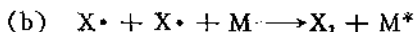
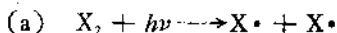
氯、溴原子的平均寿命是比较短的，如在大约 13Pa 压力下，在玻璃管中氯原子和溴原子的平均寿命分别为 3×10^{-3} 和 1.8×10^{-3} 秒。因为在由分子转变为原子的过程中还发生有原子复合为分子的过程。从实验结果来看，复合作用是发生在反应器壁上。G.-M. Schwab 的研究表明，如果反应器为干燥的石英材料，经测定得出氯原子复合为氯分子的活化能约 $4.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，平均大约是经十二次碰撞才有一次复合作用。由于玻璃器皿表面容易受到一些物质如 H_2SO_4 , H_3PO_4 和 H_3BO_3 等的污染，使卤原子复合为分子的作用受到抑制。从而有利于在适当的流动体系中产生高浓度的卤素原子^[4]。

(c) 光离解。气态氯、溴、碘的吸收光谱表明在可见光范围内其光谱带明显地向长波衰减，其极限分别为 479.5, 510.8 及 499.1nm，这与卤素分子的最低离解能是相对应的，



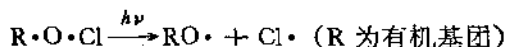
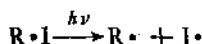
对于溴与碘，当在一定强度的光照下离解与复合达到平衡时，则可

以计算其离解的程度



(b) 式是原子复合反应的一般形式, M 为第三体。在复合反应中, 能量传递给 M, 有一部分变成热能, 于是引起受光分解的气体质点的动能增加, 因而压力也增大, 这就是 Buddle 效应。

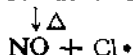
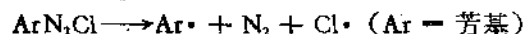
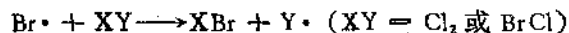
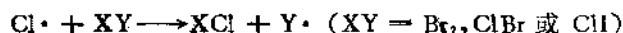
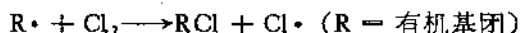
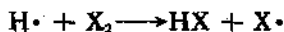
卤素在光的照射下能产生卤原子的实例, 诸如氯或溴与氢作用, 并研究了卤原子与氢的反应^[13]; 还有碘与烯烃作用等。此外还有含卤原子的异核键也可经光离解得到自由的卤原子。如

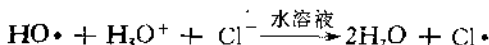
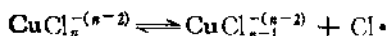
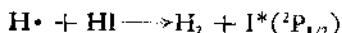


60 年代前后, 由于实验技术的改进, 尤其是采用闪光光解方法, 使研究的温度范围和精度有了较大的提高。近代发展的激光闪光光解已成为研究原子复合成分子的好方法。如用激光闪光光解研究气相中的碘, 提供了关于碘原子化合作用的第二级速度常数^[16]。用紫外多光子激发 CD_3I 获得高激发态碘原子 $I(5p^4 6s^2 P_{3/2})$ ^[17]。

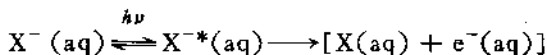
(d) 中子照射。借中子照射含卤素的化合物, 一般产生化学键的均裂, 并产生放射性的卤素原子。

(e) 化学反应中所产生的卤素原子。在有些化学反应 (如卤化反应、分解反应等) 中, 卤素原子常以中间体形式出现, 且是整个反应中的一个重要步骤, 例如





这里还要提到溶剂化的卤原子,用紫外光或者是中子、 α 粒子、X射线、 γ 射线照射包含有卤离子的水溶液,可以生成水合卤原子,如



在卤素原子复合成分子时,大多数金属表面可作为有效的第三体。银镜就是一例,它是鉴定卤素原子的灵敏物质,在遇到卤原子时立即变色。也可以利用某一特定反应来检查卤原子的存在,还可利用分光光度计(在可见光范围内)、质谱仪,利用热电偶测热传导以及化学滴定的方法来测出卤原子的浓度、反应速度及原子复合为分子的速度。

由于每种卤原子都有其特征的光谱性质,故还可以借各卤原子的 ESR 谱^[18]检测在气相中在它们基态($^2\text{P}_{3/2}$)的氯、溴、碘原子和在激发态的($^2\text{P}_{1/2}$)氯原子的能量。

(2) 氯、溴、碘原子的物理性质

氯、溴、碘原子的物理性质一般分为:①自由卤素原子的物理性质[见表 18.40(a)],考虑到通常把自由卤原子的核性质作为重要的物理性质加以研究,因此将比较详细予以介绍;②键合原子的物理性质[见表 18.40(b)]。

(a) 自由卤素原子的物理性质。主要的电学和热力学性质已列入表 18.40 中。就电离能比较,氟到氯之间有一个较大的下降,而后 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 依次缓慢下降。虽然它们的电离能都比较高,但它们的第一电离能都比氢原子的电离能($1312\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)要低一些。在氯、溴、碘原子中碘的第一电离能与个别金属原子例如锌($905.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)及汞($1006.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)相比,并高不了多少,且其第一、第二电离能之和($2849\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)稍大于汞的电离能($2815\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。由于卤素原子价电子层中失去一个电子

表 18.40 氟、溴、碘原子的性质

(a) 自由原子			
性 质	氟	溴	碘
原子序数	17	35	53
原子量	35.453	79.904	126.9045
天然存在的同位素 的质量数	35(75.77%) 37(24.23%)	81(49.31%) 79(50.69%)	127(100%)
电子构型	[Ne] $3s^2 3p^5$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$
基态光谱项	$2P_{3/2}$	$2P_{3/2}$	$2P_{3/2}$
$2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ 跃迁能量, cm^{-1} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	882.36 (10.56)	3685(44.10)	7602.7(91.04)
电离能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1251	1142	1008
I_1	2297	2084	1841
I_2	3849	3464	
I_3	5163	5280	
I_4	6544	5761	
I_5			
电子亲和能 298K, ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	354.8	330.5	301.7

ESR 性质: π 因子

(理论值测定)

Russell-Saunders

偶合 = 1.334106)

ΔH° 值

$1/2 X_2(g) \rightarrow X(g)$

298K, (kJ · mol⁻¹)

原子的热力学性质

298K

ΔH_f° (kJ · mol⁻¹)

ΔG_f° (kJ · mol⁻¹)

S° (J · K⁻¹ · mol⁻¹)

	1.333923	1.333921	1.333995
	121.29	96.38	87.40
	121.29	111.84	106.76
	105.31	82.38	70.21
	165.07	174.90	180.67

(b) 键合原子

单键中共价半径 (pm)	99	114	133
范德华半径 (pm)	180	195	212
电负性	3.0	2.8	2.5
极化率 (10 ⁻¹⁴ cm ³)	2.3	3.2	5.6
抗磁性磁化率 (10 ⁴ cgs 单位 g · atm ⁻¹)	-20.1	-30.6	-44.6

后 p 轨道剩下四个电子所形成的 X^+ 卤素阳离子, 其体积不小于对应的原子, 因此在通常化学条件下单核卤素阳离子不易出现, 可能就是这种体积因素的影响, 而不是由第一电离能的大小来决定的。

氯、溴、碘的电子亲合能^[14] 可根据三种不同的方法经过分析得出。①利用 Born-Haber 循环可以从晶格能等计算得到; ②在赤热钨丝上研究下列平衡 $X(g) + e \rightleftharpoons X^-(g)$; ③通过爆炸法使碱金属卤化物的蒸气加热, 而后利用光化学作用使卤离子失去电子并进行测量, 表 18.40(a) 指出它们的电子亲合能的顺序为: $F < Cl > Br > I$ 。我们知道, 晶格能、溶剂化能量都是与离子大小密切相关连的性质, 通常比电子亲合能中的微小差别更重要, 因此有助于用以区别卤素间的化学性质。

表 18.40 中还包括有在 298K 卤素原子的标准生成热、自由能和熵以及 $1/2 X_2(g) \rightarrow X(g)$ 反应的焓变。气态原子的熵在 Sackur-Tetrode 方程式中, 由于 $3/2 \ln M + R \ln Q$ 中的 M 与 Q 值不同而有差别, M 代表原子量, Q 代表基态的电子多重性如 $(2J + 1)$ 。气相中卤素分子和相应的卤化物分子的熵差异很小。热力学函数中焓变的差异是主要的, 反映出 $X-X$ 键的强弱, 顺序是 $F-F < Cl-Cl > Br-Br > I-I$, 关于这种现象的解释: 一种认为 F_2 中电子斥力比在其它卤素分子中要来得大, 或者是由于较重的卤素原子可以利用价电子层中的 d 电子轨道形成多重键; 另一种则认为电子相斥固然是一个很重要的因素, 也要综合考虑电子与核的吸引和核与核的排斥这样两个因素。总之, 影响核间距离大小的因素不外乎是上述各作用力的总结果, 也可能正好是构成键能出现反常的原因。

(b) 卤素原子的核性质^[15, 16]。氯有九个同位素, 它们的质量数从 32 — 40。其中只有 ^{35}Cl 及 ^{37}Cl 是稳定的, 它们在自然界的含量分别为 75.77% 及 24.23%; 其余的都不稳定, 具有放射性。其中有的是发射正电子随即俘获电子的有 $^{32}Cl, ^{33}Cl, ^{34}Cl, ^{36}Cl$; 另外是发射 β 粒子的有 $^{36}Cl, ^{38}Cl, ^{39}Cl, ^{40}Cl$ 。溴的同位素, 了解得

表 18.41 氯、溴、碘同位素的核性质

氯, 原子序数 17

同位素	产生方法	蜕变方式	半衰期	蜕变能量 (meV)	核自旋 I ($\hbar/2\pi$)	磁矩 μ (n. m.)	电四极矩 Q ($e \times 10^{-24}$)
^{32}Cl	$^{32}\text{S}-p-n$	β^+	0.297s	12.69	1+		
^{33}Cl	$^{32}\text{S}-d-n$ $^{33}\text{S}-p-n$	β^+	2.51s	5.583	3/2+		
^{34}Cl	$^{31}\text{P}-\alpha-n$	β^+ , IT	32.2min		3+		
^{36}Cl	^{36}Cl 蜕变	β^+	1.53s	5.492	0+		
^{37}Cl	稳定同位素						
^{37}Cl	$^{37}\text{Cl}-n-\gamma$	β^- β^+ , EC	$3 \times 10^9\text{a}$	0.7093 1.142	2+	+0.82187 +1.28547	-0.079 -0.017
^{37}Cl	稳定同位素						
^{37}Cl	$^{37}\text{Cl}-n-\gamma$	IT	0.70s		5-	+0.68412	-0.062
^{37}Cl		β^-	37.2min	4.917	2-		
^{37}Cl	$^{40}\text{Ar}-\alpha-\alpha, p$ $^{40}\text{Ar}-\gamma-p$	β^-	55.7min	3.44			
^{40}Cl	$^{40}\text{Ar}-n-p$	β^-	1.35min	7.5			

溴, 原子序数 35

同位素	产生方法	蜕变方式	半衰期	蜕变能量 (meV)	核自旋 I ($\hbar/2\pi$)	磁矩 μ (n. m.)	电四极矩 Q ($e \times 10^{-28}$)
^{74}Br	$^{64}\text{Cu}-^{12}\text{C}-3\pi$	β^+	25.3 min	6.92			
^{76}Br	$^{64}\text{Cu}-^{12}\text{C}-2\pi$ $^{74}\text{Se}-d-\pi$ $^{74}\text{Se}-p-\gamma$	β^+ , EC	98 min	3.0			
^{78}Br	$^{74}\text{As}-\alpha-3\pi$	β^+ , EC	16.1 h	4.956	1-	0.5482	
^{79}Br	$^{74}\text{As}-\alpha-2\pi$	β^+ , EC	57 h	1.365	1+		
^{80}Br	$^{76}\text{Se}-p-\gamma$	IT	4.3 min	0.1059	9/2+		
^{81}Br	$^{74}\text{As}-\alpha-\pi$ $^{77}\text{Se}-d-\pi$ $^{78}\text{Se}-p-\pi$ $^{77}\text{Se}-p-\gamma$	β^+ , EC	6.46 min	3.3574	1+		
^{79}Br	稳定同位素						
^{79}Br	$^{78}\text{Se}-p-\gamma$ $^{79}\text{Br}-n-\pi'$	IT	4.86 s	2.07	3/2	+2.1064	+0.31
^{80}Br					9/2+		

^{100}Br	$^{100}\text{Br}-\alpha-\gamma$	IT	4.42h	0.04885	5-	+1.3177	+0.71
^{102}Br	$^{102}\text{Br}-\alpha-\gamma$	β^+ , EC	1.76min	1.870	1+	0.5140	± 0.18
^{100}Br	^{100}Br 裂变	β^-	17.6min	2.00			
^{11}Br	稳定同位素						
^{112}Br	$^{112}\text{Br}-\alpha-\gamma$	IT	76.1min	0.046	2-		
		β^-		3.139			
^{112}Br		β^-	35.30h	3.093	5-	+1.6270	± 0.70
^{113}Br		β^-	2.39h	0.98	3/2-		
^{114}Br	$^{114}\text{Br}-\alpha-\gamma$	β^-			2-		
^{114}Br	$^{114}\text{Br}-\alpha-\alpha$ Th, U, Pu 裂变	β^-	31.8min	4.65			
^{115}Br	U 裂变	β^-	2.87min	2.5	3/2-		
^{116}Br	$^{116}\text{Br}-\alpha-p$	β^-	54s	7.6	(2-)		
^{117}Br	Th, U, Pu 裂变	β^-	56.1s	6.8	3/2-		
^{118}Br	Th, U, Pu 裂变	β^- , n	16.4s	9.0	1-		
^{119}Br	Th, U, Pu 裂变	β^- , n	4.4s	8.5	3/2-		
^{120}Br	Th, U, Pu 裂变	β^- , n	1.9s	10.7	2-		

碘, 原子序数 53

同位素	产生方法	蜕变方式	半衰期	蜕变能量 (MeV)	核自旋 I ($\hbar/2\pi$)	磁矩 μ (a. m.)	电四极矩 Q ($e \times 10^{-28}$)
^{127}I	La + 质子	β^+ , EC	2.3 min	4.3	(5/2+)		
^{128}I	I + 质子	β^+ , EC	14.3 min	≈ 6.4			
^{129}I	Pd + ^{14}N I + 质子	β^+ , EC	19.2 min	3.4	(5/2+)		
^{130}I	I + 质子 $^{125}\text{Sb}-\alpha-5n$ ^{136}Xe 蜕变	β^+ , EC	1.35 h	5.4	2-		
^{131}I	$^{125}\text{Sb}-\alpha-4n$	β^+ , EC	2.12 h	2.38	5/2+		
^{132}I	$^{125}\text{Sb}-\alpha-3n$ $^{127}\text{Te}-p-n$	β^+ , EC	3.6 min	4.23	1+		
^{133}I	$^{125}\text{Sb}-\alpha-2n$	EC	13.1 h	1.23	5/2+		
^{134}I	$^{125}\text{Sb}-\alpha-n$	β^+ , EC	4.17 d	3.16	2-		
^{135}I	$^{125}\text{Sb}-\alpha-2n$ $^{134}\text{Te}-d-n$ ^{135}Xe 蜕变	EC	59.9 d	0.178	5/2+	+3.0	-0.89

126I	¹²³ Sb- α -n ¹²⁵ Te-d-n ¹²⁶ Te-p-n	β^+ , EC β^-	13d	2.16 1.25	2		
127I		稳定同位素					-0.79
128I	¹²⁷ I-n- γ	EC β^-	25.00min	1.257 2.128			
129I	U 裂变	β^-	1.6×10^7 y	0.193	7/2+	+2.617	-0.55
130mI	¹³⁰ Te-d-2n ¹³⁰ Te-p-n ¹²⁹ I-n- γ ¹³³ Cs-n- α	IT	9.0 min	0.048	2+		
130I		β^-	12.36h	2.98	5+		
131I	¹³⁰ Te-n- γ Th, U 裂变; Th, U, Pu 裂变	β^-	8.040d	0.971	7/2+	+2.74	-0.40
132I	¹³¹ Te 裂变 之后裂变	β^-	2.3h	3.56	4+	3.08	± 0.08
133I	Pb, U 裂变; U, Pu 裂变; ¹³³ Te 裂变	β^-	20.8h	1.76	7/2+	+2.84	-0.26

碱原子序数53

同位素	产生方法	蜕变方式	半衰期	蜕变能量 (meV)	核自旋 I ($\hbar/2\pi$)	磁矩 μ (n. m.)	电四极矩 Q ($e \times 10^{-24}$)
^{234}I	U 裂变; Th, U, Pu 裂变	β^-	52.5min	4.2	4+		
^{237}I	U 裂变; Th, U, Pu 裂变	β^-	6.585h	2.71	7/2+		
^{238}I	U, Pu 裂变	β^-	83.6s	6.9	2-		
^{239}I	U, Pu 裂变	β^-	24.5s	5.9	(7/2+)		
^{240}I	U 裂变	β^-	6.4s	7.8			
^{241}I	U 裂变	β^-, n	2.3s				

表中所用符号的注释

产生方法: 指借以获得放射性同位素的核性质, 以靶子元素, 轰击粒子及逸出粒子为序. p = 质子; n = 中子; α = α 粒子; d = 氘核; γ = γ -或 X 射线.

蜕变方式: IT = 同质异能跃迁, EC = 轨道电子俘获.

不像氯那样确切,质量数可从74—90,自然界中有 ^{79}Br (50.54%)及 ^{81}Br (49.46%),还有小部分不稳定同位素,它们是由于宇宙线引起的核变化及裂变产生的.溴的同位素中质量数为74—78及80的不稳定同位素,能发射正电子并同时俘获电子;质量数为80及82—90的则发射 β 粒子.碘在自然界中只有一种稳定同位素 ^{127}I 存在.碘的放射性同位素其质量数从117—139共23个,其中较轻的同位素质量数为117—126及128的,由于核电荷与质量之比超过了稳定需要的比例,于是借发射正电子和俘获电子过程,使核电荷减少一个单位;较重的同位素其质量数为128及130—139的,则由于核电荷与质量之比远小于稳定所需要的比例,于是靠发射 β 粒子以取得平衡.而最重的、半衰期最短的三个同位素 ^{137}I , ^{138}I , ^{139}I 则发射中子.

用中子、质子、氘核、 α 粒子或高能光子与卤素的稳定同位素碰撞便可以得到放射性的卤素同位素.重元素(如铀与钍)的裂变可以得到重的溴和碘的同位素.

在放射化学中所用的 ^{36}Cl , ^{38}Cl , ^{80}Br , $^{80\text{m}}\text{Br}$ 及 ^{82}Br 都是由中子照射而产生的.每一个稳定的核俘获了一个中子后,成为一个高能的复合核,再发射 γ 射线就得到放射性同位素. ^{129}I 同位素就是由这种 (n, γ) 反应而生成的.

在 (n, γ) 反应中,如作为生成物核的反冲能($> 100\text{eV}$)大大超过了通常的化学键能($1-5\text{eV}$)时,则当核反冲出来就变成另外一种完全不同的化学形式,这种现象是在1934年首先由Szilard-Chalmers^[11]发现的,他们用中子照射碘乙烷产生 ^{129}I ,用水进行提取,就可以将它以元素状态或碘离子的形式($^{129}\text{I}^-$)同原始化合物分开.从这个例子中可以看到,在这种情况下,分离同一元素的同位素这样一个非常困难的问题被简化为分离不同化学状态的同一元素.

现在可利用中子照射方法从有机卤化物如 CCl_4 , CH_2X_2 , CH_3X , $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br 或 I)制出放射性 ^{36}Cl , ^{80}Br , ^{82}Br , ^{129}I 并用水提取出对应的卤离子.这

种分离出活性物质的效率主要取决于有机物破裂后生成的有机基团和从反冲生成的高能卤素原子二者的分离效果而定,至于最初的反冲能对于活性原子的寿命则无多大影响。Szilard 及 Chalmers 二人还用中子照射高氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、碘酸盐及高碘酸盐的固体或它们的溶液,而制得活性卤素原子,而后把它们转变成卤化银分离出来。Szilard-Chalmers 方法不仅用来富集卤素同位素,而且也能用来研究从核反冲得到的高能原子的化学作用,这类原子就是所谓“热”原子,现已发展成为一门新的分支学科“热原子化学”。

关于卤素放射性同位素的生成、分离、富集、管理、检测及测定的原理和实践已有许多综论和专著^[1,2-c),11,20]。

通常分离和富集稳定同位素的方法中,以下几种可分离氯同位素 ^{35}Cl 与 ^{37}Cl 的方法是最有效的: 气体 HCl 的热扩散; 分子氯化物的超离心分离; 在电磁型同位素分离器中, CuCl^+ 离子的电磁分离; 在电场中利用氯离子在溶液中的不同迁移速度分离; 离子交换法分离氯离子; 分馏法分离如 Cl_2 或 HCl 。同位素交换法。实际上完全分离 H^{35}Cl 及 H^{37}Cl 是采用热扩散法得到的。用类似的方法也能分离富集溴的同位素。

表 18.41 中列有各种同位素衰变和中子俘获特性以及电磁性质等。很显然,氯、溴、碘同位素与 ^{19}F 不同,其原子核的核自旋 $> 1/2$, 所以除具有核磁矩外,还有电四极矩。核自旋、磁矩和电四极矩的大小是决定每个核的主要特性的,它们可以通过 NMR 谱、ESR 谱和 NQR 谱表现出来。在自然界中存在的五种同位素: ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br 及 ^{127}I , 均有特征的 NMR 谱、ESR 谱和 NQR 谱。

穆斯堡尔效应要求放射性同位素具有较长的半衰期,因此在卤素中只有 ^{127}I 及 ^{129}I 具有这样的条件,其性质见下页表。

Mössbauer 谱^[11,21]的特征决定于核的变化及由 γ 射线所产生的激发态的寿命、激发态与基态的核自旋和核场梯度等性质。经用固体碘化物(如 I_2 , ICl , IBr , I_2Cl_6 , 碱金属碘化物, 碘酸盐和高碘酸盐), 测定了其中碘同位素的 Mössbauer 谱, 借以研究同核异构

Mössbauer 同位素	γ 射线 能量(keV)	Mössbauer 变化半衰期 (10^{-9} s)	母体同位素	母体半衰期 (d)
^{127}I	57.60	2.68	^{127}Te	105
^{129}I	$\begin{cases} 27.72 \\ 27.78 \end{cases}$	16.8	^{127}Xe ^{129}Te	36 33

体位移和四极分裂,以及与此些参量有关的碘原子的电子密度、价键和对称性的关系。

放射性卤素同位素的应用,主要有以下五个方面。

① 卤素交换反应以及同位素交换作用的有关基础理论的研究。卤素交换反应的研究包括交换的发生、交换过程动力学和机理等。同位素交换的研究内容包括例如对用 BuOCl 氯化碳氢化合物的研究、对 1-溴环己烷溴化和脱溴反应的立体化学特性以及用标记碘原子研究自由基的生成和作用等。

② 用于研究扩散现象及组份在两相中的分配。例如在溶液中的 X^- , BrO_3^- 与 I_2 的自扩散以及 X^- 在 AgX ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br) 晶体中的扩散。利用卤素同位素的方法对解释溶液理论等方面很有用处。

③ 放射化学分析。可利用放射性同位素作标记原子的方法,广泛地运用于解决各种分析化学的理论和实际问题。这种方法适用于测定在各种体系中痕量的卤素。

④ 作为标记原子用于考查生物化学和生理过程。例如放射性卤素同位素可用于研究卤化物在哺乳类动物肌肉中的迁移和分布,像 I^- 进入甲状腺后所发生的氧化作用以及甲状腺素生成过程的研究,能很好地阐明其代谢作用。在医疗方面 ^{131}I 用于诊断和治疗甲状腺疾病。

⑤ 借放射性卤素的溶解过程和吸附性质用于工程技术,例如可用放射性同位素氯、溴、碘制成适当的化合物,用于检查输油管的洩漏、电话线的表皮裂口。还可用于研究地下水的分布、水质污染等。

(c) 键合原子的物理性质。 当一个卤素原子形成化学键时, 其价电子不再在定域的原子轨道上, 因为配位场对价电子有显著的微扰。但是这些影响对核外内层电子不起多大作用, 仍分别存在各自的原子轨道上。

气态卤素双原子分子内原子间距离一般等于单键共价半径的两倍, 见表 18.40(b), 当两个没有结合的卤素原子接近时, Pauling^[1, m)]计算的范德华半径的数值远比卤素原子的共价半径大, 而接近卤素离子的半径, 因为 van der Waals 半径不仅与晶体中分子间吸引力有关, 而且与原子的共价键或键型有关, 所以不能认为从一般的概念出发引出的范德华半径比共价半径及离子半径更加重要。

对电负性或分子中原子吸引电子的能力的研究考虑到①在化合物中的元素的电负性没有一定的数值, ②电负性不能完全脱离其他键的影响。因此表 18.40 中的电负性只是根据热化学数据 (Mulliken 和 Pauling 的标度) 或者是根据有效核电荷及共价半径按 Allred-Rochow 公式^[11]计算所得。也可按 Pauling 所提出的计算公式^[22]:

$$B(A-X) = \sqrt{[B(A-A) \cdot B(X-X)] + 23(X_A - X_X)^2}$$

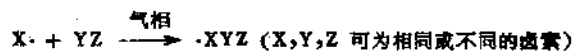
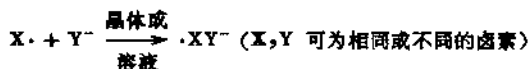
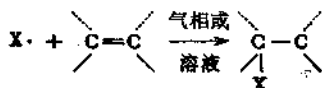
即从元素 A 及卤素的电负性 X_A , X_X 以及同核 A—A, X—X 的能量推算出元素 A 与卤素 X 之间的键能 $B(A-X)$ 。

偶极极化率 α 的大小可以标志在外界电场作用下, 一个原子的电子云变形的程度。因为对于一个孤立卤原子来说这个数值既不能直接从实验测得也不能从波函数的概念准确地计算出来。在原子化合后体系的分子折射率可用来估算原子极化率。极化率随电子总数增加而增加, 即 $F < Cl < Br < I$; 它也随单键共价半径 r 而增加, 其间有一经验法则为 $\alpha \sim 2.3r^3$ 。在卤素原子性质中极化率的重要性在于它是与分子间的键合有关的性质紧密相连的, 特别是其键合明显受色散力和德拜 (Debye) 作用影响的性质, 例如卤化物的熔点和沸点的变化, 有以下顺序: $AF_3 < ACl_3 < ABr_3 < AI_3$ 。

(3) 氯、溴、碘原子的化学性质

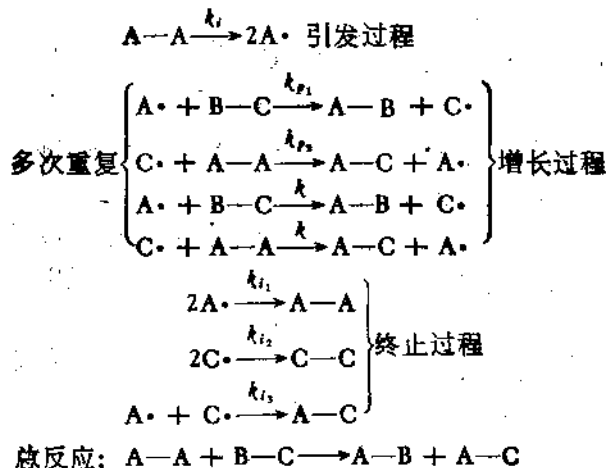
本节着重说明卤素原子的加成反应、原子转移反应和热原子反应。

(a) 卤素原子的加成反应。前面曾提到在许多有卤素参加的反应中, 卤素原子常起着中间体的作用, 这点很重要。因为有许多化学反应从热力学上考虑卤素分子参加是可能的, 但是其速度较卤素原子参加的反应的速度慢。例如卤素原子的加成反应有:

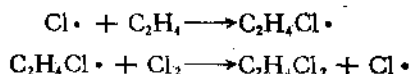


此外在气相, $Cl\cdot$ 可以分别与 O_2, NO, CO, Hg 作用, 得到 $\cdot ClOO$, $\cdot NOCl$, $\cdot ClCO$ 及 $\cdot HgCl$ 。

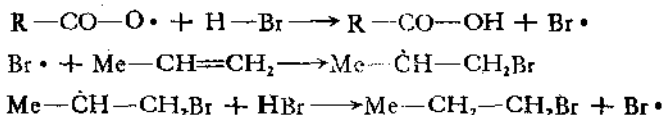
许多不饱和的有机化合物的卤化一般是经过自由基的链式反应机理:



例如光照下氯和乙烯的加成:



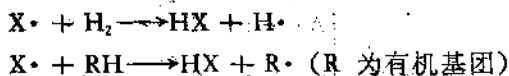
同样,溴和丙烯的加成:



水溶液中卤离子经 γ 射线激发、脉冲辐解或闪光光解作用下可生成 XY^- (X 为卤原子, Y^- 为卤阴离子), 具顺磁性, 可从 ESR 谱或 Raman 谱检测出来。用 γ 射线照射含卤离子的水溶液还可得到 XOH^- 离子 (X 为 Cl , Br 或 I), 也可用 ESR 谱检出^[18,23]。

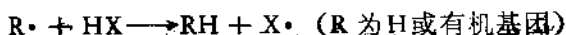
双原子卤素分子或卤素间化合物分子经加成反应形成三原子 XYZ 基 ($\text{X}, \text{Y}, \text{Z}$ 可为相同或不相同的卤原子), 可通过量子力学间接计算和采用物理方法直接证明三原子基的存在。如用分子束研究原子再结合过程以及从矩阵解析 (matrix isolation); 也可从 IR 谱观察到 Cl_3 基; 还有用微波作用于氯气和氟气混合物, 在 20K 的凝聚物中有 Cl_3 , 即 $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}_3\cdot$ 反应的 ΔH_{298}° 估计为 $17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[24]。

(b) 原子转移反应。包含卤素原子的原子转移反应有:



这类反应的能量比较, 如图 18.22 所示。

在氯、溴、碘顺序中, 原子转移吸收热能呈增加的趋势, 其大小还反映出 HCl , HBr , HI 键的强弱。气相氯化反应中链式反应链可高达 10^3 — 10^6 步, 而溴化及碘化反应的特征是比较短的动力学链或者是简单的基元反应, 并且溴与碘比起氯来在反应中更有选择性, 而且大多数有逆反应, 如、



其它原子转移反应还有:

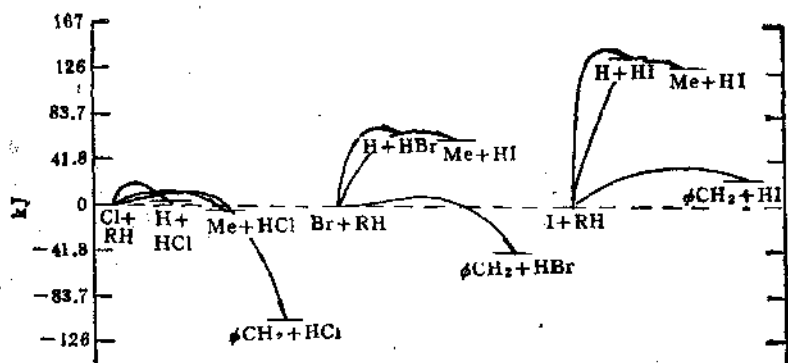
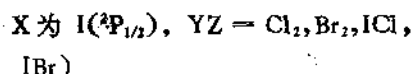
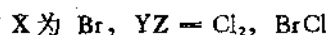
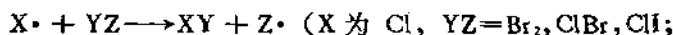
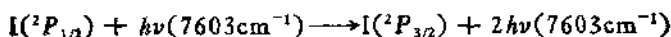
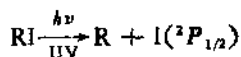


图 18.22 包含有卤素原子的氢原子转移反应的能量

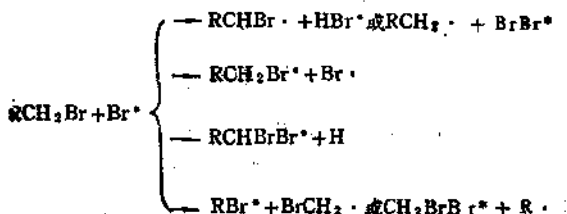


对于卤原子和氢原子转移反应的研究,除研究卤素原子在基态时的变化外,还可借闪光光谱研究激发态($^2P_{1/2}$)原子的性质。实验证明当有 Cl_2, Br_2, ICl 及 IBr 存在时,激发态 I 原子的衰减是受与这些分子的反应所支配的,而当有 CH_3I 存在时,对激发态($^2P_{1/2}$)的猝灭是有利的。同时还有研究表明从烷烃夺取氢原子, ($^2P_{1/2}$) 比 $I(^2P_{3/2})$ 要快些。在反应中由于碘的 $I(^2P_{3/2})$ 态是吸热的,反映出 $^2P_{1/2} \longrightarrow ^2P_{3/2}$ 的跃迁被禁阻,所以 $^2P_{1/2}$ 卤原子具有长的放射寿命: $F830s, Cl83s, Br1.1s, I0.13s$ 。假若在最初的光照步骤中能使 $^2P_{1/2}$ 及 $^2P_{3/2}$ 的逆转得以实现,则 $^2P_{1/2}$ 卤原子的寿命足以达到激光作用所需的^[25]。于是当有些烷基碘化物及多氟烷基碘化物进行闪光光解作用时能观察到受激发光。



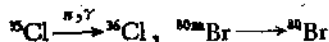
(c) 热原子反应^[1a), 11, 26-29]

由 (n, γ) 反应所产生的激发态卤原子与通常由光解作用产生的具有热能的原子不同, 前者即“热原子”。由热原子所参予的“热反应”和一般热化学反应性质不同, 其差别为: ①产物是一般热化学反应所不能得到的, ②这些反应与温度无关, ③如激发态物质在发生化学反应之前, 有化学惰性物质存在时, 将消除激发态物种的动能、振动能、电子能, 从而抑制它们起化学反应, ④当反应物种中作为自由基清除剂的浓度不高时, 则反应不致受影响。上述性质集中表现为: 一般卤原子与碳氢化合物或有机卤化物作用时是夺取一个氢形成卤化氢, 而“热”卤原子则因为它们具高的动能、电子激发作用, 故不仅能取代氢原子, 还可以取代有机基团, 或其它卤素, 例如

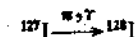


在这类体系中, 也可以从一个分子中取代两个原子形成自由基。

研究“热”原子技术就是研究核反冲效应, 有些蜕变例如



或



都能产生具高能量的物种, 控制好条件, 就能获得“热”原子。虽然在核反应中核弹回现象不多见并且所产生的“热”原子数量亦很少, 但是这些原子所发生的化学反应可由其放射性被检测出来。

最初从核蜕变中产生出来的是具有很高能量的粒子, 经过多次与介质的相互作用便失去能量而变成中性原子。最后能量只有化学能那么多 ($< 100\text{eV}$), 所以经过进一步碰撞只能产生热化

学反应。例如从 (n, γ) 反应于 ^{127}I 得到 ^{123}I 却是部分以“热”原子与甲烷作用,部分以基态或激发态离子与甲烷作用^[30]。

用热中子辐射一种化合物的稀溶液或气体所得到的产物与捕获分子的化学形式不相同。然而纯液体或固体被照射后,整个活性的部分存在于原来化合物中。Libby^[31,32] 解释这种现象时说:高能热原子与邻近分子中个别原子或较低能热原子与整个分子作用能够产生一个自由基和过剩的热原子,由于该热原子所具能量不足以逸出周围环境所构成的“笼”,于是在里面经多次碰撞失去活性,最后只得与前面形成的自由基结合。

2.1.5 氯、溴、碘分子

(1) 氯、溴、碘分子的物理性质

有关氯、溴、碘分子的某些重要的物理性质见表 18.42。

(a) 一般特性。在通常温度下,从黄绿色的气态氯,到暗红色的液态溴、黑色具有金属光泽的碘,随着原子序数增加,极化作用亦增加,双原子分子间的范德华力亦增大。卤素在气态、液态和固态均以双原子分子形式存在,但在固相中卤素分子之间的结合依 $\text{Cl}_2 < \text{Br}_2 < \text{I}_2$ 顺序增大,最显著的变化是在高压下碘晶体具有如金属一样的导电能力^[33]。重卤素的分子性质是较特殊的。它们与第 V 族、第 VI 族元素不一样,在 V, VI 族元素中只是较轻的元素在通常情况下才有双原子分子形式,这种差异表现为氟、溴、碘的熔点和沸点都比硫、硒、碲要低一些。

(b) 气态分子的性质。关于双原子分子的分子轨道的形象描述见图 18.23。它是由六个在成键轨道 $\sigma_g^2 \pi_u^2$ 上的电子和四个在反键轨道 (π_g^2) 上的电子相平衡。由此表示基态是抗磁性的并且键级为 1。也有人将 nd 轨道的作用归于 $\text{X}-\text{X}$ 键具有极少的 $(p-d)\pi$ 键的性质,外层 π_g 及 π_u 轨道主要是卤原子轨道。

对氯、溴、碘分子的电子光谱的研究表明,吸收谱带是对应于以下电子跃迁:

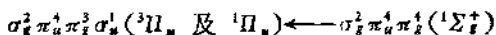


表 18.42 氯、溴、碘分子的物理性质

性 质	Cl ₂	Br ₂	I ₂
分子量	70.906	159.808	253.8090
气体分子	¹ Σ _g ⁺	¹ Σ _g ⁺	¹ Σ _g ⁺
电子的基态构型 σ _g ² π _g ⁴ π _u ⁴			
达到最低激发态的激发能量			
<i>T</i> ₀ (cm ⁻¹)			
¹ Π _u ← ¹ Σ _g ⁺	~23,500	13,814	11,888
¹ Π _g ⁺ ← ¹ Σ _g ⁺	17,672.6	15,902.51	15,769.48
基态的性质			
核间距, <i>r</i> _e (pm)	198.81	228.09	266.6
振动频率, ω _e (cm ⁻¹)	³⁵ Cl ₂ 559.72	⁷⁹ Br ⁸¹ Br 324.24	¹²⁷ I ₂ 214.52
非谐性振动频率 ω _e x _e (cm ⁻¹)	³⁵ Cl 2.675	⁷⁹ Br ⁸¹ Br 1.172	¹²⁷ I ₂ 0.60738
力常数 <i>f</i> _e (10 ⁻¹¹ dyn · nm ⁻¹)	3.225	2.475	1.720
离解能:			
a) 光谱测定值 <i>D</i> ₀ ⁰	cm ⁻¹ kJ 19,997.25 ± 0.3 239.22	cm ⁻¹ kJ 15,894.5 ± 0.4 190.14 ⁷⁹ Br ₂ 15,896.6 ± 0.5 190.17 ⁸¹ Br ₂	cm ⁻¹ kJ 12,440.9 148.82 ¹²⁷ I ₂
b) 热力学推荐值 <i>D</i> ₂₉₈ ⁰	— 242.58	— 192.77	— 151.11
热力学性质			
Δ <i>H</i> _f ⁰ 在 298K (kJ · mol ⁻¹)	0	30.91	62.42
Δ <i>G</i> _f ⁰ 在 298K (kJ · mol ⁻¹)	0	3.142	19.36
<i>S</i> ⁰ 在 298K (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	222.97	245.35	260.57

续表 18.42

性 质	Cl ₂	Br ₂	I ₂
晶体结构	正交, 空间群 Cmca	正交, 空间群 Cmca	正交, 空间群 Cmca
每个晶胞中的分子数	4	4	4
单位晶胞大小 (pm)	a b c 524 448 826 (113K)	a b c 667 448 872 (123K)	a b c 713.6 468.6 978.4 (110K)
分子间原子间距	332—397	331—414	349.6—441.2
$d(X \cdots X)$ (pm)	198 ± 1.4	227 ± 10	271.5 ± 0.6
分子内原子间距	360	390	420
$d(X-X)$ (pm)	168	146	129
两相邻卤原子的 van der Waals 半径	108.95 (20K)	765.86 (4K)	2156 (253K)
$\frac{d(X \cdots X)}{d(X-X)}$	≥ 0.08	0.20	0.175
NQR 数据处理			
耦合常数 e^2Qq (MHz)			
反对称常数 η			
热学性质			
热容 C_p (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	3.389—55.52	7.217—61.638	$C_p = (-50.709 + 0.247T$
固体	(14.05—172K)	(15—265.9K)	+ 2.793 × 10 ⁻³) (10—330K)

液体	67.07—65.69 (375—239K)	77.735—75.634 (265.9—360K)	80.671 (387—458K)
气体	31.697—40.626 (200—600K)	36.049—40.007 (298—600K)	36.877—40.777 (298—600K)
机械性质 密度 $d(g \cdot cm^{-3})$	$d = 2.098 - 3.5 \times 10^{-4}T$ (77.4—156.2K)	4.17—4.05 (0—123K)	5.15—4.886 (78—333K)
固体		$d = 3.924 - 1.062 \times 10^{-2}t$ ($t = -23.5$ 到 $-106^\circ C$)	
液体	1.6552—0.5672 (203—417K)	3.187—3.009 (273—323K)	3.960—3.736 (393—453K)
气体	$d = \frac{0.86427P}{T} \left[1 + \left(\frac{2515 - 2.991(T+199)}{T^2} \right) P + 1 \left(\frac{2515 - 2.991(T+199)}{T^2} \right)^2 + \dots \right]$ (288—348K, P 达到 2atm)	0.005480—0.005038 (361—386K, $P = 1atm$)	0.011320—0.007434 在 N. T. P. (723—1274K, $P = 0.04-1.05atm$)
粘度 $\eta(Pa \cdot s)$			
液体	$\eta = 0.000385 / (1 + 0.005878T - 0.00000392T^2)$	$\eta = 0.001241 / (1 + 0.012257T + 0.000002721T^2)$	$2.268 \times 10^{-3} - 1.414 \times 10^{-4}$ (389—458K)

续表 18.42

性 质	Cl ₂	Br ₂	I ₂
气体	($t = -76.5 \sim -33.8^\circ\text{C}$) $1.294 \times 10^{-4} \sim 3.209 \times 10^{-4}$ (289—772K)	($t = -4.3 \sim +32^\circ\text{C}$) $1.526 \times 10^{-4} \sim 4.292 \times 10^{-4}$ (293—873K)	$1.785 \times 10^{-5} \sim 3.604 \times 10^{-5}$ (379—796K)
液体的表面张力 $\gamma(\text{N} \cdot \text{cm}^{-1})$	$3.12 \times 10^{-4} \sim 1.84 \times 10^{-4}$ (213—293K)	$4.55 \times 10^{-4} \sim 1.82 \times 10^{-3}$ (超过液态范围, t 为 $^\circ\text{C}$)	$3.69 \times 10^{-4} \sim 3.4 \times 10^{-4}$ 398—428K
介电常数 ϵ 固体	—	—	10.3 (296K) 单晶在 $\sim 300\text{K}$ $\epsilon_s = 6.5, \epsilon_\infty = 3, \epsilon_c = 40$ 11.08—12.98 (391—441K) < 1
液体	2.142—1.947 (203—283K)	3.255—3.080 (273—303K)	
气体 (在 N. T. P.)	1.00152	1.0047	
折光率 n_D	—	—	$n_D = 3.34$ (293K)
固体	$n_D = 1.3788$ (298K)	$n_D = 1.6083$ (293K)	$n_D = 1.98$
液体	$\lambda = 670.8 \sim 480.0\text{nm}$	$\lambda = 670.8 \sim 546.1\text{nm}$	$\lambda = 670.8 \sim 500.0\text{nm}$
气体 (在 N. T. P.)	$n = 1.00077563$ $\epsilon_s = 1.00079166$	$n = 1.0011525$ $n = 1.0011849$	$n = 1.00197 \sim 1.00212$

摩尔折光度 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	11.74	17.61	28—32
$D_H(\lambda_D = 589.0\text{nm})$			
各种温度下			
抗磁性磁化率			
$\chi(10^6 \text{cgs 单位} \cdot \text{mol}^{-1})$			
固体	—	—60	单晶 $\chi_a = -84.4, \chi_b = -89.3$ $\chi_c = -75.9$
液体	-40.2	-53.6	-99 至 -84 (391—432K)
气体	—35	—70	—
体系的标准电势 $\frac{1}{2}X_2 + e \rightleftharpoons X^-(\text{aq})$			
$E^0(\text{V})$	+1.356	+1.065	+0.535

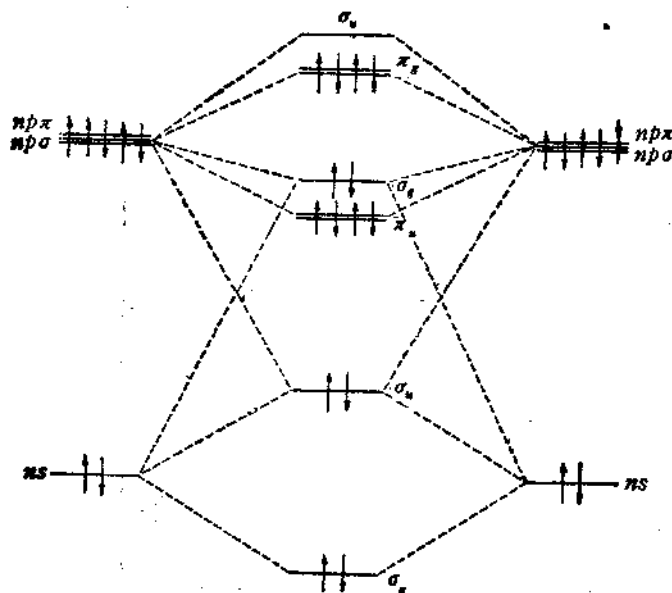


图 18.23 双原子卤素分子的分子轨道能级示意图

其中一个电子从反键轨道 π_u 被激发到反键轨道 σ_u 。随着原子序数增大这两个轨道能量的差变小,致使单重态-三重态跃迁到低能态 $^3\Pi_u$ 的机会增大,所以气态分子 $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$ 的可见吸收谱带的频率及强度均有所不同^[1.5), 34-36]。

氯气从蓝色到约 250.0nm 有一个很强的连续吸收谱带, $\lambda_{\max}$ 在近 330.0nm 处。还有实验表明氯分子从大约 580.0nm 至 478.5nm 处有一个较弱的吸收带。气态溴及碘的吸收光谱虽然在位置、强度及复杂性与氯有些不同,但它们的特征如在蓝-紫外区有连续吸收带,在 500.0nm 附近也出现吸收带,这种情况与氯分子是相同的。由于氯、溴、碘分子有以下跃迁: $^3\Pi_{0+u}(0^+u) \leftarrow 1\Sigma_g^+$ 。因此 Cl_2, Br_2 及 I_2 的吸收谱带分别在 20,880, 19,580 及 20,040 cm^{-1} 处有明显的收敛。

溴及碘蒸气在 200.0—300.0nm 的吸收光谱表现出它与温度

和浓度有关,原因是有以下平衡



这个依赖于温度的平衡在 150~420℃ 范围内对碘来说 ΔH_{600K}° 为 $-12.1 \pm 1.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 ΔS_{600K}° 为 $-60.3 \pm 8.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. 在 240℃ 及 2.5atm 时, 碘蒸气中有 1.4% 摩尔是 I_4 . 根据 PVT 数据得出溴的 ΔH_{400K}° 为 $-10.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 ΔS_{400K}° 为 $-62.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这些热力学数据说明卤素分子 X_2 依靠 van der Waals 力的作用而形成 X_4 . 至于碘的四氯化碳或乙醚或二氯乙烷的溶液的紫外-可见光谱不服从 Beer 定律, 就是因为有 I_4 产生的缘故. 在 CCl_4 和 Et_2O 中的生成常数分别为 2.5 和 $0.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

氯、溴、碘分子均能发出不同强度的荧光. 碘在绿光下及 180nm 和 260nm 间的紫外光下有荧光发生; 当用单色光如 Hg 546.1nm 照射碘蒸气时也可发出荧光, 根据激发条件不同得出一系列线谱. 溴也有绿色荧光, 只是强度较小, 只有碘所发出的荧光强度的 1/300. 后又发现氯在 500.0nm 附近也有荧光, 只是强度更弱. 由于分子保留在激发态的时间在 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ s 之间, 因此荧光的产生就有必要使激发态失去活性时间不短于 10^{-9} 至 10^{-8} s, 现已发现寿命为 $(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-8}$ s 的激发态碘在可见光区能产生荧光.

确定双原子分子电离能的最可靠的方法是测量光电电子能谱, 它和紫外吸收光谱不同, 它不仅可以得到分子的第一电离能, 而且可以得到从价电子层到 K 壳层的各级电离能. 分子离子的离解能 $D_0(X_2^+)$ 也可借此方法测定, 且 $D_0(X_2^+)$ 与分子的离解能 $D_0(X_2)$ 及电离能 $I(X)$ 及 $I(X_2)$ 的关系是

$$D_0(X_2^+) = D_0(X_2) + I(X) - I(X_2)$$

式中 $D_0(X_2^+)$ 值大于 $D_0(X_2)$, 这个事实可以证明 π_g 轨道的反键性质, 离解是在 π_g 轨道上发生的. 另外 F_2^+ 的离解能 (3.42eV) 比 Cl_2^+ 的 (3.99eV) 要小, 这与 F_2 分子的离解能比 Cl_2 的离解能要小些是一样的. 在凝聚相由于离子与离子之间和离子与溶剂之间的相互作用使得分子离子的基态也有很大的变化, 这将在下节通过凝聚相中 Br_2^+ 及 I_2^+ 离子的光谱和磁性显示出来.

(c) 氯、溴、碘分子的凝聚相的性质：它们的凝聚相可分为固相和液相，由于状态的变化而出现许多重要的物理性质。

(i) 固相。从氯、溴、碘分子的晶体结构可看出其晶体是具有空间群 $Cmca$ 的正交晶系，每个晶胞包含有四个分子，其分子内的 $X-X$ 核间距为：氯、溴在固态中的与在气相中的基本相同；而碘的晶体在 110K $I-I$ 距离为 271.5pm，比在气态分子中的核间距 (266pm) 要长。图 18.24 示出固态碘的二维链型网状平面结构(见图 18.24)。

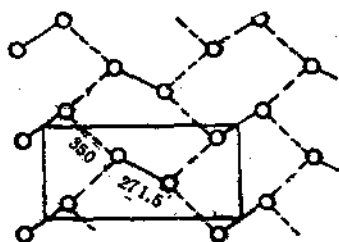


图 18.24 固态碘在(100)面上碘分子的二维结构

从图中可以看出：每个 $I \cdots I - I \cdots \cdots I$ 链相交所成的角约为 90° ，这说明它们几乎是由碘原子的 $5p$ 轨道正交而形成的。每个链还可以用四中心六电子键模型描述。也可利用晶胞的空间群来确定矩阵积分作为一个有二维 p 电子离域的模式，这样就可以半

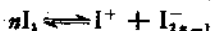
定量地解释固态碘的 NQR 性质、晶格能和导电性质。

从表 18.42 和图 18.24 看出 Cl_2 , Br_2 , I_2 最邻近的 $X \cdots X$ 与 $X-X$ 距离的比值变化，显示出分子里这类距离的变化与重要物理性质的联系。具体关联的趋势如下：①随着原子序数的增加，固体卤素的挥发性减小，同时熔点、熔化热、升华热则增大。同样，即使是液态卤素，其挥发性也减小；而沸点和蒸发热是增大。这些变化是由极化所引起的范德华引力所致；②由气相转变成固相时，氯与溴 $X-X$ 分子的振动频率及力常数都显著地减小，而且从观察到的氯、溴固体晶格的振动频率及分子内伸缩振动的晶体场分裂，表明固体溴中的分子间引力比在固体氯中要强些。结晶态的氯、溴、碘的远红外光谱以及已计算出的分子间力常数也有类似的特征；③固体卤素中 ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br 和 ^{127}I 的核的四极共振谱的数据说明，对固态溴和碘，其核四极偶合的反对称参数 η 与一个分子在 Σ 态时应为零的特征相违背。这表明卤素核的电场因受分子间键合

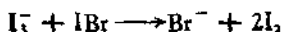
的影响在键轴方向不对称。实际上晶体卤素的四极偶合常数比自由原子的要小一些，这说明 X_2 分子中的键是由 p 轨道且掺合部分 s 轨道而形成的。进一步的研究表明这种轨道的相互作用正是产生分子间力的根源。④固体碘的层状结构使得它的介电常数、电导、磁化率均呈现出明显的各向异性。单晶碘是一个二维的半导体，其频带宽度估计约为 1.3eV 。且有单一的光电导性质，因此，单晶碘是借空穴导电而不是电子导电。

在高压下固态碘的导电能力加强了。如单晶碘在高压下，当压力增至 $1.6 \times 10^7 \text{kPa}$ 时，垂直于分子平面方向的导电能力相当于金属；而在超过 $2.2 \times 10^7 \text{kPa}$ 压力下平行于分子平面的导电能力也像金属一样。在压力为 $1.6 \times 10^7 - 2.2 \times 10^7 \text{kPa}$ ，碘晶体与在大气压力下的石墨一样，其一个方向是半导体，另一个方向是金属导体。碘的高电导及半导体性质是由于碘中给予体部分的影响如 I_3, N, N -二苯基对苯二胺、花、苊。这种给予体-接受体间的作用促使阳离子基的形成(即空穴的来源)和阴离子基的形成(即电子的来源)，因此高浓度的接受体如碘能促使一个聚集体(aggregate)的电导增加。

(ii) 液相。液态的氯和溴的电导率及介电常数均较小，而液态碘却是较好的导体并具有较大的介电常数。所以液碘是很好的溶剂。例如大多数碱金属卤化物仅略溶于液氯、液溴，而碱金属的碘化物易溶于液碘，碱土金属的碘化物的溶解度则较小。对包含大阳离子的溴化物如溴化铯和四丁基溴化铵溶解在液溴中得到高粘度的溶液，随着浓度的增加电导亦增加，因此利用溴化铯的这种溶解度性质，可提供一种使其从其它碱金属溴化物中分离的好方法。在测量碘化物在液碘中的电导时发现碘还有自电离作用^[37, 38]：



故电导的原理可能是由于碘离子与 I_2 分子之间的上述平衡所致。据此碱金属碘化物很容易形成多碘的阴离子，这种阴离子可看作为碱，而一卤化碘可看作为酸。以下反应可认为是酸碱反应



这反应可用电导法和电位法研究, 在摩尔比为 1:1 处出现突变。

还需要提到, 许多分子卤化物与氯、溴、碘不起反应, 但能够溶解于液体氯、溴、碘中, 这是由于溶质与溶剂间的相互作用, 溶质作为给予体, 溶剂作为接受体。例如溴与有机胺如吡啶、喹啉、乙酰胺及苯酰胺形成加合物, 且溶于溴中能导电, 这可能是由于产生了(碱)。 Br^+ 及 Br_3^- 离子的原因。有人测定了液态或固态 Br_2 和 I_2 的电导, 发现其中含有高达 $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的卤离子^[37, b)]。

(2) 氯、溴、碘分子的化学性质

(a) 氧化还原性质: 主要是指氯、溴、碘水溶液的化学行为。

表 18.42 列有 $\frac{1}{2}\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$, $\frac{1}{2}\text{Br}_2/\text{Br}^-$ 及 $\frac{1}{2}\text{I}_2/\text{I}^-$ 的标准电势, 如能完整地 and 恰当地利用这些数据, 就可以判断在水溶液中氯、溴、碘的反应规律。例如其氧化能力顺序: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。至于卤素的其它氧化态的化学行为, W. M. Latimer^[38)] 提供了比较完整的电势数据, 见图 18.25。

由图可知, 大多数卤素阴离子参加的反应, 其中所包含的氢离子或氢氧根离子以及它们的平衡移动, 均与介质的 pH 有关。

在 $1/2\text{X}_2(\text{标准状况}) \rightarrow \text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{X}^-(\text{g}) \rightarrow \text{X}^-\text{aq}$ 的转变过程中, 即使卤素不同, 但其 $\Delta H_f^\circ[\text{X}^-(\text{g})]$ 值及随之引出的 $\Delta G_f^\circ[\text{X}^-(\text{g})]$ 值变化都很小。最主要的差别表现在 $\frac{1}{2}\text{X}_2/\text{X}^-$ 电对的氧化还原性质上的变化的不同, 这是由于阴离子水合热不同而引起的。它们随着离子半径的增大而减小, 其顺序为 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 。

对氯、溴、碘来说, $\frac{1}{2}\text{X}_2/\text{X}^-$ 电对都是可逆的, 它们的氧化作用比氧分子还快得多, 因而将 X^- 阴离子氧化为 X_2 分子需要较大的活化能, 所以产生超电压, 实验证明在铂电极上的超电压是 $\text{I}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$ 。这里必须提到, 在电解食盐水生产氯气中, 如果不是氧有较高的超电压, 那末在低电流密度条件下是无法得到氯气的。因此除考虑氯的超电压还需选择对氧有极化作用的电极。这

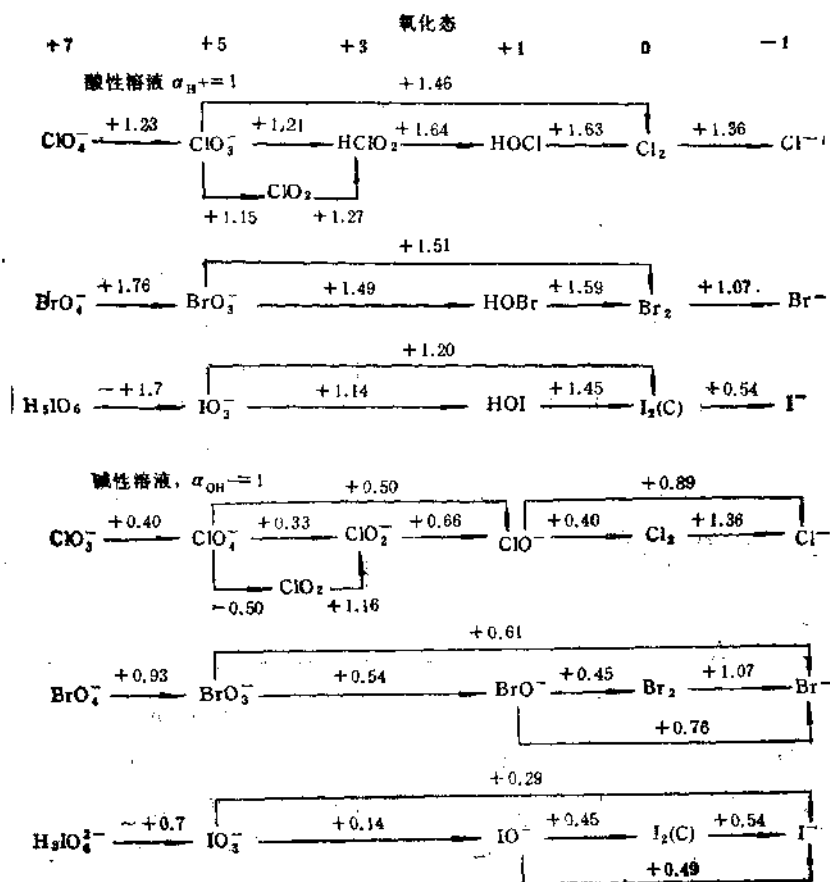


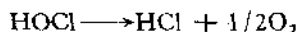
图 18.25 氯、溴、碘及其离子在水溶液中的标准电势 $E^\circ(\text{V})$

对于工业生产氯非常重要。

由于在酸性、中性或碱性溶液中 $\frac{1}{2} \text{O}_2, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ 电对的标准电势分别为 +1.23, 0.81 或 0.40V。这样三种卤素都能溶于水, 且在某 pH 情况下, 应该能够氧化水。不过它们与氟不同, 作用很慢, 并且一开始就有歧化作用发生



所得的次卤酸随后又逐渐分解,如



或

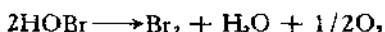
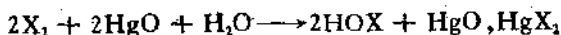


表 18.43 在 298K 下卤素水溶液的平衡浓度

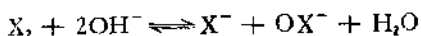
性 质	Cl_2	Br_2	I_2
总溶解度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.0921	0.2141	0.0013
$K_1 = [\text{X}_2(\text{aq})]/[\text{X}_2(\text{标准})]$	0.062	0.21	0.0013
$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-][\text{HOX}]}{[\text{X}_2(\text{aq})]} (\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2})$	4.2×10^{-6}	7.2×10^{-8}	2.0×10^{-13}
$[\text{X}_2(\text{aq})] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.062	0.21	0.0013
$[\text{H}^+] = [\text{X}^-] = [\text{HOX}] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.030	1.15×10^{-3}	6.4×10^{-6}
$\text{X}_2(\text{aq})$ 热力学性质			
$\Delta G_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	+6.90	+3.93	+16.40
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-23.43	-2.59	+22.59
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	121.33	130.54	137.24

表 18.43 表明在 298K 卤素在水溶液中的平衡浓度。在饱和氯水中次氯酸的浓度不高;在饱和溴水中次溴酸也较少,在饱和碘水中次碘酸则最少。由此可知,试图用卤素与水作用生成次卤酸是不理想的。若增大 pH 和适当地选择条件,例如加入氧化汞悬浮液,就能提高次卤酸的生成量,



所有的次卤酸都是强氧化剂,但不稳定,特别是在酸性溶液中不易保存。类似的次卤酸化合物如 HSX 则更不稳定,但如在低温下,溴在氯仿或二氯甲烷中与硫化氢作用可生成 HSBr , 且可分离出相应的盐 NH_4SBr 。

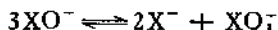
在碱性溶液中,氯、溴、碘分子能溶解并生成次卤酸离子



上式中氯、溴、碘的平衡常数分别为 7.5×10^{15} , 2×10^8 及 30, 反应

速度很快,因而对于形成次卤酸是很有利的。在碱性溶液中氯的水解也很完全。

次卤酸根阴离子在碱性溶液中会发生歧化作用生成卤酸根阴离子



平衡常数分别为 $10^{27}(\text{ClO}^-)$, $10^{19}(\text{BrO}^-)$ 及 $10^{20}(\text{IO}^-)$ 。次氯酸根的歧化作用在室温下进行得很慢,但当温度升到约 75°C 时则作用很快,工业上就利用此原理生产氯酸盐。次溴酸根的歧化作用即使在室温也进行得很快,在 $50-80^\circ\text{C}$ 时次溴酸可定量地变为溴酸:



由于溴在酸性溶液中是较稳定的,而在 pH 为 10 时,溴能变为溴化物及溴酸盐,因此从海水中提取溴就是利用酸化盐水而制得的。次碘酸根的歧化作用更快些。碘与强碱作用亦能定量地生成碘化物和碘酸盐。

氯酸根阴离子也有歧化作用: $4\text{ClO}_3^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{ClO}_4^-$ 该反应的平衡常数 K 虽高达 10^{20} ,但是即使在 100°C 时作用仍然很慢。

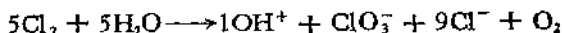
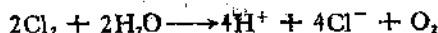
关于卤素分子的其它氧化还原作用,列举几种典型的反应如下:

① 由于卤素随着原子序数增加,氧化能力减弱,故原子序数较小的卤素可以取代原子序数较大的卤素,如 $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$ 。② 同样, E° 值如果小于 $\frac{1}{2} X_2/\text{X}^-$ 电对的电极电势,则 X_2 能够氧化它们,但有时由于动力学因素的缘故而有例外。例如,在水溶液中,氯、溴、碘能氧化亚硝酸盐成为硝酸盐、亚砷酸盐为砷酸盐、硫化氢析出硫、 $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ 成为 $\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 转变成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, 还有 $2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{X}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{X}^-$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br),但在中性或酸性溶液中, Fe^{3+} 又可将碘化物氧化成碘,即上述反应的逆反应。又如氯和溴能将硫代硫酸盐氧化成硫酸盐。而碘与硫代硫酸盐的反应则不同,如 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$, 这就是常用来测定碘的重要反应。

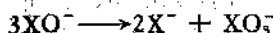
据 $\text{SO}_3^{2-}/\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的 $E^\circ \sim +0.3\text{V}$, 碘应该能把硫代硫酸根氧化

成硫酸根, 而实际是生成连四硫酸盐。这是由于动力学因素的影响使该反应速度比生成硫酸盐的反应速度要快得多的缘故。③氧化还原反应的介质对反应产生的影响, 例如碘与二氧化硫, 在无水甲醇和吡啶的混合溶剂中不发生反应, 然而当稍有水份存在, 则氧化作用立即发生, 这便是借 Karl-Fischer 试剂测定微量水的原理。④熟知的碘量法测定水溶液中的肼, 这是一个典型的反应。为详细了解其氧化作用的机理, 进行动力学方面的研究是很有必要的^[39]。

最后简要说明卤素水溶液的光解作用, 这是个很重要的反应, 经过仔细的研究得知, 光解作用使卤素能氧化水生成 O_2 , X^- 及 XO_2^- 离子



这些反应开始是: $\text{X}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{X}^\bullet$, 随后通过与反应中所产生的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 及 $\text{ClO}^\bullet$ 这类自由基作用而生成以上产物。光还对次卤酸的分解有影响, 存在着两种分解方式

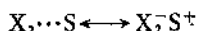
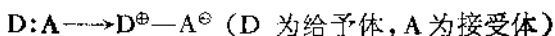


这些反应均受温度、pH 值、浓度、所加盐的种类及接触空气与否等因素的影响, 这种催化作用在卤素水溶液化学上具有重要性。

(b) 电荷转移作用^[40, 41, 42]: 很早以前便知道碘溶液的颜色随溶剂不同而变化, 例如碘在四氯化碳和脂肪族碳氢化合物溶剂中呈紫色; 而在其它溶剂如乙醇、乙醚和苯中则呈棕色。且在这后一类溶剂中的溶解度、溶解热及化学活性均比在前一类溶剂中要大一些。

对这种现象本质的认识, 直到 1930 年 M. Chatelet^[44] 才首先提出了分子配位化合物的概念, 随后 J. H. Hildebrand^[45] 通过对碘在苯及其它芳香族溶剂的溶液的可见和紫外光谱的研究, 发

现在近 300nm 处有一个灵敏的紫外吸收峰,它既不归属于溶剂也不属于碘,而是碘与苯生成的 1:1 配合物。后来还研究了碘和溴以及卤素间化合物(如 ICl)与某些芳香族化合物作用,也有相似的性质。在此类配合物中,卤素分子 X_2 及卤素间化合物分子 XY 表现为电子接受体,苯等溶剂分子作为电子给予体,这类配合物称为电荷转移配合物,这种给予体-接受体的相互作用称为电荷转移作用。这种作用的结合能来自电荷的部分转移。关于这种体系的描述, R. S Mulliken 提出了“电荷转移共振”概念,并以下式表示电荷转移共振式:



在共振杂化中,在基态下以 (I) 为主,在激发态以 (II) 为主。由基态转化到激发态是由于部分电荷转移跃迁,通常这种跃迁存在于可见区或可见区附近。对一个给定的给予体,强的电荷转移吸收谱带在紫外区的频率与给予体溶剂分子的电离能有关,电荷的转移既能来自 π 电子体系(如苯及其它芳香族化合物),也能来自孤对电子(如醚或胺)。

在这种电荷转移配合物的形成中,由于卤素分子具有 σ 反键空轨道,故作为 σ 接受体。而通常与卤素形成的配合物包含两种给予体类型:

① σ 给予体: 其中包含有非键的电子对(定域在给电子原子的原子轨道上)。包括有含氮基团(如脂肪胺、吡啶及其衍生物、腈类)、含氧基团(如乙醇、乙醚、羰基化合物)、有机硫化物和硒化物及某些卤化物的衍生物(例如碱金属卤化物和卤离子),这类给予体与 σ 接受体 (X_2 或 XY) 所形成的配合物称为 σ - σ 型配合物。

② π 给予体: 给予体作用是由成键的 π 轨道提供的,包括芳香族化合物,如苯、甲苯、二甲苯、萘等。这类给予体与 σ 接受体 (X_2 或 XY) 所形成的配合物称为 σ - π 型配合物。

上述两类配合物的物理性质和结构特征见表 18.44 和表 18.45。

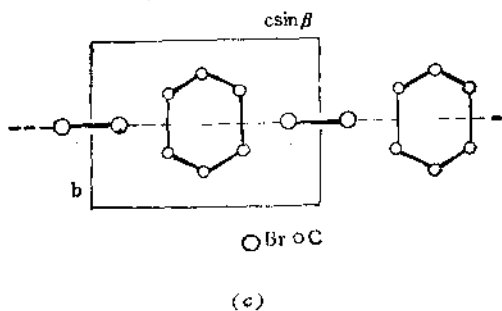
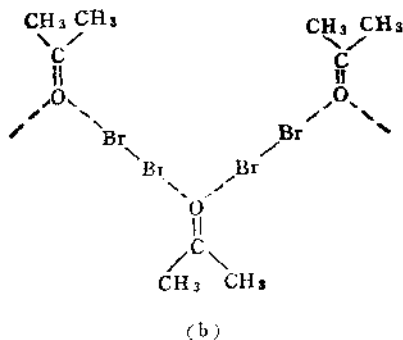
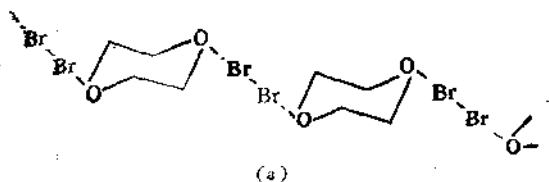
表 18.44 某些碘分子配合物的物理性质

给予体	生成常数K ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$) (20°C)	生成热 ($-\Delta H$) ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	电荷转移吸收光谱		
			λ_{max} (nm)	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})
σ 给予体					
甲胺	530	29.71	245	21,200	6400
二甲胺	6,800	41.0	256	26,800	6450
三甲胺	12,100	50.6	266	31,300	8100
吡啶	269	32.6	235	50,000	5200
甲醇	0.23	14.6	232	13,700	5700
乙醇	0.26	18.8	230	12,700	6800
乙醚	0.97	18.0	249	5,700	6900
12-冠-4	5.36	17.3			
15-冠-5	4.78	12.4			
18-冠-6	4.93	13.7			
二乙基硫醚	210	32.7	302	29,800	5400
二乙基二硫醚	5.62	19.3	304	15,000	7200
π 给予体					
苯	0.15	5.9	292	16,000	5000
萘	0.26	7.5	360	7,250	4700

表 18.45 某些固体卤素配合物的结构特征

给予体 原子	配合物	分子间距 (pm)	范德华 半径和 (pm)	共价半径 和 (pm)	XY 分子内键长 (pm)	自由的 XY 分子 内键长 (pm)	键角 $D \cdots X-Y(\circ)$	结构类型	构型
N	(a) σ - σ 配合物								
	$Me_3N \cdots I_2$	N—I 227	365	203	I—I 283	267	179	孤立分子	N...I—I 线型
	$Me_3N \cdots ICl$	N—I 230	365	203	I—Cl 252	232	180	孤立分子	N...I—Cl 近线型(差3°)
O	$2CH_3CN \cdots Br_2$	N—Br 284	345	184	Br—Br 232.8	228	179.4	孤立分子	N...Br—Br...N 象型
	1,4-二噁烷, Br_2	O—Br 271	335	180	Br—Br 231	228	—	无限链	见下图(a)
	丙酮, Br_2	O—Br 282	335	180	Br—Br 228	228	180	无限链	O...Br—Br...O 线型见下图(b)
	1,4-二噁烷, $2I_2$	S—I 287	400	237	I—I 279	267	177.9	孤立分子	

(b) σ - π 配合物									见下图(c)
苯, Br_2	$C_6H_6 \cdots Br$ 326	365			Br—Br 228	228		无限链	
苯, Cl_2	$C_6H_6 \cdots Cl$ 328	350			Cl—Cl 199	199		无限链	



2.2 卤化氢

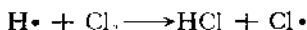
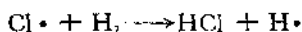
2.2.1 卤化氢的制备和纯化

(1) 卤化氢的制备 [1,4,b),11,47]

无论实验室制备或工业上生产卤化氢，基本方法是借卤素直接化合和利用无机卤化物来制取，具体可分为以下三大类（见表 18.46）。

第一类,由卤素直接化合.

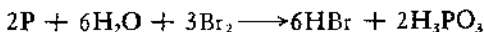
由于卤化氢分子的生成焓各不相同,所以制备方法难易也不一样.通常氯化氢可用氢气在氯气中燃烧制得高浓度、高纯度的氯化氢.其作用与光化学反应一样,发生链式反应



这是一个不需要催化剂就能完成的反应.对于氢与溴作用则需含铂石棉或含铂硅胶,也可用活性炭作为催化剂,加热至 200—400℃制取.氢与碘的作用以铂为催化剂,在 300℃ 以上得到碘化氢.

第二类,卤素与氢以外的其他还原剂作用.

氯与水作用生成盐酸和次氯酸,在光照下次氯酸分解放出氧,并得到纯盐酸.红磷和水与溴或碘作用可生成溴化氢或碘化氢:



这是实验室制备 HBr 和 HI 的方法之一.用二氧化硫与水也能使卤素转变为 HX:



利用硫化氢与碘水悬浮液作用能得到 HI 溶液.

第三类,利用无机卤化物制取卤化氢.

制碱工业中的 Leblanc 法(副产物 HCl)已渐被淘汰.现常采用某些卤化物和硫酸作用,或者卤化物水解,如溴化铝水解得到纯的溴化氢.

最后还要提到含同位素的卤化氢的制备.常用的方法有:①用重水水解卤化物,如 PX_3 (X 为 Cl, Br, I), SiCl_4 , SOCl_2 , MgCl_2 , AlCl_3 及酰卤 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 等;②用氘与卤素直接化合;③用干燥的氯化钠与含氘硫酸作用;④用氘或氚还原金属卤化物(如 CoCl_2 等);⑤交换作用,如用 HCl 与含氘的水或硫酸进行交换或用 HCl 与氘在高温进行交换.

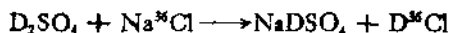
还有用具放射性的卤素同位素进行交换^[46],制备含卤素同位素的卤化氢:

表 18.46 制备卤化氢的方法

方 法	HCl	HBr	HI
第一类, 直接化合	大规模生产的重要方法	大量生产的主要方法	小量生产方法
a. 不用催化剂 作用慢 作用快	100°C 200°C	250°C 500°C	500°C ^a —
b. 用催化剂 作用慢 作用快	— 20°C	150°C 250°C	300°C ^a 600°C ^a
c. 在可见光照射下 作用快	20°C	200°C	在紫外光照射下
第二类, 卤素与氢以外的其它还原剂 的作用			
a. 用水蒸气, 作用快	500°C, 木炭为触媒	500°C, 木炭	700—800°C, 活性炭
b. 用 SO ₂	15—90°C, 在水溶液中	工业生产溴中可得水溶液	可产生少量 HI, 不实用
c. 用 H ₂ S	在气相或溶液中反应	同左	通入碘水悬浮液中
d. 用红磷及水	作用激烈不适用	典型的实验室制法	很方便的实验室制法

e. 与碳氢化合物作用	工业上 HCl 主要来源. 氯化碳氢化合物如 CH_4 , C_2H_6 等的副产品	Br_2 与四氢苯作用(20°C) 是个很好的实验室制备方法	I_2 不易与碳氢化合物作用, 可与四氢苯在沸腾下作用生成 HI, 可作为实验室制备方法
第三类, 从无机或有机卤化物制取 卤化氢			
a. 用金属卤化物与浓硫酸或磷酸作用	NaCl 与 H_2SO_4 作用是在工业上制造盐酸的重要方法	H_2SO_4 能氧化 HBr 故采用 H_3PO_4 为宜	同左
b. 用浓硫酸或其它脱水剂与浓卤化氢的水溶液作用	实验室制备气体 HCl 的一个有用的方法	用 H_2SO_4 , CaBr_2 或 P_2O_5 作为脱水剂	用 P_2O_5 作为脱水剂
c. 用水解的方法	MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl 与水解作用是工业上制造 HCl 的方法; 也可以利用 PCl_3 , TiCl_4 水解制备 HCl	AlBr_3 水解可制备高纯度的 HBr ; PBr_3 亦可用来制备 HBr	利用 PI_3 或 SiI_4 制得 HI
d. 与 H_2 , H_2S 或碳氢化合物作用	通常只用在废气的处理上, 将含氯废气通过金属形成氯化物, 用 H_2 或碳氢化合物还原得无水氯化氢	重金属氯化物可用 H_2 或碳氢化合物在高温下生成 HBr	用 H_2S 可制得 HI. 无实用价值

$\geq 300^\circ\text{C}$ 以上 HI 会发生热分解.



欲分离 H^{37}Cl 与 H^{35}Cl , 或 H^{79}Br 与 H^{81}Br 需采用有效的热扩散法。

(2) 卤化氢的纯化

氯化氢要经硫酸脱水并除去杂质, 溴化氢气体中常含有溴, 可用潮湿的红磷或四氢萘除去, 溴化物及其他杂质经少量水洗可除净, 最后用无水氯化钙或活性氧化铝干燥。碘化氢中的碘可用冷凝法或用金属碘化物使之除去, 用无水碘化钙或五氧化二磷干燥。这三种卤化氢中, 最难纯化处理的是碘化氢, 因为其见光分解, 还容易被有机物如活塞上的油脂, 甚至玻璃器皿上痕量的水所分解。

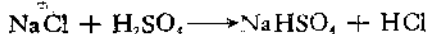
欲研究液态卤化氢(作为一种溶剂)的性质, 所需要的卤化氢必须在真空中将液态卤化氢经多次蒸馏, 所得到的高纯卤化氢可借测定蒸气压的方法, 最好是用测量电导率的方法鉴定其纯度。

2.2.2 氢卤酸的制备和纯化

将卤化氢溶于水而获得氢卤酸。

(1) 盐酸。现在工业生产有四种方法^[1,4]:

(a) 食盐和硫酸作用



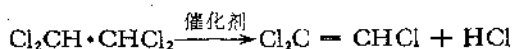
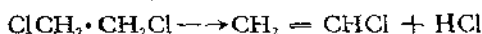
温度控制在 650°C 以下, 避免 Na_2SO_4 熔化。生产的关键在于温度、作用物的配比以及反应炉的形式。也有采用 KCl 或 CaCl_2 代替 NaCl 。

(b) Hargreaves 法。原料为食盐、二氧化硫、空气和水蒸气。反应是放热的, 温度保持在 $430\text{--}540^\circ\text{C}$ 。实际生产过程是在一个竖立的反应器中, 食盐块放在其中的有孔盘上, 而后通入二氧化硫、水蒸气和空气。

(c) 直接合成法。在电解食盐制烧碱时, 有氯气和氢气生成, 将它们按比例混合, 经过燃烧可制得高浓度、高纯度的氯化氢。主

要设备为一个点火喷头和一个燃烧室以及其它控制和安全装置，喷头里有一喷射孔将作用物送进燃烧室，还有一个供 H_2 及空气点火装备，点火后通入氯气进行燃烧，为了使生成的氯化氢中不含氯气，则氢气需过量 2—5%，这是制造盐酸的重要途径。

(d) 以副产品氯化氢制盐酸。在许多有机物进行氯化反应时生成氯化氢，它是作为副产品而得到的，例如美国氯化氢有 75% 来自副产品，当甲烷或苯氯化时，就有氯化氢生成；又如有机氯化物热解时也有这一副产品生成



由于这些反应比较复杂，因此生成的氯化氢中常含有许多杂质（如氯、有机氯化物等），故需采用下列措施处理制得盐酸：①利用气体分离器如沉降室、旋风分离器等以除去固体杂质，②利用热交换器进行冷却，③利用气-液逆流，用水将氯化氢吸收。

工业获得的盐酸，一般需要经过纯化方可获得高纯产品，如在干燥器中，经过等温蒸发就可得到纯的氯化氢溶液；或从浓盐酸中加热解吸得到纯的氯化氢溶液；还可以在氯化氢水溶液中用少量高锰酸钾除去其中微量的溴和碘，再在石英蒸馏器中蒸馏可得到很纯的盐酸。

(2) 氢溴酸与氢碘酸

由氢气与溴蒸气经过燃烧生成溴化氢，该气体经过热的活性炭除去杂质后，用水予以吸收或加压冷凝成液体。氢碘酸用途不大。通常只用于有关的实验室。

氢溴酸的恒沸物，在恒沸温度为 $126^\circ C$ 时，蒸馏出的氢溴酸中溴化氢的含量为 48%。制法比较容易，由溴化钾、水和浓硫酸作用而制得。氢碘酸的恒沸物则可由碘悬浮液与次磷酸或硫化氢作用制成。为保存浓氢溴酸常加一点红磷或汞，否则久置后有溴和多溴离子生成，使溶液颜色变为深棕色，氢碘酸在光照和杂质存在下很容易被氧化，因此须用棕色瓶保存，瓶塞要密合。如在氢碘酸

溶液中稍加点次磷酸或少量红磷也可能阻止其氧化。

2.2.3 卤化氢的物理性质^[1,2,3,4,5]

(1) 卤化氢的一般特性

无水卤化氢的性质列在表 18.47 中,在许多情况下, HCl, HBr, HI 与 HF 很不相同。例如, HF 的沸点为 19.5℃, 而 HCl, HBr, HI 的沸点都在 0℃ 以下, 它们的沸点的顺序为 $\text{HF} > \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ 。氟化氢是由于形成氢键使分子缔合, 故沸点较高, 而其它三种卤化氢则由于外层电子数增加, 使得范德华引力加强, 极化率亦按氯溴碘次序增加, 致使挥发性减小。由于分子偶极矩从 HF 到 HI 不断减小, 所以在较重卤化氢分子中偶极-偶极的作用就不如色散力或偶极-诱导偶极的作用显得重要, 因此在气相或液相中, HCl, HBr, HI 分子均无缔合作用, 这已从它们的沸点、光谱及其它性质得以证明。但在晶体中可能有氢键存在。卤化氢与第六族的 H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te 相类似, 而与第五族的氢化物比较, 差别却较大, 且每族的第一个元素的氢化物的缔合性都表现出其特异性, 呈现不规则现象。

所有卤化氢都是无色的, 在湿空气中产生烟雾, 有刺鼻的气味。

在非极性溶剂存在的条件下, 所有卤化氢都以分子形式存在, 若在水这种极性溶剂中, 则 HCl, HBr, HI 与 HF 不同, 能离解成水合氢离子和水合卤离子, 它们的水溶液都是强酸。表 18.47 中还包括光谱性质、蒸气压、热容及热力学函数等数据。不同卤化物的标准熵值很相近, 其键能大小顺序为 $\text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$, 这和 $-\Delta H_f^\circ$ 变化的顺序也是一致的。这些焓变值可用以判断气体卤化氢的热稳定性, 如 HCl 有较大的生成热, 所以其热稳定性亦较高, 这可用相关的热分解实验来说明, 在 3000K 下 HCl 仅离解了 9.6%, 而 HI 在 500K 时其离解就已达 23%。

(2) 气态卤化氢分子的物理性质

卤化氢分子的 $^1\Sigma^+$ 电子基态所包括的价电子结构为:

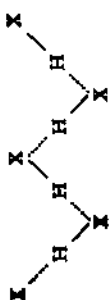
表 18.47 卤化氢的物理性质

性 质	HCl	HBr	HI
分子 量	36.461	80.912	127.915
气体分子 电子的基态构型 $\sigma^2\pi^4$ 在紫外线下观察到的跃迁, $\nu_{0,0}(\text{cm}^{-1})$ ${}^1\Pi \leftarrow {}^1\Sigma^+(X)$ $C \leftarrow X$ $B \leftarrow X$ $A \leftarrow X$	${}^1\Sigma^+$ $\sigma^2\pi^4\sigma^2 \leftarrow \sigma^2\pi^4$ 77,540 75,134 在 44,000 cm^{-1} 处开始连续吸收, 最大值在 ~65,000 cm^{-1} (ϵ_{max} 890)	${}^1\Sigma^+$ $\sigma^2\pi^4\sigma^2 \leftarrow \sigma^2\pi^4$ 70,542 67,084 在 ~35,000 cm^{-1} 处开始连续吸收, 最大值在 ~55,000 cm^{-1} 处 (ϵ_{max} 525)	${}^1\Sigma^+$ $\sigma^2\pi^4\sigma^2 \leftarrow \sigma^2\pi^4$ 62,320 56,750 在 27,500 cm^{-1} 处开始连续吸收, 最大值在 ~48,000 cm^{-1} 处 (ϵ_{max} 174)
基态性质 核间距, $r_e(\text{pm})$ 偶极矩 ($10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$) 分子四极矩 (10^{-40}esu cm^2) 振动频率, $\omega_e(\text{cm}^{-1})$	127.46 3.57 5.8 H^{35}Cl , 2990.7027; H^{37}Cl , 2988.4799 D^{35}Cl , 2144.77; D^{37}Cl , 2140.20	141.45 2.76 5.5 H^{81}Br , 2649.3876; H^{81}Br , 2648.9752 D^{81}Br , 1885.33 D^{81}Br , 1884.75	160.90 1.49 — H^{127}I , 2308.901 D^{127}I , 1639.655

续表 18.47

性 质	HCl	HBr	HI
非谐性振动常数, $\omega_e(\text{cm}^{-1})$	H^3Cl , 52.5707; H^2Cl , 52.5166 D^3Cl , 26.92; D^2Cl , 26.99	H^3Br , 45.2316; H^2Br , 45.2175 D^3Br , 22.73; D^2Br , 22.72	H^3I , 38.9810 D^2I , 19.873
力常数, $f_e(10^{-1}\text{MN}\cdot\text{nm}^{-1})$	5.161	4.114	3.138
离解能 $D_0^{\circ}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ $D_{298\text{K}}^{\circ}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	427.77 431.62	362.50 366.27	294.68 298.40
热力学性质 $\Delta H_f^{\circ}(298\text{K})(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ $\Delta G_f^{\circ}(298\text{K})(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ $S^{\circ}(298\text{K})(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	-92.311 -95.303 186.786	-36.40 -50.208 198.585	+26.36 +1.59 206.48
电离能 (kJ)	1229.3	1125.9	1001.7
$\text{HX}^+(\text{H}_{1/2}) \leftarrow \text{HX}(\Sigma^+)$ $\text{HX}^+(\text{H}_{1/2}) \leftarrow \text{HX}(\Sigma^+)$ $\text{HX}^+(\Sigma^+) \leftarrow \text{HX}(\Sigma^+)$	1237.2 1566.1	1157.7 1475.3	1066.1 1336.4
凝聚态的性质 沸点(°C)	-85.05	-66.73	-35.36
熔点(°C)	-114.22	-86.88	-50.80
常压卜液体范围(°C)	29.17	20.15	15.44
在沸点的蒸发热			

$\Delta H_{\text{蒸发}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	17.615	16.150	
在沸点的蒸发潜 (特鲁顿常数)	85.31	85.77	
$(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	89.9		
临界温度(°C)	150.9	51.54	
临界压力 (atm)	82	82.07	
蒸气压, $P(\text{kPa})$			
固体	$\lg P = -(1406/T)$ -0.3771gT -0.003167T +9.618	$\lg P = -(1250/T)$ -0.27661gT -0.004084T +9.613	
液体	$\lg P = -(1636/T)$ -7.1111gT +0.002293T +25.244	$\lg P = -(1338/T)$ -4.6721gT +19.304	
晶体结构	低温晶型(在~120K以下 稳定) 面心四方晶系, 每个单胞四个分子, 在4.2K 单胞的大小 (pm) 温度 a b c 84K 544 561.4 612.0* 107K 555.9 564.9 612.0 $a(\text{D}-\text{Br}) \sim 138 \pm 3 \text{ pm}$	低温晶型(在~110K以下稳定) 面心斜方晶系, 每个单胞四个分子, DBr 单胞大小 (pm) 温度 a b c 84K 544 561.4 612.0* 107K 555.9 564.9 612.0 $a(\text{D}-\text{Cl}) = 125 \pm 2 \text{ pm}$ $a(\text{Cl} \cdots \text{Cl}) = 368.8 \pm 0.1 \text{ pm}$	低温晶型(在~120K以下 稳定) 面心四方晶系, 每个单胞四个分子, 在4.2K 单胞的大小 (pm) 温度 a b c 84K 544 561.4 612.0* 107K 555.9 564.9 612.0 $a(\text{D}-\text{Br}) \sim 138 \pm 3 \text{ pm}$

性 质	HCl	HBr	HI
	$\angle(\text{Cl}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Cl}) = 93.3^\circ$ β 相(98.38K以上稳定)面心立方晶系空间群 $Fm\bar{3}m$ - O_h 。每个单胞四个分子。DCl 在 118.5K 晶胞参数 $a_0 = 548.2\text{pm}$ $d(\text{D}-\text{Cl}) = 117 \pm 4\text{pm}$	$\angle(\text{Br}\cdots\text{Br}\cdots\text{Br}) = 90.41^\circ$ * 或 90.56° † *与 DCl 的 α 相类质同晶, 空间群 $Bb2_1m$ 。 †无序相稳定在 86K 和 118°K 之间, 空间群 $Bbcm$ 高温晶型($\sim 110\text{K}$ 以上稳定)面心立方晶系每个单胞四个分子。晶胞参数 $a_0 = 576 - 578\text{pm}$	分子, 在 130K 晶胞参数 $a_0 = 624.6\text{pm}$
热学性质 热容, $C_p(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ 固体 液体 气体	1.42—48.9(10.76—1417.4K) 60.29—60.41(163.0—173.4K) 29.12—39.28(100—6000K)	7.66—51.55(15.72—182.09K) 59.41—59.87(189.9—205.1K) 29.12—39.42(100—6000K)	11.48—50.38(17.11—218K) 60.00—59.20(227—236K) 29.12—39.79(100—6000K)
机械性质 密度, $d(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ 固体 液体	1.54—1.47(0—107K) 1.267—0.630(160.01)	2.96—2.25(0—150K) $d = 2.757 - 1.238 \times 10^{-4}T$	3.67—3.65(42—222K) 2.860—2.7862

气体 N.T.P. 粘度, η (Pa·s)	- 319.35K) 1.6392 $\times 10^{-3}$	- $7.01 \times 10^{-6} \text{ T}^2$ ($T = 193 \sim 333 \text{ K}$) 3.6445 $\times 10^{-3}$	(223.4 - 240.4K) 5.7888 $\times 10^{-3}$
液体	5.66 $\times 10^{-4}$ - 5.8 $\times 10^{-3}$ (160.8 - 318.2K)	8.74 $\times 10^{-4}$ - 8.16 $\times 10^{-4}$ (186.8 - 199.4K)	1.418 $\times 10^{-3}$ - 1.298 $\times 10^{-3}$ (223.2 - 236.4K)
气体	1.313 $\times 10^{-3}$ - 2.53 $\times 10^{-3}$ (273.2 - 523.2K)	1.835 $\times 10^{-3}$ - 2.365 $\times 10^{-3}$ (291.9 - 373.4K)	1.731 $\times 10^{-3}$ - 3.228 $\times 10^{-3}$ (273.2 - 524.2K)
液体的表面张力, γ (N·cm ⁻¹)	2.691 $\times 10^{-4}$ - 2.241 $\times 10^{-4}$ (168.5 - 192.6K)	3.019 $\times 10^{-4}$ - 2.540 $\times 10^{-4}$ (182 - 204K)	2.906 $\times 10^{-4}$ - 2.696 $\times 10^{-4}$ (225.3 - 236.5K)
电,光,磁的性质 介电常数, ϵ	α 相: 2.6 - 4.3 稍有介电吸收 β 相: 静介电常数 $\epsilon_0 = 24.7 - 15.2$ (98.4 - 158.9K) 介电吸收给出复杂的介电常数。	静介电常数 $\epsilon_0 = 200 - 8.23$ (70 - 187K; 20 - 1.3 $\times 10^6$ Hz). 介电吸收给出复杂的介电常数; 该性质对相转变很敏感。	静介电常数 $\epsilon_0 = 28 - 3$ (63 - 222K; 20 - 8.6 $\times 10^7$ Hz). 介电吸收给出复杂的介电常数; 该性质对相转变很敏感。
固体	14.30 - 4.6 (158 - 301K) 有些介电吸收	7.33 - 3.82 (188 - 298K)	3.55 - 2.90 (222.6 - 295K)
液体			

性 质	HCl	HBr	HI
折光率, n_D			$n_D = 1.466(289.7K)$
液体	$n_D = 1.254 - 1.252$ (283 - 290K)	$n_D = 1.325(283K)$	
气体 N.T.P.	$\lambda = 656.29 - 230.283nm$	$\lambda = 670.785 - 479.99nm$	$\lambda = 670.75 - 479.99nm$
抗磁磁化率	$\mu = 1.0004434$ $- 1.000523525$	$\mu = 1.00060752$ $- 1.00062160$	$\mu = 1.00091087$ $- 1.00093900$
$\chi (\times 10^6 c.g.s.mol^{-1})$			
固体			$-47.2(195K)$
液体	-23.6 到 -22.6 (195 - 273K)	-33.9 到 -32.9 (195 - 273K)	-48.3 到 -47.7 (233 - 281K)
气体	-25		
气体的 ^1H NMR 化学位移 (ppm, 与 CH_4 相比)	$+0.45$	$+4.35$	$+13.25$

$(ns\sigma)^2(np\sigma)^2(np\pi)^4$ 。在形成 H—X 键时,主要由 $(np\sigma)^2$ 电子起作用,也可能有一部分空的氢轨道(如 $2p_z$) 参与作用^[48]。

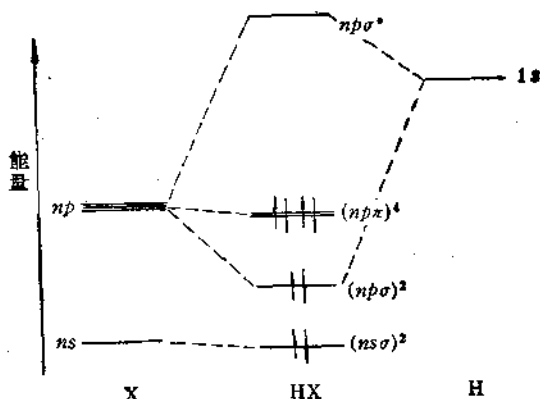


图 18.26 卤化氢分子的分子轨道能级图

经紫外吸收光谱和发射光谱的研究,发现卤化氢分子的电子光谱有如下特征:①由于存在 ${}^3\Pi, {}^1\Pi(np\sigma)^2(np\pi)^2(np\sigma^*) \longleftrightarrow {}^1\Sigma^+(np\sigma)^2(np\pi)^4$, 故产生一个低频的连续吸收谱带;②存在 ${}^3\Pi, {}^1\Pi(np\sigma)^2(np\pi)^2(n+1)s \longleftrightarrow {}^1\Sigma^+(np\sigma)^2(np\pi)^4$ 的谱带系,其中激发态是由于外层的 σ 电子和 HX^+ 核之间的 $J-J$ 耦合所致;③呈现 ${}^1\Sigma^+(np\sigma)^2(np\pi)^4(n+1)s \longleftrightarrow {}^1\Sigma^+(np\sigma)^2(np\pi)^4$ 类型跃迁的谱带;④有分子离子 HX^+ 的低能态跃迁的谱带。由此,可以得到 HCl 和 HCl^+ 的势能曲线^[49],见图18.27。势能曲线的排布和形状说明 HX 分子不能像 Cl_2, Br_2, I_2 那样在低频出现谱带。HBr 和 HBr^+, HI 和 HI^+ 的势能曲线也是如此。现将分子离子 HX^+ 的性质列入表 18.48。这里应该注意到分子离子在基态与原来分子不一样,其核间距离要长一些而振动频率要低一些;尽管分子离子的键弱一些而其离解能确比原来分子稍大一些。不过一般都认为 HX 分子的 $p\pi$ 电子是首先电离而实际上是不成键的。

表 18.48 中所列的核间距 r_e 是从气体卤化氢的振动-转动和微波谱结果经分析而得到的相当可靠的数据。微波谱的斯塔克效

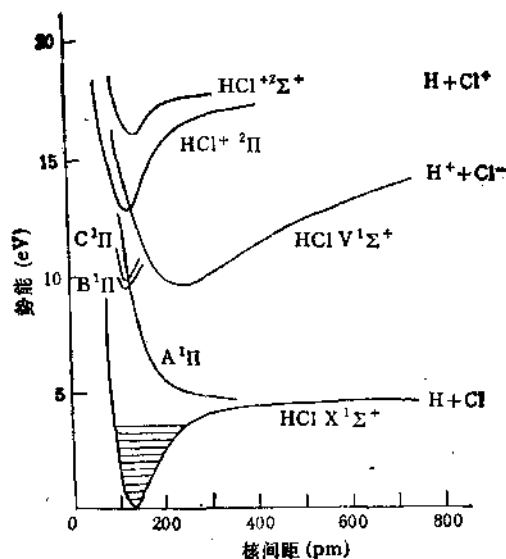


图 18.27 HCl 和 HCl^+ 的基态和激发态的势能曲线

表 18.48 分子离子 HX^+ 的性质

分子离子	电子状态	HX 基态 $1\Sigma^+$ 的绝热电离能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	离解能 D_0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	核间距 r_e (pm)	振动频率 $\Delta G_{1/2}$ (cm^{-1})
HCl^+	$^2\Pi_{3/2}$	1228.8	453.1	131.53	2568
	$^2\Pi_{1/2}$	1236.8	445.6		
	$^2\Sigma^+$	1565.7	174.6	151.40	1527
HBr^+	$^2\Pi_{3/2}$	1125.9	379.1	144.8	2348
	$^2\Pi_{1/2}$	1157.7	346.9		
	$^2\Sigma^+$	1474.9	198.7	168.4	1329
HI^+	$^2\Pi_{3/2}$	1001.2	301.7	162	2170
	$^2\Pi_{1/2}$	1066.1	237.2		
	$^2\Sigma^+$	1335.9	271.1	190	1040

应 (Stark effect) 得出 HBr 及 HI 分子的偶极矩数据与早已测得 HF, HCl 的数据, 说明卤化氢分子的偶极矩是按以下顺序减

小: $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ 。这种质子屏蔽的增加是由于卤素电负性减小所引起电子密度变化的必然结果。

(2) 固态卤化氢的物理性质

对固态卤化氢,值得注意的是它们的特殊晶型,例如固体 HCl 在 98.4K 有个由 α 相转变到 β 相的变化^[50], HBr 有三个 λ 型转变点, 89.75, 113.62 及 116.8K, HI 的转变点约为 25, 70, 125K。一些在低温下稳定的各种晶型大多已研究清楚。据振动光谱分析,认为在固相中 HX 分子形成锯齿状链结构,而后来由中子衍射的研究结果表明它们是平面链结构形式。对气体和固体 HF 分子的研究,说明是由弱的氢键把邻近 HX 分子连在一起。 HCl , HBr 和 HI 的晶体结构,随温度改变而有所变化,如在低温下, HI 与 HCl , HBr 的晶型不同,前者为有规则的面心四方晶系;后者为面心正交晶系,但在高温时,它们的固体均为不规则的面心立方晶系,每个晶胞包含四个分子。

2.2.4 液体卤化氢的性质^[51]

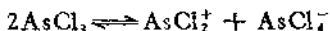
无水 HCl , HBr , HI 与无水 HF 一样可作为非水溶剂使用。早在 1865 年 G. Gore 就研究过液体氯化氢溶解固体物质的性质,后来 B. D. Steele 等人又研究了这些液体的热力学性质,而只是近代才把液体卤化氢特别是氯化氢作为反应介质进行了广泛的研究。

卤化氢的物理性质见表 18.47, 它们的液体温度范围较窄(15—30℃)、介电常数较小 ($\epsilon = 3-14$)。虽然实验上使用起来有一定的困难,然而作为一种非水溶剂却是很有意义的。由于 HCl , HBr , HI 介电常数较小,所以只有晶格能较小的盐类如四烷基氯化铵稍能溶解。在极稀的溶液中以离子对的形式存在。液体的 HCl , HBr 和 HI 的电导虽然比 HF 和水都小,但仍有自离解作用,如

$$3\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{X}^+ + \text{HX}_2^-$$

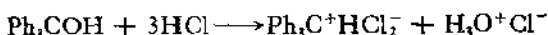
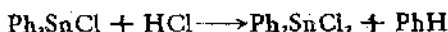
这是由于开始离解产生出的 H^+ 及 X^- , 发生溶剂化作用而形成: $\text{H}^+ + \text{HX} \longrightarrow \text{H}_2\text{X}^+$; $\text{X}^- + \text{HX} \longrightarrow \text{HX}_2^-$ 。曾有研究表明在

HF-SbF₅ 中已检查出 HF₂⁺ 离子, 用放电方法在气体 HCl 中发现有 H₂Cl⁺ 离子。负离子 HX₂⁻ 的存在已有证明, 例如溶剂化的卤离子 Cl(HCl)_n⁻ (n > 1)^[52]。按以上自离解方式则可用下列两种酸碱表示法来分析, 一种是酸作为质子给予体, 碱作为质子接受体; 另一种是酸作为卤离子接受体, 碱作为卤离子给予体。于是 HCl 很像 AsCl₃ 所具有的自离解作用, 如

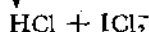
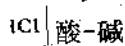
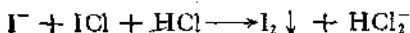
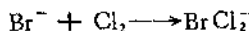
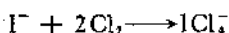


作为酸, AsCl₃ 分子接受一个 Cl⁻ 形成 AsCl₄⁻, 作为碱, 则 AsCl₃ 失去一个 Cl⁻, 给出 AsCl₂⁺。

另外, 它们除有酸-碱行为外, 还可看到在液体卤化氢溶液中有溶剂作用和氧化还原作用。溶剂化作用相当于借一个卤原子 X 取代一个配位基 Y。在 HCl 溶液中 Y 表示苯基、羟基或钋, 例如



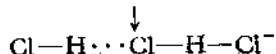
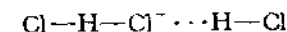
用电导滴定法可证明 Cl₂, Br₂, ICl 在液体 HCl 中的氧化作用:



(X = Cl 或 Br)

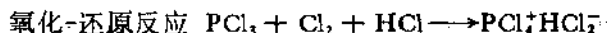
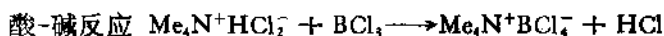
对于卤化氢的溶剂性质的研究, 其实验通常要求在低温和真空装置系统中进行, 目前所用的研究方法有:

① 电导法。这方面的研究较多^[53]。对酸-碱电导的机理虽不甚清楚, 但至少在碱性溶液中可能包含有卤离子的电荷转移, 如



由于摩尔电导 (Λ_m) 随碱的浓度 (c) 而变化, 因此以 $\lg \Lambda_m$ 对 $\lg c$ 作图或 Λ_m 对 $\sqrt{c}$ 作图则将出现一个最低点, 借以可研究低介电常数溶剂的特性。为了解释上述现象, 可以离子对 A^+B^- 电离的两种形式来说明, 一种是在非常稀的溶液中则与普通电离一样, 分离出阴、阳离子: $A^+B^- \rightleftharpoons A^+ + B^-$ 。另一种是在很浓的溶液中所发生的作用 $A^+B^- + A^+ \rightleftharpoons A_2B^+$; $A^+B^- + B^- \rightleftharpoons AB_2^-$ 。

至于在溶液中离子类型的变化如生成盐、加合物、电离或几种变化合在一起都可以由电导曲线的特征表示出来。例如, 下述酸碱作用和氧化还原作用也可以借电导法予以鉴别出来。



② 光谱法。关于卤化氢溶液的光谱性质的研究报道很少。主要困难是如何保持样品在低温或高压下测定。NMR 谱研究证实, 室温下在液体 HCl 中溶解 $Ph_2C=CH_2$ 时有 $Ph_2C \cdot CH_2^+$ 离子存在; 溶解 $PhC \equiv CH$ 时有 $PhC \cdot CH_2^+$ 离子存在。虽然纯液体 HCl 的喇曼光谱信号比较弱, 但方法比较简单, 仍可用在室温下鉴别某种溶质的存在形式。

③ 相图法。用液体卤化氢作溶剂而研究其溶液性质时, 可采用相图法, 借以用来检验溶液中是否有化合物形成等, 且能提供关于溶剂化酸和溶剂化碱作用的有用资料。

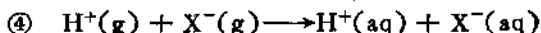
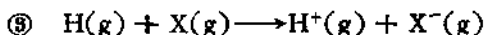
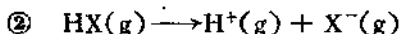
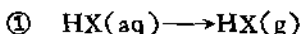
最后, 要提到由于卤化氢沸点低, 容易除去, 所以液体卤化氢常作为很有用的介质, 在无机制备中得到广泛的应用。

2.2.5 卤化氢水溶液

氯化氢、溴化氢、碘化氢与氟化氢一样, 易溶于水并可得到很浓的溶液, 不服从 Henry 定律, 它们的溶解度和密度均列在表 18.49 中。每种溶液都有一个恒沸点。HCl 恒沸溶液作为标准溶液广泛应用在分析化学中。这种溶液可保存三年以上而浓度只有 0.1% 的变化。

与 HF 溶液不同, 其它卤化氢的溶液几乎完全电离, 只是在

最高浓度时除外。利用表 18.49 中所列的热力学函数，可以阐明卤化氢在水中的溶解作用和离解作用。如



反应①，②，④的自由能和焓变均有报道，反应③的自由能的测定是根据氢和卤原子的电离热以及由电子多重性变化引出的焓值 $-R \ln 4 - R \ln 2 = -17.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 而得到的。尽管这些自由能变化很小，但仍足以区别强酸（如 HCl）和弱酸（如 HF）。对其它氢卤酸酸性强度进行比较，结果表明 HCl, HBr, HI 几乎是差不多的。氢氟酸与其它三种氢卤酸的区别表现在离解作用中的焓变，它显示出要更多的吸热。这主要是由于 HF 分子键能较大，及未离解的 HF 分子（通过氢键与水分子结合）的水合能增强和氟的电子亲合能减小所致。综合上述各因素足以抵销氟离子的高水合能的影响。

将卤化氢水溶液冷却可得到各种固体水合物，性质列在表 18.50 中，已从振动光谱及 X 射线分析都证明有水合物存在，其组成形式为 $[(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}]^+\text{X}^-$ 。这种化合物可用来研究水合 H^+ 离子的结构。在低温用 X 射线分析这种单晶，证明有 H_3O^+ ， $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}]^+$ ， $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}]^+$ 及 $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}]^+$ 存在。

2.2.6 卤化氢的化学性质^[1, a-b), 53]

卤化氢分子和双原子卤素或卤素间化合物分子均能起着电子接受体的作用。然而 HX 分子与给予体 D（如水、氨或有机碱）相作用，当其形成 H^+X^- 时，与基态相比其激发态具有明显的稳定作用，这是由于最初形成的“外层配位化合物”很容易转变成“内层配位化合物”：

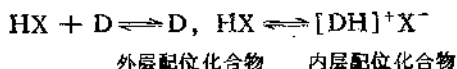
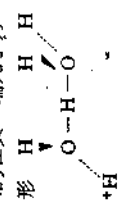
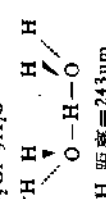


表 18.49 氯化氢水溶液的性质

性 质	HF	HCl	HBr	HI
在水中溶解度 (g/100g 溶液, 1atm)	完全混溶	45.15 0°C 42.02 20°C 37.34 50°C	68.85 0°C 65.88 25°C 63.16 50°C	~71 0°C
溶液密度 (g·cm ⁻³ , 20°C)				
浓度 10g/100g 溶液	1.035	1.047	1.073	1.072
浓度 20g/100g 溶液	1.072	1.091	1.158	1.167
饱和		1.205	1.79	1.99
恒沸溶液 (1atm)				
沸点 (°C)	112	108.58	124.3	126.7
浓度 g/100g 溶液	38	20.22	47.63	56.7
密度 (g·cm ⁻³ /25°C)	1.138	1.096	1.482	1.788
所列反应过程的热力学函数				
$\text{HX(g)} + \infty \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{25^\circ\text{C}} \text{H}^+\text{X}^-(\infty\text{H}_2\text{O})$	未溶解 溶解			
ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	-48.95	-74.85	-85.14	-81.67
ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	-23.64	-35.96	-50.54	-53.30
ΔS° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	-84.84	-132.12	-116.31	-94.98

性 质	HF	HCl	HBr	HI
HX 分子在(25℃)水中的离解自由能 ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)				
① $\text{HX}(\text{aq}) \longrightarrow \text{HX}(\text{g})$	+23.6	-5.0	-2.93	-2.1
② $\text{HX}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{X}(\text{g})$	+538.1	+404.2	+338.9	+272.0
③ $\text{H}(\text{g}) + \text{X}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{g}) + \text{X}^-(\text{g})$	+974.5	+958.6	+982.8	+1011.7
④ $\text{H}^+(\text{g}) + \text{X}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$	-1515.9	-1397.5	-1368.6	-1331.4
$\text{HX}(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$ $\Delta G^\circ_{\text{H}^+}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	+20.29	-39.75	-49.79	-49.79
$\text{HX}(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$ $\Delta H^\circ_{\text{H}^+}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-2.1	-57.3	-63.6	-59.0
$\text{HX}(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$ $\Delta S^\circ_{\text{H}^+}$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-75.3	-58.6	-46.0	-31.0
酸的 $\text{p}K_{\text{a,H}^+} = \Delta G^\circ/1.36$	3.6	-7.0	-8.8	-8.8
酸的 $\text{p}K_{\text{a,H}^+}$	3.2	-7	<-7	<-7

表 18.50 固体卤化氢水合物的性质

化学式	X=Cl	X=Br	X=I
HX, H ₂ O	m.p. -15.35°C, 经 IR 光谱及 X 射线分析确定其组成形式为 H ₃ O ⁺ Cl ⁻ 其中 O—H...Cl = 295 pm O—H = 96 ± 8 pm	在加压条件下, 温度为 -3.3 至 -15.5°C 时稳定, 经 IR 光谱确定其组成形式为 H ₃ O ⁺ Br ⁻	经 IR 光谱分析确定其组成形式为 H ₃ O ⁺ I ⁻
HX, 2H ₂ O	m.p. -17.7°C, 经 X 射线分析确定其组成为 (H ₃ O) ₂ H ⁺ Cl ⁻ , 而 (H ₃ O) ₂ H ⁺ 离子的键的分布, 在其一端几乎为一个平面, 另一端呈锥形  中心 O—H 距离 = 241 pm	m.p. -11.3°C	m.p. 约为 -43°C
HX, 3H ₂ O	m.p. -24.9°C, 经 X 射线分析确定其组成为 H ₃ O ⁺ Cl ⁻ ·H ₂ O  中心 O—H 距离 = 243 pm	-47.9°C 分解	m.p. 约为 -48°C
HX, 4H ₂ O	—	m.p. -55.8°C, X 射线分析证明组成为 [(H ₃ O) ₂ H] ⁺ [(H ₃ O) ₂ H] ⁻ + 2Br ⁻ ·H ₂ O 的 H—O 键长为 246.5—275 pm [(H ₃ O) ₂ H] ⁺ 及 [(H ₃ O) ₂ H] ⁺ 也可以认为分别是 H ₃ O ⁺ , 2H ₂ O 及 H ₃ O ⁺ ·3H ₂ O	m.p. -36.5°C
HX, 6H ₂ O	很不稳定, m.p. -70°C	-88.2°C 分解	

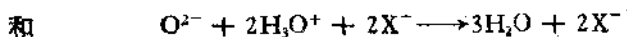
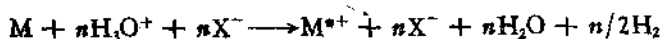
其最后的结果是发生 H—X 键的异裂。这种作用相当于 Lowry 和 Brønsted 所定义的狭义的酸,例如卤化氢,作为质子给予体,当其与金属和金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐和硫化物作用时,由于异裂释放出来的卤离子,可能因溶剂化作用或掺合到固体品格中而趋于稳定;可能生成配位离子,例如 I_3^- , $GaBr_4^-$ 或 $PtCl_6^{2-}$;或被氧化为卤素。

HX 分子的均裂反应为 $HX \rightarrow H + X$, 反应的发生是按以下顺序: $HCl < HBr < HI$ 。这类反应仅适于在高温气相或在非极性溶剂中发生,反应过程可借光解或辐照或适当的催化剂而得以促进。

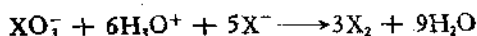
上述不同的作用机理系依赖于不同的反应介质,因此卤化氢的化学行为对介质的性质反映出特殊的灵敏性。

卤化氢的化学反应可根据其作用结果分类,如加成反应或取代反应。加成反应又可进一步分为:保留 H—X 键的加成反应,如生成 HX_2^- (二卤化氢阴离子);断裂 H—X 键的加成反应,如卤化氢加到含 $>C=C<$ 或 $-C \equiv C-$ 的有机分子上。取代反应有几种情况:

① 质子化作用



② 氧化作用



③ 交换作用



加成和取代的反应过程也可以由图 18.28 表示。

(1) 保留 H—X 键的加成反应

由卤化氢衍生出来的许多化合物总是保留着 H—X 键,形成了类似于分子卤素的荷移配合物。对 HX-溶剂体系的详细研究,证明形成了保留 H—X 键的各种加成物,它们一般熔点低,仅在

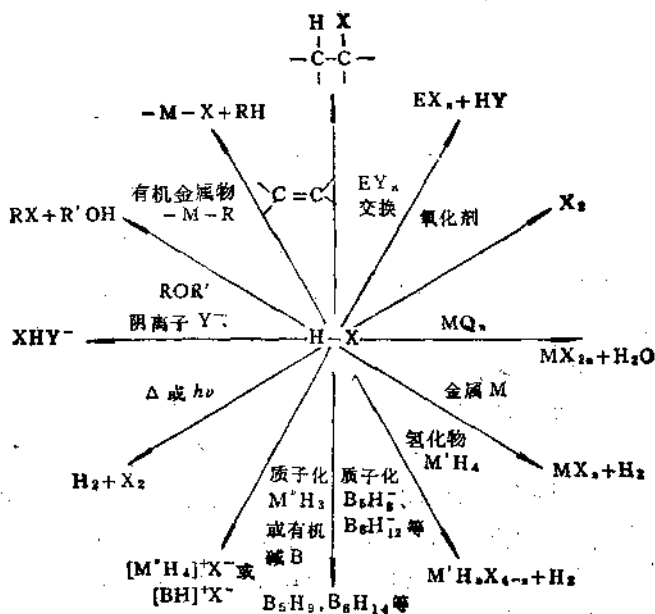
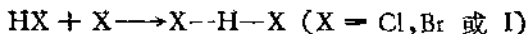


图 18.28 卤化氢的某些代表性的反应

图中: B = 有机碱, 如吡啶或三甲胺; E = 各种无机或有机基团; M = 金属原子; M' = Si 或 Ge; M'' = N, P 或 As; Q = O, S, Se 或 Te; R = 有机基团; R' = H 或有机基团; X 或 Y = 卤素原子; Z = ClO_2^- , BrO_2^- , IO_2^- , MnO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, 钒酸盐或 SeO_4^{2-} .

低温下才稳定。对 $\text{HCl}-(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 体系的光谱研究发现存在着一种氢键键合的分子形式, 它不同于离子。但也有些加成物表现为离子形式, 例如 $[\text{Et}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}(\text{HCl})_n]^-$ 和 $[\text{MeCONH}_2]^+\text{Cl}^-$ 等, 这是 HCl 与各种醚类和某些易于质子化的有机碱性物质相作用而形成的。还有中性的加成物, 例如 $2\text{H}_2\text{S}$, 3HBr ; Me_2O , HCl ; 烯烃, $n\text{HCl}$ ($n = 1$ 或 2); 乙炔, $n\text{HCl}$ ($n = 1, 2$ 或 4) 等, 这些加成物可能属于分子类型。

在正常条件下一个氢原子和一个卤化氢分子发生加成可以得到一个寿命较短的自由基。而当一个卤化氢分子与相应的气体卤素分子在放电作用下则发生下列反应得到 HX_2 基:



根据红外光谱研究认为是 HX_2 基, 然而亦有研究认为可能是 HX_2^- 而不是 HX_2 。

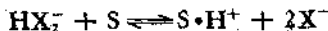
以上是保留 $\text{H}-\text{X}$ 键的加成反应的一种。下面将比较详细的概述另一种保留 $\text{H}-\text{X}$ 键生成 YHX^- 型二卤化氢阴离子的加成反应。

所有的卤化氢 HX 都可作为接受体, 与一价阴离子给予体 Y^- (可以是卤离子、拟卤离子或含氧阴离子) 作用, 形成 YHX^- 型的阴离子, 它的存在与氢键的形成是密切关联的。例如在低温下直接用卤化氢和相应的卤化铯作用, 经研究证实得到含二卤化氢的阴离子 $[\text{HCl}_2]^-$, $[\text{HClBr}]^-$ 和 $[\text{HClI}]^-$ 的铯盐^[54, 55]。

二卤化氢阴离子可借干燥的气体卤化氢与胺或取代的卤化铵作用而制得其盐。例如固体的四烷基卤化铵与过量卤化氢作用, 在室温下即得到 $\text{R}_4\text{NH}_2\text{X}_{2+n}$ 型的产物, 经减压除去多余的卤化氢, 在干燥情况下, 最终产物为 R_4NHX_2 。又如气态碘化氢与四丁基碘化铵在二氯甲烷溶剂中可得到 Bu_4HI_2 。

HX_2^- 或 XHY^- 类型的结构可用 X 射线及中子衍射的方法研究。经 X 射线研究 $\text{CsX} \cdot 1/3[\text{H}_3\text{O}^+\text{HX}_2^-]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br) 的晶体结构, 发现在 $[\text{HCl}_2]^-$ 离子中 $\text{X} \cdots \text{X}$ 的距离为 $314 \pm 2 \text{ pm}$; 在 $[\text{HBr}_2]^-$ 离子中的为 $335 \pm 2 \text{ pm}$ 这比正常的 X^- 离子半径之和小 47 pm , 这意味着形成了很强的氢键。

HX_2^- 和 XHY^- 的盐多数是白色晶体。这类阴离子在溶液中具有离解作用^[56], 如



在这里 HX_2^- 或 XHY^- 离子与 HF_2^- 离子不同, 它们在水溶液中出现完全的离解。对 $[\text{HCl}_2]^-$ 或 $[\text{HBr}_2]^-$ 阴离子溶液的 ^1H NMR 谱研究表明在碱性溶剂(如乙腈等)中明显地出现由酸性质子贡献的单一的共振线, 这说明在 HX_2^- 和 $\text{S} \cdot \text{H}^+$ 或 $\text{S} \cdot \text{HX}$ 之间有氢的快速交换。

通常多卤化物的热稳定性差,而具有 HX_2^- 或 HXY^- 阴离子的固体化合物,其稳定性随阳离子半径的增大而增加。

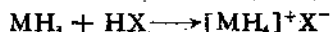
由于二卤化氢阴离子一般是不稳定的,特别是在潮湿的情况下,很容易分解产生 HX 气体。因此它们可以和碱 B 发生下列特殊反应:



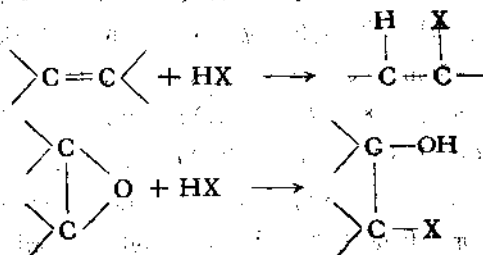
在这里碱 B 和 X^- 都争夺质子,所以上述平衡就明显地受到 HX_2^- 键的强度、碱 B 的强度等因素的支配,已有实验说明即使是用像丙酮这样温和的碱去处理 $n\text{-Bu}_4\text{NHI}_2$ 都能引起其分解失去 HI 。于是在合成化学中是有可能应用 HX_2^- 及 HXY^- 盐作为制备无水卤化氢的原料。

(2) 断裂 H-X 键的加成反应

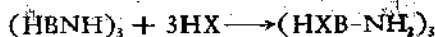
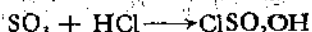
这类反应包括有: ① 卤化氢和第五族元素的氢化物 MH_3 ($\text{M}=\text{N}, \text{P}$ 或 As) 或与各种有机碱的质子化作用,例如



② 卤化氢对烯烃、炔烃、环氧化物等有机化合物的加成作用,例如

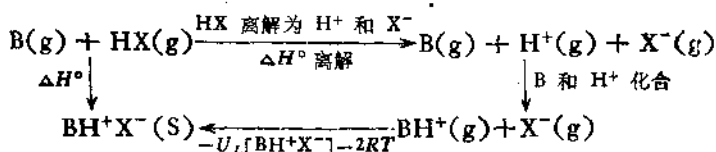


③ 卤化氢对含有重键或低价无机化合物的加成反应,例如



现分述断裂 H-X 键的加成反应的几个问题:

(i) 一个气态的碱 B 和气态卤化氢作用生成一个固体盐 BH^+X^- , 可按下列循环分析^[1-3), 37]:



对于不同的卤化氢其焓变的差别很小； BH^+X^- 盐的稳定性是标准焓变 ΔH° 的函数，对于同一种阳离子的卤化物来说，

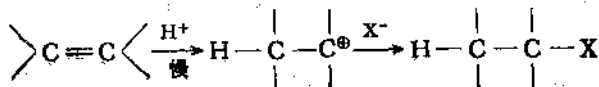
$$\Delta H^\circ = -U_L[\text{BH}^+\text{X}^-] + \Delta H_{\text{离解}}^\circ + \text{常数}$$

在 298K 时，当 X 分别为 F, Cl, Br 及 I，它们的 $\Delta H_{\text{离解}}^\circ$ 分别为 1547.2, 1395.4, 1353.9 和 1315.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此，就离解作用而言，如果固体氟化物 BH^+F^- 比固体碘化物 BH^+I^- 更稳定的话，则 BH^+F^- 的晶格能比 BH^+I^- 的至少需大 232.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由于晶格能的差别是依赖于阳离子 BH^+ 的有效半径 $r(\text{BH}^+)$ ，按照 Kapustinskii 近似处理，上述的结果必须满足下列的条件，即

$$512 \left[\frac{1}{r(\text{BH}^+) + 1.33} - \frac{1}{r(\text{BH}^+) + 2.19} \right] > 55.5$$

或者是 $r(\text{BH}^+) < \sim 110\text{pm}$ 。将此处理方法扩展到其它卤化物，如果假定碘化物是最稳定的盐，当其离解为气态 B 和 HX 时，则其任一阳离子 BH^+ 的半径均应大于 160pm。因而像 NH_4^+ 的热化学半径为 145pm，则当 X = F, Cl, Br, I 时， ΔH° 分别为 -146.9, -176.2, -188.3 和 -182.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。对较大的 PH_4^+ 离子，其 PH_4Cl , PH_4Br , PH_4I 的 ΔH° 分别为 -58.6, -96.7, -101.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。没有获得其氟化物，由此不难理解砷与卤化氢作用，其红外光谱仅证明形成了 AsH_4^+ 的溴化物和碘化物，且后者较稳定。

(ii) 许多烯烃和炔烃（包括共轭双烯）化合物和卤化氢的加成作用是亲电子加成反应机理，决定其速度的关键步骤是重键体系的质子化，最初形成 π 配合物，加成作用是由随之发生的亲核基团 X^- 的进攻才完成的，整个过程可用下式表示：



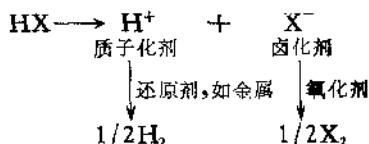
就氯化氢、溴化氢对烯烃的加成反应而言,其反应速度为

$$v = K[\text{烯烃}][\text{HX}]^2$$

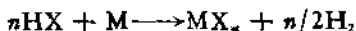
对于同一重键体系, 卤化氢的加成作用的难易程度的顺序为: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$, 这正好反映出卤化氢酸性强度增加的顺序。

(3) 取代反应

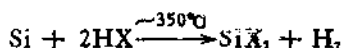
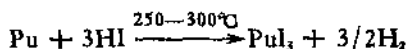
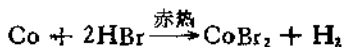
这类反应是断裂 $\text{H}-\text{X}$ 键的反应; 卤化氢在任意给定反应中至少有下列可能的四种作用中的两种: 氧化作用, 还原作用, 质子化作用或卤化作用:



(a) 氧化作用。气态卤化氢跟一种金属元素 M 反应,

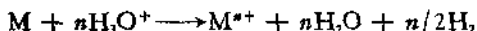


条件是 $\Delta G_f^\circ[\text{MF}_n] < -273.2n$, $\Delta G_f^\circ[\text{MCl}_n] < -95.3n$, $\Delta G_f^\circ[\text{MBr}_n] < -53.4n$ 或 $\Delta G_f^\circ[\text{MI}_n] < +1.59n \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [53], 由此说明大多数金属能和卤化氢反应。在实际应用中, 还可经过下列反应制备无水金属卤化物:



反应的开始主要生成的是 HSiX_3 和 SiX_4 。此外还可以将温度控制在纯金属汽化温度之下, 与气态卤化氢作用生成挥发性的金属卤化物, 从此便开拓了借此性质进行金属气相迁移的应用研究。

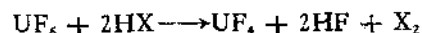
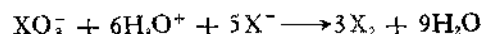
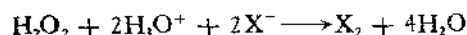
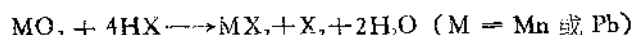
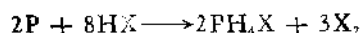
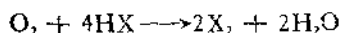
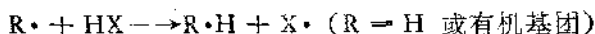
氢卤酸水溶液也能与大多数金属按下列方程作用:



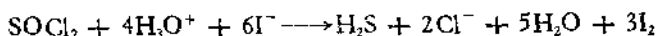
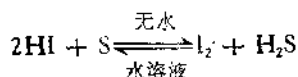
反应热力学的可能性依赖于 M 的标准电极电势、酸的浓度、卤化物 MX_n 的溶解度和潜在的配位化位物种的稳定性, 这后一性质可从

下例说明,铜本不与盐酸作用,而在硫脲存在的条件下,因其可以与 Cu^+ 离子配位,引起金属在酸($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中溶解,并释放活泼的氢。反应的热力学和动力学难易程度还依赖于氧化剂。

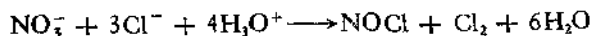
(b) 卤化氢的还原作用。从 $\frac{1}{2} \text{X}_2/\text{X}^-$ 的标准电极电势可以看出,卤化氢可作为强还原剂,其顺序为 $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ 。这三种化合物均具有以下氧化还原反应:



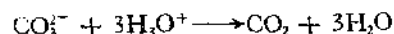
除此之外,能使卤化氢氧化为相应的卤素分子的氧化剂还有原子氮和氧,臭氧、氟、次氯酸盐等,对于溴化氢和碘化氢还能用热的浓硫酸或铬酸盐或氯将其氧化,碘化氢还可以与硫、硫的氯化物等作用以生成碘:



最后还要提到很浓的盐酸可以还原硝酸,生成氯化亚硝酸,它便是王水中最主要的活化剂。

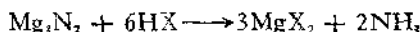


(c) 质子化作用。卤化氢水溶液的质子化作用就是人们熟知的一类反应,如

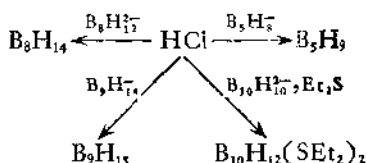


这便是定性分析中使金属离子进入溶液、湿法生产金属卤化物或卤素配合物和实验室制备 H_2S 或 CO_2 的好方法。

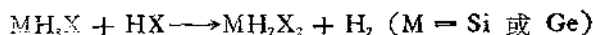
卤化氢不论在溶液或气相中还宜于氯化物、硼化物、硅化物、锗或某些碳化物的质子化，通常是生成相应的氢化物，如



亦可利用此类副反应制备这些氢化物。在硼化学中，无水氯化氢常常作为一种质子化阴离子衍生物，用以制备中性分子，例如

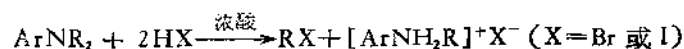
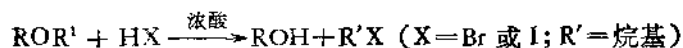
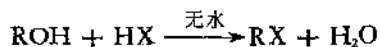
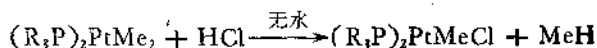
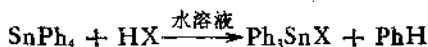


(d) 卤化作用。气态卤化氢的卤化作用是制备金属卤化物和金属有机卤化物的重要方法，例如



无水的卤化物或卤氧化物的制备是用气态卤化氢（多是氯化物）与金属氧化物在高温反应，例如 HCl 和 Sb_2O_3 生成 SbCl_3 的反应是在 300°C , 45min 的条件下完成的。也有关于迁移反应的研究，用 HCl 蒸气将一个金属的非挥发性氧化物如 BeO , Al_2O_3 或 TiO_2 在高温下转变为挥发性的氯化物或氯氧化物。

也可能是由于继续质子化作用的结果，许多有机金属化合物中的金属—碳键，醇和醚的 C—O 键，和叔芳胺中的 C—N 键，可在不同条件下用卤化氢使其断裂生成有机金属卤化物或卤代烷烃，例如



2.3 氯、溴、碘离子(氧化态为-1)和卤化物

2.3.1 氯、溴、碘离子的性质

将卤素原子还原成氧化态为-1的离子,其电子结构为 ns^2np^5 及基态为 ^2S 。对所有的卤素原子来说,在热力学上这是个自发过程,它们的物理性质见表 18.51,从中可以清楚地看出来。

(1) 氯、溴、碘离子热力学性质

(a) 气体卤阴离子的生成热 $-\Delta H_f[X^-(g)]$ 的大小顺序为: $Cl^- > Br^- > I^-$ 。气体阴离子的标准熵比原子的稍小,这是由于电子多重性的不一样,按照 Sackur-Tetrode 方程,单原子气体的电子多重性 Q ,对气态卤离子或卤原子的标准熵的贡献 $R \ln Q$,分别为 0 或 $11.51 J \cdot K^{-1}$ 。由于在卤素中熵值变化不大,故卤离子的 $-\Delta G_f[X^-(g)]$ 仍为 $Cl^- > Br^- > I^-$ 。

(b) 有些金属卤化物的核间距离几乎是加和的,但值得注意:
①在有的晶体中,确定其核与核的连线上的电子密度时,发现电子密度最低值并不是在公认的离子半径的位置,例如 NaCl 中电子密度最低点离氯核为 164pm (比 180pm 小)。
②离子半径随卤离子的配位数变化而变化。这与晶格能有关,离子型卤化物的晶格能可按 Born-Mayer 公式计算

$$U_L = \frac{Z_+ e^2 N A}{r} \left[1 - \frac{\rho}{r} \right] \quad (2.1)$$

Z_+ 为阳离子电荷, e 为电子电荷, N 为 Avogadro 常数, r 为离子间平衡距离, ρ 为压缩系数的函数(接近常数),即离子电子云之间的排斥能的特征常数, A 为 Madelung 常数,随晶格类型的不同而不同,当阴阳离子接触数目增加时, A 及 r 都会变大,作用互相抵销,导致构型不同,而能量几乎没有差别,如 CsCl 及 NaCl 型。于是 Kapustinskii 和 Yatsimirskii^[58] 提出下列经验公式

$$U_L = \frac{1071.1 v z_+}{r_+ + r_-} \text{ 或 } \frac{1200.8 v z_+}{r_+ + r_-} \left[1 - \frac{0.345}{r_+ + r_-} \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

表 18.51 卤离子的物理性质

性 质	Cl^-	Br^-	I^-
电子结构及基态	$[\text{Ne}]3s^23p^6 \quad ^1S$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6 \quad ^1S$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6 \quad ^1S$
离子半径 (pm)	181	196	219
电离势(卤原子对电子亲和力) (298K) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	354.8	330.5	301.7
热力学性质 (298K)			
i) 气体阴离子			
$-\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	233.0	218.8	195.0
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	153.6	163.6	169.0
ii) 水合阴离子			
$-\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\alpha_{\text{H}^+} = 1$ 167.079	$\alpha_{\text{H}^+} = 1$ 121.499	$\alpha_{\text{H}^+} = 1$ 56.90
$-\Delta G_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	131.306	104.181	52.05
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	56.770	83.303	107.11
		67	46

续表 18.51

性 质	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
光谱性质 水溶液中紫外光谱 波长 (nm) [频率 (cm ⁻¹)]; 振动强度 (f)	182.0[55,000]; 0.09	190.5[52,500]; 0.28 202.0[49,500];	194.0[51,500]; 0.4/ 220.0[44,300];
电磁性质 极化率 (×10 ⁻²⁴ cm ³) 反磁磁化率 [10 ⁶ c.g.s 单位 (g 离子) ⁻¹]	3.475 -23.4	4.821 -34.6	7.216 -50.6
水溶液体系标准电极电位 $\frac{1}{2} X_2/X^-$, E°(V)	+1.356	+1.065	+0.535
水中离子淌度(极限当量电导) (298K) [4cm ² ·Ω ⁻¹ (g 离子) ⁻¹]	76.35	78.14	76.84

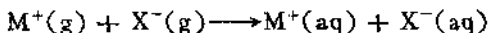
式中 ν 为每摩尔卤化物的离子数目； r_+ 和 r_- 分别表示阳离子和卤阴离子的半径。此法虽是近似的，但用作比较的目的还是适合的，甚至还可扩展到非离子型化合物的研究。

(c) 由离子的极化率及电离势表明卤离子的核电荷和大小的增加，促使电荷离域作用的增强。于是离子的给予能力相应减小的次序为： $I^- > Br^- > Cl^-$ 。对于 $M^{n+} \cdots X^-$ 类型的相互作用首先是具有一定的电子离域作用，这里 $I > Cl$ ；其次是色散力，也是较大的卤离子要强些。因此氟离子化合物比碘离子化合物更接近于离子模型，至于较大的体积和较高的极化率的卤离子则趋向于生成低配位数层状或链状结构。

(2) 卤离子的给予体性质

(a) 溶剂化作用。卤离子的给予体能力不仅是对阳离子而且还能对某些中性分子显示出来，它与卤素或卤素间化合物分子作用后生成多卤离子，另外与极性分子（如水、乙醇、胺或乙腈）起作用，是借离子-偶极、电荷转移和色散力的作用，并且控制着溶剂对溶剂化卤离子作用力的平衡。

现仅分析在水溶液中离子溶剂化作用，根据热力学特性，讨论以下反应



(M 代表碱金属)

从其改变了的自由能、焓及熵证明，每种离子在稀溶液中各自存在，相互之间没有关联，这说明水合的热力学性质是由各个离子提供的，其数值与质子相比：质子在 298K 下 $\Delta G_{\text{水合}}^\circ = -1054.4 \text{ kJ} \cdot (\text{g 离子})^{-1}$ ， $\Delta H_{\text{水合}}^\circ = -1090.8 \text{ kJ} \cdot (\text{g 离子})^{-1}$ ， $S^\circ = -121.3 \text{ J} \cdot (\text{g 离子})^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，而 Cl^- ， Br^- ， I^- 的 $\Delta G_{\text{水合}}^\circ$ ， $\Delta H_{\text{水合}}^\circ$ ， S° 值看来与离子大小有关，它们的数值随离子增大而减小，这是由于离子-偶极间的力减弱，以及围绕离子的水分子的活动所受的限制亦减弱了。由此，Born^[57] 从理论上提出下列公式

$$\Delta G_{\text{水合}}^\circ = \frac{-2.092NZ^2e^2}{r} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} \right] + 5.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (298\text{K})$$

r 为离子半径, ϵ 为溶剂介电常数, Z 为离子的电荷, $\Delta G_{\text{sol}}^\circ$ 为离子的(静电)溶剂化自由能。上式也有缺点,因在气相、在溶液中的 r 均与在晶体中的 r 不同,而且围绕离子的部分溶剂受到离子电场的影响, ϵ 会有变化。Johnson 进一步修正了溶解离子卤化物 MX_n 的自由能 ΔG_f° , 可近似地表示如下:

$$\Delta G_f^\circ(\text{kJ}) = \frac{1071(n+1)\pi}{r_+ + r_-} - \frac{686.2n^2}{r_+ + 0.72} + 4.1840n\Delta G_{\text{hyd}}^\circ[\text{X}^-] - 30.96n - 25.5$$

当 $r_- = r_+[1.25\sqrt{(1+1/n)} - 1] + 0.90\sqrt{(1+1/n)}$ 时,用 ΔG_f° 对 r_+ 作图,结果表明,对于一系列含相同卤阴离子的化合物,其 ΔG_f° 的最大值并不表示阳离子的半径值。但从实验数据(图 18.29)可证实:① 当卤化物含有相同的阴离子时, r_+ 增大

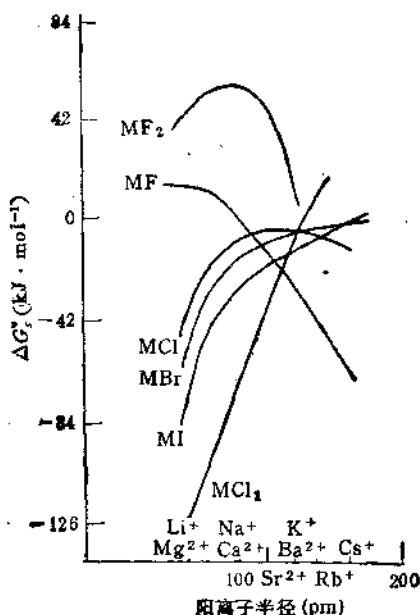
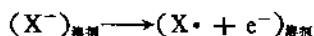


图 18.29 某些碱金属和碱土金属卤化物溶液的标准自由能 ΔG_f° 随阳离子半径的变化

ΔG° 亦增大, 达到最大值后降至极限值 $4.1840n \Delta G_{hyd}^\circ [X^-] - 30.96n - 25.5$ 。②在含有一个固定阴离子的不同系列中, ΔG° 只有在阳离子和阴离子大小相当时才有最大值。③当两种不同类型的化合物 MX_n , 含有相同的阴离子时, 如 n 值较大, 则 ΔG° 的最大值发生在该类型阳离子半径较大的部位。

(b) 电荷转移作用。离子型卤化物与等电子稀有气体的吸收光谱很类似, 其第一吸收带属于 $np^6 \rightarrow np^5(n+1)s^1$ 的跃迁, 而强吸收带可能是由于 $np^6 \rightarrow np^5nd^1$ 跃迁。对于碱金属卤化物晶体用定域原子态的跃迁来描述比用能带 (energy-band) 来描述要恰当些。因为许多简单的和复杂的金属卤化物的有关的定域电子结构是能用以识别从卤阴离子到金属离子的电荷转移的电子跃迁的。

由于离子偶极作用对卤离子的溶剂化有明显的影响, 这种溶液的紫外吸收光谱有较强的宽带, 说明是有电荷转移过程



这是电荷转移给溶剂的跃迁^[59,60]。

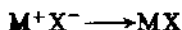
在水溶液中卤素离子的紫外光谱见表 18.51, 根据 Mulliken 给予体-接受体配合物理论, 其跃迁能为

$$E_{\text{最大值}} = I_{X^-} - E_{\text{溶剂}} + \frac{\sigma^2}{I_{X^-} - E_{\text{溶剂}}} (1/2r_i) \quad (2.2)$$

式中 I_{X^-} 为阴离子的电离能, $E_{\text{溶剂}}$ 为一组溶剂分子的电子亲合能, σ 为重叠项包括重叠积分及极化项, r_i 为离子在晶体中的半径。

由紫外吸收光谱所显示的激发态的性质是由溶剂及卤阴离子所决定的; X^- 电离所需要的能量大约为 $209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或波数为 1800 cm^{-1} 的能量; 即使在惰性溶剂(如 CCl_4 等)中, 也存在有电荷转移作用^[61]。

电荷转移的光谱性质也能用来研究晶体或气体的离子卤化物, 例如晶体的或气体的碱金属卤化物, 其紫外吸收光谱中也存在着这类跃迁的谱带



其跃迁能可根据 Mulliken 理论计算

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{最大}} &= I_X - E_{M^+} + \Delta E \\ &= E_X - I_M + \Delta E \end{aligned} \right\}$$

I 为电离能, E 为电子亲合能, ΔE 是由于电荷转移相互作用能量的变化。对于一个指定金属的卤化物, 其最大吸收的频率随着电子亲合势增加的顺序是: 碘 < 溴 < 氯。碱金属的氯化物晶体只有一个单一的最大吸收峰在紫外区, 溴化物有一对谱带分隔在 $3900-4800\text{cm}^{-1}$ 处的谱带, 而碘化物的一对谱带分隔在 $7700-9600\text{cm}^{-1}$ 处。许多晶体卤化物都是这样, 能用电荷转移机理来解释这些金属卤化物的颜色, 例如铜、银、铅和汞的卤化物, 它们的特征就是有较高的电离能。

在晶体卤化物中也可以由电荷转移吸收引起化学作用, 它是通过次级变化与激发态失活的物理过程相竞争。因此, 用紫外光照射金属卤化物晶体会形成金属原子, 产生颜色, 卤化银的感光性就是如此。

(3) 卤离子在溶液中的性质^[62,63]

众所周知, 在水中引进某种离子必然引起液体水分子点阵特性的变化。从结构和动力学两方面来看: 前者说明围绕在这个离子周围的最大可能的水分子数。从动力学方面看, 就涉及到紧挨着中心离子的水分子(相当第一配位层)和作为溶剂的大量水分子之间所存在的快速交换作用。因此, 在指明中心离子具有特定的水合数后, 还要考查水分子在配位层中的“寿命”以表明离子与溶剂间的作用。

在水溶液中 Cl^- , Br^- , I^- 离子的行为很特殊, 它们在水溶液中属于一种“结构破裂”形式 (structure-breaking), 即破坏离子附近的水的构造, 致使离子周围的溶剂分子的流动性增加。

这种性质显然是与溶液的熵、粘度以及离子流动性与湿度有关。设 η_0 为纯溶剂的粘度, η 为稀电解质溶液的粘度, c 为浓度, A, B 为常数, 则

$$\eta/\eta_0 = 1 + Ac^{1/2} + Bc$$

式中 A 与离子之间相互作用力有关, 可从理论上计算; 常数 B 是离子和溶剂相互作用有关的一个经验值。

Samoilov^[64] 认为离子水合作用可作为离子对周围水分子平移运动的总效应; τ 为水分子于平衡时在水晶格中的寿命; τ_h 为在离子附近的水分子的寿命, 其关系表示为

$$\tau_h/\tau = \exp(E/RT)$$

在 21.5°C , τ 约为 $1.7 \times 10^{-9}\text{s}$, 对于 Cl^- , Br^- , I^- , τ_h/τ 计算值分别为 0.63, 0.61, 0.58。这说明在离子附近的水分子交换是极其频繁的。若 E 为负值, 则说明水在离子附近流动性大为加强, 这种现象被称为“负水合作用” (negative hydration)。

为研究卤离子在水溶液中的行为采用核磁共振谱是很适合的^[65], 因为不论是卤离子或在溶剂分子中的一个原子的共振核, 在溶液所处的环境中都能进行快速交换, 因此, 通过对所有在允许位置上的每个核的磁屏蔽 (magnetic shielding) 和寿命的测量只能观察到唯一的一种平均频率的信号。当离子-离子和离子-溶剂的快速和无规则的运动在一个平均很小的局部磁场和电场范围内就能给出较狭窄的共振谱线。

关于溶剂分子中的 ^1H 及 ^{17}O 的共振^[65], 实验结果表明: 卤化物离子溶于水, 便产生很小的 ^1H 共振变化以及较大的 ^{17}O 共振变化。当溶液中卤化物的浓度增至 2 或 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度时, 化学位移与浓度变化几乎成直线关系; 在低浓度下, 离子的贡献呈加和性, 故化学位移可认为是由各个单离子的贡献。由卤化物的卤离子影响而产生的质子的化学位移是它们破裂了氢键的结果, 这种破裂能力的大小是依照 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ 的顺序。从 ^{17}O 的共振来看, 其摩尔位移是由于存在离子-溶剂相互作用而不是破裂溶剂的结构, 因此碱金属阳离子对在水中 ^{17}O 共振的影响是相同的, 而卤离子彼此之间却呈现出一定的差别。

而对卤化物卤离子在水溶液中的共振情况来看^[62, 65], 因为 ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br 及 ^{127}I 核比质子的共振信号弱, 因此要求溶液浓度高于 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 另外由顺磁性对磁屏蔽的变化, 可出现一个

宽约 100ppm 的化学位移。弛豫时间和由此引起的重卤素核的共振线宽度是从核的四极矩来确定的, 所以研究共振线宽度就可能了解到核附近电场梯度大小和时间的关系; 这样就可用以测定溶液中离子-溶剂和离子-离子间的作用, 并从电场梯度来说明离子和溶剂分子平移和转动的时间。

在水溶液中卤素核的化学位移是随卤化物浓度和相应的中心离子的变化而变化的。在给定的卤离子情况下, 碱金属阳离子产生低场位移的顺序是 $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Li}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ 。Kondo 和 Yamashita^[66] 在研究碱金属卤化物晶体时发现较大离子产生的化学位移比较小离子的要大些, 这种影响并不是因为静电(极化)作用, 而是由于离子的闭壳层(closed-shell)轨道重叠的斥力所引起。

2.3.2 卤化物的分类、制备和性质

本节主要包括卤化物的分类、制备方法、卤化物的物理性质(主要是热力学和光谱性质)和键的性质。这些性质都是与卤阴离子的特性有关, 反映了卤化物的一般规律。

(1) 卤化物的分类^[67]

在周期表中几乎所有的元素都能生成卤化物。先考查氟化物, 由于氟离子很小, 键合又很牢, 故其结构和化学计量与其它卤化物很不一样, 例如许多金属的氟化物为三维骨架型结构, 而相应的氯化物、溴化物、碘化物多为层型或链型结构。

氟、溴、碘的三种卤化物的分类大致有: 离子型卤化物; 半离子型卤化物; 分子卤化物和卤素配合物。现分述如下:

(a) 离子型卤化物

离子型卤化物包括 MX 型, 其中 M 为碱金属离子或其它一价阳离子, 如 Cu^+ , Ag^+ , NH_4^+ 和 NR_4^+ 等, 还有 MX_2 型和 MX_3 型化合物如 PbCl_2 和 UCl_3 等。在理论上称为离子型卤化物的是指在常温下不挥发的固体, 具三维骨架的晶格, 原子规则地排列在晶格中; 且固体的导电性很弱, 只在熔融时才显著增强。经用 X 射线研究这类化合物, 发现它们的电子云密度的分布在两个邻近的异

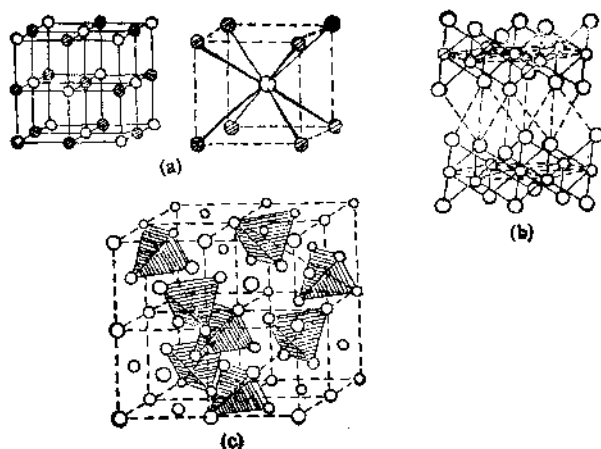


图 18.30 晶体卤化物的代表性结构

(a) NaCl 及 CsCl (b) CdI₂ (层型) (c) SnI₄ (单晶)

核之间下降到最低值,好像电子云在此处正好被“切割”,似乎每个原子完全相当于一个单位电荷。因此离子型卤化物的晶格能就可以用 Born-Mayer 方程来表达。

与氢化物一样,凡是与周期表中极左方的元素所形成的卤化物,几乎都属离子型化合物。所不同的是由于卤离子有较大的体积和易极化的性质,有利于生成气态卤阴离子,即其生成热较大。因此,氯、溴、碘与周期表中较广泛的元素相结合生成的离子型卤化物比相应元素的氢化物具有较大的生成热和热力学上较高的稳定性。

(b) 半离子型卤化物

阳离子 M^{2+} 由于有极化能力,故能够改变离子电荷的分布,极化能与 Z^*/r^2 有关 (Z^* 为有效核电荷, r 为离子半径)或与离子的电子亲合势有关,这些性质反映出变化不仅与 Z/r 有关,而且与价电子或内层电子的屏蔽能力有关,例如, K^+ 的 Z^*/r^2 和电子亲合势分别为 0.26 a. u. 及 4.34 eV; Cs^+ 分别为 0.20 a. u. 及 3.89 eV; Cu^+ 分别为 0.84 a. u. 及 7.72 eV; Au^+ 分别为 0.86 a. u. 及

9.22eV.随着阳离子的极化能力的增加,非Coulomb相互作用使金属卤化物的键合增强。因此,KCl,CaCl₂,ScCl₃,TiCl₄ 这些化合物依次逐步由离子型化合物过渡到分子化合物。卤离子的大小和极化能力对于卤化物性质的影响是很大的。例如大多数的金属二氟化物,其晶体属于金红石型或萤石型,一般为离子型化合物,而其它的金属二卤化物如 CdCl₂ 或 CdI₂ 则为层型结构。考虑到非库仑引力的 Born-Haber 循环公式^[60]与式(2.1) 计算的晶格能结果相差 20%,同时核间距离与加和规则也相违背,这些部是与结构有关,因为在层型结构中一个阴离子只与三个最近的阳离子邻近,并且均偏向一边,显然这种不对称的排列是与简单离子型不相符合。其层与层之间由相邻卤原子通过 van der Waals 力而结合在一起。关于三卤化物的晶格能数据较少见,三氟化物属于规则的八面体构型,而其它的金属的三卤化物如 CrCl₃ 及 BiI₃ 则为层型结构。例外情况也有,有些金属离子如 Cu²⁺ 在它们的电子基态没有立方对称,而主族金属离子如 Tl⁺,具稍有立方对称的低激发态。

虽然氢在很大程度上能形成类金属和隙间氢化物,但卤原子的大小和轨道能量仍大大地妨碍了它们进入类合金结构。不过也发现像 TiI₃ 及 NbI₃ 这类低价态金属碘化物,具明显的缺陷结构,很接近于半导体和金属,也发现重金属卤化物具有规则的结构和半导体性质,如 AgI 的导电性是离子迁移而 HgI₂ 是电子传递。另外已知的还有许多卤化物,其中金属原子通过金属—金属键形成原子簇,例如 [Re₂Cl₈]²⁻, [Re₃Cl₁₂]³⁻, ReCl₃, ReCl₄, [M₆X₁₂]²⁺ (M = Nb 或 Ta; X = Cl, Br 或 I) 和 [M'₆X₈]⁴⁺ (M' = Mo 或 W; X = Cl, Br 或 I)。这些体系的特征是保持着在原来金属中的原子间距离,金属原子不易失去 1—3 个电子的电离能以及较高的原子气化热。

事实上大多数的二元金属卤化物,除了氧化态大于正 3 的过渡元素的卤化物外,多数都可以用简单离子模型表示,自然也有例外。卤化物的特性可由以下几方面来说明:①生成化合物的热力学函数;②MX_n + 1/2X₂ ⇌ MX_{n+1} 类型的氧化还原反应的难易

程度；③在 $R-Y + MX(s) \rightarrow R-X + MY(s)$ 反应中卤素交换的能力；④含有配位阳离子卤化物的稳定性，即热分解作用。例如 $PH_4^+X^-$ 其热分解减小的顺序是 $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ ；⑤在各种介质中的溶解度。在各种情况下卤化物的性质主要取决于其晶格能，其主要的差异是由于离子的电荷及大小不同所引起的。

随着卤阴离子的大小改变，并由一组卤化物换成另一组卤化物，晶格能也是有相当大的改变的。例如铜、银、金的一卤化物，便是随着阴离子体积的增加而晶格能减小，但比在碱金属卤化物中要减小得慢些；又如镉、汞、铅的二卤化物也是随着阴离子体积增加而晶格能减小，也比在碱土金属卤化物中要减小得慢些。这是因为碱金属或碱土金属卤化物中阳离子与阴离子键合的强度是随卤(素)原子序数增加而增强的。这种作用可由图 18.31 表示。

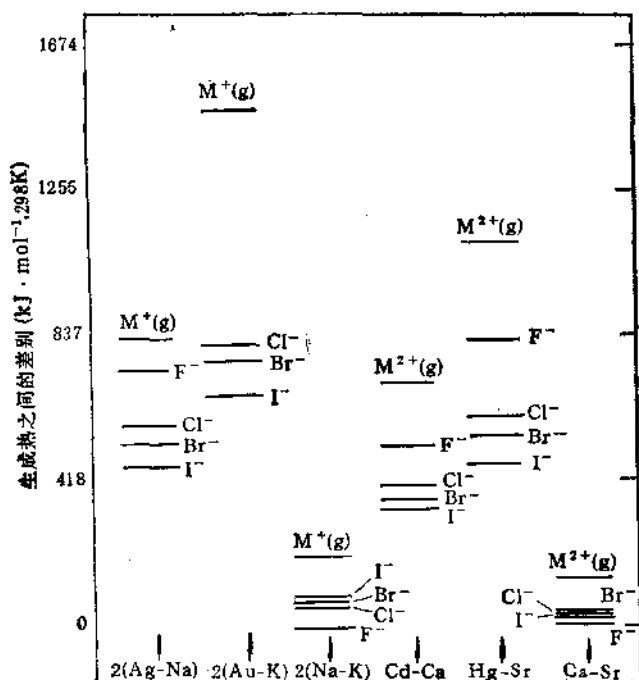


图 18.31 A-金属和 B-金属卤化物生成热的差别

从上图看到A金属与B金属卤化物分别表示为 $M_A X_n$ 及 $M_B X_n$ ，这些阳离子具有相似的大小和相同的电荷，但它们的生成热有差异。按照简单离子模型，A,B两金属变成气态阳离子的生成热的差异 $[\Delta H_f(M_B^{n+}) - \Delta H_f(M_A^{n+})]$ ，实际是相应卤化物的生成热差异 $[\Delta H_f(M_B X_n) - \Delta H_f(M_A X_n)]$ 的再现。只是后者放热要多一些，其差别增加的顺序为 $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ ，这表明了B金属与卤离子之间的极化或部分共价键的作用。当B-金属离子(如 Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+})作为接受体形成配合物时，其稳定常数的顺序为 $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ ，这说明这类金属卤化物的性质并不是很接近离子型模型。

(c) 分子卤化物

由非金属或高氧化态金属形成的卤化物，不论气相、液相或固相，一般以分子形式存在。例如 SnI_4 , $SbCl_3$, WCl_6 及 Al_2Br_6 。这些分子是通过范德华力相结合的，主要是不同分子中的卤原子之间借偶极-偶极和偶极-诱导偶极的作用力而联系在一起的。这些卤化物的特征是晶格能较低，沸点和熔点也低，溶于非极性溶剂。无论在固态或液态导电能力都很弱。离子型卤化物的沸点和熔点均随着卤素原子序数的增加而降低，而分子卤化物与此相反，它们的沸点和熔点是随着原子序数的增加而升高，在这里主要是卤素的极化作用的影响。大多数离子卤化物溶于水生成水合金属离子及卤离子；而分子型卤化物一般也溶于水但易于水解。

在 MX_n 型卤化物分子中，在M和X两核之间的电子密度分布，主要是M和X之间形成的 σ 键，其次是些不确定的 π 键，例如在 $SiCl_4$ 中 $M \leftarrow X$ 是 $p_x \rightarrow d_x$ 作用，在 PCl_5 中 $M \rightleftharpoons X$ 为 $d_x \rightarrow d_x$ 作用。这种聚集体的立体化学可以用定域分子轨道法^[69]或中心原子的价层电子对互斥原理^[70]予以说明。

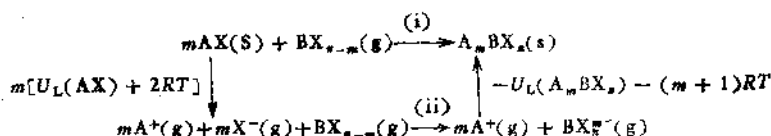
(d) 卤素配合物

以氟化物、氯化物、溴化物及碘化物中的卤离子作为配体，可和大多数金属离子或分子卤化物形成配合物，如 $AgCl_2^-$, $FeCl_4^-$, $SbBr_4^-$, HgI_2^{2-} , WCl_6^{2-} 等；也可与其它配体一起形成混合型配合

物如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, NbOCl_4^- , $[\text{Cl}_3\text{RuORuCl}_5]^{4-}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ 等。

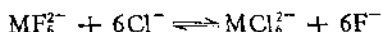
在固态中 A_mBX_n 型的化合物可能存在下列三种结构: ① A, B 及 X 形成一种无限的三维骨架的离子的排列, 如氟的配合物 ABF_3 ; ② B 和 X 形成无限的二维或一维的配合物如 NH_4CdCl_3 ; ③ B 和 X 形成有限的配合物如 K_2SeBr_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 或 R_4NHX_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ 或 Bu), 同样还可得到有限的多核配位离子如 $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^{3-}$, $[\text{Mo}_6\text{X}_4]^{4+}$ 和 $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ 。有时 A_mBX_n 还可能以 BX_{n-p} 和 p 个 X^- 离子结合, 例如 Cs_3CoCl_4 , 实为 $\text{Cs}_3^+[\text{CoCl}_4]^{2-} \cdot \text{Cl}^-$ 。还有其它类型的配位离子, 如 PCl_5 包含有 PCl_4^+ 及 PCl_6^- 离子, $(\text{NH}_4)_3\text{SbBr}_6$ 包含有 SbBr_6^{3-} 和 SbBr_6^- 离子。

以一个一价金属卤化物 AX 和一个分子卤化物 BX_{n-m} 化合形成一个有限配位离子 BX_n^{m-} 的过程, 可以下列热力学循环表示:



在上式中 A_mBX_n 的稳定性的关键在于气态 X^- 离子和气态 BX_{n-m} 相互作用 (ii) 得到气态 BX_n^{m-} 时的热焓是否能补偿从简单卤化物转变为卤素配合物的过程中所伴随的晶格能的降低。由于晶格能是随阳离子 A^+ 增大而减小, 因此在下列阴离子如 HCl_2^- , BCl_2^- , TiCl_3^{2+} 及 I_3^- 的碱金属盐的热分解中, 其结果证实它们的铯盐是最稳定的^[7]。于是可应用此原理制备稳定的季铵、季磷、季锶盐等的多卤化物、二卤化氢和 MX_n^{m-} 阴离子 (M 为第一 d 过渡周期的金属)。也还可以利用配位卤阴离子大的体积和生成能, 借以制备和稳定某些较少见的阳离子, 例如 $[\text{Cd}_2][\text{AlCl}_4]_2$ 中的 Cd_2^{4+} , $[\text{NO}]_2[\text{SnCl}_6]$ 和 $[\text{NO}_2][\text{SbCl}_6]$ 中的 NO^+ 和 NO_2^+ , $[\text{ICl}_2][\text{AlCl}_4]$ 和 $[\text{ICl}_2][\text{SbCl}_6]$ 中的 ICl_2^+ 等。值得注意的是, 上述这些阳离子与简单卤离子是不可能生成盐的, 这个事实意味着在形成配位卤阴离子过程中所释放的能量在形成以上配合物中起着决定性的作用。

在研究水溶液中配位卤离子的有关稳定性时发现如 H^+ , Be^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 与 F^- 形成了最稳定的配合物, 它们不易离解成单个组分的离子; 而如 Pt^{2+} , Pt^{4+} , Ag^+ , Tl^{3+} 及 Hg^{2+} 与 F^- 形成的配合物很不稳定, 但与 I^- 却可生成最稳定的配合物^[72,73]。这种现象尚缺乏理论解释。不过这两组金属离子作为卤离子的接受体, 似可认为极化作用 Z^*/r^2 以及 $\text{M} \rightarrow \text{X}$ 的 $d_{\pi}-d_{\pi}$ 键合能力都是很重要的影响因素。当然一个配位离子在溶液中的稳定性, 不仅是依赖于 $\text{M}-\text{X}$ 键的强度, 还与所有物种的溶剂化能有密切关系。例如



这个平衡需要注意 $\text{M}-\text{F}$ 和 $\text{M}-\text{Cl}$ 键能的差别, 还要考虑 MF_6^{2-} 和 MCl_6^{2-} 的水合热的差别以及六倍的 F^- 和 Cl^- 的水合热的差别(因为 F^- 与 Cl^- 水合热的差别不少于 $138\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

还要提到, 如欲从溶液中分离出配合物, 其溶解度便是应考虑的主要因素。

若存在着比中心离子大得多的配位离子的话, 则化合物的晶格能比较低, 且不因中心离子大小的不同而有明显变化, 而主要是中心离子的溶剂化能起作用, 且其大小与离子半径成反比。因此, 随着中心离子半径的增大, 导致离子溶剂化能的总和比固体配合物的晶格能的减少要迅速得多。此原理可作为分离特殊卤化物的依据。例如已知在所有碱金属中, 铯离子易与配位卤阴离子形成难溶的盐, 如 RbCl_6^{2-} 离子的铯盐^[57]。

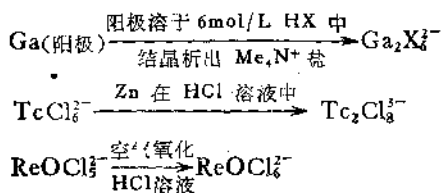
(2) 氯、溴、碘卤化物的一般制备方法^[11,74-77]

一般制备氯、溴、碘二元卤化物的方法可分为两大类(见表 18.52): 一类为湿法, 用来制备不易水解的卤化物; 另一类是干法, 多用于制备容易发生水解的卤化物。还可以按氧化法或还原法分为两种: ①氧化法是卤素与元素直接作用或对元素的氧化物进行卤化, 直接卤化可以得到具有较高氧化态的氯化物, 而对溴化物和碘化物则不然。如制备无水的低价金属卤化物可先从水溶液中分离出含水卤化物, 再经脱水而制得。②还原法, 将高价卤化物经过

热分解或用金属进行还原。为了制备某些特殊的卤化物,可用热梯度技术等。

关于混合型卤化物,如卤氧化物 WO_2Br_2 或羰基卤化物 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ 的制备,应用最广的方法是:①二元卤化物的取代作用,例如用 CO , C_2H_2 , CN^- , OH^- 或 O_2 进行取代;②卤化作用,例如卤化氧化物、硫化物或羰基化合物。

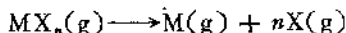
分离含配位卤离子的固体,一般采用母体卤化物 MX_n 与一个合适的一价阳离子卤化物作用,例如一个碱金属或可取代的铵盐等。在非水溶剂中制备,有时所用的非水溶剂同时又是卤化剂如 SO_2Cl_2 。还可以利用熔融法制备。以上这些方法中 M 的氧化态没有改变,但有些配合物的制备需经氧化或还原作用或借助于电解等方法完成。如



(3) 卤化物的性质

表 18.53 只对 MX_n 的一般物理性质作了定性的描述。着重于这些特性是如何随不同卤化物而变化的。这些变化与在各种不同的配位作用条件下的化学行为的变化是一致的,都可归属于卤离子 X^- 的作用,可作为分子卤化物的 $\text{M}-\text{X}$ 键的许多特殊性质判断的依据。故有必要进一步讨论一些重要的物理性质。

(a) 平均键能。在下列反应中



平均键能 $B(\text{M}-\text{X}) = 1/n\Delta H_{\text{at}}$ 。这对于许多卤化物分子的平均键能结果是相当可靠的。对于金属卤化物和配位离子,则包括有“配位键能”,即指在下列反应 $\text{MX}_n(\text{g}) \longrightarrow \text{M}^{n+}(\text{g}) + n\text{X}^-(\text{g})$ 中每个键的能量。值得注意的是,断裂每个键所需要的能量与平均键能是有很区别的。

表 18.52 二元卤化物的制法

	方 法	举 例	说 明
1	干 法 元素直接化合	$2\text{Al} + 3\text{Br}_2 \longrightarrow \text{Al}_2\text{Br}_6$ $\text{Sn} + 2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SnCl}_4$ $2\text{Tl}_2 + 5\text{I}_2 \longrightarrow 2\text{TlI}_5$ $\text{Tl} + 2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{TlCl}_4$ $\text{Mo} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{MoCl}_5$ $\text{Mo} \xrightarrow{\text{Br}_2, 450^\circ\text{C}} \text{MoBr}_3 \xrightarrow{650-700^\circ\text{C}} \text{MoBr}_5$ $\text{Mo} \xrightarrow{\text{I}_2, 300^\circ\text{C}} \text{MoI}_3$	一般认为这是个重要的方法,通常要求高温,产物可具有不同氧化态。氯在高温下比溴、碘易得到高价化合物。采用不同条件如温度、原料比例,有可能生成多种卤化物如 PCl_3 和 PCl_5。
2	金属加卤化氢	$\text{Cr} + 2\text{HCl} \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$ $\text{Co} + 2\text{HBr} \xrightarrow{\text{加热}} \text{CoBr}_2 + \text{H}_2$ $\text{Pu} + 3\text{HI} \xrightarrow{250-300^\circ\text{C}} \text{PuI}_3 + 3/2\text{H}_2$	有利于制备低价氯化物和溴化物,如 MoCl_5。

3	金属氧化物的卤化 ①使用卤素单质 ②使用卤素单质和炭 ③用 CCl_4 或若其它有机卤化物 ④用 AlX_3 ⑤用氯化亚硫酸及其它卤化剂如 HX , NH_4X , Cl_2 , S_2Cl_2 , COCl_2 , 及 PCl_5	$\text{ZrO}_2 + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{460^\circ\text{C}} \text{ZrCl}_4$ $\text{WO}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{460^\circ\text{C}} \text{WO}_2\text{Br}_2$ $\text{TiO}_2 + \text{C} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{400-600^\circ\text{C}} \text{TiCl}_4$ $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{C} + 5\text{Br}_2 \xrightarrow{>460^\circ\text{C}} 2\text{TaBr}_5$ $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{ScCl}_3$ $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{CCl}_4 \xrightarrow{370^\circ\text{C}} \text{NbCl}_5$ $\text{UO}_2 + \text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2 \xrightarrow{\text{回流}} \text{UCl}_4$ $\text{MoO}_2 + \text{AlI}_3 \xrightarrow{230^\circ\text{C}} \text{MoI}_3$ $\text{WO}_2 + \text{SOCl}_2 \xrightarrow{\text{回流}} \text{WOCl}_2$ $4\text{La}_2\text{O}_3 + 9\text{Cl}_2 + 3\text{S}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow 4\text{LaCl}_3 + 6\text{SO}_2$	要求高温, 有时形成卤氧化物, 适用于制备氯化物及溴化物。 适用于制备氯化物及溴化物。 制备金属氯化物特别有效。 AlI_3 常用来制备二元过渡金属氯化物(也可用金属氯化物代替氯化物)。 最后产物为卤氧化物。 用来制备三氯化物。

	方 法	举 例	说 明
4	水合卤化物脱水 ①真空脱水 ②与 SOCl_2 作用 ③用无水卤化氢或同时混有 NH_4X ④用 2,2-二甲氧丙烷	$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n] \text{Br}_2 \xrightarrow{70-170^\circ\text{C}} \text{MBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ M 为铜系或钴系元素 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 + 6\text{SOCl}_2 \xrightarrow{\text{回流}} \text{CrCl}_3 + 12\text{HCl} + 6\text{SO}_2$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[150^\circ\text{C}]{\text{HCl}} \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MX}_m \cdot m\text{H}_2\text{O} + m\text{MeC}(\text{OMe})_2 \text{Me} \longrightarrow \text{MX}_m + m\text{Me}_2\text{CO} + 2m\text{MeOH}$	有生成卤氧化物的可能。 制备无水氯化物的有效方法。 此法应用广泛。 反应中得到的丙酮和甲醇可与卤离子配位,用微热或减压除去。
5	卤素交换作用	$\text{FeCl}_3 + \text{BBr}_3 \longrightarrow \text{FeBr}_3 + \text{BCl}_3$ $\text{MCl}_3 + 3\text{HBr} \xrightarrow{400-600^\circ\text{C}} \text{MBr}_3 + 3\text{HCl}$ M = 铜系或钪 $3\text{TaCl}_5 + 5\text{AlI}_3 \xrightarrow{410^\circ\text{C}} 3\text{TaI}_5 + 5\text{AlCl}_3$	提供卤素交换的试剂要过量。

6	卤化物的热分解或歧化反应	$\begin{aligned} &\text{ReCl}_5 \xrightarrow{\text{在沸点}} \text{ReCl}_3 + \text{Cl}_2 \\ &\text{MoI}_5 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{MoI}_3 + \frac{1}{2} \text{I}_2 \\ &\text{AuCl}_3 \xrightarrow{160^\circ\text{C}} \text{AuCl} + \text{Cl}_2 \\ &2\text{TaBr}_5 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{TaBr}_3 + \text{TaBr}_4 \end{aligned}$	制备低价二元卤化物的重要方法。
7	高价卤化物的还原 ①用母体金属 ②用 H_2 ③用 Al	$\begin{aligned} &\text{AlCl}_3 + 2\text{Al} \longrightarrow 3\text{AlCl} \\ &\text{TaI}_5 + \text{Te} \xrightarrow{630-575^\circ\text{C}} \text{TaI}_4 \\ &\text{MX}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \longrightarrow \text{MX}_2 + \text{HX} \\ &\text{M 为 Sm, Eu 或 Yb; X 为 Cl, Br 或 I} \\ &3\text{WBr}_5 + \text{Al} \xrightarrow{475-240^\circ\text{C}} 3\text{WBr}_4 + \text{AlBr}_3 \\ &\text{热梯度} \end{aligned}$	制备低价二元卤化物的重要方法。 热梯度技术特别有效。
1	湿法 溶解在氢卤酸水溶液中 ①金属 ②氧化物、氢氧化物或碳酸盐	$\begin{aligned} &\text{Fe} + 2\text{HCl} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 \\ &\text{CoCO}_3 + 2\text{HI} \longrightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2 \end{aligned}$	只有当卤化物不水解时才有效。 蒸发溶液得到的是固态水合物，部分水解得含氧卤化物。
2	沉淀反应	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{CuI} + \frac{1}{2} \text{I}_2$	
3	卤素分子的水解	$3\text{X}_2 + 6\text{OH}^- \longrightarrow 5\text{X}^- + \text{XO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	用于碱金属卤化物的生产。

表 18.53 卤化物 MX_n 的物理性质

性质	离子型卤化物	大分子或半离子型卤化物	分子型卤化物
形成	大部分的过渡金属、镧系及锕系的低氧化态(+2, +3).	低氧化态(+1 到 +3)的 d 区过渡金属及 B 族金属	非金属和高氧化态的金属 ($\geq +3$).
M 和 X 之间的电负性的差别	大	中	小
结构模型和说明	可用离子模型说明: i) 具有规则的, 高配位数的三维空间晶格; ii) 按间距离是加和的; iii) 晶格能可以用 Born-Landé 或 Born-Mayer 方程得到.	以典型的离子模型描述偏差很大, 较多体系采用带模型, 卤化物一般为不对称的晶格, 例如层状或链状结构; 按间距离很少是加和的; 非库仑作用有利于晶格能.	可以价键或分子轨道理论的模型说明: ① 分子的立体化等能用价电子云对分子的相序予以解释; ② 弱的分子间的作用力是包括伦敦力, 偶极-偶极, 偶极-诱导偶极及四极矩力.
升华热	相当于原子单位的键能, 一般气化可得到聚集体.	可以气化成聚集体	减少相当于原子单位的键能, 在固相和气相通常为分子单位.
熔点	高	中	低
沸点	高	中	低
溶解度	高	中	低
晶格能	$MF_n > MCl_n > MBr_n > MI_n$ 库仑引力的顺序	$MI_n > MBr_n > MCl_n > MF_n$ 极化率的顺序	$MI_n > MBr_n > MCl_n > MF_n$ 极化率的顺序

颜色	颜色为内过渡族阳离子的特征	颜色是由于 $M^{+}X^{-} \xrightarrow{h\nu} M \cdot + X \cdot$ 过程的电荷转移或同时还有内过渡族阳离子的缘故。	颜色通常是由于电荷转移跃迁所致。
电荷转移的性质	跃迁表现为不连续, 具有高能带, 和可能高定域的相当狭窄的吸收带。	跃迁表现为低能量的宽谱带, 有些情况下, 吸收边缘的远处的吸收是连续的, 跃迁可能在整个晶体中是离域的, 有光导性质如 HgI_2 。	跃迁表现为不连续, 具有低能量的相当狭窄的吸收谱带。
电导	高电导性	低电导性	很低的电导
固体	低电导, 因为离子扩散需要高的活化能。	电导高低取决于 ① 无序晶格的离子扩散如 $\alpha\text{-AgI}$ ② 电子的迁移, 如 HgI_2 。	很低的电导
每克原子卤素的生成热, $-\Delta H_f$, 298K	ΔH_f 与按简单离子键型计算值很一致, ΔH_f 的变化是通过晶格能的变化来确定的。	变化增大的方向 ΔH_f 很少能与简单离子键型计算重合, 偏差增大的顺序是: $MF_3 < MCl_3 < MBr_3 < MI_3$ 。 生成热 ΔH_f 的变化按此种偏差减小。	简单离子键型极不合适, ΔH_f 的变化主要通过键能变化测定, 其键能大小为: $M-F > M-Cl > M-Br > M-I$
溶解度	易溶于极性、高介电常数的溶剂, 受离子的晶格能和溶剂化能之间的平衡所支配。 指定阳离子, 例如 K^+ 离子, 它们在水中溶解度增加的顺序为: $MF_3 < MCl_3 < MBr_3 < MI_3$ 。	非库仑作用力倾向于稳定固体晶格, 表现在一般溶剂中的溶解作用, 例如阳离子像 Ag^+ 在水中的溶解度增加的顺序为: $MI_3 < MBr_3 < MCl_3 < MF_3$ 。	溶解度根据分子间的弱的范德华力及偶极力确定, 一般易溶解在极性小的介质中例如苯或四氯化碳。
水解		增加的方向	

表 18.54 卤化物分子的平均键

	H				
F	568.2 ^I				
Cl	432.2 ^I				
Br	366.1 ^I				
I	298.3 ^I				
	Li	Be		B	
F	569 ^I	569 ^I	636 ^{II}	548 ^I	645.6 ^{III}
Cl	473 ^I	385 ^I	460 ^{II}	494 ^I	443.9 ^{III}
Br	423 ^I	—	402 ^{II}	—	370.7 ^{III}
I	364 ^I	—	318 ^{II}	—	270.7 ^{III}
	Na	Mg		Al	
F	481 ^I	460 ^I	519 ^{II}	665 ^I	590 ^{III}
Cl	414 ^I	314 ^{II}	402 ^{II}	494 ^I	425 ^{III}
Br	368 ^I	—	347 ^{II}	431 ^I	364 ^{III}
I	293 ^I	—	268 ^{II}	368 ^I	285 ^{III}
	K	Ca		Ga	
F	498 ^I	527 ^I	569 ^{II}	582 ^I	477 ^{III}
Cl	431 ^I	402 ^I	456 ^{II}	477 ^I	363 ^{III}
Br	383 ^I	—	406 ^{II}	418 ^I	302 ^{III}
I	326 ^I	—	331 ^{II}	335 ^I	246 ^{III}
	Rb	Sr		In	
F	502 ^I	540 ^I	561 ^{II}	527 ^I	448 ^{III}
Cl	431 ^I	402 ^I	464 ^{II}	431 ^I	328 ^{III}
Br	385 ^I	—	410 ^{II}	412 ^I	287 ^{III}
I	326 ^I	—	343 ^{II}	335 ^I	228 ^{III}
	Cs	Ba		Tl	
F	510 ^I	586 ^I	582 ^{II}	444 ^I	—
Cl	427 ^I	444 ^I	485 ^{II}	368 ^I	—
Br	385 ^I	—	439 ^{II}	331 ^I	—
I	318 ^I	—	364 ^{II}	268 ^I	—
				Pb	
				402 ^I	339 ^{IV}
				310 ^{II}	251 ^{IV}
				268 ^{II}	205 ^{IV}
				213 ^{II}	155 ^{IV}

能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 298K)

			He
N	O	F	Ne
278.2 ^{III}	214.6 ^{II}	158.2 ^I	
188.3 ^{III}	206.3 ^{II}	256.3 ^I	
—	—	249.4 ^I	
—	—	280.3 ^I	
P	S	Cl	Ar
496.6 ^{III} 464.8 ^V	342.3 ^{IV} 328.9 ^{VI}	256.9 ^I 174.5 ^{III} 154.4 ^{VI}	
328.4 ^{III} 263.6 ^V	270.7 ^{II}	242.6 ^I	
269.4 ^{III} —	—	218.8 ^I	
184 ^{III} —	—	210.8 ^I	
As	Se	Br	Kr
486.6 ^{III} 387 ^V	299.6 ^{VI}	249.4 ^I 201.7 ^{III} 187.0 ^V	48.95 ^{II}
308.7 ^{III} —	240.6 ^{II}	218.8 ^I	—
256.1 ^{III} —	225.1 ^{II}	192.9 ^I	—
205 ^{III} —	—	177.8 ^I	—
Sb	Te	I	Xe
444 ^{III} —	331.4 ^{VI}	280 ^I 268.6 ^V 231.8 ^{VI}	133.1 ^{II} 133.1 ^{IV} 128 ^{VI}
313 ^{III} 252.7 ^V	—	210.9 ^I	—
264 ^{III} —	—	177.8 ^I	—
201 ^{III} —	—	151.0 ^I	—
Bi	Po	At	Rn
402 ^{III}			
279 ^{III}			
234 ^{III}			
180 ^{III}			

	Sc	Ti	V	Cr
F	602 ^{II} 598 ^{III}	602 ^{III} 594 ^{IV}	590 ^{II} 561 ^{III} 456 ^V	477 ^{II} 464 ^{III}
Cl	494 ^{II} 469 ^{III}	464 ^{III} 435 ^{IV}	494 ^{II} 423 ^{III} 381 ^{IV}	406 ^{II} 360 ^{III}
Br	435 ^{II} 397 ^{III}	397 ^{III} 372 ^{IV}	440 ^{II} 364 ^{III}	335 ^{II} 301 ^{III}
I	364 ^{II} 326 ^{III}	335 ^{III} 305 ^{IV}	377 ^{II} 301 ^{III}	259 ^{II} 226 ^{III}
	Y	Zr	Nb	Mo
F	636 ^{III}	653 ^{IV}	569 ^V	447.3 ^{VI}
Cl	502 ^{III}	490 ^{IV}	410 ^V	380.3 ^{IV} 339.3 ^V
Br	439 ^{III}	431 ^{IV}	343 ^V	—
I	368 ^{III}	351 ^{IV}	285 ^V	368 ^{II}
	La	Hf	Ta	W
F	661 ^{III}	—	—	507.5 ^{VI}
Cl	519 ^{III}	519 ^{IV}	428.4 ^V	410.5 ^{IV} 371.9 ^V 348.9 ^{VI}
Br	448 ^{III}	—	316.9 ^V	328 ^V
I	368 ^{III}	—	—	—

表 18.54 所列出的中性卤化物分子的键能均是可靠的实验数据,大多数是采用热化学的方法,利用气态 MX_n 的生成热及 M 与 X 的原子化热,有些是用光谱法直接测出双原子卤化物的离解能而得到的。

从表 18.54 中的结果可看出: 第一,对于某一指定元素 $M(M \approx F)$, 其 $B(M-X)$ 按下列顺序减小: $F > Cl > Br > I$ 。第二,在 IV—VII 族中的典型非金属,按族从上至下非金属元素为 $M_1, M_2, M_3, \dots$, 则键能大小序列为 $B(M_1-X) < B(M_2-X) > B(M_3-X) > B(M_4-X)$, X 为某一指定的卤素; 而 I—

续表 18.54

Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
464 ^{II} 427 ^{III}	490 ^{II} 460 ^{III}	473 ^{II} 427 ^{III}	469 ^{II} 377 ^{III}	427 ^I 380 ^{II}	414 ^{II}
402 ^{II} 322 ^{III}	410 ^{II} 335 ^{III}	385 ^{II} 322 ^{III}	377 ^{II} 272 ^{III}	368 ^I 301 ^{II}	326 ^{II}
339 ^{II} 259 ^{III}	347 ^{II} 297 ^{III}	331 ^{II} 264 ^{III}	318 ^{II} 155 ^{III}	335 ^I 264 ^{II}	276 ^{II}
276 ^{II} 197 ^{III}	285 ^{II} 239 ^{III}	264 ^{II} 201 ^{III}	259 ^{II} 142 ^{III}	297 ^I 201 ^{II}	213 ^{II}
Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	—	—		356 ^I	335 ^{II}
	336.4 ^{III} 295.4 ^{IV}	336.8 ^{II} 284.9 ^{III}		326 ^I	289 ^{II}
	—	—		305 ^I	247 ^{II}
	—	—		255 ^I	197 ^{II}
Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
—	—			310 ^I	276 ^{II}
339.3 ^V	339.3 ^{IV}			276 ^I	230 ^{II}
—	—			255 ^I	192 ^{II}
—	—			234 ^I	142 ^{II}

III 族的典型元素的 $B(M-X)$ 则是随着 M 原子序数的增加有规律地减小。在周期表的同一序列,从左到右 $B(M-X)$ 首先是上升,到达某一最大值,然后又减至很小。当某一个元素能生成几种卤化物 MX_n 时,则 n 增加而键能减小。关于接受体为 Rb^I 或 Sr^{II} 的卤化物和接受体为 Au^I 或 Hg^{II} 的卤化物相比,它们的特征不仅是键能小,而且变换 X 时,它们的键能变化也很小,例如当 M 分别为 Au^I, Hg^{II}, Rb^I 及 Sr^{II} 时, $B(M-F) - B(M-I)$ 为 117, 121, 163 及 218 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在实际应用中,键能的大小可通过

卤化物在热分解和取代反应中的相对稳定性得到反映,例如 OF_2 在温度高于 250°C 才分解; OCl_2 在 25°C 时不稳定,而遇热或点火就会爆炸; OBr_2 在 -50°C 分解;而 OI_2 至今尚未获得. 还有 HI 稍遇热即分解,而 HF 及 HCl 在室温可由它们的单质进行爆炸性的合成,而 H_2 与 Br_2 生成 HBr 则需用催化剂在 200°C 才能进行. 由于碘化物热稳定性很差,故可用于制备超纯物质. 例如 Si , B , Ti 及 Th 就是利用它们碘化物在热丝上进行分解而制得.

(b) 键长, $r(\text{M}-\text{X})$ [78-80]

在理论上键长的大小可以从气体卤化物分子 MX_n 的微波光谱、电子光谱或振动光谱、或电子衍射图像的研究而得出. 不过在凝聚相中分子间的相互作用会引起键长的改变,甚至由于某些分子形成聚集体,致使难于辨认分子与分子间的界限.

通常一个指定元素 M 的卤化物 MX_n , 其 $r(\text{M}-\text{X})$ 是按以下顺序增加: $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. X 一定时, 典型主族元素 M 的 $r(\text{M}-\text{X})$ 是随 M 的原子序数增加而增加. 而在所有横行周期中, 其变化规律正好与原子序数相反. 现已证实键长与键能之间没有必然的关系. 一般是键能大则键长短, 但也有例外. 例如 F_2 就具有最短的核间距离和最低的键能. 另外, 由于极化作用, 形成 π 键或分子间的相互作用都会引起键距的偏差.

(c) 振动性质: 力常数 [11, 78, 80-83]

在 $\text{M}-\text{X}$ 卤化物中, 键的振动性质用伸缩力常数表示, 它可反映卤化物的结构和键合性质, 这是一种很重要的物理性质. 表 18.55 列出了某些双原子卤化物分子的伸缩力常数 f_r ($10^{-1} \mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$).

在一个双原子分子 MX 中, $\text{M}-\text{X}$ 伸缩振动频率取决于键的伸缩力常数和两个原子的质量. 在多原子分子中, 由于非键原子间的相互作用以及在简正振动中既有伸缩振动, 也有变角振动、扭曲振动, 因此情况比较复杂. 从现有的数据分析, 力常数仅适合于某些高对称性的卤化物分子或配位离子. 如果将多原子分子视为一个简单模型, 且其最大能量又是被定域在某一个指定键或分

子单元的形变中,那末模型的振动频率便是该键或分子单元的特征,在这种情况下,模型就成为一个“群振动”。由此表现的“群频率”对于高对称型的卤化物(如四面体的 MX_4 或八面体的 MX_6)来说,仅有定域在 $\text{M}-\text{X}$ 键坐标中的一个总的对称模型,则其频率就与 $\text{M}-\text{X}$ 伸缩力常数有关。

下面简要说明卤素原子成键的伸缩频率 $\nu(\text{MX})$ 或力常数 $f_s(\text{MX})$ 的一些关系:

① 从表 18.55 可看出,随 $\text{M}-\text{X}$ 键的极性增加, $\nu(\text{MX})$ 及 $f_s(\text{MX})$ 减小。

② 一般是对一个指定元素 M 而言, $\nu(\text{MX})$ 和 $f_s(\text{MX})$ 减小的顺序为 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$; 对主族元素,在每一族中随着 M 的原子序数增加, ν 和 f_s 也是减小,而 $4d$ 和 $5d$ 过渡系列的类似的元素的卤化物,例如 MoF_6 和 WF_6 , PdCl_4^{2-} 和 PtCl_4^{2-} , CdCl_2 和 HgCl_2 中则与上述倾向相反。过渡金属-卤素键的振动性质也反映配位场稳定能和 d 电子层成键或反键性质的变化。

③ 一个卤化物聚集体的几何构型能影响其振动性质,一般是随着 M 或 X 配位数的增加而 $\nu(\text{MX})$ 减小,因此桥联的卤素单元例如在 Al_2Cl_6 中的 $\nu(\text{MX})$ 和 $f_s(\text{MX})$ 都比端基 $\text{M}-\text{X}$ 键的要小些。

④ 随着 M 的氧化态的增高, $\nu(\text{MX})$ 和 $f_s(\text{MX})$ 亦增大。如果在一个等电子序列中仅 M 改变,例如 AsCl_4^+ , GeCl_4 , GaCl_4^- , ZnCl_4^{2-} 等,当聚集体的负电荷增加则 $\nu(\text{MX})$ 和 $f_s(\text{MX})$ 减小,说明这与 M 的电荷分布半径有关。

⑤ $\text{M}-\text{X}$ 键的振动性质受其它配体的影响,如在一个混合聚集体如 SnX_4L_4 或 PtX_2L_2 中,配位体 L 的电负性及 $\text{M}-\text{L}$ 间可能形成的 π 键都会影响其 ν 和 f_s 。

(d) NMR 研究

当配体核与过渡金属离子的磁电子互相作用,可通过 ESR 谱得到其精细结构;也可以使配体核磁共振发生较大的位移,于是也可借助 NMR 谱进行研究。

表 18.56 某些含氯化合物的化学位移、弛豫时间及四极偶合常数

类型	温度 (K)	化学位移 (ppm)	弛豫时间 T_2 (ms)	四极偶合常数 e^2Qq/h (MHz)
TiCl ₄	299	-840	0.40	12.2
VOCl ₃	299	-791	0.161	23.1
SO ₂ Cl ₂	299	-760	0.030	75.4
S ₂ Cl ₂	299	-480	0.022	71.6
Cl ₂	298	-370	0.031	109
PCl ₃	299	-370	0.060	52.2
SiCl ₄	299	-174	0.079	40.8
AsCl ₃	299	-150	0.023	50.3
SnCl ₄	299	-120	0.022	48.2
CCl ₄	299	-500	0.025	81.2
CHCl ₃	室温	-410	0.025	76.7
CH ₂ Cl ₂	室温	-220	0.042	72.0
CH ₃ Cl	室温	-40	0.099	68.1

在分子卤化物中重卤素核的 NMR 研究只限于 ^{35}Cl ^[62], 另外有少数其它核的弛豫时间是用化学交换实验间接得到的。表 18.56 列出一些有代表性的氯化物类型的 ^{35}Cl 化学位移及弛豫时间 (T_2)。

(e) NQR 的研究^[21, 63, 84-86]

在一个非均匀的电场中, 一个非球形的原子核的能量是随着核沿着固定轴的取向而变化的。在核与电场间产生的相互作用是核四极矩偶合, 在这里不均匀的电场是由卤原子中未填满的 p 层所提供的。在 NQR 实验中, 采用辐射来影响跃迁, 这是指一个四极矩核在一个不对称的分子内电场中的各种取向的跃迁。因此跃迁的频率依赖于价电子产生的电场梯度 q 和核的四极矩 eQ 。

自然界存在的四极核如 ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br 及 ^{127}I 主要用于 NQR 测定, 可直接探测含卤素键的性质。在一个含卤原子分子中电场梯度的形成主要是由于价电子占有 p 轨道层引起的, 相反, 电子密度呈球形对称的 s 轨道则不至于产生电场梯度。自由卤原子作为一种极端, 其 p 电子空位产生一个大的电场梯度, 例如 ^{35}Cl

的 $e^2Qq = -109.746\text{MHz}$, 而自由卤离子由于填满了的电子层的球形对称, 使其电场梯度消失了, 且 $e^2Qq = 0$, 所以测量 NQR 频率可以直接表示出一个卤化物的离子性的大小(表 18.57)。

Townes 和 Dailey 将从卤化物 MX_n 中测量到卤原子的四极偶合常数 e^2Qq_{xp} 与其相应的自由原子的常数 e^2Qq_n 联系起来, 得出下列关系式:

$$e^2Qq_{xp} = [1 - s - d - i(1 - s - d)]e^2Qq_n$$

s 和 d 分别表示卤原子在 σ 键合轨道中的 s 性质和 d 性质的成分, i 表示在 $\text{M}-\text{X}$ 键中离子性质的程度, 考虑到在 $\text{M}-\text{X}$ 键中还存在有 π 的作用, 故将上式改为:

$$e^2Qq_{xp} = [1 - s + d - i - \pi]e^2Qq_n$$

Townes 和 Dailey 假设 d 及 π 的影响不重要以及 s 杂化占 15%, 从而计算出某些二元卤化物的 i 值(见表 18.57), 根据实验的四极偶合常数, 可计算卤素键的 s 性质, 说明其离子性质与价态能量有关。

过渡金属卤化物和重卤原子的六氟配合物的离子性质也可以直接从 NQR 谱测出来。

表 18.57 一些二元卤化物和卤素间化合物的核四极偶合常数和离子性 (i 值)

卤化物	四极偶合常数 e^2Qq/h (MHz)	离子性	卤化物	四极偶合常数 e^2Qq/h (MHz)	离子性
K^{39}Cl	0.04	1.000	D^{127}I	1823.38	0.065
Cs^{133}Cl	3	0.968	F^{19}Br	1089.0	0.329
Na^{23}Br	58	0.911	F^{35}Cl	146.0	0.259
Na^{127}I	259.87	0.867	Cl^{127}I	2944	0.229
D^{79}Br	533	0.186	Cl^{79}Br	876.8	0.110

(f) Mössbauer 谱^[87]

Mössbauer 谱是得到核四极偶合的另一途径, 它是根据低能量

γ 射线的共振吸收和无反冲辐射现象导出的。该效应在化学上的应用是依靠核能级与核外电子间的超精细相互作用, 表征为: ①核同质异能位移; ②四极分裂; ③磁超精细 Zeeman 分裂。穆斯鲍尔谱的研究与 NQR 谱一样, 实验局限在对固体的研究上。

在卤素核中, 仅只有 ^{127}I 和 ^{129}I 可用于 Mössbauer 谱测定, 主要使用的化合物是碱金属碘化物, CH_3I_n , ($n = 0-3$), MI_4 ($M = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ 或 Sn), IX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 或 CN), IF_3 , IF_5 和 I_2Cl_4 , 多卤化物, 碘酸盐及高碘酸盐。图 18.32 为 ^{127}I 的同质异能位移, 由于它们都与核的 $5s$ 电子密度有关, 所以在不同的碘化物中, 同质异能位移还可作为碘原子的 $5s$ 和 $5p$ 电子参与成键程度的一种标志。在碱金属碘化物中, 同质异能位移与在电子层结构为 $5s^2 5p^6$ 中的 p 空穴数(由 NQR 和 NMR 数据计算所得)是呈直线关系。这个结果可以用来校正从 $5s$ 密度改变而得出的同质异能位移值。

(g) 电子性质和磁性^[69, 88, 89]

借卤化物的电子光谱可研究电子处于基态和激发态之间的能量差别, 研究得最多的是过渡金属化合物的 d^n 电子的内部重排的光谱跃迁。同样, 对磁性的研究也能说明过渡金属卤化物的基态和最低层激发态行为。对于 d 态的能量大小, 通常受到下列因素的制约: ① d 电子与没有完全屏蔽的核的相互作用; ②电子-电子的斥力; ③电子的磁自旋偶合和轨道动量; ④配位场的作用。若假定在 d^n 电子的重新排列时, 第一个因素忽略, 那末 $d-d$ 光谱跃迁就主要由电子-电子斥力, 自旋轨道偶合和配位场来确定。

在比较由某指定过渡金属离子形成的化合物和气态金属离子的光谱时, 发现化合物中 Racah 参数比自由离子要小些, 这就表明配位作用能降低过渡金属离子中 d 电子间的排斥力, 通过与配体形成共价 σ 键, 能减弱核电荷对金属 d 电子的作用, 从而扩大 d 轨道也增强了金属与配体的 π 键结合, 因此 Racah 参数的降低可用 $B_{\text{化合物}}/B_{\text{自由离子}} = \beta$ 来表示, β 是指金属-配体的共价性质的标志。根据散射效应的增加即 β 值的减小, 可以对某一指定的金属离子将配体排列为以下顺序:

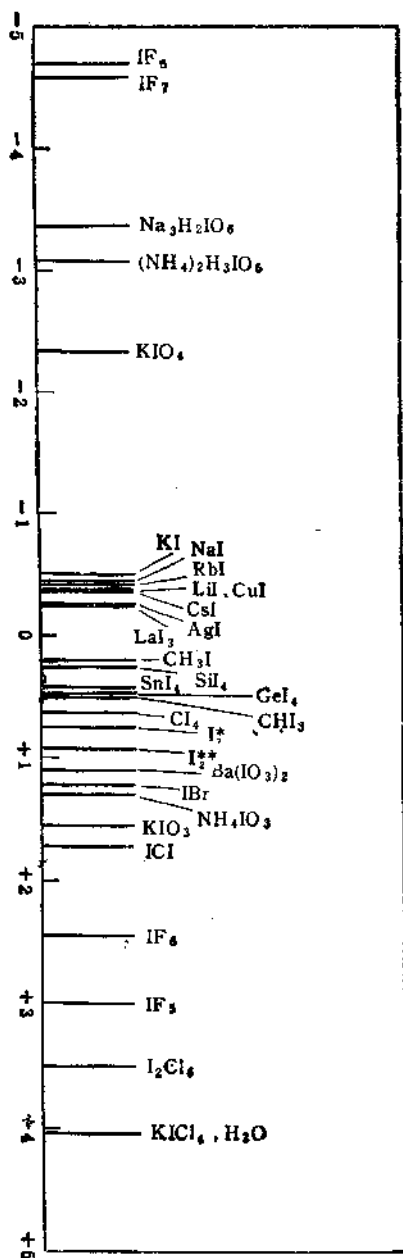
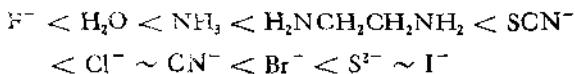


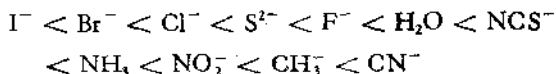
图 18.32 碘化物的 ^{127}I 核磁共振位移

I_2^+ : 溶于苯中; I_2^{*+} : 溶于极性溶剂中



这个顺序也是配位原子极化率增加的次序。

关于配位场作用，因为配位场参数 Dq 是金属离子、配体和体系立体化学的函数，所以在—指定的金属和立体化学情况下，配体的性质可使 Dq 按人们熟悉的光谱化学序列增加，如



这样的顺序对晶体场理论的简单点电荷模型是不适用的。事实上下列的因素都不同程度地影响着 Dq 的大小：由于静电相互作用的微扰，金属—配体 σ 键，金属→配体 π 键，配体→金属 π 键和金属电子—配体电子的排斥力。下列离子与—指定金属离子相互作用形成 σ 键的顺序为： $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ ，而 π 给予体的能力为下列顺序： $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{NH}_3$ 。

(h) 偶极矩^[90]

在中性卤化物分子中，如果与卤素原子形成的键是不对称的，那就应该有偶极矩。在多原子卤化物中，可根据分子的几何构型确定每个键的键矩。虽然偶极矩是个矢量，但不能通过加和而得到。因为 $\text{M}-\text{X}$ 的偶极矩除了与离子性质有关外还与下列因素有关：①两个大小不同的原子的轨道重叠程度偏向较小的原子；②杂化矩是由于在键中原子轨道的不对称性所引起的，如在 PX_3 中。③由价电子极化作用产生的诱导矩。只有考虑到上述因素后偶极矩方能与 NQR 及电负性一样能衡量双原子卤化物的离子性。

2.4 氯、溴、碘的分析测定^[1.a), 91-92]

2.4.1 氯、溴、碘的分析

(1) 氯的分析。游离氯的检测首先是依赖于其自身的氧化作用。例如从碘化物中释放出碘的反应，已成为定性和定量的分析方法。常用的淀粉—碘试剂可用以检出水溶液中 0.1ppm 的氯。大

气中的氯是借助于与 KI 作用沉积在银箔上而被检测；常用的测定方法是在水介质中，释放出的碘可用硫代硫酸钠或砷酸盐滴定。另一种常用来检测游离氯的有效试剂是 3,3'-二甲基联苯胺，其在盐酸稀溶液中显黄色。以上两法测定氯都很灵敏，且后者更好，因为它较少受其它物质的干扰。不过 3,3'-二甲基联苯胺试验也有不足之处，因为其不仅对反应中的其它卤素有作用，而且对 Mn^{3+} 、 NO_2^- 及 Fe^{3+} 也有作用。为改进上述方法现采用比色分析，例如 3,3'-二甲基联苯胺与氯作用得到一紫红色半醌型产物，其分析效果比联甲苯胺优越；还有用对氨基二甲苯胺与氯作用显红色，但甲基橙与氯作用，则显无色。一种对氯（或溴）很有效的特效试验是康尼（König）反应：借氯与水溶液中的 CN^- 形成 $ClCN$ （或 $BrCN$ ），它与吡啶和芳胺如联苯胺作用可灵敏地得到有色的二缩苯胺衍生物，该方法对氯的检测量可低至 2ppm。

其它测定气体氯的方法是将氯吸收在含有还原剂的碱性溶液中，然后可借硝酸银或硝酸汞的容量法或硝酸银的重量法测定生成的离子量。此外氯气亦可在被吸收在用醋酸盐溶液缓冲的砷酸盐水溶液后加以分析测定。现在日趋采用气相色谱法测定气体氯及其它杂质。

(2) 溴的分析。通常用来测定氯的碘量法对于测定溴也是适用的；例如溴蒸气可以定量地被 KI 溶液吸收，然后用硫代硫酸盐溶液滴定游离的 I_2 。气态的溴亦能用碱液吸收，然后或是用 H_2O_2 还原为 Br^- ，以 $AgBr$ 形式用重量法或容量法测定；或是用次氯酸氧化为溴酸离子，再利用碘量法滴定。然而溴的测定通常多是采用最方便的显色试验，因为自由的溴是有色的，特别是在 CCl_4 或 CS_2 溶液中其本身的颜色可作为鉴定和测定溴的方法。有些有机试剂与溴（ Br_2 ）还能生成有色的化合物（其中只有少数是特征的，多数的试剂对溴、氯有相似的颜色），能用来鉴定和测定自由溴的试剂有：萤光素、双硫脲、品红和酚红等。除了考虑其它氧化剂的影响之外，这几种显色试验能很成功地用来测定痕量的溴；至于测定溴最灵敏的方法之一是用高锰酸钾酸性溶液借溴自身的催

化作用将碘氧化为碘酸盐;然后用 CCl_4 萃取水溶液,以分光光度法分析测定变化了的碘的数量以确定溴的含量。

还有许多方法可以用来测定液溴中的杂质。例如测量液体的密度或凝固点下降的方法可测出杂质氯的含量,当卤素的含量在 5—10% 范围内可用 SO_2 将它们还原成相应的卤化物,然后用硝酸银滴定法测定。

(3) 碘的分析。在稀溶液中自由的碘可以很容易地用硫代硫酸钠或砷酸钠直接滴定,常规用淀粉作指示剂;等当点也可以借电位计测得,即死停技术。其它容量分析的方法包括碘酸钾的氧化作用,它不论是在浓盐酸或 CN^- 离子存在的条件下,均使碘转变为 ICl_2 或 ICN ;碘也可以用溴或高锰酸钾氧化为碘酸盐,然后用碘量法测定。

自由的碘可利用其本身蒸气和在 CCl_4 , CHCl_3 或 CS_2 溶液中的紫颜色加以测定。研究得较早和使用得极广泛的试验还是淀粉-碘反应。现在 α -萘黄酮测定自由的碘被认为是比淀粉还要灵敏的试验,已用于检出 0.1ppm 的碘。孔雀绿也是被认为比淀粉优越的试剂,其适用于很稀的溶液或有大量电解质或乙醇存在的条件下。比色法适用以测定小量的自由碘,包括淀粉-碘配合物,与 α -萘黄酮的颜色反应以及在水溶液中形成的 I_3^- 离子或含碘的有机溶液。

2.4.2 卤化氢和卤离子的鉴别和测定^[1-4),11,25]

(1) 卤化氢的测定。在工业上盐酸的浓度是用测比重来测定的,在实验室一般采用容量法即用标准碱溶液滴定,或采用重量法,即将它转变成卤化银沉淀而后称重。至于气体卤化氢则多将它吸收在合适的介质中,如水、标准氢氧化钠或碳酸钠溶液中,然后采用酸碱法或硝酸银溶液予以测定。

(2) 卤离子的鉴定和分离。在水溶液中卤离子的鉴定通常是采用沉淀法,利用卤化银在酸性溶液中的难溶性质,以及生成沉淀的颜色加以区别或者根据它们在氨溶液中的溶解加以鉴定。卤化

银在氨溶液中溶解度减小的顺序为 $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ ，在卤化银中，氯化银溶解于亚砷酸钠溶液，借此性质可使其溶解，酸化后加 AgNO_3 可重新得到 AgCl 沉淀。当然，区别多种卤离子最好的方法还是利用它们氧化还原性质上的差异，在稀的水溶液中氯离子只是在特别强的氧化剂存在下，才能被氧化成氯。即使使用重铬酸盐和浓硫酸与氯离子作用也得不到氯；而溴离子和碘离子可以氧化成溴和碘，故可用以鉴别氯离子。即使在含有大量氯离子存在的溴离子溶液中，如加入次氯酸或高锰酸钾酸性溶液或 H_2O_2 ，经酸化都能将溴离子氧化成溴，它能溶解在四氯化碳中呈棕黄色，或用荧光素、品红等使之显色，亦可在热碱溶液中用次氯酸盐将溴离子转换成溴酸盐加以鉴定。碘化物可用铁(III)或亚硝酸盐氧化成碘，碘可用淀粉或借在有机溶剂中的颜色加以检验。值得注意的是检验溴时必须先除碘以免干扰。关于采用选择氧化法对三种卤离子混合的鉴定，例如在醋酸溶液中加入过硫酸盐，只有碘离子能氧化成碘，随后用硫酸酸化再加过硫酸盐则溴离子可以被氧化而氯离子不变。

利用强碱型阴离子交换树脂对溶液中的混合卤离子可进行有效地分离，用硝酸钠作淋洗剂，分离后淋洗液中卤离子按常规方法测定。同样阴离子亦可用纸上层析和薄层层析的方法予以分离。挥发性卤化物的混合物通常采用精馏或气-液或气-固色谱的方法分离。还可以利用选择氧化原理和蒸馏技术将它们分离，例如先用 H_2O_2 将碘离子氧化成碘，经过蒸馏将它分出，然后再加入 50% 硝酸将溴离子氧化，剩下的就是氯化物。

(3) 卤离子的测定。氯、溴、碘离子的定量分析的主要方法见表 18.58，虽然最精确的方法仍旧是重量法，但在实际应用中常常还是采用容量法。卤离子用标准硝酸银溶液滴定，其等当点通常用一个指示剂显示，例如用铬酸钾作指示剂的银量法(莫尔法)，是因为铬酸银的溶度积比那些卤化银的要大些，或者用二氯荧光黄作指示剂，可以被卤化银吸附，其颜色变化可指示终点。也有用间接滴定的方法，用过量的银离子沉淀卤化物，然后用标准硫氰酸盐

溶液反滴过量的部分(佛尔哈德法)。卤化汞(II)很难电离,可用易电离的汞(II)的硝酸盐或高氯酸盐滴定卤离子,并用二苯卡巴肼或二苯卡巴腓作为指示剂以检测过量的汞(II)离子。

溴离子的容量分析方法很多。通常是将溴离子氧化成溴、次溴酸盐、溴的氰化物或溴酸盐,其中应用得最广泛的是范德姆兰方法,即用次氯酸钠将溴氧化成溴酸盐,用甲酸盐除去过量的次氯酸,然后用碘量法测定溴酸盐,此法特别适于包含有氯化物的溴化物的定量分析。例如自然界的盐水和类似的盐溶液在酸性溶液中使用次氯酸或其它试剂将溴化物迅速氧化,而后用分光光度法分析溴。对大量的氯化物中含有痕量的溴化物的检测,是在氰根离子存在的情况下用铬酸氧化,然后将反应混合物蒸馏,生成的溴的氰化物用灵敏的零点电位滴定法测定。碘离子很容易被氯、溴、次氯酸或漂白粉氧化为碘酸盐;除去过量的氧化剂,用碘量法滴定碘酸盐。适用于低浓度碘化物的检测。例如自然界的盐水和有氯化物及溴化物同时存在的样品中的碘化物。关于含少量碘化物的分析可用 Fe(III) 、亚硝酸或过氧化氢与其作用,使碘析出,然后用分光光度法分析。

氯、溴、碘离子的分析方法还可借离子选择电极测定^[93]。离子选择电极是近代发展起来的一类新型化学传感器。离子选择电极分析法已成为分析化学中的一个重要的方面,而得到广泛的应用,并成为常规和工业自动分析中一个不可缺少的手段。

所有的离子选择电极都不是其特定离子的专属电极。它们在不同程度上受到干扰离子的影响。电极选择性主要是由电极膜的活性材料的性质所决定的。

氯离子选择电极有液膜电极和固态膜电极,活性材料有氯化银和氯化亚汞。一般分析多用 $\text{AgCl-Ag}_2\text{S}$ 多晶膜和 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{-HgS}$ 膜电极。氯离子选择电极可直接用于水、土壤、大气、食品、生物体液等中 Cl^- 的测定。溴、碘离子选择电极主要是 $\text{AgX-Ag}_2\text{S}$ 混晶膜电极,类似于 Ag-AgCl 电极。还有以三庚基十二烷基碘化铵为活性材料,做成邻苯二甲酸二辛酯为增塑剂的 PVC 膜碘离

表 18.58 氯、溴、碘离子定量测定的主要方法

卤离子	方法	反应类型	试剂	说明
Cl^- , Br^- , I^- Cl^- , Br^- , I^-	重量法	沉淀	硝酸银	现在仍然是卤素离子最精确的定量分析方法。
	容量法	沉淀	硝酸银	①用 K_2CrO_4 指示终点, pH 为 5—7, 对碘化物不够准确; ②用吸附指示剂如萤光黄、二氯萤光黄、曙红、二苯卡巴腓或对乙氧基-2',4'-二氨基偶氮苯指示终点; ③加入过量 AgNO_3 , 用标准硫氰酸盐反滴定(用 $\text{Fe}(\text{III})$ 作指示剂); ④电位滴定, 可用来测定毫克量的卤离子; ⑤电导滴定, 用二苯卡巴腓为指示剂测定 Hg^{2+} 离子, 也可用电导法。
Cl^- , Br^- , I^- Br^-	容量法	形成配合物	二价硝酸汞或 二价高氯酸汞 次氯酸盐	将 Br^- 氧化成 BrO_3^- , 再用碘量法, 广泛应用于氯化物存在下 Br^- 测定。
	容量法	氧化-还原	在 CN^- 存在 在下用高锰酸 钾、铬酸及其 它试剂	将 Br^- 氧化成 BrCN , 用电位法或碘量法。如微量的 Br^- 存在于大量的 Cl^- 中, 可将 BrCN 先蒸馏, 再用一个灵敏的零点法进行电位滴定。
I^-	容量法	氧化-还原	碘酸钾、亚 硝酸盐或在酸 性溶液中的其 它试剂	I^- 氧化成 I_2 , 用标准硫代硫酸盐或亚砷酸盐测定。

Cl^- , Br^- , I^-	分光光度法	氧化-还原 形成配合物	在酸性介质 中用磷酸钾 用氯水或溴 水次氯酸盐或 高锰酸钾 用次氯酸盐 或亚硝酸盐 各种显色的 试剂	I^- 氧化成 ICl_2^- , 用有机溶剂与溶液振荡, 直至有机相中游离碘 的颜色消失即为终点。 I^- 氧化成 IO_3^- , 然后用碘量法滴定。
Cl^- , Br^- , I^-	比浊法	沉淀	硝酸银	将生成的 Br_2 或 I_2 溶于有机溶剂中, 或者和下列适当的试剂如 品红、酚红、淀粉或碘化钼进行反应。 在适当波长下测卤素配合物的光密度。
Cl^- , Br^- , I^-	电位法	氧化-还原		适于测定微量 Cl^- 。
Cl^- , Br^- , I^-	库仑法	电解		用 Ag/AgX 电极及一个参比电极测量电动势, 可用于工业废水 中 Cl^- , Br^- , I^- 的测定。
Cl^- , Br^- , I^-	极谱法	电氧化或还原		采用一定的电流和电压, 电解得到的 Ag^+ 或 Hg_2^{2+} 作为滴定剂 借以测定卤离子的含量, 方法适用于低浓度卤离子溶液。 应用得最广泛, 先将 X^- 定量地氧化成 XO_3^- ($\text{X} = \text{Br}^-$ 或 I^-), 然后用滴定汞电极将其还原成 X^- , 可用来测定微量卤离子的, 阳极波也可用来测定卤离子, 例如测定血液中的 Br^- 。

卤离子	方法	反应类型	试剂	说明
Cl^- , Br^- , I^-	X射线荧光光谱或吸收光谱			适于测定有机物质中的卤离子。
Cl^- , Br^- , I^-	光谱法			利用紫外光谱中某些谱线予以测定,方法简单、快速,适于卤素混合物的检测,但准确性较差。
Cl^- , Br^- , I^-	放射化学法 a. 利用同位素转移 b. 中子活化分析			配合物沉淀法,溶剂萃取或离子交换法,可用来检测痕量的卤离子。
Cl^- , Br^- , I^-	瞬时分析法	氧化-还原反应中催化作用	特种试剂	用以测量微量或微量以下的卤离子,例如水中或生物体内的溴离子。如为混合物则先分离,然后再用此法测定。
Cl^- , Br^- , I^-	色谱法	两相中的分配 (a) 液-固相 (b) 气-液或气-固相	固定相为: Amberlite 阴离子交换树脂、纸或硅胶、硅胶或硅藻土	可研究在 Ce(IV) 和 As(III) 之间的反应速度中的碘化物、在酸性溶液中被 MnO_4^- 和 I_2 之间的反应速度中碘化物的催化作用。这是测定卤离子的很灵敏的方法,例如在普通盐或水中的 $0.005-0.45 \mu\text{g}$ 的 I^- ,可用此法测出来。
Cl^- , Br^- , I^-				卤素离子先用离子交换、薄层或纸层析分离,然后用 AgNO_3 定量分析。
				分离,然后测定挥发性卤化物,特别是有机卤素衍生物。

子选择电极。溴离子选择电极用于水、土壤、植物组织、生物体内液和有机化合物等中 Br^- 的测定。碘离子选择电极的应用与上基本相同,且还能在卤素混合物中单独测得碘离子。

2.5 氯、溴、碘的生物活性^[94-96]

从生物地球化学的范畴来看,氯、溴、碘及其卤化物的存在可见表 18.59 所述。由于它们的广泛存在与生命体的活动有着极其重要的关系,故作一概述。

从整个地球及宇宙中的元素组成来看,氯远比溴和碘大得多;就人体的元素组成,氯占 0.15%,碘仅占 0.00004%,溴则更少。

氯、溴、碘的生物化学和地球化学的主要特性是与卤阴离子和有机卤化物相关联,氯和碘是众所周知的生化作用的主要组分,而溴尚没有明确被证实具有这样的作用,尽管在所有动物的组织(除甲状腺)中溴的含量比碘高 50—100 倍。

卤素以卤阴离子形式存在于粮食、食盐和水等之中,经过吸收而进入体内。通常卤阴离子扩散在软组织和血液中,经肾功能作用进入尿中而排出(氯化物是尿的主要成分),阴离子还通过哺乳动物的头发和指甲而排泄,它们是由血液供给的,其中阴离子的浓度很高。

氯离子在体内的独特作用,是其浓度受活性迁移而调节,在血浆中有大量的阴离子,已知在脊椎动物中,在胃的内壁的分泌细胞可以隐蔽几近 $0.17\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸,它可以帮助消化食物。分泌细胞还能将碳酸氢根离子和氯离子分别运载入血液和胃中;氯离子经血液进入胃中以保持其酸度。同时也发现在血浆和红细胞里氯阴离子的分布是相似的。在血浆和红细胞之间的 Cl^- 离子和 HCO_3^- 离子的迁移对于稳定血液的 pH 具有很重要的作用。同样地在细胞外液体中 Cl^- 和 HCO_3^- 离子浓度的改变通常伴随着 Na^+ 和 K^+ 离子浓度的改变,这种扩散行为是通过细胞膜进行的;是氯化物在新陈代谢过程的一个重要作用。当然这也与 HCO_3^- 及

表 18.59 氯、溴、碘的生物地球化学

存在	Cl	Br	I
火成岩 (ppm)	130	2.5	0.5
页岩 (ppm)	180	4	2.2
砂岩 (ppm)	10	1	1.7
石灰岩 (ppm)	150	6.2	1.2
淡水 (ppm)	7.8	0.2	0.002
海水 (ppm)	19,000	65	0.06
空气 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.2	—	—
土壤 (ppm)	100	5	5
海生植物 (ppm)	在近海的碱性土壤和盐沙漠中含量 更高 4700	富集在土壤的有机物中 740	被腐植土所吸收 30—1500 聚积在棕褐色藻类中

陆地植物 (ppm)	2000	15	0.42
	在近海和沙漠的植物中含氯更高	在一些葫芦科和藜科植物中含氯更高	聚积于 Feijoa Sellowiana
海生动物 (ppm)	5 000—90 000	60—1000	1—150
	腔肠动物中最高; 石灰质组织中最低	聚积在许多海绵的硬蛋白及一些珊瑚和软体动物中	聚积在一些海绵和珊瑚及海鞘的腺中
陆生动物 (ppm)	2800	6	0.43
	哺乳动物的毛发和皮肤中最多		哺乳动物的毛发及甲状腺中
哺乳动物的血液 (ppm)	2900	4.6	0.063
血浆 (ppm)	3950	3.9	0.077
红细胞 (ppm)	1890	(5.6)	(0.044)
原子/红细胞	2.5×10^6	3.3×10^4	16,000
机体	主要存在于被子植物和哺乳动物中	从海生有机体中已发现一些溴代氨基酸; 在哺乳动物尚未得到证实。	主要是红藻、绿藻及哺乳动物

Na^+ 离子的新陈代谢紧密相关。

在细胞中几乎所有的基本元素均认为具有一种或多种催化作用,最显著的是氯离子可活化 α -淀粉酶,此外关于氯离子作为生化催化剂的了解甚少。

自然界也发现有机氯化物,它们大多数是霉菌的起源,例如从灰黄霉衍生的灰黄霉素就是一种有用的抗菌素。

对于 ^{81}Br 的研究表明,溴在哺乳动物体的组织中仅能短时期的保留,多数集中在尿中。氯离子和溴离子在体内组织中有一定程度的相互交换作用,所以供给溴化物会取代体内的氯化物,反之亦然。溴化物对脑脊髓起着一种有效的镇静作用,自 1835 年起就作为一种缓和的镇静药剂用于治疗上,特别是用在神经性紊乱的病症。但过量的溴化物却能产生毒性,即溴中毒,症状为一般皮炎,反而使精神和情绪发生紊乱。

哺乳类动物从食物中摄取碘是很重要的,因为缺乏碘便可引起甲状腺肿大。为了消除缺乏碘的影响,通常是在食盐和天然食品中添加适量的碘化钾,然而过量的碘却会引起碘中毒,其症状为头疼、粘膜炎和皮炎。

碘在体内以碘离子和有机碘化物形式存在。在甲状腺中有碘代酪氨酸、甲状腺素和碘代甲状腺素及其它碘化合物存在。

下面是关于氯、溴、碘及其卤化物的毒性。

所有的卤素的蒸气由于它们的氧化作用都产生相似的生理作用,例如它们的蒸气能刺激整个呼吸道、粘膜和眼睛,现将它们引起呼吸道刺激和生命安全的最低浓度列表 18.60 中。

暴露的高浓度蒸气可导致呼吸系统炎症和充血及肺水肿,有时甚至死亡。由于它们具有较大的挥发性,其中氯、溴比碘更危险。对于碘中毒很少有记载,但也不可忽视,其蒸气仍具有催泪的作用,也能够引起肺水肿、鼻炎、慢性咽炎和慢性口腔炎。

液氯具强烈的刺激性,长时接触可使皮肤灼伤、眼睛受刺激。同样液溴亦能使皮肤及其它器官组织产生刺激或坏死,灼伤不仅疼痛且难愈合。固体碘与皮肤短时间接触产生“碘迹”,接触

表 18.60 卤素蒸气的暴露极限

	体积浓度 (ppm)		
	氯	溴	碘
最大的允许浓度			
持久暴露(几个小时)	0.35—1.0	0.1—1	0.1
短时暴露 ($\frac{1}{2}$ —1h)	4	4	0.3
能嗅出的最低量	3.5	~3.5	
立即引起咽喉刺激的最低量	10—15	15	
危及生命 ($\frac{1}{2}$ —1h)	40—60	40—60	
迅速致死 ($<\frac{1}{2}$ h)	1000	1000	

时间长亦将引起灼伤或过敏性的皮炎。

因此,氯、溴、碘在操作过程要采取严格的安全措施:避免卤素与皮肤、眼睛及衣物接触,在氯、溴的操作中应使用防护眼镜、手套和防护面罩;保持良好通风防止吸入蒸气。

虽然自由卤素有一定的毒性,但也有特殊的功能,即为灭菌提供了一个很重要的方法。例如在处理饮水时,用少量的氯是很有效的方法,应用较高浓度的卤素可以控制生产车间排放液中的细菌。同样稀的溴水溶液也具有可观的杀菌作用。相对比较,一般认为它对于细菌孢子的活性居于氯、碘之间,但有报道说对于酵母及某些藻类其毒性高于氯。由于碘对于各种生命体的特殊作用,碘溶液显示出抑菌的和杀菌的作用,因此很久以来就被应用到许多方面,例如在处理伤口时作为防腐剂(尽管现已有许多高活性的防腐剂,而人们还是采用碘消毒)以及外科手术的局部消毒剂。

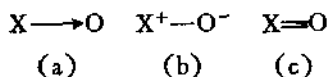
氢卤酸的浓溶液的主要危害是引起化学灼伤或接触皮肤引起皮炎。气态的氯化氢是一种腐蚀剂,它在空气中产生“雾气”,它是包含着极细小的浓盐酸的微滴,具有刺激粘膜和皮肤的危害,据报道对于人类,在 0.005—0.01% 的浓度范围内最多停留 60 分钟;在浓度为 0.13—0.2%,只要持续停留几分钟,便可致死。对于正常

工作条件下空气中最大允许量为 5ppm, 有少数资料提到溴化氢和碘化氢处于气态和液体酸的情况下, 生理作用均类似于氯化氢。

2.6 氯、溴、碘的氧化物和含氧酸及其盐

2.6.1 卤-氧键

早期由于卤原子的电子八隅体学说, 故在 ClO_4^- 这类物种中卤-氧键合的原理被局限于 (a) “配价”或 (b) “半离子”电子对键。后来才舍弃卤素八隅体, 提出了卤素和氧原子间的 (c) 双键概念。



从上述三种键型可考虑有关卤-氧分子的模式。虽有较为完善的价键理论的应用, 仍然就卤-氧分子中的键合提出了两个主要的、互相关联的问题。

(1) 在键合时包括了卤素原子的哪些轨道? 特别是为了恰当地解释已观察到的分子特性, 是否必须要求有卤原子的 nd 轨道 (对于碘, 甚至是 $4f$ 轨道) 参与成键?

(2) 在这些化合物中 π 成键占有多大成分? 其性质属 $p_\pi-p_\pi$ 还是 $d_\pi-p_\pi$?

由于该问题对后续讨论的重要性, 所以一开始就考虑到成键中可能包括有 nd 轨道。有关实验和计算结果留在后面讨论。

有一点应该意识到, 所有这类的讨论, 实际上只要论及多电子体系中的 s, p 和 d 电子间的区别, 也就是可考虑用单电子处理原子和分子轨道。从这个意义上讲, 由于目前所用理论模型均有不同程度的近似处理, 因而, 使成键的许多问题本身就带有局限性。

(a) nd 轨道

对于典型元素分子基态中的 d 轨道, 价电子层规则早已被采用和引起广泛注意。尽管 nd 波函数无疑是具有适于成键的对称性, 而关于其与配体轨道重叠能力上是有争议的。自由原子的 nd 轨

道明显是其大小和能量的外函数。关于对第三周期元素(Si, P, S, Cl), 经过计算得出: 那些处于高价态的、或是与高电负性配体相结合的原子, 其 nd 轨道可以被稳定和收缩, 表明它们有效地参与成键。在理论上, 这种作用应该可以说明 nd 轨道参与了 σ 和 π 相互作用。本节主要讨论卤氧分子。

nd 轨道对 σ 键的贡献可能并不重要。由八隅体扩展的价键概念, 即借助于在 σ 键骨架中一个或多个 nd 轨道的充分杂化作用(配位数 > 4 的已有解释, 如五配位是 sp^3d 杂化, 六配位是 sp^3d^2 杂化), 这种概念在认识到配体数与成键轨道数之间并无因果关系^[97]之前大都放弃了。分子轨道处理高价态问题是以 Rundle 的三中心四电子键为例^[98], 开始就忽略 nd 轨道, 认为在能量上它对于价电子层的 s 和 p 波函数是次要的; 在较复杂的计算中, 把 nd 轨道和 π 相互作用的贡献包括进去意义也不大^[99-101]。

一种较好的推测是关于氧的 d_x-p_x 键附加到分子骨架的 σ 键上。氧和电负性较小的卤原子(Cl, Br, I) 之间的这种 σ 键总是包含着一些电荷分离 $X^{\delta+} - O^{\delta-}$, 具有卤-氧键(b)的形式。从一个已充满的氧 $2p_x$ 轨道到一个空的具有合适对称性的卤素 nd 轨道的电子的给予作用(见图 18.33)

显示出中和电荷分离和增加键的强度的效果。这种相互作用的强度可认为与连接在卤素和氧原子上的其它基团, 以及卤素的氧化态和配位数有关。自然 nd 轨道能有效参与 d_x-p_x 相互作用的数目还会受到分子几何构型的限制^[102]。在四面体

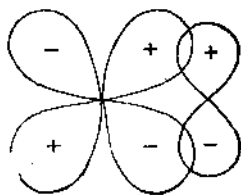


图 18.33 d_x-p_x 重叠

XO_4^- ($X = \text{Cl, Br, I}$) 阴离子中, 所有 nd 波函数的对称性要求它与垂直于 $X-O$ 键轴取向的二个填充的 $2p_x$ 轨道成键。经 Cruickshank^[103] 研究证明, 这恰好是 E 对称的 ($d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2}) 两个 d 轨道与氧的轨道有较好的重叠形成两个强键合的、相对于 $X-O$ 键具有局部 π 对称性的分子轨道, 而 T_2 分子轨道则被认

表 18.61 卤-氧分子的键长和键力常数

		Cl		Br		I	
		r (Cl—O) (pm)	f_r (0.1μN· nm ⁻¹)	r (Br—O) (pm)	f_r (0.1μN· nm ⁻¹)	r (I—O) (pm)	f_r (0.1μN· nm ⁻¹)
计算的单键	“正常”	169		182		199	
X ₂ O		170	2.9		2.4		
XO ⁻		330		300			
XO		157	6.4	172	4.0	187	3.9
XO ₂ ⁻		157	4.3		4.2		
XO ₂		147	7.2				
O ₂ XOXO ₂	端式					179	
	桥式					193	
XO ₂ ⁺			9.0				
XO ₂ ⁻		146--148	5.9	164--168	5.3	182	5.5
O ₂ XOXO ₂	端式	141	9.3				
	桥式	171	3.2				
XO ₂ ⁻		142--147	8.2	161	6.05	178	5.9
O ₂ XO ₂ XO ₂ ⁻	端式					177	5.3
	桥式					201	3.0
HOX		170	3.9		3.6		
HOXO ₂	端式					180	
	桥式					190	
HOXO ₂	端式	141	9.20				
	桥式	164	3.85				
(HO) ₂ XO	端式					178	5.4
	桥式					189	3.0
FXO ₂		140	9.4				
NXO ₂ ⁺		150					

为属于弱的 π 键合。一个与此密切相关的概念，用价键的术语表示为 duodecet 规则：即第三周期元素的价电子层倾向于由 12 个电子所占有。

(b) 有关的实验结果

由实验可测量的参量中，最直接影响分子键强度的是键长、价力常数和键能(包括离解能和键能两项)。许多卤-氧分子的原子

间的距离和力常数均已测定，在表 18.61 中已列了某些仅包括卤原子和氧原子这类分子及其它分子两种参量。关于键的离解能的研究较少，已列入表 18.62 内；而氯化物的键能项列于表 18.65 中。键的性质明显与卤素氧化态和配位数有关。

在卤素(I)氧化物中的键，可以用卤原子和氧原子之间常规的电子对键予以有效的描述。不象氧氟化物，其中氧-氟键是被极化为 $O^{\delta+}-F^{\delta-}$ ，而氧与较重卤素之间的单键被极化为 $X^{\delta+}-O^{\delta-}$ ，这种差别表现在次氟酸盐和次氯酸盐的不同化学性质。已计算出三种 $O-Cl(I)$ 键长 (Cl_2O , 170pm; $HOCl$, 169pm; CH_3OCl , 167pm) 均与 Schomaker 和 Stevenson 计算得到的“正常”单键键长 (169pm) 相近，然而 $Cl-O$ 单键的价力常数不尽相同，该值从 3.9 ($\times 0.1 \mu N \cdot nm^{-1}$) ($HOCl$) 到 2.6 ($\times 0.1 \mu N \cdot nm^{-1}$) ($ClOSO_2F$)。用光电子能谱研究 Cl_2O 和 LCAO-SCF 从头计算说明有少量 ($\leq 1\%$) d 轨道参与形成 Cl_2O 的分子轨道。

与“正常”单键键长相比较，许多卤-氧键的缩短以及伴随着的价力常数的增大，一般是由于形成多重键。键长的缩短与卤素的配位数无关。而几乎完全受与端氧原子相连的键的约束；故在 Cl_2O_7 中尽管其终端 $Cl-O$ 键长很短，但桥式 $Cl-O$ 的键长比在 Cl_2O 中的要长些(此规则对在无水高氯酸中 $Cl-OH$ 键距(164pm)例外)。键长和力常数的变化可以表征 $Cl-O$ 键的强度，如自 ClO^- 到 ClO_4^- 可从相关的键的离解热焓(表 18.62) 或氯化物的键能项(表 18.65) 反映出来。虽然大多数数据是来自氯氧分子的，但也有研究指出，当卤素氧化态升高时，溴-氧和碘-氧的距离有类似的缩短。只是相应的伸缩力常数增大趋势较之氯-氧键的要小些。

除了原子间距离和伸缩力常数之外，还可利用光谱法证明 nd 轨道参与成键和形成多重键，从而澄清了一些含糊的观点：

① 由第三周期元素 (P, S 和 Cl) 的含氧阴离子的 X 射线荧光光谱显示的特性，直接证明了 $3d_x-2p_x$ 键，关于氯氧阴离子中 $3d$ 轨道的占据能力，可认为是按 $ClO^- < ClO_2^- < ClO_3^- < ClO_4^-$ 的

表 18.62 卤氧化合物的键离解热焓

分子	过 程	ΔH°_{298K} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	方法
Cl_2O	$\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO} + \text{Cl}$	146.4	计算
HOCl	$\text{HOCl} \rightarrow \text{HO} + \text{Cl}$	135.1 ± 8.4	质谱
OCl^-	$\text{OCl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}$	251.0 ± 41.8	计算
ClO	$\text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}$	268.98	计算
ClO^+	$\text{ClO}^+ \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{O}$	464.0 ± 20.9	计算
ClOO	$\text{ClOO} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	34 ± 8	估计
OClO	$\text{OClO} \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$	245.6	计算
ClO_2	$\text{ClO}_2 \rightarrow \text{OClO} + \text{O}$	199.2	计算
Cl_2O_2	$\text{O}_2\text{ClOClO}_2 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{ClO}_2$	126 ± 17	质谱
HOClO_2	$\text{HOClO}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{ClO}_2$	199.2	计算
FCIO_2	$\text{FCIO}_2 \rightarrow \text{FCIO}_2 + \text{O}$	238.5	质谱
HOBr	$\text{HOBr} \rightarrow \text{HO} + \text{Br}$	234 ± 42	计算
BrO	$\text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{O}$	235.3	计算
OBrO	$\text{OBrO} \rightarrow \text{BrO} + \text{O}$	≥ 293	估计
HOI	$\text{HOI} \rightarrow \text{HO} + \text{I}$	234 ± 42	计算
IO	$\text{IO} \rightarrow \text{I} + \text{O}$	180.96	计算

顺序增大。X 射线光谱也证明 ClO_2^- 和 ClO_2^+ 中的 Cl 原子即使是由于 π 给予或 σ 极化(作用)有电荷中和作用, 仍有高正电荷。

② 根据卤氧阴离子的全对称振动基频的 Raman 强度, 推导出键的极化度, 表明在 ClO_2^- 和 ClO_2^+ 中有 $nd_{\pi}-2p_{\pi}$ 键, 而在溴和碘体系中则没有。

③ 由于卤素核四极质谱数据分析中要用明显的近似处理, nd 轨道是否参与是不肯定的。 ^{129}I Mössbauer 谱关于 nd 轨道参与成键亦有类似的情况。

(c) 有关计算的结果

对于氯氧化合物而言, 卤素中间和较高氧化态的含氧衍生物中形成 π 键是肯定的, 至少关于氯氧化合物的已由各种复杂的分子轨道计算的结果所证实。Wagner 用 LCAO-MO 方法得到许多物种的 π 键级和原子电荷 (列入表 18.63), 表明 π 键级增加的顺序为 $\text{ClO}^- < \text{Cl}_2\text{O} < \text{ClO}_2^- < \text{ClO} < \text{ClO}_2^+ < \text{ClO}_2 < \text{ClO}_2^+$ 。

表 18.63 氯氧分子 LCAO-MO 计算结果

分子	原子的电荷		π 键级	% $3d_{\pi}$ 特性
	Q_{Cl}	Q_O		
ClO^-	0	-1.00	0	—
Cl_2O	0	0	0	—
ClO_2^-	+0.429	-0.715	0.132	100
ClO	+0.509	-0.509	0.500	0
ClO_2	+0.293	-0.431	0.608	100
ClO_3	+0.769	-0.385	0.737	52
ClO_2^+	+0.437	-0.359	0.908	100

预测阴离子 ClO_2^- , ClO_2 和 ClO_2^+ 无 p_{π} 特性, 氯的 $3p$ 在 σ 键轨道中设想是预先空着的, 而在惰性电子对轨道中, 倾向于在中心原子周围呈四面体排列, ClO_2 有强的 $d_{\pi}-p_{\pi}$ 和 $p_{\pi}-p_{\pi}$ 相互作用, 这与短的原子间距离和较大的力常数是一致的。Wagner 指出 ClO 中仅有 $p_{\pi}-p_{\pi}$ 的相互作用, 但详细的从头计算认为该分子中存在有 $d_{\pi}-p_{\pi}$ 键不是无意义的。

(d) 键级

Pauling^[1,m)] 给出下列离子的键级: Cl_2 , 1.37; ClO_2^- , 1.64; ClO_2 , 2.10。有些研究尝试将卤-氧键的键长 r 和力常数 f_r 与它们的键级 n 联系起来, 如 Robinson^[104] 提出一个经验关系式:

$$\lg f_r(Cl-O) = -a \lg r(Cl-O) + b \quad (2.4)$$

并导出以下方程式

$$n(Cl-O) = c f_r(Cl-O) + d \quad (2.5)$$

根据假定的 ClO_2 和 ClO_2F 的键级分别为 1.5 和 1.67, 以及计算得的“正常”单键力常数 $f_r = 3.3(\times 0.1 \mu N \cdot nm^{-1})$, Robinson 估算得出的常数为 a , 6.45; b , 2.0; c , 0.102 和 d , 0.66。Wagner 用 LCAO-MO 方法计算键级也得到 (2.5) 式, 但其所用的力常数与 Robinson 的不同。

总之, 在卤-氧化合物中, 单纯以键长和力常数推断生成了 π 键是无说服力的, 因这只是建立在“正常”单键的概念上的; 而经光

谱 (X 射线, Raman 等)测定证实, 在 Cl—O 体系有 $d_{\pi}-p_{\pi}$ 键, 只是在溴-氧或碘-氧分子中 π 相互作用还没有直接得到物理学上的证据。观测到 I—O, Br—O 和 (至少部分) Cl—O 键的键长和力常数的变化是随卤素的氧化态和配位数、总的离子电荷以及氧的配位作用而变化。特别是卤原子的半径对于原子所带的电荷和配位数是非常敏感的。

根据实验得到的键级用以比较卤-氧键是很有用的。尽管采用简单的物理参量表示键级也可较好地达到上述目的。一般说来, 分子中电荷分布的一些计算往往与实验值很不一致(见表 18.64), 但由 MO 计算得到的键级都比较可靠。

表 18.64 在卤氧阴离子中原子电荷计算和实验结果

ClO_2^-		ClO_3^-		ClO_4^-		方 法
Q_{Cl}	Q_{O}	Q_{Cl}	Q_{O}	Q_{Cl}	Q_{O}	
+0.35		+0.34		+0.34	-0.33	估算
+0.43	-0.72	+0.29	-0.43	+0.44	-0.36	LCAO-MO 计算
				+0.64 ^a	-0.41 ^a	Hückel 法
				+0.57 ^b	-0.39 ^b	MO 计算
				+2.02 ^c	-0.76 ^c	
+0.36		+1.02		+2.10	-0.78	LCAO-MO 计算
			-0.26	+0.65	-0.41	红外强度
		+1.00		+1.00	-0.50	Raman 强度
		+1.72		+2.27	-0.82	X 射线光谱

a. 包括氯的 3d 轨道。

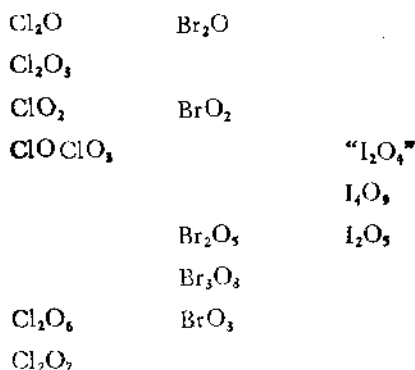
b. 包括氯的 4s 轨道。

c. 忽略氯的 3d 轨道。

本节所讨论的卤-氧分子用到表达式 (a), (b) 和 (c), 因为它们可以简化对氧化还原及其它反应的描述, 但并不意味着每种表达式或其中任何一种都是正确的。

2.6.2 氯、溴、碘的氧化物

已经制得且进行过充分研究的卤素的氧化物有:



此外还有未经证实的 I_2O_7 和 ClO_4 ，至于 BrOClO_3 和 $\text{I}(\text{ClO}_4)_2$ ，在形式上是混合氧化物。

在室温下，氯的氧化物是气体或挥发性液体，虽然它们易爆炸，但还是有人在这方面作了许多研究。二氧化氯在工业上用作氧化剂，与之相比，溴的氧化物很不稳定，在 -40°C 以上就分解。碘的氧化物是固体，加热时分解为碘和氧。

(1) 氯的氧化物

在通常情况下，氯与氧不能直接化合。二氧化氯早在 19 世纪就已由硫酸与氯酸钾作用而制得。1834 年曾报道用氧化汞直接氧化氯气生成一氧化二氯 (Cl_2O)。1843 年曾用二氧化氯 (ClO_2) 经光解得到红色油状物，推测是三氧化氯，但经分析鉴定其组成为 Cl_4O_7 。1900 年将高氯酸脱水离析出七氧化二氯 (Cl_2O_7)。另外两个氧化物 Cl_2O_3 (1967 年) 和 ClOClO_3 (1970 年) 是后来才开始研究的。所有这些氯的氧化物，尤其是 Cl_2O 易爆炸，它们都是强氧化剂，不稳定，因此制备时要特别注意，在制备前必须预先参考有关文献资料及实验室安全手册，有关氯的氧化物物理性质和热力学数据列于表 18.65。

(a) 一氧化二氯 (Cl_2O)

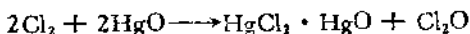
(i) 制备

① 氧化汞法

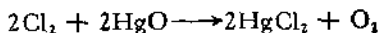
在新沉淀经干燥后的黄色氧化汞中，通入氯气可制得 Cl_2O 。

表 12.65 氯的氧化物的物理性质及热化学数据

	Cl_2O	ClO_2	ClOClO_2	Cl_2O_7	Cl_2O_7
物理性质					
颜色(固体)	棕色	红色	浅黄色	黄色 (-180°C)	无色
(液体)	红棕色	红色	浅黄色	暗红色	无色
(气体)	黄绿色	黄绿色	浅黄色	红棕色	无色
熔点($^\circ\text{C}$)	-120.6	-59	-177 ± 2	3.5	-91.5
沸点($^\circ\text{C}$)	2.0	9.7	44.5	203	81
ΔH 蒸气, 在沸点 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	25.94	26.23	30.0	39.8	34.69
气态热力学性质					
ΔH_f° , 0K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	82.47	104.97			
ΔH_f° , 298K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	80.3	102.5	约 180	155	272
ΔG_f° , 298K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	97.9	120.5			
S° , 298K ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	266.10	256.73	327.25		
C_p° , 298K ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	45.40	41.97	86.02		
热化学性质					
键能项 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	205	259		239.3	
离解能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1063	1071		1130	>1255
电子亲合势 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)		331		382.4	

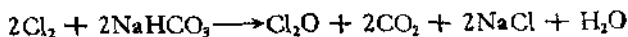
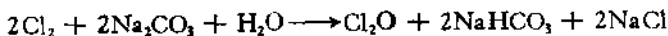


此法产率高, 主要副反应为



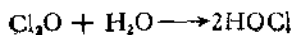
② 碳酸钠法

在工业上常采用此法制备 Cl_2O , 根据氯气水解生成盐酸的可逆平衡反应, 在溶液中加入碳酸钠, 即可得到 Cl_2O 。



③ 由次氯酸为原料

Cl_2O 本身是酸酐, 易溶于水, 且部分转变为次氯酸



浓的次氯酸溶液中含有大量的 Cl_2O ，蒸发该溶液便可制得一氧化二氯。又因为 Cl_2O 在四氯化碳中的溶解度比在水中大，故可用液-液萃取法，从次氯酸溶液中用 CCl_4 将 Cl_2O 萃取出来。

一氧化二氯在工业上常用作生产次氯酸或次氯酸盐的原料。

(ii) 结构

一氧化二氯在室温下为微绿色的气体，当加热时极易爆炸分解为 Cl_2 和 O_2 。而 Cl_2 溶于水生成 HOCl 溶液，在形式上 Cl_2O 是 HOCl 的酸酐，它是非线性分子，其几何结构为 $\text{O} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{matrix}$ ，偶极矩为 $(0.78 \pm 0.08) \times 10^{-30} \text{ e.s.u.}$ 。 Cl_2O 在 CCl_4 稀溶液中的介电常数 (D) 和摩尔极化率 (P) 列入表 18.66 中。

表 18.66 一氧化二氯在四氯化碳溶液中的介电常数 (D) 和摩尔极化率 (P)

D $t(^{\circ}\text{C})$	摩尔分数					P (cm^3)
	0.00597	0.01197	0.01952	0.02838	0.0390	
-18	2.3160	2.3196	2.3239	2.3294	2.3367	25.42
-8	2.2952	2.2988	2.3025	2.3078	2.3146	24.56
3	2.2728	2.2761	2.2796	2.2843	2.2904	24.16
14	2.2505	2.2535	2.2568	2.2609	2.2662	23.72
24	2.2305	2.2330	2.2360	2.2399	2.2441	23.14

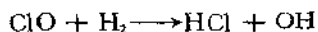
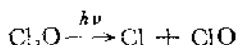
根据电子衍射和微波谱研究，测得 $\text{Cl}-\text{O}$ 的键长为 170 pm，与正常单键是相一致的，键角为 110.9° ， $d(\text{Cl}-\text{Cl}) = 279 \text{ pm}$ 。从键长、力常数 (f) 均证明在 Cl_2O 中的 $\text{Cl}-\text{O}$ 键是属于共价单键。

(iii) 与无机物的反应

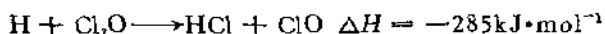
① 氢原子

当 Cl_2O 与 H_2 混合时不发生反应，但接近火焰即引起强烈

爆炸产生氢氯酸,这里氢的作用主要是加速 Cl_2O 的光解,其反应机理概述如下:



由此可见,上述反应是较复杂的,若H过量, HCl 是主要产物,而 Cl_2 和 O_2 是副产物,若 Cl_2O 过量、或等摩尔混合则形成 HOCl , 因此这一反应过程实际上可认为存在如下两个反应

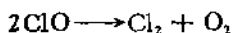
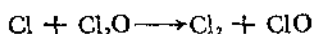
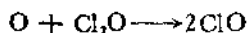


和 $\text{H} + \text{Cl}_2\text{O} \longrightarrow \text{HOCl} + \text{Cl} \quad \Delta H = -264 \pm 13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间的竞争。

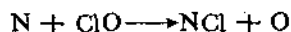
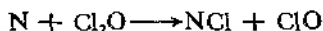
② 其它原子

Cl_2O 与氧原子、氮原子和碱金属的反应, 最重要的是会产生 ClO 基。

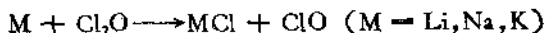
在室温下, Cl_2O 与O原子反应可表示如下:



在同样情况下,当 Cl_2O 与N原子反应时,每摩尔氮原子可使 $0.93 \pm 0.1 \text{ mol}$ 的 Cl_2O 分解,经观测有 ClO 基存在:



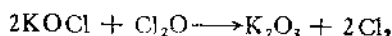
Cl_2O 与碱金属原子反应生成金属氯化物。



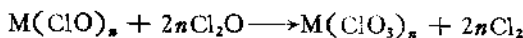
③ 碱金属和碱金属氢氧化物

Cl_2O 与碱金属和碱土金属氢氧化物反应生成次氯酸盐。锂、钙、钡和锶的次氯酸盐较稳定,而钾盐不稳定,可为过量的 Cl_2O 氧

化成过氧化物



在一般情况下, 次氯酸盐与 Cl_2O 反应生成氯酸盐的速率按以下顺序降低: $\text{Na} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Li} > \text{Ca}$.



Cl_2O 与其它无机物的反应可参看图 18.34.

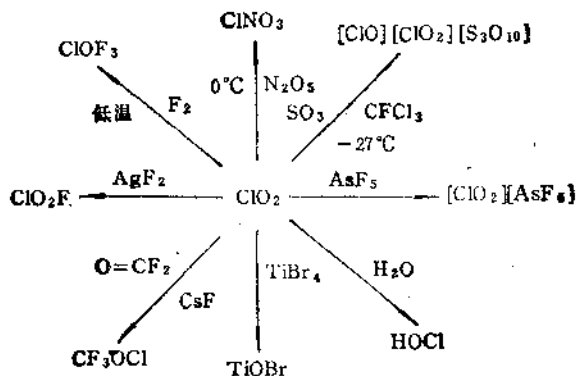


图 18.34 一氧化二氯的反应

Cl_2O 还可以使有机物氯化



关于 Cl_2O 与其它不饱和化合物的反应, 列于表 18.67.

表 18.67 Cl_2O 与不饱和化合物的反应

反应物	试 剂	产 物
$\text{Cl}_3\text{C} = \text{CHCl}$	$\text{Cl}_2\text{O}(\text{CCl}_4)$	$\text{Cl}_3\text{CCHCl}_2 + \text{Cl}_3\text{CCHO} + [\text{Cl}_3\text{CCHCl}]_2\text{O}$
$\text{Cl}_3\text{C} = \text{CCl}_2$	$\text{Cl}_2\text{O}(\text{CCl}_4)$	$\text{Cl}_3\text{CCCl}_2 + \text{Cl}_3\text{CCHO}$
$\text{CFC}l = \text{CFC}l$	$\text{Cl}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})$	$(\text{CFC}l\text{H})_2\text{CHF}_2\text{COOH}$
$\text{CF}_2 = \text{CFC}l$	$\text{Cl}_2\text{O} + \text{Cl}_2(\text{CCl}_4)$	CFCOF

(iv) 光化学性质

Cl_2O 经光分解为 Cl_2 和 O_2 , ClO_2 为副产物. 并发现 Cl_2O

的光分解速率与氯的分压无关，而是与所吸收的总光能成正比。

(v) 其他

Cl_2O 在合成化学方面的应用，主要是替代较危险的 ClO_2 。它与 N_2O_5 的反应是制备 ClNO_2 最简便的方法^[105]。 ClNO_2 也可以由其它的氮氧化物制得。

Cl_2O 与 NH_3 在液态空气中作用 12h，则有 NH_4Cl 、 N_2 和 H_2O 生成。

Cl_2O 低温氟化可生成 ClOF_3 ，而用 AgF_2 在 70°C 氟化时容易转变为 ClO_2F ，可能是通过 ClO_2 的作用。金属卤化物转变为卤氧化物时很可能借助于金属次氯酸盐中间体；同样的卤化硼可得到无水的硼氧化物。 SO_3 和 AsF_5 均可氧化 Cl_2O 生成离子型配合物^[106]。

对比在 Cl_2O 和 F_2O 中卤—氧键的极化作用，可从它们与 $\text{O}=\text{CF}_2$ 反应 (CsF 为催化剂) 看出， CF_3O^- 进攻带正电荷的氯原子生成 CF_3OCl ，而与 F_2O 作用，最初产物是 CF_3OOF ^[107]。

(b) 三氧化二氯 (Cl_2O_3)

在 -78°C 时， ClO_2 经光分解，除得到氯和氧外，还有两种产物^[108]：橙色的三氧化氯，和暗褐色固体 Cl_2O_3 ，后者虽在 -78°C 稳定，但升温蒸发时发生爆炸。其结构为 $\text{O}-\text{Cl}-\text{Cl}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{matrix}$ ，包含有很弱的 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键，其生成热为 $188\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

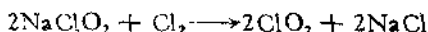
(c) 二氧化氯 (ClO_2)

ClO_2 极易爆炸，使用时要特别当心：①制得后立即使用，②尽量避免光照、震动或加热。在空气中为黄绿色蒸气，浓度 $>10\%$ 时遇热、光照都会引起爆炸，当有机物或其它易氧化的物质与其接触时发生自燃，少量的液体在低于 -50°C 时或在 CCl_4 中避光可以贮存。但禁止大量贮存。

(i) 制备

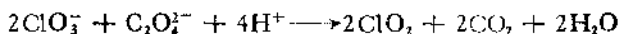
比较安全的制备方法有：

① 亚氯酸钠的氯化



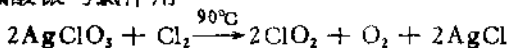
将经干燥空气稀释的氯气，通入填有固体亚氯酸盐的柱内即可制得，此法在工业上已广泛采用。

② 草酸还原氯酸盐



此法的优点是析出的 ClO_2 可为 CO_2 稀释。

③ 氯酸银与氯作用



将 AgClO_3 放在 U 形管内，通入干燥的氯气即可得到 ClO_2 ，产物中含有氯，在低温下将 ClO_2 冷却成固体（m.p. 为 -59°C ），少量氯气虽被凝聚，但可用减压方法除去。

④ 在工业上常用 SO_2 还原氯酸钠以制备 ClO_2 。虽然 ClO_2 也会被亚硫酸还原生成氯化氢或氯，但浓硫酸的存在可使之抑制。

(ii) 结构

ClO_2 分子的价壳层有 19 个电子，其 $^1\text{B}_1$ 基态具有 C_2 对称， $\text{Cl}-\text{O}$ 键长为 147 pm，比计算的单键键长短 22 pm， $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ 键角比 SO_2 的键角 (119.3°) 略小些 (约 2°)。由分子轨道法计算说明氯的 3d 轨道参与成键；短的键长和较大的力常数同样地证明了氯—氧键的强度。

ClO_2 是一个含奇数电子的分子，具稳定的二聚作用；然而该化合物的物理和光谱性质没有证实其在气态、液态或固态存在有聚集作用，这可能是由于未配对电子的离域作用所致。

(iii) 物理和化学性质

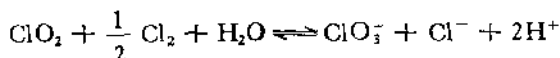
ClO_2 是淡黄色气体，在 11°C 时凝聚成液体， -59°C 时变为固体，在液态和溶液中不聚集成大分子。其密度为 $1.642\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，表面张力为 $3.31 \times 10^{-7}\text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，介电常数为 7.0 (固体 ClO_2)，易溶于水生成 $\text{ClO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水合物，亦溶于 CCl_4 中，在水与 CCl_4 混合体系中分配系数列于表 18.68。

ClO_2 的化学性质非常活泼，能与许多单质或化合物作用，例如与臭氧作用生成 Cl_2O_6 ，与氧作用生成 ClO_3 ，与氟作用生成

表 18.68 ClO_2 在水和四氯化碳中的分配系数

	0℃				25℃		
ClO_2 , 浓度(在水中), ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.0016	0.010	0.060	0.003	0.029	0.057	0.121
分配系数 ($C_{\text{CCl}_4}/C_{\text{H}_2\text{O}}$)	1.17	1.18	1.224	1.27	1.6	1.65	1.69

ClO_2F 在水溶液中与氯作用,可以下式表示:



反应平衡常数 $K = 1.5 \times 10^{-4}$ (25℃). ClO_2 与 Br_2 作用,首先是溴将 ClO_2 氧化为 ClO_2^- ,而后 ClO_2^- 又将 Br^- 氧化为 Br_2 .

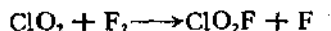
干燥的硫与 ClO_2 作用发生爆炸(即使用空气稀释 ClO_2 也不可避免),将硫磺润湿,当含水量小于 28.5% 时会发生爆炸,只有当含水量为 37.3—48.1% 时,反应才逐渐缓慢地生成 HCl 和 H_2SO_4 .

(iv) 与金属作用

ClO_2 水溶液与钠汞齐作用生成 NaClO_2 , 与锌粉作用生成 $\text{Zn}(\text{ClO}_2)_2$, 但必须除去过量的锌粉,否则生成 ZnCl_2 . 与镍粉在 16℃ 或 25℃ 时作用生成 $\text{Ni}(\text{ClO}_2)_2$. 但液态 ClO_2 与锡粉或镁粉则不发生反应.

(v) 与卤化物作用

ClO_2 的四氯化碳溶液能将三氯化磷氧化生成 POCl_3 , 在 25℃ 时,氟或氟化镁与 ClO_2 作用生成 ClO_2F .



在 C_2F_{12} 液体中(−78℃), 五氟化锑与 ClO_2 作用生成 ClO_2SbF_5 , 在温度为 −10℃ 时,与五氟化砷作用生成 ClO_2AsF_5 .

(vi) 与其它盐类的作用

在温度为 15—35℃ 时,与 NaBO_3 作用生成 NaClO_2 , 与 KCN 作用生成 $(\text{CN})_2$ 和 KClO_2 .

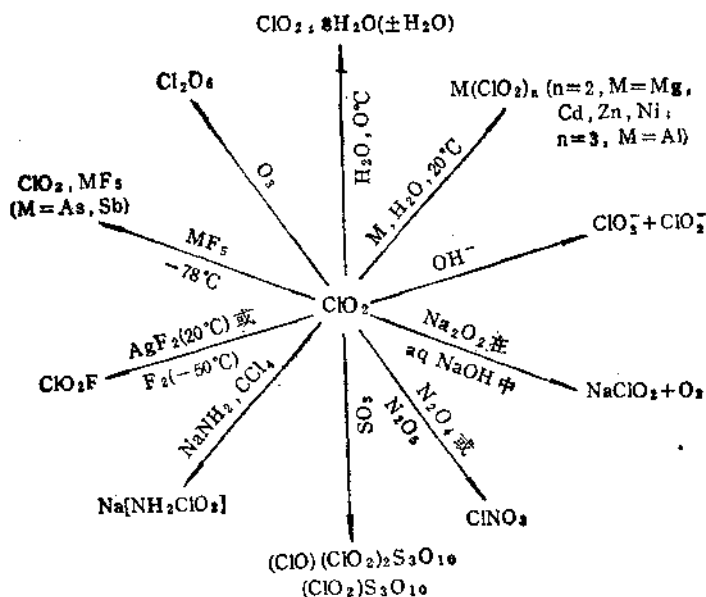


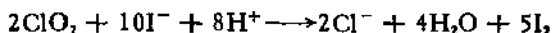
图 18.35 二氧化氯的反应

ClO_2 的主要化学反应可用图 18.35 表示。由图 18.35 可以看出, ClO_2 是一种强氧化剂, 易与许多无机物(如硫、磷的卤化物以及硼氢化钾)反应, 甚至在冷的水溶液中也使金属氧化, 该反应可能包含有电子的直接转移, 这一过程的氧化还原电势已由实验测得, 其值为 $+0.936\text{V}$ (25°C)。

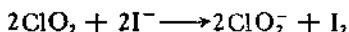


ClO_2 与碘离子作用, 首先生成 ClO_2I^- 中间体^[109], 然后随溶液中 pH 值的大小发生如下反应:

酸性溶液 ($\text{pH} < 7$)

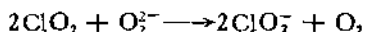


中性溶液 ($\text{pH} = 7$)



在碱性溶液中, 当有适当还原剂存在下, 由 ClO_2 水解歧化作用,

可制备亚氯酸盐,最常用的还原剂是碱金属过氧化物。

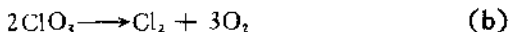
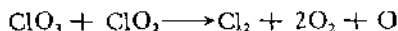
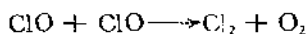
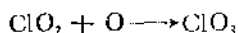
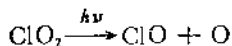


(vii) 光化学与热分解作用

ClO_2 水溶液经光照射,存在如下反应



若在室温下,用紫外光照射, ClO_2 光解的主要产物有 ClOO 基。在室温下,经短时间激发后,干燥的 ClO_2 气体光解生成 Cl_2 , O_2 和少量 ClO_3 , 如

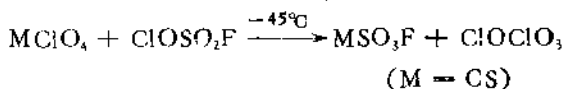


因 (b) 反应需要较高的活化能,故在低温下,则以反应 (a) 为主,生成较多的 Cl_2O_6 。

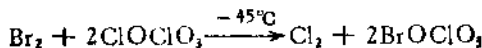
在温度约 45°C 时, ClO_2 发生爆炸生成 Cl_2 和 O_2 , 这种热分解作用,可借助一氧化碳降低其分解速度。当温度在 $35-45^\circ\text{C}$ 之间, ClO_2 的分解速度与其分压的平方根成正比。

(d) 高氯酸氯 (ClOClO_3)

高氯酸氯是一种不常见的氯氧化物,可根据以下反应制备^[10]



其热力学和动力学性质表明,它比 ClO_2 还不稳定,在室温下分解为 Cl_2 , O_2 和 Cl_2O_6 。在该化合物中带正电性的氯原子,可以定量地为溴取代生成 BrOClO_3 ,



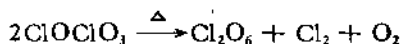
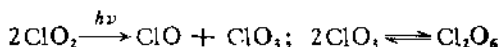
(e) 六氧化二氯 (Cl_2O_6)

(i) 制备

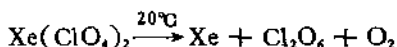
ClO_2 与臭氧作用是制备 Cl_2O_6 的最好方法。



也可以由氯和臭氧经光照作用而制得,或由光解 ClO_2 而生成,还可以用高氯酸氯直接分解制取。

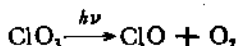


纯的六氧化二氯可用高氯酸氙热分解制得^[11]。



(ii) 结构

Cl_2O_6 在气相很可能是以角锥形的 ClO_3 分子形式存在。电子自旋共振谱参数表明:氧原子上单电子的离域作用是按等电子体 PO_3^- , SO_3^- , ClO_3^- 的顺序增大的;还伴随着键角的增大: $\text{PO}_3^- (110^\circ)$; $\text{SO}_3^- (111^\circ)$; $\text{ClO}_3^- (112^\circ)$ ^[12]。离析的 ClO_3 分子经光解容易生成 ClO 和氧:

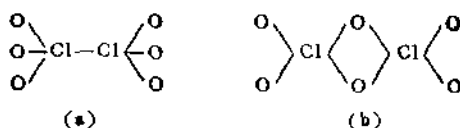


在 CCl_4 溶剂中,用凝固点下降测得该化合物的分子量是与二聚体的形式 Cl_2O_6 相符合的。 Cl_2O_6 溶液经 γ 辐射分解冷却至 -196°C 则产生 ClO_3 。

在液相和固相中,此氧化物仅以二聚体 Cl_2O_6 形式存在,虽然高熔点和高沸点表明可能有多聚物的成分。早期对液相顺磁化率的测量,认为有以下平衡存在:



而后来从电子自旋共振谱的研究,又认为在凝聚相没有 ClO_3 的存在。虽然对于二聚体尚无确切的结构数据,但有两种可能的结构模式是值得注意的。



结构 (a) 引人注目的是由于 ClO_3 的角锥形为满足单电子配对而稍有重排; 尽管桥式二聚体 (b) 接近于离子式 $\text{ClO}_2^+ \text{ClO}_4^-$, 但振动光谱 (87K) 判断其仍为 Cl_2O_6 。^[14]

(iii) 化学性质

在低温下, Cl_2O_6 溶于浓硫酸或无水磷酸呈凝聚态。用紫外光照射即生成 ClO^- , 若用 γ 射线照射则生成 ClO_2^- 。

在 20—40℃ 时, Cl_2O_6 与氟作用生成 ClO_2F , Cl_2O_7 , O_2 和少量 Cl_2 。与无水 HF 作用生成 ClO_2F 和 HClO_4 。在 CCl_4 溶剂中与 NOCl 作用生成 NOClO_4 , ClO_2 和 Cl_2 。当温度下降至 -20℃ 时, 则生成 NO_2ClO_4 , ClO_2 和 Cl_2 。在 6℃ 时与 CrO_3 作用生成 $\text{CrO}_2(\text{ClO}_4)_2$, ClO_2 和 O_2 , 但反应速度较慢, 至少需 12h 才能完成, 若与 CrO_2Cl_2 作用则生成 $(\text{CrO}_2)(\text{ClO}_4)_2$, ClO_2 和 O_2 。与 VOCl_3 作用发生爆炸, 但在 CCl_4 溶液中, 反应比较安全, 产物为 $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2$; 此化合物亦可由 Cl_2O_6 与 V_2O_5 在液态空气中制得。 Cl_2O_6 水解生成氯酸与高氯酸:



Cl_2O_6 亦可用来制备金属高氯酸盐。

有关 Cl_2O_6 与无机物反应见图 18.36。

(f) 七氧化二氯 (Cl_2O_7)

(i) 制备

在 -10℃ 时, 用磷酸对高氯酸小心脱水得一油状液体, 然后在 -35℃ 和低压 (133.322Pa) 下蒸馏制得, 亦可由氯与臭氧用蓝色光照射制取。

(ii) 结构和反应

Cl_2O_7 分子具有 C_2 对称性 (见表 18.69) 的 $\text{O}_3\text{Cl}-\text{O}-\text{ClO}_3$ 结构。但在 400℃ 左右, 曾检测有大量 ClO_2 和少量 ClO 。当温

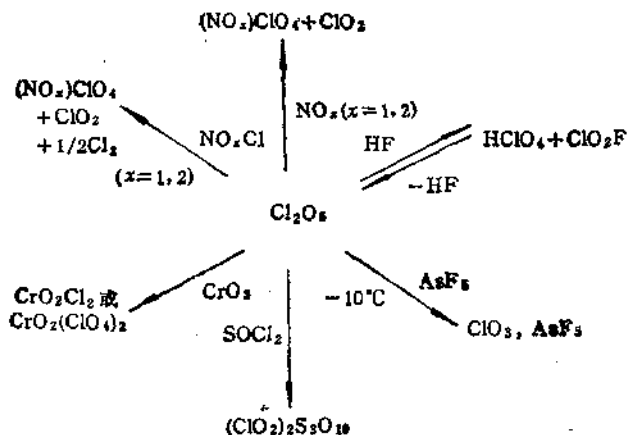


图 18.36 六氧化二氯的反应

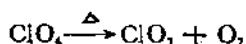
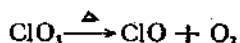
表 18.69 Cl_2O_7 结构和有关数据

结构	分子具有 C_2 对称性, $\text{O}_3\text{ClOClO}_3$
	$r_e(1)[\text{Cl}-\text{O}_{\text{端式}}] = 140.5 \pm 0.2 \text{ pm}$
	$r_e(1)[\text{Cl}-\text{O}_{\text{桥式}}] = 170.9 \pm 0.4 \text{ pm}$
偶极矩(在 CCl_4 中)	$(2.4 \pm 0.07) \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$
力常数 $f_r(\text{Cl}-\text{O}_{\text{端式}})$	$= 9.32 (0.1 \mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1})$
	$f_r(\text{Cl}-\text{O}_{\text{桥式}}) = 3.2 (0.1 \mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1})$
离解热焓 $\text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{ClO}_3 + \text{ClO}_4$	$\Delta H = 125.5 \pm 16.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

度更高时,则生成等量的 ClO_2 和 ClO , 据此可认为 Cl_2O_7 的热分解第一步为^[15]:



紧接着 ClO_3 和 ClO_4 分解为 ClO 和 ClO_2 .



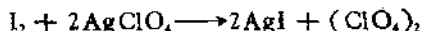
在氯的氧化物中,相对地说 Cl_2O_7 是较稳定的,但当遇热或震动时仍发生爆炸,在室温下不会使有机物发生燃烧。从其制备表

明: Cl_2O 真正是高氯酸酐, 将其溶解于水或碱中又重新生成 ClO_4^- .

(g) 四氧化氯 (ClO_4)

(i) 制备

1923 年 Gomberg 提出, 在无水乙醚中将碘与高氯酸银作用可制得 ClO_4 .



但随后对该反应的进一步研究, 认为产物是高氯酸碘^[116].

1968 年 Eachus 用 γ 射线在 77K 照射氯酸钾制得 ClO_4 , 其结构可能是 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl}-\text{O}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$. 它是 Cl_2O 热分解的中间产物.

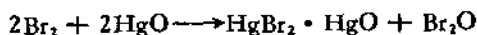
由高氯酸盐的晶格能计算得出 ClO_4 的电子亲合势为 $561\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(2) 溴的氧化物

(a) 一氧化二溴 (Br_2O)

(i) 制备

Br_2O 制备方法与 Cl_2O 的相类似, 它可由溴蒸气与氧化汞作用, 或由冷的溴的 CCl_4 溶液与氧化汞作用制得.



由于气相反应产率低, 现较好的制备方法是在真空下分解 BrO_2 而制得^[117]; 在 -60°C 抽去杂质, 得到纯的 Br_2O .

(ii) 物理和化学性质

Br_2O 为一棕黑色固体, 经红外光谱研究 BrOBr 分子属于

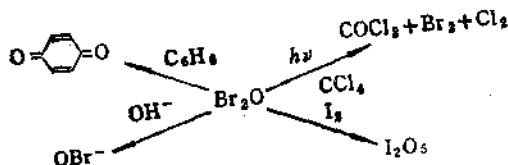


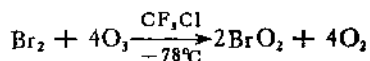
图 18.37 一氧化二溴的反应

弯曲的 C_{2v} 结构, 键角 $\angle \text{Br}-\text{O}-\text{Br}$ 为 111° 。该化合物不稳定, 在 -40°C 以上分解为溴和氧, 它与其它化合物的反应参看图 18.37。

(b) 二氧化溴 (BrO_2)

(i) 制备

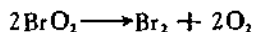
在低温下, 以 CF_3Cl 为溶剂, 将溴与臭氧作用可制得亮黄色 BrO_2 晶体。



它还可用于溴与臭氧混合, 以辉光放电的方法制取。

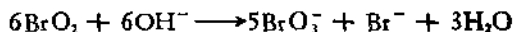
(ii) 化学性质

固体 BrO_2 具有多聚结构, 温度高于 -40°C 时很不稳定, 当温度升至 0°C 时立即强烈地分解为 Br_2 和 O_2 。

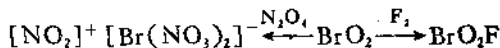


该反应 $\Delta H_f^\circ(\text{BrO}_2)_{(\text{g})}$ 为 $+52.3 \pm 2.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 与 ClO_2 ($\Delta H_f^\circ = 105.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 相比吸热较少。在真空中将 BrO_2 缓慢升温则析出 Br_2O 和一种白色固体, 估计可能是溴的高价氧化物。

BrO_2 在碱性溶液(碱的浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中水解生成 BrO_3^- 和 Br^- , 说明在水溶液中 $\text{Br}(\text{III})$ 不稳定。



BrO_2 与 N_2O_4 作用生成 $[\text{NO}_2]^+[\text{Br}(\text{NO}_3)_2]^-$, 与 F_2 作用生成 BrO_2F 。



(c) 溴的高价氧化物

在惰性溶剂中, 温度为 -78°C 时, 溴的臭氧分解作用能平稳地生成 BrO_2 , 若在高温气相中反应, 至少有三种产物, 且取决于反应器皿的材料和反应物的压力。所有这些白色固体产物亦可以通过控制 BrO_2 的分解作用而得到。曾试用高溴酸脱水制备

表 18.70 溴的高价氧化物

组成	Br_2O_7	Br_2O_3	Br_2O_2
颜色	白	白	白
制备	Br_2 臭氧分解作用 在 0°C 、硬质玻璃 $5 < \frac{[\text{O}_3]}{[\text{Br}_2]} < 15$	Br_2 臭氧分解作用 在 0°C 、石英 $5 < \frac{[\text{O}_3]}{[\text{Br}_2]} < 15$	① Br_2 臭氧分解作用 在 0°C $\frac{[\text{O}_3]}{[\text{Br}_2]} > 25$ ② 辉光放电
水解产物	HBrO_3	" $\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_{10}$ "	$\text{HBrO}_2 + \text{O}_2$

Br₂O₂ 未获成功.

(3) 碘的氧化物^[1,2),118]

有关碘的氧化物与无机物的反应,可简单地概括于图 18.38。

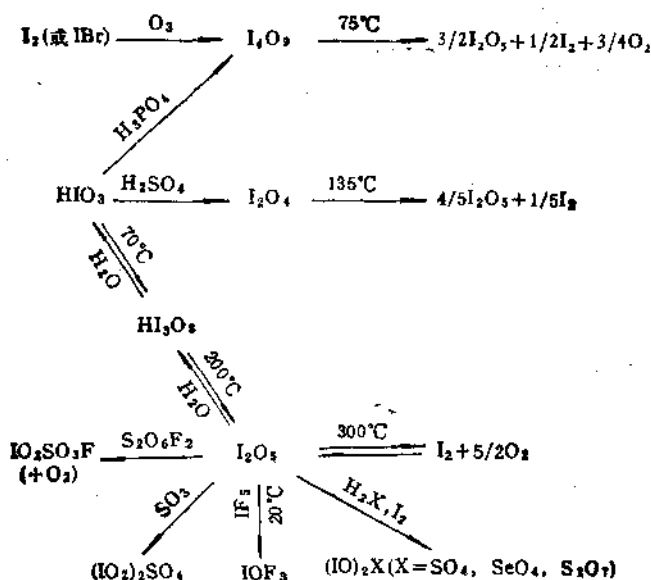


图 18.38 碘氧化物的反应

(a) 五氧化二碘 (I_2O_5)^[11, 43]

I_2O_5 是最重要和热稳定性最好的碘氧化物。最简便的制备方法是在 200°C 用干燥的空气气流使碘酸 (HIO_3) 脱水而制得。 I_2O_5 是容易吸潮的白色固体, 吸水后生成 HI_3O_8 ($\text{I}_2\text{O}_5 \cdot \text{HIO}_3$)。 I_2O_5 溶于水后又重新生成碘酸。

含有 I_2O_5 的五氧化物的晶体结构^[11, 9]是由两个 IO_3 角锥通过共一棱边连接而成: 桥键 $\text{I}-\text{O}$ 距离相当于单键, 而端键 $\text{I}-\text{O}$ 距离则较短。分子间碘-氧的连接 ($\geq 223\text{pm}$ 由图 18.39 虚线表示) 有利于成键, 这已由固体的振动光谱得到证实。 HI_3O_8 是由 I_2O_5 和 HIO_3 分子相互连成的网状物, I_2O_5 的键长和在纯的五氧化物中的相当, 而 $\text{I}-\text{O}-\text{I}$ 桥键角在 I_2O_5 (139.2°) 中较其在无水碘酸中要大些, 且 IO_2 基团的相应的取向也不相同。有关五氧化二碘的某些性质见表 18.71。

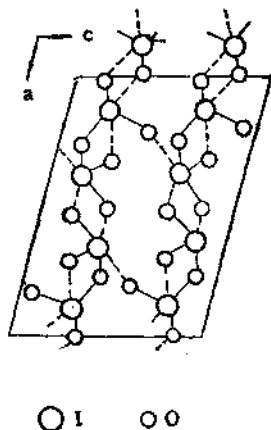


图 18.39 I_2O_5 的晶体结构

I_2O_5 在 300°C 左右熔化分解为碘和氧, 它是碘酸的酸酐。可与水作用, 并能使许多物质(如 NO , C_2H_4 , H_2S 和 CO) 氧化。根据 CO 与 I_2O_5 作用析出 I_2 , 可用来测定空气中或其它气体中 CO 的含量。



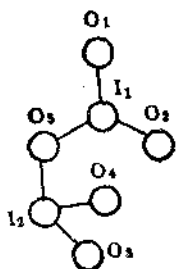
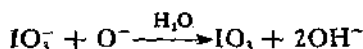
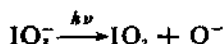
用 F_2 , BrF_3 , ClF_3 , SF_6 或 ClO_2F 作氟化剂可使 I_2O_5 氟化为 IF_5 , 再与 I_2O_5 进一步作用生成 IOF_3 。 I_2O_5 与 SO_3 或 $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ 作用生成 IO_3^+ 阳离子的盐, 在浓酸中 (H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, H_2SeO_4) 被 I_2 还原为 $(\text{IO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{SO}_4$, S_2O_7 , SeO_4)。

(b) 碘的其它氧化物

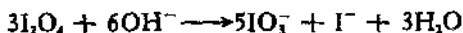
碘酸溶液经闪光光解可检测出短寿命的 IO_2 基 (半衰期为

表 18.71 五氧化二碘的某些性质

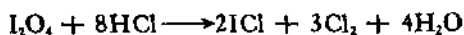
$\Delta H_f^\circ(s), 298K$	$-158.1 kJ \cdot mol^{-1}$
晶体结构	分子内的距离 (pm)
	I_1-O_1 178 I_1-O_2 183
	I_1-O_3 177 I_2-O_4 179
	I_1-O_5 192 I_2-O_5 195
	分子内的键角
	$O_1-I_1-O_2$ 99.5°
	$O_1-I_1-O_3$ 96.5°
	$O_2-I_1-O_3$ 101.9°
	$O_3-I_1-O_4$ 94.8°
	$O_4-I_1-O_5$ 93.1°
	$O_5-I_1-O_2$ 97.5°
	$I_1-O_5-I_2$ 139.2°
(分子间的相互作用见 图 18.39)	

50 μs)

红外光谱和 Mössbauer 谱研究表明,抗磁性的黄色固体“ I_2O_4 ”可看成是 $[IO]^+[IO_3]^-$ ^[120]; 据推测在其它的衍生物中, $[IO]^+$ 阳离子可能形成聚合链 $[(I-O-)]^+_n$, 与 IO_3^- 阴离子交错相连。在碱性溶液中, I_2O_4 水解生成碘酸盐和碘化物:



氢氯酸使 I_2O_4 分解为一氯化碘。



黄色吸湿物质 I_4O_9 实际上是三碘酸碘 $[I(IO_3)_3]$ 。该组成是根据它与水和与氯化氢按化学计量反应得出的。

I_2O_5 亦可由高碘酸脱水而制得^[121]。

(4) 卤氧基

正如卤氧化物一样,也可以制得纯卤氧基,它可存在于气相或溶液中,只是不稳定、寿命短,也可以固态存在。

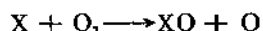
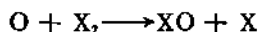
表 18.72 卤氧基

ClClO		
ClO	BrO	IO
OCIO	OBrO	OIO
ClO ₂	BrO ₂	IO ₂
ClOO	BrOO	IOO
ClO ₄		

(a) ClO, BrO 和 IO

ClO, BrO 和 IO 均存在于气相中,它们的主要制备方法有:

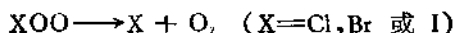
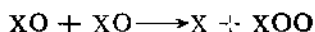
- ① 将卤素或其化合物引进氢氧焰中。
- ② 卤素臭氧解作用。
- ③ 将卤素与氧混合,用闪光光解或微波放电,最重要的反应是:



在链式反应中,ClO 是有效的载体,它的作用是作为其它氯氧分子的合成和分解的中间体。

卤氧基气相光谱研究得到的基态参量列入表 18.73。ClO 基具有高离解能,且键长短,说明 Cl—O 是强键。基频为 995cm^{-1} ,力常数为 $6.4(0.1\mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1})$ 。

气态 XO 基按照如下方式分解:



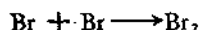
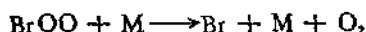
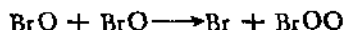
BrOO 和 IOO 不稳定,迅速分解;比较稳定的 ClOO 也可以通过与氯原子反应分解。在高压下,ClO 可以二聚物 (ClO)₂ 的形式存在,在惰性气体气氛和温度为 14K 时,ClO 光解也发

现这种二聚物;与以强的O—O键为特征的 O_2F_2 相比较, $(ClO)_2$ 是一种弱的缔合类型, 与 $(NO)_2$ 相类似^[122]。组成为 Cl_2O_2 的分子(可能的结构为 $Cl-Cl\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$)被认为是 ClO_2^- 与氯或次氯酸盐之间反应的中间体。

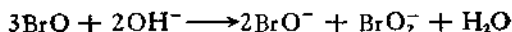
表 18.73 气态 ClO , BrO 和 IO 的性质

热力学性质	ClO	BrO	IO
$\Delta H_f^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	101.83	125.77	175.06
$\Delta G_f^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	98.11	108.24	149.78
$S^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	226.52	237.44	245.39
$C_p^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	31.46	32.09	32.88
离解能 $(kJ \cdot mol^{-1})$	264.88 ± 0.13	231.0 ± 2.5	176 ± 21
电离能 $(kJ \cdot mol^{-1})$	1003.3		
电子亲合势 $(kJ \cdot mol^{-1})$	280.7	25.5	
偶极矩 $(10^{-31} \cdot m)$	4.133	5.17	
力常数 $(0.1 \mu N \cdot nm^{-1})$	6.41	3.99	3.87

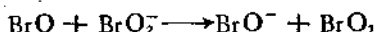
BrO 基由溴原子与臭氧作用而直接制得, 但不稳定, 容易分解为溴原子和氧:



亚溴酸盐或次溴酸盐溶液, 经闪光光解^[123]也可制得 BrO 基, 用紫外-可见吸收光谱可检测 BrO , 在 360nm 处有一吸收峰, 说明有 BrO 基生成, 但寿命很短, 在碱性溶液中生成 BrO^- 和 BrO_2^- 。



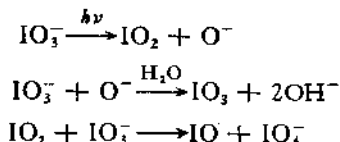
BrO 是氧化剂, 可使亚溴酸盐氧化为 BrO_2 。



在水溶液中, BrO 水解生成 BrO^- 和 BrO_2^- 。

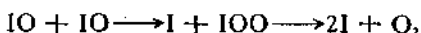


对 IO 基研究得还不多, 但已确认它的存在, 例如在中性不含氧的碘酸盐溶液中, 经闪光光解时^[114], 开始生成 IO₂, 然后又变成 IO 和 IO₃.



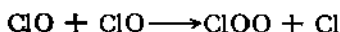
它们的吸收峰为: IO₃(380nm), IO(490nm), IO₂(715nm).

IO 基是不稳定的, 它与 BrO 基一样容易分解为碘原子和氧:

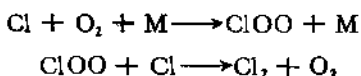


(b) ClOO

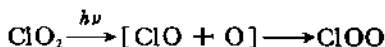
在氯的氧化化合物的链式反应中, 过氧氯基 ClOO 是一个重要的物种, 例如



上述情况已由紫外光谱所证实, ClOO 寿命较长, 是一个非常有用的中间体, 可促使氯原子的复合.



在低温下, ClO₂ 光解可生成 ClOO^[125].



用 X 射线照射 KClO₄ 溶液生成 ClO₂ 时, 也检测有 ClOO (作为中间体)^[126] 存在.

电子自旋共振谱和红外光谱研究表明(见表 18.74), ClOO 游离分子类似于 OOF; 未配对电子占据在一个 π* 轨道上; O—O 键为强键, 而 O—Cl 键为弱键.

(c) BrO₂ 和 IO₂

① 在水溶液中用闪光光解 XO₃⁻ 产生 XO₂ 基^[127] (X=Cl, Br 或 I).

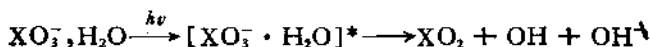


表 18.74 某些卤氧基光谱的研究

分子	介 质	温度 (K)	制 备 方 法	测试方法
ClO	固态氮	14	Cl_2O 的光解	红外
ClO	固态氮	4	$\text{Cl}_2\text{O} + \text{Li} \rightarrow \text{ClO} + \text{LiCl}$	红外
	固体 H_2SO_4 和 固体 H_3PO_4	77	ClO_2 的紫外光解	电子自旋共振谱
ClOO	固体 H_2SO_4 蒸气	77	ClO_2 的紫外光解	紫外
	固态氮	约 300	在 O_2 存在下, Cl_2 的光解	红外、紫外、动力学
	KClO_4	4	ClO_2 的光解	红外
	KClO_4	77	ClO_2 的 γ 辐射分解	电子自旋共振谱
ClO_2	NaOH 水溶液	约 295	ClO_2 的 γ 辐射	电子自旋共振谱
BrO	NaOH 水溶液	约 295	OBr^- , BrO_2^- 的脉冲辐射分解	紫外、动力学
	NaOH 水溶液	约 295	BrO_2^- 的闪光光解	紫外、动力学
OBrO	NaOH 水溶液	约 295	BrO_2^- , BrO_2 的脉冲辐射分解	紫外、动力学
	NaOH 水溶液	约 295	BrO_2^- , BrO_2 的闪光光解	紫外、动力学
BrO_2	KBrO_3	约 130	BrO_2^- 的辐射分解	电子自旋共振谱
IO	NaOH 水溶液	约 295	BrO_2^- 的辐射分解 碘氧阴离子的闪光光解和辐射分解后 二次反应生成	紫外、动力学
IO_2	NaOH 水溶液	约 295	IO_2^- 的脉冲辐射分解和闪光光解	紫外、动力学
IO_3	NaOH 水溶液	约 295	IO_3^- 的脉冲辐射分解和闪光光解	紫外、动力学

②用 γ 射线照射 XO_3^- ($\text{X}=\text{Br}$ 或 I) 也得到 XO_2 [134, 135]。



BrO_2 和 IO_2 还可以由其他含卤阴离子光解或辐射分解制得。

用紫外-可见吸收光谱可检测 BrO_2 和 IO_2 ，但其寿命非常短， BrO_2 能聚合成 Br_2O_4 。



Br_2O_4 遇碱性溶液生成亚溴酸根和溴酸根， IO_2 还可氧化碘酸盐为高碘酸盐，本身被还原为 IO_3^- 。

(d) BrO_3^- [129]

77K 时， KBrO_3 经 γ 辐射分解或碱性溴酸盐溶液经深冷而产生 BrO_3^- ，由它的电子自旋共振谱所鉴别，并导出 $\angle\text{O}-\text{Br}-\text{O}$ 键角为 114° ，表明三角锥体变平是与母体阴离子有关，且与相关等电子体有如下顺序： PO_3^{3-} (110°)， SO_3^{2-} (110°)， ClO_3^- (112°) 和 AsO_3^{3-} (110°)， SeO_3^{2-} (112°)， BrO_3^- (114°)。这些等电子体的自旋密度与电负性成直线关系。

2.6.3 氯、溴、碘的氧氟化物

卤素的氧氟化物包括五价或七价的氯溴碘化合物(表 18.75)，但卤素为三价的衍生物尚未制得。这些化合物一般是由氟化适当的卤素氧化物，含氧卤酸或含氧卤酸盐制得。它们是重要的氧化剂和氟化剂；其中以氯氧氟化物研究得最多，这是因为它可用来作为火箭燃料的氧化剂， F^- 还可作为给体或受体生成各自的配合物。Emeleus 等已有专论 [115, a)]，氯氧氟化物也有全面的综述 [1, b)]。

表 18.75 卤素的氧氟化物

ClO_2F	BrO_2F	IO_2F
ClOF_3		IOF_3
ClO_3F	BrO_3F	IO_3F
ClO_2F_2		IO_2F_2
ClO_3OF		IOF_5

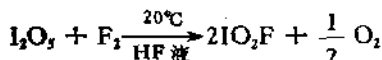
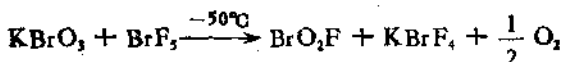
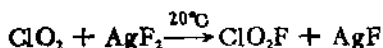
在该类化合物中具有明确的结构仅限于气体 ClO_2F 和固体 IOF_3 以及 KIO_2F_2 。许多氯氧氟化物的振动光谱和力常数都已测得，氯-氧和氯-氟伸缩力常数列于表 18.76。中性和带电的氯氧氟化物含有强的 $\text{Cl}-\text{O}$ 键，而 $\text{Cl}-\text{F}$ 键是相当弱的。

表 18.76 某些氯氧氟化物力常数

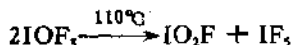
分 子	$f_r(\text{Cl}-\text{O})$ ($0.1\mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$)	$f_r(\text{Cl}-\text{F})$ ($0.1\mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$)
ClOF_2^+	11.21	3.44
ClOF_3	9.37	3.16(eq) 2.34(ax)
ClOF_2^-	9.13	1.79
ClO_2^+	8.96	
ClO_2F	9.07	2.53
ClO_2F_2^-	8.3	1.6
ClO_2F^+	9.41	3.91
ClF_2^+		4.74
ClF_3		4.2(eq) 2.7(ax)
ClF_4^-		2.11
ClF_5		2.67(bas) 3.47(ap)

(1) 卤二氧氟化物 (XO_2F)

ClO_2F , BrO_2F 和 IO_2F 三种化合物，均可由四价或五价卤氧化物或卤氧盐氟化制得，最简便的方法有：



当温度为 $65-70^\circ\text{C}$ 时，用 AgF_2 氟化 Cl_2O 可制得 ClO_2F ，由 IOF_3 的歧化作用也可制取 IO_2F 。



在石英器皿中，将 BrF_3 冷却至液态空气温度，加入 KClO_3 后，

再升高温度让其混合,并沸腾几分钟得到 ClO_2F 和 KBrF_4 , 还可在 -40°C 时,用 F_2 与 KClO_3 作用制得 ClO_2F , 同时有 Cl_2 , ClF , ClO_3F 生成。

卤氧氟化物的物理和化学性质列于表 18.77 中。

表 18.77 卤氧氟化物的性质

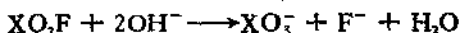
性质	ClO_2F	BrO_2F	IO_2F
颜色	无色	黄色	无色
熔点($^\circ\text{C}$)	-115	-9	>200(分解)
沸点($^\circ\text{C}$)	-6		
分解温度($^\circ\text{C}$)	>250	56	约 208
$\Delta H_{\text{生成}}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	23.9		
力常数 ($0.1\mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$)			
$f_r(\text{Cl}-\text{O})$	9.07		
$f_r(\text{Cl}-\text{F})$	2.53		

ClO_2F 的振动光谱证实,在气相和液相中有 C_{2v} 对称性分子 $\text{F}-\text{Cl}-\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ 存在; IO_2F 则为一种固体聚合物。当温度高于 250°C 时, ClO_2F 经热分解生成 ClF 和氧^[130], 而 BrO_2F 在温度高于它的熔点时则不稳定,在 56°C 时,就可强烈地分解为 BrF_3 , Br_2 和 O_2 。



在室温下, ClO_2F 和 BrO_2F 均对玻璃有腐蚀作用,前者较慢,后者较快。

ClO_2F , BrO_2F 和 IO_2F 水解产生卤酸根。



其中以 BrO_2F 的水解最激烈,并能引起爆炸,而 ClO_2F 水解时,还检测有 ClO_2 中间体生成。

ClO_2F 与其它无机化合物的反应见图 18.40。

ClO_2F 能与 Lewis 酸(例如 BF_3 , SbF_5 , AsF_5 , PF_5 和 VF_5 等)

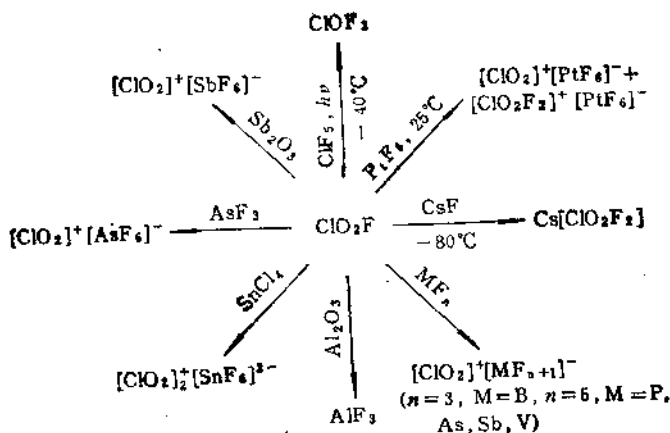


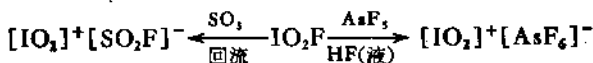
图 18.40 氯氧氟化物的反应

作用生成配合物。

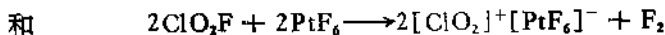
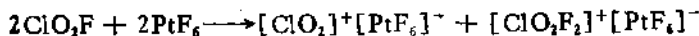


$[\text{ClO}_2]^+[\text{BF}_4]^-$ 在加热时分解为 ClO_2F 和 BF_3 , $\Delta H = 100.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由 ΔH 值大小可知, ClO_2F 与 Lewis 酸形成配合物的稳定性是与配体的碱性强度有关, 即 $\text{SbF}_5 > \text{AsF}_5 > \text{PF}_5 > \text{BF}_3 > \text{VF}_3$ 。

BrO_2F 不与 BF_3 , AsF_5 或 SbF_5 作用生成相应的配合物, 而 IO_2F 只能在适当溶剂中生成配合物。



在 25°C 时, ClO_2F 能与 PtF_6 作用, 并存在如下两个竞争反应^[130]:



其中氯(VII)盐约占固体产物 10%。

ClO_2F 与 CsF 作用生成 $\text{Cs}[\text{ClO}_2\text{F}_2]$ ^[132]。在无水 HF 中, IO_2F 与 KF 作用生成 $\text{K}[\text{IO}_2\text{F}_2]$ ^[133]。根据光谱的研究表明 ClO_2F_2^- 阴离子具有 C_{2v} 对称性, 几何构型为三角双锥, 其轴向有两个弱

的 Cl—F 键[力常数为 $1.6(0.1\mu\text{N}\cdot\text{nm}^{-1})$]，“赤道”面上有两个强的 Cl—O 键[力常数为 $8.3(0.1\mu\text{N}\cdot\text{nm}^{-1})$]，“赤道”面上还剩下的位置由孤电子对占据。类似的 IO_2F_2^- 阴离子（在 KIO_2F_2 中）通过 X 射线，红外光谱和 Raman 光谱研究得出如下的结构，见图 18.41。

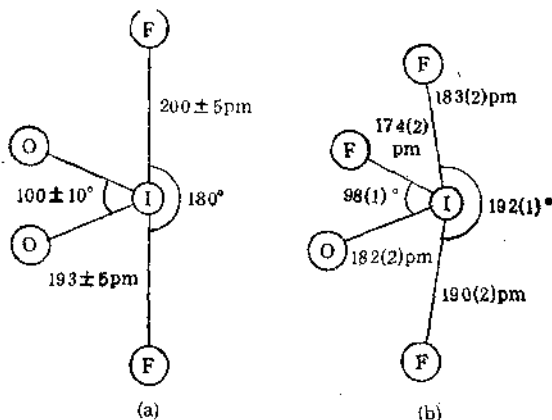


图 18.41 (a) IO_2F_2^- （在 KIO_2F_2 中）和 (b) IOF_3 的分子结构

(2) 卤氧三氟化物 (XOF_3)

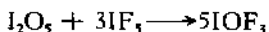
在低温下，由 Cl_2O 或 ClONO_2 直接氟化制得 ClOF_3 ^[134,135]，也可由气体混合物 $\text{ClO}_3\text{F}/\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{F}_2$ 、 ClF/IOF_3 或 $\text{ClO}_2\text{F}/\text{ClF}_3$ 经光化学作用生成。

纯 ClOF_3 在室温下为无色气体，腐蚀性比 ClF_3 的强，它是一种非常好的氧化剂和氟化剂。其物理性质：熔点为 -42°C ，沸点为 29°C ， $\Delta H_{\text{蒸发}} = 32.38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，力常数为 $9.37(0.1\mu\text{N}\cdot\text{nm}^{-1})$ ， ClOF_3 分子具有 C_s 结构，类似于 IOF_3 ，Cl—O 键相当强，在凝聚相时，可通过轴上的氟原子形成缔合分子。

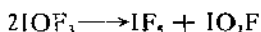
ClOF_3 很容易与 Lewis 酸（例如 BF_3 、 AsF_3 和 SbF_3 ）作用生成含有 ClOF_2^+ 阳离子的配合物， ClOF_2^+ 阳离子结构类似于 SO_2F^+ 。与碱金属氟化物作用生成 $\text{M}^+[\text{ClOF}_2]^-$ 盐（ $\text{M}=\text{K}$ 或 Cs ）， ClOF_2^+

阴离子具有 C_{4v} 对称性。

I_2O_5 溶于煮沸的 IF_3 中, 冷却可制得白色晶体 IOF_3 , 该晶体易吸潮。

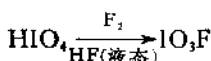
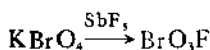
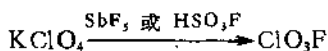


固体 IOF_3 的晶体结构如图 18.41(b) 所示, 由弱的 $I-F-I$ 桥连接着^[136]。当加热至 110°C 时, IOF_3 经歧化作用生成 IF_3 和 IO_2F 。



(3) 卤三氧氟化物 (XO_3F)

最简便的合成方法是由高卤酸或高卤酸盐直接氟化制得:



在上述反应中, 可能包含有 XO_3^+ 阳离子中间体生成 ($X = \text{Cl, Br 或 I}$)。

(a) 氯三氧氟化物 (ClO_3F)

ClO_3F 是一种非常有用化合物, 关于这方面的研究已有综论^{[1,4], [137]}。它的物理性质见表 18.78。

根据电子衍射试验表明, ClO_3F 在气相中具有 C_{3v} 对称性 (图 18.42)。

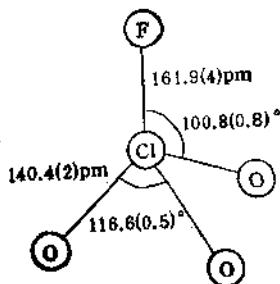


图 18.42 ClO_3F 分子结构

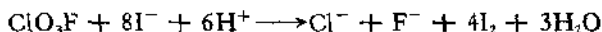
以 CCl_3F 为内标时, ClO_3F 的 ^{19}F 化学位移为 -287ppm , 而分子氟的为 -428.7ppm 。在所有气体中 ClO_3F 有最高的击穿电压, 故可在高电压体系中作为绝缘体。

ClO_3F 是一种不活泼的物质, 其 ΔG_f° 为正值, ΔH_f° 为负值, 因此在室温下, 不可能自动分解,

表 18.78 ClO_3F 的物理性质

物理性质和热力学参量	
熔点(°C) -147.74	$\Delta H_f^\circ(25^\circ\text{C})(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) +23.9$
沸点(°C) -46.67	$\Delta G_f^\circ(25^\circ\text{C})(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) 48.1$
临界温度(°C) 93.17	$S^\circ(25^\circ\text{C})(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) 278.86$
$\Delta H_{\text{蒸发}}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) 3.83$	$-C_p^\circ(25^\circ\text{C})(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) 64.94$
分子参量	
键离解能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$):	$D(\text{Cl}-\text{O}) 238.5, D(\text{Cl}-\text{F}) 251$
键长 (pm): $r_g(\text{Cl}-\text{O})$	140.4 ± 0.2
$r_g(\text{Cl}-\text{F})$	161.9 ± 0.4
电离能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1313.8 ± 16.7
偶极矩 ($10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)	0.077 ± 0.010
力常数 ($0.1 \mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$)	$f_r(\text{Cl}-\text{O}) 9.41$
	$f_r(\text{Cl}-\text{F}) 3.91$

也不易引起爆炸,当温度高于 400°C 以上时,则有明显的热分解。 ClO_3F 的氧化能力与温度和介质有关,在 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸性溶液中能定量地使 I^- 氧化为 I_2 。



在 20°C 时,许多物质不与 ClO_3F 作用,但当温度升高至 $150-200^\circ\text{C}$ 时,则很快被 ClO_3F 所氧化。它主要用于火箭的发射,常与卤氟化物混合作火箭燃料的氧化剂。 ClO_3F 与 ClF ,在紫外光照射下生成 ClOF_2 ,在水溶液中,须在 200°C 时与浓碱发生水解作用,而在酒精溶液中,即使在室温下也能很快发生水解,它与液氨或氨溶液作用生成 NH_4F 和 $\text{NH}_4[\text{NHClO}_3]$ 。



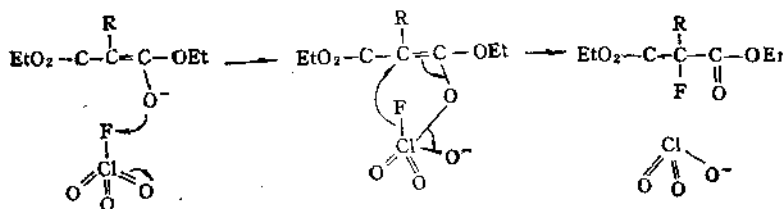
从 $\text{NH}_4[\text{NHClO}_3]$ 水溶液中,可制得许多其他盐类如 $\text{M}_2^+\text{NClO}_3, \text{M}^+\text{NHClO}_3, \text{M}^{n+}\text{NClO}_3$ ($\text{M}^+=\text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ 或 Ag ; $\text{M}^{n+}=\text{Sr}, \text{Ba}$ 或 Pb),其中多数固体盐是爆炸物。根据这类氨基高氯酸盐结构的研究表明,它们与 K_2SO_4 类质同晶型,且 NClO_3^- 阴离子具有近似于 C_{3v} 对称性(图 18.42)。

在有机化学中, ClO_3F 广泛用作温和氟化剂,苯基锂从 ClO_3F 中置换 F^- 与碳负离子反应,包含有 $\text{C}-\text{F}$ 键的形成,这类阴离子

被一个或多个邻近的电负性中心共振所稳定。



这种可能的机理是阴离子亲核进攻 ClO_3F ，接着迅速地形成强的 C—F 键^[138]。



对于 C—C 键的氧氟化作用也提出相类似的机理。

ClO_3F 与 ClO_2F 不同之处在于它不与 Lewis 酸(如 SbF_5 或 SO_3) 作用生成配合物；两者都不溶解在液体 HF 中。在有 Friedel-Crafts 催化剂存在下，此反应可能包含 ClO_2^+ 中间体的作用。



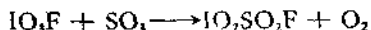
ClO_3F 与其他化合物反应参看图 18.43。

(b) 溴三氧氟化物 (BrO_3F)^[139]

BrO_3F 是一种无色活泼的气体，在 $-110^\circ C$ 凝固成白色固体，在室温下，在金属容器中逐步分解。根据 BrO_3F (气态) 红外光谱和 Raman 光谱表明，它是属于 C_{3v} 对称性的分子。

(c) 碘三氧氟化物 (IO_3F)

IO_3F 是白色晶体，能储存在玻璃瓶中，在温度为 $100^\circ C$ 时分解为 IO_2F 和氧。它溶于液体 HF 中，与 BF_3 和 AsF_5 作用得到的产物分别为 $[IO_2][BF_4]$ 和 $[IO_2][AsF_6] \cdot 10HAsF_6$ ， SO_3 使 IO_3F 还原为 IO_2SO_2F 。



与 ClO_3F 一样， IO_3F 与氨作用，但其产物 $NH_3 \cdot IO_2NH_2$ 的

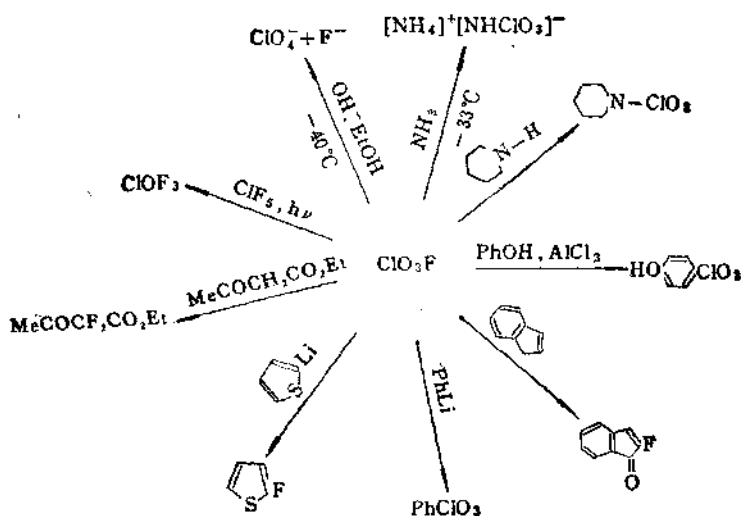
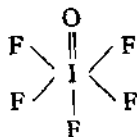


图 18.43 ClO_2F 的反应

性质尚不清楚。

(d) 碘氧五氟化物 (IOF_5)

IOF_5 可由 IF_5 与水、硅、玻璃或 I_2O_5 作用制得^[140]。不易水解，是无色的固体，熔点为 4.5°C ，但不易纯化。据光谱研究，它具有 C_{2v} 对称性结构。



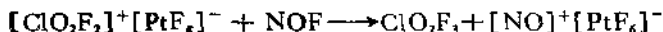
通过 ^{19}F NMR 化学位移测定，轴上和赤道面上的氟原子无疑地是有区别的(相对于 SiF_4 ，其值分别为 -272 和 -236ppm)，但根据振动频率分析，轴上和赤道上 $\text{I}-\text{F}$ 键之间差别甚小[力常数分别为 4.6 和 $4.42(0.1\mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1})$]。

(4) 卤二氧三氟化物 (XO_2F_3)

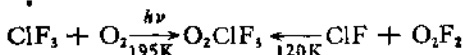
(a) 氯二氧三氟化物 (ClO_2F_3)

据文献报道,有两种组成为 ClO_2F_3 的物质,可分别按如下方法制得:

① 用 $[\text{ClO}_2]^+[\text{PtCl}_6]^-$ (含有 10% $[\text{ClO}_2\text{F}_2]^+[\text{PtCl}_6]^-$), 在 -78°C 时,与 NOF 在蓝色宝石反应器皿中作用,在挥发性产物中有组成为 ClO_2F_3 物质,在固相、液相或气相时为无色,且在 25°C 时相当稳定^[141].

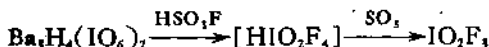


② 由 ClF_3 与 O_2 或由 ClF 与 O_2F_2 作用制得组成为 O_2ClF_3 的紫色固体^[142].

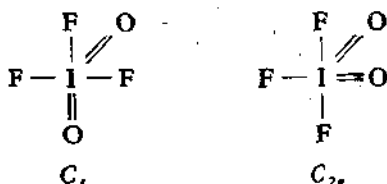


(b) 碘二氧三氟化物 (IO_2F_3)

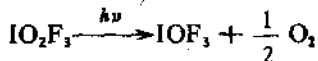
IO_2F_3 可通过如下途径制得^[143]:



它是可以升华的黄色固体,在 41°C 时熔化,核磁共振谱表明 IO_2F_3 可有 C_s 和 C_{2v} 两种对称性的异构体存在.



与 IOF_3 一样,不易水解.在日光照射时释放出氧(和一些臭氧).



2.6.4 卤素含氧酸及其盐

已知的卤素含氧酸列于表 18.79, 这些酸和它们的盐,有许多还是第一次发现的.多数酸只存在于溶液中,而少数盐是以固态存在的,如碘酸盐和高碘酸盐. HOX ($X=\text{F}, \text{Cl}$ 或 Br), HIO_3 和 HXO_4 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$ 或 I) 分子在气相中十分稳定,可用质谱和其他方法研究.

表 18.79 卤素的含氧酸

HO ₂ F	HOCl	HOBr	HOI
	HClO ₂	HBrO ₂	HIO ₂
	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄
			H ₇ I ₃ O ₁₁
			H ₅ I ₂ O ₈

在卤素含氧酸 H_mXO_n ($X=F, Cl, Br$ 和 I) 中都含有 $O-H$ 键, 而不是 $X-H$ 键, 在溶液中, 酸分子都具有类似的结构。高碘酸 H_5IO_6 (形式上为 $HIO_4 \cdot 2H_2O$) 无论在固态和溶液中主要以正酸 $(HO)_5IO_6$ 形式存在, 它是一个弱三元酸 ($pK_1, 3.29$; $pK_2, 8.3$; $pK_3, 11.6$), 一元酸的强度是随卤素氧化态升高而增强; 尤其是氯氧酸遵循 Pauling 规则, 正如由近似的 pK_a 值所表明: $HOCl$, 7.52; $HClO_2$, 1.94; $HClO_3$, -3; $HClO_4$, -10。同类酸的 pK_a 值按如下顺序 $Cl < Br < I$ 增大。碘酸和高碘酸以及它们的衍生物在溶液中发生聚合作用, 并得到含有聚合阴离子的盐。

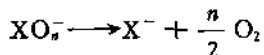
在 H_mXO_n 酸或 XO_n^- 阴离子中, 当卤素的氧化态升高时, 卤氧键 ($X-O$) 的键长缩短, 价力常数增大, 这可以说明在 $X-O$ 键中不是 $d\pi-p\pi$ 键合, 就是在键中的电荷分离增大 $X^{2+}-O^{6-}$ 。

在含氧卤酸和它们的衍生物的结构化学性质中, 一个值得注意的方面是碘的配位数比相应的氯或溴的要大; 这当然或至少部分是由于碘原子比较大的原因。在含氧卤酸及其盐中, 氯和溴的配位数被限制为 ≤ 4 , 许多高碘酸盐含有 6 个 $I-O$ 键, 以及碘酸盐晶体结构 (包括 HIO_3) 表明, 碘-氧距离小于 van der Waal 半径的总和 (355 pm), 因此邻近的配位数可增大至 6, 7 或 8。碘配位层的扩充, 已用来合理地说明包括碘酸盐和高碘酸盐的氧化还原和交换反应比其相应的氯酸盐、高氯酸盐以及溴酸盐、高溴酸盐的要快。碘酸根和高碘酸根容易与金属离子形成配合物, 反映 $I-O$ 键电荷高度分离产生可极化的氧原子, 而氯酸根、高氯酸根和溴酸根、高溴酸根与碘的阴离子相比较是较弱的配体 (ClO_4^- 配

位能力非常弱,在研究配位平衡时,通常只用于维持溶液中介质的离子强度)。从光谱学和结晶学数据很清楚地看出,在较强的给予体不存在时,这些阴离子(甚至于 ClO_3^-)本身才与阳离子相连。

一般说,在 XO_3^- 中,卤素的氧化能力按如下顺序增强 $\text{Br} < \text{Cl} < \text{I}$, 因为水溶液中各卤酸根的 ΔG_f° 不同: $\Delta G_f^\circ = +19.0$ (BrO_3^-), -7.95 (ClO_3^-) 和 -126.4 (IO_3^-) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据周期律可看出碘容易氧化。溴的化合物比其类似的氯和碘的化合物热力学的稳定性小是“更迭效应”的一个例证。

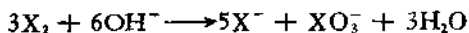
然而含氧卤酸及其盐热力学的稳定性,通常是与形成它们的元素有关(值得注意的是水合的 BrO_3^- 和 BrO_2^- 离子 $\Delta G_f^\circ > 0$ 则例外),但其他的分解过程也是有可能发生的。



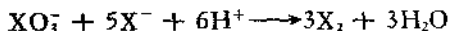
对氯和溴阴离子,大体上是放热的,然而由于动力学原因(断裂 $\text{X}-\text{O}$ 键所必需的),在室温下,只观察到次卤酸盐是这种情况。这类化合物在许多溶液反应中的氧化能力也已引起注意,其反应机理通常包含有氧原子的转移。在酸性溶液中,只有 HIO_3 是稳定的,这与从水中释放出氧有关。这些化合物主要用于漂白和杀菌等方面以及制造火箭燃料和炸药,在有易燃的有机物存在下易着火和爆炸,故在操作时一定要特别小心。

对氯、溴、碘来说, $+1$ 和 $+3$ 氧化态是不稳定的。每类物种都有各不相同的歧化反应,反应的选择性受制于动力学因素而非热力学因素。

在热碱溶液中,卤素的歧化作用:



可用于制备卤酸盐;平衡常数值 ($\text{Cl}, 4 \times 10^{14}$; $\text{Br}, 2 \times 10^{17}$; $\text{I}, 1 \times 10^{23}$) 高对此反应非常有利。然而在酸性溶液中则有利于逆向反应:



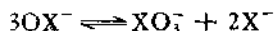
其平衡常数为 $\text{Cl}, 2 \times 10^3$; $\text{Br}, 1 \times 10^{13}$; $\text{I}, 6 \times 10^{11}$, 就溴酸

盐和碘酸盐来说,此反应能瞬间完成,因此可用来分析这些阴离子;在酸性溶液中,氯酸盐被 Cl^- 还原为 ClO_2 。

对氯和溴,分解、交换和氧化还原反应的速率^[40],一般是随卤素的氧化态升高而减小;即 $\text{XO}^- > \text{XO}_2^- > \text{XO}_3^- > \text{XO}_4^-$ 。高氯酸盐和高溴酸盐在室温下是不活泼的氧化剂,它与水交换氧非常慢,在 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 溶液中, ClO_4^- 对氧交换半衰期在 100 年以上(在 25°C),而高碘酸盐是强氧化剂,与水交换氧非常快。

在酸性溶液中,反应速率通常比在中性或碱性溶液中快,但很难区分是酸的催化作用,还是由于其他的变化引起 pH 值减小(尤其是在热力学参量改变的情况下)。溶液中含有酸和它的阴离子,且这种酸通常是相当活泼的。在溶液中含氧酸和含氧阴离子的许多分解反应可被过渡金属阳离子催化,这很可能是通过配合物中间体使卤—氧键活化。

在碱性溶液中,次卤酸盐歧化作用的平衡常数值都比较大 ($\text{Cl}, 3 \times 10^{21}$; $\text{Br}, 8 \times 10^{14}$; $\text{I}, 5 \times 10^{23}$), 若



不考虑热力学的影响, OCl^- 在溶液中可持续存在数天, OBr^- 数小时分解,而 IO^- 几乎是瞬间消失。 XO_3^- 与水之间交换氧的反应也有类似情况, ClO_3^- 在 100°C 酸性溶液中可测其交换速率 (BrO_3^- 在 30°C 酸性溶液中, IO_3^- 在 20°C 中性溶液中)。

(1) 次卤酸及其盐

卤素 (I) 含氧酸的历史始于 1774 年, 当时发现氯水能够漂白各种植物的颜色, 1785 年有人提出氯溶液在碳酸钾碱性溶液中比在水溶液中具有更强的漂白能力, 而且不因过量的氯对人体和设备发生有害的影响。 1789 年制得漂白溶液, 并用干燥的氢氧化钙吸收氯气制成漂白粉。

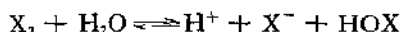
A. J. Balard 首先鉴定漂白液的化学组成, 制得次氯酸溶液, 并分离出无水的 Cl_2O , 将黄色氧化汞逐渐加入溴水中制得次溴酸, 而次碘酸直至 1897 年才被制得。

在次卤酸中, 只有 HOF 可得到纯的化合物, HOCl , HOBr ,

HOI 溶液都不稳定, HOF 在室温下也不稳定. 在有机化学中, 这些酸及其盐是一类重要的卤化剂, 有关卤素 (I) 含氧酸和它们的衍生物的化学性质已有文献报道和评论 [1. a), d), 118. b), 145].

(i) 制备

次卤酸溶液 (HOCl, HOBr, HOI) 的最简便制备方法是根据卤素的歧化水解反应:



利用 Ag_2O 或 HgO 与 X^- 作用生成难溶物除去 X^- , 使反应向右进行. 次卤酸溶液的稳定性取决于溶液中其他离子的性质, 对于 HOCl 和 HOBr 可采用减压蒸馏法进行纯化.

浓度大于 $5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HOCl 次氯酸溶液, 可在 0°C 下用一氧化二氯 (纯液体或四氯化碳溶液) 与水作用制得, 大批量制备可直接将 Cl_2O 气体通入水中.

按上式若 X 为 Cl, 则平衡常数 K 表示如下:

$$K = \frac{[HOCl][H^+][Cl^-]}{[Cl_2][H_2O]}$$

在不同温度下, K 值为:

温度($^\circ\text{C}$)	0	1.2	1.5	17.6	25	70
$K(\times 10^{-4})$	1.5	1.64	3.16	3.63	4.48	10.0

据水解作用的动力学研究表明, 上述水解反应不完全正确, 实际上氯的水解反应式应为



水解速率为

$$\frac{d[Cl_2]}{dt} = K_1[Cl_2][OH^-] - K_2[Cl^-][HOCl]$$

$$\text{水解平衡常数 } K = \frac{K_1}{K_2 \cdot K_w}$$

卤化物稀溶液用电化学氧化法制备卤酸盐已有报道, 但也可采用化学氧化法, 例如用次氯酸盐碱性溶液使溴化物氧化为次溴酸盐, 碘化物与次氯酸盐或次溴酸盐作用制得次碘酸盐.

中和次氯酸或一氧化二氯制得次氯酸盐溶液,从氯化物中分离次氯酸盐可用醇将 HOCl 变成次氯酸酯与氯化物分离,再用碱水解复原为次氯酸盐。若用有机胺处理得氯胺和“氯胺 T”($\text{Na}^+ [\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCl}]^-$),经水解再生成次氯酸盐。

次氯酸盐溶液在避光情况下是相当稳定的,在室温下让其蒸发结晶可得到固体次氯酸盐。

将液溴加入浓度为 $\geq 40\%$ 的 NaOH 或 KOH 溶液中(100°C)能制得纯的黄色固体次溴酸钠或钾(组成为 $\text{NaOBr} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 5$ 或 7 和 $\text{KOBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),在温度高于 0°C 时则不稳定,关于固体金属次碘酸盐尚未见详细报道。

(ii) 结构和性质

微波谱研究已证实气态次氟酸和次氯酸分子结构为 HOX (不同于 HXO), HOF 的键角既小于 H_2O (104.7°) 的,也小于 F_2O (103.2°) 的, $\text{O}-\text{F}$ 键键长在 HOF 中比 F_2O 中(141.2pm)长,且其强度较弱,相比之下 HOCl 的键角略小于水分子的; $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{Cl}-\text{O}$ 的键长分别与 H_2O (96pm) 和 Cl_2O (170pm) 中的键长相同。 $\text{O}-\text{Cl}$ 键的键长在 CH_3OCl 中稍短些(167pm),有关次卤酸的性质列于表 18.80。

在 HOX ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br) 中, $\text{O}-\text{X}$ 键的伸缩力常数大于 X_2O 型氧化物的。次卤酸根离子与相应的双原子的卤氧化物是等电子体,但伸缩力常数较小,水合离子的紫外可见光谱呈现与 $^3\Pi_g \leftarrow ^1\Sigma^+$ 跃迁有关的弱峰,且在短波长区有较强的吸收,可看作是电荷转移至溶剂的跃迁。

次卤酸是一种弱酸,由于它极不稳定,因此难以精确地测定其离解常数,浓次氯酸溶液含有大量酸酐(即一氧化二氯),后者会出现分层;溶液在低共熔点(-39.6°C)时含有 47% HOCl ,固相组成为 $\text{HOCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。次溴酸只在稀溶液中($< 7\%$ HOBr)稳定,而次碘酸在任何浓度下都不稳定。

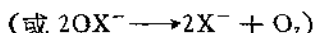
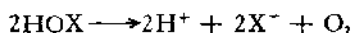
(iii) 分解作用

次卤酸及其盐的分解速率取决于溶液的浓度, pH 值和温度,

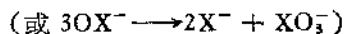
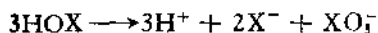
表 18.80 次卤酸的性质

HOX 分子	HOX	HOCl	HOBr	HOI
$\Delta H_{f(g)}^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) $\angle \text{H}-\text{O}-\text{X}$ $f_r(\text{O}-\text{H})$ ($0.1 \mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$) 力常数: $f_r(\text{O}-\text{X})$ ($0.1 \mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$) HOX 在水溶液中的颜色 ΔH_f° (未溶解) ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ΔG_f° (未溶解) ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) S° (未溶解) ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) 离解常数 K_a , 298K 还原电势(在酸性溶液中) $E^\circ(\text{XO}_2^-/\text{HOX})$ (V) $E^\circ\left(\text{HOX} / \frac{1}{2}\text{X}_2\right)$ (V) $E^\circ(\text{HOX}/\text{X}^-)$ (V)	$97.2 \pm 0.6^\circ$	-89.8 $103 \pm 3^\circ$ 7.35 3.86 无色 -120.9 -79.9 142 约 3×10^{-8}	-83.7 ± 41.8 7.14 3.59 淡黄色 -112.9 -82.4 142 约 5×10^{-9}	-87.86 ± 41.8 -138 -99.2 95.4 约 1×10^{-12} 或 4.5×10^{-13} $+1.14$ $+1.45$ $+1.00$

在溶液中若加入其他盐类或用光照射都对分解速率有影响, 分解按照以下两种基本方式进行:

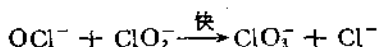
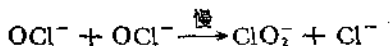


和



HOX 比其 OX^- 更易分解, 故在碱性溶液中, 次卤酸盐是最稳定的。由于次卤酸盐分解反应在工业上的重要性 (漂白和消毒过程), 因此曾广泛地研究了各种添加剂、催化剂和活化剂对其分解反应的影响; 催化作用可增大释放氧的速率, 但不能使歧化反应加速。

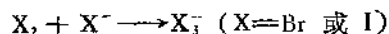
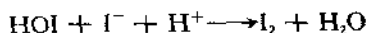
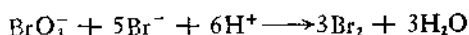
OX^- 在碱性溶液中的歧化反应是分解作用的重要途径, 且反应速率按如下顺序增大: $\text{ClO}^- < \text{BrO}^- < \text{IO}^-$ 。 OCl^- 歧化反应是双分子反应, 包含有 ClO_2^- 中间体的生成, 其反应机理是:



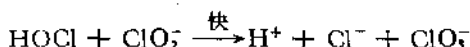
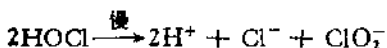
OBr^- 和 OI^- 的歧化作用被生成的 X^- 离子所自动催化。而 XO_3^- 这类离子只作为中间体。固体亚溴酸盐的制备是通过控制次溴酸盐溶液分解而制得的。

碱性次氯酸盐光解作用产生氯化物、氯酸盐、氧和少量的二氧化氯。由次氯酸盐溶液释放氧也可被钴、镍、铜离子所催化^[46]。

HOX 比其 OX^- 分解较快, 尤其是在有光或有催化作用的金属离子存在下更易释放出氧, 次溴酸和次碘酸溶液在歧化或分解产物的连续反应后, 由于生成游离卤素和三卤阴离子而迅速褪色。

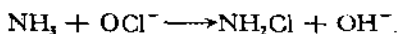


次氯酸歧化反应速率与 HOCl 的浓度平方成正比, 因此其反应的机理是亚氯酸作为中间体参与反应过程。

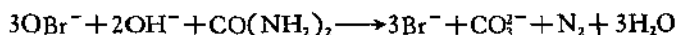


从热力学考虑,次溴酸盐和次碘酸盐都是比较弱的氧化剂;次氯酸盐使碘酸盐转变为高碘酸盐,但不能使氯酸盐氧化,而次碘酸盐可使碘酸盐和氯酸盐氧化,任何次卤酸盐都不能使溴酸盐氧化。

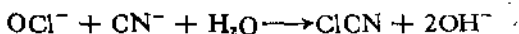
OX^- 与碱性氮原子反应形成 N-X 键,因此次氯酸盐使氨和相关的氮化合物转变为氯胺。



当次氯酸过量时,则生成三氯化氮。通常有“氯”气味的水可以消毒,就是由于次氯酸盐与细菌作用产生氯胺。次溴酸盐可使胺定量地氧化为氮气,该反应可作为尿素分析的依据:

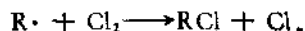
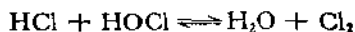
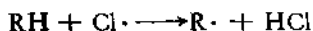
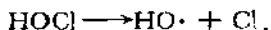


与酰胺化合物作用,生成中间体溴酰胺化合物,但不稳定,随之失去 CO_2 ,经分子重排得到伯胺。次卤酸盐与氰化物反应包含有卤素氰化物中间体生成。



次氯酸和次氯酸盐与无机物的反应参看图 18.44。

在有机化学中,次卤酸被用来作为芳香族和脂肪族化合物的卤化剂,就芳香族化合物而论,卤化作用按如下顺序增强:次氯酸盐 < 次溴酸盐 < 次碘酸盐。当有铅或银盐存在下,可促使卤化作用进行,在酸性溶液中形成质子酸 H_2OX^+ ; 在碱性溶液中,次卤(溴或碘)酸盐使酚迅速地转变为 2,4,6-三溴酚或 2,4,6-三碘酚。脂肪族化合物与 HOCl 作用,则按照自由基机理进行:



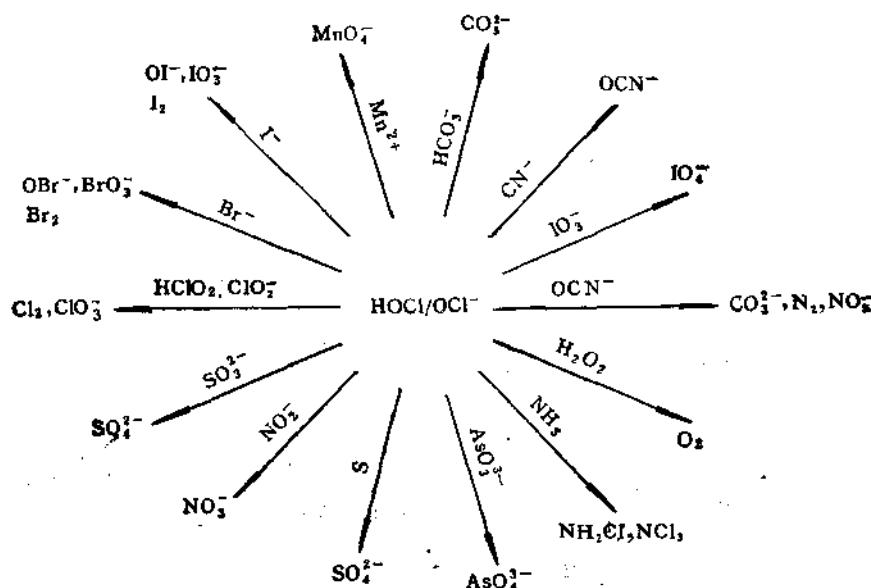
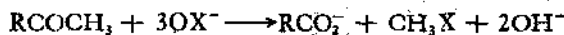


图 18.44 次氯酸和次氯酸盐与无机物的反应

次卤酸盐使甲基酮断裂生成 RCO_2^- 和卤仿。



在有机化合物中，多年来总是用碘仿检测 $\text{CH}_3\text{CO}-$ 基团，后采用 Bordeaux 指示剂，对次溴酸直接滴定，此法已用于测定甲基酮^[147]。

次卤酸一般是加成到乙烯基双键的两端，看上去它们好像是离子对 X^+OH^- ，然而 HOCl 与受阻的烯烃反应，可按照自由基的途径进行。氯醇（由烯烃和 HOCl 反应）水解生成 α -二元醇。 HOBr 和 HOI （即 Br_2 或 I_2 与 HgO 作用）对醇类的氧化是通过次卤酸酯的分解作用而实现的。

次溴酸和次溴酸盐与有机物反应见图 18.45。

在工业上次氯酸盐是作为重要的漂白剂，它的漂白作用主要取决于三个反应：①通过氧化作用破坏有色分子；② HOX 加成到烯烃的两端；③饱和化合物的卤化作用。为提高次卤酸的漂白

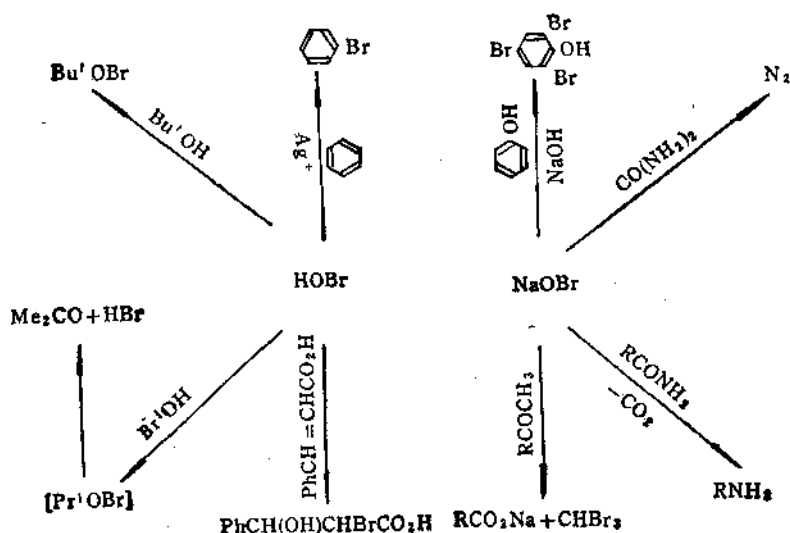
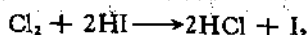


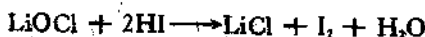
图 18.45 次溴酸和次溴酸盐与有机物的反应

效率,曾进行了各种不同类型的催化剂、活化剂和加速剂的研究。由于次溴酸盐的漂白作用比次氯酸盐的强,故有时在次氯酸盐溶液中加入少量溴化钠以增强漂白能力。

含氧氯漂白剂氧化能力是以“有效氯”的含量为标志的。这一概念可由碘氢酸释出碘加以说明:



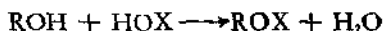
和



从以上反应表明,用 70.92g 氯或用 58.4g 无水次氯酸锂与碘氢酸反应释放出 1mol 碘。因此“有效氯”的含量定义为:析出相同量的 I_2 所需氯的重量,除以所需该化合物的重量。若以百分比表示,则 LiOCl 含“有效氯”为 $(70.92/58.4) \times 100\% = 121\%$ 。例如常用的漂白剂有: $\text{pH} \geq 11$ 的次氯酸钠溶液内含“有效氯”5—10%;主要用于漂白纸浆。含 $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CaCl}_2$ 的漂白液内含“有效氯”为 $85\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,干燥的次氯酸钙 $\text{Ca(OCl)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含“有效氯”为 70%,用于游泳池消毒。

(iv) 次卤酸酯

第一、第二和第三烷基次卤酸酯由乙醇与次卤酸(由卤素水解生成)作用而制得。



第一和第二烷基次卤酸酯衍生物是不稳定的, 容易放出卤化氢生成相应的醛或酮。

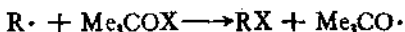
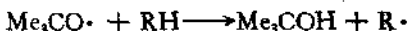
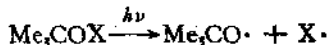


并且也可看作是卤酸氧化醇得到的中间体。

第三烷基次氯酸酯(和次溴酸酯)在一定温度下(避光)是黄色液体(固体为橙色);光照引起分解生成酮和烷基卤化物。

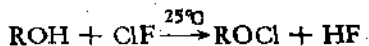


第三丁基次氯酸酯和次溴酸酯对脂肪族的和烯丙基的 C—H 键都是有效的卤化剂, 自由基机理包含 *t*-丁氧基作为一种链的载体。



氟代烷基次氯酸酯一般比脂肪族酯要稳定, 制备方法有:

① 醇和 ClF 之间消除 HF^[148]



② 在 -20°C , ClF 加成到羰基化合物的双键上, 此反应为 CsF, BF₃ 或 AsF₅ 催化^[149, 150]

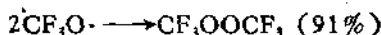


在 CsF 存在下, F₂S=O 作用于 ClF 生成 F₂SOCl, CF₃SOCl 作为 OCF₂ 与 ClF, 氟化作用的一种副产物被吸附在 γ -氧化铝上, 它也可以由 OCF₂ 和 Cl₂O 作用而制得。

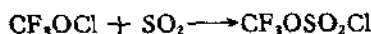
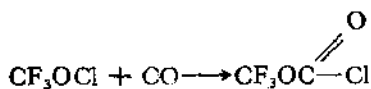
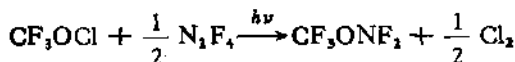
这一类化合物的稳定性按如下顺序减小:



CF_3OCl 在 150°C 时分解比较慢, 并按照如下反应途径分解, 其中包含有 $\text{CF}_3\text{O}\cdot$:

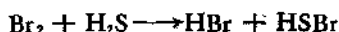


CF_3OCl 易与 N_2F_4 化合得到 CF_3ONF_2 和氯, 与一氧化碳和二氧化硫作用分别生成氯代甲酸酯和氯代硫酸酯:

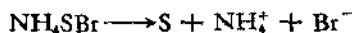


(v) 硫代次卤酸

在氯仿或二氯甲烷中, 溴与 H_2S 作用制得硫代次溴酸。



HSBr 能“固定” NH_3 形成铵盐, 在低温下稳定, 但在溶液中迅速地分解:



而 SBr^- 被认为是 NaHS 在醚溶液中被溴氧化的中间体。

按同样方法制得 HSI 。

(2) 亚卤酸及其盐

HXO_2 酸和 XO_2^- 阴离子 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 或 I) 分别是 HOX 和 OX^- 歧化反应的中间体, 可由卤酸盐氧化卤化物制得。亚氯酸是含氧氯酸中最不稳定的, 只存在水溶液中, 在无其他杂质存在下, ClO_2^- 和 BrO_2^- 可在中性或碱性溶液中存在, 而 IO_2^- 在任何情况下都迅速地分解。

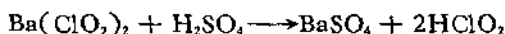
工业上大量制造的亚氯酸钠主要用作漂白剂(在酸性溶液中)和制备二氧化氯的原料, 用以纯化水和油脂的漂白。

亚氯酸盐无论是固态或溶液都分解生成二氧化氯。在正常情况下, 亚氯酸盐溶液不会释放出构成危险量的 ClO_2 , 但当溶液

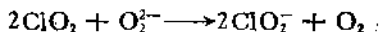
中滴入酸或将固体盐加热时, 则因为产生大量的 ClO_2 而引起爆炸。有关卤素 (III) 含氧酸及其盐的化学性质可参考专门文献^{[1,2][11, d][118b][145]}。

(i) 制备

亚氯酸 (与 HClO_3 一起) 由二氧化氯水溶液分解制得, 也可用酒石酸还原氯酸制取, 但最好的制备方法是用亚氯酸钡悬浮液与硫酸作用。

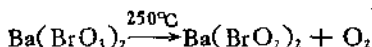
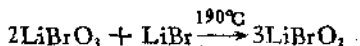


碱金属或碱土金属亚氯酸盐可以从溶液中结晶析出; 在工业上和实验室中的制备方法是还原 ClO_2 制取亚氯酸盐 (通常用的还原剂是过氧化物例如 H_2O_2)。



除过氧化物外, 其他还原剂包括有机物, 胺, 亚硝酸盐, 硫化物, 碘化物以及钠汞齐等。

含有 BrO_2^- 的水溶液可通过控制冷浓的碱金属次溴酸盐溶液的歧化作用而得到; 残剩的 OBr^- 加入氨或丙酮破坏, 再将此溶液浓缩得固体盐。无水 LiBrO_2 和 $\text{Ba}(\text{BrO}_2)_2$ 采用以下反应制得:



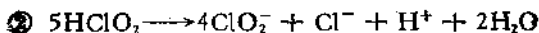
(ii) 分解作用

在避光情况下, 亚氯酸钠碱性溶液至少可保持一年不变; 即使加热至沸也不发生分解, 亚氯酸钠溶液的稳定性随 pH 值下降而降低, 冷的中性溶液在暗处稳定, 但加热时慢慢地分解。在酸性溶液中, 尤其是在 $\text{pH} < 4$ 时, 则以一定的速率分解。

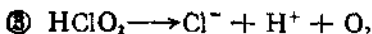
亚氯酸的分解作用, 由下面三个反应方程式表示。



$$\Delta G^\circ = -138.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

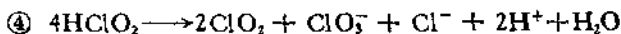


$$\Delta G^\circ = -144.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta G^\circ = -123.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

其中释放氧的反应③是次要反应步骤,估计亚氯酸消耗小于3%。简单的歧化反应①生成氯酸盐和氯化物并未观察到,但在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸中, HClO_2 歧化反应开始按④进行^[150]



反应②被 Cl^- 催化,因此 ClO_3^- 生成速率随着反应进行与 ClO_2 量减少有关;若有适量的氯化物存在,反应②占优势,非常少量的 ClO_2 也引起亚氯酸与氯酸盐相互作用,即

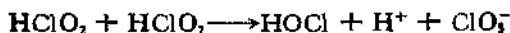


HClO_2 总的分解速率可表示为

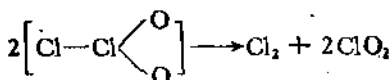
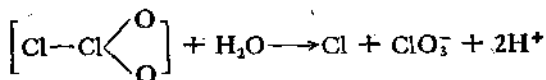
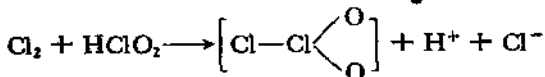
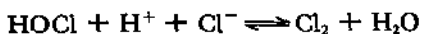
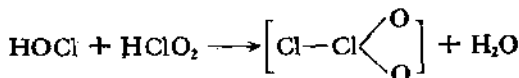
$$-\frac{d[\text{HClO}_2]}{dt} = K_1[\text{HClO}_2]^2 + \frac{K_2[\text{HClO}_2][\text{Cl}^-]^2}{K + [\text{Cl}^-]}$$

据此,提出如下机理:

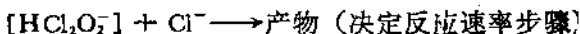
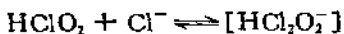
(a) 非催化的反应



(决定反应速率步骤)



(b) 氯离子 (Cl^-) 催化的反应

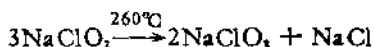


在低 $[H^+]$ 浓度下也可假定按如下途径分解:



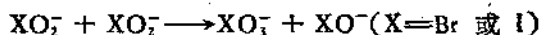
加入 H_2O_2 能使亚氯酸溶液稳定,由二氧化氯再生成 ClO_2^- 。

亚氯酸钠进行热分解歧化为氯酸盐和氯化物:



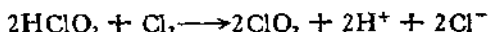
重金属亚氯酸盐加热也发生歧化反应。许多这种盐在高温或快速加热发生爆炸分解,很可能是由于释放出 ClO_2 的原因。

BrO_2^- 和 IO_2^- 的水溶液分解机理研究尚不完善,但其主要分解过程可根据歧化反应作类似的推测,并证明在碱性介质中发生如下简单反应:



固体亚溴酸盐加热引起歧化反应尚未见详细报道, $LiBrO_2$ (在 $225^\circ C$) 和 $Ba(BrO_2)_2$ (在 $220^\circ C$) 失氧生成金属溴化物,而 $Mg(BrO_2)_2 \cdot 6H_2O$ 脱水后分解为镁的氧化物。晶体亚溴酸盐在室温下,即使光照射也不分解。

亚氯酸是一种中强酸(表 18.81),每升溶液中只含有几克 $HClO_2$,在室温下立即分解生成二氧化氯。它与 Cl_2 作用,则被 Cl_2 氧化为 $HClO_3$,若溶液浓度很大时,主要生成 ClO_2 。

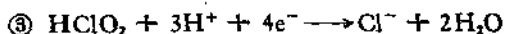
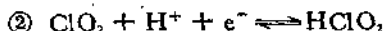
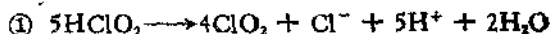


在酸性或中性溶液中与碘化物作用, I^- 被定量地氧化为碘。



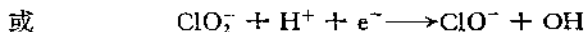
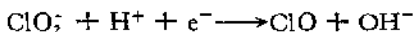
在 $pH = 3 \sim 4$, $HClO_2$ 与 Na_2S 作用生成 H_2SO_4 。

在 $ClO_2^- - ClO_2 - Cl^-$ 体系中,用铂电极进行电解还原,则 ClO_2^- 变为 Cl^- ,其反应机理表示如下:



在①式反应中,反应速率随 $[H^+]$ 浓度增大而增大,当 $pH < 1$ 时,达到极限值。

若在中性或酸性溶液中,用电解还原法也生成 Cl^- , 反应机理为:



最后还原为 Cl^- .

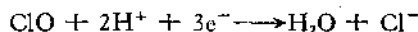
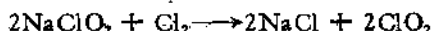


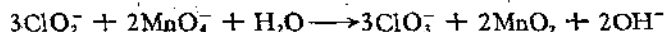
表 18.81 亚氯酸溶液的性质

$\Delta H_f^\circ \text{HClO}_2$ (未离解) ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-51.9
$\Delta G_f^\circ \text{HClO}_2$ (未离解) ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	+5.9
$S^\circ \text{HClO}_2$ (未离解) ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	188.2
离解常数 K_a	1.1×10^{-2}
在酸性溶液中还原电势 (V)	
$E^\circ (\text{ClO}_2^-/\text{HClO}_2)$	+1.21
$E^\circ (\text{ClO}_2/\text{HClO}_2)$	+1.27
$E^\circ (\text{HClO}_2/\text{HOCl})$	+1.64
$E^\circ (\text{HClO}_2/\text{Cl}^-)$	+1.57

亚氯酸钠氟化生成 ClOF_3 , 但产率低, 氯和次氯酸氧化亚氯酸盐为 ClO_2 或 ClO_3^- 或两者的混合物。氯与亚氯酸钠反应是合成 ClO_2 重要方法之一。



在酸性溶液中, 此反应较快, 产物不是氯酸盐, 而是次氯酸。在中性溶液中亚氯酸被高锰酸盐定量氧化为氯酸。



在酸性溶液中, 亚氯酸盐和亚溴酸盐使 I^- 氧化为 I_2 , 并进一步氧化为 IO_3^- 。亚溴酸盐能使碱金属亚砷酸盐迅速地氧化, 但亚氯酸盐与其作用却比较慢。

(iii) 用途

在酸性溶液中 (pH 值为 3—5), 亚氯酸钠被广泛地用作纺织品的漂白剂, 漂白反应的性质不能确定, Cl_2O_3 是一种可能的活化中间体, 当然有色杂质被氧和二氧化氯 (HClO_2 分解产物) 氧化

也是重要的。为改善亚氯酸盐的漂白效果,一方面提高溶液的 pH 值(阻止 ClO_2 逸散),另一方面加入各种类型的活化剂:

(3) 卤酸及其盐

早期曾报道用 ClO_2 或氯使悬浮在水中的 I_2 氧化为碘酸,并进一步研究在碱性介质中碘的歧化反应生成碘化物和碘酸盐。用硫酸处理氯酸钡得到氯酸溶液。对溴酸钡和溴酸也有详尽的描述。

根据氧化还原电势判断,在酸性溶液中,卤酸盐是强氧化剂,通常被还原为相应的卤化物,它们的氧化能力按如下顺序减小:溴酸盐 $\geq$ 氯酸盐 $>$ 碘酸盐,其中以溴酸盐的氧化能力最强,但其反应速率则以碘酸盐的最快,其顺序为:碘酸盐 $>$ 溴酸盐 $>$ 氯酸盐。在酸性溶液中, $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ 和 $\text{BrO}_3^-/\frac{1}{2}\text{Br}_2$ 的电对与 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 的电对 (+1.51V) 有相同的电势值,这些固体化合物与可氧化物质混合时,容易发生自动燃烧或爆炸。酸化氯酸盐释放出 ClO_2 , 氯酸盐是制备二氧化氯和高氯酸盐的重要原料,也是制造火柴和焰火的原料。溴酸盐和碘酸盐在工业上应用较少,但它们是有用的分析试剂。

有关氯酸和氯酸盐,溴酸和溴酸盐以及碘酸和碘酸盐制备和性质可参考专门文献^{[1, a][1, d][12, b]}。

(i) 制备

用硫酸处理氯酸钡和溴酸钡制得氯酸和溴酸。



悬浮在水溶液中的碘,用电解或化学方法氧化即可制得碘酸,在适度的酸性溶液中有沉积物为 $\alpha\text{-HIO}_3$ 结晶,而酸的浓度大于 $5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 则形成 HI_3O_8 。

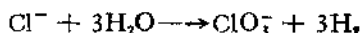
氯酸盐和溴酸盐制备方法有两种: ③卤素在碱性溶液中歧化



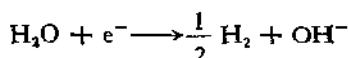
②卤素或相应的 X^- 离子的电解氧化^[15]; 例如,氯酸盐的制备是以氯化物为电解质,电极不用隔膜分开(通常是钢作阴极,石墨为

阳极),最适情况下,电流效率达 80—90%。

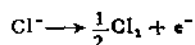
总的反应:



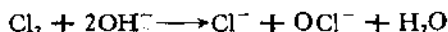
在阴极上有 OH^- 生成



在阳极上的主要反应是 Cl^- 被氧化为 Cl_2 。



在电池中由于溶液的扩散作用,使 Cl_2 歧化生成 Cl^- 和 OCl^- , 即

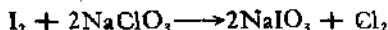


由次氯酸盐歧化反应或由 OCl^- 在阳极上直接氧化生成氯酸盐均为在电极上发生的氧化还原过程,次氯酸盐分解(氯化物和氧)以及在阳极上的损耗使生成的氯酸盐量减少。

溴酸盐制备也可采用电氧化法。所用的电解质为溴的碱性溶液,因此少量 OBr^- 开始就存在溶液中,阳极涂有一层 PbO_2 ,加入少量铬酸盐主要防止 OBr^- 在阴极上还原。

用氧化剂氧化溴或溴化物也能制得溴酸盐,例如用次氯酸盐溶液(氯通入碱性溴化物溶液中)或熔融的氯酸盐使溴化物转变为溴酸盐。

碘酸盐可直接将金属碘化物在高压 O_2 下加热至约 600°C 制得。还可用氯酸盐(或溴酸盐)使碘氧化变为相应的碘酸盐,即



但不能用次氯酸盐,因为它使碘(V)进一步氧化为碘(VII)。高碘酸热分解也制得碘酸盐。

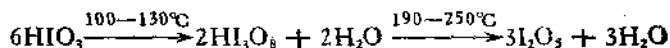
(ii) 性质和化学结构

HClO_3 和 HBrO_3 只能在水溶液中得到,将此溶液加热至沸则分解,但在室温和真空条件下可浓缩为浆状液体,其稳定的极限浓度为: HClO_3 约 40%; HBrO_3 约 50%, 碘酸溶液加热蒸发可

析出结晶。

氯酸和溴酸都是强酸($pK_a \leq 0$), 而碘酸只是中强酸($pK_a = 0.8$), 用光谱法可检测出在溶液中有未离解的分子(表 18.82)。

某些碘酸盐的反应如图 18.46 所示。在固态时, HIO_3 有两种异构体 $\alpha-HIO_3$ 和 $\beta-HIO_3$, 它们之间差别只是晶轴系数不同。由于氢键的作用, HIO_3 缔合为 HI_3O_8 , 它是由 HIO_3 和 I_2O_5 相连而成。



HI_3O_8 的结构可表示如下:

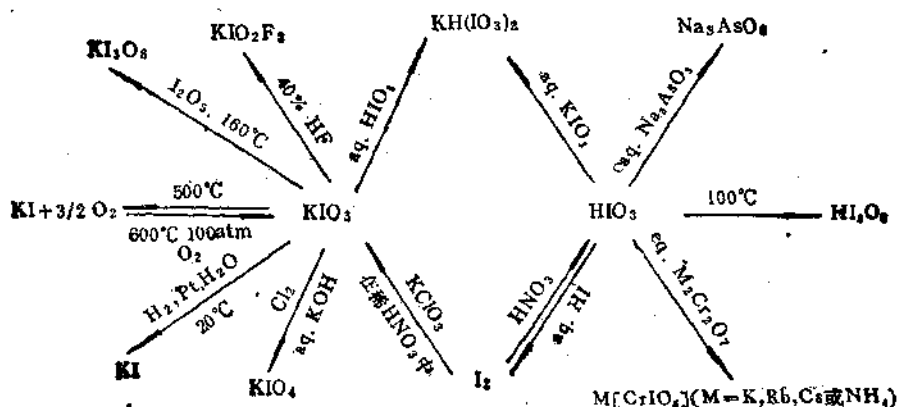
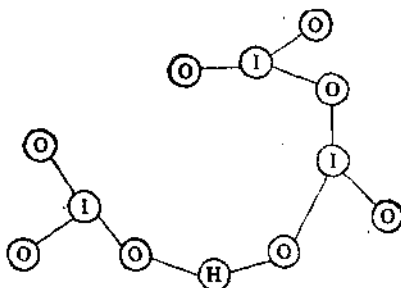


图 18.46 某些碘酸盐的反应

表 18.82 磷酸和无水磷酸 HIO_3 的性质

性 质	$\cdot \text{HIO}_3$	HIO_3
熔点(°C)	约 100	
脱水温度(°C)	约 100 ($\rightarrow \text{HIO}_3$)	约 200 ($\rightarrow \text{I}_2\text{O}_5$)
热力学函数 (298K)		
$\Delta H_f^\circ(\text{c})$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-231.8	-385.8
ΔH_f° (未离解, 水溶液) ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-211.3	
ΔG_f° (未离解, 水溶液) ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-132.6	
S° (未离解, 水溶液) ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	166.9	
酸性		
离解常数 K_a	0.157	
晶体结构		
X 射线衍射	$\alpha\text{-HIO}_3$	
中子衍射	$\alpha\text{-HIO}_3$ 含有 HOIO_3 分子	含有 HOIO_3 和 I_2O_5 分子
$r(\text{I}=\text{O})$ (pm)	180, 182	179, 181
$r(\text{I}-\text{OH})$ (pm)	189	190
$\theta \text{O}-\text{I}-\text{OH}$	95.7°, 98.2°	94.2°, 95.4°
$\theta \text{O}=\text{I}=\text{O}$	101.4°	99°

单晶的衍射研究(表 18.82) 表明在 $\alpha\text{-HIO}_3$ 中有 HOIO_3 分子以及在 HIO_3 中(可表示为 $\text{HIO}_3 \cdot \text{I}_2\text{O}_5$) 有 HOIO_3 和 I_2O_5 分子存在, 这两种化合物 ($\alpha\text{-HIO}_3$ 和 HIO_3) 中都证明存在有氢键, 且分子间 $\text{I} \cdots \text{O}$ 的距离约为 250—300pm, 导致在 $\alpha\text{-HIO}_3$ 中唯一的碘原子和 HIO_3 中二个碘原子为畸变的八面体配位. HIO_3 中第三个碘原子有四个分子间的 $\text{I} \cdots \text{O}$ 接触, 形成不规则的七配位.

用电导法和电位法研究了磷酸水溶液的性质, 表明在适当浓度的溶液中形成了 $[\text{H}(\text{IO}_3)_2]^-$.



由上式得到的稳定常数为 41mol^{-1} .

二磷酸氢盐和三磷酸二氢盐即 $\text{M}'\text{H}(\text{IO}_3)_2$ 和 $\text{M}'\text{H}_2(\text{IO}_3)_3$ 可从含有 $\text{M}'\text{IO}_3$ 和过量 HIO_3 的溶液中结晶析出. 这些磷酸氢盐

加热得到含有 $1-O-I$ 键的 $M_2H_2I_6O_7$ 。

碱金属氯酸盐和溴酸盐结晶具有稍变形的氯化钠型晶格，而相应的碘酸盐则为钙钛矿结构，并显示压电性质。这类盐在水中的溶解度按如下顺序减小：氯酸盐 > 溴酸盐 > 碘酸盐。某些四价的金属离子（例如 $Ce^{(IV)}$, $Zr^{(IV)}$, $Hf^{(IV)}$, $Th^{(IV)}$ ）的碘酸盐非常难溶，从而提供了一个有效的分离方法。碘酸盐与另一些金属和非金属元素的含氧阴离子（例如硫酸盐、碲酸盐、硒酸盐、钼酸盐、铬酸盐和钒酸盐）生成聚阴离子配合物，也能与某些金属离子形成 $[M(IO_3)_6]^{7-}$ 型配合物（ $M = Mn, Ti$ 和 Pb ）。

表 18.83 卤酸根在水溶液中的性质

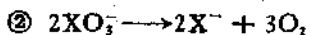
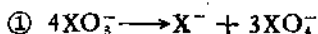
性 质	ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-
热力学函数(在 298 K)			
$\Delta H_f^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-104.06	-66.73	-219.7
$\Delta G_f^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-7.95	+19.03	-126.4
$S^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	162.3	161.5	118.4
还原电势			
酸性溶液			
$E^\circ(XO_3^-/XO_2) (V)$	+1.23	+1.76	
$E^\circ(H_2XO_4/XO_3^-) (V)$			约 +1.7
$E^\circ(XO_3^-/XO_2) (V)$	+1.15		
$E^\circ(XO_3^-/\frac{1}{2} X_2) (V)$	+1.46	+1.51	+1.20
$E^\circ(XO_3^-/X^-) (V)$	+1.44	+1.44	+1.09
碱性溶液			
$E^\circ(XO_3^-/XO_2) (V)$	+0.40	+0.93	+0.81
$E^\circ(XO_3^-/\frac{1}{2} X_2) (V)$	+0.47	+0.52	+0.20
$E^\circ(XO_3^-/X^-) (V)$	+0.62	+0.61	+0.29
力常数			
$f_s (0.1 \mu N \cdot nm^{-1})$	5.87	5.28	5.46
紫外可见光谱, $\lambda_{max} (nm)$	<200	195	195
核磁共振谱			
^{17}O 化学位移 (ppm 相对于 H_2O)	-287	-297	
^{35}Cl 化学位移 (ppm 相对于 Cl^-)	-1050		

表 18.84 卤酸盐晶体中原子间距离和键角平均值

化 合 物	X射线或 中子衍射	卤素配 位数	离子内的大小		分子间 $r(\text{I} \cdots \text{O}(\text{I} \cdots \text{O})_2)(\text{pm})$	$\text{I} \cdots \text{O}$ 距离 $r(\text{I} \cdots \text{OH}_2)(\text{pm})$
			$r(\text{X}-\text{O})(\text{pm})$	$\angle \text{O}-\text{X}-\text{O}(^\circ)$		
NH_4ClO_4	X射线	3	145±3	106		
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	中子	3	148.5±0.4	106.3±0.2		
NH_4BrO_4	X射线	3	164±2			
$\text{Sm}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	中子	3	167±2(二倍) 154±2	105.7±0.7 107.3±1.3(二倍)		
LiHO_4	X射线	6	181.7±1.7	98.65±0.6	287.3±1.7	
NH_4IO_4	X射线	6	176.5±0.8 180.6±0.8 183.6±1.2	102.3—105.6	277.8, 281.9, 283.0	
$\text{Ce}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	X射线	6 6 6 6	183 182 184 180	97.1±0.3	293, 299, 300 256, 278, 299 251, 273 255, 266	310 300
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	X射线	6	178±3 185±3 190±3	97.8±1.5	285±2	286±7 289±3
$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	X射线	7	179±1	99.2±1	317±1 285±1(两倍) 322±1	
$\text{Zr}(\text{IO}_3)_2$	X射线	8	183±2	99±1 93±1(两倍)	255±2 283±2 294±2(两倍) 311±2	

在 XO_3^- 中的卤原子上有一个非键电子对, 因该阴离子为三角锥形(见表 18.84), 具有 C_{3v} 对称性, ClO_3^- 和 BrO_3^- 离子是有点扁平的四面体结构, $\angle \text{O}-\text{X}-\text{O}$ 键角约 106° , 而 IO_3^- 离子的 $\angle \text{O}-\text{I}-\text{O}$ 键角较小, 约 97° , 表明 $\text{I}-\text{O}$ 键有较少的 π 特征。可以预料 $\text{X}-\text{O}$ 键键长是按如下顺序增大: 氯酸盐 < 溴酸盐 < 碘酸盐。在 $\alpha\text{-HIO}_3$ 和 HI_2O_5 中的 HOIO_2 分子有两个 $\text{I}-\text{O}$ 键的键长接近碘酸根离子的(约 180pm), 而 $\text{I}-\text{OH}$ 键的键长较长(190pm), 键角全都接近 100° 。

卤酸根的分解有三种可能的途径:



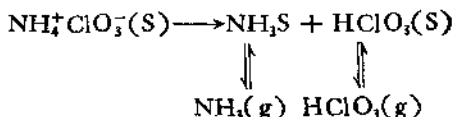
反应①是歧化反应, 从热力学考虑, 此反应只对碱金属氯酸盐是可行的。已由氯酸钾热力学数据和在水溶液中的平衡常数(ClO_3^- , 10^{22} ; BrO_3^- , 10^{-30} ; IO_3^- , 10^{-15})所证实。氯酸盐溶液即使加热至沸其歧化反应也非常慢, 这是因为金属氯酸盐热分解是放热过程。溴酸盐和碘酸盐的热分解不生成 BrO_3^- 和 IO_3^- , 但无水碱土金属碘酸盐在高温下则按如下反应分解:



除歧化反应①外, 金属卤酸盐的分解是否按反应②(生成金属卤化物)或反应③(生成氧化物)方式进行, 主要取决于卤化物和氧化物的相对稳定性, 若从动力学考虑, 则取决于两个过程相对的活化能大小。当有强极性阳离子存在时, 卤酸根按反应③分解生成氧化物, 当然颗粒的大小和加热的速度对分解反应的影响也是重要的(动力学因素)。一般碱金属、碱土金属和银的卤酸盐按反应②方式分解生成卤化物, 而镁、过渡金属和稀土卤酸盐则按反应③分解生成氧化物。

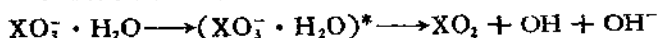
卤酸盐的热稳定性按如下顺序减小: 碘酸盐 > 氯酸盐 > 溴酸盐。随着卤酸盐的阳离子极化能力加强而热稳定性减弱。碱金属卤酸盐热分解, 第一步是 $\text{X}-\text{O}$ 键的断裂, 需在高温下进行

(>300℃), 而卤酸铵的热分解温度比较低 (NH_4ClO_3 , 50℃; NH_4BrO_3 , -5℃; NH_4IO_3 , 约 100℃), 进一步加热会引起爆炸, 如 NH_4ClO_3 加热时, 首先是质子的转移。

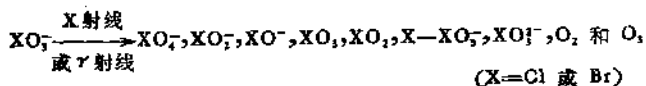


接着 HClO_3 迅速地分解和 NH_3 的氧化, 得到的产物包括有 NH_4NO_3 。

XO_3^- 阴离子的水溶液经闪光光解产生 XO_2 基。



此反应依赖于辐射温度和热处理过程。X 射线或 γ 射线照射能使晶体氯酸盐和溴酸盐分解产生许多物种, 其中包括有高卤酸根, 卤氧基等

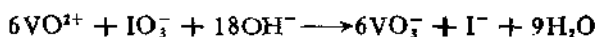


氯酸盐分解常采用各种不同的氧化物作催化剂, 其活性强度顺序为: $\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Ni}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{TiO}_2$, 其中以 Cr_2O_3 活性最强, 若用金属硫酸盐作催化剂时, 则其强度顺序为: $\text{Cr} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Ti} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{V}$ 。

从热力学和动力学两个方面考虑, 卤酸盐在水溶液中的氧化能力显然与氢离子浓度有关, 在酸性溶液中, 卤酸盐易转变为卤氧化物, 通常是还原过程 (电极电势为 1.1—1.5V), 反应速率比较快。在碱性溶液中, 氯酸盐不具有氧化能力; 即使在弱酸性溶液中, 它的还原作用也非常慢, 需用过渡金属 [例如 $\text{Os}(\text{VIII})$, $\text{V}(\text{V})$ 或 $\text{Mn}(\text{VII})$] 的衍生物作催化剂加速反应速率, 浓氯酸盐溶液通常被还原为二氧化氯而不是氯化物。

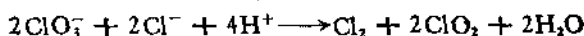
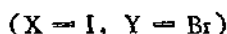
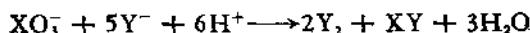
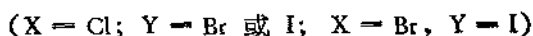
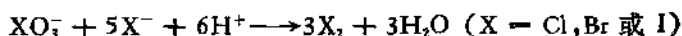
若不考虑动力学差别的情况下, 这三种卤酸盐的氧化性质都十分相似。溴酸盐和碘酸盐在碱性溶液中均发生氧化还原反应, 与氢氧化铵或硫酸脒作用产生氮 (碱性氯酸盐不反应), 碘酸盐还可

以使钒氧基盐氧化为五价钒酸盐。

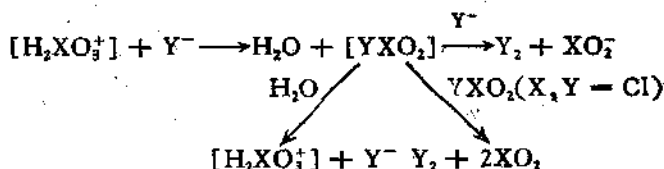
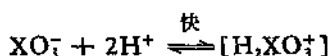


卤酸盐与 As(III) 反应,即使在酸性溶液中,也只能缓慢地使其氧化为 As(V) 。

在酸性溶液中,卤酸盐和卤化物的反应有多种可能的化合方式:碘化物被定量地氧化为碘,溴化物被氧化为溴,而氯化物被氯酸盐氧化为氯和二氧化氯,被溴酸盐氧化为溴和氯,被碘酸盐氧化为氯和氧化碘。



所提出的反应机理涉及到 YXO_2 型的中间体的形成:



反应速率与 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{X}^-]$ 浓度有关,通常用下式表示^[13,14]

$$\text{反应速率} = k[\text{XO}_3^-][\text{H}^+]^2[\text{Y}^-]$$

假定 XO_2^- 与 Y^- 很快反应, YXO_2 中间体结构是 $\text{Y}-\text{X} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$

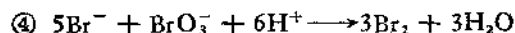
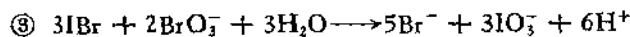
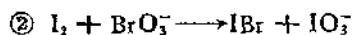
还是 $\text{O}-\text{X}-\text{O}-\text{Y}$ 尚不能肯定,如与 XO_2F 相比较,则认为前者结构合理,但后者也能解释某些与动力学有关的 NO_2^- 和 SO_3^{2-} 的氧化作用,其中包括氧定量地从卤酸根离子转移至作用物。对于卤酸根其他的氧化作用,也发现 X^- 离子的催化作用。

在 ClO_3^- 和 BrO_3^- 溶液中,碘可置换氯和溴:

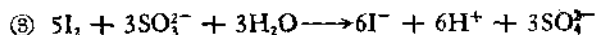
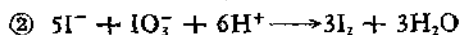
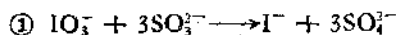


在 $\text{pH} \approx 1.5 - 2.5$ 时,溴酸盐与碘反应分如下几步^[55]:

① 有一个诱导期——产生催化剂(可能是 HOBr)



在酸性溶液中,碘酸盐与亚硫酸盐之间的反应包括三个不同阶段,其中碘在溶液中周期性地出现和消失,反应机理表示如下:



固体氯酸盐与有机物或非金属如 S, Se, Te, P 和 As 混合在一

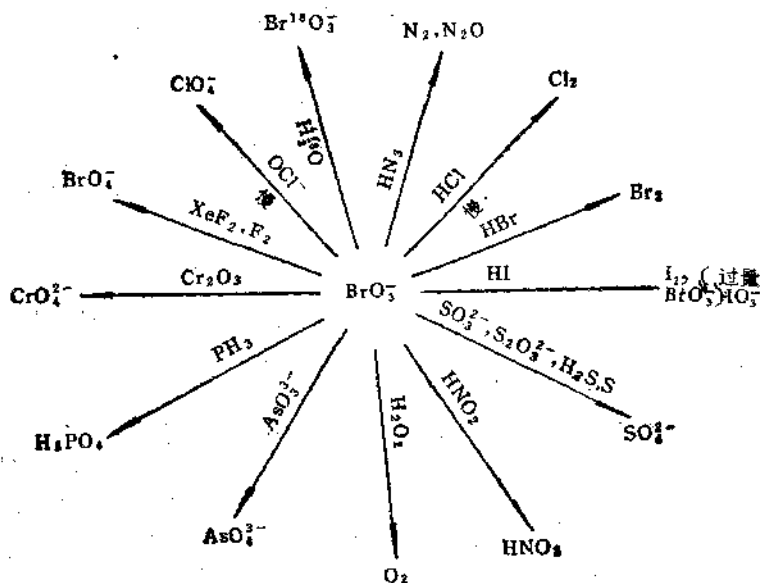


图 18.47 溴酸盐溶液的反应

起，在完全干燥时不一定反应。但有少量水气时就能引起燃烧和爆炸分解（生成 HClO_3 ）。溴酸盐和碘酸盐与易燃和氧化性物质作用则生成不稳定的混合物。

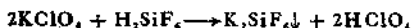
溴酸盐在水溶液中化学反应用图 18.47 表示。

(iii) 用途

氯酸钠大量用来制备二氧化氯（用氯化物或二氧化硫还原）和高氯酸及其盐（酸性溶液电解）。在工业上用于制造火柴和焰火的氧化剂。溴酸钾和碘酸钾是重要的分析基准物质，溴酸盐主要用于测定三价砷和铋（由三价氧化为五价），而碘酸盐用于分析测定各种不同的金属。

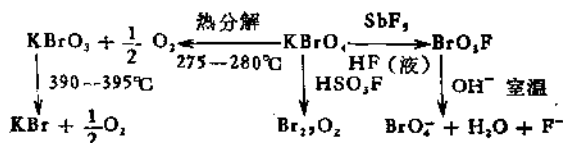
(4) 高卤酸及其盐

高氯酸钾是最早被发现的，用硫酸处理氯酸钾有二氧化氯生成，高氯酸钾则从溶液中结晶析出；用氟硅酸与高氯酸钾作用得到高氯酸：



由于高氯酸盐用途甚广，尤其是应用于火箭燃料的氧化剂，因此对高氯酸及其衍生物的物理和化学性质曾进行过详尽的研究，并有综合性评论报道^[1, a), d), 118, b), 156-158]。

高碘酸及其盐也发现较早，曾报道用氯氧化碘酸盐制备高碘酸盐，而高溴酸盐由于活化能的原因， Br(V) 难以转变为 Br(VII) ，故一直未能制得，直到 1968 年在研究 SeO_4^{2-} 的 β 蜕变时受到启发才获得成功；其方法是在碱性溴酸盐溶液中用 F_2 氧化得到高溴酸盐。高溴酸钾的化学性质可用下式表示：



还须强调指出，高氯酸及其盐在室温下，尽管从动力学方面考虑，认为它们是惰性的，但却是一种非常强的氧化剂。无水高氯酸（酸酐）在储存或有杂质存在下都会自动爆炸分解。因此在制备无

水高氯酸时一定要按规程严格控制，而且在任何情况下只能少量进行。

有研究表明，高溴酸盐与高氯酸盐有许多共同之处，但高碘酸盐的化学性质却稍有所不同，它与碲酸盐(VI)相类似。高碘酸盐与其相应的氯和溴的衍生物之间许多性质上的差别，至少部分是由于碘原子比较大的原因。

表 18.85 卤素(VII)含氧酸性质对比

性 质	氯	溴	碘
酸的结构	HOClO_3	HOBrO_3	$(\text{HO})_2\text{IO}_3$
在 20℃ 的物理状态	液	—	固
酸性	非常强 一元酸	非常强 一元酸	弱 多元酸
在溶液中的阴离子	ClO_4^-	BrO_4^-	$\text{H}_2\text{IO}_6^{2-}, \text{H}_2\text{IO}_5^{2-},$ $\text{H}_2\text{IO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-},$ IO_4^-
水溶液中氧化特性	无氧化性 (在 20℃) 强 (在 100℃)	缓慢 (在 25℃) 强 (在 100℃)	强烈且快 (在 20℃)
XO_4^- 与 H_2O 间的氧交换	未观察到	未观察到	非常快

虽然高氯酸盐和高溴酸盐中卤原子的配位数为 4，而碘原子的配位数为 6，甚至在高碘酸盐中也不例外。以 H_2XO_6 (X — Cl 或 I) 为例，在室温下，对于氯其结构为 $[\text{H}_2\text{O}_2]^+\text{ClO}_4^-$ ，对于碘则结构为 $(\text{HO})_2\text{IO}_3$ 。在碱性高碘酸溶液中， IO_4^- 是主要的组分，并参与快速的水合-脱水平衡。



其他高卤酸盐无此情况。高碘酸盐可形成具有 I—O—I 桥的聚合阴离子，也能形成非常稳定的配合物以及含 I—O—M 桥的杂多阴离子，高氯酸盐或高溴酸盐无类似的聚合作用。

高氯酸盐，尤其是高溴酸盐都是强氧化剂，但在室温下由于不存在合适的低能量中间体使其某些反应受到抑制。

简单高氯酸盐和高溴酸盐 ($M^+XO_4^-$) 像许多其他含有四面体构型的阴离子的盐一样, 在室温下的结晶具有斜方晶系硫酸钡结构, 在较高温度下 ($>200^\circ\text{C}$) 高氯酸盐转变为立方晶系。

(a) 高氯酸及其盐

(i) 制备

① 在水溶液中, 电解氧化氯化物或氯酸盐制得高氯酸盐。

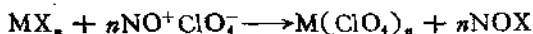
② 氯酸盐与强无机酸(例如 H_2SO_4) 作用得到高氯酸盐, 氯化物和二氧化氯。

③ 碱金属氯酸盐热歧化反应制得高氯酸盐。

④ 用臭氧, 过氧二硫酸盐或二氧化铅作氧化剂使氯酸盐氧化为高氯酸盐。

在实验室中制备高氯酸盐多采用化学方法, 氯酸盐电解氧化仅在工业上是重要的, 电解池中以钢为阴极, 铂为阳极, 电解质溶液的 pH 值保持在 6—7 左右; 电解时加入铬酸盐(据推测在阴极上它可形成一种难溶的薄膜)可使产物损耗减小至最低程度。

由于金属盐在无水 HClO_4 中的溶解度小, 致使许多制备无水高氯酸盐的方法受到了限制, 但由 $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$ 与金属盐作用制备无水高氯酸盐已获得成功。



($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ 或 NO_2)

AgClO_4 在有机溶剂中溶解度比较大, 被用来制备非金属阳离子高氯酸盐, 也用于制备高氯酸酯。

用浓盐酸处理无水 NaClO_4 或 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 得到高氯酸溶液。恒沸酸 (72.4% HClO_4) 脱水的主要产物是 Cl_2O_7 或无水 HClO_4 , 这取决于反应条件; HClO_4 易被 Cl_2O_7 沾污, 但可用合适比例(约

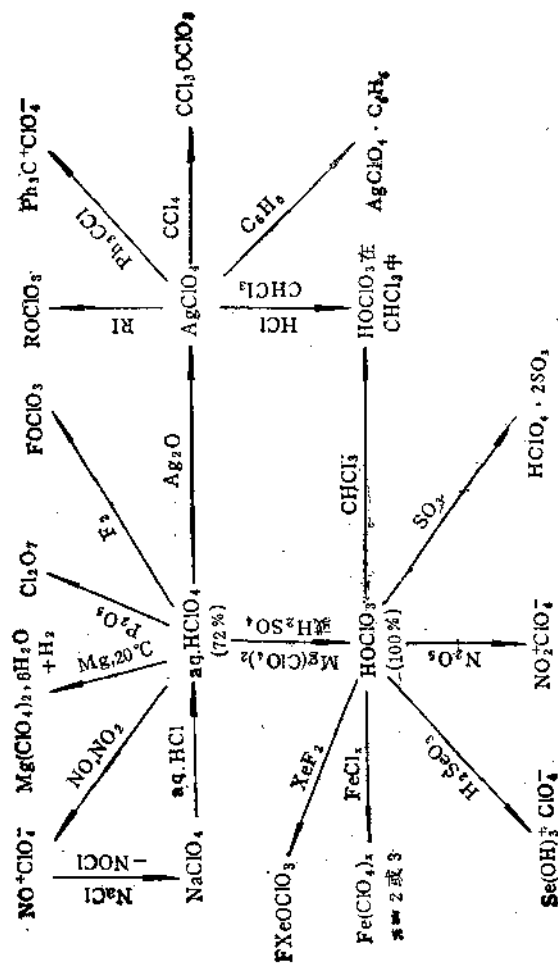
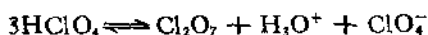


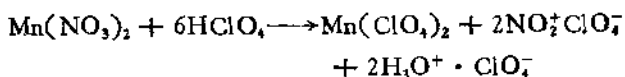
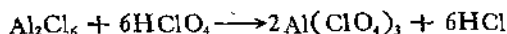
图 18.48 高氯酸盐的相互转换

导和电解)^[199], 认为 HClO_4 在溶液中存在如下平衡:



在 25°C 时该反应的平衡常数为 0.68×10^{-6} 。

无水高氯酸是非常强的氧化剂, 与多数有机物作用发生爆炸, 使碘化氢和亚硫酸氯燃烧, 并能迅速地氧化金和银。某些金属盐在无水高氯酸中溶解生成无水金属高氯酸盐。



在室温下 HClO_4 水溶液是非常强的酸, 能溶解活泼金属释放出氢。79% 高氯酸的活性相当于 98% 的硫酸。光谱研究表明 HClO_4 在浓度 $< 6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时完全离解, 而浓度为 $12\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 含有不少于 90% HClO_4 , 高氯酸还以 $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}]^+[\text{ClO}_4]^-$ 形式从水相萃取到乙醚中。

冷的高氯酸溶液的氧化能力非常小; 可被 SnCl_2 , V_2O_5 和

表 18.84 无水高氯酸的性质

热力学和其他物理性质	
$\Delta H_f^\circ (\text{HClO}_4, \text{液}) (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$-40.75/25^\circ\text{C}$
$S^\circ (\text{HClO}_4, \text{气}) (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$285.3/25^\circ\text{C}$
$C_p^\circ (\text{HClO}_4, \text{液}) (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$120.5/25^\circ\text{C}$
颜色	无色(新蒸馏液)
熔点($^\circ\text{C}$)	-101
沸点($^\circ\text{C}$)	120.5
分子结构	
$r_e(\text{I}) [\text{Cl}=\text{O}] (\text{pm})$	$140.8(2)$
$r_e(\text{I}) [\text{Cl}-\text{OH}] (\text{pm})$	$163.5(7)$
$\angle \text{O}=\text{Cl}=\text{O}$	$112.8(5)^\circ$
$\angle \text{O}=\text{Cl}-\text{OH}$	$105.8(7)^\circ$
力常数	
$f_e(\text{Cl}=\text{O}) (0.1\mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1})$	9.2
$f_e(\text{Cl}-\text{OH}) (0.1\mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1})$	3.85
键离解能 $D(\text{HO}-\text{ClO}_3) (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	193

V(II), V(III) 以及 Ti(III) 离子缓慢地还原, 卤酸根和高卤酸根与 V_2O_5 作用的反应速率按如下顺序减小: $IO_3^- > BrO_3^- > IO_4^- > ClO_4^-$. 热浓的高氯酸溶液是一种强氧化剂, 与金属作用放出氯化氢, 而且还可使有机物分解。

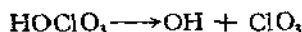
表 18.87 高氯酸水溶液的性质

热力学性质(298K)	
ΔH_f° (kJ · mol ⁻¹)	-129.3
ΔG_f° (kJ · mol ⁻¹)	-8.62
S° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	182.0
$\Delta H_{\text{稀释}}^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-88.74

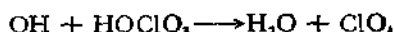
对高氯酸气相热分解反应:



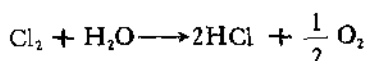
在 150—439℃ 温度范围内曾作过研究^[150-161], 温度高于 310℃ 时, $HClO_4$ 分解为均相一级反应, 决定反应的主要步骤是 $Cl-OH$ 键的断裂,



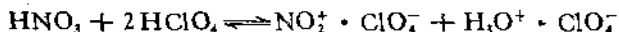
接着 OH 与另一个高氯酸分子迅速反应,



ClO_3 和 ClO_4 经生成 ClO_2 和 ClO 后分解为氯和氧。由实验测得的活化能(188.7 kJ · mol⁻¹)与用电子轰击方法测得 $Cl-OH$ 键的离解能(193 kJ · mol⁻¹)或通过热力学数据计算得出的数值(199.2 kJ · mol⁻¹)都很吻合。温度低于 310℃ 时, $HClO_4$ 的分解为多相二级反应。温度高于 450℃ 时, 氯与水反应产生氯化氢。

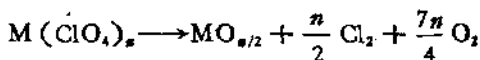
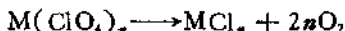


高氯酸是强一元酸, 它能使许多在水溶液中本身就是酸的分子质子化, 如亚硒酸与高氯酸作用生成 $[Se(OH)_3]^+ ClO_4^-$, 无水硝酸与高氯酸混合物在 -40℃ 时证明存在如下平衡:



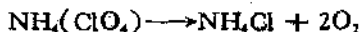
高氯酸在乙腈溶剂中是完全离解的。在有机酸中，它只是中强酸；例如在甲酸中 HClO_4 的 pK_a 值约为 0.5，在乙酸中约为 2.7，在三氟乙酸中约为 1.3。

金属高氯酸盐分解为相应的氧化物或氯化物取决于阳离子的特性；在多数情况下，在低于 600°C 时，反应以可测量的速率完成。



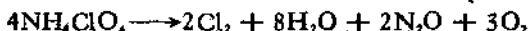
究竟按何种方式分解，可根据所生成的产物相关的自由能得以说明。碱金属、银、钙、钡、镭和铅的高氯酸盐分解得到相应的氯化物，因为这些元素 $\Delta G_f^\circ(\text{氯化物}) - \frac{1}{2} \Delta G_f^\circ(\text{氧化物}) < -84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；铝和铁的高氯酸盐分解产生相应的氧化物，其 $\Delta G_f^\circ(\text{氯化物}) - \frac{1}{2} \Delta G_f^\circ(\text{氧化物}) > 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；而镁和锌的高氯酸盐则两种分解反应都存在。高氯酸盐水合物脱水一般比较困难，通常伴随着分解，甚至水解反应也有可能发生。

关于高氯酸铵的热分解，曾进行过广泛的研究^[162,163]，这不仅是因为它的化学性质的重要性，而且也由于在火箭燃料方面的应用。1869 年有人首先提出高氯酸铵的分解反应为：

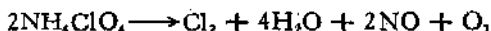


但实际上高氯酸铵的分解包括三个完全不同的阶段。

① “低温”分解：温度范围约为 $200\text{—}300^\circ\text{C}$ ，分解分为几个区间，其中包括有诱导期，加速区，速率最大区和减速区，分解反应为：

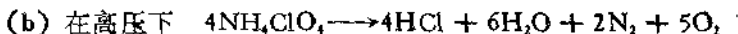


② “高温”分解：温度在 $350\text{—}400^\circ\text{C}$ 之间迅速地分解



③ 在温度为 450°C 时迅速燃烧，并产生有两个特征反应：

(a) 在低压下 $2\text{NH}_4\text{ClO}_4 \longrightarrow \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} + \text{O}_2$



据研究表明,高氯酸铵分解为一级反应,且上述三个阶段的活化能是相同的(约 $126\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); 决定反应速率的步骤被认为是晶体中的质子由 NH_4^+ 转移至 ClO_4^- , 紧接着经蒸发转为气相。

(ii) 高氯酸酯

自 1841 年发现以来,烷基高氯酸酯被认为是有潜在危险的爆炸性化合物,随着分子量增大对撞击的灵敏性减小。烷基高氯酸酯是一种油状液体,它可在低温下由无水高氯酸与醇类作用制得,最好制备方法则是高氯酸银与烷基卤化物在有机溶剂中进行复分解,液体红外光谱证实其结构为 ROClO_3 。

(iii) 用途

KClO_4 和 NH_4ClO_4 是固体炸药和火箭燃料重要的氧载体;多数高效的炸药都含有高氯酸铵,因为它与适量的易燃物质作用能全部生成气态产物。



常用的火箭推进剂,它的燃烧可看成是一种低速爆炸,由 75% 的 NH_4ClO_4 , 20% 的燃料和 5% 的添加剂组成的火箭推进剂,能使其物理性质达到理想效果(储备或燃烧性能)。重金属高氯酸盐用于染色。高氯酸锂是作为一种氧化剂。

高氯酸在分析化学方面的应用:在非水滴定中作酸,在有机物湿法灰化时作氧化剂。还可用来溶解铬,包括与其他金属的定量分离,在铝的电抛光中作为一种电解质(与醋酸一起),以及在酯化反应中作为催化剂。

高氯酸盐用作干燥剂:无水 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 能吸收相当于其自身重量 60% 的水量,且在使用时不变粘,在真空加热至约 200°C 时可活化再生。 ClO_4^- 在水溶液中配位能力极小,因此在许多水溶液反应中的平衡常数的测定和动力学方面的研究通常用高氯酸盐维持介质的离子强度。

(b) 高溴酸及其盐

长期以来人们企图从溴酸盐的氧化来制备高溴酸盐,但一直未获得成功,直到1968年 E. H. Appelman 首先用 F_2 , XeF_2 或用电解法,氧化 BrO_3^- 水溶液制得高溴酸盐。

高溴酸是一种强酸,在水溶液中完全离解为水合质子和具有四面体结构的 BrO_4^- 阴离子,它与 H_2O 不发生氧交换。大于 $6mol \cdot L^{-1}$ 的 $HBrO_4$ (55% $HBrO_4$) 溶液在空气中不稳定,并发生明显的自动催化分解,某些金属离子(例如 Ag^+ 和 Ce^{4+}) 加速 $HBrO_4$ 的催化分解。尽管如此,它仍可用蒸馏方法提纯。快速蒸发时,在开始分解之前, $HBrO_4$ 在溶液中结晶(可能析出 $HBrO_4 \cdot 2H_2O$)。 $KBrO_4$ 晶体具有正交重晶石结构,在室温下,与碱金属高氯酸盐是同晶型的, BrO_4^- 中 $Br-O$ 键的键长为 $161pm$ 。 SbF_5 可使 $KBrO_4$ 转变为 BrO_3F 。

$KBrO_4$ 分解为放热反应



$$\Delta H_{298}^\circ = -106.19 \pm 0.4 kJ \cdot mol^{-1}$$

此反应分为两阶段进行: ① 在约 $275^\circ C$ 产生 $KBrO_3$, ② 在约 $390^\circ C$ 接着分解。用量热法研究上述反应以及 $KBrO_4$ 在水中的离解,推出了 $KBrO_4$ 的热力学性质(见表 18.88)。热稳定顺序为 $KBrO_3 > KBrO_4$ 相似于碘的,而不同于氯的化合物($KClO_4 > KClO_3$)。 NH_4BrO_4 对撞击和摩擦都不敏感,热分解产生 N_2 , Br_2 , O_2 和 H_2O , 在这一点上与 NH_4BrO_3 相类似,而与 NH_4ClO_4 不相同。

尽管在酸性溶液中 BrO_4^-/BrO_3^- 电对的电势值($+1.76V$)大,在室温下,高溴酸被看作是不活泼的氧化剂,但仍比高氯酸强,稀溶液可使 Br^- 和 I^- 缓慢地氧化,在 $100^\circ C$, $6mol \cdot L^{-1}$ $HBrO_4$ 使 Mn^{2+} 转变为 MnO_4^- , $12mol \cdot L^{-1}$ $HBrO_4$ 使氯化物迅速地氧化。与 $SnCl_2$ 作用被还原为溴化物。

(c) 高碘酸及其盐

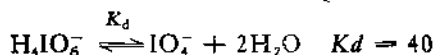
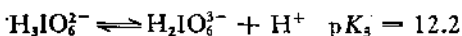
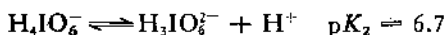
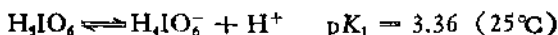
正高碘酸是七价碘的含氧酸,分子式为 H_5IO_6 , X射线和电子衍射研究得出其结构是以碘为中心的八面体,其中六个 $I-O$ 键

表 18.88 卤酸钾和高卤酸钾的热力学性质

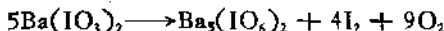
	氯	溴	碘
$\Delta H_f^\circ(c) KXO_3, (kJ \cdot mol^{-1})$	-397.9	-359.8	-500.0
$\Delta G_f^\circ(c) KXO_3, (kJ \cdot mol^{-1})$	-296.2	-270.7	-416.7
$\Delta H_f^\circ(c) KXO_4, (kJ \cdot mol^{-1})$	-431.8	-287.4	-460.7
$\Delta G_f^\circ(c) KXO_4, (kJ \cdot mol^{-1})$	-302.0	-170.3	-349.4
$KXO_3(c) \rightarrow KX(c) + \frac{3}{2} O_2(g)$			
$\Delta H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-38.0	-32.6	+172.4
$\Delta G^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-112.1	-108.4	+94.6
$KXO_4(c) \rightarrow KX(c) + 2O_2(g)$			
$\Delta H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-4.2	-105.0	+133.1

$\Delta G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-106.3	-208.8	+27.2
$\text{KXO}_3(\text{c}) \longrightarrow \frac{3}{4} \text{KXO}_4(\text{c}) + \frac{1}{4} \text{KX}(\text{c})$			
$\Delta H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-35.1	+41.8	+72.4
$\Delta G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-32.2	+48.1	+74.1
$\text{KXO}_4(\text{s}) \longrightarrow \frac{1}{2} \text{K}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{X}_2(\text{g}) + \frac{2n-1}{4} \text{O}_2(\text{g})$			
$n=3; \Delta H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	+217.2	+194.6	+350.6
$n=4; \Delta H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	+251.0	+107.1	+289.5
分解温度 ($^\circ\text{C}$)			
KXO_3	472	390	525
	$\rightarrow \frac{3}{4} \text{KClO}_4 + \frac{1}{4} \text{KCl}$	$\rightarrow \text{KBr} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	$\rightarrow \text{KI} + \frac{3}{2} \text{O}_2$
KXO_4	534	275	363
	$\rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{KBrO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\rightarrow \text{KIO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

有五个键距为 $188 \pm 3\text{pm}$ 而另一个短些, 表明晶体结构稍有点变形。所有 $\angle\text{O—I—O}$ 键角均为 $87-95^\circ$ 。 H_2IO_6 是一种弱酸, 在水溶液中有如下平衡:



高碘酸盐的合成途径主要是将碘化物, 碘或碘酸盐的水溶液进行氧化。在工业上是采用电化学氧化法, 用 PbO_2 作阳极。在实验室许多高碘酸盐制备都是以钠盐 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_6$) 作原料 (见图 18.49), 比较简便的方法是将氯通入碘酸钠的碱性溶液中而制得。碱土金属正高碘酸盐由碘酸盐歧化反应得到, 例如



由于正高碘酸盐的热稳定性, 也可考虑由碘化物与氧化物的固体混合物用氧氧化而制得。

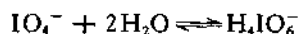
高碘酸水溶液最好是用浓硝酸处理正高碘酸钡得到, 其中析出的固体正高碘酸 H_2IO_6 是比较稳定的。晶体结构研究表明, 它是一种纯的原碘酸 $(\text{HO})_2\text{IO}_6$, 而不是水合物 $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 也不是类似于高氯酸盐二水合物的铟盐 $[\text{H}_2\text{O}_2]^+\text{IO}_4^-$ 。 H_2IO_6 加热至约 120°C 即脱水生成 $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{11}$, 在真空加热至 100°C 时生成 HIO_4 , 高碘酸的质谱也表明有这种特性; 在较高温度下开始放出氧, 最初生成固体 $\text{I}_2\text{O}_5 \cdot \text{I}_2\text{O}_7$, 而在 150°C 时是 I_2O_5 。 H_2IO_6 与 60% 发烟硫酸反应生成组成为 I_2O_7 的橙色固体。

高碘酸是一种相当弱的酸, 在酸性溶液中, 以未离解形式 $(\text{HO})_2\text{IO}_6$ 存在。 H_2IO_6 的表现一级离解常数 ($\text{p}K = 1.6$) 和真实一级离解常数 ($\text{p}K = 3.29$) 之间的差别是由于 CO_2 和未离解酸间的水合平衡所引起的。在强酸性介质中 (例如 $10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$) 证明有质子化阳离子 $[(\text{OH})_6\text{I}]^+$ 存在。在较高的 pH 水溶液中主要阴离子是呈四面体的 IO_4^- , 水合的物种有 $[(\text{HO})_4\text{IO}_4]^-$,



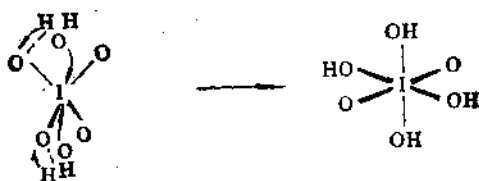
$[(\text{HO})_3\text{IO}_3]^{2-}$ 和 $[(\text{HO})_2\text{IO}_4]^{3-}$ 以及二聚的 $[(\text{HO})_2\text{I}_2\text{O}_8]^{4-}$ 。

偏高碘酸根离子的水合作用:

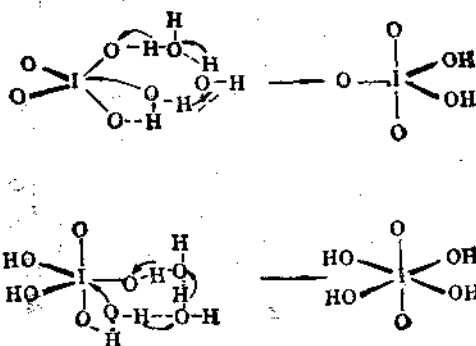


它不被氢离子催化,是属于同类最快的反应之一;在 20°C (离子强度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值范围 3.4—5.0) 假一级速率常数为 $(1.9 \pm 0.2) \times 10^2/\text{s}$, 其机理仍不十分清楚, 无论是一步或两步途径都与动力学的实验数据是相符的, 尽管有各种不同的原因, 其水合的两步机理(包括一个五配位中间体)被认为更为合理^[164]。

① 一步机理



② 两步机理



高碘酸盐有如下多种阴离子:

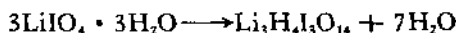
偏高碘酸阴离子: IO_4^- ;

中高碘酸阴离子: $\text{I}_2\text{O}_6^{4-}$, $\text{I}_2\text{O}_5^{3-}$, $\text{HI}_2\text{O}_6^{3-}$, $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{H}_3\text{I}_2\text{O}_6^{2-}$;

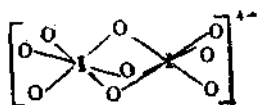
正高碘酸阴离子: IO_3^- , H_2IO_3^- , H_3IO_3^- , H_4IO_6^- , $\text{I}_2\text{O}_8^{4-}$;

三高碘酸阴离子: $\text{H}_2\text{I}_3\text{O}_{14}^{3-}$, $\text{H}_4\text{I}_3\text{O}_{14}^{3-}$ 。

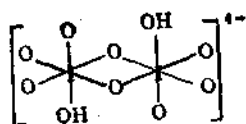
它们与不同数量的结晶水结合在一起，多数阳离子在水溶液中能生成几种化合物，通常随溶液的浓度，pH 值或结晶温度的改变而相互转换；有的转换还可以借助于加热脱水作用进行有效的控制，例如



少数盐已由 X 射线研究，而大部分是采用红外光谱和 Raman 光谱表征这类盐，除偏高碘酸盐外，它们都包含着八面体配位的碘。中高碘酸（“ H_3IO_5 ”）的衍生物总是具有二聚的阴离子，如 $\text{I}_2\text{O}_7^{4-}$ (a) 和 $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_7^{4-}$ (b) 是由两个 IO_6 的八面体分别共享一个公共的面和一个公共的棱边连结而成。

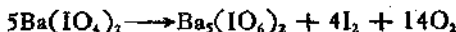


(a)

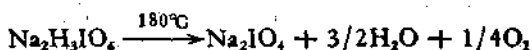


(b)

高碘酸盐的热分解伴随着失水、氧和碘（有的情况下只有这些组分中的一个或两个）。反应无论是部分或全部脱水均可转变为某种不同组分的较为稳定的高碘酸盐。



或还原成阴离子 IO_3^- 或 IO_2^- 的盐。



或生成金属碘化物（对正电性的金属）、氧化物或金属本身。

高碘酸作为一种氧化剂，其活性一般是随 pH 值而改变，在酸性溶液中，它是一种强氧化剂，可定量地使 Mn^{2+} 迅速转变为高锰酸盐，但在碱性溶液中，其氧化能力比次氯酸盐小。高碘酸盐很少用于无机制备和分析操作。但 NaIO_4 滴定被作为一种分析 S^{2-} ， SO_3^{2-} ， HSO_3^- ， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的混合物的方法。

用高碘酸或高碘酸盐氧化有机物已有许多报道^[165]。它作为试剂也能够完成一些众所周知的反应，例如 1, 2-二醇特殊的断裂

(包括类似的化合物 α -氨基醇, α -二酮, α -酮醇和 α -二胺)已广泛应用在碳水化合物和核酸方面并确立其反应机理(图 18.50)。在刚性体系中, 只有顺式官能团被氧化, 这种特性是由于环状中间体所引起的。

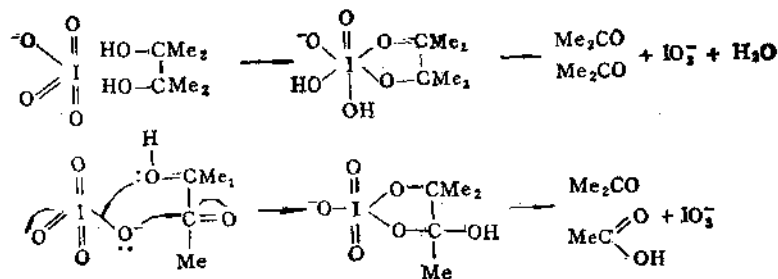
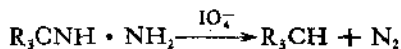


图 18.50 乙二醇和 α -酮醇的高碘酸分裂

高碘酸盐还用于酚(氧化成醌)、硫化物(氧化成硫醚)以及胍衍生物的氧化。



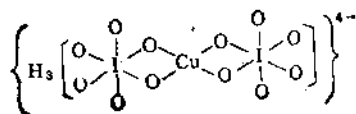
下面简述高碘酸盐配合物和杂多阴离子。碱金属高碘酸溶液与合适的过渡金属盐溶液混合(如有必要,可同时采用化学或电化学氧化),则有可能离析出含有高碘酸盐配合物和杂多阴离子的盐(表 18.89);在某些情况下,与一种质子阳离子交换树脂接触时,在溶液中产生游离酸,如 $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{IO}_6)]$ 和 $\text{H}_2[\text{I}(\text{MoO}_4)_6]$ 。在这些化合物中,碘和金属原子是通过 $\text{I}-\text{O}-\text{M}$ 桥连接的;碘总是由氧包围呈八面体配位,而金属原子的配位作用取决于晶体场以及其它如该氧化态的特殊要求。

高碘酸盐配合物通常显示出有较高的生成常数,例如 $[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ 约为 10^{10} , $[\text{Co}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ 约为 10^{10} , 且包含的金属原子具有不寻常的高氧化态,如 $\text{Cu}(\text{III})$ 和 $\text{Ag}(\text{III})$;在强酸溶液中,它们能被破坏。如同简单的高碘酸盐,配位阴离子通常含有质子(连接着 $\text{I}-\text{O}$ 键),要使其全部解离是困难的:绿酸 $\text{H}_2[\text{Co}(\text{IO}_6)_2]$

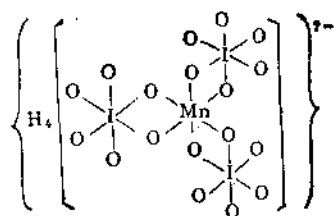
表 18.89 高碘酸盐配合物和杂多阴离子的组成

阴离子	n	金 属
高碘酸盐配合物		
$[\text{M}_4(\text{IO}_6)_3]^{4-}$	3	Fe(III), Co(III)
$[\text{MIO}_6]^{2-}$	1	Ni(IV), Mn(IV)
	2	Fe(III), Co(III)
$[\text{M}(\text{IO}_6)_2]^{2-}$	6	Pd(IV), Pt(IV), Ce(IV)
	7	Co(III), Fe(III), Cu(II), Au(III)
$[\text{M}(\text{IO}_6)_3]^{2-}$	11	Mn(IV)
杂多阴离子		
$[\text{I}(\text{MO}_6)_6]^{4-}$	5	Mo(VI), W(VI)
$[\text{IO}_6(\text{MO}_6)_4]^{4-}$	5	Mo(VI)
$[\text{IO}_6(\text{MO}_6)_5]^{4-}$	5	Mo(VI), W(VI)

中只有五个质子能被滴定 ($\text{p}K_1$ 小, $\text{p}K_2 = 1.95$, $\text{p}K_3 = 7.1$, $\text{p}K_4 = 8.0$, $\text{p}K_5 = 12.1$), 而 $\text{H}_{11}[\text{Mn}(\text{IO}_6)_3]^-$ 为七元酸 ($\text{p}K_1$ 和 $\text{p}K_2 \lesssim 0$, $\text{p}K_3 = 2.75$, $\text{p}K_4 = 4.35$, $\text{p}K_5 = 5.45$, $\text{p}K_6 = 9.55$, $\text{p}K_7 = 10.45$)。晶体结构表明 $\text{Na}_3\text{KH}_3[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_7\text{H}_4[\text{Mn}(\text{IO}_6)_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 两种盐含有阴离子 (a) 和 (b), 其中高碘酸根是作为一个双齿配体。在抗磁性铜盐中金属呈平面四方形配位, 而在顺磁性锰(IV)化合物中的锰则呈八面体几何结构。



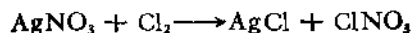
(a)



(b)

(5) 含氧酸的卤素衍生物

早在 30 年代就已知在极性非水溶剂中, 氯、溴、碘与银盐发生反应, 例如



所得溶液具有导电性,电解时在阴极上有卤素析出,故该类反应可看作是复分解反应,产物为卤阳离子的盐。实验证明,从这些溶液中不可能离析出纯的卤素衍生物,而获得与有机碱的加合物,例如 $C_5H_5N \cdot IOCOCH_3$ 和 $[Cl(C_5H_5N)_2]NO_3$ 。随后合成工作表明纯的卤素“盐”是共价化合物,含有卤—氧键。

卤素(I)硝酸盐、氟磺酸盐、高氯酸盐和羧酸盐具有与原酸(母体酸)相关的结构,原酸中的羟基上的氢可被氟、氯、溴和碘置换,这些化合物的热稳定性随卤素原子序数增大而减小。

在含氧酸的卤素衍生物中,卤素“正电性”的特征表现在与溴、碘反应时,氯可被置换出来,例如



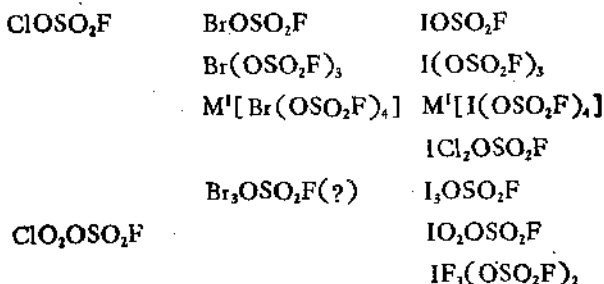
氯(III)含氧酸衍生物是不存在的,但溴与碘容易变为正三价态,例如在非水溶剂中,溴与银盐反应



三价溴和碘的化合物通常比其相应一价的(与易歧化的 BrF 和 IF 相比较)要稳定些。少数含五价卤原子这类衍生物有报道。

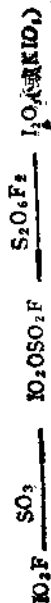
(a) 卤氟磺酸盐

关于卤氟磺酸盐衍生物已有论述^[166]。较重要的化合物列举如下:



卤素间化合物的许多化学性质——交换、加成、置换和配位反应,显然可以从碘氟磺酸盐的反应中类推得出(见图 18.51)。

多数卤氟磺酸盐对湿度是很敏感的,在室温下放置会慢慢地



• 335 •

分解。

(i) 卤(I)氟磺酸盐

等摩尔卤素和过氧二磺酰二氟化物直接化合生成 ClOSO_2F , BrOSO_2F 和 IOSO_2F (见表 18.91), ClOSO_2F 还可由三氧化硫和一氟化氯作用制得^[167], BrOSO_2F 和 IOSO_2F 则由各自的三氟磺酸盐热分解制取。在固态、液态和气态时, ClOSO_2F 的振动光谱与 Cs 对称性分子的结构是相一致的。 BrOSO_2F 是一种粘性液体, 与 BrF_3 有某些相似, 比电导为 $7.2 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25°C), 这意味着它可能按下式进行自身电离。

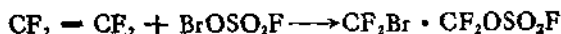


在氟磺酸溶液中, IOSO_2F 的歧化反应^[168]为

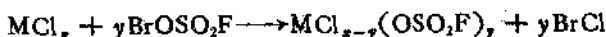


而 BrOSO_2F 在较强的酸性介质中(例如超酸 $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5-\text{SO}_3$) 才发生歧化反应。

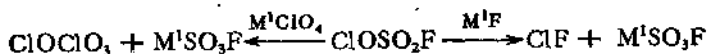
卤(I)氟磺酸盐是活性很强的化合物。 ClOSO_2F 的水解作用激烈并释放出氧。在低温下光解产生 Cl_2 和 $\text{FSO}_2\text{O} \cdot \text{OSO}_2\text{F}$ 。而 XOSO_2F ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 或 I) 易加成到烯烃双键上, 也包含有卤-氧键的断裂。



BrOSO_2F 与氟化物分子作用按下式进行。



ClOSO_2F 同样地与碱金属盐作用生成阴离子氯(I)衍生物和碱金属氟磺酸盐:



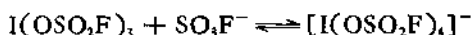
(ii) 卤(III)氟磺酸盐

卤(III)氟磺酸盐 $\text{Br}(\text{OSO}_2\text{F})_3$ 和 $\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_3$ (由卤素与过量 $\text{FSO}_2\text{O} \cdot \text{OSO}_2\text{F}$ 作用制得) 在室温下十分稳定。在 80°C 真空中, $\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_3$ 缓慢地分解得到 $\text{IOSO}_2\text{F} \cdot \text{SO}_3$, $\text{IF}(\text{OSO}_2\text{F})_2$, 也可能有 $\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ ^[169]。淡黄色固体 $\text{Br}(\text{OSO}_2\text{F})_3$ 和 $\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_3$ 熔

表 18.90 卤 (1) 氟磷酸盐的性质

	POSO ₂ F ₂	ClOSO ₂ F	BrOSO ₂ F	IOSO ₂ F
$X_2 + S_2O_8F_2 \rightarrow 2XOSO_2F$				
反应条件	由 SO ₂ , 过量 F ₂	125°C, 加压	0—50°C	20—60°C
物理性质				
颜色	无色	黄色	红褐色	黑色
熔点(°C)	-158.5	-84.3	-31.5	51.5
沸点(°C)	-31.3	45.1	117.3	
ΔH_{vap} (kJ·mol ⁻¹)	22.38	32.05	41.59	
分子光谱和参数				
力常数				
$f_1(O-X)$ (10 ⁻¹ ·μN·nm ⁻¹)		2.6		
¹⁹ F 化学位移, δ(S-F)				
(ppm, 与 CCl ₄ F 相比较)	-36.3	-33.9	-41.3	

点分别为 59°C 和 32°C。凝固点下降和电导法的测定均证明 $I(OSO_2F)_3$ 有以下平衡存在:



在碱金属盐中 $[Br(OSO_2F)_4]^-$ 和 $[I(OSO_2F)_4]^-$ 阴离子的 Ramam 谱表明具有平面正方形 MO_4 结构, 并认为 $Br-O$ 键中的共价成份大于 $I-O$ 键。

$IOSO_2F$ 与氯的氧化作用得到产物组成近似为 $ICl_4(OSO_2F)_2$, I_2 与 $IOSO_2F$ 按化学计量比反应生成暗褐色吸水性固体 I_3OSO_2F (见图 18.51), 在 92°C 熔化, 释放出 I_2 溶解在氟磺酸中生成 I_3^+ 阳离子。按照上述方法没有离析出 Br_3OSO_2F , 但由 $FSO_2O \cdot OSO_2F$ 与稍过量的溴制备 $BrOSO_2F$ 时, 它可能作为一种杂质而存在。在 $HSO_3F-SbF_5-3SO_3$ 溶剂体系中, Br_2 和 $FSO_2O \cdot OSO_2F$ 混合 (按 3:1) 得到 Br_3^+ 和 SO_3F^{1170} 。

(iii) 卤(V) 氟磺酸盐

碘与过量的 $FSO_2O \cdot OSO_2F$ 直接化合未生成 $I(OSO_2F)_3$, 但它有可能是 $I(OSO_2F)_3$ 的热分解产物之一。

卤(V) 氟磺酸盐如 $ClO_2SO_3F^{1170}$ 和 $IO_2SO_3F^{1171}$ 已有报道。这类化合物一般归并为卤氧阳离子的范围, 在此不予讨论。

(b) 卤硝酸盐

氯、溴、碘硝酸盐衍生物列出以下几种:

$ClONO_2$	$BrONO_2$	$IONO_2$
	$M^I[Br(ONO_2)_2]$	$M^I[I(ONO_2)_2]$
	$Br(ONO_2)_3$	$I(ONO_2)_3$
	BrO_2NO_2	$M^I[I(ONO_2)_4]$

这类化合物的化学性质已有评述¹¹⁷²。

硝酸银作用于氯、溴、碘的乙醇溶液得到卤(I)硝酸盐, 当硝酸银过量时, 则溴和碘分别生成 $Br(NO_3)_3$ 和 $I(NO_3)_3$, 卤(I)硝

表 18.91 卤 (I) 硝酸盐的性质

	FONO ₂	ClONO ₂	BrONO ₂	IONO ₂
颜色	无色	无色	黄色	黄色
熔点(°C)	-175	-107	-42	
沸点(°C)	-45.9	18		
分解温度(°C)	室温	室温	<0	<0
ΔH_{vap} (kJ·mol ⁻¹)	19.77	30.5		
$\Delta H_f^{\circ}, 298[\text{XONO}_2(\text{g})]^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	+10.46	+29.6		
$\Delta G_f^{\circ}, 298[\text{XONO}_2(\text{g})]^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	+73.47	+92.38		
键离解能 (kJ·mol ⁻¹)				
$D(\text{O}-\text{X})$	137.86	161.29		
$D(\text{O}_3\text{N}-\text{OX})$	194.93	105.90		
力常数				
$f_s(\text{O}-\text{X})$ (10 ⁻⁴ μN·nm ⁻¹)	3.25	2.83		

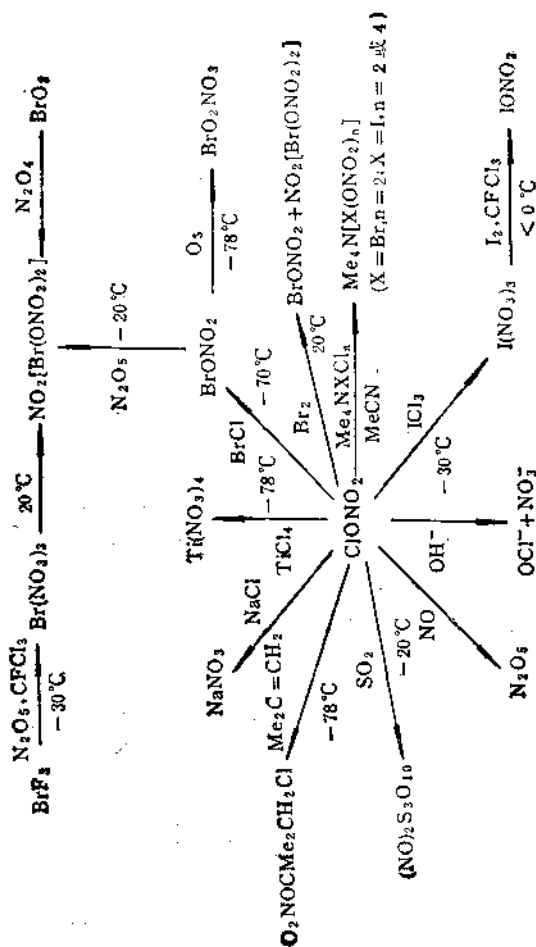
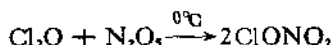


图 18.52 卤素硝酸盐

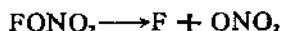
酸盐易与有机碱加成形成加合物, 例如 $[(C_2H_5N)_2Br]NO_3$, 电解 INO_2 乙醇溶液, 在阴极上释放出碘。

氯 (I) 硝酸盐最好的合成方法是:

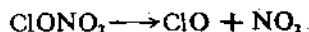


ClF 作用于硝酸生成 $ClONO_2$, 产率达 90%。 $ClONO_2$ 还用来制备其它卤素硝酸盐。此外, 它与金属氯化物反应(在 $-78^\circ C$, 液态 $ClONO_2$ 中完成)是一种制备无水金属硝酸盐的方法^[173]。其它的反应可参看图 18.52。与 $ClONO_2$ 一样, $IONO_2$ 能加成到烯烃双键上, 还可使醇类氧化。

$ClONO_2$ 的红外光谱研究表明其结构类似于 $FONO_2$, 只不过是卤-氧和氮-氧的键能有所不同。氯硝酸盐的分解为:



而氯硝酸盐则按下列反应分解:



由实验测得其活化能为 $125.5 kJ \cdot mol^{-1}$ 。

在 $0^\circ C$ 时 $I(NO_3)_3$ 失去 NO_2 , 黄色化合物 $Br(NO_3)_3$ 比较稳定, 在 $48^\circ C$ 熔化并分解; 橙色的 BrO_2NO_2 在高于 $-78^\circ C$ 时则不能继续存在。硝酸合卤阴离子 $[X(NO_3)_n]^-$ ($X = Br, n = 2$; $X = I, n = 2$ 或 4) 的红外光谱未能确定硝酸根是作为单齿还是双齿配体^[174]。

(c) 卤素高氯酸盐

在有机溶剂中, 碘与高氯酸盐的相互作用是比较复杂的。关于对该类反应的研究已有总结 (见表 18.92), 其反应历程取决于溶剂和反应条件, 但在各种情况下都未能离析出纯产物。

氟作用于浓高氯酸生成的不稳定化合物, 在凝固时趋于爆炸。按下列途径进行热分解:



且易使碘离子氧化。

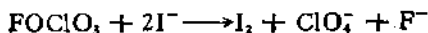


表 18.92 在非水溶剂中, 碘与高氯酸银的反应

溶剂	条 件	反 应
EtOH	-85°C	$I_2 + AgClO_4 \longrightarrow AgI + ClO_4$
Bz_2O	-85°C, I_2 加入 $AgClO_4$ 中 -85°C, $AgClO_4$ 加入 I_2 中	$I_2 + 2AgClO_4 \longrightarrow AgI + Ag[Cl(ClO_4)_2]$ $I_2 + AgClO_4 \longrightarrow AgI + ClO_4$ $I_2 + 2AgClO_4 \longrightarrow AgI + Ag[Cl(ClO_4)_2]$ $Ag[Cl(ClO_4)_2] + ClO_4 \longrightarrow AgI + I(ClO_4)_2$
EtOH 或 Et_2O	室温	与溶剂快速反应

表 18.93 卤 (I) 高氯酸盐的性质

	$FOClO_3$	$ClOClO_3$	$BrOClO_3$
颜 色	无色	淡黄色	红色
熔点(°C)	-167.3	-117±2	<-78
沸点(°C)	-15.9/100kPa	44.5	-20
分解温度(°C)	~100	室温	
力常数 ($10^{-4} \mu N \cdot cm^{-1}$)	9.58	8.8	8.8
$f, (Cl=O)$		2.65	2.65
$f, (Cl-O)$		2.65	2.65
$f, (O-X)$			

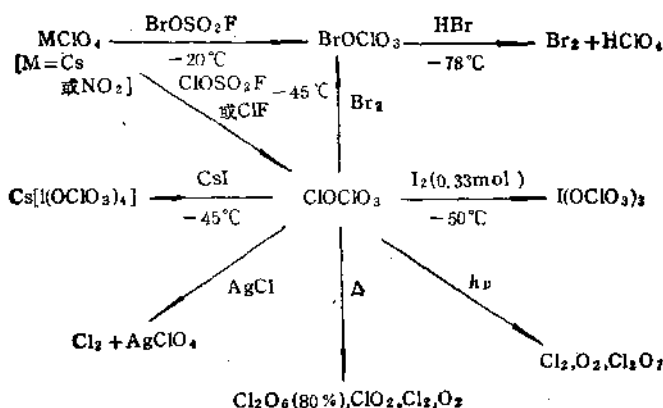


图 18.53 卤素高氯酸盐

氯(I)高氯酸盐常用来合成溴和碘高氯酸盐(见图18.53),所有卤素高氯酸盐都是非常危险的化合物,受热或震动易发生爆炸。

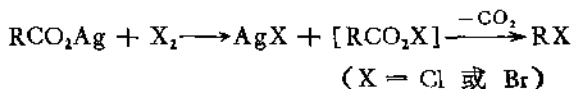
振动光谱研究表明卤(I)高氯酸盐的结构与高氯酸有着直接关系,高氯酸中的羟基上的氢被氟、氯或溴取代。在该序列中表面上看来 FOClO_3 是最易爆炸的分子,而实际上热稳定性是随端基卤素极化度增大而减小, $\text{FOClO}_3 > \text{ClOClO}_3 > \text{BrOClO}_3$ 。曾用等摩尔量的 I_2 和 ClOClO_3 制备 IOClO_3 未获成功, I_2 被氧化为三价态^[175]。

I_2 、臭氧和无水高氯酸反应得到一种组成为 $\text{I}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的物质,根据 Ramam 光谱结果,它是多聚物,在温度高于 -45°C 时不稳定;分解方式取决于加热的速度,产物包括有氯的氧化物(主要是 Cl_2O_7),碘(V)高氯酸盐(可能是 IO_2ClO_4)和 I_2O_5 。浅黄色的盐 $\text{Cs}[\text{I}(\text{OClO}_3)_4]$ 在室温下比较稳定,该阴离子显然是包含有一个平面正方形的 IO_4 单元。

(d) 卤羧酸酯

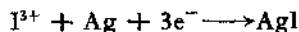
卤(I)羧酸酯是不稳定的,且不能分离得到纯物。在 Huns-

diecker 反应中,它们是中间体.据此,将等摩尔量的卤素和羧酸银在惰性溶剂中混合,通过初期形成的卤羧酸酯的脱羧作用生成烷基卤化物^[176].



在含有 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ 和氯的 CCl_4 溶液中,经光谱检测存在有 O—Cl 键,从而证实这个中间体的存在.脂肪族卤 (I) 羧酸酯在室温下失去 CO_2 . 碘三氟羧酸酯吡啶配合物 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{IOCOCF}_3$ 是稳定的,而其它类似于碘 (I) 羧酸酯的衍生物也有报道;这些化合物在丙酮中是非常弱的导电溶液. 醋酸酐分别与氯和溴混合得到卤醋酸酯 ClOCOCH_3 和 BrOCOCH_3 , 因而被认为是很有效的卤化剂^[177].

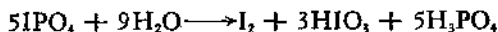
在有羧酸或酸酐存在下,碘与发烟硝酸作用生成碘 (III) 化合物 $\text{I}(\text{OCOR})_3$, $[\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}_{3-n}, (n = 0, 1, 2 \text{ 或 } 3); \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5 \text{ 和 } \text{C}_6\text{F}_5]$. 电解碘三醋酸酯,在镀有银的铂网阴极上析出 AgI 的量与根据法拉第定律按照以下反应方程式计算的结果很吻合.



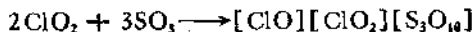
在此假定溶液中存在有 I^{3+} . 碘 (III) 羧酸酯对湿度十分灵敏,其热稳定性受到某些条件的限制,例如无色的碘 (III) 醋酸酯,在低温时是相当稳定的,但在 100°C 时开始分解,在 140°C 时即爆炸,它与甲基磺酸作用生成 $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3\text{I}$.

(c) 其它的卤素含氧酸盐

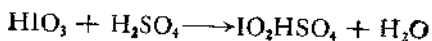
在醋酸酐和磷酸存在下,碘被浓硝酸氧化得到化合物 IPO_4 , 由于水解作用引起碘 (III) 歧化.



H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ 和 H_2SeO_4 的含氧卤素衍生物通过如下反应制得.



和



2.7 卤素的氮化合物^[1.a),g),178-179]

卤素的氮化合物是无机卤素化合物新发展的领域,有关一氯胺的研究工作,在文献中已有许多报道,它是目前无机卤胺中最重要的一类化合物,因为该类化合物在工业上用作合成肼的一种中间体。应用近代物理—化学方法研究了一氯胺在经典的无机合成方法中所起的作用,其中包括提高无机肼合成的产率和大量有机肼取代物的合成,并取得了非常明显的效果。

卤叠氮化合物是一类氮和卤素的二元化合物,已用于制备氮一卤化合物和氧一卤化合物,而且还广泛用于合成含氮—卤键的过渡金属化合物。

氨基高卤酸盐的发现,开辟了氮—卤化学的一个新的领域,在同一氮原子上连接不同的卤原子的化合物,首先被发现的是氟氯胺,在这方面也将有着广阔的前景,本节主要介绍氮—氯化物、氮—溴化合物和氮—碘化合物。

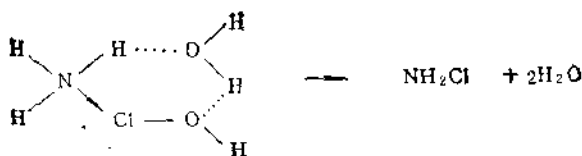
2.7.1 氮-氯化物

(1) 一氯胺

(i) 制备

在 0℃ 时,液氨与次氯酸盐碱性溶液反应可制得一氯胺稀溶液。当氨过量时,可提高一氯胺的产率,但最重要的是在反应时溶液的 pH 值应保持在一定范围内,pH 值低于 8.5 时,主要生成二氯胺和三氯化氮,而 pH 值高于 11 时,上述逆向反应即一氯胺水解反应变得更明显。

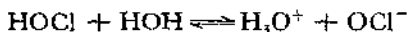
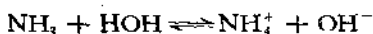
根据动力学研究指出,在稀溶液中,一氯胺的生成,可看作是氨与次氯酸之间的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。



一氯胺生成速率与氨和次氯酸浓度成正比，表明该反应为二级反应，其反应速率为：

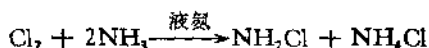
$$\frac{d[\text{NH}_2\text{Cl}]}{dt} = 2.5 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{2500}{RT}\right) [\text{NH}_3][\text{HOCl}]$$

由于氨和次氯酸在水溶液中，存在如下平衡反应：

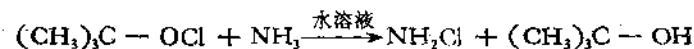


因此一氯胺生成速率取决于溶液的 pH 值。

在液氨中由氯的歧化作用可制得一氯胺，产率达 50—60%。



液氨与叔丁基次氯酸盐反应也制得一氯胺。



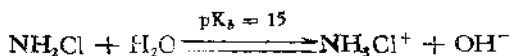
(ii) 性质

纯一氯胺尚未制得，据文献报道，它的熔点，蒸气压和其他物理性质与一氯胺的浓度有关，它易溶于水，在 0℃ 时，一氯胺在水和其他有机溶剂中的分配系数为：

乙醚/水	1.02
二氯甲烷/水	0.3
氯仿/水	0.2
四氯化碳/水	0.04
四甲基乙二胺/水	0.1

一氯胺的稀水溶液，可用有机溶剂萃取，其分配系数按如下顺序减小：二乙基醚 > 二异丙基醚 > 二苯基醚 > 二丁基醚 > 氯仿 > 苯 > 氯代苯 > 四氯化碳 > 低沸点石油醚 > 环己烷。溶液中存在有过量

一氯胺水溶液酸碱离解常数为:

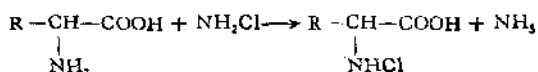


一氯胺在水溶液中的生成自由能计算得出 $\Delta G = 77.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 它在酸性和碱性溶液中的氧化电势值也已测得。

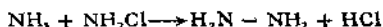
$$\text{Cl}^- \xrightarrow{-1.36\text{V}} \text{Cl}_2 \xrightarrow{-1.50\text{V}} \text{NH}_2\text{Cl}$$
$$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{OH}^- + \text{NH}_3$$

一氮胺在液氨中的电势，可简单表示如下：

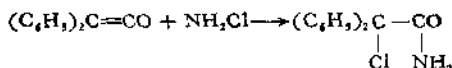
• 347 •



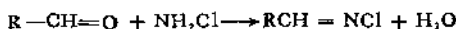
② 氨合反应, 例如



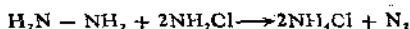
③ 加成反应, 例如



④ 缩合反应, 例如



⑤ 氧化还原反应, 例如

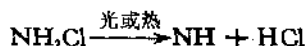


⑥ 酸-碱反应, 例如



在一氯胺中, 氮-氯键极性非常小, 这种键易被适合的反应试剂在不同方向极化, 因此一种情况是带负电端可能是氯, 而在另一种情况下也可能是氮。在氯化反应类型③中, 被认为氯是正极化, 但总括大多数反应, 尤其是在氨合反应②和加成反应③中, 一氯胺的作用似乎氯是负极化。

⑦ 分解作用, 除以上反应外, 在少数情况下, 一氯胺分解生成一氯化氮基。例如



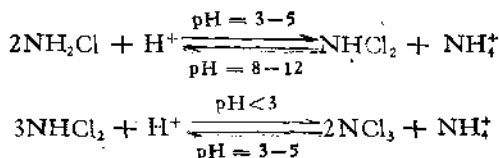
一氯胺是不稳定的, 它随外界条件(温度, 浓度, 溶剂)在不同程度上迅速地分解。只在二乙基醚中(浓度小于 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 最稳定。在一般情况下, 其溶液的稳定性是按如下顺序减小: 苯 > 四氯化碳 > 乙醇 > 甲醇。它的分解速率是随一氯胺的浓度增大而迅速增大。

在水溶液中, 一氯胺按下式进行分解:

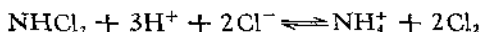


由于有氢氯酸生成, 原为中性或弱碱性溶液很快变成酸性。一氯胺与不稳定的二氯胺在水溶液中存在的平衡反应与 pH 值有关,

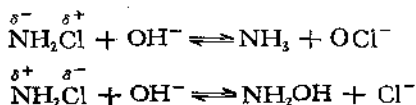
因此可以认为至少在酸性溶液中，一氯胺的分解作用主要是通过二氯胺进行的。



少量氨对高浓度的一氯胺起稳定作用，可按同样方法予以解释。显然在酸性溶液中三氯化氮生成是作为分解的副产物，而在强酸性溶液中也生成氨。



在强碱性溶液中，尤其是在有少量或无过量氨存在下，一氯胺按如下两种方式水解：



动力学研究表明以上两个反应均是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。

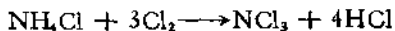
综上所述，一氯胺在水溶液中分解反应如图 18.54 所示。

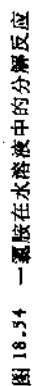
(2) 三氯化氮

(i) 制备

通常制备氮-氯化合物的方法是在酸性溶液中由氨和次氯酸（在酸性溶液中有 NH_4^+ 和 HOCl 存在）作用，当溶液中 pH 值低于 3 时，可得到三氯化氮，因为在水溶液中氨分子中的氢可被氯取代生成三种氯取代物（在 $\text{pH} > 8.5$ 时生成一氯胺， $\text{pH} = 4.5-5$ 时生成二氯胺，若 $\text{pH} < 4.5$ 时则生成三氯化氮），它们之间存在的平衡反应与 pH 值有关。由于三氯化氮易爆炸，故在制备时要特别注意安全。

制备三氯化氮比较安全的方法是选用与水不相互溶的有机溶剂（例如四氯化碳）存在下，由铵盐与氯作用制得，由于它在水中的溶解度较小，因此 NCl_3 几乎全部转入有机相中。





三氯化氮还可以由亚硝酰基氯与五氧化二磷，或三苯基磷在低温下反应制得。

(ii) 物理性质

三氯化氮在室温下是液体，这个微黄色的油状物具有特征的刺激臭味，在 -85°C — -86°C 熔化，沸点为 70°C ，在此温度下减压蒸馏并不分解，而温度高于 93°C 时发生爆炸，它不溶于水，但易溶于有机溶剂中，在四氯化碳和水中的分配比为 32:1 (26°C)。偶极矩为 $2.0 \pm 0.7 (\times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m})$ ，生成热 $\Delta H_f = 228.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，生成自由焓 $\Delta G_{298}^{\circ} = 331 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，N—Cl 键能 $E(\text{N—Cl})$ 为 $188 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(iii) 结构和键

由实验得出的数据表明，三氯化氮晶体为斜方晶系，晶胞参数： $a = 973 \text{pm}$ ， $b = 1638 \text{pm}$ ； $c = 753 \text{pm}$ 。在一个晶胞中有 12 个分子，利用红外光谱研究指出，它具有规则的三角锥体结构（点群 C_{3v} ），力常数 $f_{\text{N—Cl}} = 2.72 \times 10^{-1} \mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$ 和 $f_{\text{e}} = 0.43 \times 10^{-1} \mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$ ，比较上述三种氯取代物的力常数值，表明键的强度按如下顺序减小：一氯胺 ($3.06 \times 10^{-1} \mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$) > 二氯胺 ($2.75 \times 10^{-1} \mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$) > 三氯化氮 ($2.72 \times 10^{-1} \mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$)。由原子半径计算得出 $r_{\text{NCl}} = 169 \text{pm}$ ；若考虑电负性则 $r_{\text{NCl}} = 173 \text{pm}$ ，而根据键能测定计算 $r_{\text{NCl}} = 177 \text{pm}$ 。分子的低极性也反映三氯化氮的溶解行为，即在非极性溶剂中的溶解度比在极性溶剂中大。

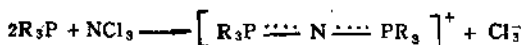
(iii) 化学性质

在正常情况下，这三种氯取代物中以三氯化氮最稳定。在室温下也只是缓慢地分解为氮和氯，分解是按自由基机理进行的，用光直接照射可使分解速度加快，在氢氯酸水溶液中分解生成氯和氯化铵，在强碱性溶液中则发生水解，最终产物为次氯酸盐。三氯化氮，像其他氯胺一样，与有机金属化合物作用，一部分生成第一胺和第二胺，而另一部分生成有机氯和氨。与苯基氯化镁反应也有少量第三胺游离析出。与二苯基硫化物作用生成硫-氮化合

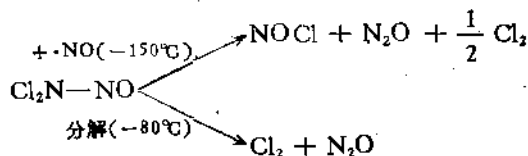
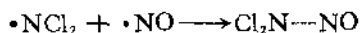
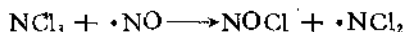
物。



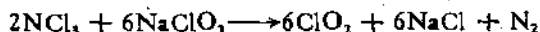
从水中重结晶,反应产物变为简单的氯化物 $[\text{R}_2\text{S}-\text{N}\cdots\text{SR}_2]^+\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 熔点为 80°C , 与二甲基硫作用可得到同样的产物,其中甲基被部分氯化。与三价磷化合物如三氯化磷, 苯基二氯化磷和三苯基磷作用生成相类似的产物。



就三氯化磷而论,有阴离子 PCl_6^- 的盐生成。许多其他有机物也能被三氯化氮氯化。三氯化氮与三氟化砷反应,氯化与氟化同时发生,并生成一种具有结构为 $[\text{AsCl}_4]^+[\text{AsF}_6]^-$ 类似盐的化合物。与氮氧化物反应,也显现氯化性质,其中有 $\text{Cl}_2\text{N}-\text{NO}$ 生成,可能是作为一种不稳定的中间体。



在低温下的乙二醇二甲基醚中,钠叠氮化合物与三氯化氮反应,并未得到所预计的氮叠氮化合物而是它的分解产物 N_2 。但在 -45°C 与硫氰酸铵反应则产物为氮三硫氰酸盐 $[\text{N}(\text{SCN})_3]$, 它在室温下不稳定。三氯化氮与潮湿的亚氯酸钠是制备二氧化氯的原料。

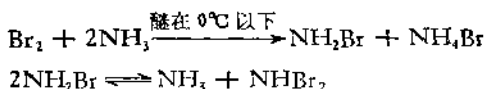


2.7.2 氮-溴化合物

(i) 制备和性质

当氮通入冷的溴醚溶液中得到溴胺醚溶液,溴化铵沉淀析出;

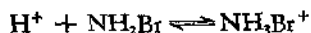
黄色醚溶液主要含有一溴胺(当氨过量时),用水萃取醚相或用水氯化钙或硫酸铜处理以除去过量氨,分析所得到的醚溶液,含有溴和氮约 1:1。由紫外光谱研究表明,它不是纯的一溴胺溶液,因为在这种情况下,一溴胺与二溴胺和游离氨存在如下平衡反应:



纯的亮黄色二溴胺醚溶液,可由化学计量的溴和氨在醚溶液中反应,或者从一溴胺和二溴胺混合平衡的醚溶液中除去游离氨制得,例如用浓氯化钙水溶液处理。但这类溶液只能储存短时期。在醚溶液中尚未检测有三溴化氮存在。在一定条件下,它可在水溶液中生成。在黄色稀醚溶液中,一溴胺形成溶剂化物,浓溶液在凝固时转变为微红紫色,颜色的加深是由于一溴胺分子的缔合作用。当过量戊烷倾入黄色醚溶液中,不形成一溴胺溶剂合物,而是一种暗紫色物质,经分析鉴定它是纯一溴胺,在 -120°C 沉淀析出。

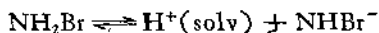
由紫外光谱研究表明,上述平衡反应也发生在水溶液中,因为游离氨浓度主要是由 pH 值控制,各不相同的氨溴化物之间平衡强烈地依赖于溶液中 pH 值,在 pH 值大于 9 时,平衡反应几乎完全朝一溴胺方向移动, pH 值在 5.5—6.3 之间和氨/溴比约为 20,主要产物是非常不稳定的二溴胺;在 pH 值 < 6 ,和氨/溴比在 0.33—0.5 之间发现有三溴化氮生成。

一溴胺在水中呈弱碱性,在 pH 值稍小于 8.2 和在有过量氨存在下(防止二溴胺生成),一溴胺和一溴胺离子之间平衡变得更明显,热力学平衡常数值 $K_a = [\text{H}^+][\text{NH}_2\text{Br}]/[\text{NHBBr}_2] = 0.408 \times 10^{-6}$,一溴胺碱常数值 $K_b = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_a = 2 \times 10^{-8}$



显然一溴胺的碱性介于氨 ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) 和一氯胺 ($K_b = 1 \times 10^{-15}$) 之间,这是可以预料到的,由于在氮原子上的取代基电负性是按如下顺序增大: $\text{H} < \text{Br} < \text{Cl}$, 因此诱导效应的影响,使其负电荷越来越从氮原子移开。

实验表明,氮-溴键朝向正电性溴的方向极化,在一定条件下,由电渗析法检测出在水溶液中有含溴的正离子存在,活性溴移向阴极,另一方面用氨和溴化铵饱和的一溴胺醚溶液进行高压电解试验,一种含溴的负离子移向阳极,因此在上述情况下,一溴胺显然是作为酸离解(尽管这种程度非常小)。

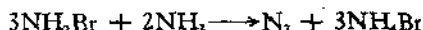


电导率测量也得出同样的结论(摩尔电导率为 $5 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

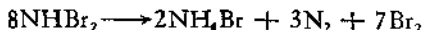
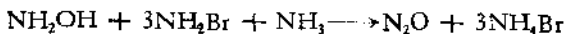
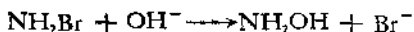
三溴化氮的生成热从理论上计算为 $335 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,按此情况,曾尝试由氯化氮与溴或由金属氮化物(例如 Mg_3N_2 , Zn_3N_2 , SbN 和 BiN)与溴作用制备三溴化氮都未获得成功。

(ii) 化学反应和分析方法

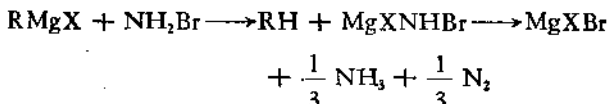
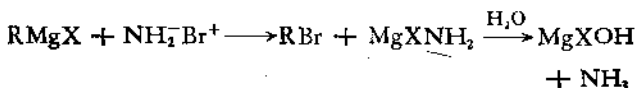
在有过量氨存在下的稀水溶液中和稀液氨溶液中,一溴胺分解作用均是动力学一级反应,分解速率与一溴胺浓度成正比,且与温度有关,分解反应按下式进行:



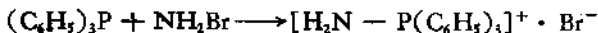
红色的浓液氨溶液含有部分一溴胺缔合物,最初分解速率比按动力学一级反应的要快,但稀度增大红色消失,分解再一次复回为原先情况。尽管认为在液氨存在下,一溴胺分解作用如同一氯胺一样是通过胂进行的,但在水溶液中或在液氨中,并无胂游离析出。反之,在含有氨基钾和一溴胺的液氨溶液中,有约 29% 的胂游离析出(在 -75°C)。溶解在液氨中的其他氨基化合物也有相类似的情况。从以上对比实验表明,在中性或酸性(即含有溴化铵)液氨溶液中,胂很快被过量一溴胺氧化,因此有可能胂含量减小或根本不存在。在强碱性溶液中,氨被过量次溴酸盐氧化,除主要产物氮外还得到一氧化二氮。由此提出一种类似于氯胺水解的机理。在强碱性溶液中,一溴胺水解生成羟胺,然后又以一溴胺或过量次溴酸盐进一步氧化生成一氧化二氮。在不含有过量氨的醚溶液中,溴胺(包括一溴胺和二溴胺)分解为单质溴。



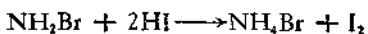
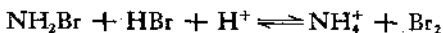
如同氯胺一样,一溴胺和二溴胺与格氏试剂作用,同样可得到有机胺,就溴胺而论,因存在有其它副反应,故产率较低。



一溴胺与三苯基膦反应生成氨基三苯基膦盐。



在有溴化氢存在下,溴胺在酸性介质中的生成反应是可逆的。碘化氢可使一溴胺还原为溴化物并定量释放出碘:



根据上述反应测定释放出碘可用来分析测定溴胺,在中性溶液中,邻甲苯胺被一溴胺直接氧化,而一氯胺在此情况下则不反应,因此这两种物质(一溴胺和一氯胺)同时存在下都能定量分析。用亚硫酸盐或甲醇 SO_2 溶液使溴胺还原为氨和溴化物,再按一般方法分析,就可定量测定溴胺中的氮和溴。

2.7.3 氮-碘化合物

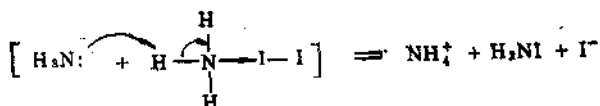
(1) 氮和碘之间反应

正如其他卤素一样,氮和碘的反应可得到碘取代物。在其它条件都相同时(温度、压力、溶剂),反应强烈地依赖于反应物的比例和浓度。当少量氮和碘混合时,开始生成加合物。

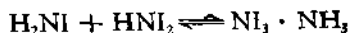


在合适的条件下,有组成为 $I_2 \cdot NH_3$ 和 $I_2 \cdot 2NH_3$ 的固体配合物析出。这种类型的配合物,也能用光谱法检测。正如许多有机氮碱加合物一样,碘是作为受体,而氨分子提供电子对,起着给体作用。

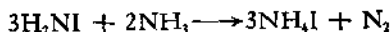
如溶剂的介电常数非常大,在过量氨(或其他碱)存在下,所得到的氨-碘配合物会发生离解。



一碘胺是作为氨的取代物,而碘化铵的形成是作为碘歧化反应的产物。一碘胺容易失去氨生成二碘胺。三碘化氮-一氨合物是借助于不稳定的二碘胺生成的,它与过量氨在低温下反应生成三碘化氮三氨合物。以上反应有如下平衡:



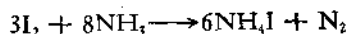
不稳定的氮-碘化物(一碘胺和二碘胺)与氨通过某种中间体的作用,分解得到氮和碘化铵。



在上述分解反应中,碘化铵的生成尤为重要,因为一碘胺平衡反应的形成和三碘化氮的生成都与碘化铵的浓度有关。

(a) 在液氨中

首先考虑在无其他的溶剂存在下的氨-碘体系,在此情况下,氨起着反应物和溶剂的双重作用。在 70°C 液氨中,用不同浓度的碘和碘化铵进行试验,增大碘化铵的浓度,实际上分解反应停止,也就是说该体系本身稳定。如碘化铵与游离氨的摩尔比(不是与碘形成加合物)下降至 1:4 以下,分解反应总是定量的进行。碘与氨之间反应总的表达式为:



若在低温(约 -30°C 以下)下,纯碘与氨进行反应,分解强烈地被

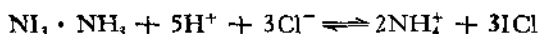
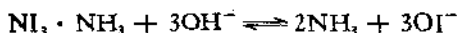
阻止,且三碘化氮-氨合物在液氨中溶解度降低。三碘化氮-三氨合物 $\text{NI}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 和在低温下(-75°C 以下)一碘胺-氨合物 $\text{NH}_2\text{I} \cdot \text{NH}_3$ 都能以沉淀物得到,在有过量液氨存在下,后者慢慢地转变为三碘化氮-三氨合物。它是闪光的绿色晶体,可从溶液中分离出来。

(b) 在水溶液中

在水溶液中,氨的碘化作用生成一碘胺,它是作为一种中间体存在的,已由动力学研究所证实,由于氮-碘化合物的水解作用,在溶液中有次碘酸生成。



因碘本身微溶于水,三碘化氮-氨合物水溶液最好由多碘化物溶液制备;另一方面,也可以将碘溶于乙醇,再加入到浓液氨溶液中。若选用氯化碘则效果更好,因为它易溶于水。三碘化氮-氨合物的分解反应是可逆的,因此很可能是通过中间体进行的,在强碱性溶液中生成 OI^- 离子和在强酸性溶液中生成 NH_4^+ 离子。



在氢碘酸存在下,或在有过量碘化铵的中性溶液中,则生成单质碘。当碘化铵浓度足够大时,甚至从水溶液中可完全阻止三碘化氮-氨合物沉淀生成。

(c) 在有机溶剂中

与水和液氨相比较,一般有机溶剂的介电常数小,碘通常易溶,而氨难溶。由于上述原因,在室温无水的情况下,在有机溶剂中的平衡反应几乎完全朝着有利于碘和碘-氨加合物方向移动,因为它们易溶于有机溶剂中。三碘化氮-氨合物和其他氮-碘化合物不沉淀析出。

关于平衡反应与溶剂的依赖关系可有如下证明:①用氨和碘饱和的乙醚溶液与水摇动,一种具有特征的黑色的三碘化氮-氨合物沉淀物在水相中立即生成,如加入乙醇与之混合,沉淀物溶解,深褐色是由于氮-碘加合物引起的。②在温度低于 -35°C ,碘溶

液在有机溶剂中与过量液氨反应得到绿色的三碘化氮三氨合物沉淀。当溶液加热至室温和过量氨待其蒸发直到溶液达到饱和浓度时,沉淀物消失。

用碘溶液代替固体碘,一般有利于氮-碘化物的制备,因为碘是以分子形式分散存在的,在温度低于 -75°C 时,有机碘溶液与液氨在合适条件下反应,则有红色的一碘胺一氨合物 $\text{NH}_2\text{I} \cdot \text{NH}_3$ 沉淀析出。

(2) 三碘化氮

(a) 氮碱配合物

(i) 氨加成化合物, 三碘化氮一氨合物的结构

三碘化氮只有两个固定的氨加合物,即红褐色或黑色的三碘化氮一氨合物和绿色的三碘化氮三氨合物,它们可从液氨中制得。在室温下,后者转变为红褐色的三碘化氮一氨合物。由X射线粉末图和红外光谱表明,三碘化氮一氨合物两种形式之间并无结构的差别。颜色不同可能是由于物质的不同的分散度引起的。

对于三碘化氮一氨合物X射线结构研究指出,此化合物不是由独立的 NI_3 单元组成,而是一种复杂的聚合结构,其中每个氮化物的氮原子被四个碘原子以四面体围绕,这种稍有畸变的四面体是通过共用的碘棱边连接成巨大的链。在链上的氮和碘原子间 $\text{N} \cdots \text{I}$ 距离为 230pm 而氮和四面体其他两个碘原子间距离分别为 214pm 和 215pm 。因此这种结构非常类似于硅酸盐链。各个链被相当强的碘-碘($\text{I} \cdots \text{I}$ 距离为 336pm)相互作用连接成层。一个氨分子与每个四面体中的一个碘原子配位。

比较三碘化氮一氨合物和三碘化氮与有机氮碱加合物的光谱以及氨和吡啶与碘加合物(荷移配位化合物)的光谱,能得出在三碘化氮一氨合物中和在氨与碘荷移配位化合物中的氮键至少是非常相似的结论。氨分子作为给予体,自由电子对被正电性碘约束,因此碘起着受体作用。

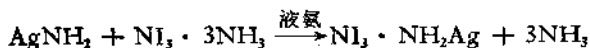
(ii) 有机氮碱化合物

已有报道氨加合物能定量地被有机氮碱取代,例如纯三碘化

氮-氨合物在室温下与过量吡啶、喹啉反应都能释放出氨,同时生成一种褐色至微绿色组成为 $\text{NI}_3 \cdot \text{碱}$ 或 $\text{NI}_3 \cdot 3 \text{碱}$ 的产物。由红外光谱研究表明,在所有的这类化合物中,四面体链的基本骨架都含有 $(\text{NI}_2)_n$ 结构单元是共同的。

(iii) 金属氨基化合物

三碘化氮-氨合物的液氨悬浮液与悬浮在相同溶剂中的氨基锂、银或锌作用,生成黑色难溶的沉淀物,组成为 $\text{NI}_3 \cdot \text{金属氨基化合物}$ 。



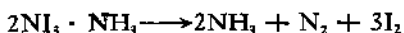
三碘化氮三氨合物也可与氨基钾、钠反应(它们易溶于液氨中)。

(b) 三碘化氮-氨合物爆炸和分解行为

三碘化氮-氨合物在暗处能储存数日,在高氨含量的空气中或在常压下氨气氛中实际上不发生分解。相反,干燥的三碘化氮-氨合物是易爆炸的物质;用机械方法,加热,甚至用化学方法除去加合氨时都能使爆炸引发。在常压下,三碘化氮-氨合物分解为氮、碘化铵和碘。



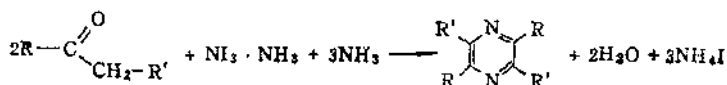
在真空中,加合氨首先被除去,并自动分解为游离氨、氮和碘。在



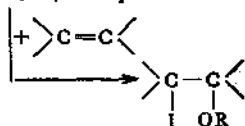
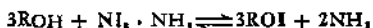
光照下,三碘化氮-氨合物分解作用增大是强烈地依赖于周围的温度,这主要是由于热效应引起的,而不是光化学反应。放射性辐射(α, β , 和 γ 射线)使爆炸引发也归于热效应。在有过的氨存在下,例如在液氨或浓氨水溶液中,三碘化氮-氨合物定量分解为碘化铵和氮。元素碘不是最终产物,因为它能与过量氨作用。固体三碘化氮-氨合物在有过量氨存在下是稳定的,分解作用可设想是通过存在平衡反应中的其他氮-碘化合物进行,是否如同一氯胺或一溴胺通过胂和亚砷进行还不大清楚。但在 -40°C 时,胂与悬浮在液氨中的三碘化氮-氨合物作用是非常强烈的,并瞬时生成氮和碘化铵。

(c) 三碘化氮-氨合物与有机化合物反应

三碘化氮-氨合物与有机物反应多在悬浮水溶液中进行。但不能肯定反应物是否是三碘化氮-氨合物本身或者是与它同时存在平衡反应中其他的化合物，例如次碘酸铵或碘氨合物。某些酮与三碘化氮-氨合物作用生成对二氮杂苯取代物。

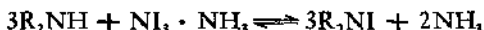


与环己酮作用生成八氢苯吡嗪。与丙酮作用只得到少量二甲基对二氮杂苯。据此，三碘化氮-氨合物与甲基酮的反应，如同在没有氨的情况下甲基酮与碱性次碘酸盐的反应一样，主要产物是碘仿和有机酸氨基化合物。上述反应显然是由于三碘化氮-氨合物与次碘酸铵平衡反应引起的。在无水乙醇或低级脂肪酸中有类似的平衡反应，得到烷基或酰基次碘酸盐，可通过它们加成到烯烃双键上进行检测。



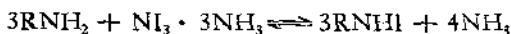
苯酚和萘酚可被三碘化氮悬浮水溶液碘化，3-对羟基丙氨酸（酪氨酸）碘化得到3-碘-3-对羟基丙氨酸（3-碘酪氨酸）和3,5-二碘酪氨酸。在同样情况下，芳香族碳氢化合物自身（例如苯和萘）和其他含有不活泼的氢原子的有机化合物与三碘化氮-氨合物不发生反应。

当三碘化氮-氨合物或三碘化氮三氨合物悬浮在第一胺或第二胺中，碘和氮上的氢之间发生交换，这样就有可能在低于室温下除去氨和在-25℃真空下除去存在于平衡反应中的过量胺制得纯二甲基碘胺。

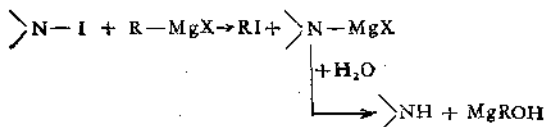


在低于-20℃时，通过如下反应也能制得纯甲基-碘胺（在氮上仍

含有一个氢原子)



三碘化氮-氨合物和其他氮-碘化合物不同于氯胺和溴胺,由于碘在氮-碘化合物中的正极化作用,与二乙基锌或格氏化合物反应产生定量的氨。



参考文献

- a) J. M. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. II, Longmans (1922); Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Supplement II. Part I, Longmans (1956).
- b) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8 Auflage: Chlor, System-number 6, Teil A, Verlag Chemie (1968); Brom, System-number 7, Verlag Chemie (1931); Iod, System-number 8, Verlag Chemie (1933).
- c) M. C. Sneed, J. L. Maynard, R. C. Brasted, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. III, D. Van Nostrand (1954); R. C. 勃拉斯蒂特著, 何开雄、何开苗译, 《无机化学大纲》第三卷, 上海科学技术出版社(1963).
- d) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Vol. 1, 3 and 11, Interscience (1963—1966).
- e) C. A. Hampel (ed.), The Encyclopedia of the Chemical Elements, Reinhold (1968).
- f) J. C. Bailar Jr. (ed.), Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2, Pergamon, 1107—1340(1973).
- g) V. Gutmann (ed.), Halogen Chemistry, Vol. I, II, III, Academic (1967).
- h) A. J. Downs, C. J. Adams, The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine, Pergamon (1975).
- i) F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3rd ed., Wiley (Interscience) (1972). F. A. 科顿, G. 威尔金森著, 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、下册), 人民教育出版社(1980).
- j) M. C. Day, J. Selbin, Theoretical Inorganic Chemistry, 2nd ed., Van Nostrand-Reinhold (1969).
- k) R. Thompson (ed.), Modern Inorganic Chemistry Industry, Chemical Society Specialist Publication, 31(1977).

- l) 周公度,无机化学丛书第十一卷《无机结构化学》,科学出版社(1982).
- m) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press (1960).
- n) H. A. O. Hill, S. Day, *Physical Method in Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience (1968).
- o) R. C. Weast (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66th. ed., CRC Press (1985).
- [2] 《化学发展简史》编写组编著,《化学发展简史》,科学出版社,115(1980).
- [3] *Chem. Eng. News*, May. 5, 1969, 14.
- [4] J. S. Sconce (ed.), *Chlorine: its Manufacture, Properties and Uses* (A. C. S. Monograph No. 154), Reinhold (1962).
- [5] C. P. Kubiak, Lynn F. Schneemeyer, Mark S. Wrighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 6898(1980).
- [6] 何泽人编译,《无机制备化学手册》(增订第二版)上册 PP.169—176, 燃料化学工业出版社(1972).
- [7] D. H. Desty, *Gas Chromatography*, Butterworths, 300(1958); J. E. Ellis, C. W. Forrest, P. L., Allen, *Anal. Chim. Acta*, 22, 27(1960).
- [8] V. A. Stenger, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 5, 280(1966).
- [9] O. Hönigschmid, E. Zintl, *Annalen*, 423, 201(1923).
- [10] 《氯碱工业》,第四期, 47(1974).
- [11] Z. E. Jolles (ed.), *Bromine and its Compounds*, Benn (1966).
- [12] JANAF Thermochemical Tables, The Dow Chemical Company (1960—68).
- [13] M. van Thiel, D. J. Seary, D. Britton, *J. Phys. Chem.*, 69, 834 (1965).
- [14] E. A. Ogryzlo, *Canad. J. Chem.*, 39, 2556(1961).
- [15] N. Agmon, R. D. Levine, *Isr. J. Chem.*, 18, 330(1980).
- [16] J. M. Zellweger, Van den Bergh H., *J. Chem. Phys.*, 72, 5405(1980).
- [17] C. Fotakis, M. Martin, R. J. Donovan, *J. Chem. Soc., Chem Comm.*, 1978, 813.
- [18] C. N. R. Rao and J. R. Ferraro, *Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Vol. II, Academic, 115(1971).
- [19] L. Szilard, T. A. Chalmers, *Nature*, 134, 462, 469(1934).
- [20] a) R. H. Herber (ed.), *Inorganic Isotopic Syntheses*, Benjamin (1962).
b) 徐长林、孙树正、柳蕴刚编译,《热原子化学》,原子能出版社(1985).
c) T. Matsuzawa (ed.), *Hot Atom Chemistry*, Tokyo (1984).
- [21] E. A. C. Lucken, *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, Academic (1969).
- [22] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge, 158—160, 167—169(1968).
- [23] R. C. Catton, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 446;
I. Marov, M. C. R. Symons, *ibid.*, 1971, 201.
- [24] V. I. Vedndyev, L. V. Gurvich, V. N. Kondrat'yev, V. A. Medvedev, Ye. L. Frankvich, *Bond Energies, Ionization Potentials and*

Electron Affinities, Edward Arnold 77, 129(1966).

- [25] J. N. Pitts, Jr. (ed.), *Advances in Photochemistry*, Vol. 8, Wiley-Interscience 1(1971).
- [26] H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 1, Academic 267(1959).
- [27] G. Porter, *Progress in Reaction Kinetics*, Vol. 3, Pergamon, 97(1965).
- [28] *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, Proceedings of a Symposium, Prague, I. A. E. A. (1961).
- [29] H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 3, Academic, 135(1963).
- [30] E. P. Rack, A. A. Gordus, *J. Phys. Chem.*, 65, 944(1961); *J. Chem. Phys.*, 34, 1855(1961).
- [31] W. F. Libby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1930(1940); 69, 2523(1947).
- [32] M. S. Fox, W. F. Libby, *J. Chem. Phys.*, 20, 487(1952).
- [33] A. S. Balchan, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 34, 1948(1961).
- [34] A. G. Gaydon, *Dissociation Energies*, 3rd ed., Chapman and Hall (1968).
- [35] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd ed., D. Van Nostrand (1950).
- [36] R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, 3rd ed., Chapman and Hall, (1963).
- [37] a) D. I. Besscroft, N. H. Nachtrieb, *J. Phys. Chem.*, 71, 316(1967).
b) I. Rubenstein, B. Gilad, *J. Electroanal. Chem.*, 168, 191(1980).
- [38] W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, 2nd ed., Prentice-Hall (1952).
- [39] S. E. King, J. N. Cooper, R. D. Crawford, *Inorg. Chem.*, 17, 3306(1978).
- [40] H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 3, Academic, 91(1961).
- [41] J. Rose, *Molecular Complexes*, Pergamon (1967).
- [42] H. A. Bent, *Chem. Rev.*, 68, 587(1968).
- [43] R. S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular Complexes*, Wiley (1969).
- [44] M. Chatelet, *Compt. Rend.*, 190, 927(1930).
- [45] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 2832(1948); 71, 2293(1949).
- [46] *Inorganic Syntheses*, Vol. 1, 3 and 2, McGraw-Hill (1939-1963).
- [47] G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Vol. 1, Academic, (1963).
- [48] R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, 4, 1(1932); *Phys. Rev.*, 50, 1017(1936); 51, 310(1937).
- [49] H. J. Lempsky, T. R. Posternak, W. C. Price, *Proc. Roy. Soc., A* 304, 53(1968).
- [50] G. L. Hiebert, D. F. Horning, *J. Chem. Phys.*, 26, 1762(1957).
- [51] T. G. Waddington, *Non-aqueous Solvent Systems*, Academic 83(1965).
- [52] O. Popovych, Reginald P. T. Tomkins, *Nonaqueous Solution Chemi-*

stry, Wiley & Sons (1981).

- [53] V. Gutmann, *MTP International Review of Science: Inorganic Chemistry Series One*, Vol. 3, Butterworths, 85(1972).
- [54] J. W. Nibler, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **47**, 710(1967).
- [55] G. C. Stirling, C. J. Ludman, T. C. Waddington, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2730(1970).
- [56] D. G. Tuck, *Progress in Inorganic Chemistry*, **9**, 161(1968).
- [57] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge, 158—160, 167—169(1968).
- [58] H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 1, Academic 157(1959).
- [59] M. J. Blandamer, M. F. Fox, *Chem. Rev.*, **70**, 59(1970).
- [60] M. F. Fox, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **24**, 565(1970).
- [61] M. J. Blandamer, T. E. Gough, M. C. R. Symons, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 301(1966).
- [62] C. Hall, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **25**, 87(1971).
- [63] R. K. Hariss and B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic (1978).
- [64] O. Ya. Samoilov, *Structure of Aqueous Electrolyte Solution and the Hydration of Ions* (Transl. by D. J. G. Ives). Consultants Bureau Enterprises Inc. (1965).
- [65] J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *Progress in NMR Spectroscopy*, Vol. 4, Pergamon 235(1969).
- [66] J. Kondo, J. Yamashita, *Phys. Chem. Solids*, **10**, 245(1959).
- [67] N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and their Compounds*, Vol. II, Clarendon Press (1950).
- [68] D. F. C. Morris, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 8(1957).
- [69] 同 [1.g] Vol.3, 55.
- [70] R. J. Gillespie, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **6**, 819(1967).
- [71] F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 213(1968).
- [72] L. G. Sillen, A. E. Martell (ed.), *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Chemical Society Special Publication No. 17(1964); Supplement No. 1, Chemical Society Special Publication, No. 25(1971).
- [73] 同 [1.g]) Vol. 2, 351.
- [74] R. Cotton, J. H. Canterford, *Halides of the First Row Transition Metals*, Wiley-Interscience (1969).
- [75] D. Brown, *Halides of the Lanthanides and Actinides*, Wiley-Interscience (1968).
- [76] K. W. Bagnall, 同 [1.g]) Vol. 3, 303.
- [77] W. L. Jolly, *Preparative Inorganic Reaction*, Vol. 3, Interscience 1 (1966).
- [78] T. L. Correell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd ed., Butterworths (1958); A. G. Gaydon, *Dissociation Energies*, 3rd ed., Chap-

man and Hall (1968).

- [79] L. E. Suffon (ed.), Table of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, The Chemical Society (London) (1958); Supplement (1965).
- [80] Table of Constants and Numerical Data, No. 17, Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules (General ed. B. Rosen), Pergamon (1970).
- [81] K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd ed., Wiley-Interscience (1970).
- [82] D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold (1967).
- [83] 同 [1.8] Vol.3, 85.
- [84] A. Carrington, A. D. McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, Harper and Row (1967).
- [85] T. P. Das, E. L. Hahn, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy.
- [86] E. A. C. Lucken, Structure and Bonding, Vol. 6, Springer, 1(1969).
- [87] V. I. Goldanskii, R. H. Herber, Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy, Academic 377(1968).
- [88] Chr. K. Jørgensen, Orbitals in Atoms and Molecules, Academic (1962); Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon (1962).
- [89] A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier (1968).
- [90] A. L. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, Freeman (1963).
- [91] a) I. M. Kolthoff, R. Belcher with the Cooperation of V. A. Stenger, G. Matsuyama, Volumetric Analysis, Vol. III, Interscience (1957); L. M. 柯尔蜀夫, R. 贝尔学等著, 梁树权译, «容量分析»(卷三), 科学出版社 (1963).
b) I. M. Kolthoff, P. J. Elving, E. B. Sandell, Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Vol. 7, Interscience 335(1961).
- [92] F. D. Snell, L. S. Ettré, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 8, Interscience 1(1969); G. Oplinger, ibid., Vol. 9 Interscience 333 (1970).
- [93] 黄德培, 沈于琛, 吴国梁等编著, «离子选择电极的原理及应用», PP. 291—304, 新时代出版社(1982).
- [94] M. B. Jacobs, The Analytical Toxicology of Industrial Inorganic Poisons, Interscience, 635—648(1967).
- [95] H. L. M. Bowen, Trace Elements in Biochemistry, Academic (1966).
- [96] G. J. Underwood, Trace Elements in Human and Animal Nutrition, 4th ed., Academic (1977); W. A. Harland and J. S. Orr, Thyroid Hormone Metabolism, Academic (1975).
- [97] A. J. Downs, E. A. V. Ebsworth, A. G. Maddock, A. G. Sharpe, Unusual Coordination Number in New Pathways in Inorganic Chemistry, Cambridge, 15(1968).

- [98] R. E. Rundle, *Survey Progr. Chem.*, **1**, 81(1963)
- [99] L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, **5**, 1635(1966)
- [100] B. M. Deb, C. A. Coulson, *J. Chem. Soc. (A)*, 958(1971).
- [101] R. S. Berry, M. Tatures, C. J. Ballhausen, H. Jchansen, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 231(1968).
- [102] H. H. Jaffé, *J. Phys. Chem.*, **58**, 185(1954).
- [103] D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, 5486(1961).
- [104] E. A. Robinson, *Canad. J. Chem.*, **41**, 3021(1963).
- [105] S. Y. Tyree, *Inorganic Syntheses*, Vol. 9, McGraw-Hill, 127(1967).
- [106] C. J. Schack, D. Pilipovich, *Inorg. Chem.*, **9**, 387(1970).
- [107] D. E. Gould, L. R. Anderson, D. E. Young, W. B. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1310(1969).
- [108] E. T. McHale, G. Von Elbe, *ibid.*, **89**, 2795(1967).
- [109] H. Fukutomi, G. Grodon, *ibid.*, **89**, 1362(1967).
- [110] C. J. Schack, D. Pilipovich, *Inorg. Chem.*, **9**, 1387(1970).
- [111] N. Bartlett, M. Wechsberg, F. O. Sladky, P. A. Bulliner, G. R. Jones, R. D. Burbank, *Chem. Comm.* 703(1969).
- [113] V. N. Belevskii, L. T. Bugaenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **12**, 1203(1967).
- [114] A. Pavia, J. L. Pascal A. Potier, *Compt. Rend.*, 272C, 1495(1971).
- [115] I. P. Fisher, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1852(1968).
- [116] N. W. Alcock, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.*, 2510(1962).
- [117] C. Campbell, J. P. M. Jones, J. J. Turner, *Chem. Comm.*, 888(1968).
- [118] a) H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 5, Academic, 41(1963).
b) V. Gutmann, *MTP International Review of Science: Inorganic Chemistry, Series One*, Vol. 3, Butterworths, 215(1972).
- [119] K. Selte, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1912(1970).
- [120] J. H. Wise, H. H. Hannan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **23**, 31(1961).
- [121] M. Drátovský, L. Pácesová, *Rus. Chem. Rev.*, **37**, 243(1968).
- [122] M. M. Rochkind, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4481(1967);
W. G. Alcock, G. C. Pimentel, *ibid.*, **48**, 2373(1968).
- [123] O. Amichai, G. Czapski, A. Treinin, *Israel J. Chem.*, **7**, 351(1969).
- [124] O. Amichai, A. Treinin, *J. Phys. Chem.*, **74**, 830(1970).
- [125] A. Arkell, I. Schwager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5999(1967).
- [126] R. S. Eachus, P. R. Edwards, S. Subramanian, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., (A)*, 1704(1968).
- [127] F. Barat, L. Gilles, B. Hickel, J. Sutton, *Chem. Comm.*, 1485(1969).
- [128] G. V. Buxton, F. S. Dainton, *Proc. Roy. Soc., A*, **304**, 427(1968).
- [129] A. Begum, S. Subramanian, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., (A)*, 918(1970).
- [130] Y. Macheteau, J. Gillardeau, *Bull. Soc. Chim. France*, 1819(1969).
- [131] K. O. Christe, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **8**, 453(1972).
- [132] D. K. Huggins, W. B. Fox, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **6**, 537(1976).

- [133] J. J. Pitts, S. Kangpricha, A. W. Jache, *Inorg. Chem.*, **4**, 257(1965).
- [134] R. Bougon, J. Isabey, P. Plurien, *Compt. Rend.*, 271Q, 1366(1970).
- [135] D. Pillipovich, C. B. Lindahl, C. J. Schack, R. D. Wilson, K. O. Chrine, *Inorg. Chem.*, **11**, 2189(1972).
- [136] J. W. Viers, H. W. Baird, *Chem. Comm.*, 1093(1967).
- [137] V. M. Khutoretskii, L. V. Okhlobystina, A. A. Fainzil'berg, *Russ. Chem. Rev.*, **36**, 145(1967).
- [138] W. A. Sheppard, *Tetrahedron Letters*, 83(1969).
- [139] E. H. Appelman, M. H. Sludier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4561(1969).
- [140] R. J. Gillespie, J. W. Quail, *Proc. Chem. Soc.*, 278(1963); N. Barlett, L. E. Levchuk, *ibid.*, 342(1963).
- [141] J. H. Holloway, H. Selig, H. H. Claassen, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4305(1971).
- [142] K. O. Christie, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **8**, 457(1972).
- [142] A. V. Grosse, A. G. Streng, *Chem. Abs.* 66(1967), 39492z; *ibid.*, 67(1967), 75007z.
- [143] A. Engelbrecht, P. Peterly, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **8**, 768(1969).
- [144] A. G. Sykes, *Kinetics of Inorganic Reactions*, Pergamon, 199, 269 (1966).
- [145] Z. E. Jolles, *Bromine and its Compounds*, Benn, 154—158(1966).
- [146] M. W. Lister, *Canad. J. Chem.*, **34**, 479(1956).
- [147] M. H. Hashmi, A. A. Ayaz, *Anal. Chem.*, **36**, 384(1964).
- [148] D. E. Young, L. R. Anderson, D. E. Gould, W. B. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2313(1970).
- [149] C. J. Schack, W. Maya, *ibid.*, **91**, 2902(1969).
- [150] D. E. Young, L. R. Anderson, W. B. Fox, *Inorg. Chem.*, **9**, 2602(1970).
- [151] R. G. Kieffer, G. Gordon, *ibid.*, **7**, 233, 239(1968).
- [152] J. C. Schumacher, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 68r(1969).
- [153] A. F. M. Barton, G. A. Wright, *J. Chem. Soc.*, (A), 1747(1968).
- [153] A. F. M. Barton, G. A. Wright, *J. Chem. Soc.*, (A), 1747(1968).
- [154] M. Anbar, S. Guttman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4741(1961).
- [155] D. E. C. King, M. W. Lister, *Canad. J. Chem.*, **46**, 279(1968).
- [156] J. C. Schumacher (ed.), *Perchlorates*, ACS Monograph No. 146, Reinhold, (1960).
- [157] H. J. Emelius, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 8, Academic, 177(1966).
- [158] A. A. Zinov'ev, *Russ. Chem. Rev.*, **32**, 268(1963).
- [159] N. Boutt, J. Potier, *Rev. Chim. Minérale*, **4**, 621(1967).
- [160] J. B. Levy, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1092(1962).
- [161] H. J. Emelius, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 8, Academic, 177(1966).
- [162] A. G. Keenan, R. F. Siegmund, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **23**, 430(1969).
- [163] P. W. M. Jacobs, H. M. Whitehead, *Chem. Rev.*, **69**, 551(1969).
- [164] K. Kustin, E. C. Lieberman, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3869(1964).
- [165] B. Skiasz, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **21**, 3(1967).

- [166] E. A. V. Ebsworth, A. G. Maddock, A. G. Sharpe, *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Cambridge (1968).
- [167] W. P. Gilbreath, G. H. Cady, *Inorg. Chem.*, **2**, 496(1963).
- [168] R. J. Gillespie, J. B. Milne, *ibid.*, **5**, 1577(1966).
- [169] F. Aubke, G. H. Cady, *ibid.*, **4**, 269(1965).
- [170] R. J. Gillespie, M. J. Morton, *Chem. Comm.*, 1565(1968).
- [171] D. D. Des Marteau, *Inorg. Chem.*, **7**, 434(1968).
- [172] M. Schmeisser, K. Brändle, *Angew. Chem.*, **73**, 388(1961).
- [173] W. L. Jolly, *Preparative Inorganic Reactions*, Vol. 1, Interscience, 141(1964).
- [174] M. Lustig, J. K. Ruff, *Inorg. Chem.*, **5**, 2124(1966).
- [175] K. O. Christe, C. J. Schack, *ibid.*, **11**, 1682(1972).
- [176] R. G. Johnson, R. K. Ingham, *Chem. Rev.*, **56**, 219(1956).
- [177] P. B. D. de la Mare, I. C. Hilton, O. A. Vernon, *J. Chem. Soc.*, 4039(1960); P. B. D. De la Mare, J. L. Maxwell, *Chem. & Ind.*, 553 (1961).
- [178] J. W. George, F. A. Cotton, *on Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Interscience (1960).
- [179] C. W. Colfurn, (ed.), *In Developments Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vol. 2, Elsevier (1973).

18.3 卤素间化合物

3.1 卤素阳离子

3.1.1 卤素阳离子的概念^[1-4]

卤族元素的原子半径随原子序数增大而增大,电正性增加。因此,重卤素原子较易生成简单形式的阳离子。长期以来,为了获得 L^+ 离子而进行了大量研究,虽然还没有充分地证实诸如 I^+ , Br^+ , Cl^+ 作为一种稳定物种存在于溶液或固体中,但是这类物种的研究却导致了许多卤素多原子阳离子的发现。如游离卤素或次卤酸盐对有机化合物的卤化反应过程中,碘在强酸介质呈蓝色,在乙醇中 I_2 和 ICl 能离解等都被认为是产生了卤素阳离子的依据,而用纯化学方式推测为生成了正价态卤素的化合物,但是这些化合物概念往往是含糊不清的,没有弄清每一个阳离子的本质。从 1962 年以来,由于非水溶剂化学,特别是高酸度介质体系的研究以及各种光谱测量技术对卤素阳离子的光谱和结构进行了大量的测定以后,许多卤素阳离子的存在才被确切地鉴定出来。

卤素能够形成多种同一元素的或不同卤素间的复合阳离子,如 X^+ , X_2^+ , X_3^+ , XY_2^+ , X_2^+ , XY_2^+ , X_3^+ , XY_2^+ 以及卤氧阳离子等。就卤素本身来说,卤素阳离子是缺电子的,它有一个亲电子的中心,因而它是一种强亲电子体。故它只能在强的 Lewis 酸介质或足够弱的 Lewis 碱介质中稳定存在。卤素阳离子极性越大其阳离子稳定性越高,与元素电正性增加的顺序相同,卤素阳离子生成的趋势是从氟到碘增加的。碘有许多阳离子衍生物,而溴和氯的卤素间化合物和阳离子只能存在于足够高的亲质子溶剂中,被作为离解作用的中间产物而发现的。对氟来说,要分离出正价态的氟离子是不可能的, ClF^+ 的存在也还有争论。在所有的情况下,

三原子卤素阳离子比对应的双原子或单原子卤素阳离子都更为稳定。这可简单地归结于双原子阳离子存在有奇数个价电子,而单原子阳离子有更大的不对称性结构。

3.1.2 卤素阳离子的形成与介质的关系

(1) 在氧化性强酸介质中

碘溶解在氧化性的强酸介质中,生成深色的多原子阳离子,这种阳离子的存在,依赖于该介质的氧化性和酸性的强弱。如在浓硫酸中,碘仅微溶($<10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)生成一种粉红色的溶液,其吸收光谱与碘蒸气相同。在30%的发烟硫酸中,碘的溶解度增大到约 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,呈红棕色,含有 I_2^+ ,可能还含有 I_3^+ 。在65%的发烟硫酸中,碘的浓度超过 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,呈深蓝色,为顺磁性溶液,含有 I_2^+ 和 SO_2 。在30%发烟硫酸中 I_2^+ 很易被碘酸盐、过硫酸盐或过氧化物氧化为 I_3^+ , I_2^+ 被这些试剂进一步氧化为正三价态的碘,形成了通常的溶剂化离子 IO^+ 。浓硫酸本身对维持 I_2^+ 离子来说其酸性太弱,因此,碘同碘酸盐的氧化作用只能生成 I_2^+ 和 $\text{IO}^{+\text{aq}}$ 。

碘在具有氧化性的酸性溶剂如氟磺酸、发烟硫酸、五氟化碘、五氟化锑等当中的磁性、电导和溶液的光谱性质已被研究过,这些结果由表 18.94 给出。含有碘阳离子的固体化合物,从一些溶液中已能分离出来^[5]。

与碘的阳离子衍生物不同的是,在多数情况下,氯和溴的阳离子衍生物要在更强的酸性介质中才能稳定存在。如在比65%浓度更大的发烟硫酸中, Br_2 变成 Br_2^+ 。 Br_2^+ 和 Br_3^+ 在 $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5-3\text{SO}_2$ 体系和氟磺酸-溴(或 $\text{Br}_2-\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ 混合物)中,用光谱法可鉴定出来,并且已知其红色固体 $[\text{Br}_2]^+[\text{Sb}_5\text{F}_{15}]^-$, 和 $[\text{Br}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$ 是由 Br_2 , BrF_3 和相应的 SbF_5 或 AsF_5 作用生成的^[7-9]。氯和氟化氯在 SbF_5 和有关的溶剂中可产生两种顺磁性的阳离子,在 -80°C 时主要是 Cl_2^+ ,而在 -60°C 时为 $\text{ClF}^{+\text{aq}}$ 。卤素阳离子在强酸介质中的不稳定性与其本身电子亲合能有关,电子亲合能

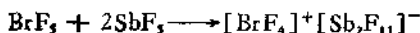
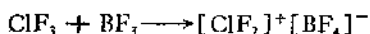
表 18.94 强酸介质中含碘阳离子的情况^[1]

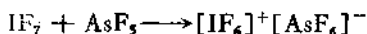
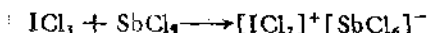
溶 剂	作用物	氧 化 剂	溶液中发现的物质	已制备成的 固体物质	测定方法
H ₂ SO ₄	I ₂ ICl IBr	HIO ₃ HIO ₂ HIO ₃	I ₂ ⁺ , I ₃ ⁺ , IO ⁺ I ₂ Cl ⁺ , ICl ₂ ⁺ I ₂ Br ⁺		凝固点下降、电导
30%发烟硫酸	I ₂	溶剂 HIO ₃	I ₂ ⁺ , I ₃ ⁺ I ₂ ⁺ , IO ⁺		紫外、电导
H ₂ S ₂ O ₇ (45%发烟硫酸)	I ₂	溶剂	I ₂ ⁺ , I ₃ ⁺		凝固点下降、电导、紫外
65%发烟硫酸	I ₂ KI ICI	溶剂 溶剂 溶剂	I ₂ ⁺ , IO ⁺ I ₂ ⁺ I ₂ ⁺	[IO ⁺][HS ₂ O ₇] ⁻	凝固点下降、电导、紫外、Raman
HSO ₃ F	I ₂	S ₂ O ₆ F ₂	I ₂ ⁺ , I ₃ ⁺ , I ₂ ⁺ , I(SO ₂ F) ₂		凝固点下降、分子量测定、磁化率、紫外、Raman
IF ₅	I ₂ I ₂ I ₂	溶剂 MF ₅ (M=P, As, Sb, Nb, Ta) 空气	I ₂ ⁺ I ₂ ⁺ I ₂ ⁺	[I ₂] ⁺ [M ₂ F ₁₁] ⁻ (M = Sb, Ta)	磁化率、紫外、电导、红外(固体)
SbF ₅	I ₂	溶剂	I ₂ ⁺ (与 SbF ₅)	I(SbF ₅) ₂ [I ₂] ⁺ [Sb ₂ F ₁₁] ⁻ ISbF ₅	磁化率、紫外、电导、红外(固体)、Raman

力越强,其不稳定性就越大,其顺序如下: $\text{Cl}_2^+ > \text{Br}_2^+ > \text{Br}_3^+ > \text{I}_2^+ > \text{I}_3^+$ 。

(2) 在强 Lewis 酸介质中

卤素间化合物同 BF_3 、 SbF_5 、 SbCl_5 等强的 Lewis 酸相作用时, Lewis 酸作为接受体与卤素间化合物形成离子型晶体配合物,反应如下:

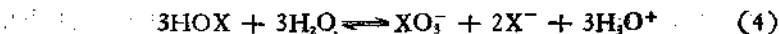
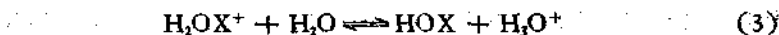
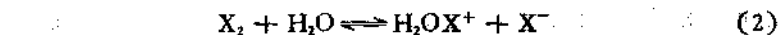




ClF 与 SbF_5 作用, 不是按 1:1 生成加合物, 而是按 2:1 生成 $[\text{Cl}_2\text{F}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ 化合物, AsF_5 同等摩尔的 Cl_2 和 ClF 混合物作用生成 $[\text{Cl}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ 化合物, 同 Br_2 和 BrF_3 或 Br_2 和 BrF 混合物作用生成 $[\text{Br}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ 。某些未确定的卤素间化合物如 Cl_2F_2 , Cl_3F , Br_3F 及其衍生物已能制备成配位化合物形式。配合物的热稳定性随阳离子的不同和 Lewis 酸接受体强度的不同而不同, Lewis 酸的强度越大, 阳离子稳定性越高, 形成的配合物一般来说稳定性也越大^[13]。

(3) 在水介质中^[12]

在水溶液中, X_2 可能发生下面的多种平衡反应



在平衡(1)中, 氯、溴、碘的平衡常数 K 已测定为 10^{-40} , 10^{-28} 和 10^{-48} 。反应(2)的平衡常数 K 分别为 10^{-38} , 10^{-20} 和 10^{-14} 。由此可知, X^+ 离子在水中的浓度是十分小的。对碘来说, 平衡(2)、(3)的平衡常数分别为 1×10^{-11} 和 3×10^{-2} , 说明碘通常极少以 I^+ 存在, 而是以氢合次碘酸离子形式 H^+HIO 存在, 并成为参与许多有机化合物反应的活性形态。 H^+HClO 与 H^+HBrO 在酸化的次卤酸盐的卤化作用中也已观察到¹。在非催化反应中, 自由卤素作为试剂其活性来自未离解的 Cl_2 和 Br_2 ; 在芳香族化合物发生卤化作用时, X^+ 水合离子成为反应的中间产物已为动力学数据所证实^[13]。

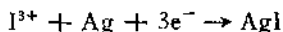
(4) 在非水溶剂中

卤素间化合物溶解在非水溶剂中的化学和电化学行为, 可看成电离为卤素阳离子形式。虽然 I^+ 在溶液中是否存在仍有不同

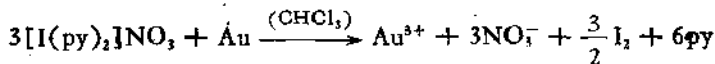
看法,但是 INO_3 的乙醇溶液通过被质子化的阳离子交换树脂时,其中 70% 的碘被交换出来,其活性基团可能是 EtOH^+ , 共轭酸为乙基次碘酸。这些正价态卤素在树脂上是稳定的,固定 I^+ 的典型方法是将 0.5 克碘的 100 毫升无水乙醇溶液通过 Amberlite IR 100 H 树脂,使 I^+ 被固定在树脂上^[10]



在醋酸酐中,电解饱和的 $\text{I}(\text{OCOCH}_3)_3$ 溶液时,在电量计镀银的铂阴极上生成了 AgI ,其量是按照 I^{3+} 形式且与 Faraday 定律计算的量是相符的



溶解有碘的芳香族化合物中,发现有 I_2^+ , I_3^+ 和 I_4^+ , 即使在无活性的芳香族化合物中,这些物质也是有效的碘化剂,这说明卤素阳离子即使在温和的溶剂条件下也会产生卤化作用^[11]。亲质子溶剂对稳定卤素阳离子的重要作用已在吡啶中得到证实。如 I_2 , ICl 和 IBr 溶解于该溶剂中形成 $[\text{py}_2\text{I}]^+$ 阳离子,这种离子或与其类似的阳离子的一系列有机衍生物如 $[\text{I}(\text{py})_2]\text{NO}_3$, $[\text{I}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ 等已能分离出来。所有这些盐都可以从碘化钾溶液中释出碘, $[\text{I}(\text{py})_2]\text{NO}_3$ 可发生缓慢水解,而贵金属可溶解在碘和吡啶配位化合物的氯仿溶液中^[12]



电解 $[\text{I}(\text{py})_2]\text{NO}_3$ 的氯仿或甲醇溶液时,在阴极产生碘。 ICl 在乙腈溶液中具有中等强的电导,可认为是部分发生了电离,产生了溶剂合卤素阳离子,即



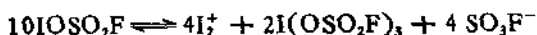
3.1.3 单原子卤素阳离子

单原子卤素阳离子 X^+ 的电子组态为: $n\text{s}^2n\text{p}^4$, 这种离子的生成要吸收大量的热,并且离子是亲电子的,见表 18.95。因此,它们作为单个的化学实体存在时,将强烈地依赖于提供的酸性环境

表 18.95 单原子卤素阳离子的热力学数据^[1]

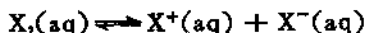
性 质		F	Cl	Br	I
$\Delta H_f^\circ [X^+(g)]$ (kJ · mol ⁻¹)		1766.23	1383.82	1261.1	1121.98
X^+ 的电子亲合势 (kJ · mol ⁻¹)		1682	1251	1142	1008
$X_2(aq) \rightleftharpoons X^+(aq) + X^-(aq)$	ΔG° (kJ · mol ⁻¹)		+234	+163	+113
	K		10^{-40}	10^{-10}	10^{-11}

和本身的极性。在氟磺酸、发烟硫酸等介质中，碘(+1)化合物并不是简单地离解成为相应的离子，而是歧化为 I_2^+ 和 $I(+3)$ 的衍生物



Br_2 和 $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ 的等摩尔混合物溶解在 $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5-3\text{SO}_3$ 中生成的是 Br_2^+ 和 $\text{Br}(\text{OSO}_2\text{F})_3$ ，而不是 Br^+ 离子，这与碘的情况相同。

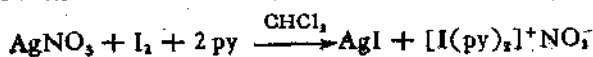
在水溶液中，下面的平衡

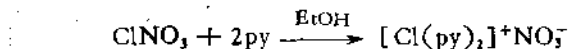
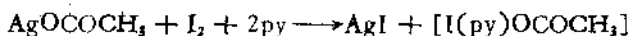
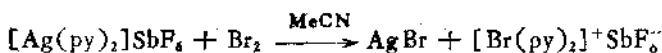


是不符合热力学规律的。水合离子 X^+ 具有 ns^2np^1 的电子构型，其配位场稳定能应小于 $117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，由表中平衡常数的计算值可知，在水溶液反应中仅有 $\text{I}^+(aq)$ 可能作为一个中间体形式存在，这已为动力学的研究所证明^[13]。

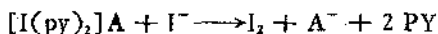
$X^+(aq)$ 与 H_2OX^+ 之间在结构上有细微的差别，前者是由于周围的水分子与 X^+ 离子所形成的离子——偶极相互作用，有一个未配对的电子脱离卤原子，而后者是 H_2O 分子和 X^+ 之间的定域化共价键产生一个反磁的旋转配体。

虽然独立存在的 Cl^+ ， Br^+ ， I^+ 还缺乏证据，但这些阳离子与芳香胺给予体形成的稳定配合物是已知的。 I_2 ， IBr 和 ICl 分别溶解于吡啶中生成 $[\text{I}(\text{py})_2]^+$ 阳离子，其固体配合物可由银盐和卤素等在惰性溶剂中反应制得^[1]





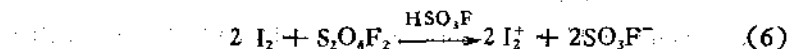
$[\text{I}(\text{py})_2]^+$ 的晶体化合物已获得的有 $[\text{I}(\text{py})_2]\text{NO}_3$, $[\text{I}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{I}(\text{py})_2]\text{OCOCH}_3$, $[\text{I}(\text{py})_2]\text{SbF}_6$, $[\text{I}(\text{py})_2]\text{OCOR}$ 等。所有这些化合物都可从酸化过的碘化钾溶液中释出碘, 说明此类型化合物中的碘是正价态的



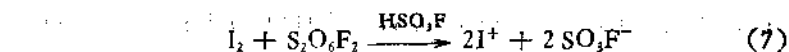
直接由吡啶和碘制备得到的 $(\text{py})_2\text{I}_2$ 的 X-射线结构分析表明, 它除含有 I_2 外, 还具有中心对称的平面 $[\text{I}(\text{py})_2]^+$ 阳离子, 有线状的 $\text{N}-\text{I}-\text{N}$ 结构单元, $r_{(\text{N}-\text{I})} = 216\text{pm}$ 。由溶液和晶体中测定 $[\text{Br}(\text{py})_2]^+$ 和 $[\text{I}(\text{py})_2]^+$ 的 IR 光谱和 Raman 光谱都证明它们有基本相同的结构。

3.1.4 双原子卤素阳离子

三种卤素的双原子阳离子 $\text{X}_2^+(\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 中 I_2^+ 是最早知道的。它在发烟硫酸中的溶液是顺磁性的深蓝色液体, 在 SbF_5 等介质中亦有类似情况。(见表 18.96) Gillespie 和 Milne 研究了碘在氟磺酸中的行为^[19], 发现 I_2 被 $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ 氧化时, 在 $\text{I}_2:\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ 的比值为 2:1 时消光值 ϵ 为最大, 反应如下



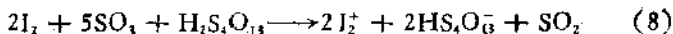
而不是按 1:1 的比例进行反应的



因此, 在上述情况下, 生成的是 I_2^+ 而不是 I^+ 。电导研究的结果表明, 如果反应按(7)式进行, 那么 1mol I_2 相当于 2mol 的 SO_3F^- , 其电导值应比 KSO_3F 的电导值大得多。如按(6)式进行, 则 1mol I_2 相当于 1mol 的 SO_3F^- , 其电导应与 KSO_3F 相近。实验证明二者电导值接近, 尤其在稀溶液中是相同的。磁矩测定表明, 此蓝色溶液在氟磺酸中是顺磁性的, 磁矩为 $2.0 \pm 0.1 \text{ BM}$, 正好

是 I_2^+ 在基态 $^3\Pi_{3/2}$ 时的磁矩。

在 65% 发烟硫酸中, 碘按以下反应氧化成 I_2^+ 。



蓝色晶体 $I_2^+Sb_3F_{11}^-$ 是用 I_2 和 SbF_5 在液体 SO_2 中反应制得的。在不溶性的 SbF_5 除去后, 从溶液中得到蓝色的 $I_2^+Sb_3F_{11}^-$ 。相似的晶体 $I_2^+Ta_3F_{11}^-$ 也已制得。X 射线结构测定表明有 I_2^+ 存在^[16,17]。

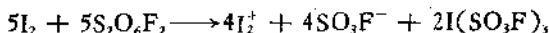
I_2^+ 易发生歧化, 在 100% 硫酸中歧化为 I_2^+ 和 $I(+3)$ 的化合物。在氟磺酸溶液中放置后也发生歧化反应, 生成更稳定的 I_2^+ 。



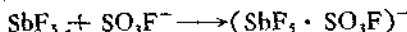
其平衡常数为^[17]

$$K = \frac{[I(SO_3F)_3]^{1/8} [I_2^+]^{5/8}}{[I_2^+][SO_3F^-]^{3/8}} = 2.0$$

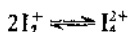
在 1:1 的 I_2 - $S_2O_6F_2$ 溶液中, I_2^+ 会发生歧化作用



如果用 SbF_5 使 SO_3F^- 加合或用强酸性溶剂如 65% 发烟硫酸时, 歧化作用就会被抑制^[18]

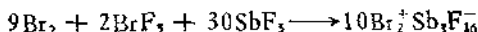


在低温的 HSO_3F 溶液中, I_2^+ 会发生聚合作用

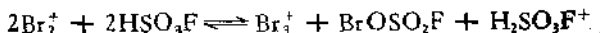


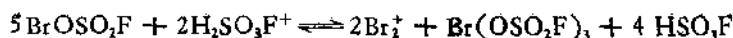
其离解热为 $-41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[19]。

Br_2^+ 阳离子能在 HSO_3F - SbF_5 - $3SO_3$ 体系中用 $S_2O_6F_2$ 氧化溴化合物而制得。 Br_2^+ 阳离子在超酸中具有特征的樱桃红色, $Br_2^+Sb_3F_{11}^-$ 是红色的顺磁性晶体化合物, 可通过下面反应制得



用 X 射线结构分析确定此盐为离子型, 较稳定, 易潮解, 在 200°C 升华。即使在非常弱的碱性介质中, Br_2^+ 仍然会发生不同程度的歧化作用





Cl_2^+ 阳离子已有报道, 在非常低的压力和气相中由电子吸收光谱检出。由 Cl_2 或 ClF 在 SbF_5 , $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ 或 $\text{HF}-\text{SbF}_5$ 的溶液中, 也发现有 Cl_2^+ 和 ClF^+ 离子。固体配位化合物 Cl_2IrF_6 已有报道, 但在液相中其存在尚未完全证实^[1,20]。

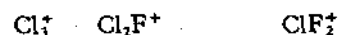
$\text{Br}_2^+\text{Sb}_3\text{F}_{16}$ 与 $\text{I}_2^+\text{Sb}_3\text{F}_{11}$ 的结构已由 X 射线晶体衍射法测定, 两者都含有独立的双原子阳离子和一个氟锑阴离子。 Br_2^+ 和 I_2^+ 离子的键长分别为 213 和 256 pm。它们比之相应的双原子中性分子的伸缩频率增大, 这是由于键距减小和消除了反键电子而引起键强的增加相一致的。表 18.96 列出了相应的数据^[1]。

表 18.96 卤素分子和双原子卤素阳离子的伸缩频率、特征吸收和键长比较

	伸缩频率 (cm^{-1})	特征吸收 (nm)	键长 (pm)
Cl_2	564.9	330	198
Cl_2^+	645.3	—	189
Br_2	320	410	228
Br_2^+	360	510	213
I_2	215	510	266
I_2^+	238	646	256

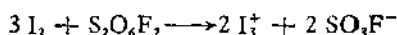
3.1.5 三原子卤素阳离子

已知的三原子卤素阳离子有

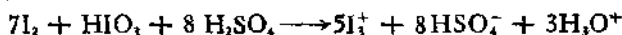


其中有()的离子仅存在于溶液中。其他的离子已知道有固体衍生物形式, 通常与配位阴离子如 BF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- 和 SbCl_6^- 等相结合成盐。 I_3^+ , I_2X^+ , IX_2^+ , IXY^+ 型 (X, Y 为 Cl 或 Br) 已能合成或鉴定出来。

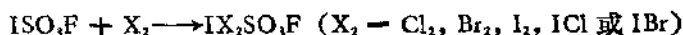
I_3^+ 可在固体 $I(SbF_6)_2$ 溶解在 AsF_5 时产生。由以下的反应应用化学计量的 I_2 和 $S_2O_6F_2$ 相作用时, 可以制得黑色的盐 $I_3^+OSO_2F^-$ ^[6]



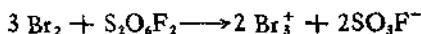
在 100% 浓硫酸中用碘和碘酸反应生成 I_3^+ , 也已用电导法获得证实



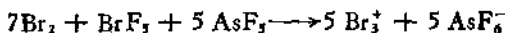
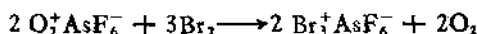
I_3^+ 在 H_2SO_4 或 HSO_3F 中呈红棕色, 在 305 和 470 nm 处有特征的极大吸收。 IX_2^+ 和 I_2X^+ 型的离子化合物也已制得。利用卤素间化合物与合适的 Lewis 酸反应, 如 IF_3 与 BF_3 , AsF_5 和 SbF_5 所组成的配位化合物和由 ICl_2^+ , I_2Cl^+ 与 $SbCl_5$, $AlCl_3$ 所组成的配位化合物都已制得。过量的 Cl_2 , Br_2 或 I_2 , ICl , IBr 加入到 ISO_3F 中去时, 得到多种含碘的三原子卤素阳离子化合物^[21,22], 其反应为



Br_3^+ 化合物的制备是在超酸介质中进行的, 如在 $HSO_3F-SbF_5-SO_3$ 介质体系中进行反应制得^[7,9,23]



用 Br_2 和 $O_2^+AsF_6^-$ 作用或将 BrF_3 , Br_2 , AsF_5 相互反应也可制得 Br_3^+ 化合物, 其反应为



Br_3^+ 在溶液中为褐棕色, 其吸收带为 300 nm 和 375 nm, 有较好的热稳定性。 $Br_3^+AsF_6^-$ 在氮气氛围下于 30—50℃ 升华。 Br_3^+ 在高碱介质中不稳定, 发生歧化反应

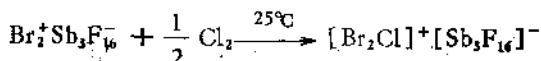
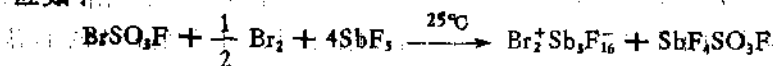


BrF_3 可用卤素间化合物和适当的 Lewis 酸作用制得



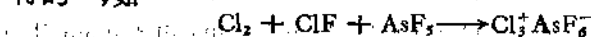
在制备 Br_3^+ 的配位化合物 $Br_3^+Sb_3F_{16}^-$ 时, 如果在其中加入 Cl_2 , 则可得到 $[BrCl_2]^+[Sb_3F_{16}]^-$ 和 $[Br_2Cl]^+[Sb_3F_{16}]^-$ 化合物。其反

应如下:

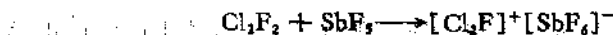
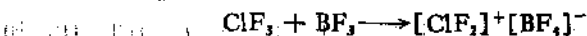


在后一反应中,如果 Cl_2 稍过量即生成 $[\text{BrCl}_2]^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$ 。

Cl_2^+ 阳离子化合物是由 Cl_2 , ClF 与 AsF_5 在 -70°C 反应制得的^[23],如:



此化合物已用 Raman 光谱鉴定,它在室温时完全歧化为 Cl_3^+ 和 ClF_2^+ 及 Cl_2F^+ 。用相应的卤素间化合物与 Lewis 酸作用也可制得 ClF_2^+ 和 Cl_2F^+ 的化合物



在这些阳离子中,中心卤原子形式上为正三价态,但由于它还与另外两个形式上为 -1 的卤原子结合而使其表观氧化态为 $+1$,因此,每个卤原子平均氧化态为 $+\frac{1}{3}$ 。此类情况对 ClF_2^+ , Cl_2F^+ ,

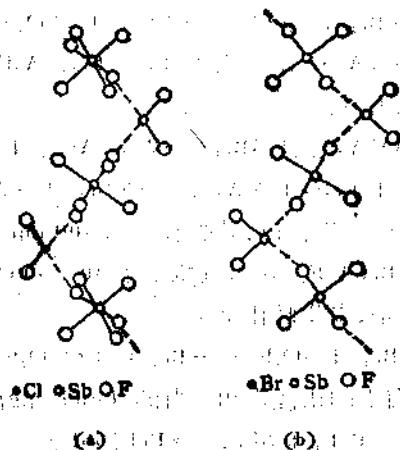


图 18-55 $[\text{ClF}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ 和 $[\text{BrF}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ 的晶体结构

(a) $[\text{ClF}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ 沿 $[100]$ 的投影;

(b) $[\text{BrF}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ 沿 $[010]$ 的投影

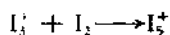
Cl_3^+ , BrF_2^+ 和 $[\text{ICl}_2]^+$ 都是适用的, 在这些离子中其较重卤素原子都位于晶格结构的顶点, 两端略呈弯曲, 键角在 $90-100^\circ$ 左右, 其它的三原子卤素阳离子可按同样的假定处理。X 射线的测定表明, 固体 $[\text{ClF}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{BrF}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ 和 $[\text{ICl}_2]^+[\text{SbCl}_6]^-$ 有相似的结构, 正八面体结构的阴离子和角状结构的阳离子用桥式卤键连接起来, 成为一个变形的正方形平面排列, 在较重卤素原子周围形成一个无限的螺旋形链状结构^[1], 如图 18.55。

离子间的氯桥也发现存在于 $[\text{ICl}_2]^+[\text{AlCl}_4]^-$ 中, 这种离子模型能很好地表示出这些化合物的结构^[26]。

3.1.6 五原子和七原子卤素阳离子

重要的五原子和七原子卤素阳离子类型有 X_5^+ , XF_4^+ ; X_7^+ ; XF_6^+ (X 为 Cl, Br, I)。

在 100% 硫酸或氟磺酸体系中, 使每摩尔 I_3^+ 再溶解 1 摩尔 I_2 时, 溶液的电导和凝固点并不发生变化, 光谱测定在 270, 340 和 470nm 处产生了新的吸收谱线, 这表明在溶液中 I_3^+ 和 I_2 有如下反应, 生成了新的物质^[5,23]



当 I_2 继续溶解时, 还可生成 I_7^+ 。Chung 和 Cady 测定了 $\text{I}_2-\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ 体系的凝固点, 证明有七原子碘阳离子化合物生成^[27]。如图 18.56 所示。

由碘酸和过量的 I_2 在硫酸中溶解时, 也能形成 I_7^+ 。 I_7^+ 的化合物 $\text{I}_7^+[\text{AlCl}_4]^-$ 已获得。相应的五原子和七原子的溴和氯阳离子未被发现^[28]。

IF_5 能与接受体 SbF_5 和 PtF_5 生成 1:1 加合物 $[\text{IF}_4]^+[\text{SbF}_6]^-$ 和 $[\text{IF}_4]^+[\text{PtF}_6]^-$, 同 SO_3 作用生成 $[\text{IF}_4]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$ 。 BrF_3 同 SbF_5 生成白色的固体产物 $\text{BrF}_3 \cdot 2\text{SbF}_5$, 在暴露于空气中时, 即转变为红色的组成为 $[\text{BrF}_4]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ 的化合物。 BrF_3 和 SO_3 同样能生成 $[\text{BrF}_4]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$ 化合物。 ClF_3 和 SbF_5 , AsF_5 反应可生成 1:1 加合物, $[\text{ClF}_4]^+[\text{SbF}_6]^-$ 和 $[\text{ClF}_4]^+[\text{AsF}_6]^-$ ^[29,30]。

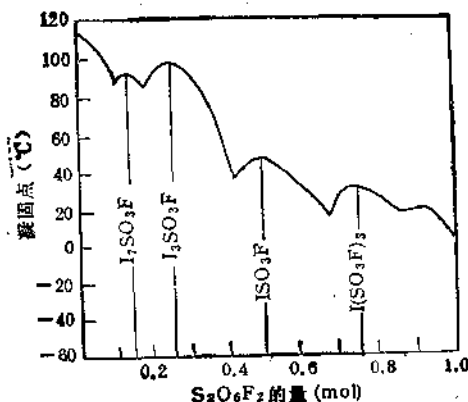


图 18.56 $I_2-S_2O_6F_2$ 体系

$[XF_6]^+$ 离子显示出有 C_{2v} 的对称性 (图 18.57), 其中心原子的价电子层由四个成键电子对和一个孤对电子组成, 它与等电子的 SF_6 有相似的结构^[31].

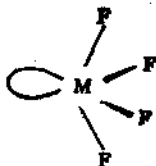
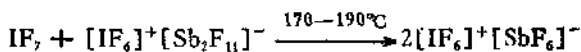
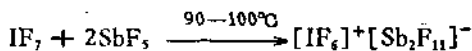
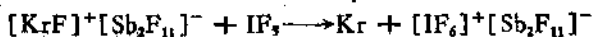


图 18.57 XF_6^+ ($X=Cl, Br, I$) 的 C_{2v} 结构单元

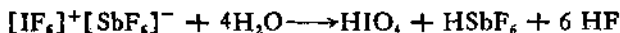
七原子卤素阳离子 IF_7^+ 发现较早, 用 IF_7 与 SbF_5 反应即可得到纯的 $[IF_6]^+[SbF_6]^-$ 白色结晶^[31, 32]



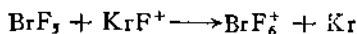
用 KrF^+ 的盐氧化 IF_7 时也能形成 IF_7^+ 阳离子的盐^[33]



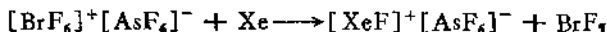
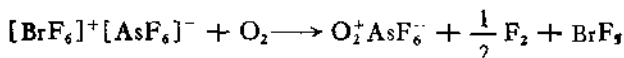
红外光谱、Raman 光谱和 X 射线衍射分析证实了 $[IF_6]^+[SbF_6]^-$ 为离子型晶体结构, 在室温下有高的氧化性和低的离解压。在水中发生强烈的水解反应



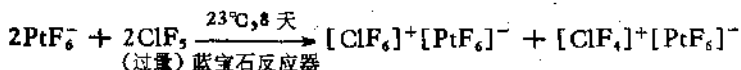
用 KrF^+ 或 KrF_3^+ 作氧化剂氧化 BrF_3 时, 也得到溴的阳离子固体配位化合物 $[BrF_6]^+[AsF_6]^-$ 和 $[BrF_6]^+[Sb_2F_{11}]^-$, 其反应为^[33, 34]



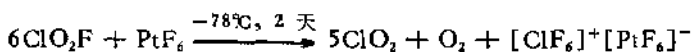
BrF_6^+ 也具有强的氧化性, 能将 O_2 和 Xe 氧化成 O_2^+ 和 XeF^+



$[\text{ClF}_6]^+$ 的化合物是用强的氧化剂 PtF_6 和 AuF_3 氧化 ClF_3 制得的。 $[\text{PtF}_6]^-$ 和 ClF_3 在温度 -196°C 的蓝宝石反应器中反应, 当温度慢慢升至室温后, 在 $22-23^\circ\text{C}$ 时经紫外光照射 8 天, 直至红色气体消失, 得到亮黄色固体 $[\text{ClF}_6]^+[\text{PtF}_6]^-$ [30, 35, 36]



用 PtF_6 与 ClO_2F 反应也可以制得 ClF_6^+ 的化合物



$[\text{ClF}_6]^+$ 的阳离子化合物有非常强的氧化性, 可溶于液态 HF 中, 遇有机化合物和水时会发生爆炸。 除已发现的 ClF_3O_2 化合物及其相应的阳离子 $[\text{ClO}_2\text{F}_2]^+$ 外, $[\text{ClF}_6]^+$ 是氯元素唯一得到的 $+7$ 氧化态卤素间化合物, 其相应的 ClF_3 化合物至今还不能制得, 它对研究高氧化态氯的氟化物有重要的意义 [30, 36, 37]。

3.2 卤素间化合物

3.2.1 概述

卤素间化合物的发现很早, 早在 1813 年即发现了 ICl 和 ICl_3 , 1826 年制得了 IBr , 1862 年获得了 IF_3 , 1905 年得到了 BrF_3 。 由于氟具有很强的反应活性, 并且氟有易形成高配位数化合物的倾向而使氟的卤素化合物越来越多。 卤素氟化物的研究由 Ruff 及其同事们在 1925—1934 年间作了大量的工作, 他们以单质氟为原料合成了 ClF , ClF_3 , BrF , BrF_3 和 IF_3 等多种类型的卤素氟化

物及其衍生物。IF 不稳定,在室温下即歧化为 I_2 和 IF_3 ,因而不能作为纯物质分离出来。直到 1951 年 Durie 用发射光谱才鉴定了 IF 分子的存在。1960 年又制得了 IF_3 ,它在 -28°C 以下才是稳定的。稍后, ClF_3 也由 Smith 制得^[1]。

由于卤离子有强的给予体的作用,使卤素间化合物能生成一系列多聚阴离子。Cremer 和 Duncan 对多聚卤化物在固态和溶液中的反应性、物理性质、制备方法等进行过许多工作和论述,还对多聚卤化物的结构、配位化合物的形成、在非水溶剂介质中的行为、稳定性等进行了大量研究^[1,12]。

卤素间化合物通常可分为如下几种类型: XY , XY_3 , XY_5 , XY_7 , 现将经过鉴定确认其存在的化合物列于表 18.97 中^[1]。

表 18.97 卤素间化合物

类 型	XY	XY_3	XY_5	XY_7
	IF	IF_3	IF_5	IF_7
	BrF	BrF_3	BrF_5	
	ClF	ClF_3	ClF_5	
	ICl	I_2Cl_4		
	$BrCl$			
	I_2Br			

稳定的卤素间化合物一般按化学式量 XY_n 组成, n 通常为奇数,因为只有 n 为奇数时,分子中价电子层含有的电子数方为偶数,具有反磁性质。它们的稳定性随 X 原子的原子序数增大而增加。在一般情况下, $n > 1$ 时 Y 为氟或氯才比较稳定, $n > 3$ 时则只有氟才稳定。后来又发现 Br_2Cl_2 和 Br_3Cl 分子的中心原子 X 的原子数比 Y 的多或相等^[13],较多的原子数是因为 X 的体积大小与 Y 相当,易取代分子中的 Y;而较小的 Y 原子又被束缚在一定的 X 原子周围。同样 Br_4 和 I_4 分子可看成为 XY_n 形式的特例,但其本身与 ClF_3 或 I_2Cl_4 并没有共同之处,以至仅能将其看成为 X_2 分子缔合成二聚物的形式。

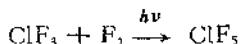
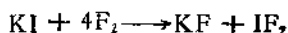
拟卤素和卤素相似,也可以形成卤素与拟卤素间的化合物,即

XY_n , 如 XCN , $XSCN$, XN_3 和 $I(NCS)_3$ 等 ($X = Cl, Br, I$). 它们的许多性质如作为 Lewis 酸的行为, 形成多聚阴离子等与卤素都有相似的地方.

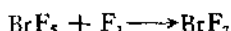
3.2.2 卤素间化合物的制备

所有的卤素间化合物均可由相应的单质直接化合而制得. 表 18.98 列出了各个化合物制备的主要条件^[1], 着重说明了卤素之间反应的生成物与反应条件的依赖关系.

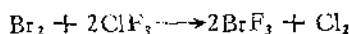
制备氟化卤可用单质氟直接氟化, 也可采用氟化剂氟化. 对某些金属卤化物采用单质氟进行氟化可以得到氯、溴的五氟化物和七氟化碘^[39]



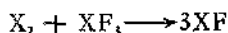
不稳定的 BrF_3 也可用 BrF_5 与 F_2 在 $110-340^\circ C$ 下, 以碱金属六氟溴酸盐作催化剂制得^[40]



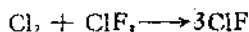
制备 IF_7 时, 最初的反应产物由于难干燥的碘带有微量水而生成 IOF_3 , 因此, 使用碘化物更为方便而避免 IOF_3 的污染. 为了得到确定的氟化卤, 采用某些氟化剂如 ClF_3 , BrF_3 , KrF_2 , XeF_2 和 Pt , Pd 的六氟化物比使用单质氟更为有效^[41,42], 例如



一氟化卤通过下述反应制备最适宜



如氯和 ClF_3 在 $250^\circ C$ 时反应得



卤素间化合物的特性是化学活性高、稳定性差. XY 型化合物在常温下即发生离解或歧化. 高氟化卤的稳定性较大, 但对于潮气、玻璃、橡胶、有机物和大多数金属都易发生作用. 强的氧化性使它们在制备、提纯和贮存上都十分困难. 甚至在室温下, 也腐

表 18.98 卤素同化化合物的制法

化合物	方 法	条 件	说 明
ClF	1. $\text{Cl}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2\text{ClF}$ 2. $2\text{ClF}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 3\text{ClF}$	气相, 220—250°C 气相, 250—350°C	使用高压反应器, 有促进反应作用。ClF 精制用蒸馏、微量升华或气相色谱法
BrF	1. $\text{Br}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2\text{BrF}$ 2. $2\text{BrF}_3 + \text{Br}_2 \longrightarrow 3\text{BrF}$ 或 $\text{BrF}_3 + 2\text{Br}_2 \longrightarrow 5\text{BrF}$	气相, 在适当环境条件下生成火焰。 在提高温度时生成 BrF 有利	BrF 由电子光谱测定, BrF 被进一步氟化或发生歧化时生成 BrF ₃ 和 BrF ₅ 。 BrF 测定用光谱进行, 但不能分离为纯化合物, 因为在常温下发生歧化
IF	1. $\text{I}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2\text{IF}$ 或 $\text{RI} + \text{F}_2 \longrightarrow \text{IF} + \text{RF}$ (R = Me, Et) 2. $2\text{IF}_3 + \text{F}_2 \longrightarrow 3\text{IF}$ 3. $\text{I}_2 + \text{AgF} \longrightarrow \text{AgI} + \text{IF}$	I ₂ 或 RI 在氟中燃烧, 或 I ₂ 同 F ₂ 在 -45°C 的 CCl ₄ F 中反应 在 -78°C 的 CCl ₄ F 中反应在 -10—+30°C	IF 由电子光谱测定, 在室温它不能分离出纯的化合物, 因为发生歧化 $5\text{IF} \longrightarrow 2\text{I}_2 + \text{IF}_5$
BrCl	$\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{BrCl}$	在气相或溶液中进行。溶剂如水, CCl ₄ 等。常温	BrCl 用分光光度测定, 纯化合物不能分离, 在一般条件下它即离解为 Br ₂ 和 Cl ₂ 。
ICl	1. $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{ICl}$ 2. $\text{I}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{ICl} + 2\text{e}^-$	反应在溶剂中或不用溶剂均可进行, 可使用气态或液态氯 在室温酸性水溶液中氧化, 氧化剂有 KMnO ₄ , 氯水, KIO ₃ 等	ICl 通常用元素单质直接化合制备, 可用熔体分步结晶或用低温蒸馏法提纯 分析操作比制备更需严格注意
IBr	$\text{I}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{IBr}$	在室温附近直接用单质进行反应	用熔体分步结晶纯化, 在蒸气时离解为 Br ₂ 和 I ₂ , 在室温时即发生离解

ClF_7	$\text{Cl}_2 + 3\text{F}_2 \longrightarrow 2\text{ClF}_7$ 或 $\text{ClF} + \text{F}_2 \longrightarrow \text{ClF}_3$	气相, 200—300°C	用铜、镍, Monel, Inconel 或 Kel-F 仪器, 纯化包括用 NaF 去 HF , 后用分步蒸馏法
BrF_3	1. $\text{Br}_2 + 3\text{F}_2 \longrightarrow 2\text{BrF}_3$ 2. $\text{Br}_2 + 2\text{ClF}_3 \longrightarrow 2\text{BrF}_3 + \text{Cl}_2$	用气态 F_2 和 Br_2 蒸气反应, 在室温下进行, F_2 以气泡通入或在液溴上通过 ClF_3 , 在 0°C 通入液 Br_2 中	用铜、镍, Monel 或 Kel-F 仪器进行反应, BrF_3 纯化使用分步蒸馏法
IF_3	1. $\text{I}_2 + 3\text{F}_2 \longrightarrow 2\text{IF}_3$ 2. $\text{I}_2 + 3\text{XeF}_4 \longrightarrow 2\text{IF}_3 + 3\text{Xe}$	在 -45°C 使 F_2 与悬浮在 CCl_4 中的 I_2 作用	IF_3 为黄色固体, 在 -28°C 下稳定, 在此温度以上迅速分解为 I_2 , IF 和 IF_5 , IF_3 的衍生物是已知的, 如 $\text{IF}_3 \cdot \text{MF}_3$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$), MIF_3 ($\text{M} = \text{碱金属或 NO}$), $\text{IF}_3 \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{芳香族氮碱}$)
BrCl_3 Br_2Cl_2 Br_2Cl	$\text{Br}_2 + 3\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{BrCl}_3$ 等	Cl_2 和 Br_2 混合物进行放电合成	在 20K 固态惰性介质中捕获产生的分子
I_2Cl_4	1. $\text{I}_2 + 3\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{I}_2\text{Cl}_4$ 2. $\text{I}_2 + 5\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow \text{I}_2\text{Cl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	反应在 I_2 和定量的液 Cl_2 之间进行, 温度 -80°C 反应在 <40°C 的强酸性溶液中进行	蒸发去过剩 Cl_2 后获得固态 I_2Cl_4 , 不能用结晶法或蒸馏法纯化, 因为它迅速分解为 ICl 和 Cl_2 . 此法是制备 I_2Cl_4 的方便方法

续表 18.98

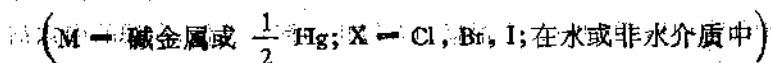
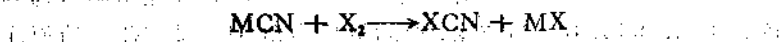
化合物	方 法	条 件	说 明
ClF ₃	$1. \text{Cl}_2 + 5\text{F}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{ClF}_3$ $2. \text{ClF}_3 + \text{F}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{ClF}_4$ $3. \text{MClF}_4(\text{S}) + \text{F}_2 \longrightarrow \text{MF}(\text{S}) + \text{ClF}_3$ 或 $\text{MCl}(\text{S}) + 3\text{F}_2 \longrightarrow \text{MF}(\text{S}) + \text{ClF}_3$ (M = 碱金属)	过量 F ₂ , 气相, 250 atm, ~350°C 光化学反应, 室温, 1 atm. 80—150°C 100—300°C	首次用此法制得 ClF ₃ , 一个方便制 ClF ₃ 的方法 转变率为 90% 是制 ClF ₃ 的最方便方法 转变率为 50—70%
BrF ₃	$1. \text{Br}_2 + 5\text{F}_2 \longrightarrow 2\text{BrF}_3$ $2. \text{BrF}_3 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{BrF}_4$ $3. \text{KBr}(\text{S}) + 3\text{F}_2 \longrightarrow \text{KBrF}_4 + \text{BrF}_3$	气相, 温度 > 150°C, 过量 F ₂ 气相, 温度为 200°C 25°C, 产率约 50%	用钼、镍、Monel, Inconel 或 Kel-F 器皿制 备, BrF ₃ 纯化通常用分级蒸馏法
IF ₃	$1. \text{I}_2 + 5\text{F}_2 \longrightarrow 2\text{IF}_3$ $2. \text{用 I}_2 \text{ 与 } \text{AgF}_3, \text{ClF}_3, \text{BrF}_3 \text{ 或 } \text{RuF}_3 \text{ 氟化}$ $3. \text{HI 或金属碘化物与 F}_2$ $4. \text{I}_2\text{O}_5 \text{ 或金属碘化物与 F}_2, \text{ClF}_3, \text{BrF}_3 \text{ 或 SF}_6$	气体 F ₂ 和固体 I ₂ 室温下反应 适当条件 适当条件 适当条件	方法 1 是常用方法, 方法 4 是少量制备的方便 方法, 反应容器用钼、镍, 其他操作可用 Kel-F, 石英, 在室温时可用玻璃仪器进行, IF ₃ 的纯化包括(i)用 F ₂ 氧化 I ₂ ; (ii)用 NaF 除去 HF; (iii)分馏
IF ₅	$1. \text{I}_2 + 7\text{F}_2 \longrightarrow 2\text{IF}_5 \text{ 或 } \text{IF}_3 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{IF}_5$ $2. \text{KI}(\text{S}) + 4\text{F}_2 \longrightarrow \text{KIF}_4(\text{S}) + \text{IF}_5$ 或 $\text{M}_{2}\text{I}_{2}\text{S} + 8\text{F}_2 \longrightarrow 2\text{MF}_{2}\text{S} + 2\text{IF}_5$ (M = Pd 等)	气相, 250—300°C 气相, 150°C 250°C	IF ₅ 同石英、玻璃、I ₂ O ₅ 、痕量水等生成 IOF ₃ , 从 IF ₅ 中分离它是困难的。方法 2 被推荐为纯化 IF ₅ 的较好方法, 因为用 I ₂ 反应时, I ₂ 很难干燥。反应一般在镍或 Monel 仪器中进行, IF ₅ 提纯用分步升华法

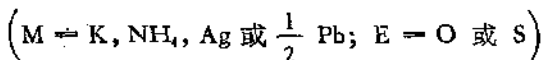
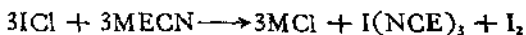
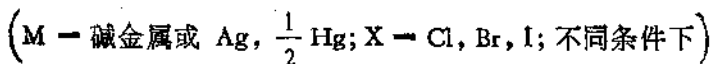
蚀 Pyrex 玻璃、石英器皿,这是与氟化物中的杂质如 HF, H₂O 等有关,后者促进了这类物质的分解和随之引起的腐蚀作用。因此,在处理这些化合物时,最好在真空系统或惰性气氛条件下,在除去了湿气和油脂的仪器中进行。纯的 ClF₃ 在一般温度下不与 Pyrex 玻璃和石英容器作用。能耐氟化卤的优良材料是 Monel, Inconel, 镍、铜、不锈钢和蓝宝石,此外还有 Kel-F 和 Teflon 等。这些材料尽管在高温下对氟化卤不稳定,但通常仍然用它们制作反应容器和贮存容器^[43,44]。

新制得的氟化卤常含有杂质,如单质卤素、氟化氢、卤氧衍生物等,为了使其纯化,常用下面的方法:(1)用无水碱金属氟化物除去 HF, (2)精馏或升华,它是通过一组多级冷阱或经过一个合适的低温色层柱来进行的。例如纯化 IF₃, 样品是通过下面操作处理的:(1)在一个 Kel-F 容器中进行低温处理,用少量氟去氧化碘使生成 IF₃, (2)在干燥的细粒 NaF 存在下,将其加热到 150℃,以除去其中的 HF, (3)精馏这些挥发性产物,使更易挥发的 IF₃ 除去后,再分馏出 IF₃。IF₃ 的提纯也可通过(1)用无水 KF 除去 HF 和 IF₃, 使之生成 KHF₂ 和 KIF₄, (2)真空分步升华提纯。使用气相色谱法分离氟化卤中的卤素单质、HF 及其它挥发性氟化物(如 UF₆)的混合物已获得成功。色层柱用镍制,内填充含有 Kel-F 油的 Kel-F 粉^[45,46]。

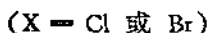
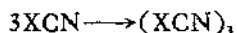
易分解的 BrCl, ICl, IBr 和 I₂Cl₂ 很难得到纯的产品。在提纯这类化合物时,通常是采用熔盐的分步结晶法。然而这些化合物在熔化时即发生离解,使提纯困难。如由 I₂Cl₂ 与 Cl₂ 作用生成 ICl₃ 后,当除去 Cl₂ 和 I₂Cl₂ 时,ICl₃ 就已开始发生离解了。

拟卤素与卤素间的化合物,一般是由卤素单质或拟卤素阴离子衍生出来的相应的化合物反应而制得的^[11,12,47],如





XCN 比 XN_3 稳定, XN_3 容易发生爆炸。它们的共同特点是有聚合作用



所有卤素间化合物对有机物都有很大的破坏作用, 其蒸气极毒, 对眼、鼻、咽喉有强烈刺激性, 对皮肤会引起烧伤和坏死。因此, 这些化合物对人体都有很大的危害性, 使用时要注意。有关它们的生物效应测定的数据还不多, 但是氟化卤对生命的危害作用是与氟的化合物相似的, 使用时也需注意安全和防护。

3.2.3 物理性质^[1,42,43,44]

卤素间化合物的主要物理性质综合于表 18.99 中^[1], 表中列出了它们的分子结构、热力学数据和光谱参数。和凝聚相的特性一样, 着重在凝固点、沸点、蒸气压、密度、粘度和电导性质上。应当指出, 这些数据并不是完全合理的。在有些情况下会产生偏差, 如 BrCl 的热分解妨碍了准确测定它的性质, 故其熔点、沸点的可靠性是较差的, 因为所引用的数字仅仅是在液相存在范围内的近似估计值。同样 BrF , IF 和 IF_3 很易发生歧化或离解, 对它们的凝聚相的物理性质测定也是不够准确的。

从表 18.99 所列的数据看出, ICl , IBr 和 ICl_3 在室温时为固体, BrF_3 , BrF_5 , IF_5 为液体, 氯的氟化物和 IF_3 是气体。值得注意的是 ClF_3 和 BrF_3 比相应的五氟化物挥发性低, 在碘的卤素衍生物中, IF_3 的挥发性最大。

卤素间化合物通常以分子型化合物存在, 在化合物中以 $\text{XY} \cdot$

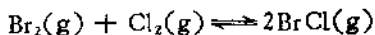
为单元存在于晶格中。因此，这类化合物的物理性质如熔点、沸点、挥发性等与它们的分子极化作用、由偶极矩引起的分子变形性以及晶格变化等有密切关系。一个明显的例外是 ICl_3 ，它的晶体是一个平面分子结构，其简单晶格不是以 ICl_3 存在而是 I_2Cl_4 。而 IX 晶格之间相当大的相互作用导致 ICl 、 IBr 具有网状的聚合结构。依据表中给出的 Trouton 常数， ClF 、 ICl 应在液态时呈现出缔合的作用，但实际上却有明显的偏差。 ClF_3 、 BrF_3 蒸气压测定结果也产生偏差，其原因归结于发生了下列平衡



对于 ClF_3 ，在 24.2°C 时其平衡常数 $K_p = \frac{P_{\text{ClF}_3}^2}{P_{\text{Cl}_2\text{F}_6}}$ 为 35.4atm 。

红外光谱测定证明 ClF_3 和 BrF_3 的聚合是通过氟桥键有弱的缔合作用而产生的。比较气体和液体的 IF_3 的 Raman 光谱表明，在液态时也有一定程度的缔合存在^[1,42,18]。

表 18.99 列出了一些主要的卤素间化合物的热力学数据^[4,41,49]。表中所列出的气态双原子卤素间化合物的标准熵是很有规律的，它们的值是在相应的两个卤素之间。值得注意的是氟化卤的离解能，是通过对键能的比较后，才选用了较高的数值，这些数值对 ClF 、 BrF 、 ICl 、 IBr 的热力学数据是适用的，并由光谱测定所证实。如 ClF 生成的化合热可用量热法测定，由 ClF 离解能 $D_0^\circ(\text{ClF})$ 的值得出 $D_0^\circ(\text{r}_2)$ 的值约为 $153\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这一结果给出了氟的离解能为 $153\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而不是以往沿用的值 $251\text{--}293\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[51-53]。 BrCl 没有观察到相似的情况，其热力学参数已由美国国家标准局 (National Bureau of Standards) 推荐^[49]，这些值是在经验地测定平衡常数和这个过程的热焓变化的基础上确定的，即



反应的热焓还由量热法直接测定，最后得到表中的结果。

ClF_3 的数据是应用反应

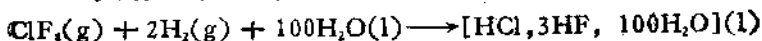


表 18.99 卤素同化各物的物理性质⁽¹⁾

(a) XY 型		卤素同化各物的物理性质 ⁽¹⁾				
性 质		ClF	BrF	IF	BrCl	ICl
分 子 量		54.451	98.902	145.9029	115.357	162.3575
基态性质						
核间距 r_e (pm)		162.81	175.6	190.89	213.8	232.07
偶极矩 ($\times 10^{-30}$ C · m)		2.94	4.30		1.9	2.2
振动频率 (波数, cm^{-1})		786.34 (^{35}ClF)	672.6	608.19	440	384.293 (^{135}ICl)
非谐振动常数 (cm^{-1})		6.23 (^{35}ClF)	4.5	2.48	1.6	1.501 (^{135}ICl)
力常数 ($\mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$)		0.4484	0.4089	0.3600	0.280	0.2386
离解能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		252.5	248.6	277(?)	215	195.1
热力学性质						
$\Delta H_f^\circ [\text{XY}(\text{g})]$ (298K, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		-56.5	-58.6	-94.6	14.6	17.5
$\Delta G_f^\circ [\text{XY}(\text{g})]$ (298K, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		-57.7	-73.6	-118	-0.96	-5.73
$S^\circ [\text{XY}(\text{g})]$ (298K, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)		217.8	228.9	236.2	240.0	247.44
						258.66
						40.8
						3.7
						268.71 (^{179}Br)
						0.83 (^{179}Br)
						0.2071
						175.4

$\Delta H_f^\circ [XY(s)]$ (298K, kJ · mol ⁻¹)	—	—	—	—	—35.3(α)	—10.5
$\Delta G_f^\circ [XY(s)]$ (298K, kJ · mol ⁻¹)	—	—	—	—	—13.95(α)	—
$S^\circ [XY(s)]$ (298K, J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	—	—	—	—	—97.927(α)	—
$\Delta H_f^\circ [XY(l)]$ (298K, kJ · mol ⁻¹)	—	—	—	—	—23.8	—
$\Delta G_f^\circ [XY(l)]$ (298K, kJ · mol ⁻¹)	—	—	—	—	—13.87	—
$S^\circ [XY(l)]$ (298K, J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	—	—	—	—	135	—
$\Delta H_f^\circ [XY(g)]$ (298K, J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	27.81—40.68	29.16—40.60	29.22—42.451	29.71—39.92	30.18—40.08	51.90—40.25
热容 $C_p^\circ (J · mol^{-1} · K^{-1})$ $\alpha_{\text{气}} (100-6000K)$						
凝聚和性质						
沸点 (K)	173.0	~293(歧化)	歧化	~278 (溶解)	370—373 (部分溶解)	~389(溶解)
熔点 (K)	117.5	~240	—	~207	300.53(α) 287.0(β)	314(溶解)
蒸发热 (kJ · mol ⁻¹)	20.1(173.0K)	—	—	—	41.32(1, 298.15K) 52.81(3, 298.15K)	—

续表 18.99

性 质	CIP	BrF	IF	BrCl	ICI	IBr
分 子 量	54.451	98.902	145.9029	115.357	162.3575	206.8085
熔化热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	—	—	—	—	11.60(α) 9.50(β) 分压 ICl(α): 5.136—18.07 (303.60—330 K) ICl(β): 0.059—4.349 (250—300.53 K)	—
蒸气压 (kPa)	$\lg P = 14.863$ — 3109/T + 1.538 $\times 10^4$ / T^2 (液, 123—168 168 K)	—	—	—	—	—
晶体结构	—	—	—	—	单斜, 空间群 $P2_1/c$ (α, β)	斜方, 空间群 $C_{2m}2_1$
核四极矩电偶常数 e^2Q_c (MHz) (g)	^{35}Cl , —146.0	^{79}Br , 1089.0	—	^{35}Cl , —103.6 ^{79}Br , 876.8	^{35}Cl , —82.5 ^{127}I , —2944 ^{127}I , —3046 (77 K)	^{81}Br , 722 ^{127}I , —2731 ^{127}I , —2892
(s)	—	—	—	—	—	—
固体非对称 参数 η	—	—	—	—	0.0298	~0.06

力学性质									
密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) (s)	—	—	—	—	—	—	—	3.85(α) 3.66(β)	4.4157—4.4135 (273—283K)
(1)	1.62 (173K)	—	—	—	—	—	—	3.18223/[1 + $9.1590 \times 10^{-4}t +$ $8.3296 \times 10^{-7}t^2 +$ $2.7501 \times 10^{-10}t^3]$, ($^{\circ}\text{C}$) 4.19 (28 $^{\circ}\text{C}$)	3.7616—3.7343 (315—323K)
粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
电磁性质									
液体电导率 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	1.9×10^{-10} (145K)	—	—	—	—	—	—	4.403— 1.817×10^{-3} ($26.75-122.0^{\circ}\text{C}$)	$3.02-4.0 \times 10^{-4}$ (40—55 $^{\circ}\text{C}$)
磁化率 ($\times 10^4 \text{ cgs 单位}$)	—	—	—	—	—	—	—	—54.5 (5.17 $^{\circ}\text{C}$)	—

续表 18.99

(b) XY ₃ 型		性 质	CIF ₃	BrF ₃	IF ₃	I ₂ Cl ₄
分 子 量			92.448	136.839	183.8995	466.527
基态性质	气体结构, T 状分子, C _{2v}					
		$r(\text{pm})$ $R(\text{pm})$ θ	169.8 159.8 $87^\circ 29'$ 1.86	181.0 172.1 $86^\circ 12.6'$ 3.97	— — — —	— — — —
偶极矩 ($\times 10^{-18} \text{C} \cdot \text{m}$)	价键键力常数 ($\mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$)		0.2704	0.3009	—	—
	f_f f_g		0.4193	0.4084	—	—
热力学性质					IF ₃ (g)	
	ΔH_f° (298K, kJ · mol ⁻¹) ΔG_f° (298K, kJ · mol ⁻¹) S° (298K, J · mol ⁻¹ · K ⁻¹) X—Y 平均键能 (298K, kJ · mol ⁻¹) 气体热容 C _p [°] (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	CIF ₃ (g), (CIF ₃) ₂ (g) —164.6 —339 —124.5 —237 281.5 490 174 39.30—83.082 (100—6000K)	BrF ₃ (g) —255.6 —229.5 —292.4 202 39.11—83.090 (100—6000K)	—485* —460* —301 —276 —	— — — — —	— — — — —
凝聚相性质						(分解)
	沸点 (K) 熔点 (K)	284.90 196.83	398.90 281.92	245(分解) 245(分解)	384 (1620kPa)	

在沸点时的蒸发焓 (Trouton 常数) ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	96.65	108	—	—
熔化热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	7.612	12.03	—	—
液体蒸气压 P (kPa)	$\lg P = 6.49201 -$ $1096.917/(t +$ $232.75) \quad t = -46.97 \sim 154.82^\circ\text{C}$	$\lg P = 6.87343 -$ $1685.8/(t - 220.57)$	—	—
$\Delta H_f^\circ(298\text{K}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$-+29.55^\circ\text{C}$	$\text{BrF}_3(l):$	—	$\text{ICl}_3(s):$
$\Delta G_f^\circ(298\text{K}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\text{ClF}_3(l):$	—301	—	—89.29
$S^\circ(298\text{K}, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	—191.0	—241	—	—22.65
	—	178	—	169.0
晶体结构	斜方, 空间群 $Pnma$ (153K) ^{35}Cl , 150, 26	斜方, 空间群 $Cmc2_1$ (148K)	—	三斜, 空间群 $P1$ ^{35}Cl 晶, -68.34 ^{35}Cl 晶, +27.48 ^{127}I , 3035 (77K) ^{127}I , 0.0772
固体卤素 NQR 谱 e^2Q_q (MHz)	—	—	—	—
非对称参数 η	—	—	—	—
^{19}F NMR 谱: 液体化学位移 (ppm, 以 CF_3COOH 作内标)	-192.2, -81.0 (210K)	-54.3 (~300K)	—	—
$J(\text{F-F})$ (Hz)	422.2 (210K)	—	—	—
气体化学位移 (ppm, 以 SiF_4 作内标)	-313.24, -187.32 (300K)	—	—	—
$J(\text{F-F})$ (Hz)	441 (300K)	—	—	—

续表 18.99

性 质	ClF ₃	BrF ₃	IF ₃	I ₂ Cl ₄
分 子 量	92.448	136.899	183.8995	466.527
力学性质 密度 (g·cm ⁻³) (a)	2.53(153K)	3.23(292K)	—	$d_4^{+10} = 3.203;$ $d_4^{+15} = 3.1107$
(1)	$d_4^+ = 1.8853$ $-2.942 \times 10^{-4};$ $-3.79 \times 10^{-4};$ ($s = -5-46^\circ\text{C}$)	2.8030(298K) 2.7351(323K)	—	—
电磁光学性质 电导率 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	4.9×10^{-9} (298K)	8.34×10^{-5} — 7.31×10^{-5} (283.7—323.2K)	—	8.60×10^{-5} — 0.36×10^{-5} (375—420K)
热化率 (10 ⁴ ·g·单位)	-26.5(1,300K)	-33.9(1,300K)	—	-90.2(1Cl ₄ 固体, 290K)
摩尔折射 (cm ³ ·mol ⁻¹)	10.34 (g, 299K)	12.92 (g, 326K) 13.22(1,298K)	—	—

(c) XY, 和 XY,

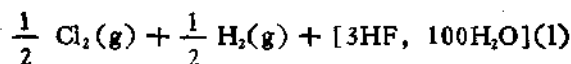
性 质	ClF ₃	BrF ₃	IF ₃	IF ₅
分 子 量	130.445	174.896	221.8964	259.8933
气体分子基态性质	四方锥, C _{4v}	四方锥, C _{4v}	四方锥, C _{4v}	五角双锥, D _{5h}
结构	—	5.04	7.27	0
偶极矩 (10 ⁻³⁰ C·m)	—	—	—	—
价键键力常数 (μN·nm ⁻¹)	—	—	—	—
轴向 X—Y 键	0.347	0.403	0.482	0.409
底面或赤道面 X—Y 键	0.267	0.324	0.382	0.301
气体分子热力学性质	—	—	—	—
ΔH_f° (298K, kJ·mol ⁻¹)	-255±19	-428.9	-840.1	-961.9
ΔG_f° (298K, kJ·mol ⁻¹)	-163±19	-351	-772.4	-842.2
S° (298K, J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	311	320.1	336.6	340.6
X—Y 的平均键能 (298K, kJ·mol ⁻¹)	154	187	269	232
气体热容 C _p (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	87.53—129.1 (250—1000K)	45.350—132.93 (100—6000K)	49.500—132.91 (100—6000K)	55.283—182.77 (100—6000K)
凝聚相性质	—	—	—	—
沸点 (K)	260.05	314.45	377.63	277.92(升华)
熔点 (K)	170±4	212.65	282.571	—
在沸点时的蒸发焓 (Trouton 常数) (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	85.4	97.5	95.23	88.3
在沸点时的蒸发热 (kJ·mol ⁻¹)	22.23	30.6	35.96	24.7(ΔH _升 = 25)
熔化热 (kJ·mol ⁻¹)	—	—	11.22	—

续表 18.99

性 质	ClF_3	BrF_3	IF_3	IF_5
分 子 量	130.445	174.896	221.8964	259.8933
蒸气压 $P(\text{kPa})$ (1)	$\lg P = 6.5636 - 1197/T$ (192.95—391.05K)	$\lg P = 5.5794 + 0.001101t - 895/(t + 206)$ (t 为 $^{\circ}\text{C}$) $0.01-1.7$ (185—208K)	$\lg P = 28.1516 - 3090.14/T - 6.96834 \lg T$	$\lg P = 6.6216 - 1291.58/T$
(s)	—	—	$\lg P = 10.889 - 3035/T$	$\lg P = 10.3568 - 3046.93/T + 197.769/T^2$ (195—273K)
热力学性质 $\Delta H_f^{\circ}(298\text{K}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ $\Delta G_f^{\circ}(298\text{K}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ $S^{\circ}(298\text{K}, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	— — —	$\text{BrF}_3(\text{l}): -458.6$ -352 225	$\text{IF}_3(\text{l}): -882.0$ -780.7 224.8	— — —
晶体结构	—	斜方, 空间群 $Cmc2_1$	单斜, 空间群 Cc 或 $C2/c$	固体 I ($<153\text{K}$), 斜方, 空间群 $Abc2$ 固体 II (153—273K) 立方, 空间群 $I432$, $I4_1m$ 或 $Im3m$

核四极矩偶合常数 $e^2Q_q(\text{MHz})$ 气体(微波光谱) 固体 (Mössbauer 谱)	— —	$^{79}\text{Br}_2, -280.9$ $^{81}\text{Br}_2, -233.3$	$^{127}\text{I}_2, +1056.6$ $^{129}\text{I}_2, +1073$	— $^{127}\text{I}_2, -148$
力学性质 密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) (s)	—	3.09 (212K)	3.961—3.678 (77.15—273.15K)	3.62(128K)
(1)	$d = 3.553 - 1.396$ $\times 10^{-3}T + 4.565$ $\times 10^{-3}T^2 - 6.311$ $\times 10^{-4}T^3 (193-372K)$	$d = 2.5509 - 3.484$ $\times 10^{-3}T - 3.45$ $\times 10^{-4}T^2$ ($T = -15 - +76^\circ\text{C}$) 0.824—0.590 (275.5—302.1K)	3.263—3.031 (283.40—343.96K)	$d = 2.7918 - 0.0049T$ ($T = 7.13 \sim 24.32^\circ\text{C}$)
液体粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	—	—	2.490—1.686 (292.1—313.2 K)	—
电磁光学性质 液体电导率 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$0.37 - 1.25 \times 10^{-9}$ (193—256 K)	$7.8 - 9.91 \times 10^{-4}$ (213—298K) —4.51(298K) 15.41(1, 298K) 15.48(g, 298K)	5.4×10^{-4} (298K) —58.1(—298K) 19.17(g, 298K)	$< 10^{-9}$ (—298K) — 17.46(1, 298 K)
液体磁化率 ($\times 10^6 \text{cgs}$ 单位) 摩尔折射 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	— —	—	—	—
介电常数 ϵ	$\epsilon = 3.08 - 0.015T$ ($T = -80 - -17^\circ\text{C}$)	$\epsilon = 8.20 - 0.0117T$ ($T = -11.7 - +24.5^\circ\text{C}$)	$\epsilon = 41.09 - 0.198T$ ($T = 0 - 42^\circ\text{C}$)	1.75(298K)
(1)	—	—	—	—
(g)	1.00279 (297.05K)	1.006320— 1.004378 (345.6— 430.8K)	1.009108 —1.007135 (392.7— 446.0K)	—

和



得到 $\Delta H_{f,298}^\circ [\text{ClF}_3(\text{g})] = -164.64 \pm 5.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通过应用量热法测量出 ClF_3 与 H_2 和 NH_3 的反应热得出

$$\Delta H_{f,298}^\circ [\text{ClF}_3(\text{g})] = -254.8 \pm 18.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} [54, 55]$$

对于 BrF_3 , BrF 和 IF_3 , 由元素直接生成的量热法测得其相应的热焓; IF 则是从离解平衡



的平衡压力测定计算出 $\Delta H^\circ = 119.2 \pm 8.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta S^\circ = 43.5 \pm 3.0 \text{ eu}$, 通过 IF_5 生成焓的测定而计算出 IF_3 的生成焓

$$\Delta H_{f,298}^\circ [\text{IF}_3(\text{g})] = -961.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} [5]$$

卤素间化合物键能的平均值在表 18.99 中列出。对于氟化卤 XF_n 有如图 18.58 所示的情况, 其键能变化是 X 和 n 的函数^[5]。

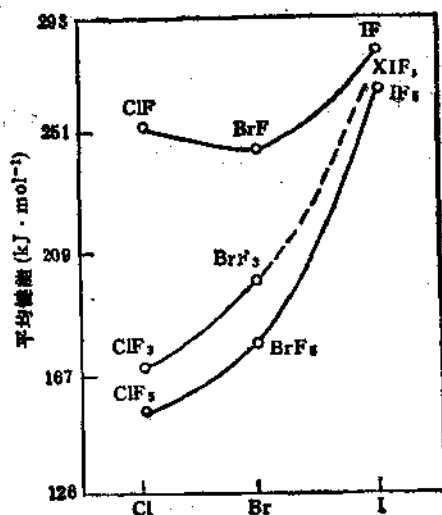


图 18.58 氟化卤的平均键能

对于指定的 XF_n ，其键能变化的顺序一般是 $\text{ClF}_n < \text{BrF}_n < \text{IF}_n$ ，该顺序表明 XF_n 的键能增加是随 X 原子序数增加而增加的，只有 ClF 是例外。双原子卤素间化合物的键能可由 Pauling 所论述的键能 B 和电负性 X 之间的关系式得到满意的解释^[1,56]

$$(X_X - X_Y)^2 = \frac{1}{23} [B(X-Y) - \sqrt{B(X-X)B(Y-Y)}]$$

对于给定的卤素 X 来说， XF_n 的 X—F 键能随 n 的增加而减小，如 $\text{ClF} > \text{ClF}_2 > \text{ClF}_3$ ，但键能降低的趋势是 X 为 I 时比 X 为 Cl 时要显著地小。为了解释多原子卤素间化合物 XF_n 的键能，考虑 X 的有效电负性是随 n 的增加而增大是必要的。此关系可大致地估算出 IF_n 分子的平均键能约为 $276 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在标准状态下，由元素单质生成气体化合物的生成热焓在 25°C 时约为 $-485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

气态双原子分子 XY 的稳定性与 X—Y 的键能有关，而其大小取决于 X 和 Y 原子之间电负性的差异，X 和 Y 的电负性相差越大，其化合物的稳定性越大，故有 $\text{IF} > \text{BrF} > \text{ClF} > \text{ICl} > \text{BrCl}$ 的稳定顺序。离解为气态元素原子时，对所有双原子卤素分子来说，在 25°C 时其热力学都是稳定的，只有 BrCl 是处于稳定的边缘值。但双原子卤素间化合物分子的稳定性还依赖于构成 X—Y 键的稳定性以及它自身歧化过程的反应速度。此点可以用 XF_n 为例说明，即若以氟化物的 $\Delta G^\circ_{f,298}$ 作为 n 的函数作图时，可得到图 18.59 所示的结果。

由图中的 $\Delta G^\circ/\Delta n$ 的斜率可看到， ClF 是稳定的，而 BrF 、 IF 在热力学上是不稳定的，它们的歧化作用发生很快

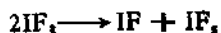


和



BrCl 、 ICl 和 IBr 不显示出与此类似的发展趋势。

在凝聚相时， IF_3 在低温下按下面反应发生歧化



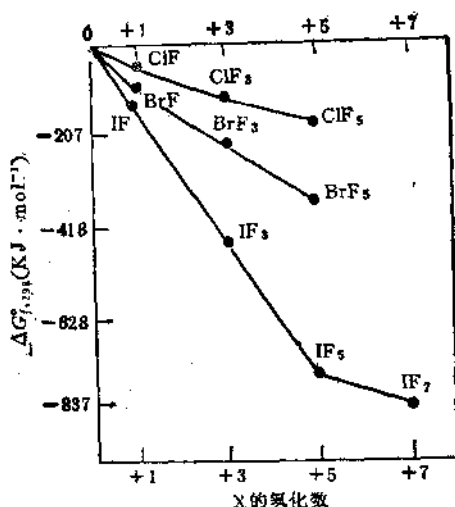
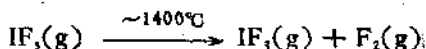


图 18.59 氟化卤 XF_n 在 298K 时的生成自由能 $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ 的变化^[41]

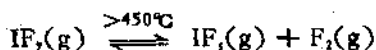
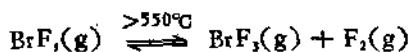
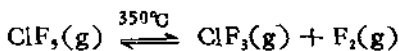
但在室温下则按



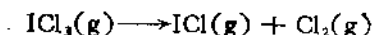
反应进行。一般来说,氧化态居中的卤素间化合物的歧化作用,最易发生在键能降低而 n 增加很少的情况下。如图18.58的 IF , IF 和 IF_3 相比, IF_3 有显著的稳定性质,它不易发生歧化作用,只有在温度高于 1000°C 时才会发生离解^[41,42]



但是, ClF_3 , BrF_3 和 IF_3 的离解作用在较低的温度下即已产生。在升高温度时,它们的熵值是增加的^[41,42,55,56]



甚至在相当低的温度下,某些多原子卤素间化合物的离解作用就已很大,如 ICl_3 趋于完全离解



在卤素间化合物的光谱性质^[1]方面,双原子卤素间化合物与同核卤素分子不同,前者缺乏一个对称中心。这样,虽然外层电子的价壳结构与对称的卤素分子相似,但价电子轨道填充是不完全相同的,相应的原子轨道将相互混合产生 σ 或 π 分子轨道。但是不同卤素原子对成键的贡献是各不相同的,即在 $a\phi_X \pm b\phi_Y$ 中的 a 和 b 是不相等的,因此,对于一个 XY 分子的价壳层可以写成

$$(1\sigma_Y)^2(2\sigma_X)^2(3\sigma_Y)^2(1\pi_Y)^4(2\pi_X)^4, 1\Sigma^+$$

X 是高原子序数的卤素,这一相互之间的混合作用,增加了 2π 轨道同 Y 原子结合的程度, 1σ 和 2σ 分子轨道主要来自 X 和 Y 原子的 s 轨道,而剩余的高能分子轨道是相应的 p 轨道的函数。

($1\pi_Y$)或($2\pi_X$)电子对反键轨道($4\sigma_X$)的作用而发生 Π 激发态

$$B(1\sigma_Y)^2(2\sigma_X)^2(3\sigma_Y)^2(1\pi_Y)^3(2\pi_X)^4(4\sigma_X)^1, {}^1, {}^3\Pi$$

$$A(1\sigma_Y)^2(2\sigma_X)^2(3\sigma_Y)^2(1\pi_Y)^4(2\pi_X)^3(4\sigma_X)^1, {}^1, {}^3\Pi$$

跃迁的发生意味着这个激发态可被观察到。如双原子卤素间化合物的发射或吸收光谱和物理常数如跃迁能量、振动频率和核间距离等已测定出来。

XY 的紫外和可见光谱、气体 BrCl , ICl , IBr 的Raman和荧光光谱都已研究过,它们在不同溶剂中的电子吸收光谱也进行了测定,它同对应卤素分子一样,在卤素间化合物同给予体分子之间有电荷转移相互作用。这种接受体的作用表明双原子卤素分子行为的一致性,以致在异核 XY 分子中可以人为地分离出同核的 X_2 来。

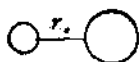
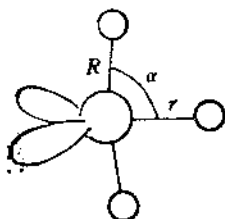
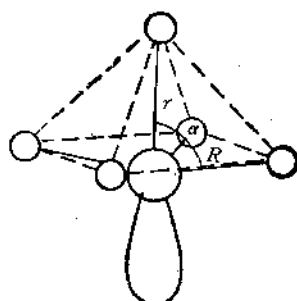
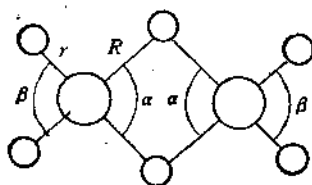
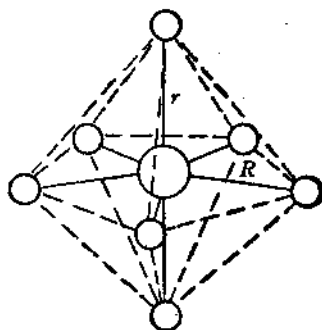
关于卤素间化合物振动光谱性质的研究,对阐明分子的几何构型有很大的意义。第一次指出 ClF_3 , BrF_3 和 IF_3 有 C_{2v} 对称性的是由红外光谱和Raman光谱研究的结果^[1,57]。微波、电子衍射和X射线研究给出了更精确的结果。它们对给出个别分子振动光谱频率和给出分子所包含的各原子的力场本质都提供了可靠的数据。

伸缩力常数是按 $\text{ClF} > \text{BrF} > \text{IF} > \text{BrCl} > \text{ICl} > \text{IBr}$ 的顺

序降低的,这一结果表明它们的核间距离是增加的。测定卤素间化合物的相变、溶剂和分子加合物的形成而引起的振动吸收频率或其它光谱性质的变化,可用来指示在凝固相里分子间的相互作用。如 ClF_3 , BrF_3 和 IF_3 分子的振动光谱对弄清在不同条件下,在低温时凝聚相的聚合作用程度是很有意义的。如 XF_3 的二聚体 X_2F_6 在 5—25 K 固态时显示有 C_{2h} 的对称性和有非对称性的 $\text{X}\cdots\text{F}-\text{X}$ 桥,固体 ICl_3 的红外光谱和 Raman 光谱证实在平面 I_2Cl_6 分子里实际上存在有 $\text{I}-\text{Cl}-\text{I}$ 桥。

^{19}F NMR 谱研究表明, XF_3 氟化卤中氟的化学位移是随 n 的增加或 X 原子序数降低而下降的,虽然影响化学位移的因素很多,但是在氟原子中离子特性和电荷密度的影响是显著的。用它可发现在 ClF_3 , BrF_3 和 IF_3 的结构中,不同位置的氟对中心原子的屏蔽作用不同,顶点的氟原子 F_{apical} 比底面氟原子 F_{basal} 有较低的屏蔽作用;同样地,在 ClF_3 分子中,接近成线状的两个氟原子 $\text{F}-\text{Cl}-\text{F}$ 比之第三个氟原子有较低的屏蔽作用。因此,在适当的条件下,通过测定 ^{19}F NMR 谱可以对 ClF_3 , ClF_4 , BrF_3 和 IF_3 分子的几何构型给出明确的结论。不同位置的不等价的氟,其多重共振在液相光谱对温度的依赖性中被观察到了,使它显示出分子中不同位置的氟能发生相互交换。如 ClF_3 在 60°C , IF_3 在 200°C 的交换作用很快, HF 的存在加速 ClF_3 中的氟交换。直至 180°C 未发现 BrF_3 中的快速氟交换,而 BrF_3 的在室温时即发生。

卤素间化合物中较重卤素核的四极偶合已借助于蒸气的微波光谱、固体 NQR 或 ^{129}I Mössbauer 光谱而被研究过。某些卤素间化合物的四极偶合常数和不对称参数可见表 18.99, ^{129}I 同质异能位移对于 ICl , IBr , I_2Cl_6 , IF_3 和 IF_5 的 Mössbauer 光谱是特征的。通过它可估计某些卤素间化合物键的离子特性,这些数据指出了卤素间化合物的键合,首先是通过卤素原子的 p 价电子的相互作用,而原子的 d 函数的贡献是很微弱的。作为一个例证,用 ^{129}I 同质异能位移的判断,除 IF_3 分子外, s 轨道的参与在所有的情况下都是极少出现的^[1,54]。

(d) XY_5 (a) XY (b) XY_3 (c) X_2Y_6 (e) XY_7 图 18.60(1) XY , XY_3 , X_2Y_6 , XY_5 和 XY_7 型的结构

(a)	r_e (pm)	r_{calc} (pm)	$r_e - r_{calc}$ (pm)	
ClF	162.811	170.3	-7.5	
BrF	175.6	185.1	-9.5	
IF	190.8	204.2	-13.3	
BrCl	213.8	213.6	+0.2	
ICl	232.07	232.7	-0.6	
IBr	248.5	247.5	+1.0	
(b)	R (pm)	r (pm)	α	
ClF ₃	169.8	159.8	87°29'	
BrF ₃	181.0	172.1	86°12.6'	
(c)	r (pm)	R (pm)	α	β
I ₂ Cl ₆	238	268	84°	94°
	239	272		
(d)	r (pm)	R (pm)	α	
BrF ₅	168.9	177.4	84.8°	
IF ₅	184.4	186.9	81.9°	
(e)	r (pm)	R (pm)		
IF ₇	178.6	185.8		

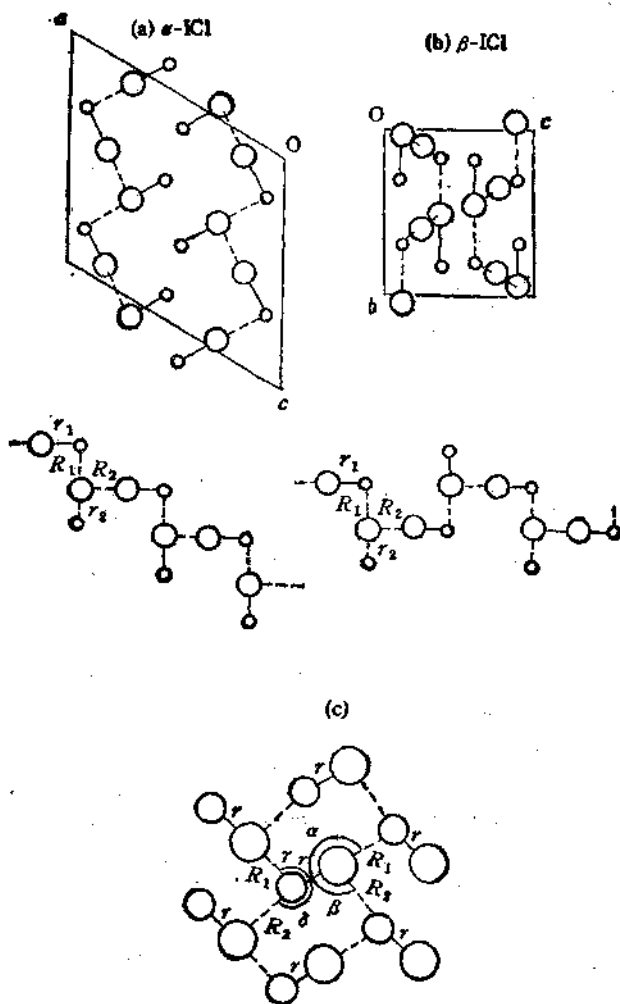


图 18.60 (2) α -和 β -ICl 晶体, IBr 晶体的结构

- 图中 (a) $r_1 = 244\text{pm}$, $r_2 = 237\text{pm}$, $R_1 = 300\text{pm}$, $R_2 = 308\text{pm}$.
 (b) $r_1 = 240.0\text{pm}$, $r_2 = 235.1\text{pm}$, $R_1 = 293.9\text{pm}$, $R_2 = 306.0\text{pm}$.
 (c) IBr 晶体反映平面的排列. $r = 252.4\text{pm}$, $R_1 = 318.1\text{pm}$,
 $R_2 = 376.4\text{pm}$, $\alpha = 175.2^\circ$, $\beta = 94.6^\circ$, $\gamma = 104.4^\circ$,
 $\delta = 165.5^\circ$

应用上述热力学性质、电磁性质和振动光谱性质的研究,对卤素间化合物进行了大量的吸收光谱和振动光谱、电子衍射和X射线衍射的测定后,卤素间化合物的结构已被确定。除了 IF_3 , ClF_3 的结构还没有完全确定外,其余的化合物的结构可见图 18.60^[4]。

XY_2 型双原子分子的结构为直线形, X 与 Y 间原子距离的测定一般比共价半径略短。其差别产生的原因是由于 X 和 Y 间电负性不同所引起的^[59]。

XY_3 型卤素间化合物的结构是具有 C_{2v} 对称的平面骨架,近似 T 型结构。每一个分子含有两个相邻的 X—Y 键,近乎直线,另一 X—Y 键与此近似垂直,呈现为变形的 T 状。与相应的双原子分子相比,有一个 X—Y 键略短一些,而其余两个 X—Y 键稍长。但对 ClF_3 与 BrF_3 的结构还存在一些异议。

XY_4 型卤素间化合物是属于 C_{4v} 对称的四方锥形结构。Br 或 I 原子稍为位于棱锥的基底面下。在这些分子中,只有顶点原子构成的 X—Y 键长不同,短于基底面原子的 X—Y 键键长,但顶点和基底键长之间的差异是很小的。在 IF_4 中的键长比在 IF_3 中的要短得多,并产生较大的畸变。

XY_5 型只有 IF_5 , 具有 D_{3h} 对称的五角双锥构型。I—F 平均键距比 IF_3 分子中观察到的更短。

3.2.4 化学性质^[1,44-42,50,51]

卤素间化合物 XY_n 的化学性质与构成它的相应卤素密切相关。一方面这类化合物易发生歧化或分解为相应的卤素,另一方面它们在溶剂中能与溶剂分子产生相互作用,当作用很强时,会使 X—Y 键发生离解,并形成“外层”荷移配位化合物



在不同的溶剂中,它们的授-受作用是不相同的。如在某些溶剂中,可表现出受体的能力而形成多卤阴离子;相反,在另外一些溶剂中又可显示出授体的能力,给出电子形成一个阳离子。卤素

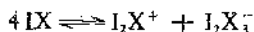
$$\begin{array}{c} \text{XY}_n\text{Z}^- \xleftarrow{\text{Z}^-} \text{XY}_n \xrightarrow{\text{A}} \text{XY}_{n-1}^+ + \text{AY}^- \\ \text{Z} = \text{卤素, 可与X或Y相同} \quad \downarrow \text{纯溶剂} \\ \frac{1}{2} \text{XY}_{n-1}^+ + \frac{1}{2} \text{XY}_{n+1}^- \end{array}$$
$$\text{XY} + \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} | \quad | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{X} \quad \text{Y} \end{array}$$

$$\text{ClF} + \text{SF}_6 \longrightarrow \text{SF}_5\text{Cl}$$

溶剂的性质对卤素间化合物的离解作用和酸碱的强度都有强烈的影响。在卤化物溶剂中，卤离子可以直接地或间接地相当于一个碱，而强的 Lewis 酸则可以接受卤素间化合物中的卤离子。但是，除了溶剂的作用外，卤素间化合物的类型、键的强度和在溶剂中分子的离解特性等对它们的酸碱强弱和反应特性都有十分重要的影响。下面按其分子的类型加以讨论。

$$3\text{IX} \rightleftharpoons \text{I}_2\text{X}^+ + \text{IX}_2^-$$

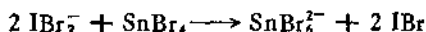
<http://www.chemdown.cn>



这个过程离解出来的是 I_2X^+ 而不是 I^+ 。但是 I_2X^+ 会强烈地歧化为 I_2 与 IX_2^+ 。IX 的自电离,说明了一个卤素离子接受体促进了卤素间阳离子的生成,如在一卤化碘溶液中,它作为一个 Lewis 酸,卤离子作为 Lewis 碱。同样地,在 $AlCl_3$ - $2ICl$ 和 $SbCl_5$ - $2ICl$ 体系中,都产生了 I_2Cl^+ 离子,而在 $AlCl_3$ - ICl_2 和 $SbCl_5$ - ICl_2 体系中有 ICl_2^+ 离子产生。据此,卤素间阳离子和多卤阴离子之间能够分别组成 $[I_2Cl]^+$ $[AlCl_4]^-$, $[I_2Cl]^+$ $[SbCl_6]^-$ 和 $[ICl_2]^+$ $[AlCl_4]^-$, $[ICl_2]^+$ $[SbCl_6]^-$ 等型式的盐。在 PCl_5 - ICl 或碱金属卤化物 MX 和 $2IX$ 体系中,X 射线分析表明有 ICl_2^- 和 $I_2X_3^-$ 阴离子存在,其生成的盐型衍生物也可表示为 $[PCl_4]^+$ $[ICl_2]^-$, $M^+ICl_2^-$ 和 $M^+I_2X_3^-$ 的形式。

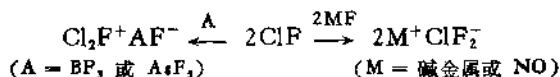
ICl 可作为离子性化合物的溶剂。 KCl , NH_4Cl 等溶于其中时,能使溶液的电导增大,溶液的电导随溶液的稀释而增加。 $RbCl$, $CsCl$, KBr , KI , $AlCl_3$, $AlBr_3$, PCl_5 , $SbCl_5$, 吡啶、乙酰胺等都能使溶液的电导增加,而 $LiCl$, $NaCl$ 和 $BaCl_2$ 对溶液的电导影响很小,分子型卤化物如 $SiCl_4$, $TiCl_4$, $NbCl_5$, $SOCl_2$ 对溶液的电导几乎不发生影响。这种类型的酸碱反应已经应用于电导滴定上。如 $RbCl$ 与 $SbCl_5$, KCl 与 $NbCl_5$ 相互滴定时,在摩尔比为 1:1 时发生转折,而 NH_4Cl 同 $SnCl_4$ 在摩尔比为 2:1 时发生转折,表明上述体系分别有 $SbCl_6^-$, $NbCl_6^-$ 和 $SnCl_4^{2-}$ 配位化合物的生成。 PCl_5 - ICl 在固态时生成 $[PCl_4]^+$ $[ICl_2]^-$, 对于 $KICl_2$ 相当于酸,对于 $SbCl_5$ 相当于碱。

熔融的 IBr 可作为一种溶剂,其性质与 ICl 相似,也具有与碱金属溴化物形成多聚卤化物如 $MIBr_2$ 的性质。 PBr_5 与 IBr 生成的配合物也能表示为 $[PBr_4]^+$ $[IBr_2]^-$ 的形式。 $SnBr_4$ 作为一个酸在电导滴定中已获得了应用

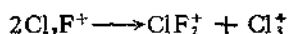


ICl 和 IBr 作为溶剂在熔融时会发生离解,生成卤素单质。如在 $25^\circ C$ 时, ICl 的离解度为 0.4%, 在 $100^\circ C$ 时为 1.1%; 而 IBr 在

上述相应的温度下,其离解度分别为 8.8% 和 13.4%。ClF 能否作为溶剂尚未见报道,但它也可以形成两种类型的固体配位化合物^[61,62],即



但是 Cl₂F⁺ 离子在溶液中是极不稳定的,即使在低温下也发生歧化



(b) XY₃ 型

BrF₃ 是应用最广的一个卤素间化合物,它还是一种很好的溶剂,常用于化合物的氟化和含氟配位化合物的制备上^[63]。

纯种的 BrF₃ 液体即有较高的电导率 (> 8.01 × 10⁻³ Ω⁻¹ · cm⁻¹, 25°C),这是由于它本身的自电离所致。



许多无机氟化合物能够很好地溶解在 BrF₃ 溶剂之中,并产

表 18.100 氟化物在 BrF₃ 中的溶解情况^a

MF 型		MF ₂ 型		MF ₃ 型		MF ₄ 型		MF ₅ 型	
离子	溶解情况	离子	溶解情况	离子	溶解情况	离子	溶解情况	离子	溶解情况
Li ⁺	稍溶	Be ²⁺	×	B ³⁺	○	Si ⁴⁺	○	V ⁵⁺	○
Na ⁺	○	Mg ²⁺	×	Al ³⁺	×	Ge ⁴⁺	○	Nb ⁵⁺	○
K ⁺	○	Ca ²⁺	×	Ga ³⁺	×	Sn ⁴⁺	○	Ta ⁵⁺	○
Rb ⁺	○	Sr ²⁺	—	In ³⁺	×	Pb ⁴⁺	×	P ⁵⁺	○
Cs ⁺	○	Ba ²⁺	—	Tl ³⁺	×	Ti ⁴⁺	○	As ⁵⁺	○
NH ₄ ⁺	○	Pb ²⁺	×	As ³⁺	—	Zr ⁴⁺	×	Sb ⁵⁺	○
Ag ⁺	○	Ag ²⁺	×	Sb ³⁺	—	Ce ⁴⁺	○	Bi ⁵⁺	○
Tl ⁺	—	Zn ²⁺	×	Bi ³⁺	×	Th ⁴⁺	×		
		Cd ²⁺	×	V ³⁺	—				
		Hg ²⁺	×	Ce ³⁺	×				
		Fe ³⁺	—	Fe ³⁺	×				
		Co ²⁺	×	Co ³⁺	×				
		Ni ²⁺	×	Cr ³⁺	×				
		Mn ²⁺	×	Mn ²⁺	×				

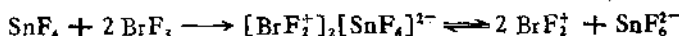
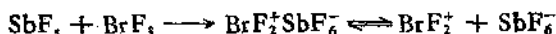
a. ○ 可溶; × 不溶; — 未知。

生电离,使溶液的电导增加。氟化物在 BrF_3 中的溶解情况见表 18.100^[12,54]。

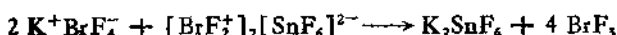
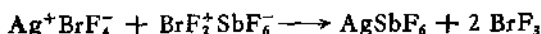
氟化物在 BrF_3 中溶解时可分为两种类型: (1) 作为 Lewis 碱,如碱金属氟化物、 AgF 和 BaF_2 等。(2) 作为 Lewis 酸,如 Au(III) , B(III) , Ti(IV) , Si(IV) , Ge(IV) , V(V) , Nb(V) , Ta(V) , P(V) , As(V) , Sb(V) , Pt(IV) , Ru(V) 和其它一些金属氟化物。Lewis 碱氟化物和 Lewis 酸氟化物在 BrF_3 溶剂中分别生成复合氟化物,并可相应地离解为 BrF_2^+ 和 BrF_4^- 离子



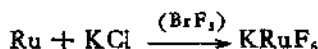
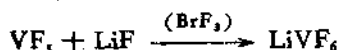
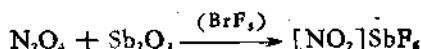
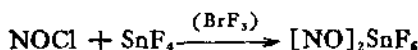
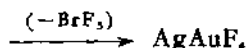
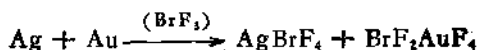
和



BrF_2^+ 和 BrF_4^- 两种离子所形成的相应配合物相互作用时,产生类似于酸碱中和的反应



这类反应已成为制备含氟配合物的一个极其有用的基本方法。当把过量的 BrF_3 蒸发后,就可以得到相应的含氟配合物^[41,63]。如

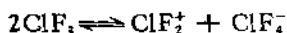


应用此方法合成含氟配合物时必须注意,使用的化合物或元素单质应当为等化学计量的,在这里, BrF_3 既是一个氟化剂又是

一种反应介质。过剩的溶剂，一般用真空蒸发除去，以便得到它们的固体配合物。

在 BrF_3 中，高价态的离子通常是稳定的。如 PdF_4 虽然不能离析出来，但能应用 K_2PdCl_6 配合物与 BrF_3 反应制得。 XeF_4 也能和 AsF_5 、 SbF_5 和 PF_5 等 Lewis 酸分别作用，生成相应的含氟配合物。这类化合物已为电导滴定法所证实，并析出了 $\text{XeF}_4 \cdot 4\text{SbF}_5$ 形式的固体化合物。

ClF_3 有很低的介电常数和弱的电导性，通常不能用作溶剂。最近制得了一些衍生物并检验出有 ClF_2^+ 和 ClF_2^- 离子，因此，它也被认为发生了很弱的自电离^[69]



以碱金属氟化物和 ClF_3 作用时，可以制得 MClF_4 形式的化合物。在这些化合物中， ClF_2^- 阴离子已为振动光谱所检出。 ClF_3 与强的 Lewis 酸如 AsF_5 、 SbF_5 、 PF_5 和 BF_3 等作用，能生成 1:1 的配合物如 $\text{ClF}_2^+\text{AsF}_5^-$ 、 $\text{ClF}_2^+\text{BF}_3^-$ 、 $\text{ClF}_2^+\text{SbF}_5^-$ 和 $\text{ClF}_2^+\text{PF}_5^-$ 等^[67,68]。

IF_3 在很低的温度下与 MF (M — 碱金属或 NO) 反应，生成 $\text{MF} \cdot \text{IF}_3$ 型配合物。 IF_3 同 MI 的氟化作用也得到相似的化合物。它们是具有 M^+IF_2^- 形式的白色固体。该物质对热稳定，但遇湿气时立即分解。

熔融状的 ICl_3 会明显地发生离解，生成氯和一氯化碘



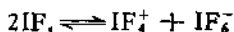
因此，使用 ICl_3 作溶剂是不适宜的。但是 ICl_3 的电导测定表明有下述反应发生



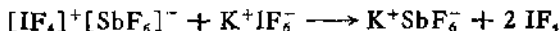
ICl_3 与 Lewis 酸作用，能生成一些配合物，如 $\text{ICl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 、 $\text{ICl}_3 \cdot \text{SbCl}_5$ 等。晶体结构分析结果表明其中存在有 ICl_2^+ 离子。 $\text{KICl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的测定结果也证明有 ICl_2^+ 离子存在。因此，可以说 ICl_3 的酸碱特性是与 XF_3 相似的，但其稳定性较差，而且它在通常情况下表现为二聚体^[69,70]。

(c) XY, 型

XF₃ 型卤素间化合物的电导是依 ClF₃ < BrF₃ < IF₃ 顺序增大的, 并且由它们的介电常数、缔合度等性质的比较可知 IF₃ 是一个很好的溶剂, 具有如下的自电离平衡



IF₃ 作为溶剂时, KF · IF₃ 是一种 Lewis 碱, SbF₅, BF₃, HF, SO₂ 为 Lewis 酸。此两类物质之间的中和反应同发生在 BrF₃ 溶剂中的情况相似



晶体结构分析和振动光谱表明 IF₃ 同 SbF₅ 作用, 生成了 [IF₄]⁺[SbF₆]⁻ 类型的化合物。碱金属氟化物和 IF₃ 能发生加成作用, 生成了 M⁺IF₆⁻ 形式的固体衍生物, 其中 M 为碱金属、Ag, NO 等^[71,72]。

IF₃ 和 HF 组成的体系是一种比 IF₃ 更优良的溶剂, 在该体系中可制备出多种含氟的配合物。IF₃ 还可溶解 XeF₂, 生成含有松散结构的 XeF₂ · IF₃ 分子间化合物。它们以较弱的分子间缔合作用力互相连结, 分子没有产生明显的变形, 仅是以静电引力而互相吸引^[73,74]。

ClF₃ 可以同 Lewis 酸如 AsF₅, SbF₅ 等作用, 发生加成反应, 生成 1:1 的配合物, 其通式为 [ClF₄]⁺[MF₆]⁻, 但它不与 BF₃ 生成相应的化合物^[29,71]。

BrF₃ 同 Lewis 酸也可以发生反应, 与 SbF₅ 生成化合物为 BrF₃ · 2SbF₅, 晶体结构测定表明有 [BrF₄]⁺[Sb₂F₁₁]⁻ 的形式。与碱金属氟化物作用, 生成 1:1 的配合物, 其通式为 M⁺BrF₆⁻。这两种型式的化合物也可发生相似的酸碱中和反应^[75,76]。



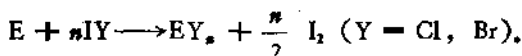
(d) XY, 型^[77,78]

IF₃ 的沸点低, 介电常数和电导较小, 因此, 作为溶剂不是它的特征。

IF₇ 与一些 Lewis 酸能发生反应,生成配合物,如 IF₇ · AsF₅, IF₇ · BF₃, IF₇ · 3SbF₅ 等。其中 IF₇ · AsF₅ 用光度法和 X 射线衍射测定有 [IF₆]⁺[AsF₆]⁻ 形式的结构。碱金属氟化物不溶于 IF₇ 中。但是值得注意的是,IF₇ · AsF₅ 和 IF₇ · 3SbF₅ 与 KF 一起加热到 200—250℃ 时,能产生出 F₂。

(2) 卤素间化合物的卤化作用^[1,41,50]

卤素间化合物的卤化作用,包括高电负性的 Y 原子的加合或置换反应,以及低电负性的 X 原子的还原作用。如 ICl 和 IBr 同元素 E 的反应



在上面反应中,电负性大的氯或溴能使 E 产生氯化 and 溴化,而碘则不与 E 发生作用,它本身却被还原成为单质。卤素氟化物的反应情况与此相似,只有电负性较大的氟和元素 E 发生氟化作用。卤素氟化物的反应活性有如下顺序: ClF₃ > BrF₃ > IF₇ > ClF > BrF₃ > IF₇ > BrF > IF₃ > IF。应指出的是,ClF₃ 的反应活性比 ClF₂ 的低。

氟化卤的氟化能力因反应条件不同而变化,它们的大小可通过化学势的变化而显示出来,在 25℃ 时,它们的自由能变化列于表 18.101 中^[4]。

表 18.101 中的热力学数据表明在 25℃ 时氟化卤的氟化能力将按照下述顺序减小: ClF₃(g) > IF₇(g) > ClF₃(g) > ClF(g) ~ BrF₃(l) > BrF(g) > BrF₃(l) > IF(g) > IF₃(l) ~ IF₃(g)。在不同的温度下,氟化和相应的氧化还原作用由于相的变化以及反应条件的不同,这个顺序可能会发生变化。而其作用能力也与所使用的溶剂介质及其 Lewis 酸碱性质和强度不同而不同。但是,它们与稀有气体氟化物一样,一些氟化卤如 ClF₃, IF₇ 的活性并不比单质氟的氟化能力低。因此,它们都是很强的氟化剂。

一般说来,卤素间化合物的卤化过程与溶剂介质有关。如在具有高介电常数的极性溶剂中,ICl 和有机化合物反应时,由于

表 18.101 卤素和某些氟化物反应的标准自由能

反 应	ΔG° 298K (kJ·mol ⁻¹)
$\text{ClF}_3(\text{g}) \rightarrow \text{ClF}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$	+38.70
$\text{IF}_7(\text{g}) \rightarrow \text{IF}_3(\text{l}) + \text{F}_2(\text{g})$	+61.50
$\text{ClF}_3(\text{g}) \rightarrow \text{ClF}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$	+66.73
$2\text{ClF}(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$	+115.5
$\text{BrF}_3(\text{l}) \rightarrow \text{BrF}(\text{l}) + \text{F}_2(\text{g})$	+115.5
$2\text{BrF}(\text{g}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + \text{F}_2(\text{g})$	+147.3
$\text{BrF}_3(\text{l}) \rightarrow \text{BrF}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$	+166.9
$2\text{IF}(\text{g}) \rightarrow \text{I}_2(\text{s}) + \text{F}_2(\text{g})$	+235.1
$\text{IF}_3(\text{l}) \rightarrow \text{IF}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$	~+330
$\text{IF}_3(\text{g}) \rightarrow \text{IF}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$	~+335
$\text{XeF}_6(\text{g}) \rightarrow \text{XeF}_4(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$	+33.9
$\text{XeF}_4(\text{g}) \rightarrow \text{XeF}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$	+63.6
$\text{XeF}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Xe}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$	+74.9
$2\text{CoF}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{CoF}_2(\text{s}) + \text{F}_2(\text{g})$	~+184
$\text{AsF}_5(\text{g}) \rightarrow \text{AsF}_3(\text{l}) + \text{F}_2(\text{g})$	+263.1
$2\text{AgF}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{AgF}(\text{s}) + \text{F}_2(\text{g})$	~+289 ^a
$\text{SbF}_5(\text{l}) \rightarrow \text{SbF}_3(\text{s}) + \text{F}_2(\text{g})$	~+377 ^a
$\text{PF}_5(\text{g}) \rightarrow \text{PF}_3(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$	+677.0

a. 估计值。

I—Cl 键容易断裂而导致氯的离解析出,使氟化作用极易进行,而活性较低的碘的碘化作用并不发生。在低介电常数的溶剂(例如在 CCl_4) 中,一氯化碘的碘化作用可以较易发生。这是因为同有机化合物反应时,单质碘的作用是缓慢的,而 ICl 中有较易离解的 I—Cl 键,它在低介电性溶剂中以原子状态析出,而使 ICl 比碘有更大的反应活性。

使用单质氟作氟化剂时,反应常常十分激烈,氟化程度的控制也很困难,而使用 ClF_3 , BrF_3 或 IF_5 作为氟化剂时,反应相当平稳,并且便于控制氟化过程的进行。因此,氟化卤是制备氟化化合物的优良氟化剂和溶剂。 BrF_3 , ClF_3 和 ClF 广泛地被应用在过渡金属氟化物和配位化合物的合成制备中。在原子能工业上,氟化卤应用来制取六氟化铀,以便进行铀的同位素分离、浓缩 ^{235}U , 也

应用它们来分离和处理各种核裂变的产物。氟化卤可使金属铀或铀的氧化物转变为易挥发的六氟化铀，无水氟化氢可以促进铀同 ClF_3 的反应。而钚、镅、碘、钼等裂变产物生成低价氟化物，因此，借助蒸馏法可使 UF_6 蒸出，其它难挥发的氟化物即残留在反应器中。由三氟化卤还原产生的低氟化卤和卤素，可以通过单质氟进行氟化再生为三氟化物^[81,84]。

氟化卤及其衍生物还是火箭用高能燃料的氧化剂，胼- ClF_3 体系的燃料已进行过深入的研究。在低温下，这种燃料体系能以液态方式操作和贮存，这在应用上是十分方便的。

卤素间化合物的卤化作用因反应对象不同可以分为下面几种类型。

(a) 与单质的反应

卤素间化合物的反应活性很高，氧化性很强，即使在低温下，它也能与许多元素单质进行反应。当其与某一元素单质发生反应时，首先是卤素间化合物的低原子序数的卤素同单质反应，而高原子序数的卤素或者被还原成单质，或者生成低价态的卤素间化合物。

ClF_3 是极强的氧化剂，几乎能与任一元素单质相作用，甚至与某些元素单质发生激烈的燃烧或爆炸，Pt, Pd, Au 等在高温时也被它侵蚀。 ClF_3 和 IF_7 能与稀有气体 Xe, Kr 反应，生成 XeF_2 和 KrF_2 。在氟化氢溶剂中，Rn 在 $-195-25^\circ\text{C}$ 时，能被除 IF_7 以外的许多氟化卤氧化，生成稀有气体氟化物。 IF_7 的反应活性比其他卤素间化合物弱得多，与 H_2 , Si, Mg, Cu, Fe, Cr 在常温下也不发生作用，加热时才发生反应，它与 Mo, W, P, As, Sb, B 等也只在强热时才发生作用^[1,4,85]。

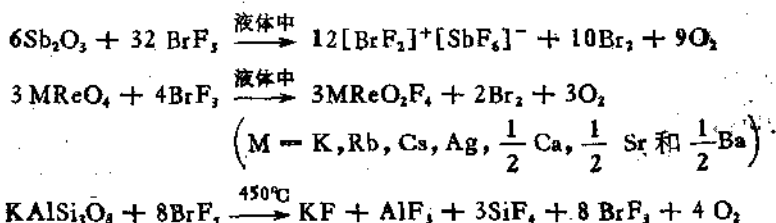
ICl 和 IBr 反应活性较大，但氧化能力较小，反应时生成较低价态的氯化物和溴化物。对 B, C, Cd, Pb, Zr, Nb, Mo, W 等不发生作用。

镍、铜和它们的合金对氟化卤有较好的耐腐蚀作用，在低温下，能生成不挥发和不溶解性的氟化物保护层，使固体表面不受溶

剂的进一步的侵蚀作用。因此，常使用它们作为装盛和处理氟化卤的容器。

(b) 与氧化物和含氧酸盐的反应

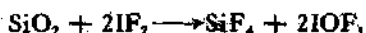
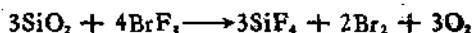
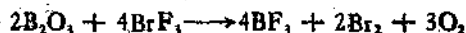
有强氧化作用的氟化卤 ClF_3 , BrF_3 , BrF_5 和 IF_5 与氧化物或含氧酸盐的典型反应，是生成氧和含氧卤键的氟化物和氟氧衍生物，如 ClO_2F , IOF_2 等。 BrF_3 , BrF_5 , KBrF_4 和 $[\text{BrF}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ 等能从很多氧化物和含氧酸盐中定量地释放出氧，其反应为



较弱活性的 IF_5 也能分别与 V_2O_5 , Sb_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , CrO_3 和 KMnO_4 在加热或煮沸情况下反应，相应地生成下列化合物： $2\text{VOF}_3 \cdot 3\text{IOF}_3$, $\text{SbF}_5 \cdot 3\text{IO}_2\text{F}$, $2\text{MoO}_3 \cdot 3\text{IF}_5$, $\text{WO}_3 \cdot 3\text{IF}_5$, CrO_2F_2 和 MnO_3F ，如



纯粹的氟化卤同石英、玻璃等作用很缓慢，含有微量氯化氢和水时，则同石英、玻璃、氧化硼等迅速发生反应

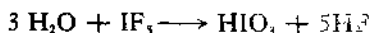


这些反应首先是由于微量的 HF 的腐蚀作用生成了水，水的生成使腐蚀作用不断循环而加速了反应的进行

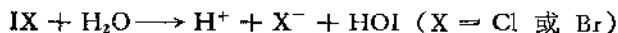


氟化卤与水作用时，依其氧化力强弱不同而发生不同程度的氧化反应。强氧化性的 ClF_3 , ClF_5 , BrF_5 可从水中析出 O_2 , ClO_2 , OF_2 甚至 ClO_2F ，较弱的 IF_5 则只发生水解，而且也没有还

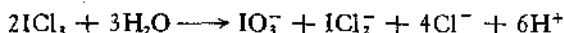
原析出碘



双原子卤素间化合物 BrCl , ICl , IBr 的水解作用较缓慢,一般只发生第一步水解

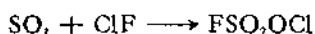
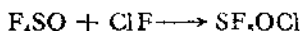
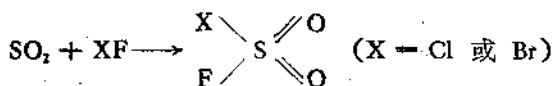


ICl_3 的水解反应较复杂,其总的反应为



存在有过量卤离子的酸性溶液中,除氟化卤外,其余的卤素间化合物的水解反应,都生成一些相当稳定的多聚阴离子,如 ICl_2^- , IBr_2^- , ICl_4^- 等。

双原子卤素间化合物与碳、硫的氧化物能进行加成反应



这些反应提供了一个在碱性催化剂(如 CaF_2)或酸性催化剂(如 HF)作用下,迅速得到加合氯化物分子的途径。

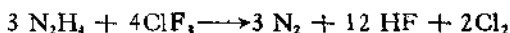
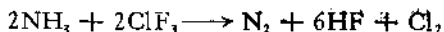
(c) 与卤化物的反应

氟化卤同许多金属或非金属的重卤素化合物反应,除发生氟化作用外,常伴随有氧化作用产生。在 250°C 时, ClF_3 能使 NiCl_2 , AgCl , CoCl_2 转变成 NiF_2 , AgF_2 , CoF_3 , 使 AsCl_3 氧化生成 $[\text{AsCl}_4]^+[\text{AsF}_6]^-$ 。 ClF 同 SbCl_3 反应生成 SbCl_4F , 在 350°C 下 SF_6 与 ClF 反应是制备 SClF_5 的最有效的方法。

液体 BrF_3 同许多金属氟化物、溴化物和碘化物作用,生成高价态的氟化物或含氟配合物。当产物具有挥发性或可溶解于溶剂介质中时(如生成挥发性的 UF_6 和可溶性的碱金属氟化物),其转化可以定量地进行。

(d) 与含氢化合物和有机化合物的反应

卤素间化合物同含氢或有机化合物反应时，由于放出大量的热往往会引起燃烧或爆炸，它们之间的混合物已成为一系列重要的火箭高能推进剂而被广泛地研究着。如



ClF_3 甚至同较大惰性的 KCl-F 油相接触也会发生激烈的爆炸。因此，使用时必须十分注意。为了使某些反应能够在较温和的条件下进行，可将卤素间化合物用惰性介质稀释，或使它们在惰性溶剂如 CCl_4 中进行反应。例如，在下列反应中



如果使用稀有气体稀释 ClF_3 时，那么反应将变得较为温和而且安全。

IF_5 在室温时，也会在富集的氢气中燃烧。但大多数的有机卤化物同 IF_5 发生较缓和的取代反应， CCl_4 能缓慢地转化为 CCl_3F 和 CCl_2F_2 ；同 Cl_4 ， CBr_4 ， CS_2 ，三氯乙酸和脂肪胺、酮、苯、氯苯、芳香化合物等作用时，一般都是发生取代反应，但在某些情况下既生成取代产物也可形成加成化合物^[66]。

二元重卤素间化合物的卤化作用与使用的溶剂介质及化合物的种类有关。对某些有机金属衍生物来说，它们在金属-碳键上的取代反应过程稍有不同。如 ICl 与有机汞化合物在不同溶剂中的反应，主要是生成有机碘而不是有机氯化物。而 ICl 可将芳基锡或汞化合物转变成相应的二芳基衍生物



双原子卤素间化合物 ClF ， BrF ， BrCl ， ICl 等的特征反应之一是与含有不饱和键如 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的有机化合物发生加成作用。利用 ICl 的加成作用，已成功地用来测定合成橡胶的不饱和程度。拟卤素和卤素之间的化合物与卤素间化合物相似，如 BrN_3 ， IN_3 ， INCO 等也能和烯烃发生加成反应^[67]。

3.3 多聚卤素阴离子^[1,12,41,42]

3.3.1 多聚卤素阴离子及其分类

多聚卤素阴离子是指一个卤素离子同一个或多个卤素分子，或卤素间化合物分子加合而成的一类多卤阴离子聚合体。它们的一般形式为 $X_m Y_n Z_p$ ， X, Y, Z 表示相同或不不同的卤素原子，其中 $m + n + p$ 之和一般为小于 9 的奇数，而且分子中含有的价电子总和为偶数，但也有少数例外，如 CsI_4 分子，它含有 I_3^- 离子，总的卤原子数为偶数，并具有反磁性质。

表 18.102 多聚卤素阴离子的类型

$m + n + p = Q$				其 它
3	5	7	9	
I_3^-	I_5^-	I_7^-	I_9^-	I_4^-
I_2Br^-	I_4Cl^-	I_4Br^-		
I_2Cl^-	I_4Br^-	IF_8^-		
IBr_3^-	$I_3Br_2^-$	Br_4Cl^-		
ICl_3^-	$I_3Br_2Cl^-$	BrF_8^-		
$IBrCl^-$	$I_3BrCl_2^-$			
$IBrF^-$	$I_2Cl_3^-$			
IF_3^-	$IBrCl_3^-$			
Br_3^-	ICl_3^-			
Br_2Cl^-	ICl_2F^-			
$BrCl_3^-$	IF_4^-			
Cl_3^-	BrF_4^-			
ClF_3^-	ClF_4^-			

多聚卤素阴离子大都能与阳离子生成结晶性物质，尤其与体积较大的阳离子如 Cs^+ ， NR_4^+ ($R =$ 烷基) 或 $AsPh_4^+$ ($Ph =$ 苯基) 等生成稳定的化合物，这些化合物具有一定的晶形。多聚卤化物晶体可以从溶剂中析出，并且常带有确定数量的溶剂分子，这些溶剂分子化合物是稳定的。

多聚卤素阴离子按照 $m+n+p$ 的数值多少, 可以分成表 18.102^[5] 所示的几种类型。

3.3.2 多聚卤素化合物的制备^[1,41,42,57]

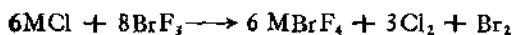
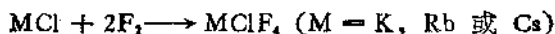
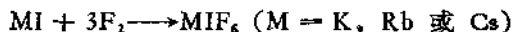
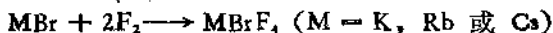
制备多聚卤素化合物的一般方法, 是将离子型卤化物同适当的卤素或卤素间化合物相互作用, 其条件决定于反应物或产物的反应活性。常用的方法有下面几种: (1) 用卤素直接作用于固体卤化物或液体卤化物, (2) 在适当的溶剂中, 使卤化物和卤素间化合物相互作用, (3) 用一种卤素从另一种卤素间化合物中进行置换等。

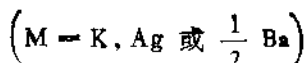
用气态单质与固态的卤化物反应制备时, 不但反应较慢, 进行不充分, 而且也得不到纯的产物。因此, 常常采用在有机溶剂中进行反应, 如在甲醇或乙醇、二硫化碳等溶剂中反应。活泼的多聚卤化物, 如含氟多聚卤素阴离子的衍生物的制备, 选用这些溶剂是不适宜的, 可以选择液溴、无水氟化氢、三氟化溴、五氟化碘等作溶剂, 使相应的卤化物溶解在其中以进行反应, 反应完后将溶剂蒸发, 多聚卤化物则以结晶形式析出^[61]。

碘化钾与过量的碘长时间加热搅拌时, 可得到近似组成为 KI_3 的多碘化合物。多碘化合物中碘原子的性质都是一样的, 都能与 KI 中的碘发生同位素交换反应^[60]。

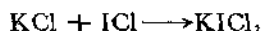
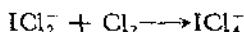
将过量的碘加入 $N(CH_3)_4I$ 的饱和乙醇溶液中, 加热溶解后, 使其缓慢冷却, 可以析出三碘四甲胺 $N(CH_3)_4I_3$, 当碘过量数倍时, 得到五碘四甲胺 $N(CH_3)_4I_5$ 。五碘四甲胺可用冰醋酸作溶剂进行提纯, 结晶出属单斜晶系的针状晶体。

含氟多卤化合物的制备常采用三氟化溴作溶剂。如在三氟化溴中对氯、溴、碘衍生物进行氟化时, 有如下反应

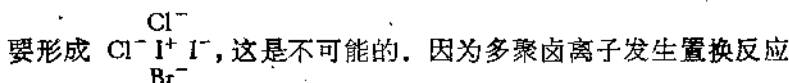




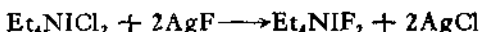
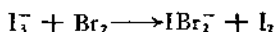
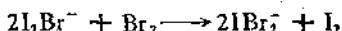
用卤素间化合物相互作用，可以方便地制得各种混合型多聚卤化物盐类，例如



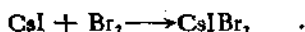
但是，在制备混合型多聚卤化物时，值得注意的是，有些反应是不能发生的。如 ICl_2^- 与 IBr 不能反应产生 $IIBrCl_2^-$ ，这是因为此反应需要使 IBr 分子中电正性较大的碘的 I^+ 转变为 I^- ，即



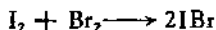
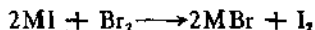
时，要遵循下面原则，即终端配位原子一般要被电负性比其高的卤素所置换^[60]。如



三聚卤素阴离子 I_3^- ， ICl_2^- ， IBr_2^- 一类的盐的热稳定性较大，因此，制备比较简单，可直接将单质溶解于碘化物中，但反应过程各自有所不同，就 CsI 和 Br_2 的反应来说，由于 $CsIBr_2$ 生成的速度快，可发生直接加成



而其它碱金属盐的情况不同，先发生溴的置换反应，然后才产生加成

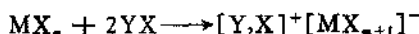


Br_3^- ， Cl_3^- 离子不稳定，易发生离解。而含 F_3^- 的盐仅在极低温下才能生成，并且由于它的反应活性极强和对水解作用敏感而使其制备十分困难。

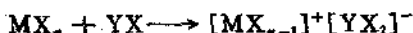
用氯处理悬浮于浓盐酸中的碘，可以得到 $HICl_4 \cdot 4H_2O$ 形式的化合物，若在其中加入相应的碱金属氯化物时，能够析出 $KICl_4$ ，

CaI_2 的结晶。但是,大多数多聚卤化物与水或其它受体溶剂相互作用时,能生成溶剂化物,其生成倾向随阳离子体积的增大而减小。与此相反,生成带溶剂(相当于结晶水)的聚卤化合物的稳定性是随阳离子体积的增大而增大的。 ICl_2^- 能同除锂以外的所有碱金属离子生成带溶剂的聚卤化合物。 NR_4^+ , $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}]^+$, SR_3^+ , AsPh_4^+ 等正一价的有机阳离子以及碱土金属、二价过渡金属的多聚卤素衍生物都已制得,如 $\text{Ni}[\text{ClF}_2]_2$, $\text{Ni}[\text{ClF}_4]_2$, $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{I}_3]_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{I}_3]_2$ 等。 IF_6^- 的衍生物如 CsIF_6 , NOIF_6 也已制得^[89,90]。

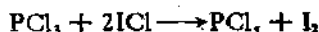
一个卤素或卤素间化合物同一分子卤化物反应时,由于卤化物的 Lewis 酸碱性不同,产物可按二种方式生成相应的多卤阳离子或多卤阴离子,如 MX_n 为 Lewis 酸时,其反应为



相反,如 MX_n 为 Lewis 碱时,其反应为



例如, ICl 与 PCl_3 或 PCl_5 作用时,生成多卤阴离子,在此情况下, PCl_3 和 PCl_5 作为 Lewis 碱

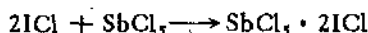


电导测定证明, PCl_5 是以离子化合物 $[\text{PCl}_4]^+[\text{ICl}_2]^-$ 形式存在的。同样,类似的化合物 PIBr_4 也是以 $[\text{PBr}_4]^+[\text{IBr}_2]^-$ 形式存在的,它们在极性溶剂乙腈中按下式离解^[92]



电解测定表明有 IX_2^- 向阳极迁移, $[\text{PX}_4]^+$ 向阴极迁移。

ICl 与具有较强的 Lewis 酸性的 SbCl_5 作用,则生成多卤阴离子衍生物^[93]



将生成的化合物在硝基苯溶液中进行电解时,则发现碘向阳

极迁移,而铈向阳极迁移,这是与生成 $[I_2Cl]^{+} [SbCl_6]^{-}$ 和 $[I_3Cl_2]^{+} [SbCl_6]^{-}$ 形式的多卤阳离子化合物有关。

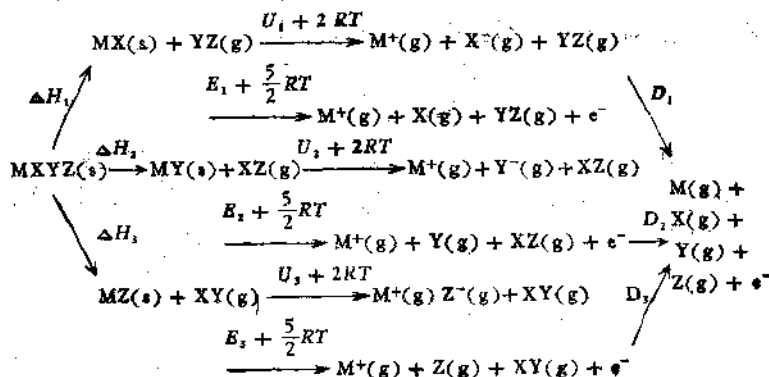
与多聚卤素阴离子相对应的游离状态的质子酸还未制得,因为它们都是不稳定的。在通常条件下,这些质子酸是可溶于某些溶剂中的。虽然纯粹的质子酸是不能制得的,但是含 94% 的 $HIBr_2$, 80% 的 $HIBrCl$ 和 $HICl_2$ 已能制备出来,浓度再高时它们即分解。橙黄色的晶体 $HICl_4 \cdot 4H_2O$ 是将 Cl_2 通入含有悬浮碘的浓盐酸溶液中,然后将溶液冷却得到的。它在一 $25^{\circ}C$ 时的性质已被测定,将其脱水时即行分解。其它的质子酸溶剂加合物如 $HI_2Cl_3 \cdot C_6H_5N$, $HI_3 \cdot 2PhCONH_2$ 等有固体盐的配位结构,可能存在有一种松散的阳离子如 $[C_6H_5NH]^{+}$ 和某种类型的网状氢键。卤素或卤素间化合物在相应溶剂中生成了多聚卤素质子酸时,它们作为酸其强度都比相应的氢卤酸强。

用相似的方法也可制备某些拟卤素多聚离子的化合物,如含 I_2 和硫氰酸盐离子的溶液反应时,生成 $[I(SCN)_2]^{-}$ 阴离子^[53,94]。

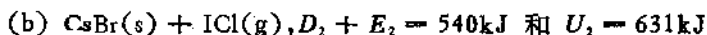
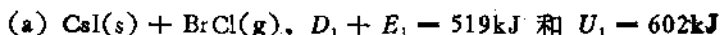


3.3.3 多聚卤素阴离子化合物的稳定性^[1,95]

$M^{+}[X_mY_nZ_p]^{-}$ 型多聚卤素化合物能自发地离解为卤素或卤素间化合物和 M^{+} 的卤化物。在许多情况下,其离解在室温下已很明显。多卤化物离解的途径可概括如下:

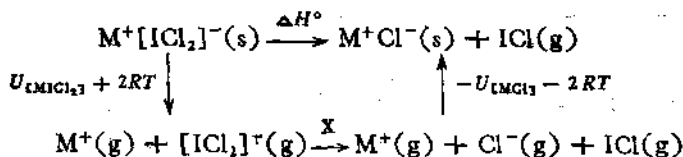


在不同的途径中,由于各个熵的总变化很小,因此,各过程自由能的变化大致地由 ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 的变化所决定。这个循环发生的主要变化如下: (a) 单卤化物晶格能的变化 (U_1 , U_2 , U_3), (b) 卤原子的电子亲合势 (E_1 , E_2 , E_3), (c) 双原子卤素分子的离解能 (D_1 , D_2 , D_3)。根据上述过程的热函变化即可决定反应的途径。实际上(b)和(c)的作用是相互补偿的。因此,总的来说离解作用的决定因素主要决定于固体单卤化物的晶格能,它随阴离子的体积增大而变小。例如,在 CsIBrCl 分解时,可能按如下三种方式分解



因为 $\Delta H = D + E + U$, 因此,上述过程中 $\Delta H_1 > \Delta H_2 > \Delta H_3$, 据此,该化合物的分解产物应是 $\text{CsCl(s)} + \text{IBr(g)}$, 即生成电负性高的金属卤化物。

多卤化物的稳定性,与阳离子的大小有关,如 MlCl_2 化合物的离解可有如下的热力学循环



如果阳离子的变化不影响分解反应的熵项,那么多卤化物晶体的热力学稳定性仅由热焓 ΔH° 的变化所决定,即

$$\Delta H^\circ = U_{[\text{MlCl}_2]} - U_{[\text{MCl}]} + x$$

对给定的多卤阴离子来说, x 是一个定值。按照 Kapustinkii 的近似估计, ΔH° 可用简单的晶格能或利用相应的离子半径 r 来表示,即

$$\Delta H^\circ = 512 \left[\frac{1}{r_{[\text{M}^+]} + r_{[\text{ICl}_2]^{-}}} - \frac{1}{r_{[\text{M}^+]} + r_{[\text{Cl}]^{-}}} \right] + x$$

由于 $[\text{ICl}_2]^{-}$ 离子的热力学半径比 Cl^{-} 离子的大,故由晶格

能所决定的对 ΔH° 的贡献将是放热的。由上式可见,多聚卤化物晶体的分解作用还随阳离子的半径增大而降低。据此,对一个确定的多卤阴离子化合物来说,它随阳离子半径的增大而变得稳定。对多价的阳离子则不仅与其离子半径有关,还要考虑到此阳离子在形成简单卤化物和形成配位卤化物时,二者晶格能增高的差异和阴离子之间的相互作用等因素的影响。

根据多聚卤化物在有机溶剂 CCl_4 中悬浮体的组成测定,可以确定卤素或卤素间化合物在液相中的平衡浓度。由于多卤化物在非极性溶剂中是难溶的,因此,测出的卤离子浓度就直接指出了多卤化物的离解度。另外,这类反应



的自由能变化可通过相应的原电池进行测定



在温度为 25—113.5°C 的范围内,测定的结果列于表 18.103 中^[1]。

表 18.103 反应 $\text{MI}_x(\text{s}) + y\text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{MI}_{(x+y)}(\text{s})$ 的
 $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ$ 和 ΔS°

反 应(25°C)	阳离子	$-\Delta G^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	$-\Delta H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	ΔS° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
$\text{MI}(\text{s}) + \text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{MI}_3(\text{s})$	NH_4^+	7.5	8.8	-4.6
	Rb^+	10.0	13.0	-9.6
	Cs^+	14.6	15.5	-3.8
	NMe_4^+	14.6	7.1	+28
	NEt_4^+	23.0	—	—
$\text{MI}_2(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{MI}_3(\text{s})$	Cs^+	2.64	3.35	-2.5
$\text{MI}_2(\text{s}) + \text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{MI}_4(\text{s})$	NMe_4^+	13.4	9.2	+13.4
$\text{MI}_2(\text{s}) + 2\text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{MI}_6(\text{s})$	NEt_4^+	22.1	23.0	-3.8
$\text{MI}_3(\text{s}) + 2\text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{MI}_7(\text{s})$	NMe_4^+	8.95	1.3	+25.9

根据不同的测定方法所得结果以及表 18.103 中所示的数值表明,多聚卤化物晶体的热稳定性有如下规律:

(1) 含有相同阴离子的多卤化物的热稳定性,随阳离子体积

表 18.104 在水溶液中多卤阴离子生成的热力学常数

离子	形 成	生成常数 K_f (298K)	$-\Delta G_{f,298}^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta H_{f,298}^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S_{f,298}^\circ$ (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
I ₃ ⁻ (aq)	I ₂ (aq) + I ⁻ (aq)	710	16.3	18.8	-9.2
IBr ₂ ⁻ (aq)	IBr(aq) + Br ⁻ (aq)	480	15.5	—	—
ICl ₂ ⁻ (aq)	ICl(aq) + Cl ⁻ (aq)	166	12.6	—	—
IBrCl ⁻ (aq)	IBr(aq) + Cl ⁻ (aq)	34	8.8	—	—
Br ₃ ⁻ (aq)	Br ₂ (aq) + Br ⁻ (aq)	16.3	4.94	6.28	+2.5
I ₂ Br ⁻ (aq)	I ₂ (aq) + Br ⁻ (aq)	10.5	5.9	5.9	-1.3
I ₂ Cl ⁻ (aq)	I ₂ (aq) + Cl ⁻ (aq)	1.66	12.6	—	—
Br ₂ Cl ⁻ (aq)	Br ₂ (aq) + Cl ⁻ (aq)	1.14	0.33	0	+1.7
Cl ₃ ⁻ (aq)	Cl ₂ (aq) + Cl ⁻ (aq)	0.19	-4.2	—	—
BrCl ₂ ⁻ (aq)	Br ₂ (aq) + Cl ⁻ (aq)	7.2 × 10 ⁻¹	—	—	—
I ₂ Cl ⁻ (aq)	ICl(aq) + I ⁻ (aq)	3 × 10 ³	48.5	—	—
I ₂ Br ⁻ (aq)	IBr(aq) + I ⁻ (aq)	2.6 × 10 ⁴	36.8	—	—
I ₃ ⁻ (aq)	I ₂ (aq) + I ⁻ (aq)	~9	5.4	—	—
Br ₃ ⁻ (aq)	Br ₂ (aq) + Br ⁻ (aq)	1.45	0.8	9.2	-28.7

的增大而增加。

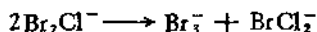
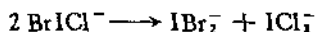
(2) 当多聚卤化物发生离解时, 趋向于生成氧化态最低的卤离子化合物, 如 CsICl₂ 离解时, 生成 CsCl 和 ICl, 而不是 CsI 和 Cl₂。

(3) 对于含有相同阳离子的三聚卤化物, 其稳定性虽因测定时所使用的方法不同而稍有差别, 但在阴离子中, 其中心原子的电正性越大, 形成的离子其对称性越高则其稳定性也越高。如 I₃⁻ > Br₃⁻, ICl₂⁻ > BrCl₂⁻, IBr₂⁻ > I₂Br⁻ 等。由离解压测定的结果表明, 三卤阴离子的稳定性有如下顺序: I₃⁻ > IBr₂⁻ > ICl₂⁻ > I₂Br⁻ > Br₃⁻ > BrCl₂⁻ > Br₂Cl⁻。

多卤化物在溶剂中的行为是复杂的, 这是由于多卤化物强烈地受溶剂的作用而可能发生分解或产生卤化作用的结果。如在水溶液中, 多卤阴离子对由水而产生的水解作用是十分敏感的。虽然, 它的水解作用能被加入高浓度的酸所抑制, 但这样一来, 不仅增加了溶液的离子强度, 而且在体系中引进了另一个活性物质。因

此,在水溶液中进行多卤化物测定时,由于物理化学分析的局限性而影响了某些数据的可靠程度。但是,应用分光光度、电位滴定、电导和依数性测定等方法可以证明已有的三卤阴离子在水溶液中存在的可能性,而且,很不稳定的 Cl_3^- 离子也被发现在用氯饱和的浓的氯化物溶液中。表 18.104 中是多卤阴离子在水溶液中生成时的热力学常数^[1]。

实际上,多卤化物的离解是逐级进行的,因而有逐级离解平衡的存在,这和原来测定时的假定平衡方式是不完全相同的,这是数据产生偏差的原因之一。有些离子如 I_3^- , BrCl_2^- , ICl_2^- , IBr_2^- , 它们在水溶液中存在歧化作用,故使平衡体系更加复杂化。但在多卤阴离子发生离解时,都倾向于生成对称性高的物质^[96],如

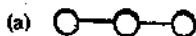


在非水溶剂中,多卤阴离子的稳定性要比在水溶剂中的高。例如,在水溶液中,25℃时 I_3^- 的生成常数 K_f 值为 710,而在 1,2-二氯乙烷中为 10^7 ,在硝基乙烷中为 $10^{6.7}$,在丙酮中为 $10^{4.3}$,在乙酰胺中为 $10^{6.6}$ 。 Br_3^- 的生成常数 K_f 在水中为 16,在甲醇中为 177,在一溴三氯乙烷中为 1.66×10^4 。 Cl_3^- 在水中不能测定,在乙酰胺溶液中测出了 $[\text{Cl}_2/\text{Cl}^-]$ 的比值超过 1^[97]。可见,多卤离子的稳定性因溶剂不同而不相同。在硝基甲烷、丙酮、乙腈作溶剂时,三卤阴离子的稳定性增加顺序是 $\text{I}_3^- < \text{Br}_3^- < \text{Cl}_3^-$,而在水溶液中的顺序刚好相反。同样地, ICl_2^- 在溶液中的稳定性也依赖于溶剂的本性,在乙酰胺和 1,2-二氯乙烷中,它离解成为 ICl_2^- 和 Cl_2 (K_f 分别为 7000 和 5400),而在三氯乙酸中它完全离解为 ICl , Cl_2 和 Cl^- 。

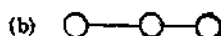
3.3.4 多卤化合物的结构^[1,41,42,98]

多卤化合物的结构是通过 X 射线衍射、中子衍射、振动光谱、NQR 和 Mössbauer 谱等近代分析技术综合测定后确定的。各种离子的测定方法和数据列于表 18.105 中^[1],其阴离子的几何构型如图 18.61 所示^[1]。

(1)

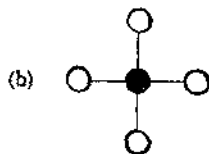
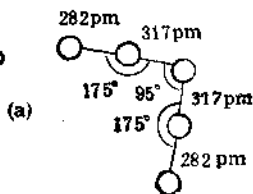


对称的

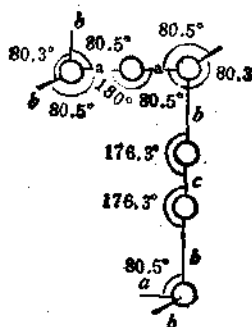


不对称的

(2)



(3)



(4)

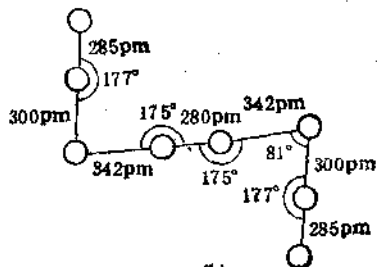
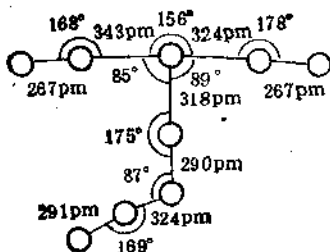


图 18.61 多卤阴离子的结构

(1) 三卤阴离子.

(2) 五卤阴离子. (a) 在 Me_3NI_2 中的 I_5^- ,

(b) 在 KBrF_4 中的 BrF_4^- 和在 $\text{KICl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的 ICl_4^- .

(3) 七卤阴离子. 在 Et_3NI_3 中阴离子的结构网络, I_5^- 离子和 I_2 分子连成一种三维阵列形式的结构.

(4) 九卤阴离子. (a) 在 Me_3NI_3 中阴离子的结构,

(b) 在 Cs_3I_4 中 I_9^- 的结构.

表 18.105 多卤阴离子化合物的结构数据

多卤阴离子	固 体 状 态			在对应原 子分子中的 键长 (pm)	键 角	光谱研究 ^{a)}
	阳离子	阴离子形状	键长 (pm)			
三原子阴离子 Cl_3^- Br_3^-	NEt_4^+ , NPr_4^+ 或 NBu_4^+ Cs^+	线状, 对称 (V) 接近线状, 不对称 (X)	— $\text{Br}-\text{Br} = 244.0$ $\text{Br}-\text{Br} = 269.8$	— 228.1 228.1	— $\angle \text{Br}-\text{Br}-\text{Br}$ $= 177.5^\circ$	V V, NQR
	PBr_4^+	接近线状, 不对称 (X)	$\text{Br}-\text{Br} = 239$	228.1	$\angle \text{Br}-\text{Br}-\text{Br}$ $= 177.3^\circ$	
	Me_3NH^+	接近线状, 对称 (X)	$\text{Br}-\text{Br} = 291$	228.1	$\angle \text{Br}-\text{Br}-\text{Br}$ $= 171^\circ$	
	(在 $[\text{Me}_3\text{NH}^+]_2\text{Br}^-\text{Br}_5^-$ 中)		$\text{Br}-\text{Br} = 253,$ 254	228.1		
I_5^-	Cs^+	接近线状, 不对称 (X)	$\text{I}-\text{I} = 283$	266.6	$\angle \text{I}-\text{I}-\text{I}$ $= 176^\circ$	V, NQR, M
	NH_4^+	接近线状, 不对称 (X)	$\text{I}-\text{I} = 303$	266.6	$\angle \text{I}-\text{I}-\text{I}$ $= 177^\circ$	
	AsPh_4^+	接近线状, 对称 (X)	$\text{I}-\text{I} = 290$	266.6	$\angle \text{I}-\text{I}-\text{I}$ $= 176^\circ$	
	$[\text{PhCONH}_2]_2\text{H}^+$ (在 $2 \text{ PhCONH}_2\text{HI}$, 中)	接近线状, 稍不对称	$\text{I}-\text{I} = 291.0$	266.6	$\angle \text{I}-\text{I}-\text{I}$ $= 176.8^\circ$	
	NEt_4^+	I_5^- 离子連結成链 (X) 模型 1: 包含两个中心对称的 I_5^- 离子 (X)	$\text{I}-\text{I} = 295.1$ (σ) $\text{I}-\text{I} = 291.2,$ 296.1	266.6 266.6	$\angle \text{I}-\text{I}-\text{I}$ $= 179.5^\circ$	

		类型 II: 包含独立的两个接近线状但不含 I ₅ ⁺ 离子 (X) 结构包含 I ₅ ⁺ 为线状并对称, I ⁻ 离子沿晶胞的三角轴交错排列	(b) I—I = 289.2, 298.1 I—I = 294.5	266.6	∠I—I-I = 177.7° ∠I—I-I = 180°	
ClF ₃	K ⁺ (在 KLi, KLi ₂ , 5MeCONHMe 中) NO ⁺	线状, 对称 [F—Cl—F] ⁺ 离子 (V)	—	—	—	V
BrCl ₃	Pb ²⁺ 或 Cs ⁺	不对称, [F—Cl—F] ⁺ 离子 (V)	—	—	—	V
ICl ₃	Cs ⁺ , NMe ₄ ⁺ , NEt ₄ ⁺ NPt ₄ ⁺ 和 NBr ₄ ⁺	线状, 对称 [Cl—Br—Cl] ⁺ 离子 (V)	—	—	—	V, NQR
	NMe ₄ ⁺	线状, 对称 [Cl—I—Cl] ⁺ 离子 (X)	I—Cl = 255	232.1	∠Cl—I—Cl = 180°	
	PCl ₄ ⁺	线状, 对称 [Cl—I—Cl] ⁺ 离子 (X)	I—Cl = 236 (可能有误)	232.1	∠Cl—I—Cl = 180°	
	在 [C ₄ H ₉ N ₂][ICl ₂] ₂ 中,	线状, 不对称 [Cl—I—Cl] ⁺ 离子 (X)	I—Cl = 247	232.1	∠Cl—I—Cl = 180°	
	在 [HN(C ₂ H ₅) ₂ NH] · [ICl ₂] ₂ 中	结构包含有两不等价的 [Cl—I—Cl] ⁺ 离子, 两者呈线状, 不对称 (X)	I—Cl = 269 (a) I—Cl = 254, 267 (b) I—Cl = 253, 263	232.1 232.1 232.1	∠Cl—I—Cl = 180° ∠Cl—I—Cl = 180° ∠Cl—I—Cl = 180°	
IBr ₃	Cs ⁺	接近线状, 不对称的 [Br—I—Br] ⁺ 离子 (X)	I—Br = 262 I—Br = 278	248.5 248.5	∠Br—I—Br = 178.0°	V, NQR

多卤阴离子	固 体 状 态			键 角	光谱研究 ^{a)}
	阳离子	阴离子形状	键长 (pm)	在对应双原子分子中的键长 (pm)	
I_3Br^-	Cs^+	接近线状, $[I-I-Br]^-$ 离子 (X)	$I-I = 277.7$ $I-Br = 290.6$	$\angle I-I-Br = 178.0^\circ$	V
	NH_4^+	接近线状, $[Cl-I-Br]^-$ 离子在晶体中的统计分布 (研究在 140 K, X)	$I-Cl = \sim 291$ $I-Br = \sim 251$	$\angle Br-I-Cl = 179^\circ$	V
五原子阴离子					
Cl_5^-	—	—	—	—	V
Br_5^-	—	—	—	—	V
I_5^-	NMe_4^+	接近平面 V-形 I_5^- 阴离子, (X) (图 18.61)	$I_{top}-I = 317$ $I_{bot}-I = 282$	$\angle I_{top}-I-I = 95^\circ$ $\angle I-I_{bot}-I = 175^\circ$	V
	Rb^+ 和 Cs^+	正方形平面 ClF_4^- 离子, 有 D_{4h} 对称 (V)	—	—	V
BrF_5^-	K^+	正方形平面 BrF_4^- 离子, 有 D_{4h} 对称 (N)	$Br-F = 189$	$\angle F-Br-F_{(adj)} = 90.9^\circ$ $89.1 \pm 3.0^\circ$	V

IF ₄ ⁻	Cs ⁺	阴离子有 C _{2v} 对称	(V)	—	—	—	V
ICl ₄ ⁻	K ⁺ (在 KICl ₄ ·H ₂ O 中)	近似正方形平面 ICl ₄ ⁻ 阴离子 (X)		I—Cl ≈ 242, 247 253 和 260	232.1	∠Cl—I—Cl _(adj) = 90.6, 90.7, 89.2 和 89.5°	V, NQR M
七原子阴离子							
I ₃ ⁻	NEt ₄ ⁺	结构包含中心对称 I ₃ ⁻ 离子连结 I ₃ 分子成为一个三维骨架 (X) (图 18.61)		I—I = 290.4 (I ₂), 273.5 (I ₃) 343.5 (最短 的 I ₂ ...I ₃ 距离)	266.6	∠I—I—I = 180° (I ₃), 80.3, 80.5 和 176.3°	V
BrF ₄ ⁻	K ⁺ , Rb ⁺ 或 Cs ⁺	阴离子 BrF ₄ ⁻ 有 D _{2h} 对称 (V); 菱形骨架 (X)		—	—	—	V
IF ₆ ⁻	K ⁺ , Cs ⁺ , NMe ₄ ⁺ 和 NEt ₄ ⁺	IF ₆ ⁻ 阴离子为变形八面体对称 (V 和 M)		—	—	—	V, M
九原子阴离子							
I ₅ ⁻	NMe ₄ ⁺	结构可以认为是 I ₅ ⁻ 和 I ₃ 分子的 缔合 (图 18.61)		I—I = 267 290 318 324 743	266.6	∠I—I—I = 85.87 和 89°; 156, 168, 168, 175 和 178°	V
其它类型							
I ₇ ⁻	Cs ⁺	存在平面 Z-形 I ₇ ⁻ 阴离子, 两翼 包含有对称的 I ₃ ⁻ 阴离子与 I ₂ 分子相连接 (X)		I—I = 285 和 300 (I ₂) I—I = 280 (I ₃) 和 342 (最短的 I ₂ ...I ₃ 距离)	266.6 266.6	∠I—I—I = 177° (I ₂) ∠I—I—I—I = 81° ∠I—I—I = 175°	NQR

a) M = Mössbauer 谱; N = 中子衍射; V = 振动能谱; X = X射线衍射。

多卤化合物中,多卤阴离子的结构一般地遵循下列规则:

(1) 不同卤素组成的多卤阴离子如 ICl_2^- , IBrCl^- 和 ICl_4^- 等,一般是以原子序数最高的卤素为中心离子而形成多卤阴离子的。

(2) 原子间的距离一般比对应双原子分子的大数十 pm。早期 X 射线的研究对此规则是不全对的,如 ICl_2^- , ICl_4^- 和 IBrCl^- 中卤素间的距离比起碘的 van der Waals 半径的两倍来得小,这是由于测定结果不精确而引起的。以后,在多卤阴离子所成的盐如 NEt_4I_3 , NMe_4I_3 和 Cs_2I_3 中, I—I 间的距离测定结果,比在碘分子中 I—I 间的距离都明显地大^[99,100]。

(3) 多卤化物中,多卤阴离子的卤原子键间所成的键角一般接近 90° 或 180° 。但也存在有较小的键角如 80° 和 156° 的。

(4) 三卤阴离子有时依据成盐环境的不同要求,其对称性在空间会发生变形,如个别的键距与通常离子对应的键距长度稍有不同,这是由于卤素原子本身的性质不同,或由于受到阳离子的影响而使其空间位置产生程度不同的偏离。

三卤阴离子的结构是直线状的或接近直线状的。其中心原子与两侧卤原子所成键的夹角为 $171-180^\circ$ 。三卤阴离子既可生成对称结构的盐,也可生成不对称结构的盐。如 I_2Br^- 和 BrICl^- 阴离子可分别生成 CsI_2Br 和 NH_4BrICl 的盐,其中心原子碘到两个端点的卤原子的距离是不相等的,产生结构不对称性质。对于 Br_3^- , I_3^- 和 ICl_2^- , 它们生成对称性的或不对称性的结构倾向,依赖于盐本身的性质。对 Br_3^- 来说,在混合盐 $[\text{Me}_3\text{NH}]_2^+[\text{Br}^-\text{Br}_3^-]$ 中,近似是对称的,但在 Cs^+Br_3^- 和 $[\text{PBr}_4]^+[\text{Br}_3]^-$ 中却是不对称的。对 I_3^- 来说,在晶体 $[\text{AsPh}_4]^+[\text{I}_3]^-$ 和 $[\text{NEt}_4]\text{I}_3$ 中是对称的,而在 CsI_3 , NH_4I_3 和 Cs_2I_3 中是不对称的。 ICl_2^- 离子在 $[\text{NMe}_4]^+[\text{ICl}_2]^-$ 中是对称的,而在 $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2][\text{ICl}_2]_2$ 和 $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{ICl}_2]_2$ 中是不对称的等等^[99,101,102]。

在一般情况下,中心对称的三卤阴离子与体积大的阳离子如 NR_4^+ , AsPh_4^+ 组成的盐稳定性较大。但阳离子的大小并不是决定所成盐稳定性的唯一因素,还与阴离子周围所形成的力场有关。如

在 XIY^- 离子中,由中心原子形成键的强度是互相影响的, $\text{I}-\text{Y}$ 之间键的增强是来自 $\text{I}-\text{X}$ 间键的减弱,直到在形成 I_3^- 时,这两个键之间的差别才消失,成为对称的较稳定的离子。

五卤阴离子化合物或更复杂的多卤化物的结构与三卤阴离子化合物不同,常选择下述两种结构之一: (1)平面正方形排列, (2)接近平面 V 形排列(图 18.61)。在 KBrF_4 盐中, BrF_4^- 阴离子的平面正方形结构已为中子衍射所证实。 BrF_4^- 和 ICl_4^- 离子在溶液中也保持有平面正方形构型。 ClF_4^- 的 Cs^+ , Rb^+ 盐有相同的结构。 I_3^- 离子在 $[\text{NMe}_4]\text{I}_3$ 盐中是具有平面 V 形结构的例子。 V 形中,每一翼相应于一个不对称的 I_3^- 离子。顶角为 95° ,故该离子可表示为两个碘分子配位于一个单碘离子,即 $[\text{I}(\text{I}_2)_2]^-$ 。由振动光谱测定, Cl_3^- , Br_3^- , I_2Cl_3^- 和 $\text{I}_2\text{Cl}_2\text{Br}^-$ 也具有与 I_3^- 的 V 形相似的结构^[103-105]。

$[\text{NEt}_4]\text{I}_3$ 配位化合物是七卤阴离子类化合物中,作过详细结构分析的一个。该化合物的结晶具有由中心对称的 I_3^- 离子和 I_2 分子组成的三维骨架结构。每一个 I_3^- 离子紧连着 4 个 I_2 分子,而每一个 I_2 分子邻接 2 个 I_3^- 离子(图 18.61)。据此, $[\text{NEt}_4]\text{I}_3$ 可写成 $[\text{NEt}_4]^+[\text{I}_3(\text{I}_2)_2]^-$ 形式。 I_3^- 和各个 I_2 分子单元之间的距离接近 343.5 pm,它小于碘分子晶体中分子间的最短距离(350 pm),但是低于碘的 van der Waals 半径的两倍(430 pm)表明在此离子中有单独存在的 I_3^- 和 I_2 单元,并且它们相互间有强烈的作用。 BrF_4^- 和 IF_6^- 离子和 XeF_6 有类似的结构, XeF_6 的中心原子的价层填充有 14 个电子,振动光谱和 Mössbauer 谱证明,不管在溶液或在晶体中,它们都具有非正八面体的结构。如配位化合物 MBrF_6 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ 或 Cs) 虽然振动光谱表示其氟原子似乎有八面体排列,但由于围绕溴原子的三重轴包含有 D_{3h} 对称而发生了变形,使八面体构型被破坏。

$[\text{NMe}_4]\text{I}_3$ 盐的晶体结构也已测定。碘原子聚集成为 I_3^- 离子,它像 I_3^- 的非平面 Z 形的结构,另一个 I_2 分子同任一个 I_3^- 集合体彼此间强烈地相互作用而连结在一起。

Cs_2I_3 晶体具有强的反磁性,这是由于两个不对称的 I_3^- 离子共同连接一个 I_2 分子而组成平面 Z 形的结果,故可写成 $[\text{I}_3-\text{I}_2-\text{I}_3]$ 形式。在此阴离子中, I_3^- 离子和 I_2 分子中 $\text{I} \cdots \text{I}$ 的距离为 342 pm,比两个 I_3^- 离子本身之间的最短距离 (388 pm) 还要小,表明 I_3^- 离子与 I_2 分子之间的相互作用比两个 I_3^- 之间的相互作用更强。

欲要充分解释卤素间分子或多卤阴离子的键型和电子结构间的关系,必须考虑到它们的几何构型、热力学性质和光谱性质等,它们的成键方式有过几种不同的论述,在一定范围内能较好地解释了多卤离子的结构。

最早认为,多卤阴离子的生成是由离子和极性分子之间的静电互相吸引而结合的。如三卤阴离子的生成是由于卤离子和所联接的卤素分子产生的诱导偶极之间相互吸引的结果。因此,三卤化物的稳定性与构成此三卤离子的卤素体积的大小和极性有关。但是一个 I^- 离子和一个 I_2 分子之间的静电作用,必然得到一个不对称的 I_3^- 的结论。因为 I_3^- 离子中两个键是不会等价的。而在 $[\text{AsPh}_4]^+[\text{I}_3]^-$ 和 $[\text{NEt}_4]^+[\text{I}_3]^-$ 中发现的 I_3^- 离子是中心对称的,这与静电作用的观点显然是矛盾的。可见,应用静电模型解释多卤离子的结构是有局限的。

为了进一步解释多卤离子的成键作用,引入了定域共价键概念。按此概念,多卤离子的中心原子的价电子可由 s 或 p 轨道激发到较高能级的空 d 轨道,将这些原有的原子轨道杂化成新的原子轨道,然后与其它卤原子的价轨道重叠而形成卤素原子间的化学键。当中心卤原子的价电子有一个激发到空 d 轨道时,则一个 s 轨道和三个 p 轨道以及一个 d 轨道杂化成为 sp^3d 杂化轨道。在这五个杂化轨道中,有两对孤对电子和三个单电子,三个单电子和其它卤原子形成三个键。倘若有两个电子激发到两个 d 轨道时,则形成 sp^3d^2 杂化轨道,其中有一对孤对电子和五个单电子,这五个单电子和其它卤原子形成五个键。由 $s-p-d$ 杂化得到的杂化轨道,在不同的多卤离子中所形成的键可能是等价的,也可能是不可

等价的。应用这一概念,能定性地解释在某一阴离子中原子间距离的差异。如在 ClF_3 和 BrF_3 分子中,键长的差异(见表 18.99)可认为是重卤素原子的原子轨道产生了 sp^3d 的杂化,有两个为单电子占据的杂化轨道与两个卤原子的价轨道重叠,生成两个接近直线的键,构成分子的主轴,另一个单电子占据的杂化轨道与第三个卤原子的价轨道重叠生成第三个键,它和两对孤对电子构成三角双锥体的三角平面,成等价位置(见图 18.60(b))。这个模型的缺点是不能作定量的处理。因为在简单的模型中, d 轨道的作用被夸大了,而且也没有说明电子对排斥作用的大小和位置。因此,难以说明 ICl , IBr , I_2Cl_4 , 三卤阴离子和 Cs_2I_2 等化合物的结构。为此,要应用非定域化作用的概念,即在原子间充分靠拢时,由 p 电子产生的非定域化作用,使卤素间分子、多卤离子增加了更大范围的 Van der Waals 力和静电引力,使 s 与 p 轨道发生的重叠变得更为有效而使体系稳定。

一种十分不同的解释是使用微扰理论来说明多卤化合物的能量变化。多卤离子的结构受到体系中各种力场的影响而自发地产生变形,变形的结果得到了附加的稳定性,最后促使生成一个持久的不对称的多卤阴离子。

3.3.5 多卤阴离子及其化合物的化学性质^[1,40,42]

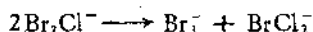
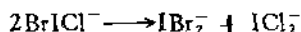
多卤化合物在溶剂中发生离解时,生成多卤阴离子。在通常情况下,多卤阴离子易离解成卤素、卤素间化合物和卤离子。多卤阴离子的化学反应大多是由这些离解的产物引起的。因此,它们的化学作用在很大程度上与相应的阴离子化合物的稳定性及其所在溶剂的性质有关。

多卤化合物在溶剂中反应时,离解产生的卤素和卤间化合物对中性分子有亲电子的性质,容易从其他反应物中获得电子。因此,它作为卤化反应的卤化剂具有很高的活性。如某些金属氧化物的氟化过程,用 KBrF_4 比使用 BrF_3 进行得更完全,反应速度更快。多卤溴化物广泛使用来溴化 β -萘酚、苯胺和酚等有机化合

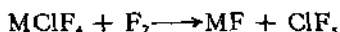
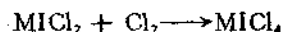
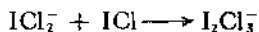
物。使用 $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]^+[\text{ICl}_4]^-$ 作为 1, 2-二氯乙烷的氯化剂, 在光照射后, 溶液产生 1-氯丁基三丁胺离子。

在水溶液中, 多卤阴离子均易发生水解。其中以三碘化物水解性最弱, 但碘若被电负性更大的卤素置换后, 水解倾向即增强。水解作用能够用加入高浓度的酸所抑制。加合了氢卤酸的多卤化合物所产生的酸, 其酸性比相应的氢卤酸更强。

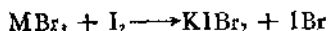
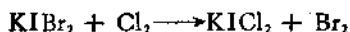
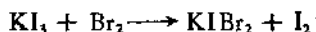
对具有不对称性的多卤阴离子化合物, 有离解为对称性化合物的倾向。如不对称的三卤离子 BrICl_2^- , Br_2Cl^- 的离解作用为



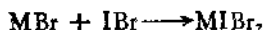
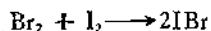
多卤化物在溶液中离解时, 常倾向于生成具有最低一级的一卤化物。相反, 多卤阴离子被卤素或卤素间化合物氧化时, 它生成一个含更多卤原子的阴离子或相应的卤素间化合物^[1, 2]



在发生相互取代反应时, 电负性较大的卤素可取代出多卤化物中较小电负性的配位卤原子, 而电正性较大的卤素则可取代电正性较小的中心卤原子。如



实际上, 后一反应中是经由几步进行的



上面过程的不同, 是因为电正性较大的碘直接取代 MBr_3 很困难, MIBr_2 生成的速度小, 经过生成 IBr 步骤后, 电负性较大的溴离子加合到 IBr 中变得容易, 反应速度增大, 从而使反应更易进行。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar Jr. (ed.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Vol. II. Pergamon. (1973).
- [2] J. Arotsky, M. C. R. Symons, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **16**, 282(1962); R. J. Gillespie, M. J. Morton, *ibid.*, **25**, 553(1971).
- [3] H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 17, Academic, 49(1975).
- [4] N. Bartlett, *J. Fluorine Chem.*, **21**, 3(1982).
- [5] R. A. Garrett, R. J. Gillespie, J. B. Senior, *Inorg. Chem.*, **4**, 563(1965).
- [6] F. Aubke, G. H. Cady, *Inorg. Chem.*, **4**, 269(1965); R. J. Gillespie, J. B. Milne, *ibid.*, **5**, 1236(1966).
- [7] R. J. Gillespie, M. J. Morton, *Chem. Comm.*, 1565(1968).
- [8] A. J. Edwards, G. R. Jones, R. J. C. Sills, *Chem. Comm.*, 1527(1968); A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc.*, (A), 2318(1971).
- [9] O. Glemser, A. Smale, *Angew. Chem.*, Internat. Ed. Engl., **8**, 517(1969).
- [10] G. A. Olah, M. B. Comisarow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 2172(1969).
- [11] R. J. Gillespie, M. J. Morton, *Inorg. Chem.*, **9**, 811(1970).
- [12] M. C. Sneed, J. L. Maynard, R. C. Brasred, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, D. Van Nostrand (1954).
- [13] E. Berliner, *J. Chem. Educ.*, **43**, 124(1966).
- [14] H. Brusset, T. Kikindai, *Compt. Rend.*, **232**, 1840(1951).
- [15] R. J. Gillespie, J. B. Milne, *Inorg. Chem.*, **5**, 1577(1966).
- [16] C. Davies, R. J. Gillespie, J. M. Sowa, *Can. J. Chem.*, **52**, 791(1974).
- [17] R. D. W. Kemmitt, M. Murray, V. M. McRae, *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 862(1969).
- [18] H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 17, Academic, 49(1975).
- [19] R. J. Gillespie, J. B. Milne, M. J. Morton, *Inorg. Chem.*, **7**, 2221(1968).
- [20] G. A. Olah, M. B. Comisarow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5033(1968); **91**, 2172(1969).
- [21] F. Aubke, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.*, **13**, 326(1974).
- [22] D. T. Merryman, T. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **13**, 1258(1974); J. Shamir, M. Lustig, *Inorg. Chem.*, **12**, 1109(1973).
- [23] R. J. Gillespie, M. J. Morton, *Inorg. Chem.*, **11**, 586(1972).
- [24] W. W. Wilson, B. Landu, F. Aubke, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **11**, 529(1975).
- [25] R. J. Gillespie, M. J. Morton, *Inorg. Chem.*, **9**, 811(1970).
- [26] C. G. Vonk, E. H. Wiebenga, *Rec. Trav. Chim.*, **78**, 913(1959); *Acta Cryst.*, **12**, 859(1959).
- [27] C. Chung, G. H. Cady, *Inorg. Chem.*, **11**, 2528(1972).
- [28] D. J. Merryman, J. D. Corbett, P. A. Edwards *et al.*, *Chem. Comm.*,

779(1972).

- [29] K. O. Christe, *Inorg. Chem.*, **12**, 2879(1973); **11**, 608(1972).
- [30] W. W. Wilson, K. O. Christe, *J. Fluorine Chem.*, **21**, 7(1982).
- [31] K. O. Christe, W. Sawoday, *Inorg. Chem.*, **8**, 212(1969);
H. Meinert, U. Crossand, A. R. Grimmer, *Z. Chem.*, **10**, 226(1970).
- [32] F. A. Hohorst, L. Stein, E. Gebert, *Inorg. Chem.*, **14**, 2233(1975).
- [33] R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **13**, 1230(1974).
- [34] K. O. Christe, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.*, **14**, 694(1975).
- [35] K. O. Christe, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8**, 741(1972);
F. Q. Roberto, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8**, 737(1972).
- [36] K. O. Christe, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.*, **12**, 1580(1973); **6**, 1783(1967).
- [37] K. O. Christe, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.*, **12**, 1355(1973); **12**, 2245(1973).
- [38] L. Y. Nelson, G. C. Pimentel, *Inorg. Chem.*, **7**, 1695(1968).
- [39] A. Smale, B. Zemva, K. Lutar, *J. Fluorine Chem.*, **17**, 381(1981).
- [40] C. E. Fogle, R. T. Rewick, *Chem. Abstr.*, **76**, 5447(1972);
V. Gutmann, *Inorganic Chemistry, Series two. Vol. 3, Butterworths*,
177(1975).
- [41] V. Gutmann, *Halogen Chemistry, Vol. I, Academic*, 133(1967).
- [42] V. Gutmann, *Halogen Chemistry, Vol. I, Academic*, 225(1967);
V. Gutmann, *Inorganic Chemistry, Series One, Vol. 3, Butterworths*,
33(1972).
- [43] F. P. Gortsema, R. H. Toeniskoetter, *Inorg. Chem.*, **5**, 1925(1966).
- [44] H. B. Jonassen, (ed.), *Technique of Inorganic Chemistry, Vol. 7*,
Interscience, 273(1968).
- [45] D. W. Osborne, F. Schreiner, H. Selig, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3790(1971).
- [46] C. J. Schack, D. Pilipovich, S. N. Cobz, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **72**,
4697(1968).
- [47] A. Hassner, M. E. Lorber, C. Heathcock, *J. Org. Chem.*, **32**, 540(1967);
F. W. Fowler, A. Hassner, L. A. Levy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2077
(1967); A. Hassner, F. Boerwinkle, *ibid.*, **90**, 216(1968).
- [48] R. A. Frey, R. L. Redington, A. I. K. Aljibury, *J. Chem. Phys.*, **54**, 344
(1971).
- [49] F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe,
Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular
500, National Bureau of Standards, Washington (1952); National
Bureau of Standards Technical Note 270-3, U. S. Government Printing
Office, Washington (1968).
- [50] W. H. Evans, T. R. Munson, D. D. Wagman, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*,
55, 147(1955).
- [51] L. Slutsky, S. H. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 270(1954).
- [52] A. G. Sharpe, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **4**, 115(1950).
- [53] N. N. Greenwood, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **1**, 84(1951).
- [54] W. R. Bisbee, J. V. Hamilton, J. M. Gerhauser *et al.*, *J. Chem. Eng.*

Data, **13**, 382(1968).

- [55] R. Bongon, J. Chatelet, P. Plurien, *Compt. Rend.* **264C**, 1747(1967).
- [56] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge, 153(1968).
- [57] G. M. Begun, W. H. Fletcher, D. F. Smith, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2236(1965).
- [58] M. Pasternek, T. Sonnino, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1997(1968); S. Bukshpan, C. Goldstein, J. Soriano, *et al.*, *ibid.*, **51**, 3976(1969).
- [59] A. F. Wells, *Structure Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Clarendon Press (1962).
- [60] J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. II, Longmans, 1976(1922).
- [61] A. A. Опаловский, *Успехи Химии*, **36**, 1673 (1967).
- [62] C. Lau, J. Passmore, *J. Fluorine Chem.*, **8**, 77(1975).
- [63] J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, Vol. IV, Academic (1965); J. Sheft, H. H. Hyman, J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5221(1953).
- [64] T. Surles, L. A. Quarterman, L. Herbert, *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, **8**, 453(1973/1974).
- [65] A. G. Sharpe, *Non-aqueous Solvent Systems*, Ed by T. C. Waddington, Academic, 285(1965).
- [66] R. J. Gillespie, M. J. Morton, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **25**, 553(1971).
- [67] K. O. Christe, W. Sawodny, *Z. Anorg. Chem.*, **374**, 306(1970).
- [68] A. J. Edward, R. J. C. Sills, *J. Chem. Soc.*, (A), 2697(1970).
- [69] R. J. Elama, J. L. de Boer, A. Vos, *Acta Cryst.*, **16**, 243(1963).
- [70] C. G. Vonk, E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.*, **12**, 859(1963).
- [71] K. O. Christe, D. Pilipovich, *Inorg. Chem.*, **8**, 391(1969).
- [72] K. O. Christe, *Inorg. Chem.*, **11**, 1215(1972).
- [73] F. O. Sladky, N. Bartlett, *J. Chem. Soc.*, (A), 2188(1969).
- [74] G. R. Jones, R. D. Burbank, N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, **8**, 2264(1970).
- [75] T. Surles, A. Perkins, A. I. Popov, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 3561(1972).
- [76] M. D. Lind, K. O. Christe, *Inorg. Chem.*, **11**, 608(1972); H. Meinert, U. Gross, A. R. Grimmer, *Z. Chem.*, **18**, 226(1970).
- [77] S. Bukshpan, J. Soriano, J. Shamir, *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 241(1969).
- [78] K. O. Christe, W. Sawodny, *Inorg. Chem.*, **8**, 1783(1967); K. O. Christe, *ibid.*, **9**, 2801(1970).
- [79] J. F. Hon, K. O. Christe, *J. Chem. Phys.*, **52**, 1960(1970); M. R. Barr, B. A. Dunell, *Can. J. Chem.*, **48**, 895(1970).
- [80] H. Meinert, *Z. Chem.*, **7**, 41(1967).
- [81] F. Nyman, H. L. Roberts, *J. Chem. Soc.*, 3180(1962).
- [82] J. J. Pitts, A. W. Jache, *Inorg. Chem.*, **7**, 1661(1968).
- [83] C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.*, **9**, 311(1970).
- [84] R. Veyre, M. Quenault, C. Eyraud, *Compt. Rend.*, **278C**, 1488(1969); C. J. Schack, W. Maya, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 2902(1969); D. E.

- Gould, L. R. Anderson, D. E. Young, W. B. Fox, *ibid.*, **91**, 1310(1969);
C. J. Schack, R. D. Wilson, J. S. Muirhead, S. N. Cohe, *ibid.*, **91**, 2907
(1969); D. E. Young, L. R. Anderson, W. B. Fox, *Inorg. Chem.*, **2602**(1970).
- [85] L. Stein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5396(1969).
- [86] W. K. R. Musgrave, *Advance in Fluorine Chemistry*, Vol. 1 Butterworths, 1(1960).
- [87] T. Moeller, *Inorganic Syntheses*, Vol. 5, McGraw-Hill, 167(1957).
- [88] D. Peschanski, *Compt. Rend.*, **230**, 85(1950).
- [89] L. Stein, J. M. Nell, G. R. Alma, *Inorg. Chem.*, **8**, 1779(1969).
- [90] C. J. Adams, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10**, 831(1974).
- [91] A. I. Popov, E. H. Schmaer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4672(1952).
- [92] M. C. Sneed, J. L. Maynard, R. C. Brasted, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. III, D. Van Nostrand, (1954).
- [93] V. Gutmann, *Inorganic Chemistry Series two*, Vol. 3, Butterworths, 177(1975).
- [94] C. Long, D. A. Skoog, *Inorg. Chem.*, **5**, 206(1966).
- [95] V. Gutmann, *Halogen Chemistry*, Vol. I, Academic, 29(1967); D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge, 59(1968).
- [96] R. P. Bell, M. Prim, *J. Chem. Soc.*, (A), 1607(1966).
- [97] J. C. Evans, G. Y. S. Lo, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3638(1966).
- [98] R. E. Rundle, *Acta Cryst.*, **14**, 585(1961).
- [99] G. J. Visser, A. Vos, *Acta Cryst.*, **17**, 1336(1964).
- [100] T. Migchelsen, A. Vos, *Acta Cryst.*, **22**, 812(1967).
- [101] G. L. Breneman, R. D. Willett, *Acta Cryst.*, **23**, 467(1967);
G. B. Carpenter, *Acta Cryst.*, **20**, 330(1966).
- [102] G. L. Breneman, R. D. Willett, *Acta Cryst.*, **B25**, 1073(1969).
- [103] T. Surles, H. H. Hyman, L. A. Quarterman, A. I. Popov, *Inorg. Chem.*, **9**, 2726(1970); **10**, 611(1971); *ibid.*, **10**, 913(1971).
- [104] K. O. Christe, C. J. Schack, *Inorg. Chem.*, **9**, 1852(1970); **9**, 2296(1970).
- [105] W. B. Person, G. R. Auderson, J. N. Fordenawalt *et al.*, R. Farnieris, *J. Chem. Phys.*, **35**, 908(1961).
- [106] R. M. Gavin, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2460(1968); **48**, 2466(1968).

18.4 砹

4.1 砹的存在与制备^[1-3]

砹的原子序数是 85, 1940 年由 Corson, Mackenzie 和 Segre 证实了它的存在。砹的希腊文字意义是“不稳定”的意思, 这是因为在自然界中没有稳定的存在形式。虽然有微量存在的 ^{215}At , ^{218}At 和 ^{219}At , 但它们是由 ^{235}U 蜕变产生的。因此, 只在铀矿产地中才发现有微量砹, 并且它们存在的时间很短。砹的同位素中寿命最长的是 ^{218}At , 其半衰期也只有 8.3 小时。由于它们的数量少、寿命短, 所以对它们的物理性质和化学性质的研究带来了很多困难。

已知的砹的同位素如表 18.106 所示^[1,2,3,6]。

制取砹最方便的方法, 是利用加速器使 α 粒子轰击铋, 获得两个中子后变成 ^{211}At , 即 $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$ 。

这里的 α 粒子需要有 21—26 MeV 的能量, 如果能量高达 29 MeV 时, 则生成 ^{210}At , 能量若增加到 60 MeV, 则生成 ^{209}At 。为了使生成砹时靶子的温度不致过高, 需要采取冷却措施。砹具有挥发性, 故产生的砹可用蒸馏法把砹和铋分离。在 300—600℃ 时, 把靶子加热, 然后将砹凝聚在冷的铂圆片上。如蒸馏的温度过高, 则得到的砹可能含有杂质铋和钋, 故需要再次蒸馏提纯, 最后用稀硝酸把砹洗至水溶液中。

α 粒子轰击铋时的变化过程为^[7]

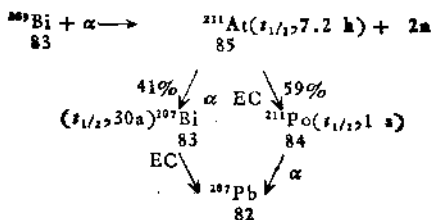


表 18.106 砹的同位素及其产生方法^[3,6]

同位素	半衰期	蜕变方式	产生方法
${}^{200}\text{At}$	$43 \pm 5 \text{ s}$	EC α	$\text{Au} + {}^{12}\text{C}$
${}^{201}\text{At}$	$1.48 \pm 0.05 \text{ s}$	EC α	$\text{Au} + {}^{12}\text{C}$
${}^{202}\text{At}$	3.0 min	$\alpha(12\%)$, EC(88%)	$\text{Au} + {}^{12}\text{C}$
${}^{203}\text{At}$	7.4 min	$\alpha(31\%)$, EC(69%)	$\text{Au} + {}^{12}\text{C}$
${}^{204}\text{At}$	9.2 min	$\alpha(4.5\%)$, EC(95.5%)	$\text{Au} + {}^{12}\text{C}$
${}^{205}\text{At}$	26.2 min	$\alpha(10\%)$, EC(90%)	$\text{Au} + {}^{12}\text{C}$
${}^{206}\text{At}$	29.4 min	$\alpha(0.9\%)$, EC(99.1%)	$\text{Bi}(\alpha, 8n)$ $\text{Au} + {}^{12}\text{C}$
${}^{207}\text{At}$	1.81 h	$\alpha(10\%)$, EC(90%)	$\text{Bi}(\alpha, 7n)$ $\text{Au} + {}^{14}\text{N}$
${}^{208}\text{At}$	1.63 h	$\alpha(1\%)$, EC(99%)	$\text{Bi}(\alpha, 6n)$ $\text{Bi}(\alpha, 5n)$
${}^{209}\text{At}$	5.41 h	$\alpha(4\%)$, EC(96%)	$\text{Bi}(\alpha, 4n)$
${}^{210}\text{At}$	8.3 h	$\alpha(0.2\%)$, EC(99.8%)	$\text{Bi}(\alpha, 3n)$
${}^{211}\text{At}$	7.21 h	$\alpha(42\%)$, EC(58%)	$\text{Bi}(\alpha, 2n)$
${}^{212}\text{At}$	0.30 s	α	$\text{Bi}(\alpha, n)$
${}^{213\text{m}}\text{At}$	0.12 s	α	$\text{Bi}(\alpha, n)$
${}^{213}\text{At}$	0.11 μs	α	${}^{225}\text{Pa}$ 的次级产物。 [${}^{232}\text{Th}(\text{p}, 8n){}^{213}\text{Pa}$]
${}^{214}\text{At}$	0.56 μs	α	${}^{216}\text{Pa}$ 的次级产物。 [${}^{232}\text{Th}(\text{p}, 7n){}^{216}\text{Pa}$]
${}^{215}\text{At}$	100 μs	α	${}^{237}\text{U}$ 的次级产物
${}^{216}\text{At}$	300 μs	α	${}^{228}\text{Pa}$ 的次级产物。 [${}^{232}\text{Th}(\text{p}, 5n){}^{228}\text{Pa}$]
${}^{217}\text{At}$	32.3 μs	α	${}^{237}\text{Np}$ 的次级产物。
${}^{218}\text{At}$	1.6 s	α, β^-	${}^{238}\text{U}$ 的次级产物。
${}^{219}\text{At}$	0.9 min	$\alpha(97\%)$, $\beta^-(3\%)$	${}^{239}\text{U}$ 的次级产物。

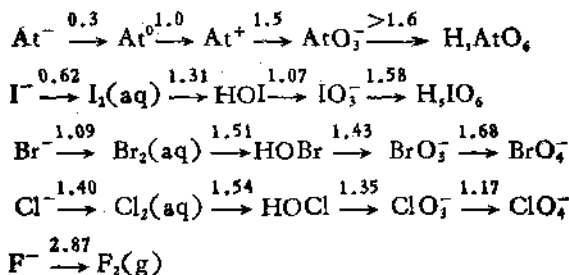
EC 表示轨道电子俘获。

产生的碲也可用湿法提取。即首先将铋靶溶解在硝酸中，然后把过量的硝酸蒸发，剩下来的液体加入盐酸使浓度为 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，最后用异丙醚萃取碲。所得的醚萃取液用 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸清洗，再用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液将碲反萃出来。如果靶子为三氧化二铋，则用含有少量碘的高氯酸溶解靶子，溶解后加入磷酸盐使铋以磷酸铋的形式沉淀下来。或用四氯化碳从高氯酸溶液中将碘和碲萃取出来，最后，用碱溶液将碲从四氯化碳溶液中反萃出来。

碲的生物化学性质与碘有相似的地方，在人体中积累在甲状腺内，与甲状腺中的蛋白质结合在一起。还有一部分分布在人体的其他器官里。如当人体把胶体碲摄取进去时，碲将积累在肝脏中。

4.2 单质碲^[1-3]

碲最外层的电子组态与其它卤素相同为 $5s^2 5p^4$ 。因此，它可以获得一个电子成为负 1 价态。在卤素中，碲的电负性最小，所以在性质上和碘更相似，可以失去电子而形成正氧化态化合物。但是碲与碘不同，在 0 到 +5 氧化态之间的中间价态是不稳定的。下面是碲在 25°C 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸中的电极电势，并列出了其它卤素的对应值作比较(单位: V)。



实际上碲与碘不同，碘可由 I^- 变为 I_2 ，而 At^- 只能变为 At^0 。由于使用和测定碲时其浓度都很小 ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，

在这样的低浓度下，双原子形式的砷分子 At_2 是难以形成的。

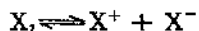
砷有较大的挥发性，把铋靶蒸发时，即得到元素砷单体。单体砷 (At^0) 也可以从正氧化态化合物中用还原的方法制得。所用还原剂有 Fe^{2+} , I^- , VO^{2+} 等。也可以用氧化剂将 At^- 氧化成 At^0 。常用氧化剂有 VO_2^+ , Fe^{3+} , I_2 等。

砷难溶于水，故可使其从溶液中挥发出来。它可溶于硝酸和硫酸中，溶解得到的酸性溶液能够用有机溶剂进行萃取。但当溶液呈碱性时，则不易为有机溶剂萃取，利用此性质可把它从有机相中反萃出来。砷能强烈地被金属表面吸附，在金和铂表面经 24h 仍不因挥发而受损失。玻璃表面对砷的吸附性很弱，以致在室温下，砷的活性因挥发所产生的损耗比由蜕变所产生的还大。一些金属对它有一定的选择性吸附，而铝、镍、铜和铋则吸附性很小。砷对银有强的亲合势，因此，有砷存在时，如以锌还原银离子而产生金属银时，则所有的砷将与金属银化合。

单质砷是一个相当活泼的物质，在水溶液中有和其他卤素相似的作用



或



在低的浓度下，若砷的浓度逐渐减少时，平衡向右移动，它的活性也逐渐增加。在水中极微量的有机杂质也能与砷产生作用，以致使砷生成有机砷化合物而损耗，这正是在研究砷的性质时，发现它的分配系数、共沉淀程度和吸附性质发生变化的原因。与此相似，碘在很小浓度时，也有此不正常的性质，同样可能是生成有机碘化合物的结果。

4.3 砷的化合物^[1-3]

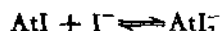
砷和其他卤素一样，可以生成负一价态的化合物。用锌在酸

介质中还原砷时,即得到负一价态的砷。此外 SO_2 , SnCl_2 , 亚砷酸、亚铁氰化钾等都可以把砷还原为负一价离子。但是 Fe^{3+} 不能把砷还原为负一价态。 At^- 能与 AgI , TlI , PbI_2 或 PdI_2 生成共沉淀,这些沉淀用丙酮冲洗也不会损失其放射强度,而且用其他有机溶剂萃取也不能使 At^- 萃出。

At^- 与 I^- 相比较,它们通过半透膜的速度不同, I^- 的扩散系数比 At^- 大 1.42 倍。用纸上电泳法作试验, I^- 向阳极移动的速度要比 At^- 大 1.21 倍。

较弱的氧化剂 I_2 , Fe^{3+} 和 VO_2^+ 在 $\text{pH} < 5$ 时,或铁氰化钾在 $\text{pH} < 3$ 时即可使 At^- 氧化为 At^0 。

在水溶液中,砷与碘作用能生成 AtI 。 AtI 与 I^- 能发生加成作用,产生 AtI_2^- 形式的化合物



其平衡常数为 2000。由于 AtI 有极性,不易为非极性的苯或四氯化碳所萃取。在四氯化碳和水相中, AtI 和 AtBr 的分配系数分别为

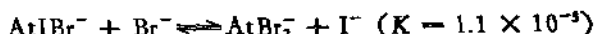
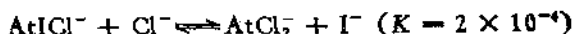
$$\frac{[\text{AtI}]_{\text{CCl}_4}}{[\text{AtI}]_{\text{H}_2\text{O}}} = 5.5$$

$$\frac{[\text{AtBr}]_{\text{CCl}_4}}{[\text{AtI}]_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.046$$

即 AtBr 在四氯化碳和水相中的分配系数比 AtI 小。因此,加入溴化物时,对砷的萃取有妨碍。同样,若在 $\text{At-I}_2\text{-I}$ 水溶液体系中,加入 Cl^- 或 Br^- 离子时,也会降低四氯化碳对砷的萃取作用。这是由于产生了下列平衡

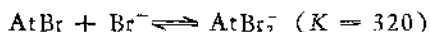
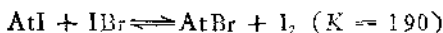


如果溶液中 I^- 的浓度很小,则以上平衡变为



在 AtI 的稀酸溶液中,加入 IBr , Br^- , I_2 等物质时也会降

低四氯化碳对碲的萃取作用，这是因为它们形成了极性更大的化合物之故



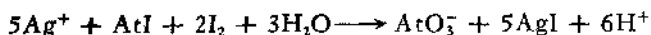
AtI 与 I^- 也可发生加成作用而生成 AtI_2^- 。如 AtI 与 CsI 和过量的 I_2 作用时，可生成 CsAtI_2 。因此， AtI 在溶液中能够由 CsI_3 共沉淀下来。如把此共沉淀物滤出，并在空气中加热时，碲首先被挥发出来，然后 I_2 也被蒸出， CsI 最后残留下来。

含碲的多卤化物已能分离出来。因碲的电负性较小，故碲都以中心离子形式析出。下表列出各种卤素的三卤离子在形成时的生成常数 K 的值。

表 18.107 三卤离子的生成常数 (21—25°C)

反 应	$K(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_3^-$	0.12
$\text{Br}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}_2\text{Cl}^-$	1.4
$\text{I}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{I}_2\text{Cl}^-$	3
$\text{AtI} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AtICl}^-$	9
$\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_3^-$	17
$\text{IBr} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{IBrCl}^-$	43
$\text{AtI} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AtIBr}^-$	120
$\text{ICl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ICl}_2^-$	170
$\text{AtBr} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AtBr}_2^-$	320
$\text{IBr} + \text{Br}^- \rightarrow \text{IBr}_2^-$	440
$\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$	800
$\text{AtI} + \text{I}^- \rightarrow \text{AtI}_2^-$	2000

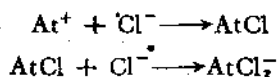
在碲的 $\text{I}_2\text{--I}^-$ 溶液中加入 AgNO_3 时，未发现 AtI 和 AgI 共沉淀出来，若加入 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ，则所有的碲都能沉淀出，这说明 AtI 在有 Ag^+ 存在下被 I_2 氧化成 AtO_3^- ，它与 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 发生共晶沉淀的结果



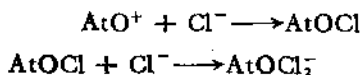
用强的氧化剂氧化碲，也生成 AtO_3^- 。它能与 AgIO_3 ， $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ，

$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 等产生共沉淀,而且与铋系氢氧化物也能产生共沉淀,用更强的氧化剂如 Ce^{4+} 或 HClO_4 氧化砷时,生成的化合物不能与碘酸盐发生共沉淀,而是被氧化为 AtO^+ 的形式。这个现象与采用 XeF_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KOC 去氧化砷时得到的结果是一样的。生成的产物在 pH 为 6 时,与 KIO_3 或 CsIO_3 可发生共沉淀反应。

在砷的化合物中, +1 和 +3 氧化态的砷尚未能确定。 AtI 化合物中砷和碘是共价状态结合的,并未能分出 At^+ 离子。在 Cl^- 大量存在时,用氯氧化砷得到的产物,既不能为有机溶剂萃取,也不能与卤化物或卤酸盐发生共沉淀。这种砷的中间氧化态虽然可用 VO_2^{+} 和 VO_2^{+} 混合物在光照下将 At^0 氧化而产生,或用 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 混合物氧化产生,但在光源移去后,反应即又回复向反方向进行。这些中间氧化态化合物,可能不是一种单一的氧化态。若在氧化过的砷溶液中,用电极电解沉积砷时,在负极上即有含 +1 价态的离子生成。使溶液通过树脂时,它们被阳离子交换树脂所置换。显示它们是相当于 At^+ 或 AtO^+ 形式的化合物。而且在氧化过的砷溶液中,砷能在含氧化膜的铂极上沉积。这种吸附在含有少量 Tl^+ , Hg_2^{2+} 或 BiO^+ 离子时就被破坏。 Cl^- 离子也能阻止砷被吸附,这是由于砷与 Cl^- 生成配位化合物或生成 +3 价态的 AtO^+ 的缘故^[1]。即



或



在 At^+ 被铂吸附后,不容易被浓硝酸或王水洗去,只有将铂阳极进行阳极极化处理时才可以除去。

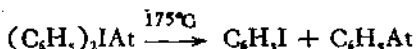
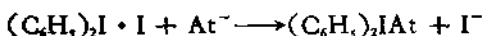
4.4 砷的有机化合物^[1,2,3]

进行砷的有机化合物的研究是十分困难的。 Schats 和 Aten

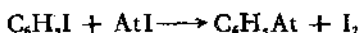
制备了一些含吡啶的砷盐, 如 $\text{At}(\text{py})_2\text{ClO}_4$, $\text{At}(\text{py})_2\text{NO}_3$. 而 Nefedov 等合成了含苯的砷化合物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AtCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AtCl}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AtO}_2$ 等. 此外砷苯的合成和烷基砷化合物的制备方法都已取得成功.

合成砷苯的方法有下面几种:

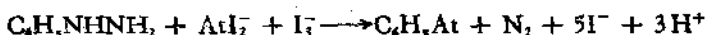
(1) 用 At^- 与 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I} \cdot \text{I}$ 混合在一起, 在 50% 乙醇中加热, 然后在 175°C 下分解



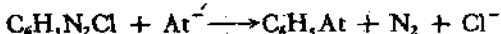
(2) 使 AtI 溶解于碘苯中, 经 γ 射线辐射使其发生反应



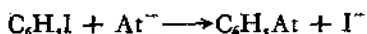
(3) 将 AtI 与苯肼在含 I_2 及 I^- 的水溶液中作用时, AtI 转变为 AtI_2 , 并发生如下反应



(4) 在水溶液中, 将 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ 与 At^- 作用



(5) 在 $130-200^\circ\text{C}$ 时, 用碘苯蒸气与吸附在硅藻土上的砷及 KI 作用



上述方法生成的砷苯, 可用气相色谱法检出, 由色谱性质可以估计出它的沸点约为 $212 \pm 2^\circ\text{C}$.

Samson 和 Aten 用相应的烷基碘化合物与 At^- 作用, 合成

表 18.108 烷基砷化合物的沸点

化 合 物	沸点($^\circ\text{C}$)
CH_3At	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{At}$	98 ± 2
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{At}$	123 ± 2
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{At}$	152 ± 3
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{At}$	176 ± 3
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{At}$	201 ± 2

了一系列烷基碲化合物,并用气相色谱法测定了它们的沸点,除 CH_3At 外,它们的沸点值列于表 18.108 中。

碲和乙酸的化合物也已制得。用 ICH_2COOH 的水溶液与 At^- 作用,生成 AtCH_2COOH 。它的 pK_a 值在温度为 0, 22 和 27°C 时分别为 3.78, 3.70 和 3.73。而相应的碘醋酸的 pK_a 值在 0 和 22°C 时为 3.14 和 3.12。在水和乙醚中, AtCH_2COOH 的分配比 $[\text{AtCH}_2\text{COOH}]_{\text{乙醚}}/[\text{AtCH}_2\text{COOH}]_{\text{水}}$ 在 0, 22 和 27°C 时分别等于 1.72, 1.41 和 1.23。总的来说,因为碲的性质极不稳定,所以对其化合物的研究还不多,今后还需进行更多的研究。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, Jr. (ed.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. II, No. 26, Pergamon, 1973 (1973).
- [2] V. Gutmann, *Inorganic Chemistry Series One*, Vol. 3, Butterworths, 181 (1972).
- [3] R. C. Brasted, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. III, D. Van Nostrand (1954).
- [4] R. Corson, K. R. Mackenzie, E. Segre, *Phys. Rev.*, **58**, 672 (1940).
- [5] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th. ed., CRC Press (1985).
- [6] E. K. Hyde, I. Perlman, G. T. Seaborg, *The Nuclear Properties of Heavy Elements*, Vol. II, 1081 (1964).
- [7] E. Kelly, E. Segre, *Phys. Rev.*, **75**, 999 (1949); W. John, *Phys. Rev.*, **103**, 704 (1956).
- [8] Ю. В. Норсеев, Чао Тао-Нань, В. А. Халкин, *Радио Химия*, **8**, 497(1966).

19. 铜 分 族

19.1 铜

1.1 历史

铜是人类知道得最早的金属之一，也是人类广泛使用的第一种金属。铜是如何被发现的以及什么时候被发现的，这在史前时代已经失传。估计在公元前三千年或更早些，人类已经开始使用铜，随后出现铜锡合金——青铜，由于青铜强度大，容易加工，成为铁器出现以前制造生产工具和武器的重要材料。广泛使用青铜工具推动了农业生产的发展，因而历史上把青铜占有重要地位的这一时期称为“青铜时代”，这大约包括了公元前 3000 年到公元前 1000 年左右的时期。

铜和它的合金青铜、黄铜等由于有光泽、抗腐蚀能力强和容易加工等性质，多少年来一直用于制造武器、货币、器皿以及用于雕刻和建筑。近代，特别是在发现了电以后，因为铜的优良导电与延展性能，使它广泛应用于电力、电器及机械工业。加入某些元素到铜中后，能显著改善铜的性能，目前已经制成了上千种的铜合金。

我国古代劳动人民很早就有了炼铜和铸造铜的知识。文献与考古实物研究表明，至少在四千多年前，中华民族的祖先就开始了炼铜，到三千多年前的殷代，炼铜技术达到了相当高的水平，铜器成为人们的重要生活资料。在铜合金方面，我们的祖先早就会制造铜镍合金（白铜）和铜锌合金（黄铜），并且至迟公元二世纪前就已发现铁与铜的置换作用。在医药方面，很早就用某些铜的天然化合物来治病。

1.2 存在、矿物与矿石

在自然界铜的分布十分广泛。组成地壳的全部元素中，就目前而言，铜的蕴藏量居第二十二位。而其丰度虽不能与氧、硅和铁等元素相比，仍不失为一个丰产元素。

铜是许多矿物的成分之一。海水与不少河水中都含有铜，据分析，海水中含铜约为 $0.003\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，而总量约为 5×10^{14} 。光谱分析也说明铜是太阳和其它星球气体层的组成元素之一。

在动植物的生命过程中，铜起着重要的作用。痕量铜是许多动植物正常生长必不可少的。铜在生物体中通常是作为氧化酶的辅基的组成部分(如抗坏血酸氧化酶，一元胺氧化酶，细胞色素氧化酶等)，含量约为 0.05—0.35%。在生物体的氧化还原过程中，这些酶发挥着重要作用。在这一过程中，铜在 Cu(I) 和 Cu(II) 之间循环变化，它与蛋白质分子中的配位原子(如 O, S 或 N 原子)结合得很牢固。硫化铜是植物生长过程中所需铜的主要来源之一。铜在生物固氮、光合作用以及叶绿素的制造过程中均起着重要作用。

铜在血红蛋白(hemoglobin)的合成中有两方面的作用：作为酶的一部分参与卟啉(porphyrin)的合成以及使人体各含铁的部分中释放出所需要的铁，因此含铜不足会导致哺乳动物贫血。人每天的食物中一般含铜 2—5mg，约高于正常需要量 2mg。成人内含铜约 100 至 500mg，其中肌肉约含 64mg，骨骼约含 23mg，肝脏约含 18mg，血液及脑中含量较少。植物生长所需要的铜较少，例如，用含铜 0.02ppm 的营养液浇灌番茄已属足够，若增至 2ppm 则产生明显毒害。硫酸铜是最先被用作杀菌剂的铜盐，由于对植物的叶子有害而使其用途受到限制。波尔多液克服了这一缺点，但长期使用仍会使细菌产生抗铜力。

到目前为止已经发现 160 多种铜矿石。铜的矿物有三类：一类是单质，另一类是含氧化合物，如氧化物，碳酸盐，硅酸盐等，第

表 19.1 主要的含铜矿物

矿 物	分子式和密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	注
黄铜矿 (Chalcopyrite) (黄铜色)	CuFeS_2 4.2—4.3	约占地球铜沉积的 50%
辉铜矿 (Chalcocite) (铅灰色)	Cu_2S 5.5—5.8	
铜蓝 (Covellite) (暗蓝色)	CuS 4.9—5.0	
斑铜矿 (Bornite) (红至棕)	Cu_5FeS_4 4.9—5.4	
硫砷铜矿 (Enargite) (暗灰至黑)	Cu_3AsS_4 4.43—4.45	
砷黝铜矿 (Tennantite) (灰至黑)	$\text{Cu}_{11}\text{As}_4\text{S}_{12}$ 4.7—5.0	玻利维亚矿石中的铜 有时被银置换达 30%
赤铜矿 (Cuprite) (暗红)	Cu_2O 6.0	
黑铜矿 (Tenorite) (黑或灰黑)	CuO 5.8—6.3	
孔雀石 (Malachite) (亮绿)	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 3.9—4.0	
蓝铜矿 (Azurite) (深蓝)	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 3.77	
水硫铜矿 (Antlerite) (绿)	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_4$ 3.39	
水胆矾 (Brochantite) (绿至深绿)	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ 3.9	
氯铜矿 (Atacamite) (绿)	$\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$ 3.75—3.77	
自然铜 (Native Copper) (红)	Cu 8.8—8.9	有时可重达数百吨

三类是含硫化合物。有冶炼价值的铜矿石的分布列于表 19.1 中。

我国是一个铜矿资源比较丰富的国家。根据地质勘探的资料，我国的铜矿资源主要分布在云南、江西、甘肃等省区，除硫化矿和氧化矿外，还有其他一些矿种，这些资源在解放前大都未经探明，

表 19.2 某些哺乳动物中的含铜蛋白质

蛋白质	来源	颜色	分子量	铜含量	
				% Cu	每分子中铜原子数
血浆铜蓝蛋白 (ceruloplasmin)	人血浆	深蓝	151 000	0.34	8
脑铜蛋白 I (cerebrocuprein I)	人脑	蓝绿	30 000— 40 000	0.29	2
红细胞铜蛋白 (erythrocuprein)	人的血 红细胞	浅蓝绿	33 600	0.38	2
细胞色素 C 氧化酶 (cytochrome C oxidase)	牛心	—	93 000	0.07	—
肝铜蛋白 (hepatocuprein)	公牛肝	接近 无色	—	0.34	—
血铜蛋白 (hemocuprein)	人的血红 细胞及血浆	蓝	35 000	0.34	2
酪氨酸酶 (tyrosinase)	小鼠黑瘤	—	—	0.22— 0.25	—

储量不清。解放后,随着社会主义建设事业的发展,发现了不少新矿点,原有资源也逐步探明,它们必将在我国的四化建设中发挥越来越大的作用。

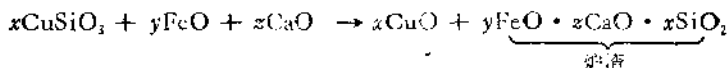
1.3 冶 炼

从矿石中提取金属铜,需要根据矿石种类的不同选择适当的冶炼方法。

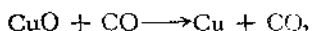
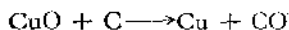
氧化物矿石可以直接用碳还原,硫化物矿石的冶炼则需采用较为复杂的方法。溶于稀硫酸的矿石可采用湿法冶炼,即先用稀硫酸浸取矿石,再电解浸取液使铜沉积。

碳还原法是将铜的氧化物、碳酸盐和硅酸盐等矿石与足量焦炭混合后装入高炉,同时装入一定量造渣物质如 CaO 和 FeO 等碱性物质,用足够大的速度把空气吹入高炉让焦炭燃烧,至温度升

至使铜和炉渣熔化，此时碳酸铜分解为氧化铜和 CO_2 ，硅酸铜矿石则与碱性物质反应生成氧化铜和硅酸盐炉渣

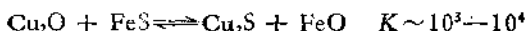
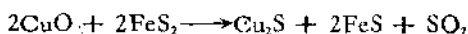


而焦炭或其部分燃烧产生的一氧化碳将氧化铜还原为金属铜



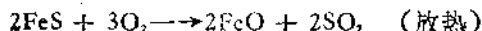
熔化的铜与炉渣聚集于高炉底部，并可由此分离出铜。此法生产的铜杂质含量比较高。

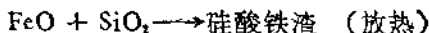
硫化铜矿石的冶炼过程是比较复杂的。铜比铁对硫有更强的亲合力，矿石中的硫化铁在硫化铜(I)分解前转化为 FeO 以炉渣形式除去； Cu_2S 则与 Cu_2O 反应产生金属铜与二氧化硫。冶炼过程需要较长时间。低品位矿石冶炼前应预先富集，即先粉碎矿石，在球磨机中磨成粉状后加到含浮选剂的水中进行搅拌，借助浮选剂的起泡作用与憎水作用把含铜微粒聚集在浮选池上部的泡沫中。将浮选得到的硫化铜与二氧化硅混合加热至 $325-800^\circ\text{C}$ ，除去水分、锑、砷和硫后，装入反射炉，用煤、煤气、石油或电力加热至约 $1400-1450^\circ\text{C}$ 熔融(品位很高的矿石可不必预先浮选富集)，熔融物分为两层，上层为硅酸铁炉渣，下层为冰铜(混有硫化铁和氧化物的硫化铜(I))



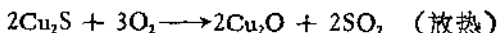
粗炼过程中，有大量铁进入渣内，虽然得到的产物含铜较高，但铜的损失率仍可达到矿石含铜量的 $5-15\%$ 。普通的反射炉每天可处理千吨左右的矿石。目前，经过改进的“闪速熔炼”(flash smelting)法是把细粉状矿石与空气或氧混合吹入炉内，矿石中的硫化物氧化时产生的热量足以使最后的产物冰铜和炉渣熔化。

液态冰铜与二氧化硅或硅铜矿石一起装入转炉并吹入加压空气时，温度升高至约 $1220-1350^\circ\text{C}$ ，氧化铁形成了炉渣





造渣后,硫化铜(I)中的硫燃烧为二氧化硫



转炉内熔融的铜一般铸成块状(称为“粗铜”)或电解精炼用的阳极,其纯度可达 98—99%。

粗铜经纯制后得到精铜,常用的精炼方法有火法精炼和电解精炼。火法精炼时,用氧气饱和熔融的金属铜,使杂质成渣除去,用若干绿树棒搅拌熔融物(当树汁蒸发时能剧烈搅动熔融物并产生还原木炭)可把循环氧化中产生的氧化铜还原为铜,其纯度可达 99.95—99.97%。

电解精炼(约占全部精铜产量的 85%)是把转炉熔炼产生的粗铜铸成阳极,悬挂在盛有稀硫酸和硫酸铜的电解槽中,并在阳极之间插入纯铜制成的阴极板——“起始板”(starting sheets),电解时含杂质的阳极慢慢溶解,同时纯铜便沉积在阴极上。电解进行两周后,起始板可由原重 5 千克增至 100 多千克。电解精炼过程中,阳极中的许多杂质沉积在电解槽底部,称为阳极泥,含有金、银和铂系金属,是提取贵金属的重要原料。

大部分氧化铜矿石可用湿法进行冶炼,即用稀硫酸处理矿石,使含铜矿物溶解而与脉石分离,然后电解浸出液得到金属铜,也可以用金属铁置换溶液中的铜使之沉积。因上述反应是在水溶液中进行的,故称为湿法冶炼,也称为电解冶金法(electrowinning),以区别于先经高温冶炼使铜还原为金属后再电解的电解精炼法(electrorefining)。

采用区域精炼法处理电解铜可得到高纯铜。

1.4 元 素

表 19.3 列出了铜的十一种同位素,其中 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 无放射性,天然丰度分别为 69.09% 和 30.91%。放射性同位素是在加速

表 19.3 铜的同位素

同位素	天然丰度 (%)	质量	核自旋 $\hbar/2\pi$	磁矩 (在核磁子中)	半衰期	蜕变方式	热中子俘获截面 (b)	可能合成的核反应
^{64}Cu					3.21s	β^+		
^{66}Cu			$\frac{3}{2}-$		82.0s	β^+		
^{67}Cu			2+	+1.219	23.2min	β^+ EC		$^{60}\text{Ni}(p,n)$
^{68}Cu			$\frac{3}{2}-$	+2.14	3.41h	β^+ EC		$^{61}\text{Ni}(p,n)$
^{69}Cu			1+	-0.380	9.74min	β^+ EC		$^{61}\text{Cu}(n,2n)$ $^{64}\text{Zn}(n,p)$
^{63}Cu	69.17	62.93959	$\frac{3}{2}-$	+2.223	稳定		4.47	
^{65}Cu			1+	-0.217	12.701h	β^+ β^- EC		$^{63}\text{Cu}(n,2n)$ $^{64}\text{Zn}(n,p)$
^{66}Cu	30.83	64.92779	$\frac{3}{2}-$	+2.3817	稳定		2.17	
^{67}Cu			1+	+0.282	5.10min	β^-		$^{67}\text{Cu}(n,p)$ $^{66}\text{Zn}(n,p)$
^{68}Cu			$\frac{3}{2}-$		61.9h	β^-		Bi 裂变
^{69}Cu			1+		31s	β^-		

器或原子反应堆中用高能粒子进行轰击产生的。

在铜的全部同位素中,仅有 ^{64}Cu 可用于示踪研究,其它的同位素半衰期不适合。 ^{64}Cu 的半衰期为12.9h,这一较短的半衰期也限制了它的医学代谢作用的研究。 ^{64}Cu 有较高的放射性活度(activity)($1\mu\text{g } ^{64}\text{Cu}$ 的活度与 1g Ra 的活度相等),大剂量服用时对病人产生危害,但在研究固态铜的蒸汽压时,这将有利于测定气相中的低浓度铜; ^{64}Cu 还用于测量铜轴承合金的损耗和铜的自行扩散等。非放射性的同位素 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 可用电磁法分离。

表 19.4 铜的物理性质

原子量	63.54
熔点(°C)(在真空中)	1083±0.1
熔融时体积变化	+4.2%
熔化热 (kJ·mol ⁻¹)	13.01 12.88
沸点(°C)	2595
蒸发热 (kJ·mol ⁻¹)	304.63
液态铜的蒸气压 (Pa)	
1.3×10 ⁻¹	1141—1142°C
1.3	1272—1273°C
1.3×10	1427—1432°C
1.3×10 ²	1622—1628°C
1.3×10 ³	1879°C
1.3×10 ⁴	2207°C
5.3×10 ⁴	2465°C
特鲁顿常数 (Trouton Constant)	25.39
固态铜的蒸气压 (987—1356K)	$\lg P(\text{Pa}) = \frac{-1.732 \times 10^4}{T} + 11.25$
升华热 (J·mol ⁻¹)	331.4±6.7
比热 (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	$C_p = 0.3895 + 9.100 \times 10^{-7}T$ ($T = 100-600^\circ\text{C}$)
熵(退火纯铜) (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	33.13±0.17 (298.15K)
密度(单晶) (g·cm ⁻³)	8.95(20°C)
(液态)	$9.351 - 0.996 \times 10^{-3}T$ ($T = 1523-1923\text{K}$)
电离势(eV), 第一	7.68
第二	20.34
第三	29.5
自扩散	$D = 0.468 \exp(-47,140/RT) \text{cm}^2/\text{s}$ ($T = 958-1335\text{K}$)
Cu ₂ 分子的离解能 (kJ·mol ⁻¹)	190.4±9.2
(在 Cu ₂ 中键长, 基态 221.9pm)	
晶体结构	面心立方, 立方体边 360.78pm 最近距离 接近 255.1pm
粘度 (Pa·s)	1100°C 4.5×10 ⁻³ 1150°C 4.2×10 ⁻³ 1200°C 3.9×10 ⁻³
表面张力, 在 1150°C (N·cm ⁻¹)	1.104×10 ⁻¹

膨胀系数(25—300℃)	17.7×10^{-6}
电阻率($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	1.673/20℃
温度系数 $\alpha = 4.3 \times 10^{-3}$	
$R_t = R[1 + \alpha(t_1 - t)]$	0—100℃范围
热导性(cgs 单位)	0.948/20℃
磁化率(cgs/g)	20°— 0.086×10^{-6} 300°— 0.085×10^{-6} 600°— 0.082×10^{-6} 900°— 0.079×10^{-6} 1080°— 0.077×10^{-6} 1090°— 0.054×10^{-6}

表 19.4 列出了铜的主要物理性质。

磨光的铜呈红色，其互补色为光线透过很薄的铜片或熔融状态铜时所产生的绿色。在常压和室温下，用电子衍射法研究清洁的金属铜表面，经过 45 分钟就得到氧化铜的衍射图案。温度较高时，最初的氧化作用是形成氧化铜(I)核，从边缘部分开始直至覆盖整个表面，当氧化铜(I)膜厚度超过 400nm 时，开始生成氧化铜(II)。超过 324℃ 时，长出氧化物晶须。氧化铜(I)在铜中的溶解度较大，以致在空气中测定的铜的熔点约下降了 20℃。

即使形成了氧化膜，含有硫化氢、二氧化硫或氯化氢的潮湿空气也能腐蚀铜，但铜不与 800℃ 以下的纯净水蒸气发生显著作用。

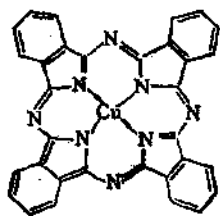
液态铜可进行高真空蒸馏，蒸气主要由气态原子所组成，光谱和质谱仅检测出少量 Cu_2 分子(含量约为 0.1%)。

液态铜银合金或铜金合金的蒸气除含 Cu_2 和 M_2 ($\text{M} = \text{Ag}$ 或 Au) 外，还含少量“混合”双原子分子 CuM 。这些分子的离解能 D_0° 分别为： Cu_2 , 190.4; Ag_2 , 153.6; Au_2 , 214.2; CuAg , 170.3; CuAu , 228.1; AgAu , $199.2 \pm 9.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。其中 Ag_2 的离解能最低，这与 d 轨道的有效键合有关。 Cu_2 具有单一的 σ 基态而且键长较短(221.9pm)，根据研究 CuH 的数据估计， $\text{Cu}-\text{Cu}$ 距离为 233pm。与碱金属双原子分子相比， Cu_2 分子的键长明显缩短而键能增加，说明成键时发生了杂化作用，可能为 d_{z^2} 杂化。对固态铜， Cu_2

分子的热稳定性较差, Cu_2 (气态) $\longrightarrow 2\text{Cu}$ (晶体) $\Delta H = -483.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

氨性醋酸铜(II)与胂混合后在水浴上加热至 90°C , 可制得光亮的铜镜。如果将表面十分清洁的玻璃制品放入此混合液中, 玻璃表面将沉积一薄层铜, 继之以电解则铜层加厚。在高真空中用强电流使细铜丝迅速蒸发, 或者从难熔金属如钨、钼制的细丝或网篮上电热蒸发铜, 均可得到纯铜薄层。还原很稀的铜盐溶液可以制备铜溶胶, 它们的颜色可由红色到蓝色乃至绿色。如果加连二硫酸钠到温热的稀硫酸铜溶液中, 则生成很不稳定的红色铜溶胶, 在室温下放置时立即凝聚。如果在浸于水中的两根铜丝之间产生电弧, 则生成胶体铜, X射线研究证实是氧化铜。

可以用各种铜化合物的颜色制造蓝釉和彩色玻璃。由各种含铜的酞菁衍生物制得了一系列亮度显著的颜料, 它们对光、热和各种化学试剂均显出较高的稳定性, 广泛使用于印刷、油墨、塑料等工业。



酞菁铜 (II)

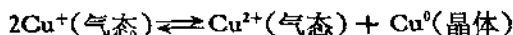
铜(II)盐与酞菁或邻苯二甲酸酐与脒的混合物一起加热至 $250-300^\circ\text{C}$, 可制得酞菁铜(II), 该化合物至少有 α 和 β 两种晶型, 它们的基本物理性质差异较大, 在放置时 α -型易转变为 β -型。把它与通常为—氯衍生物的单-4-取代酞菁铜(II)混合可使 α -型稳定。如果酞菁铜(II)的卤化反应已超过一卤阶段, 则产物的颜色由蓝到绿变化, 直到 16 个氢中的 14 个被取代为止。若最后再结合两个卤素原子(氯或溴), 颜色的深浅则不再变化。酞菁铜(II)很稳定, 超过 500°C 才开始分解。

1.5 铜的化学性质

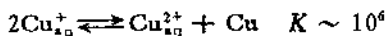
铜在周期系中是第 29 号元素, 电子构型: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$,

根据这一构型似乎可以认为铜的化学性质应与碱金属特别是钾的性质相似,但事实却不然,因为与充满了的 p 电子层相比,充满了的 $3d$ 电子层并不能屏蔽较外层的 s 电子使其不受核电荷的影响。因此,铜的 s 电子远比碱金属的 s 电子结合得牢固,因而有较高的电离势(约为钾的两倍),并且, Cu^+ 的离子半径较小, $r_{\text{Cu}^+} = 93\text{pm}$, $r_{\text{K}^+} = 133\text{pm}$, $r_{\text{Na}^+} = 95\text{pm}$, 但是,钾的第二和第三电离势则远比铜高,这说明 K^+ 的稀有气体电子构型的稳定性。铜与碱金属的唯一相似之处是它们的一价化合物是反磁性的和无色的,当然,当共存阴离子本身为顺磁性或有色者除外。

铜的三种氧化态 0, +1 和 +2 的相对稳定性受介质的影响很大,据计算,气相中的下列平衡有利于生成 Cu(I)



这是由于 $\Delta H = +872.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。但在晶体与溶液中,铜离子与介质的相互作用主要是静电作用, Cu(II) 离子之间的相互作用能常常大于两个铜(I)离子之间的作用能,以致其稳定性与在气态时相反,如在水溶液中, Cu(II) 和 Cu(I) 的水化热分别为 -2121.3 kJ 和 -581.6 kJ , Cu(II) 的这一水化热数值补偿了铜的较高的第二电离势,所以 Cu(II) 离子在水溶液中是比较稳定的。

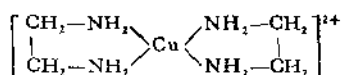


相反,在非络合性的溶剂如正丙醇、异丙醇、丙酮或硝基甲烷等非水溶剂中, Cu(II) 离子的溶剂化能远比水溶液中低,故亚铜态是比较稳定的。在对 Cu(I) 和 Cu(II) 亲合力不同的配位体存在时, K 值变化很大。三乙胺与 Cu(I) 的卤化物形成 1:1 配合物,在 -45°C 时,三乙胺与氯化铜(II)形成黄绿色配合物 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Et}_3\text{N}$, 加热至 0°C 时,分子内部因电子转移而变为 $\text{CuCl} \cdot \text{NEt}_3$ 。包括吡啶在内的其它胺类,同样能使亚铜稳定。金属铜可溶于铜氨配位离子的溶液中。

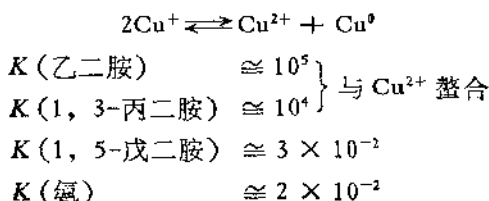


用双齿配体如乙二胺与 Cu(II) 和 Cu(I) 反应,产物的稳定性恰与上述相反, Cu(II) 形成 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2^{2+}$, 它的特殊稳定

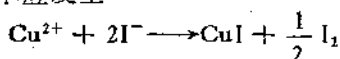
性是由“螯合效应”产生的



分子中的五元环增加了配合物的稳定性，使之比单齿配体的配合物要稳定。Cu(I) 与乙二胺不生成稳定螯合物。可能是因为 Cu⁺ 的离子半径较大，且为形成四面体型配位，需要 109.5° 的键角代替 90°，因此，Cu(I) 的乙二胺配合物的稳定性比 Cu(II) 的要小。由于长链二胺类与铜(II)不发生螯合，所以它们与一般的胺相似，使铜(I)趋于稳定，例如



Cu—X (X = 卤素离子)键的共价特征增加时，Cu(I) 态变得较为稳定，当配体是可极化的或能接受铜的 d 轨道电子时，如在卤化铜(I)水溶液中，铜(I)的稳定性由氟到碘依次增加。如果碘化铜(I)是一种完全离子性的物质，则由 Cu²⁺/Cu⁺ 和 $\frac{1}{2}\text{I}_2/\text{I}^-$ 的氧化电位，下述反应不应发生



然而，此反应实际上进行很完全，这是因为 CuI 的溶解度很小 (0.42mg·L⁻¹)，有利于平衡向右移动。不可极化的高氯酸根离子不生成简单的铜(I)盐，但利用胺或脒与铜(I)形成配合物，即可得到高氯酸铜(I)的吡啶或脒配合物，组成为 Cu(py)₂ClO₄ 和 Cu(CH₃CN)₄ClO₄。

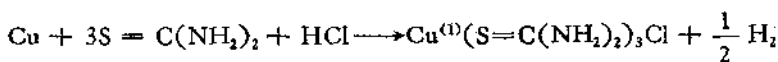
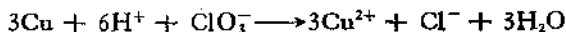
在生物化学过程中，蛋白质分子把 Cu(I) 结合在适当位置而使之稳定。

金属铜易溶于硝酸等氧化性酸，若无氧化剂或适宜配位试剂存在，则不溶于非氧化性酸。如

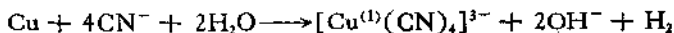
表 19.5 与铜有关的一些氧化电位

(V, 水溶液)

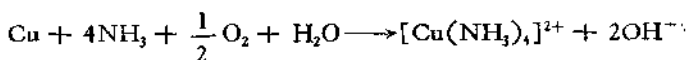
$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.337
$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	-0.521
$\text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	-0.153
$\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^{3+} + \text{e}^-$	> -1.8
$\text{Cu}^{II}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Cu}^{III}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	> -0.8
$\text{Cu} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{e}^-$	+0.358
$\text{Cu}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{e}^-$	+0.08
$\text{Cu} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{CuCl} + \text{e}^-$	-0.137
$\text{CuCl} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{CuCl}_2 + \text{e}^-$	-0.538
$\text{Cu} + \text{Br}^- \longrightarrow \text{CuBr} + \text{e}^-$	-0.033
$\text{CuBr} + \text{Br}^- \longrightarrow \text{CuBr}_2 + \text{e}^-$	-0.640
$\text{Cu} + \text{I}^- \longrightarrow \text{CuI} + \text{e}^-$	+0.185
$\text{CuI} + \text{I}^- \longrightarrow \text{CuI}_2 + \text{e}^-$	-0.86
$\text{Cu} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^-$	+0.12
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{e}^-$	+0.01
$\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{e}^-$	+0.93
$\text{Cu}_2\text{S} \longrightarrow \text{CuS} + \text{e}^-$	+0.54
$\text{Cu} + 2\text{CN}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2 + \text{e}^-$	约+0.43
$\text{Cu}(\text{CN})_2 \longrightarrow \text{Cu}(\text{CN})_3 + \text{e}^-$	约-1.12



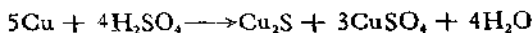
如果生成的配合物稳定常数很大,铜甚至可溶于该络合剂的水溶液并产生氢气,如



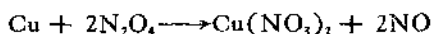
有时,氧可促进金属铜的溶解



铜与浓硫酸的反应比较复杂,在高于 270℃ 时,生成硫酸铜与二氧化硫,温度较低时则有 Cu_2S 生成



卤素、卤素互化物、硒和硫均易侵蚀铜；硫化橡胶可使铜变黑。室温下铜与四氧化二氮不发生反应，但在硝基甲烷、乙腈、乙醚或乙酸乙酯存在时，则生成硝酸铜(II)



溶剂的作用可能是增加四氧化二氮的电离，促进了铜的溶解。单独存在的四氧化二氮或冰醋酸并不与铜反应，但其混合物则可溶解铜并生成硝酸铜，如果其中的乙酸量大于 40mol%，则生成乙酸铜。

表 19.5 列出了铜的一些电极反应及其氧化势。

1.6 合 金

铜能与多种元素混合生成一千多种合金。这些元素可以改善铜的性质，使之易于进行冷、热加工，并增加其抗疲劳和抗磨损强度。主要的铜合金有：

黄铜——铜锌合金，含锌 5—40%，容易加工，抗张强度、硬度和抗磨损能力均为中等，而抗侵蚀能力和导电性低于纯铜。

铅黄铜——黄铜中加入 0.5—3% 的铅后，改善了机械加工性能。由于铅不溶于合金而倾向于聚集为小颗粒，使切削时产生的金属屑呈小片状而不是螺旋状，因而易于脱离切削工具。

锡黄铜——含锡可达 1%，含锌 30—40%。锡可使黄铜具有较强的抗侵蚀能力，常用于制造船舶的冷却管、推进器和舵等。

镍银——一种银白色的黄铜，含铜、锌和镍（55—65% Cu，10—18% Ni，17—27% Zn），用作镀银基体制造服饰和餐具。此合金可以压延、锻造、抽线、铸造和熔接，具有较强的抗磨损与抗侵蚀能力。

磷青铜——于铜锡合金中（含 Sn 1.25, 5, 8, 或 10%）加入磷至含量达 0.35%，此合金弹性大，耐疲劳，抗腐蚀能力强，用于制造弹簧和膜片。

硅青铜——含硅 1.5—3%，铜 95—96%，以及少量 Pb, Sn,

Zn, Mn, Fe, Ni 等金属, 强度与软钢相似, 抗侵蚀能力较强, 用于制造螺栓和螺母、化工厂装腐蚀性溶液的设备以及锅、石油贮槽和海底电缆等。

铝青铜与黄铜类——这类合金含铝达 5—12%, 有时还含 锌与硅, 是一种抗侵蚀性合金, 强度、耐磨性和硬度均较优。多用于制造食品精制工艺中输送热盐水等腐蚀性液体的设备。

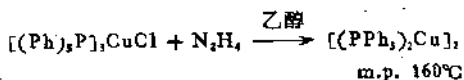
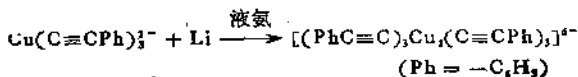
铍铜合金——含铍约 2%, 有较优的抗侵蚀能力和抗张强度, 并有一定的抗疲劳与抗磨蚀能力, 广泛用于需要高强度金属的部门, 也用于制造不产生火花的工具。

磁性合金——铜是反磁性物质, 室温时质量磁化率为 $-0.080 \times 10^{-6} \text{ c.g.s.g}^{-1}$ 。少数铜合金虽不含磁性金属, 但仍具有强铁磁性。典型含铜磁性合金如 Cu-Mn-Al 系, 或者以 Sn, As, Sb, Bi, B 之一代替其中的铝。

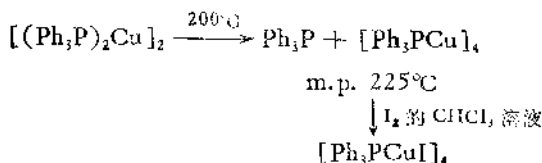
1.7 铜(0)化合物与含铜-金属键化合物

铜(0)化合物迄今知道得很少, 它们的简单单体一般是顺磁性的, 铜原子的 4s 轨道上有一不成对电子。仅有的一种化合物 $\text{K}_2\text{CuC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$ 是由钾在液氨中还原酞菁铜(II)制备的, 它形成氨合物 $\text{K}_2\text{CuC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8 \cdot 4\text{NH}_3$, 并容易被氧化而复原为酞菁铜(II), 其磁矩为 1.7B.M.

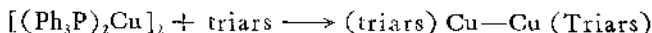
由还原其它的铜化合物所生成的铜(0)配合物, 在其经验式中的铜形式上是零价并经 Cu—Cu 键发生聚合



在真空中加热一反磁性配合物时, 失去一分子三苯基膦, 得到四聚三苯膦铜, 它可能是含一个铜原子的四面体簇

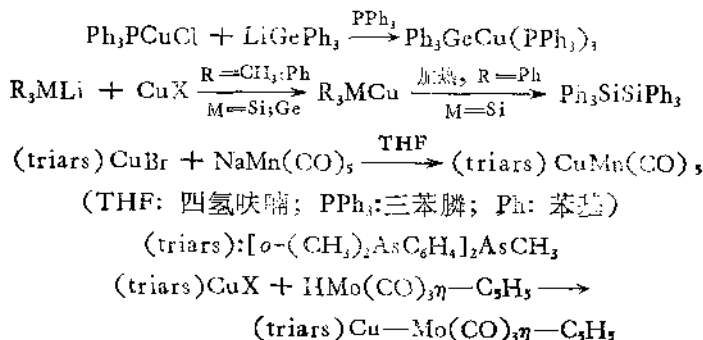


用三齿配位体双(邻二甲苯基)甲基膦 (triars) 能从 $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Cu}_2$ 中置换出三苯基膦而形成四配位化合物



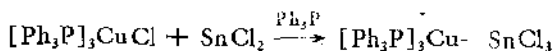
各种金属卤化物与上述膦配合物反应, 则得到含 $\text{Cu}-\text{H}_2$, $\text{Cu}-\text{Ag}$, $\text{Cu}-\text{Au}$ 和 $\text{Cu}-\text{Sn}$ 键化合物。

合成含铜—金属键配合物的方法是用碱金属盐或过渡金属氢化物处理卤化铜(I)或其配合物



其中铜锰配合物是反磁性的, 含四面体配位铜, 在空气中较稳定, 铜—锰距离为 $256 \pm 1 \text{ pm}$ 。

氯化(三苯膦)合铜(I)中的铜—氯键嵌入氯化亚锡后, 形成含铜—锡键的不稳定配合物沉淀



1.8 铜 (I) 化 合 物

在 Cu(I) 氧化态, $3d$ 电子层已全充满, 除了阴离子有色或由于电荷转移产生颜色外, Cu(I) 化合物一般都呈白色而且呈现反

磁性。

1.8.1 氢化铜(I)

氢化铜(I)可用次磷酸还原硫酸铜(II)制备,还原时沉淀出红棕色固体,主要成分是氢化铜(I),但氢的含量可能不同,铜与氢之比约在 1:0.65—0.97 之间,其它杂质主要是金属铜、氧化铜与水。氢化铜(I)与用类似方法制备的氟化铜(I)都具有闪锌矿(ZnS)结构,Cu—H 距离 173pm,最短的 Cu—Cu 距离为 289pm,而在金属铜中则为 256pm。加热氢化铜(I)时失去氢,温度高于 105℃ 则发生爆炸。在盐的水溶液、甲苯和甘油中,氢化铜(I)分解析出氢是一级反应,并被氢氧离子强烈催化,甚至在 NaOD-D₂O 中,也仍然产生 H₂。

在乙醚-吡啶中用氢化铝锂处理碘化铜(I)的吡啶溶液,制得无水氢化铜(I),若再加乙醚于此血红色溶液中则沉淀出红棕色粉状氢化铜(I),其中含不同量的 C₆H₅N, LiI 和 CuI。CuH 可用作还原剂,如



在高于 450℃ 时,氢能通过无氧铜扩散,扩散速度正比于氢气压力的平方根;如果温度较低,原子态氢与固态铜不会形成化合物,若高于 1400℃,氢与铜蒸气能形成 CuH 分子。

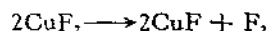
1.8.2 卤化铜(I)

至今未制得纯粹的氟化铜(I)。除氟化铜(I)呈红色外,其余三种卤化铜(I)均为无色反磁性化合物。它们几乎不溶于水。在常温下,氯化铜(I)、溴化铜(I)和碘化铜(I)的晶体均为闪锌矿结构,与铜原子配位的四个卤素原子构成四面体。上述三种卤化铜(I)分别加热至 407, 385 和 369℃,则转变为纤锌矿结构,若分别加热 CuBr 和 CuI 至 470℃ 和 407℃,则两者进一步转变为立方型结构。即使在高温下,三种卤化铜的蒸气中都含有相当数量的环状三聚体 Cu₃X₃,也发现有四聚氯化铜(I)存在。早期的研究认

为不存在二聚体。如果将两种不同的卤化铜放在一起蒸发, 则有混合多聚体离子产生, 如 $\text{Cu}_4\text{Br}_3\text{Cl}^+$ 以及 $\text{Cu}_3\text{Br}_2\text{Cl}^+$ 。

(1) 氟化铜(I)

三氟化溴与氯化铜(I) 反应时可能生成氟化铜(I) 与氟化铜(II)的混合物。熔融状氟化铜(II) 在900—1200℃ 时能慢慢放出氟, 熔体及其蒸气中均含有氟化铜(I) 分子



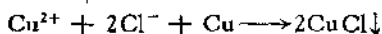
根据晶格能估计, 氟化铜(I)为氯化钠型结构, Cu^+ 的半径为96pm。下列歧化反应热为418.4J



氟化铜(I)的生成热为 $46.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

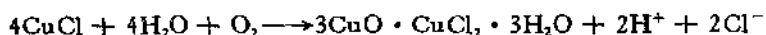
(2) 氯化铜(I)

在实验室中制备氯化铜(I) 的简单方法是用铜粉还原氯化铜(II) 的稀盐酸溶液

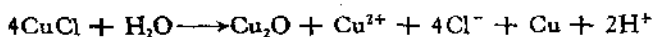


其它还原剂如二氧化硫、氯化锡(II)、硫酸肼、次磷酸钠溶液、铝粉、锌粉、银粉以及许多有机化合物如丙酮和糖等均可还原氯化铜(II)水溶液为氯化铜(I)。高纯氯化铜(I)可用区域熔炼法制备。乙酰氯与醋酸铜(II)反应得到氯合铜(I)酸盐, 亦可用以制备高纯氯化铜(I)^[2]。此外, Topol 还报道了制备高纯氯化铜(I) 的其它方法^[3]。

在空气中用水洗涤氯化铜(I)至不含酸时, 可部分氧化为氧化铜(I)和氯化铜(II), 部分水解为氢氧化铜



氯化铜(I)在水中煮沸时也会分解为氧化铜(I)、铜和氯化铜(II)



氯化铜(I)很难溶于水, 但易溶于盐酸, 由于形成配离子, 溶解度随盐酸浓度增加而增大。用水稀释氯化铜(I) 的浓盐酸溶液则又析出氯化铜(I) 沉淀。已经制备出 $\text{NH}_4(\text{CuCl}_2)$ 和 $\text{K}(\text{CuCl}_2)$

等盐。氯化铜(I)亦溶于氯化钾与氯化钠等氯化物的浓溶液,也溶于硫代硫酸钠和硫代硫酸铵溶液,并可由此溶液中析出组成相当于 $4(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CuCl}$ 的复盐。

氯化铜(I)溶于氨水成无色溶液,由于Cu(I)易氧化为铜(II),溶液在空气中迅速变蓝,它也能溶于液氨并形成一系列氨合铜(I)氯化物,如 $2\text{CuCl} \cdot \text{NH}_3$, $2\text{CuCl} \cdot 3\text{NH}_3$ 和 $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_3$ 。

氯化铜(I)的盐酸溶液能吸收 CO , PH_3 , C_2H_2 和 O_2 , 氯化铜(I)过量时,吸收是定量的。吸收 PH_3 得到 $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$ 沉淀,与 C_2H_2 反应则生成爆炸性的棕色沉淀乙炔铜(I) Cu_2C_2 。吸收氧则生成 Cu_2OCl_2 。

干燥的氯化铜(I)与硫化氢之间的局部反应是S置换了晶体中的Cl,产物组成为 Cu_9S_8 , 氯化铜(I)与硒化氢的局部反应产物组成为 Cu_6Se_5 。

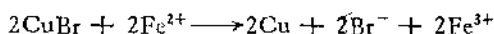
2,2'-联吡啶, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 KCl 在含 CuCl 和 KCl 的酸性水-乙醇溶液中反应得到混合价化合物 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bipy})_2][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2]_2$, 此黑色晶体由可离析的直线型离子 CuCl_2^- , 三角双锥型的 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}$ 以及由 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2$ 和 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-$ 相互交错排列的无限链构成。在可离析的 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-$ 中, $\text{Cu}-\text{Cu} = 209.1\text{pm}$, 由直线型 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2$ 组成的链 $\text{Cu}-\text{Cu} = 214.0\text{pm}$, 而 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-$ 四面体中 $\text{Cu}-\text{Cu} = 239.3, 233.9, 238.4\text{pm}^{[18]}$ 。[2-(二苯膦)乙基]二乙胺与氯化铜(II)在 THF 或 EtOH 中反应得到 $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2\text{H}]\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2$ 或 $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2\text{H}]\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2$, 两者均为抗磁性的,与 Cu^{I} 一致,其红外光谱中 $\nu_{\text{Cu}-\text{Cl}}$ 出现在 408cm^{-1} 处。前者含不连续的阳离子与 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-$ 阴离子 ($\text{P}=\text{O}$ 基未参与配位), 直线型 $[\text{ClCuCl}]^-$ 离子中 $\text{Cu}-\text{Cl} = 209.0\text{pm}^{[19]}$ 。

(3) 溴化铜(I)

金属铜与溴蒸气反应,生成溴化铜(I)和溴化铜(II)的混合物,如果铜是粉末状的,则反应在室温即可发生。还原二价铜盐的水溶液也可制得溴化铜(I),方法与制备氯化铜(I)类似。

溴化铜(I)极难溶于水,而易溶于氢溴酸、盐酸和氨水。

在氢溴酸溶液中,硫酸铁(II)还原溴化铜(I)为金属铜

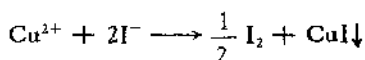


溴化铜(I)与气态氨反应生成几种不同的氨合铜(I)溴化物,即由 $\text{CuBr} \cdot \text{NH}_3$ 到 $\text{CuBr} \cdot 3\text{NH}_3$ 。

(4) 碘化铜(I)

在 300℃ 以上,碘化铜(I)晶体不再具有闪锌矿结构, Cu^+ 离子呈现出不规则分布,400℃ 以上则转变为六方晶系。

在碘蒸气中加热铜或铜与热浓氢碘酸反应均形成碘化铜(I); 碘化钾与氯化铜(I)的盐酸溶液反应也生成碘化铜(I)沉淀; 硫酸铜(II)与碘化钾反应形成碘化铜(I)沉淀和单质碘



此反应进行很完全,是滴定法测定铜的基础。

碘化铜(I)不溶于酸,因形成配合物而易溶于氨水、碘化钾溶液和氰化钾溶液,也溶于氯化铁(II)溶液而转变为氰化物并析出碘。加热碘化铜(I)至约 200℃,空气中的氧将取代碘而生成氧化铜(II)。碘化铜(I)与氨反应生成氨合铜(I)碘化物如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{I}]$ 。

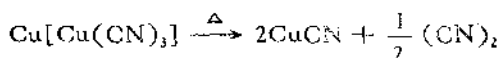
表 19.6 列出了几种卤化铜(I)的物理性质。

表 19.6 卤化铜(I)的物理性质

性 质	CuCl	CuBr	CuI
熔 点 (°C)	430	483	588
沸 点 (°C)	1359	1345	1293
颜 色	白	白	白
水中溶解度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 25°C	110	29	0.42
Cu(I) 半径: 在 Cu_2Cl_2 中 (在 Cu_2O 中约为 118pm)	117pm		
$-\Delta H_{298}$	135	104	67.8
$-\Delta S_{298}$	87.0	96.2	96.7
$-\Delta G_{300}$	117	101	79.5

1.8.3 氰化铜(I)

在加热条件下,把碱金属氰化物慢慢加到二价铜盐溶液中即形成白色颗粒状氰化铜(I)沉淀,如反应在室温进行,则得到絮状黄绿色沉淀,化学式可能为 $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2$ 和 $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ 。后者常温下相当稳定,加热则分解为白色氰化铜(I)



制备氰化铜(I)的最好方法是把亚硫酸氢钠、氰化钾与硫酸铜(II)的混合物加热至 60°C ,此法可以避免氰的生成,氰化铜(I)为无色反磁性晶体,在 473°C 熔融分解,它微溶于水 ($K_{sp} = 3.2 \times 10^{-29}$),与氨、碘代甲烷和许多有机碱形成稳定加合物。在过量氰离子存在下,因形成氰合铜(I)酸离子而使氰化铜(I)在水中溶解度大为增加。

1.8.4 氧化铜(I)

赤铜矿是一种天然氧化铜(I)。氧化铜(I)是反磁性化合物, 1230°C 熔化,熔化时与液态氧化铜(I)平衡的氧的蒸气压为 80Pa ,而冷至 $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$ 低共熔点 1080°C 时,氧的蒸气压为 53.6kPa 。在实验室中用葡萄糖等还原糖还原菲林溶液 [Cu(II) 的碱性酒石酸钾钠溶液,酒石酸钾钠使铜(II)保持在溶液中]来制备氧化铜(I);在空气中加热铜时也形成氧化铜(I);氧化铜(II)与金属铜一起加热,或用还原剂处理氧化铜(II)时,亦易形成氧化铜(I);氧化铜(II)与碳、硫在 $650-800^\circ\text{C}$ 的无氧气氛中加热也可生成氧化铜(I),其纯度可达 98.5% 。人工合成的氧化铜(I)可能为黄色、橙色、红色或暗褐色,视其制备方法而定。菲林溶液是检验糖类的灵敏试剂,一微克葡萄糖即可与之反应而生成红色溶液。

氧化铜(I)不溶于水,可部分溶于硫酸,稀硫酸溶解铜量的一半转变为硫酸铜(II),其余变为不溶解的单质铜。磷酸和极稀硝酸的作用与此相似。亚硫酸与氢碘酸等还原性酸溶解氧化铜(I)生

成相应的盐



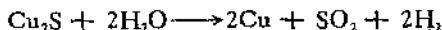
氧化铜(I)溶于氨水形成无色铜(I)氨配合物溶液,也能溶于熔融状铜,但铜固化时,绝大部分氧化铜(I)又析出。碱与氯化铜(I)反应形成黄色固体,可能是氧化铜(I)而不是氢氧化物,它的颜色与普通氧化铜(I)不同是由于颗粒大小不同所致。

1.8.5 硫化铜(I)

硫化铜(I)以辉铜矿的形式存在于自然界。硫化铜(I)是一种黑色晶体,具有斜方晶格与萤石晶格两种,不溶于水,25℃时 K_{sp} 的计算值为 10^{-48} ,熔点为1130℃。

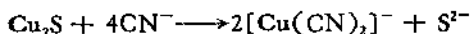
干燥的硫化氢在低于400℃时与铜反应得到硫化铜(I)与硫化铜(II)的混合物;高于400℃时则得到纯的硫化铜(I)。铜-硫体系的组成是比较复杂的,在不同条件下可得到 Cu_2S , $\text{Cu}_{11/8}\text{S}$, $\text{Cu}_{13/8}\text{S}$, CuS 和 CuS_2 等;实验室常用硫化氢或硫化铵与铜(I)溶液反应制备 Cu_2S 沉淀。

赤热 Cu_2S 与水蒸气反应生成铜、二氧化硫和氢



在氢气中加热硫化铜(I)至650℃能慢慢还原出铜,但不能为一氧化碳所还原。

氧化剂如硫酸铁(III)存在时,硫化铜(I)可溶于无机酸;铁(III)盐特别是铁(III)的硫酸盐和氯化物的中性溶液也可使之溶解;在空气中硫化铜(I)可部分溶于氨水生成氨配合物;硫化铜(I)也溶于氰化钾或氰化钠溶液,形成氰配合物



铜还可以生成其他的硫化物如 Cu_2S_6 , Cu_2S_7 , Cu_2S_8 等。碱金属的五硫化物与金属铜、氧化铜(II)等反应形成化合物 MCuS_5 ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), 它们是 $\text{M}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}}$ 的四硫化物而不是硫代铜酸盐,并均为呈深红色无水物,其溶解度随碱金属原子量的增加而减小。它们的性质稳定,只有在加热时浓盐酸、硝酸和硫酸才能

使其分解。

1.8.6 铜(I)的氮、磷、砷化合物

铜与氮在温度高达 900°C 时仍不能发生反应;在 280°C , 加热氮化铜(II)与氨可制得氮化铜(I) Cu_3N , 室温下它在空气中是稳定的, 真空中加热至 300°C 则分解为铜与氮。晶体中 $\text{Cu}-\text{N}$ 距离为 190pm , 每个氮为六个铜原子所围绕。元素到化合物的生成热为 $+74.5 \pm 13\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。氮化铜(I)溶于酸, 生成铜(II)、铵盐并沉淀出金属铜。在液氨中用氨基钾处理硝酸铜(II)也能生成 Cu_3N , 在真空加热得到绿色沉淀, 可能是氨基铜(I) CuNH_2 。

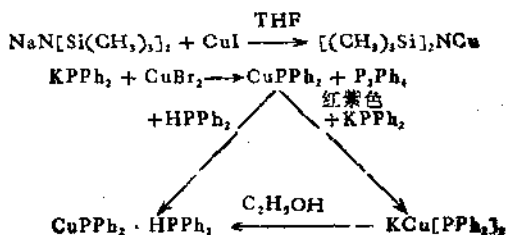
对于 $\text{Cu}-\text{P}$ 与 $\text{Cu}-\text{As}$ 体系的研究指出, 有 Cu_3P , CuP_2 和 Cu_3As 存在。铜与磷在 1000°C 反应可得 Cu_3P 。上述化合物是金属性的和反磁性的。 Cu_3P 与 Cu_3As 中, $\text{Cu}-\text{Cu}$ 距离为 256pm , 与金属铜一致。

(1) 叠氮化铜(I)

在叠氮化钠存在下, 亚硫酸氢钾还原硫酸铜(II)产生白色叠氮化铜(I)沉淀; 叠氮酸的水溶液与铜粉反应也得到同样的爆炸性产物。叠氮化铜(I)在 220°C 着火, 曝光时分解为单质, 它是由多聚物构成的锯齿链组成的。加氰氨基钠(sodium cyanamide)于氮化铜(I)的氯化钾溶液中得到极不稳定的氰氨基铜(I)沉淀(cuprous cyanamide)。

(2) 氨基铜(I)与磷化铜(I)

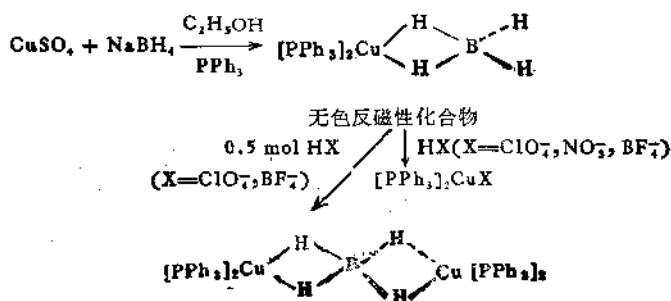
在液氨中, 用氨基钾与硝酸铜(II)反应生成氨基铜(I) CuNH_2 。用类似的方法可以制备氨基取代物和磷取代物



环己基代替苯基可发生类似反应。

1.8.7 铜与硼

现已制备出含硼达 4% 的铜合金。硼化物 CuB_{22} 也曾有人研究过。四氢硼酸锂与氯化铜(II)或氯化铜(I)反应,生成四氢硼酸铜(I) CuBH_4 , 它在 0°C 分解为 B , B_2H_6 , H_2 和 CuH 。铜与四氟硼酸银或四氟硼酸铜(II)反应得到四氟硼酸铜(I), 其甲苯溶液无色, 除去溶剂后则分解。用类似方法能制备 CuPF_6 , CuSO_3F , Cu_2AsF_6 , CuNbF_6 以及 CuTaF_6 。在乙腈中用铜粉与四氟硼酸铜(II)加热回流, 可析出白色固体配合物 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{BF}_4$ (熔点 $159-161^\circ\text{C}$), 它在溶液中极易电离。铜也形成十氢十硼酸盐 $\text{CuB}_{10}\text{H}_{10}$, 铜原子与硼笼是共价结合。每次少量地加四氢硼酸钠于硫酸铜(II)的酒精溶液中生成四氢硼酸双(三苯基膦)合铜。



曾经有人论述过与上述配合物类似的八氢三硼酸配合物 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]\text{B}_3\text{H}_8$, 并制备出含 $\text{B}_3\text{H}_{12}\text{S}^-$, B_3H_{14} , $\text{B}_{10}\text{H}_{13}^-$ 以及 $\text{B}_{11}\text{H}_{11}^-$ 离子的一系列铜配合物。

1.8.8 羧酸铜(I)

真空中加热分解羧酸铜(II)可得到相应的羧酸铜(I); 将氧化铜(I)溶于浓羧酸铵得到的配合物加热并加入羧酸, 即可沉淀出白色羧酸铜(I)。甲酸铜(I)可由溶解氧化铜(I)于过量甲酸并在乙醇中沉淀进行制备, 但应注意隔绝空气, 其无色晶体在干燥时是稳

定的,但易水解并立即析出氧化铜(I);在真空中甲酸铜(I)于100—105℃升华并分解为铜、二氧化碳和氢;用甲酸或硫酸水溶液处理则转变为铜(II)盐和金属铜。也能用乙酸-乙酐的混合物制取乙酸铜(I),还可用水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)还原乙酸铜(II)制备乙酸铜(I)^[2]。乙酸铜(I)为无色晶体,极易挥发,遇水立即水解为黄色氧化铜(I)沉淀。乙酸铜(I)由含Cu和O桥的双核二聚的 $\text{Cu}_2(\text{OAc})_2$ 单元的无限链构成,每个铜与三个氧结合,且第二铜原子排列在畸变平面上,Cu—Cu距离为255.6pm,比已经知道的任何羧酸铜(II)中的该距离要短。在非水溶剂中,用铜、水合肼等还原铜(II)化合物,或由铜(I)氧化物与羧酸在二甲苯或甲苯中反应可制备其他羧酸铜(I)。草酸与氧化铜(I)反应可制取草酸铜(I),加热时由棕色逐渐转变为浅蓝绿色。用铜或苯甲醛还原苯甲酸铜(II)得到苯甲酸铜(I)。

1.8.9 硝酸铜(I)

至今尚未制成纯粹的硝酸铜(I)。如果有能使 Cu^+ 离子稳定的配位试剂的存在,则可制取铜(I)的硝酸盐,如 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4 \cdot \text{NO}_3$, $\text{Cu}(\text{BDC})_2\text{NO}_3$, $\text{Cu}(\text{HDC})_2\text{NO}_3$, $\text{Cu}(\text{PDC})_2\text{NO}_3$, $\text{Cu}[\text{PPh}_3]_4 \cdot \text{NO}_3$, $\text{Cu}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4\text{NO}_3$ 以及 $\text{Cu}[\text{PPh}_3]_2\text{NO}_3$ 。

用类似方法还可使其它一些硝酸铜(I)配合物稳定,如用硫脲(tu)形成 $\text{Cu}(\text{tu})_3\text{NO}_3$ 。

1.8.10 硫的含氧酸的铜(I)衍生物

亚硫酸铜(I) $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,由二氧化硫还原乙酸水溶液中的乙酸铜(II)制备,它是白色反磁性固体,与水接触时立即水解为铜、硫酸铜(II)和氧化铜(II)。混合亚硫酸盐有 NH_4CuSO_3 和 $\text{NaCuSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等。含有铜的两种不同氧化态的盐如Chevreul盐 $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,与硫代酸盐配合物 NaCuS_2O_3 , $\text{Sr} \cdot [\text{CuS}_2\text{O}_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ba}[\text{CuS}_2\text{O}_3]_2$ 类似,可以把这种含不同氧化态铜的盐表示为 $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Cu}^{\text{I}}\text{SO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

硫酸铜(I) Cu_2SO_4 为灰色无水物, 如果溶液中没有能与 Cu(I) 形成稳定配合物的配体, 则难以离析出 Cu_2SO_4 。最早是用 Cu_2O 与硫酸甲酯或硫酸乙酯在 160°C 反应制备 Cu_2SO_4 , 副产物为甲醚或乙醚。浓硫酸与铜在 $180-220^\circ\text{C}$ 反应也生成硫酸铜(I)



此无色晶体在干燥空气中是稳定的, 遇水气则立即分解为硫酸铜(II)、铜和氧化铜(II)。硫酸铜(I)能定量还原羟氨为氨。

1.8.11 卤酸铜(I)和高卤酸铜(I)

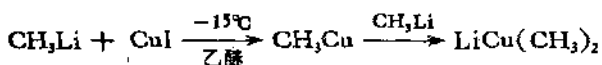
铜(I)只有在与适当的配体结合时, 才能制备出稳定的卤酸铜(I)与高卤酸铜(I)化合物。这些化合物中研究得最多的是高氯酸铜(I)。已经制得许多 CuL_4ClO_4 型配合物, 如 $\text{L} = \text{RCN}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, 对- $\text{C}_6\text{H}_4[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ 等, 同时, 还制得了 $\text{Cu}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4\text{BrO}_3$ 和 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{IO}_3$ 等化合物。

1.8.12 有机铜(I)化合物

在有机铜(I)化合物中, 铜(I)与碳形成 $\text{Cu}-\text{C}$ 键的化合物有烷基铜, 芳基铜, 炔基铜, 铜的烯配合物以及铜的羰基配合物等。其中烷基铜不稳定, 芳基铜比较稳定。铜及其盐类在有机化学中有广泛用途。

(1) 烷基铜(I)和芳基铜(I)

卤化铜(I)与甲基锂在低温反应可制得甲基铜(I)。



此外, 在 $-60-45^\circ\text{C}$ 的乙醇中用四甲基铅与一价或二价铜盐反应也可得到甲基铜。它在空气中干燥时即爆炸, 在沸腾的乙醚中则分解生成铜, 甲烷和乙烷。在 -18°C 的溶液中, 碘化铜(I)与乙基镁反应得到含乙基铜(I)的绿色溶液。乙基铜(I)极易分解^[4], 其它稳定性差的烷基铜(I)可使之与膦配位而变得稳定。

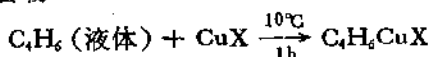
苯基铜(I)是白色粉末状化合物, 由溴化苯基镁与碘化铜(I)

反应制备。芳基铜(I)的 $\text{Cu}-\text{C}$ 键中,有 π 电子和 σ 电子参与,因而比较稳定,如苯基铜(I)在 80°C 以上才会分解^[6]。用类似的方法可以制备五氟代苯基铜(I),这是一种比较稳定的四聚体。

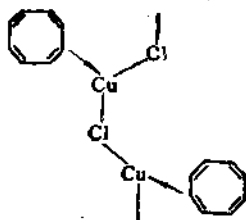
在三乙基膦存在下,氧化铜(I)与环戊二烯反应生成 $\text{C}_5\text{H}_5\cdot\text{CuPEt}_3$,这是一种熔点为 $127-128^\circ\text{C}$ 的无色结晶,易与稀酸反应生成环戊二烯。

(2) 铜(I)的烯烃化合物

在 $60-62\text{atm}$ 下,乙烯与固体氯化铜(I)反应形成 $\text{C}_2\text{H}_4\text{CuCl}$,在 0°C 时它的离解压为 2.14 大气压,在 25°C 则发生缓慢分解。其它单烯类的铜化合物可用类似方法制备。此外,也可在链烯溶液中,用三烷基膦还原氯化铜(II)制备。各种氯化铜(I)的烯配合物稳定性不同,可借此进行分离。丁二烯与氯化铜(I)或溴化铜(I)反应生成 $1:1$ 配合物

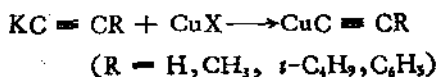


它在空气中迅速分解并释出丁二烯。降冰片二烯或多链烯 (polyalkene) 也能与铜形成晶状化合物,它们一般是多聚结构,如铜的环辛四烯配合物的结构是

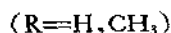
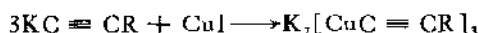
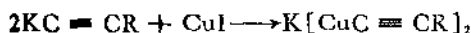


(3) 铜(I)的炔基化合物

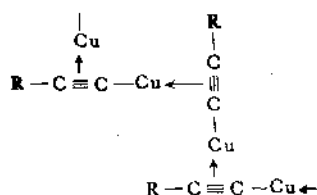
铜(I)的乙炔化物可用碱金属的乙炔化物与卤化铜(I)反应制备,如



如果 $KC \equiv CR$ 过量,则生成炔基铜盐



另外,用含有 $HC \equiv C-$ 基的炔化物与铜(I)氨溶液反应,可以得到黄色或红色沉淀,结构可能是



如将丙炔铜(I)溶解于三乙基膦的甲苯溶液,则得到 $(Et_3PCuC \equiv CMe)_n$ 。此外如将苯基乙炔铜(I) (phenylethynyl copper) 溶于三甲基膦的苯溶液中,可得到黄色沉淀 $[C_6H_5C \equiv CCuP(CH_3)_3]_n$, 熔点为 $116-117^\circ C$, 在苯或硝基苯中为近似二聚体,结晶出的 $C_6H_5C \equiv CCuPPh_3$ 则为四聚体。

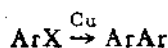
(4) 铜(I)的羰基配合物

氯化铜(I)的浓盐酸溶液吸收一氧化碳后形成 $(CuClCO)_2$ 结晶,是卤桥连接的二聚体;一价铜的氨水溶液定量吸收一氧化碳后酸化也得到羰基化合物。

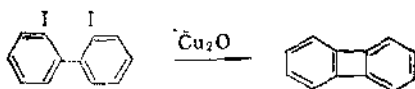
Cotton 等^[6]合成了 $\eta-C_5H_5Cu(CO)$, $[Cu\eta(CO)]Cl$ 和 $CuCl(CO)(Me_2N \equiv CH_2)^+$ 等不稳定羰基配合物。

(5) 铜与铜盐在有机化学中的作用

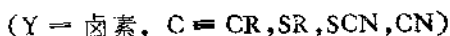
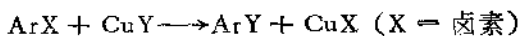
铜及其盐类广泛用于有机合成反应,最著名的是 Ullmann 偶联反应



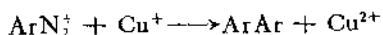
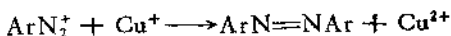
反应物中的 $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Ar}$ 为包括二茂铁在内的多种芳基和多氟芳基, 如



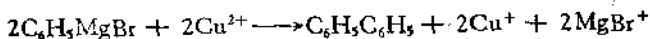
ArX 还能与 CuY 发生取代反应



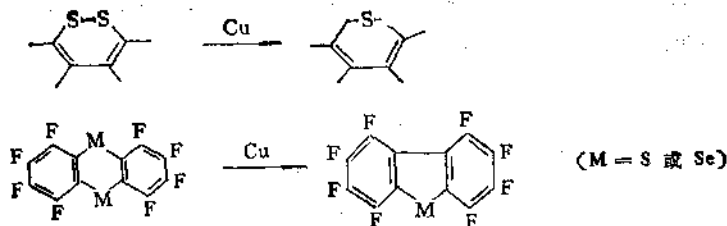
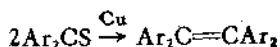
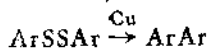
一价铜也用于重氮盐 (diazonium) 的还原偶联反应



若用二价铜氧化芳基格氏 (Grignard) 试剂则可得联苯



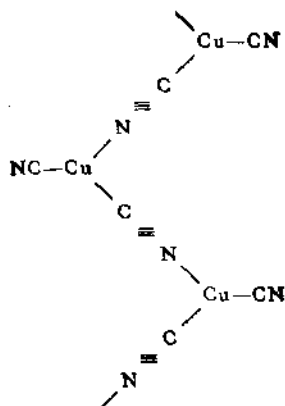
此外, 也经常使用金属铜除去有机硫化物或有机硒化物中的硫或硒



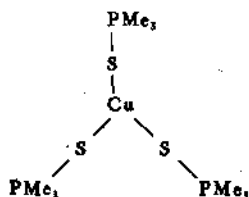
有机铜(I)化合物还能与其他一些试剂反应, 由此可以合成一些有用的化合物, 如



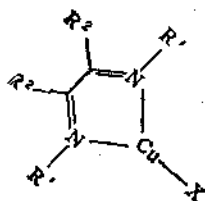
面排列的氰基氮原子相结合



此外,配位数为3的配合物还有 $[\text{Cu}(\text{SPMe}_3)_3]\text{ClO}_4$, $\text{Cu}[\text{P}(\text{cy})_3]_2\text{X}$ (cy = 环己基, $\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br), $\text{Cu}[\text{P}(\text{cy})_3]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br 或 I). 它们的结构为平面三角形,如 $[\text{Cu}(\text{SPMe}_3)_3]^+$ 的结构为



CuX 与 1,4-二氮杂丁二烯-[1,3]反应,也可得到配位数为3的配合物



$\text{R}'=\text{CMe}_3$; $\text{R}^2=\text{H}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 或 CN

$\text{R}'=\text{环己基}$; $\text{R}^2=\text{H}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ 或 SCN

$\text{R}'=\text{P}-\text{ZC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^2=\text{H}$; $\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br

(Z=H, OH, NMe₂ 或 Me)

R' = NMe₂; R² = Me; X = Cl

上述配合物均为深色单体。

如前所述,大多数铜(I)化合物,无论是不连续的离子、分子或晶体中的多聚结构,大都是四面体型的(见表 19.7),配位数为 5 的情况也出现在少数铜(I)化合物中,如乙基胺与二氯合铜(I)乙基胺反应生成组成为 C₂H₅NH₃CuCl₂ · nC₂H₅NH₂ (n = 1, 2 或 3)的配合物。Clifton^[7] 曾制得无色液体 C₂H₅NH₃CuCl₂ · 3C₂H₅NH₂, 其中铜的配位数为 5。

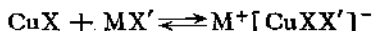
铜(I)能与含第 V, VI, VII 族元素的配体形成配合物,现概述于后。

(1) 铜(I)的卤素配合物

铜(I)能与卤素离子生成二卤合铜(I)酸盐、三卤合铜(I)酸盐和多核阴离子,也能生成若干四卤合铜酸盐。

A. 二卤合铜(I)酸盐

卤化铜(I)溶于碱金属卤化物或卤化铵溶液时即形成这类化合物

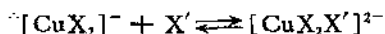


盐酸乙醇溶液使平衡右移,更有利于生成二卤合铜(I)酸盐。弱极性有机溶剂如二甲醚、磷酸三丁酯和环己酮等可萃取这类配合物。用红外光谱与 Raman 光谱分析前两种溶剂中的萃取物,表明阴离子为中心对称直线构型。

多种阳离子如 NH₄⁺、含氮有机碱阳离子、碱金属阳离子、铜(II) 配位阳离子等均能与前述各阴离子生成可离析的盐。在 {[N₆P₆(NMe₂)₁₂]Cu(II)Cl}[Cu(I)Cl₂]⁻ 中,阴离子为直线型。

B. 三卤合铜(I)酸盐

在多数情况下,卤素离子能与铜(I)进一步配位生成 [CuX₃]²⁻



M₂CuX₃ 为四面体结构。

C. 多核阴离子

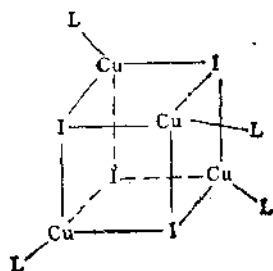
卤合铜(I)的多核阴离子一般是氯合铜(I)酸盐, 如 $M[Cu_2X_3]$ 和 $[Co(NH_3)_6]_4[Cu_3Cl_{16}]Cl$, 前一化合物是由 CuX_4 ($X =$ 氯离子) 四面体的双链组成, 后一化合物则含 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, Cl^- 和 $Cu_3Cl_{16}^{3-}$ 离子, 它们以 4:1:1 的比例组成, $Cu_3Cl_{16}^{3-}$ 离子由四个四面体构成, 每个四面体与中心 Cu^+ 离子共用一个氯原子, 形成四面体配位。

(2) 含第 V 族原子单齿配体的配合物

这类配体 (L) 与铜(I) 生成的配合物有 $CuXL$, $CuXL_2$ 和 $CuXL_4$ 等几种类型, 在这些配合物中, 铜(I) 的配位数一般为 4。

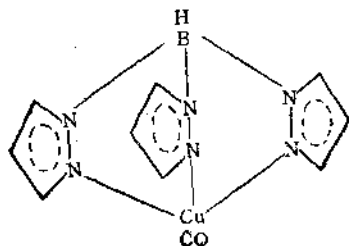
A. $CuXL$

经 X 射线结构分析研究, $CuIAsEt_3$ 是四聚结构 $[(CuIAsEt_3)_4]$, 在 Cu_4L_4 ($L = R_3P, R_3As$) 中含三重桥键碘原子, 它处在四面体的每一面上, 且 L 又与各顶点的铜原子配位



这一类型的其它配合物 (见表 19.8) 在溶液中也是四聚体, 其结构与 $[CuIAsEt_3]_4$ 相似。

氯化铜(I) 与氢化三吡唑基硼酸钾在一氧化碳存在下, 在 THF 或丙酮中反应形成 $CuCO[BH(PZ)_3]$ ($PZ =$ 吡唑基)

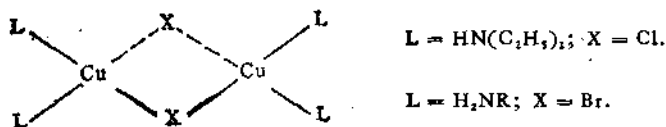


$\nu_{\text{CO}} = 2083\text{cm}^{-1}$, 加热时脱羰为 $\text{Cu}_2[\text{BH}(\text{PZ})_3]_2$, 然后分解为 Cu 和 $\text{Cu}[\text{HB}(\text{PZ})_3]_2$, 许多配体可以置换 CO 得到 $\text{Cu}[\text{HB}(\text{PZ})_3]$

• $\text{L} (\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMePh}_2, \text{P}(\text{OMe})_3, \frac{1}{2} \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3$ 或 $\text{Bu}^t(\text{NC}))^{[8]}$.

B. CuXL_2

这类卤配合物有两种类型: 配体为胺时的卤桥二聚体



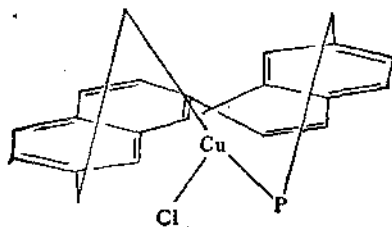
以及配体为膦时的离子型配合物, 如 $[\text{CuL}_4]\text{CuX}_2$ ($\text{L} = \text{MePPh}_2$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

很多铜 (I) 盐与氨反应生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, 甚至氧化铜 (I) 也能溶于无水氨或氨水, 并能从溶液中析出 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{ClO}_4$ 和 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{IO}_3$.

C. CuXL_3

叔膦或异氰化物会形成这类化学计量配合物。它们在溶液中是单体, 不导电, 据推测含四配位铜。属于这类配合物的有 $\text{CuX}[\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); $\text{CuI}[p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ ($\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{CF}_3$); $\text{CuCl}(\text{CNR})_3$ ($\text{R} = \text{芳基}$).

三配位的 $[\text{Cu}(\text{PP})\text{Cl}]$ 已经用混合 PP 的丙酮溶液与 $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应制备成功, 这里 PP 是 2,11-双(二苯膦乙基)苯并菲, 其中的铜原子与两个膦和一个氯配位^[9]



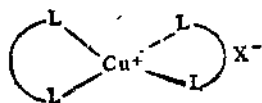
D. CuXL_4

这类化学计量铜(I)配合物中的铜(I)离子为四面体配位,即 CuL_4^+ , 配体包括吡啶、氰根、异氰酸根、膦和磷酸酯(alkylphosphate), 阴离子则包括卤素离子、卤酸根或四氟硼酸根。此外, 喹啉, 异喹啉, 哌啶, 正-丁胺, 异-丁胺, 苯胺, 对-甲氧基苯胺, 苄叉甲基胺等也能与铜(I)形成四配位配合物, 例如在氮气气氛中, 高氯酸铜(I)与吡啶反应可得到 $[\text{Cu}(\text{py})_4]\text{ClO}_4$ 固态配合物。

(3) 含第V族原子双齿配体的配合物

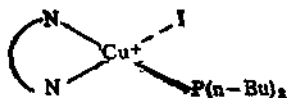
双齿配体与铜(I)形成的配合物主要为 $\text{CuX}(\text{L-L})_2$ 型。配合物的结构一般取决于配体类型, 如果由于孤对电子的反位空间位置使配体不能与铜(I)形成螯合物, 于是该配体在铜原子间起了桥联作用, 从而使配合物成为多聚物, 如戊二腈, 己二腈和丁二腈等与铜(I)生成通式为 $\text{CuNO}_2(\text{CNRCN})_2$ 的化合物就是这种类型。肼或乙二胺也不易与铜(I)发生螯合, 因此在配合物 $\text{CuCN} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ 中, 肼分子桥联多聚的 CuCN 链成为一种无限折皱层, 接着又构成“巢”状结构。而在 $\text{CuX}(\text{en})_2$ 配合物中, 每个乙二胺分子仅由两个 $-\text{NH}_2$ 中的一个与铜键合, 与 $(\text{CuNH}_3)_2^+$ 类似。

铜(I)与螯合配体生成的螯合物为离子型, 结构如下



- $\text{L-L} = 1,10\text{-邻二氮杂菲衍生物}$
 $= 2,2'\text{-联吡啶}$
 $= o\text{-二乙基膦代苯基二甲肼}$
 $= 1,2\text{-双(二甲基膦)代苯}$
 $= 8\text{-R 硫代喹啉}$
 $(\text{R} = \text{CH}_3; \text{C}_6\text{H}_5)$

铜(I)与一个螯合配体及两个非螯合配体形成如下的混合型配合物



$\text{N-N} = 2,2'\text{-联吡啶}$

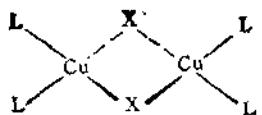
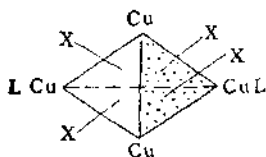
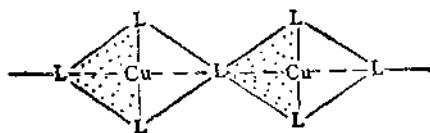
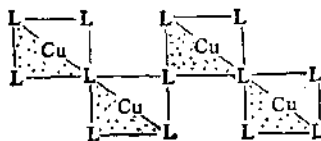
此外, 氯化铜(I)或溴化铜(I)还能与三(α -吡咯基)膦等几何构型适宜的三齿配体形成配合物。

(4) 含第 VI 族原子配体的配合物

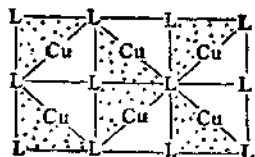
表 19.7 含四面体型配位铜(I)的典型化合物

[其中 Cu(I) 的半径为 135pm]

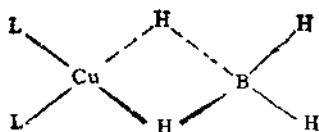
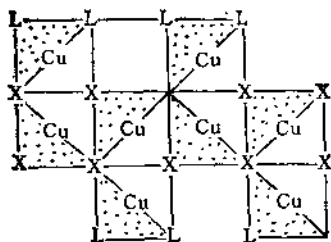
单齿配位体	
$\text{Cu}(\text{RCN})_2^+\text{X}^-$	$\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{NO}_3; \text{R} = \text{CH}_3$
$\text{Cu}(\text{py})_2^+\text{ClO}_4^-$	$\text{py} = \text{吡啶}$
$\text{Cu}(\text{RNC})_2^+\text{X}^-$	$\text{R} = \text{对-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4; \text{X} = \text{Cl}$
$\text{Cu}(\text{PR}_3)_2^+\text{X}^-$	$\text{R} = \text{芳基}; \text{X} = \text{Cl}$
	$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5; \text{X} = \text{ClO}_4, \text{BrO}_3, \text{NO}_3$
	$\text{PR}_3 = \text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2; \text{X} = \text{I}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{CuCl}_2, \text{CuBr}_2, \text{CuI}_2$
$\text{Cu}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2^+\text{X}^-$	$\text{X} = \text{ClO}_4$
$\text{Cu}[\text{phos}]_2^+\text{X}^-$	$\text{phos} = \text{P} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCH}_2 \quad \text{CCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
	$\text{X} = \text{ClO}_4; \text{NO}_3$
$\text{Cu} \left[\text{SC} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_2 \text{Cl}$	
$\text{Cu} \left[\text{SC} \begin{array}{c} \text{NHCH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHCH}_2 \end{array} \right]_2 \text{NO}_3$	
	$\text{CuCl}_2, \text{CuBr}_2, \text{CuI}_2$ (闪锌矿与纤锌矿结构的多聚物)
	如在 $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_4$ 中 $\text{L} = \text{CuICl}_2^-$ 在 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ 中 (点群 T_d)

即 $[L_2CuX]_2$ $L = RNH_2, R_1NH$ $X = Cl, Br, I$ 即 $[LCuX]_4$ $L = R_3As, R_3P;$ $X = I, Br$ $L = RNH_2; X = Cl, Br, I$ $L = R_1NH; X = Cl$ 如在 K_2CuCl_4 中一个 L 桥联: 即四面体 CuL_4 的两个角被共享, 链状聚合物 $(NH_4)_2CuCl_4$ $(NH_4)_2CuBr_4$ 如在 $(Cu)_nCuCl$ 中

两个配位体桥联, 两个不桥联, 多聚体.

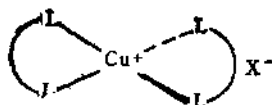
如在 $C_6Cu_4Cl_4$ $C_6H_7N_4Cu_2Br_4$ 中

四面体的三条边被共享, 双链多聚体

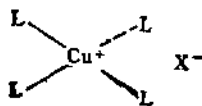
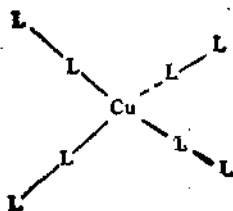

 $L = Ph_3P$

 $L = MeNC; X = I$
即 $[LCuX]_n$

有两种四面体存在：一种共享一个单一边；
另一种共享三个边，多聚体。

二齿配体



[1-二甲肼-2-甲基硫代苯],

 $CuX; X = Cl, Br, I, ClO_4$ $CuCl_2, CuBr_2, CuI_2$ [1,2-双(二甲肼)苯], CuX $X = ClO_4, Cl, Br, I$ [对-二乙肼苯基二乙肼], CuX ; $X = Cl, Br, I$ (1,5-环辛二烯 $CuCl$)₂(PDC)₂ $CuNO_3$ (HDC)₂ $CuNO_3$ (BDC)₂ $CuNO_3$

非螯合配体, 多聚物 多聚物的 CuX 键以二齿配 } 位体连于片中	$\text{MeN}_2\text{MeCu}_2\text{Cl}_2$ } $\text{N}_2\text{H}_4\text{CuCN}$ }

表 19.8 $[\text{CuXL}]_n$ 型的典型配合物

化 合 物	注 释
$[\text{CuXNH}_2\text{R}]_n$	$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R} = \text{长链烷基}$ $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, (\text{Et})$
$[\text{CuClNH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_n$	由于形成配合物,在二乙基胺中 CuCl 的分子量增加四倍
$[\text{CuBrN}(\text{CH}_3)_3]_n$	
$[\text{CuXN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_n$	稳定性: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$
$[\text{CuXC}_6\text{H}_5\text{N}]_n$	$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br};$ 太难溶以致无法获得可靠分子量
$[\text{CuX}(\text{腈})]_n$	腈 = $\text{PEt}_3; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$ 腈 = $\text{PR}_3; \text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_5\text{H}_{11};$ $\text{X} = \text{I}$ 腈 = $\text{PMePh}_2; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 腈 = 对- $\text{RC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2, \text{R} = \text{CF}_3, \text{NMe}_2, \text{H};$ $\text{X} = \text{I}$ 腈 = $\text{Me}_2\text{NPF}_2; \text{X} = \text{Cl},$ 腈是配位原子 腈 = $\text{AsEt}_3; \text{X} = \text{Br}, \text{I};$ 碘化物经 X 射线进行结构测定 腈 = $\text{AsR}_3, \text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ n 值与结构尚不清楚
$[\text{CuX}(\text{腈})]_n$	
$[\text{CuX}(\text{腈})]_n$	
$[\text{CuX}(\text{腈})]_n$	

在一般情况下,以氧为给予原子的配体与铜(I)不易形成稳定配合物,如用乙酞丙酮(acac)与碘化铜(I)反应得到的 $\text{Cu}(\text{acac}) \cdot 2.5\text{NH}_3$ 在真空中即分解为铜和 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 。

铜(I)对硫比对氧有更强的亲合力,如铜(I)能与硫代乙酰胺、硫脲和硫脲衍生物(tu)形成多种稳定配合物。在 $\text{CuX}(\text{tu})$, $\text{CuX}(\text{tu})_2$, $\text{CuX}(\text{tu})_3$ 和 $\text{Cu}(\text{tu})_4$ 这些化合物中铜只与硫原子键合。在 $\text{CuX}(\text{tu})_3$ 中,铜原子间形成硫桥而为多聚结构 $\text{Cu}_3(\text{tu})_6(\text{NO}_3)_4$ 。

结构更为复杂,它至少含五种不同类型的 Cu—S 键。

固态二乙基二硫代氨基甲酸铜(I) $\text{CuS}_2\text{CN}(\text{Et})_2$ 是一四聚体,铜原子在 $[\text{CuS}_2\text{CNEt}_2]_4$ 中为规则的四面体结构,较短的 Cu—Cu 距离表明存在明显的金属-金属之间的相互作用。

(5) 含两种不同氧化态铜的配合物

这类配合物的阴离子主要是二卤合铜(I)酸根,阳离子则为铜(II)配位阳离子,如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cu}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCH}_2\text{O}]_2^{2+}$ 和 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2^{2+}$ 等。在正常情况下,它们均呈深色。在 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CuX}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 中,铜(II)为平面正方形配位,而铜(I)与卤素则为四面体配位。这类配合物不限于上述卤合铜(I)酸盐,其余还有 Chevrel's 盐: $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Cu}^{\text{II}}\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{S}_2\text{O}_3)_4$ 和 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_4[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{L} = \text{NH}_3$ 或 乙二胺)。

1.9 铜(II)化合物

Cu(II)的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$,铜(II)离子的唯自旋磁矩应为 1.73B.M,但由于自旋轨道耦合,常观察到较高的数值。Cu(II)的离子键或弱共价键化合物的磁矩室温时一般在 1.9—2.2 B.M 之间;由于相邻铜原子间未成对电子的局部偶合,有的化合物具有较低的磁矩值(如羧酸铜)。铜(II)的配位数一般是 4 和 5,最常见的是 6。第九个 3d 电子使八面体发生畸变——即 Jahn-Teller 效应,因而很少形成正八面体。畸变作用使两个键伸长,导致产生四个短的和两个长的 Cu—X 距离(即 4 + 2 配位),或两个短的和四个长的 Cu—X 距离(即 2 + 4 配位),后一情况较为少见。铜原子的 sp^3 杂化也能形成四配位,但在所研究过的例子中都发现了畸变。

1.9.1 卤化铜(II)

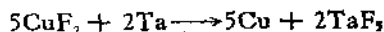
四种卤素的卤化铜(II)已制备成功,但碘化铜(II)迅速分解为

碘化铜(I)和碘,如用 2, 2'-联吡啶、氨、乙二胺或十二烷基胺与 Cu(II) 配位形成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{I}_2$ 和 $\text{Cu}(\text{DA})_2\text{I}_2$ 等,则可稳定碘化铜(II)而不致分解。

(1) 氟化铜(II)

制备方法有多种。用极少量氢氟酸水溶液溶解氧化铜(II),蒸发至近干后冷却时形成蓝色 $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体;若在氟气流中加热此晶体至 500°C 数小时,则形成白色无水氟化铜(II)。溶解氧化铜(II)或碳酸铜(II)于过量氢氟酸水溶液后于真空中蒸发,则得到大的浅蓝色单斜晶体 $\text{CuF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,此晶体在 400°C 的氟化氢气流中脱水。由三氟化氯在高温与铜反应,或于 400°C 通氟化氢于氧化铜(II)均可制备无水氟化铜(II)。铜、碘化铜(I)、氧化铜(I)和氧化铜(II)之一与氟共热,或铜在无水氟化氢中加热至 500°C 也可制备无水氟化铜(II)。

氟化铜(II)缓慢溶于水, 20°C 时 100 克水可溶解 4.7g。它是无色单斜或三斜晶体,熔点不明显,约为 950°C ,此时部分分解为氟化铜(I)和氟。第一 d 过渡周期金属的氟化物中,氟化铜(II)的 Cu—F 键是最弱的,因此它成为一种优良的高温氟化剂



(2) 氯化铜(II)

在空气中或氯化氢中加热二水合氯化铜(II)使之脱水,或用二氧亚砷处理二水合氯化铜(II),均可制得棕色无水氯化铜(II),熔点为 633°C 。干燥氯气与铜在 450°C 反应得到相同的产物。金属铜溶于王水后用盐酸蒸干几次得到二水合氯化铜(II),将其溶液浓缩时得蓝色二水合物晶体。氧化铜(II)或碳酸铜(II)溶于盐酸后蒸发也得到二水合氯化铜(II)晶体。此水合物加热至 100°C 以上则分解为黄色无水氯化铜(II);若用五氧化二磷脱水,虽在室温此二水合物亦能分解为无水物。

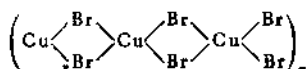
无水氯化铜(II)则极易溶于水形成蓝绿色溶液,在浓盐酸中溶液因形成 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 等配离子而呈黄绿色,在氨溶液中因形成

氨配合物而呈深蓝色，由氨溶液中可析出二氯化四氨合铜(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体。无水氯化铜(II)易溶于无水甲醇和乙醇，高级醇、丙酮、乙醚和其它一些有机溶剂则可在不同程度上溶解无水氯化铜(II)。氯化铜(II)加热至 1000°C 以上分解为氯化铜(I)，同时，加热时也能被氢、一氧化碳或碳化钙还原为金属铜。

(3) 溴化铜(II)

金属铜与溴水反应并于真空中干燥反应产物，得到黑玉色无水溴化铜(II)。在二氧化碳中通溴蒸气于热硫化铜(II)也能制得无水溴化铜(II)。它易溶于水、无机酸水溶液以及乙醇和丙酮等有机溶剂。

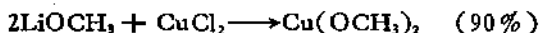
无水溴化铜(II)的晶体由如下链构成



溴化铜(II)溶于氢溴酸形成深紫色溶液，其化学式可能是 $\text{H}[\text{CuBr}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，它也容易形成氨合物。

(4) 碱式卤化铜(II)

$\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{I}$ 等碱式卤化铜已经分别制成。天然的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 广泛用于制造杀虫剂和杀菌剂。无水氯化铜(II)与甲醇锂反应可制备多聚醇盐 $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ 和氯化醇盐 $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$



它们的磁矩值较低，约为 $1.07-1.68 \text{ B.M.}$

(5) 卤合铜(II)酸盐

在水溶液和有机溶剂中，氟化铜(II)、氯化铜(II)和溴化铜(II)形成 Cu^{2+} 和 CuX^+ 等阳离子，而在过量卤化物溶液中，当 $\text{X} = \text{Cl}$ 和 Br 时，则形成 CuX_2 和通式为 $\text{CuX}_n^{(2-n)+}$ 的卤合铜(II)酸根阴离子，如 CuCl_2 , $[\text{CuCl}_3]^-$ 和 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 等离子。熔融状

态的碱金属氯化物中,主要含四面体型的四氯合铜(II)酸根阴离子。溴化铜(II)与氯化三甲胺混合时,溶液中似有 CuBrCl_3^- , $\text{CuBr}_2\text{Cl}_2^-$ 和 $\text{CuBr}_3\text{Cl}^{2-}$ 等混合卤合铜(II)酸盐形成,表 19.9 汇集了若干例子。有的研究工作认为不存在 $n=5$ 或 $n=6$ 的氯合铜(II)酸盐或溴合铜(II)酸盐,过去认为五配位铜(II)配合物 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]\text{CuCl}_3$ 实际上是 CuCl_4^{2-} 与 Cl^- 的混合物。但在某些固态配合物中,铜原子可能与周围的六个氯离子构成(4+2)畸变八面体。

固相卤合铜(II)酸盐的结构取决于组成它的卤素和阳离子的种类。 CsCuCl_3 (以及 CsCuBr_3) 是多聚体,可能是共享相对面的畸变 CuCl_2 八面体链;在 $\text{LiCuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KCuCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$, NH_4CuCl_3 和 KCuBr_3 中,则存在分立的平面型 $\text{Cu}_2\text{X}_4^{2-}$ 离子。在 $\text{Cu}_2\text{X}_4^{2-}$ 离子中,若 X 为 Br,则大体积的 Br^- 离子使 $\text{Cu}_2\text{X}_4^{2-}$ 成为畸变四面体;若 X 为 Cl,则可能为平面正方形配位,也可为畸变四面体。 K_2CuF_4 是(2+4)畸变八面体配位的例子。根据光谱研究,在畸变四面体型 CuCl_4^{2-} 和 CuBr_4^{2-} 离子中,能量最高的铜的 3d 轨道是 dxy,由于有未成对电子,此轨道将发生 d-d 跃迁,计算说明未成对电子虽然主要是在金属的 3d 轨道内,但有时也会出于 4p 轨道内和氯配体上。

对一定的配体而言,铜(II)配合物的颜色取决于配位作用的本质,由 $\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$ 离子构成的盐的二色性说明了这一点。沿 Cu—Cu 方向用偏振光观察时,含此离子的单晶为红色,若垂直于此方向观察,则 $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 KCuCl_3 为黄色[铜为(4+2)八面体型配位], $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$ 为绿色(铜为四方锥型配位)。 $(\text{MeNH}_2)_2 \cdot \text{CuCl}_4$ 和 $(\text{Me}_2\text{CHNH}_2)_2\text{CuCl}_4$ 的热色性质(低温为黄色,高温为淡绿色)可能是由于低温时为(4+2)配位,高温时则为(4+1)配位。

表 19.9 列出了若干典型的卤合铜酸盐。

表 19.10 列出了卤化铜(II)与某些卤合铜(II)酸盐的磁矩。

表 19.9 典型的卤合铜(II)酸盐

$\text{CuX}_n^{(n-2)-}$	$\text{X}=\text{F}$	$\text{X}=\text{Cl}$	$\text{X}=\text{Br}$
CuX_3^-	NH_4CuF_3 KCuF_3 RbCuF_3	$\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ KCuCl_3 CsCuCl_3 $(\text{NH}_4)\text{CuCl}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$	LiCuBr_3 KCuBr_3 CsCuBr_3
CuX_4^{2-} (畸变八面体)	K_2CuF_4 $(\text{NH}_4)_2\text{CuF}_4$	Li_2CuCl_4 $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]_2\text{CuCl}_4$ $\text{Pr}(\text{NH}_3)_4\text{CuCl}_4$	
CuX_4^{2-} (畸变四面体)		Li_2CuCl_4 Cs_2CuCl_4 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CuCl}_4$ $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$	Li_2CuBr_4 Cs_2CuBr_4 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CuBr}_4$

1.9.2 氰化铜(II)、氰酸铜(II)与硫氰酸铜(II)

氰离子与铜(II)盐反应生成氰化铜(II)沉淀,因不稳定迅速分解为淡绿色产物,组成可能为 $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$, 加热则形成白色氰化铜(I)。如果氰离子过量,则出现紫色氰合铜(II)酸根 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$, 因其在室温下易分解失氰,故存在时间很短



在 -70°C 甲醇或水-甲醇中,紫色四氰合铜(II)酸根是很稳定的。

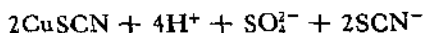
氨或乙二胺存在时,氰离子只能还原部分铜(II)为铜(I),生成 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$ 或 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$ 配合物。光谱研究认为,在固态和浓溶液中的氰合铜(I)酸根离子可能通过氮原子使铜离子发生桥联。

虽然无法制得简单氰化铜(II),但在二氮杂菲存在下可获得稳定配合物: $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{CN}]Y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($Y=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$, 或 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{CN})_2]^-$), 这些化合物的红外光谱与电子光谱证实其组成为含赤道氰基的三角双锥构型的铜。此外,还制得平面正方形的 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{CN})_2]^{110}$ 。

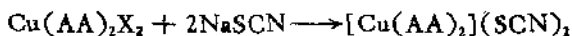
表 19.10 卤化铜(II)和几种卤合铜(II)酸盐的磁矩

化 合 物	磁 矩 (B. M.) (300K), 注 释
CuF ₂	1.4—1.5
CuF ₂ · 2H ₂ O	1.94
KCuF ₃	1.38
CuCl ₂	1.75
CuCl ₂ · 2H ₂ O	1.87
KCuCl ₃	1.77
CsCuCl ₃	1.95
Ca ₂ CuCl ₄	2.00
[(C ₂ H ₅) ₄ N] ₂ CuCl ₄	1.93—2.00
[(C ₂ H ₅) ₄ N] ₂ CuBr ₄	温度无明显影响。
[C ₂ H ₅ NOCuCl ₂] ₂	0.85
CuBr ₂	1.31
KCu ₂ Br ₃	在 Cu ₂ Br ₃ ²⁻ 二聚物中强自旋偶合, 以及二聚物间抗铁磁性的交互作用。
CsCuBr ₃	约为 0
[(C ₂ H ₅) ₄ N] ₂ Cu(NCO) ₄	与 KCuBr ₃ 不是类质同晶盐, 在 Cu ₂ Br ₃ ²⁻ 二聚物中电子完全偶合。
[(C ₂ H ₅) ₄ N] ₂ Cu(NCS) ₄	1.98
Cu[Hg(SCN) ₄]	1.83

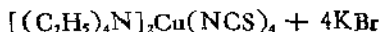
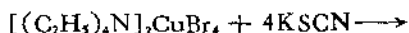
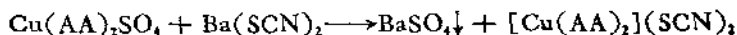
配合物 Cu(C₂H₅N)₆(NCO)₂ 经微热分解出吡啶, 可制得暗绿色氰酸铜(II); 隔绝空气时, 微酸性硫氰酸钾溶液与硫酸铜(II)溶液混合可沉淀出黑色硫氰酸铜(II), 放置则分解为白色硫氰酸铜(I), 如果通入 SO₂ 或加热溶液可加快还原反应



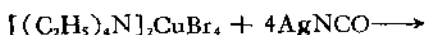
现在已制备出多种氰酸铜(II)、硫氰酸铜(II)和硒氰酸铜(II)的配合物, 最常用的方法是用相应的银盐、碱金属盐或钡盐与氯化铜(II)或硫酸铜(II)反应



(X = 卤离子; AA = 乙二胺及其衍生物)



(异硫氰酸盐配合物)



(异氰酸盐配合物)

四胺合铜(II)配合物与双(乙二胺)硫氰酸铜(II)配合物均为畸变八面体,其中四个氮原子处于赤道面上,轴向则是硫氰酸根的硫原子;在硫氰酸双吡啶合铜(II)中,铜原子为NCS基桥联,每个铜原子与硫氰酸根中的两个氮、两个硫以及联吡啶分子的氮原子相连,构成围绕铜的八面体。在 $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ 晶体中,硫氰酸根桥联汞和铜。

多齿配体三(2-吡啶基)胺(TPA)和三(2-氨基乙基)胺与硫氰酸铜(II)配位时,异硫氰酸根以N键合,硫氰酸根则以S键合,两种键合方式均与同一铜原子连接,因此,随着合成条件的不同,可析出 $\text{Cu}(\text{TPA})(\text{NCS})_2$ (棕色), $\text{Cu}(\text{TPA})(\text{NCS})(\text{SCN})$ (黄绿色)和 $\text{Cu}(\text{TPA})(\text{SCN})_2$ (深绿色)三种不同的配合物。

1.9.3 氢氧化铜(II)与氧化铜(II)

一般用下述方法制备氢氧化铜(II):加适量氨水于硫酸铜(II)溶液,使铜(II)离子保持在溶液中,继续加入与铜等化学计量的强碱使之沉淀为氢氧化铜(II),也可把上述溶液用硫酸干燥以除去氨,得到结晶状氢氧化铜(II),而性质则不太活泼。

制备各种铜(II)盐的较好方法是先加碱于硫酸铜(II)溶液生成氢氧化铜(II)凝胶,再使之与相应的酸进行反应,碱过量时,氢氧化铜(II)凝胶因脱水而变黑,而凝胶稳定的原因则是因为生成

了蓝色碱式硫酸铜(II)。缓慢加热无水氢氧化铜(II)则分解出氧化铜(II)。铜(II)离子水解的主要产物是由羟基桥联的多核离子 $\text{Cu}_n(\text{OH})_{n-2}^{2+}$, 而不是 CuOH^+ 。

氢氧化铜(II)在室温下溶解度很小(溶度积为 5×10^{-19}), 它有微弱的两性倾向, 可溶于极浓的氢氧化钠或氢氧化钾形成蓝色溶液, 加热更易溶解。许多有机化合物, 如酒石酸、水杨酸、甘油与淀粉等能加速使新制备的氢氧化铜(II)沉淀溶解于碱金属的氢氧化物中。氨水溶解氢氧化铜(II)形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子。氢氧化铜(II)的碱性溶液能溶解纤维素, 该性质早已用于人造丝的生产。硫酸铜(II)溶液与石灰的混合物称为波尔多液, 是一种杀菌剂, 其主要成分为 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$ 。

氢氧化铜(II)的结构为多个羟基连接的铜原子所构成的无限链, 链上的铜原子与另外的链上的两个氧原子上下相连构成畸变八面体。

黑铜矿属于天然氧化铜(II)。在空气或氧气中加热铜粉可制取氧化铜(II)。在同样条件下, 加热铜块则生成氧化铜(I)与氧化铜(II)的混合物。把铜加热至 $400-500^\circ\text{C}$ 后浸入酒精溶液中可除去铜表面氧化物, 此时混合氧化铜也还原为金属铜。氢和一氧化碳也能还原氧化铜(II)。氢氧化铜(II)、硝酸铜(II)和碱式碳酸铜(II)受热分解均产生氧化铜(II)。碱与铜(II)盐同时加于沸水中则一步生成氧化铜(II), 是实验室中制备氧化铜(II)的有效方法。氧化铜(II)很难溶于水(约 $3 \times 10^{-5} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 但因形成羟基配离子而微溶于碱。氧化铜(II)也易溶解于无机酸和多种有机酸, 但较难溶于氨水, 如果有铵盐如氯化铵、硫酸铵、硫化铵或碳酸铵等存在, 则较易溶解, 如无氨水存在, 也可溶于上述铵盐溶液。

强热氧化铜(II)则分解为氧化铜(I)。氧化铜(II)与氯、溴以及某些卤化物加热反应时的产物可能是碱式铜(II)盐, 而与氟、三氟化氯和三氟化溴反应则析出氧并转变为氟化铜(II)。

过氧化氢与碱性铜(II)盐溶液反应生成极不稳定的暗棕色沉淀, 可能是过氧化铜(II), 如有柠檬酸根离子存在则无过氧化物

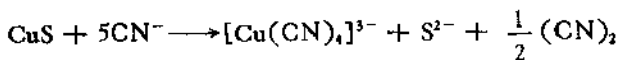
沉淀，此时溶液呈深棕色，从此溶液中慢慢放出氧并转变为原来的淡蓝色。氢氧化铜经强烈氧化产生铜(III)化合物，组成可能为 $\text{CuO} \cdot \text{OH}$ 。

1.9.4 硫化铜(II)

天然硫化铜(II)称为铜蓝，它具有特殊结构而不是简单硫化物。硫化铜(II)是一种比较稳定的晶体化合物，呈黑色，不溶于水， K_{sp} 为 10^{-36} 。铜与硫混合加热反应生成硫化铜(I)与硫化铜(II)。铜粉与溶解于二硫化碳中的硫在约 100°C 反应可制取纯硫化铜(II)。纯的硫化铜(II)在 1.66K 转变为超导体。实验室中常用硫化氢或硫化铵与铜(II)盐溶液反应制备硫化铜(II)。

在硫化铜(II)中，铜原子数的三分之一以三角形与三个硫原子配位($\text{Cu}-\text{S}, 219\text{pm}$)，其余铜原子则为四个硫围绕构成四面体($\text{Cu}-\text{S}, 232\text{pm}$)。硫原子数的三分之二实际上以 S_2 形式存在。因此可以把硫化铜(II)的组成表示为 $\text{Cu}_4\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{S}_2)_2\text{S}_2$ 。在空气中加热硫化铜(II)至红热时，至少一部分转变为氧化物。从 312°C 开始，氢可脱去硫化铜(II)中的硫，约在 650°C 则转变为金属，实际上完全脱去硫是困难的。在一氧化碳中加热硫化铜(II)或在无氧气氛中强热，均易还原为硫化铜(I)。

在氧化剂如硫酸铁(III)或溶解氧存在时，硫化铜(II)可溶于无机酸、铁(III)盐以及硫酸盐与氯化物的中性溶液。因其溶度积太小，硫化铜(II)不溶于氨水，但易溶于碱金属氰化物溶液而生成四氰合铜(I)配离子



组成为 Cu_2S_3 , CuS_3 和 Cu_2S_5 等多硫化铜(II)是可能存在的。

铜、碳酸钾与硫混合熔融生成络盐 $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{S}_6$ 和 KCu_4S_7 ，后一化合物是有优良导电性能的晶体，它由双层 CuS_4 四面体构成，层之间为钾离子所隔开，钾离子周围则是八个硫原子构成的立方体，组成可表示为 $\text{K}(\text{Cu}_3\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}_3)$ ，其性质说明在层内是半金属键结合。

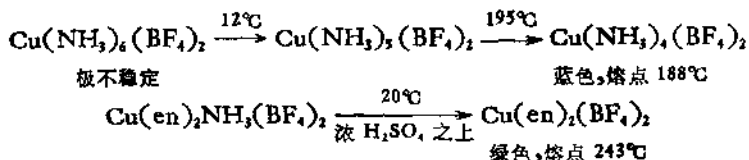
无空气存在时,铜粉能与硫化铵溶液反应形成有黑色光泽的晶体 $\text{NH}_4\text{Cu}_2\text{S}_4$, 它具有组成为 $(\text{Cu}^+\text{S}_2)_n^{2-}$ 的三维网状结构。

1.9.5 叠氮化铜(II)

可溶性叠氮化物与铜(II)盐水溶液反应,沉淀出具有爆炸性的黑紫色叠氮化铜(II),它是铜的畸变八面体构成的多聚体,曝光时分解为单质,220℃时着火,它溶于水成淡绿色溶液,如果微热此溶液,则慢慢水解生成氢氰酸和氢氧化铜(II)。叠氮化铜(II)与氨、伯胺以及吡啶反应形成 $\text{A}_2\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 型化合物(A—氨、伯胺),此化合物溶液不导电,故不能以 $[\text{CuA}_2^+][\text{N}_3^-]_2$ 离子式表示。A=NH₃时,晶体测定结果铜为畸变八面体配位(表 19.11),通过共享一个角并由一个叠氮基桥联而成为链式结构。叠氮化物离子与铜(II)盐在各种溶剂中反应时,均可检出 $\text{Cu}(\text{N}_3)^+$, $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$ 和 $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$ 等离子,还可能存在六叠氮基合铜(II)酸盐阴离子。

1.9.6 四氢硼酸铜(II)取代物

在 pH2—11 时,四氢硼酸钠 NaBH_4 与简单铜(II)盐或铜配合物反应,几乎都定量沉淀出金属铜,而在浓氨溶液中反应则可能形成配合物 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{BH}_4)_2$ 。四氟硼酸铜(II)的衍生物很多,比较典型的如 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{BF}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{BF}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{en})_2\text{NH}_3(\text{BF}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{BF}_4)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{py})_4(\text{BF}_4)_2$ 。氨合物在加热时能失去氨。

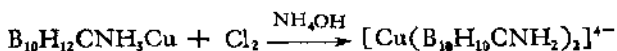


$\text{Cu}(\text{en})_2(\text{BF}_4)_2$ 中的铜原子为畸变八面体配位(四个氮原子距铜 202—203 pm, 两个氟原子距铜 256 pm), 而 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{BF}_4)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{en})_2\text{NH}_3(\text{BF}_4)_2$ 则呈离子状态,并且可能含五配位铜。如隔绝空气,三氟化硼能与悬浮于有机溶剂中的氟化铜(II)和铜反应形

成四氟硼酸铜(I); 有空气与吡啶存在时, 此化合物易歧化为深蓝色的 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{BF}_4)_2$ 。

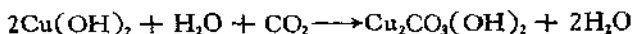
虽未发现 π 键合的环戊二烯铜(II) 衍生物, 但 π -键合的 $[(\pi-(3)-1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Cu}]^{2-}$ 的存在则是肯定的, 系深蓝色离子。

由碱性 $(\text{CH}_3)_3\text{NH}(3)-1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}$ 溶液与硫酸铜(II) 在 0°C 反应, 所得溶液经过滤后加入溴化四乙基铵即可得到它的四乙基铵盐。此外, 还合成了一种 $\text{Cu}(\text{II})$ 的 π -键合的一碳硼烷衍生物

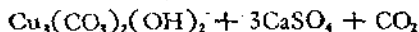
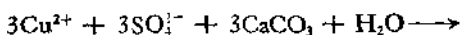


1.9.7 碳酸铜(II)

目前尚未制备出纯粹的碳酸铜(II), 只合成了 $\text{Cu}(\text{en})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ 等配合物。亮绿色孔雀石 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 和蓝色石青 $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 是自然界广泛存在的两种碱式碳酸铜(II)。通二氧化碳于氢氧化铜(II) 的悬浮水溶液中制得人工合成的孔雀石



硫酸铜(II)溶液与碳酸钙的混合物在封闭管中加热至 $150-170^\circ\text{C}$ 也制得孔雀石, 而在较低温度下则得到石青



在潮湿空气和二氧化碳存在时, 孔雀石转化为石青; 反之, 在失去二氧化碳时, 石青又转化为孔雀石。在自然界中, 孔雀石与石青经常共存。可溶性碳酸盐与铜(II) 盐反应也生成碱式碳酸盐, 它易溶于酸, 故可用于制备各种含铜(II) 化合物。

氢氧化铜(II) 溶于碳酸钾生成深蓝色配位离子溶液。铜盐溶液与过量碳酸钾反应生成 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$ (暗蓝色), $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (亮蓝色) 与 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (浅蓝绿色) 等几种含不同结晶水的络盐, 也存在类似钠盐。孔雀石在饱和二氧化碳水溶液中的溶解度显著增加, 因为此时形成了碳酸氢铜(II) $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$ 。

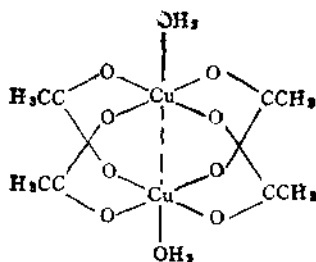
1.9.8 羧酸铜(II)

含碳原子数较少的羧酸的铜(II)盐,如甲酸铜(II)、乙酸铜(II)、丙酸铜(II)和丁酸铜(II)都可以用碳酸铜(II)与相应的酸反应制备。羧酸碳原子数增加时,相应铜(II)盐在水和极性溶剂中的溶解度随之减少,因此,可以用乙酸铜与含较多碳原子数羧酸的酒精混合液制备相应的羧酸铜(II)。若制备条件适当,还可制得 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等水合盐。在冰醋酸中,乙酸铜(II)是一种弱碱 ($\text{p}K_{\text{a}} = 7.90$),在该溶剂中可结晶出 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$;此外,从浓甲酸溶液中能制得含四分子甲酸的甲酸铜(II)结晶。

无水甲酸铜(II)有三种变体,一种呈浅蓝色,由四水合物经氯化钙脱水制得;第二种是淡绿松石蓝型,由二水合物于 100°C 真空中五氧化二磷脱水制备;第三种是深蓝型,由 100°C 的甲酸溶液结晶制备。第三种变体具有三维结构,其中铜原子经甲酸根反顺桥联,每个铜原子构成一畸变四方锥配位。此变体与二水合物的磁矩正常值相当,约为 1.9 B.M. ,基本上与温度无关,并服从 Curie 定律。二水合甲酸铜(II)为多聚结构,甲酸根以反-顺和反-反桥联铜原子成链,铜为畸变八面体结构。 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 通过另外两个水分子的氢连成的无限链构成的多聚结构,四个甲酸根上的四个氧原子围绕铜 (200pm) 构成近似正方形构型,同时与两个水分子结合构成畸变八面体配位 ($\text{Cu}-\text{OH}_2 = 236\text{pm}$)。 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 的浅蓝色型与绿松石蓝型的室温磁矩为 $1.61-1.75 \text{ B.M.}$, 较低的磁矩值是因甲酸根桥联所导致抗铁磁性的“超交换”(super-exchange)所致。

一水合醋酸铜(II)含有 $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 二聚单元(在晶体中主要通过氢键结合),其中两个铜原子由四个醋酸根桥联,每个铜原子为四个氧原子所围绕 (195pm), $\text{Cu}-\text{Cu}$ 距离为 264pm ,是稍大于金属铜中 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 距离 (255pm) 的化合物。其

结构为



其它的小分子配体如二噁烷、吡啶类和苯胺类均可取代上面二聚体中的水分子。

一水合乙酸铜(II)的室温磁矩为 1.40 B.M., 但随温度降低而减小(如 93K 时为 0.36 B.M.), 无水乙酸盐与此类似。在 270K (无水盐)和 253 K (一水合物)时的磁化率呈现极大值(畸峰), 由此计算得相邻铜原子间的交换作用分别为 302 与 286 cm^{-1} , 说明二聚体中的铜原子间是以很弱的共价结合, 实际上主要是由乙酸根所桥联, 而铜原子间的 σ 键可假设包含有铜的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道重叠。丙酸铜(II)、丁酸铜(II)、月桂酸铜(II) $[(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2\text{Cu}]$ 、硬脂酸铜(II)和山萘酸铜(II)的磁矩与乙酸铜(II)相近, 室温下为 1.38 ± 0.03 B.M., 说明它们均为二聚体, 且磁矩不随烷基链长的增加而改变。

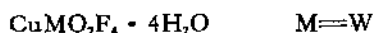
芳香羧酸的铜盐比较容易制备, 如将某芳香羧酸的钠盐与铜(II)盐的水溶液反应, 即制得该芳香羧酸的铜(II)盐。它们通常沉淀为水合物形式, 磁性与光谱研究证明, 芳香羧酸铜(II)也能以类似醋酸铜(II)的形式形成二聚体。

铜(II)的乙二胺四乙酸配合物 $\text{K}_2\text{Cu}(\text{EDTA})$ 的红外光谱表明, 氮和羧基氧全部与铜配位, 因此铜的配位数为 6。根据反应条件, 二乙撑三胺五乙酸能与一个或二个铜原子配位。乙酰水杨酸铜(II)、羟基乙酸铜(II)、甲氧基乙酸铜(II)、乳酸铜(II)与酒石酸铜(II)等的结构研究说明, 羧基氧和羟基氧或取代羟基氧与铜

螯合配位。另外,1-氨基环戊烷羧酸、D,L-脯氨酸、甘氨酸以及芳基甘氨酸等也能与铜螯合,但在这些铜(II)的氨基酸配合物中,氮原子参与了螯合。*N*-芳基甘氨酸类的某些对位取代物与铜(II)盐反应形成双核配合物,此时氮原子并不参与螯合。

1.9.9 氟代酸铜(II)

目前已知的各种氟代酸铜(II)组成如下



上述氟代酸铜(II)中的铜原子均属六配位结构。在300K,磁矩为1.88—1.94 B.M.,四水合六氟钛酸铜(II)的晶体结构是由 TiF_6^{3-} 和 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 以氢键连接成无限链构成的,铜原子处于一畸变八面体中,它由在平面正方形上的四个水分子和两个不同 TiF_6^{3-} 基上的两个氟构成。

$\text{M}'\text{CuMF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}'=\text{NH}_4, \text{K, Rb, Cs}$; $\text{M}=\text{Si, Ti, Sn}$)与 $\text{NH}_4\text{CuMO}_2\text{F}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{W}$)等化合物实际上是复盐,可分别表示为 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{MF}_6 \cdot \text{M}'\text{F}$ 和 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{MO}_2\text{F}_4 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ 。氢氟酸水溶液中,氟化铜(II)与四氟化锆反应形成 $\text{Cu}_2\text{Zr}_2\text{F}_{11} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}_2\text{ZrF}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 两种配合物。

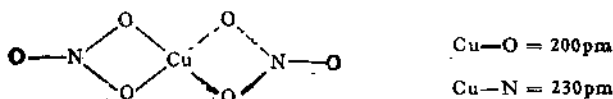
1.9.10 亚硝酸铜(II)与硝酸铜(II)

可溶性亚硝酸盐溶液与铜(II)盐反应生成很不稳定的蓝绿色亚硝酸铜(II)沉淀,它易分解为硝酸铜(II)和氮氧化物,但也可由于形成氨配合物[如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$ 等]而不致发生分解。 $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ 是铜(II)唯一的正八面体构型化合物。五亚硝酸根合铜(II)酸钾 $\text{K}_3\text{Cu}(\text{NO}_2)_5$ 中铜(II)呈五配位形式。在其它化合物如 $\text{Cu}(\text{ONO})_2^{2-}$ 和 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})\text{ONO}]^{2-}$ 中, NO_2^- 根经氧原子与铜成键。

金属铜、氧化铜(II)、氢氧化铜(II)与碱式碳酸铜(II)均易

溶于硝酸，形成含三分子结晶水的硝酸铜(II)。已经制备出仅在低温时稳定的六水合物与九水合物。三水合物直到熔点温度 114.5℃ 时仍是稳定的，继续加热并不能制出无水硝酸铜(II)，因在全部结晶水除去之前即已分解。溶解三水合物于热发烟硫酸中，待溶液冷却即可得到无水硝酸铜(II)。

在乙酸乙酯等有机溶剂中，铜与四氧化二氮发生剧烈反应，从溶液中可结晶出 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ 。在 85—100℃ 时，蒸馏出四氧化二氮而留下深蓝绿色无水硝酸铜(II)，在高真空中它显著升华，其蒸气仅由具有对称结构的单体组成



此蒸气的热稳定性大于固体，在约 226℃ 开始分解，而固体在 100℃ 时即开始分解。无水硝酸铜(II)有两种不同晶形， α -型中铜原子由硝酸根桥联。200℃ 时用亚硝基高氯酸盐处理 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 并分级升华，析出硝酸-高氯酸铜(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)$ ，此反应的进一步产物是吸湿性的淡绿色无水高氯酸铜(II)。无水硝酸铜(II)具有的弱抗铁磁性可能是由于在固体中桥联硝酸根引起的超交换作用所致。

硝酸铜(II)的配合物有 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Cu}(\text{py})_4(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{BCu}(\text{NO}_3)_2$ (B=二齿配体)与 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NO})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$ 等。碱式硝酸铜(II)的配合物 $[(2-\text{apy})_2\text{Cu}(\text{OH})\text{NO}_3]_2$ (apy=氨基吡啶)含一个桥联羟基。

1.9.11 铜(II)的各种磷酸盐

可溶性磷酸盐与铜(II)溶液反应得到主要成分为正磷酸铜(II)的无定形沉淀。在予期应该得到正磷酸铜(II)的条件下得到两种“碱式”盐： $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ ，在其它条件下则制得 $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体。

碱式磷酸铜(II)又称为氧磷酸铜(II),具有代表性的组成为 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$,自然界中的存在形式是磷酸铜矿石。

硫酸铜(II)溶液与焦磷酸钠反应,生成焦磷酸铜(II),分子式相当于 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。干燥此沉淀并加热至 1200°C ,所得到的 $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 晶体中,铜为不规则八面体配位,其中四个氧原子距铜 $190\text{--}199\text{pm}$,另外两个分别距铜 232pm 与 295pm 。 $\beta\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 含两个长的 $\text{Cu}\text{--O}$ 键,均为 258pm 。焦磷酸铜(II)易溶于无机酸和氨水,还原糖可使溶于氨水后的蓝色溶液脱色,但不会析出 Cu(I) 化合物。由铜(II)的氨水溶液中曾离析出水合物 $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$,加热则转变为无水物。已制备出 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,加热时亦转变为无水物,与硫化钠反应则分解为硫化铜(II),与氢氧化钾煮沸则变为氧化铜(II),与磷酸一氢钠煮沸产生磷酸铜(II)。焦磷酸铜(II)配离子已用于铜的紫外分光光度测定。

1.9.12 砷酸铜(II)与亚砷酸铜(II)

氢氧化铜(II)与砷酸反应曾制出组成为 $2\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 两种盐,在高浓度五氧化二砷的强酸性溶液中,则形成蓝色吸湿性结晶 $\text{CuO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CuO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;在含有 H_3AsO_4 的氯化铜(II)、硝酸铜(II)或硫酸铜(II)溶液中,调节 pH 为 1,加入不同量的氨水或碱金属氢氧化物得到铜(II)的砷酸盐,用这样的方法可制得 $5\text{CuO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$;在 pH 5 以上,则得到 $5\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。在其它 pH 则可能形成 $5\text{CuO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaCl}$ 的水合物;因此,复分解反应不是制备纯粹砷酸铜(II)的理想方法。

在氯化铜(II)的乙醇-水溶液中,加入亚砷酸钾溶液得到亚砷酸铜(II)沉淀,组成接近于 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot 2\text{CuO}$ 。亚砷酸钾与铜(II)盐反应的产物主要是不溶于水的绿色 CuHAsO_3 沉淀。亚砷酸铜(II)可溶于酸、氨水与氢氧化钾溶液。在氢氧化钾溶液中,室温下即逐渐分解为氢氧化铜(I)沉淀,加热则迅速分解。

偏亚砷酸铜(II) CuAs_2O_4 由铜片与氧化砷(III)在 NH_4Cl

溶液中反应制得,可用作杀虫剂。

自然界存在着不少含碱式砷酸铜(II)的矿物,如翠砷铜矿 $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$, 光线矿 $\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{OH})_3$, 橄榄铜矿 $\text{Cu}_3\text{AsO}_4\text{OH}$ 等。

1.9.13 亚硫酸铜(II)、硫酸铜(II)、硫代硫酸铜(II)与连多硫酸铜(II)

目前还未从水溶液中用沉淀反应制备出纯粹亚硫酸铜(II)。人们所熟知的 Chevreul 盐只不过是一种混合亚硫酸铜 $\text{Cu}^{\text{II}} [\text{Cu}_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。二氧化硫与氢氧化铜(II)乙醇溶液反应曾制备出绿色亚硫酸铜水合物沉淀,它不溶于水,在空气中氧化为 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuSO}_3$ 。此外,还制备出亚硫酸根合铜(II)酸盐配合物如 $\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{SO}_3)_4$ 。

硫酸铜(II)是最重要的铜(II)盐,五水合物是最经常存在的形式,加热时容易风化失水,先是形成三水合物,然后是一水合物,最后在约 190°C 转变为无水物, 650°C 分解为三氧化硫与氧化铜(II)。无水物单晶接近透明无色,可从硫酸溶液或硫酸-硫酸铵溶液中生长出来。

五水合硫酸铜(II)中,铜原子与四个水分子连接成平面正方形,并分别与两个硫酸根的氧原子结合构成六配位,第五个水分子由氢键连接围绕铜的水分子与硫酸根的氧原子。三水合硫酸铜(II)中,硫酸根与三个水分子围绕铜构成平面四方形($\text{Cu}-\text{O}=196\text{pm}$),再与另外两硫酸根上的氧原子分别以 239pm 和 245pm 的距离构成畸变八面体,这些八面体又以氢键相连接。无水硫酸铜(II)的结构畸变作用比较显著,氧与铜的距离两个为 189pm , 两个为 200pm , 两个为 237pm 。

铜(II)离子在水溶液中能与硫酸根结合生成 CuSO_4 , 在 600°C 的 $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ 低共熔体中,两个硫酸根与铜原子以双齿方式配位,同时另两个硫酸根与该铜原子以单齿方式配位,形成八面体。 $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均为畸变

八面体配位。

硫酸铜(II)易溶于水与酸,水溶液呈酸性,并程度不同地溶于甲醇、乙醇、甘油、乙二醇和胺类。

气态氯化氢通过硫酸铜(II)五水合物时,生成 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{HCl}$,继续通入空气则分解放出氯化氢,无水 CuSO_4 部分转变为 CuCl_2 。

在水溶液中金属镁与硫酸铜(II)反应生成氧化铜(I)与氢。氢氧化铜(II)与硫酸铜(II)水溶液反应产生碱式盐 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$,天然产物称水胆矾。过量氢氧化铵溶液与硫酸铜(II)反应则形成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子,加入乙醇则得到深蓝色配合物 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体,其包含四方锥配位的铜,由四个氨分子(在 205pm)与两个氧原子(分别在 259pm 和 337pm)构成。其 Cu—N 距离稍大于一般铜氨化合物(约 200pm),可能这就是它在空气中易失去氨分子的原因。在一大气压下,无水硫酸铜(II)可吸收气态氨直到生成 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ 为止。无水硫酸铜(II)与吡啶混合后缓慢蒸发,生成二吡啶配合物 $\text{Cu}(\text{py})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,为畸变八面体。双齿配位体乙二胺与硫酸铜(II)反应得到四种螯合物: $\text{Cu}(\text{en})\text{SO}_4 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ (蓝色), $\text{Cu}(\text{en})\text{SO}_4$ (深蓝), $\text{Cu}(\text{en})_2\text{SO}_4$ (紫色)和 $\text{Cu}(\text{en})_3\text{SO}_4$ (蓝色)。最后一个配合物中,一个乙二胺分子与铜的键合程度弱于另外两个。

硫酸铜(II)溶液与连二硫酸铜反应制得四水合连二硫酸铜(II),在 50℃ 以上,此溶液分解放出二氧化硫。连二硫酸铜(II)易溶于水,100℃ 以上完全转化为硫酸铜(II)。已制出 $\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与 CuS_3O_6 ,前者在空气中是稳定的,但煮沸时易分解,后者极不稳定。

1.9.14 硒化铜(II)、亚硒酸铜(II)与硒酸铜(II)

铜与硒容易化合。有几种硒化铜矿物存在于自然界。在室温时混合粉末状铜与硒经压缩可得到硒化铜晶体,低压时形成正交

晶体,高压下则形成立方晶体,它们的组成都不是化学计量的。铜(II)盐溶液与硒化氢反应生成硒化铜(II)沉淀。高温下制备硒化铜(II)的方法是在真空石英管中将铜和硒于1125℃熔化,或将铜、硒与硫酸铜(II)溶液在400℃进行水热合成。

硒化铜(II)呈蓝黑色,不溶于水而易溶于硝酸,可能是形成亚硒酸铜(II);它也溶解于硫酸形成二氧化硫,也可溶于氨水,硒化铜(II)经加热则分解为硒和硒化铜(I)。

二氧化硒与氧化铜(II)反应可制得无水正亚硒酸铜(II) Cu_2SeO_3 , 硫酸铜(II)溶液与亚硒酸氢钾或亚硒酸反应生成二水合亚硒酸铜(II)沉淀。亚硒酸铜(II)在空气中是稳定的,但易溶于酸中。可溶性亚硒酸盐与氨性硫酸铜(II)溶液反应得到碱式亚硒酸铜(II)沉淀。正亚硒酸铜与过量亚硒酸水溶液一起加热得到亚硒酸氢铜(II),它不溶于水而易分解为反应物。

氧化铜(II)溶于硒酸可得硒酸铜(II)晶体 CuSeO_4 , 在空气中它是稳定的,易溶于水,加热正盐溶液可得碱式硒酸铜(II)的各种水合物沉淀。

1.9.15 碲化铜(II)、亚碲酸铜(II)与碲酸铜(II)

硫酸铜(II)溶液与碲共煮生成碲化铜(II) CuTe , 碲化钠与硫酸铜(II)反应也可制得 CuTe 。

可溶性亚碲酸盐与硫酸铜(II)反应形成不溶于水的亚碲酸铜(II)沉淀 CuTeO_3 , 强热此沉淀则部分分解为二氧化碲 TeO_2 和氧化铜(II);碳则能将其还原为 CuTe 。若改用可溶性碲酸盐作沉淀剂,则生成碲酸铜(II) CuTeO_4 , 它不溶于水但易溶于无机酸和氨水。

用浓度适宜的乙酸铜(II)与碲酸溶液反应,则生成绿色絮状 CuH_2TeO_6 沉淀。

1.9.16 卤酸铜(II)与高卤酸铜(II)

氯酸与氧化铜(II)或碱式碳酸铜(II)反应后低温减压蒸发,或者氯酸钡与硫酸铜(II)溶液反应滤去硫酸钡,按同样方式蒸发,

均可得到水合氯酸铜(II)晶体 $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$ (可能是四水合物)。室温下,氯酸铜(II)缓慢分解;在 100°C 或更高温度下则迅速分解为氧化铜(II)、氯、氧和二氧化氯,它极易溶于水。加热水合氯酸铜(II)至约 100°C 则形成碱式氯酸盐。碱金属氢氧化物与氯酸铜(II)溶液反应或氯酸钾与乙酸铜(II)溶液反应均得到碱式氯酸铜(II)沉淀,它难溶于水而易溶于酸。氯酸铜(II)的硝酸溶液在室温下是稳定的,但盐酸溶液则发生轻微分解。已经制出了氯酸铜(II)的四氨配合物与六氨配合物,但它们易爆炸而分解。

溶解氧化铜(II)或碱式碳酸铜(II)于氢溴酸中并蒸发溶液,可得到五水合或六水合的溴酸铜(II) $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2$ 晶体,它极易溶于水,性质类似于氯酸铜(II)。

碘酸铜(II) $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 微溶于水。过量碘酸钾与硝酸铜(II)溶液反应制得 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀,在 25°C 时溶解度仅为 $3.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。加热至 240°C 转变为无水物但发生明显分解,在 250°C 则完全分解为氧化铜(II)、碘和氧。碘酸铜(II)易溶于酸和氨水,已经制得四氨和五氨配合物。

氧化铜(II)溶于次氯酸(或氯水)或次氯酸钙与硫酸铜(II)溶液反应可制得次氯酸铜(II) $\text{Cu}(\text{ClO})_2$, 溶液是稳定的,有显著漂白性。

氢氧化铜(II)、氧化铜(II)或碳酸铜(II)溶于高氯酸生成高氯酸铜(II) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 蒸发溶液得到极易溶解的六水合高氯酸铜(II)晶体,如用浓硫酸干燥,则失去两分子水。用氯化亚硝酸酯反复处理二水合高氯酸铜(II)并分级升华,可得无水高氯酸铜(II),这是一种极易吸湿的挥发性的淡绿色固体盐,它溶于有机溶剂形成绿色溶液。包括 $\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{ClO}_4)_2$ 在内的许多高氯酸铜(II)配合物加热时能变色,室温时呈蓝色,加热至 200°C 以上则转变为亮绿色。

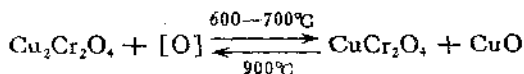
1.9.17 铜(II)的其它化合物

(1) 铬酸铜(II)与亚铬酸铜(II)

铜(II)盐溶液与铬酸钾反应得到铬酸铜(II)沉淀,组成接近于化学计量 CuCrO_4 。铬酸钠与过量重铬酸铜(II)反应得到棕红色二水合铬酸铜(II) $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体。氢氧化铜(II)与重铬酸铜(II)水溶液的混合物在封闭管中加热至 150°C 时形成无水铬酸铜(II)沉淀。晶体铬酸铜(II)属正交晶系,六个氧原子围绕铜原子形成畸变八面体。

碳酸铜(II)或氢氧化铜(II)溶于浓氧化铬(VI)水溶液可得到一水合或二水合重铬酸铜(II)晶体,它易溶于含过量氧化铬(VI)的溶液中,但在不含高浓度氧化铬(VI)的冷水中则水解为铬酸盐,在热水中则得到碱式铬酸盐。

亚铬酸铜(II)与亚铬酸铜(I)有下列平衡关系



根据上述关系可以制备亚铬酸铜(I);硫酸铜(II)与重铬酸钠在氨溶液中反应可得到铬酸铵氢氧化铜(II) $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$, 其热分解产物为 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO}$, N_2 和水。

铬酸铵与氯化铜(II)的氨溶液反应生成 $\text{CuCrO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, 热分解时得到灰黑色固体亚铬酸铜(II) CuCr_2O_4 。

(2) 钼酸铜(II)与钨酸铜(II)

用碱金属的钼酸盐或钼酸铵溶液与硫酸铜(II)溶液反应,得到碱式钼酸铜(II)水合物沉淀 $3\text{CuMoO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, 温度超过 100°C 时开始脱水,遇水又重新水合,它易溶于氨水。硫酸铜(II)溶液和钼酸铵反应沉淀出不溶于水的正钼酸铜(II) CuMoO_4 。

钨酸铜(II) CuWO_4 是铜钨矿的主要成分之一。氧化铜(II)与三氧化钨共热至 $600-800^\circ\text{C}$ 时能生成钨酸铜(II)。碱金属钨酸盐与硫酸铜(II)溶液反应生成二水合钨酸铜(II)沉淀。钨酸铜(II)在红热时熔化而不分解,它微溶于水,易溶于无机酸和氨水。组成接近于 $\text{CuO} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 的偏钨酸铜(II)已由硫酸铜(II)溶液制备出来。

(3) 铜(II)的偏钒酸盐

饱和偏钒酸铵溶液与 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸铜(II) 溶液反应生成偏钒酸铜(II) $\text{Cu}(\text{VO}_3)_2$ 沉淀,此化合物的组成由于水解而与理论组成有差别。

(4) 铜(II)的硅酸盐

比较重要的铜(II) 硅酸盐是偏硅酸铜(II) CuSiO_3 , 它以不同的水合状态存在, 无水硅酸铜(II) 是不存在的。稀硫酸铜(II) (2%) 与更稀的偏硅酸钠溶液(0.25%) 反应沉淀出一水合和二水合的偏硅酸铜(II); 如改用浓溶液沉淀, 则得到碱式硅酸铜(II)。水玻璃与硫酸铜(II) 溶液反应形成碱式偏硅酸铜(II) 沉淀。偏硅酸铜(II) 易溶于硫酸和其它酸, 析出二氧化硅, 亦易溶于氨水和碳酸铵的混合溶液。含溶解二氧化碳的水能逐渐转化偏硅酸铜(II) 为碱式碳酸铜(II)。

(5) 高铼酸铜(II)

高铼酸溶液与碱式碳酸铜(II)、氢氧化铜(II)、氧化铜(II) 和氧化铜(I) 反应, 均产生蓝色高铼酸铜(II) $\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2$ 溶液, 由溶液中可结晶出四水合物、五水合物和六水合物, 蓝色易潮解的四水合物在 110°C 失去结晶水成为无色无水高铼酸铜(II)。加热高铼酸铜(II) 至 $400-500^\circ\text{C}$ 数天, 生成棕红色高铼酸铜(I) $\text{Cu}_2(\text{ReO}_4)_2$, 用水溶解时则分解为铜和高铼酸铜(II)。

(6) 六氰合铁(II) 酸铜(II) 与六氰合铁(III) 酸铜(II)

这两种二价铜盐均不溶于水和非氧化性酸, 但易溶于氨水。用六氰合铁(II) 酸钾与铜(II) 盐溶液反应生成深红色 $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 沉淀, 硫酸铜(II) 溶液加入到六氰合铁(II) 酸钾溶液中沉淀的生成速度远比颠倒试剂加入次序时的生成速度为快。六氰合铁(III) 酸铜(II) $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 呈黄棕色。

六氰合铁(II) 酸铜(II) 的溶解度极小而且颜色鲜明, 是检出铜(II) 离子的良好方法之一, 在酸性溶液中的灵敏度为 1 ppm , 在中性溶液中则更为灵敏, 如果溶液中含硝酸铵或氯化铵, 灵敏度还可提高, 这可能是此时该化合物的溶解度更小。如果溶液是碱性, 则形成氢氧化铜(II) 沉淀而不是六氰合铁(II) 酸铜(II) 沉淀。

1.9.18 铜(II)配合物

铜(II)配合物有很多,这里仅介绍一些常见类型中具有代表性的化合物。

在固体配合物中,铜(II)的配位数一般为4,有时也发现配位数为2,5和6的配合物。配位数的多少与阴离子和铜配位并围绕铜完成一个畸变八面体的能力有关,例如,尽管认为铜(II)离子在水溶液中为六个水分子溶剂化(其中四个水分子围绕铜呈平面正方形,它们与铜的结合比另外两个在轴上的水分子更为牢固),但当由水溶液中结晶时,只有少数几个化合物含六分子水,如 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及含铜的复合硫酸盐等,铜(II)盐溶于乙醇或丙酮溶液时,两个轴水分子能被其它溶剂分子置换,另外,轴上的水分子也能同标记水分子快速交换(一级速度常数为 10^{-8}s^{-1}),交换过程中,赤道水分子经过了被溶剂分子置换的转化历程,即轴位置变为赤道位置,而赤道位置上的两个水分子则变到轴上。

(1) 含单齿氮配体的铜(II)配合物

氨是典型的单齿配体,它与铜(II)形成通式为 $\text{CuX}_2 \cdot n\text{NH}_3$ 的配合物,其中 n 一般为2,4,5和6。铜(II)的固态二氨合物是一多聚体,如在 $\alpha\text{-CuBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{Cu}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{Cu}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ 和 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ag}(\text{SCN})_3$ 中,卤素阴离子桥联于金属原子之间。

四氨合铜(II)是人们非常熟悉的铜(II)配位离子,工业上曾用它溶解纤维素。这是由于纤维素取代了一些氨分子并与铜(II)发生了螯合。若把酒精加到硫酸铜(II)的氨溶液中,则慢慢析出硫酸四氨合铜(II)的一水合物 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀,其中铜被呈平面正方形的四个氮原子所配位,水分子则占据第五个配位位置。此水合物暴露于空气中会慢慢失去氨分子。如果用氨气处理硫酸铜(II),可得到固态五氨合铜(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ 。由氨溶液中重结晶 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ 时,得到深蓝色五氨合物 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{X}_2$ 。

($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4, \text{BF}_4$), 在这些化合物中, 可能含五配位铜, 但第五个氨分子易失去。配合物 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{NH}_4\text{ClO}_4$ ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{NH}_4][(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{NH}_3]$) 是含平面四配位铜的少数化合物之一, 在此化合物中, 仅有四个氨分子与铜相连, 而第五个氨距铜 375pm, 这一距离太大而不应认为与铜发生键合。

在 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 晶体中, 四个 NH_3 分子形成近似的正方形平面 ($\text{Cu}-\text{N} = 200\text{pm}$), 而两个氧原子则处于距离稍微不等的位置 (约 250pm)^[11]。在 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{I}_2$ 中, 铜是八面体构型, 具有明显的 $4+2$ 四方畸变, 直线型中心对称的多碘离子 I_2^{2-} 连接铜原子形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}-\text{I}_2^{2-}$ 单元的无限链^[12]。

在水溶液中, 尽管铜与氨配位时最大配位数为 5, 但如用液氨与无水氯化铜 (II)、溴化铜 (II)、碘化铜 (II)、氯酸铜 (II) 或 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 反应, 将得到相应的六氨合铜 (II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$, 它们都不稳定, 因此反应须在室温和氨气气氛中进行。根据电子自旋共振谱、X 射线结构分析的研究, 当 $X=\text{Cl}$ 和 Br 时, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 中的铜处于畸变八面体环境, 但是当 $X=\text{I}, \text{ClO}_4$ 和 BF_4 时, 则发生畸变 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的阻旋作用或动力学四方畸变作用。

CN^- 离子与氨性铜 (II) 盐溶液反应并不形成氰化铜 (II) 的氨合物, 此时铜 (II) 部分还原并产生 $[\text{Cu}^{II}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}^I(\text{CN})_2]_2$, 是否有异构体存在还不清楚, 但却发现 $\text{CuPt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$ 有 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ 和 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ 两种异构体。

在正常情况下, 最多是四个吡啶分子与铜 (II) 螯合, 此外, 与氨类似, 吡啶及其取代衍生物能与铜生成稳定配合物, 但是甚至在纯吡啶中, 氯化铜 (II) 也只形成 $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ 。化合物 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{py}$ 很容易失去两分子吡啶, 因为红外光谱已证实硝酸根是已配位的, 而吡啶分子则有已配位和未配位两种情况, 因此可以认为该化合物的组成是 $\text{Cu}(\text{py})_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{py}$ 。 $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Cu}(4\text{-vpy})_2\text{Cl}_2$ ($\text{vpy} = \text{乙烯基吡啶}$) 的晶体结构表明, 氯和吡啶分子是以平面正方形围绕于铜, 两个较弱的 $\text{Cu}-\text{Cl}$ 键又使之聚集成链。在 $\text{Cu}(2\text{-mpy})_2\text{Cl}_2$ ($\text{mpy} = \text{甲基吡啶}$) 配合物中, 空间位阻

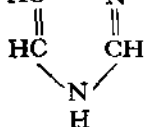
使铜成为畸变四方锥配位。

吡啶羧酸类化合物如 6-甲基吡啶-2-羧酸 (6MPH), 吡啶-2-羧酸 (P2CH), 吡啶-3-羧酸 (P3CH) 形成 $\text{Cu}(6\text{MP})(6\text{MPH})\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br), $\text{Cu}(\text{P2C})(\text{P2CH})\text{X}$ 和 $\text{Cu}(\text{P3CH})_2\text{X}_2$, 它们可能是五配位的^[11]。吡啶-2,6-二羧酸 (DPCH_2) 形成 $\text{Cu}(\text{DPC}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 它可以形成一系列含氮碱的加合物 $\text{Cu}(\text{DPC}) \cdot \text{L} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (L —三联吡啶, 联吡啶, 吡啶等), 而含单阴离子形式的配合物 $\text{Cu}(\text{DPCH})(\text{terpy})\text{X}$ ($\text{X}=\text{ClO}_4$ 或 PF_6 , terpy —三联吡啶) 可由 $\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OAc})\text{X}$ 和 DPCH_2 制得^[12]。

烷基胺和苯胺也能与铜 (II) 生成配合物, 但叔胺配合物中的铜 (II) 易还原为铜 (I)。胺类与铜 (II) 配位时, 配体强度顺序是

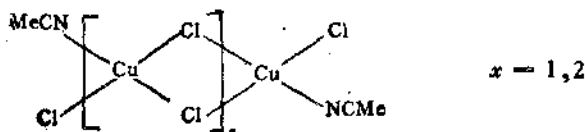


咪唑 $\text{HC}=\text{N}$ 具有明显的单齿胺性质, 它与铜 (II) 形成



$\text{Cu}(\text{L})_4\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Cl}, \text{NO}_3$) 型配合物, 配体 L 占据围绕铜的四个共平面键, 与阴离子组成通常的畸变八面体。细胞糖苷 (cytoside) 与铜 (II) 生成淡蓝色配合物 $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2\text{Cl}_2$, 两个氯 (距铜 228pm) 和两个氮 (距铜 202pm) 与铜构成平面正方形; 两个氧 (距铜 285pm) 可能未与铜成键, 也可能构成一个明显畸变的八面体。

乙腈溶解氯化铜(II)时, 溶液中可能含 $[\text{CuCl}_x(\text{MeCN})_{4-x}]^{(2-x)+}$ ($x=1-4$) 并可离析出固态配合物, 如 $\text{CuCl}_2(\text{MeCN})_2$ (浅蓝色) 和 CuCl_2MeCN (黄棕色), 后者为平面氯桥二聚体, 它们堆聚成为晶体, 所以铜以两个氯作为近邻。另外还有以氯化铜(II) 分子结合为氯化铜(II) 链, 得到 $(\text{CuCl}_2)_x(\text{MeCN})_4$

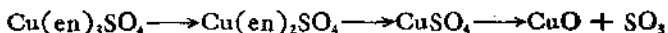


三氰甲基钾 (Potassium tricyanomethide) 与铜(II)盐溶液反应,生成三氰甲基铜(II)沉淀 $\text{Cu}[\text{C}(\text{CN})_3]_2$,它呈多聚结构,其中每个铜原子按一般畸变八面体形式被六个不同平面的三氰甲基(tricyanomethide group)中的6个CN所围绕。铜(II)还能与一氧化氮生成配合物,溶于非水溶剂中的 CuX_2 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 吸收一摩尔的一氧化氮后,得到 CuX_2NO 类型的配合物,并且按下式离解: $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-$ 而产生亚硝鎓离子。如果改用氯化亚硝酰与氯化铜(I)反应也得到同样的配合物。

(2) 含双齿氮配体的铜(II)配合物

这类配体与铜(II)生成配合物的类型与两个因素有关:配体中两个氮原子的空间位置和立体要求。比较简单的是 α, ω -二氨基链烷 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, 当 $n=2$ 或 3 时,有利于螯合物的形成, $n \geq 4$ 时,配位体的行为实际上像“单胺”一样,它们的铜(II)配合物易还原为对应的 $\text{Cu}(\text{I})$ 衍生物。在不同条件下,铜(II)与乙二胺反应,能形成 Cu(en)^{2+} , Cu(en)_2^{2+} 和 Cu(en)_3^{2+} 并可离析出固态配合物。在 $\text{Cu(en)}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu(en)}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$, $\text{Cu(en)}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu(en)}_2(\text{ClO}_4)_2$ 和 $\text{Cu(en)}_2(\text{SCN})_2$ 等双乙二胺配合物中,曾经发现在围绕铜的平面上有两个螯合分子的氮原子(在 $\text{Cu(en)}_2(\text{NO}_3)_2$ 中,4 氮为 203pm, 2 氧为 295pm)。尽管这类螯合体系是比较稳定的,但发现 Cu(en)_3^{2+} 与标记 en 在 0℃ 时五秒钟里即完全交换。

固态三乙二胺配合物 $\text{Cu(en)}_3\text{SO}_4$ 中,二胺分子全部与 $\text{Cu}(\text{II})$ 螯合,但溶液中的 Cu(en)_3^{2+} 并不是这样,三个二胺可能是单齿配体,由 Cu(en)_3^{2+} 的逐级生成常数对数值 10, 9 和 -1 可以看出,第三个 en 分子与铜的结合是很弱的。此外, $\text{Cu(en)}_3\text{SO}_4$ 的热重分析说明,一个 en 分子较另外两个容易失去



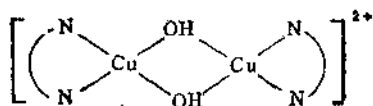
而单乙二胺配合物则以另外的方式被破坏



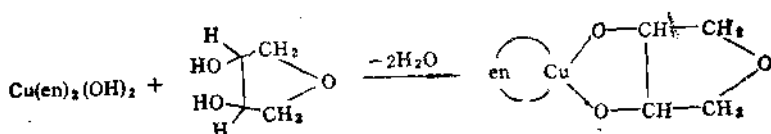
不同二胺螯合配位体的铜配合物的热稳定性顺序是

乙二胺 > 1,2-丙二胺 > 1,3-丙二胺

乙二胺分子中的氮联上芳基或烷基时,能降低其配位能力,这类配体的铜(II)配合物如 $\text{Cu}(\text{AA})\text{Br}_2$, $\text{Cu}(\text{AA})_2\text{Br}_2$ 和 $\text{Cu}(\text{AA})_2(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{AA} =$ 氮取代的乙二胺)可由非水介质中离析出来,但可能由于空间因素的影响,未能得到双(N, N' -四甲基)配合物,并且在 $\text{Cu}(N, N', N' - \text{Me}_3\text{en})_2\text{Br}_2$ 中,每个二胺分子显然只有一个氮原子与铜配位。拟在水溶液中制备氮取代的二胺配合物只得到如下所示的羟桥二聚体



有机碱存在时, $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ 生成 $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH})^+$ 和 $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH})_2$, 即由多羟基化合物取代一分子乙二胺形成混配配合物,如



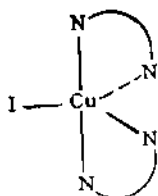
此反应可能与纤维素在这一介质中的溶解作用类似。

能与铜(II)整合的双齿含氮配体(不包括链上连接的芳基)还有 2-氨基烷基吡啶, 缩二脲 $\text{H}_2\text{NCONHCONH}_2$, 四甲基胍 $\text{NH} = (\text{CNMe}_2)_2$ (离子 $\text{Cu}(\text{N}-\text{N})_2^{2+}$ 是四面体), 二甲基乙二脒, 四甲基吡咯甲烷衍生物 ($\text{Cu}(\text{N}-\text{N})_2^{2+}$ 离子是四面体), 二(2-吡啶基)胺, 三(2-吡啶基)胺和二(2-吡啶基)酮等。

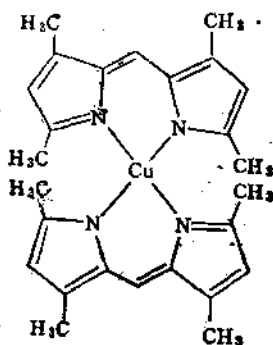
缩二脲合铜(II)离子 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_4)_2^-$ 的电子自旋共振谱显示出由平面上的四个氮原子围绕铜的未配对电子的超精细耦合。

2,2'-联吡啶(bipy)是强双齿配位体,它比柔曲性大的二氨基烷链能更有效地阻止Jahn-Teller畸变作用的影响。在水溶液中 $\text{Cu}(\text{bipy})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{bipy})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{bipy})_2^{2+}$ 的逐级生成常数的对数值分别为 8.0, 5.6 和 3.5。 $\text{Cu}(\text{bipy})_2^{2+}$ 在晶体和水溶液中均为三角对称构型, Δ 值为 11700cm^{-1} 。

五配位的碘双(2,2'-联吡啶)合铜(II)配离子 $[\text{Cu}(\text{dipy})_2\text{I}]^-$ 具有如下构型



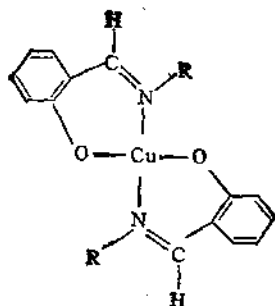
即为 $\text{Cu}-\text{N}$ 和 $\text{Cu}-\text{I}$ 距离分别为 202pm 和 271pm 的畸变三角双锥体。1, 10-邻二氮杂菲 (phen) 与联吡啶很相似, 可以生成 $\text{Cu}(\text{phen})^{2+}$, $\text{Cu}(\text{phen})_2^{2+}$ 和 $\text{Cu}(\text{phen})_3^{2+}$ 等类型配离子, 此外还合成了通式为 $[\text{Cu}(\text{L}-\text{L})_2\text{X}]\text{X}$ 和 $[\text{Cu}(\text{L}-\text{L})_2\text{X}]\text{Y}[(\text{L}-\text{L}) = \text{螯合配体}]$ 的配合物, 其中铜是五配位的。铜(II)的双吡咯甲烷配合物结构如下



由于甲基的立体障碍, 此配合物不可能为平面正方形构型^[4]。

1, 3-二噻、1, 4-二噻、1, 2, 4-三唑、噻嘧啉、4, 4'-联吡啶和三噻等含氮化合物的性质很像非螯合的双齿配体, 结果使所形成的配合物成为多聚体, 如三噻的铜(II)配合物即为二聚体。

水杨醛亚胺是含有 N 和 O 的双齿配体, 它与铜(II)生成双(水杨醛亚胺基)合铜(II), 是畸变四面体^[17]



当 $R = (CH_3)_2CH$ 和 $(CH_3)_3C$ 时，在结晶中两个螯合环之间的夹角分别为 60° 和 54° 。

(3) 含多齿氮配体的铜(II)配合物

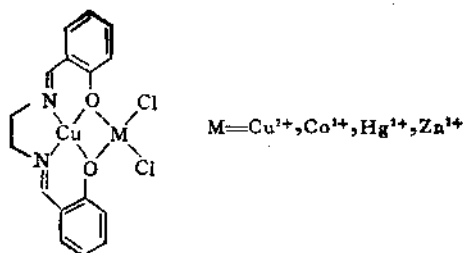
这类配体主要是三齿和四齿两种形式，除了含有氮给予原子外，还含有其它给予原子的多齿配体在此也略加介绍。

三齿配体主要有双(二甲基氨基乙基)甲胺、1,1,7,7-四乙基二乙撑三胺和三吡啶等，它们与铜(II)生成组成为 $[CuLX_2]$ 或 $[CuLXY]$ 型配合物，铜在其中是五配位，可能成为畸变三角双锥构型。它们也能形成六配位的铜(II)配合物 CuL_2X_2 。此外，二丙撑三胺和三(2-吡啶基)胺也是三齿配体，但有时也可作为双齿配体配位，如在 $CuL_2(SCN)ClO_4$ [L = 三(2-吡啶基)胺] 中的 L 既可作为双齿又可作为三齿两种配体。

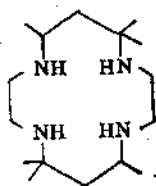
三(2-二甲基氨基乙基)胺(tren)与铜(II)反应可生成固态配合物 $[Cu(tren)X]X$ ($X = Cl, Br, I, NO_3$ 和 ClO_4)，它在水溶液中是一种 1:1 电解质，可能含三角双锥构型的铜。空间障碍较少的三(2-氨基乙基)胺与铜(II)可能生成常见的八面体配合物，在溶液中则可能形成 $CuL(H_2O)_4^{2+}$ 配离子。

铜(II)与含氮和其它给予原子的多齿配体生成的配合物有 N, N' -乙撑双(乙酰丙酮亚氨)合铜(II)、 N, N' -二水杨基叉乙二胺合铜(II)和 N, N' -二水杨基叉丙烷-1,2-二胺合铜(II)的一水合物等，它们均含五配位的四方锥铜，其中有些可以生成双核配合物，

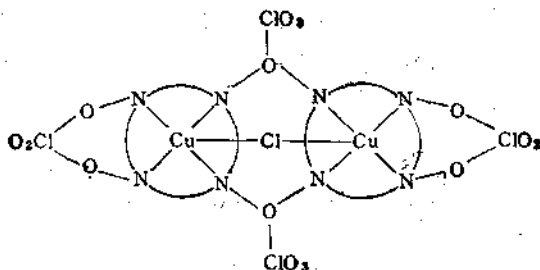
如



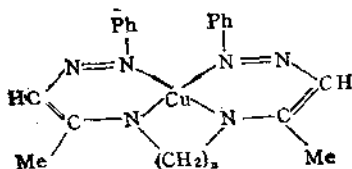
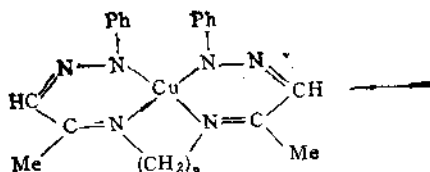
铜(II)盐与L(见下图)在碱性溶液中反应



形成一蓝色配合物,它易变为较稳定的红色形式,在混合试剂后几秒钟内加酸可阻止这一转变,在氯化物和高氯酸根离子存在下,离析出配合物 $[CuL]_2Cl(ClO_4)_3$ 。X射线结构研究指出,此配合物有下列结构,高氯酸根离子被氢键合到大环配体上,当用溴化物或碘化物代替氯化物时,则离析出 $[CuLX]ClO_4$ ($X=Br$ 或 Cl)^[4]。

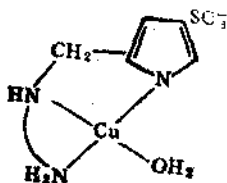


铜(II)与 N, N' -双(2-苯基亚肼基-1-甲基亚乙基)- α, ω -链烷二胺 (N, N' -bis-(2-phenylhydrazono-1-methylethylidene)- α, ω -alkanediamine) 的螯合物已经离析出来^[4]

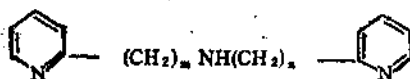


$n = 2$ 或 3

已经合成了四类配体，即甲基胺、氨基乙酸、乙二胺和亚氨基二乙酸的 *N*-取代的 2-(4-磺酸基)吡咯基甲基衍生物，它们由去质子的吡咯基配位^[17]，如



铜(II)与三齿配体 2,3-py₂tri 和 3,3-py₂tri 形成 1:1 配合物，配位数为 5 或 6。3,3-py₂tri 与可极化阴离子 (Cl, Br, I) 结合产生含一个未配位 py 的四面体结构^[18]。



2,3-py₂tri, $m = 2$, $n = 3$

3,3-py₂tri, $m = n = 3$

(4) 含磷和砷配体的铜(II)配合物

大多数二价铜盐均可被叔膦和叔胂还原，并分别产生磷的氧

化物与肿的氧化物,例如,甲基二苯基磷部分还原氯化铜(II)得到 $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}]_4[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2]_2$ 。双齿配体如 1,2-双(二甲基苯基)苯与铜(II)则不形成配合物。

以磷和肿的氧化物为配体的配合物(如 CuL_2X_2 和 CuL_4X_2 , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4$ 和 NO_3) 中氧是配位原子,在 CuL_4X_2 中,可能有四个配体和铜相连成平面正方形。从异丁酮中重结晶 $\text{Cu}[\text{Ph}_2\text{PO}]_2\text{Cl}_2$ 时,得到橙色碱式盐晶体 $\text{Cu}_4\text{OCl}_6[\text{Ph}_2\text{PO}]_4$ 。此外,氯化铜(II)、氧化铜(II)和三苯基磷氧化物在硝基甲烷中回流几小时亦可析出同一晶体。这一配合物类似碱式醋酸铍的结构,中心氧以四面体方式和四个铜原子配位,而六个铜桥联相邻的铜原子,铜原子本身则具有由三个氯(238pm)和两个氧(190pm)组成的三角双锥结构,因此,每个铜必然与一个三苯基磷氧化物配体连接。

(5) 含单齿氧配体的铜(II)配合物

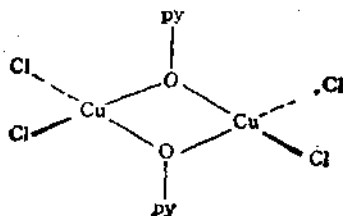
铜(II)对氧有较强的亲和力,在水溶液中铜(II)能形成四方畸变的 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$,其 Δ 值为 12500cm^{-1} 。如果把配体加入到上述水溶液中,则水分子被逐步取代而形成此种配体的配合物,与氨形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdots [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 等几种配离子,但是要加上第五个或第六个氨则是困难的。

尽管从溶液中结晶时得到的是淡蓝色的 $\text{Cu}(\text{DMSO})_4(\text{ClO}_4)_2$ 晶体,但有人认为高氯酸铜(II)的 DMSO 溶液中也可能会含有 $\text{Cu}(\text{DMSO})_6^{2+}$ 。其它的 CuX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \frac{1}{2}\text{SO}_4$) 与 DMSO

反应能生成 $\text{Cu}(\text{DMSO})_2\text{X}_2$, 它们的红外光谱证明 DMSO 中的氧与铜(II)相连。此外,二甲亚砷配合物的氯化物或溴化物是组成为 $\text{Cu}(\text{DMSO})_4\text{CuX}_4$ 的二聚物^[9]。 $\text{Cu}(\text{DMSO})_5\text{Br}_2$ 最容易失去一分子 DMSO, 并且该 DMSO 分子仅存在于晶格中而不与铜相连。

红外光谱证明,在 $\text{Cu}(\text{tu})_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Cu}(\text{三甲基胺 } N\text{-氧化物})_4(\text{ClO}_4)_2$ 中也是氧与铜相连。此外,吡啶与取代吡啶-N 氧化物是

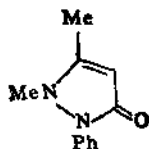
一类强的氧给予体分子，曾制备出黄绿色高氯酸盐 $\text{CuL}_4(\text{ClO}_4)_2$ (L — 吡啶氮氧化物)。但在四氟硼酸和高氯酸的四(吡啶 N -氧化物)合铜(II)配合物中，铜呈单纯平面正方形配位，像 $\text{CuL}_4(\text{ClO}_4)_2$ 一样，它们的磁矩是正常的(1.9—2.1B.M.)。此外，吡啶 N -氧化物与卤化铜(II)生成 1:1 配合物时，则具有反常的低磁矩，并随温度降低而减小，这类配合物为双核结构的畸变四面体配位铜



Cu—Cu 距离为 323pm

这类配合物还能加上一分子吡啶 N -氧化物、二甲基甲酰胺或二甲亚砜得到 CuL_2X_2 或 $\text{CuLL}'\text{X}_2$ ，它们也是二聚体。

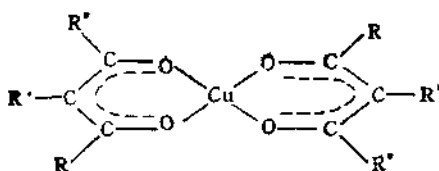
已经制备出 $\text{Cu}(\text{Apy})\text{X}_2$ 的乙酸合铜(II)和芳基羧酸合铜(II)配合物 [Apy — 安替比啉(如下图)， X — 乙酸根，苯甲酸根，磺基水杨酸根和 o, m, p -甲基水杨酸根]



磁性测量指出配合物为具有金属原子之间交换作用的双核结构^[20]。

(6) 含多齿氧配体的铜(II)配合物

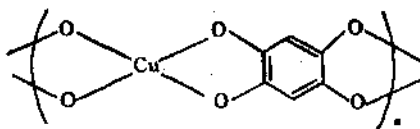
在这类配体中以 β -二酮类研究得比较多，它们与铜(II)可生成如下所示的螯合物



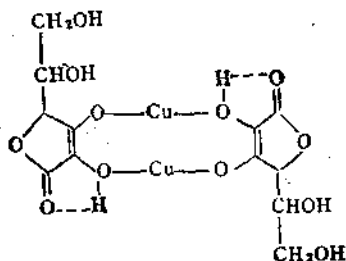
$R, R' = \text{Me}, R' = \text{H}$
 $R, R', R'' = \text{Me}$
 $R, R' = \text{CMe}_3, R' = \text{H}$
 $R = \text{CF}_3, R' = \text{H}, R'' = \text{Me}$
 $R, R' = \text{Me}, R' = \text{C}_6\text{H}_5$
 $R = \text{Me}, R' = \text{H}, R'' = \text{OEt}$
 $R, R' = \text{CF}_3, R' = \text{H}$
 $R = \text{CF}_3, R' = \text{H}, R'' = \text{OEt}$
 $R = \text{Me}, R' = \text{H}, R'' = \text{NEt}_3$

$\text{Cu}(\text{acac})^+$ 在水中不稳定 (acac — 乙酰丙酮), 但可存在于正丙醇中, 并且离析出 $\text{Cu}(\text{acac})\text{ClO}_4$, 此配合物遇水立即水解为水合 Cu^{2+} 和 $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

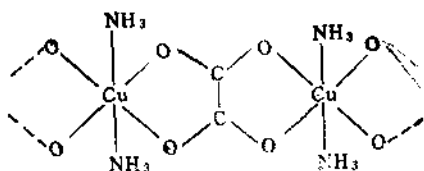
已制备出一系列羟基酮型化合物 $\text{Cu}(\text{L}-2\text{H})$, 它们有如下的多聚结构^[21]



抗坏血酸铜(II)的催化氧化作用已经反复研究过, 曾假定该过程涉及如下所示的铜的双核配合物^[22]

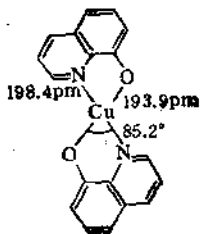


平面正方形化合物 $[\text{Cu}(\text{OX})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{OX})\text{L}]$ ($\text{L} = \text{py}$ 或 phen), 和 $[\text{Cu}(\text{OX})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PhNH}_2$, en , MeNH_2 , 或 EtNH_2) 已经制备出来^[22], $[\text{Cu}(\text{OX})(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{OX} =$ 草酸根) 的结构研究指出铜原子为六配位结构, 如下图

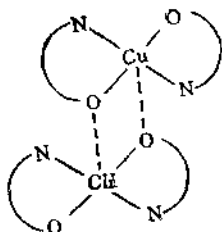


β -二酮合铜遇酸不稳定,但若 R' 位被溴化或硝化时则产物是稳定的,这是高度稳定的平面正方形结构所致,因此,它们与给予体分子反应时一般不生成稳定的加合物,但当 $R=CF_3$ 或 $R', R''=CF_3$ 时,则能得到稳定的 1:1 和 1:2 固态加合物,如三氟乙酰丙酮合铜(II)二吡啶溶剂化物、双三氟乙酰丙酮合铜(II)一吡啶溶剂化物等。苦味酸二水·乙酰丙酮合铜(II)(在潮湿的 CH_2Cl_2 中,由苦味酸与螯合物反应所生成)的X射线结构分析说明,呈平面构型的四个氧原子围绕着铜,其中与配体上两个氧距离 188pm,与两个水的氧距离 195pm;另外,与苦味酸的酚氧距离为 276pm。这种 1:1 加合物可能含五配位铜。在 2,2'-双吡啶基双(六氟乙酰丙酮)合铜(II)中,由于 Jahn-Teller 效应,使轴向 Cu—O 键伸长。

8-羟基喹啉是另一类多齿配体,它与铜(II)形成一系列配合物,如在乙醇或水溶液中可得到 $Cu(Oxin)_2$, $Cu(Oxin)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $Cu(Oxin) \cdot X$ ($Oxin = 8$ -羟基喹啉, $X=Cl, Br$)。研究指出,无水的或水合的双(8-羟基喹啉)合铜(II)有 α 型和 β 型两种,它们的磁性及其它物理性质并不相同,如青铜色的 $Cu(Ox)_2$ α 变体的磁矩为 1.95B.M, 两个 Ox 与铜(II)连接成平面



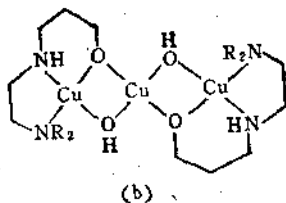
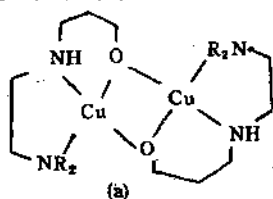
此外,它还与相邻分子的氧形成弱键 ($\text{Cu}-\text{O}$ 距离 332.4pm),从而成为围绕铜的畸变八面体配位。 β 型变体为黑色,磁矩为 1.73 B.M. ,此时铜为五配位



成为稍微畸变的四方锥构型。此外,在 8-羟基喹啉配合物的二水合物中,两个 Ox 配位体以正方形围绕铜,而两个水分子则处于轴向位置。无水 8-羟基喹啉的配合物与 1,2,4,5-四氰基苯生成黑色 1:2 分子配合物,其晶体由许多给予体分子和接受体分子交替连接构成,每个四氰基苯的一个氮配位于铜($\text{Cu}-\text{N}$ 距离 295pm),从而构成普通畸变八面体。

二乙酰胺 $\text{CH}_3\text{CONHCOCH}_3$ 也是一个二齿螯合配位体,它与铜(II)生成类型为 $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N})_2(\text{ClO}_4)_2$ 的配合物,其中的两个氧为给予原子^[23]。

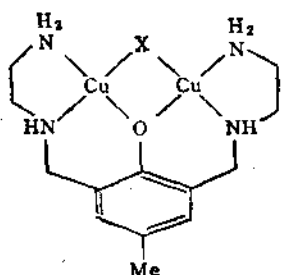
$\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 与 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 和 NaOH 在水溶液中反应离析出两类配合物:双核配合物的绿色晶体(a)和三核配合物的蓝色晶体(b)^[24]。



由乙二胺衍生的胺醇类 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (L'), $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (L'') 和 $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (L''') 形成畸变八面体 CuL_2Y_2 ($\text{L} = \text{L}', \text{L}''$ 或 L''' ; $\text{Y} = \text{ClO}_4$ 或

$\frac{1}{2} \text{SO}_4$), 它们含平面 CuN_4 基, 具有醇羟基的氧轴向配位. 在 CuL_2Cl_2 ($\text{L}=\text{L}''$ 或 L''') 中, 轴向配体是氯原子, 同时, $\text{CuL}''(\text{NO}_3)_2$ 含一个轴向 ONO_2 根和一个配位 OH 基^[25]. 胺氧化物 $\text{R}_2\text{N}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$ 或 Bu) 形成 $\text{Cu}(\text{L}-\text{H})\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br), 它们含去质子的 $\text{R}_2\text{N}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$, 可能是带羟基基金属 (alcoxide) 桥的二聚体^[26].

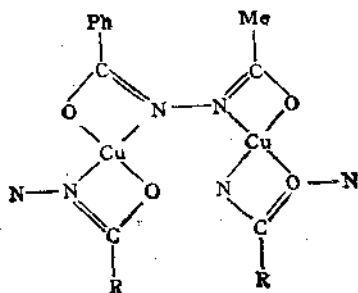
配体 2, 6-双-(N -2'-氨基乙基氨基)- p -甲酚形成双核平面 CuLXY 配合物



$\text{X}=\text{OH}, \text{Cl}$ 或 $\text{Br}, \text{Y}=(\text{ClO}_4)_2$
 $\text{X}=\text{PYO}, \text{Y}=(\text{ClO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$

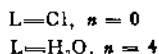
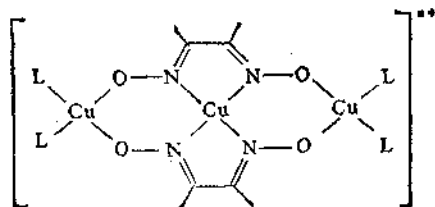
以及五配位的 $\text{Cu}_2\text{L}[\text{X}_m\text{Y}_n]$ [$m+n=3$; $\text{XY}=(\text{CNS})_2\text{ClO}_4$, $(\text{CNS})_3, \text{Br}_2\text{ClO}_4$, 或 Cl_2ClO_4] 和单核配合物 $\text{CuL}(\text{ClO}_4)$, 它们可能是畸变三角双锥构型^[27].

N -乙酰基-苯甲酰肼形成 $\text{Cu}(\text{L}-2\text{H})$ 配合物



它是平面构型, 但不同于镍与钴的类似化合物的结构^[28].

三聚的 $\text{Cu}_3(\text{dmg})_4\text{X}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (dmgH = 丁二酮肟) 中当 $\text{X} = \text{Cl}$ 时, 含配位卤离子, 而当 $\text{X} = \text{Br}$ 时则含配位水分子



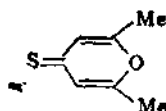
$\text{Cu}_3(\text{dmg})_4(\text{NO}_3)_2$ 可能含直线型 Cu_3 体系, 中心 Cu 为 4O 围绕, 其它两个 Cu 则与 4N 配位, 硝酸根则未参与配位^[37].

(7) 含硫配体的铜(II)配合物

铜(II)对硫有较强的亲和力, 因而在与同时含氧与硫的配体所形成的配合物中, 发现是硫与铜成键, 如 1,4-噻唞烷和 2,6-二甲基-4-硫代吡喃酮



1,4-噻唞烷

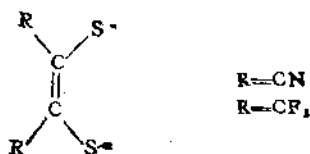


2,6-二甲基-4-硫代吡喃酮

就是这类配体。与此相似, N,S-螯合配位体如硫代氨基脲 $\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NHNH}_2$ 与铜生成的配合物较含氧类似物氨基脲生成的配合物稳定, 但是, S-甲基-L-半胱氨酸等氨基酸则是通过 N 和 O 与铜结合的。

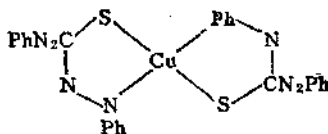
某些含硫螯合配体如二乙基二硫代氨基甲酸, 2,5-二噻己烷、双硫脲(二苯基硫代卡巴脲)等都能与铜(II)生成配合物。在二乙基二硫代氨基甲酸铜中, 铜为五配位, 四个硫原子在同一平面上, 铜原子在此平面外约 26pm 处; 第五个配体在 285pm 处, 最邻近的碳原子则在相当远的 378pm 处; 铜(II)与 2,5-二噻己烷反应能得到 1:1 (CuLCl_2) 和 1:2 ($\text{CuL}_2[\text{ClO}_4]_2$) 两种类型的配合物。

此外,二价阴离子(dianion)配体



与铜(II)形成阴离子配合物,并能被氧化为对应的反磁性铜(III)配合物。

作为分析试剂的双硫脲(H_2Dz)与铜(II)能形成红色配合物 $Cu(HDz)_2$, 在此配合物中, N,S -螯合配体分子以平面反式构型排列围绕于铜



此外, N -烷基硫代吡啶酰胺与铜(II)也能生成类似的 N,S -螯合物。

(8) 大环配体配合物

近年来,铜(II)的大环配体配合物的研究进展较快,已经制备出不少铜(II)的大环配合物,并对其结构、性能和应用进行了研究,其中以单核配合物研究较多,如1.4中的酞菁铜。现再举若干例子叙述于后。

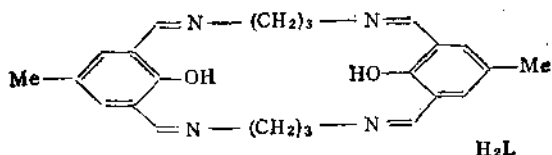
Dei 等为进一步研究大环效应,测定了下述反应的热化学



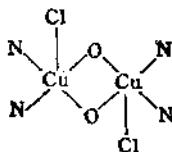
(2,3,2-tet = 1,4,8,11-四氮杂十一烷; cyclam = 1,4,8,11-四氮杂环十四烷),认为大环效应是由于 $Cu(cyclam)^{2+}$ 配合物中较强的 $Cu-N$ 键和适宜的溶剂化热焓所致^[30]。有研究将铜(II)的 2,3,2-tet 配合物与丙酮、二丙酮醇或苯基氧化物反应得到 5,5,7-三甲基-(1,4,8,11-) 四氮杂环十四-4-烯的大环配合物^[31]。关于氯-2,7,12-三甲基-3,7,11,17-四氮杂双环[11,3,1]十七-1(17),

2,11,13, 15-五烯与铜(II)的配合物是五配位的二水合硝酸盐, 其结构为含一个顶点氯原子的四方锥^[32]。

由1,3-丙二胺和4-甲基-2,6-二甲酰基-苯酚缩合形成的 Schiff 碱大环多齿配体(H_2L)



的铜配合物 $LCu_2Cl_2 \cdot 6H_2O$, 其环状结构中有两个铜原子



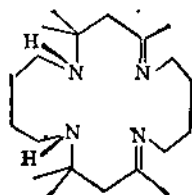
$Cu-Cu = 313.3pm$, 每个铜为一个畸变四方锥所围绕, 顶点是氯原子。

由乙酸铜(II)与卟啉在乙醇-苯中形成配合物的动力学已经研究, 其反应速度随着溶剂中极性组分浓度的降低而降低。铜(II)离子、乙二酰二酰肼, 氨与过量乙醛在空气中反应的最终产物作为紫色和绿色化合物而离析出来, 前者是一个具有四个底氮和一个顶端水分子给予体的五配位微畸变四方锥, 后者与这一构型很接近^[33]。

铜(II)和1,4,7,10-四氮杂环十三烷在乙酸缓冲液中所形成配合物的热力学和动力学性质已经用极谱法研究, 含5,5,6,6-整合环的大环配合物的稳定常数约为对应的含5,6,5-和5,5,5-整合环的开链配合物稳定常数的 10^5-10^9 倍。^[34]

顺式和反式的四氮杂大环与铜(II)的配合物异构体已经制备出来, 这里顺式与反式异构物是由于在[18] dieneN₄大环配体中两个双键的相对位置不同所致。在两异构体中, 由于 $Cu-N$ 结构

张力的差异使顺式呈明显的四面体畸变(含 36.6° 二面交角),而在反式配合物中,此角仅为 11.5° 。



cis-[18]dieneN₄

1.10 铜(III)化合物

Cu(III) 有 8 个 $3d$ 电子, 它们排列为高自旋(两个未成对电子)或低自旋(抗磁性)两种构型, 前一种较少见, 六氟合铜(III)酸钾 K_3CuF_6 是唯一的顺磁性铜(III)配合物 ($\mu = 2.8B.M$), 是呈淡绿色的固体, 在 $250^\circ C$ 时, 由氟与氯化钾和氯化铜(I)的 3:1 混合物反应制备, 该化合物易水解并放出氧。

在一大气压的氧气气氛中加热过氧化钾与氧化铜(II)的混合物至 $400-450^\circ C$ 24 小时, 可制得铜(III)酸钾 $KCuO_2$ 。它是一种晶状浅蓝色反磁性化合物, 与弱酸反应时分解为氧和铜(II)盐; 高于 $500^\circ C$ 时, 此化合物是不稳定的。氢氧化铜(II)的浓氢氧化钠溶液与次溴酸钠反应, 生成红棕色铜(III)酸钠沉淀。

碱土金属的铜(III)盐是在 $3mol \cdot L^{-1}$ 氢氧化钠溶液中使用 $NaCuO_2$ 与氯化钡反应制备的。加热铜(III)盐时放出氧, 而与浓盐酸反应则放出氯和氧。 I^- 离子定量还原 Cu(III) 为 Cu(I), 并析出碘, 因此可用硫代硫酸钠标准溶液以容量法测定铜(III)。

铜(III)的碲酸根合与高碘酸根合配合物如 $Na_7[Cu(HTeO_6)_2] \cdot 14H_2O$, $K_4H_2[Cu(IO_6)_2] \cdot 4H_2O$, $K_3H_4[Cu(IO_6)_2] \cdot 6H_2O$ 和 $Na_7[Cu(IO_6)_2] \cdot 15H_2O$ 是比较熟知的, Cu(III) 在这些配合物中是低自旋

态的,铜原子周围是氧原子构成的平面正方形。深棕色的高碘酸根合铜(III)酸盐容易被糖类、酚类等有机化合物还原而变白,故可用于鉴定这些有机化合物的存在,但不宜用于定量测定。

由 *S,S*-螯合配体(顺丁烯二腈二硫醇盐, *N,N*-二烷基二硫代氨基甲酸酯)衍生物得到的几种抗磁性铜(III)配合物也为平面四配位构型。

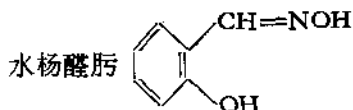
1.11 铜的分析化学

定性鉴定铜的方法有多种。

p-二甲氨基苯叉罗丹宁与铜(I)离子在中性或弱酸性乙醇溶液中生成紫色溶液或沉淀,铜(II)离子在中性溶液中之反应则得到淡红色溶液或沉淀,在酸性溶液中则不发生反应。检出铜(I)的稀释限度为 $1:3 \times 10^4$ 。

亚铁氰化钾在中性或弱酸性溶液中与铜(II)离子反应生成红棕色沉淀 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 沉淀不溶于稀酸而易溶于氨水。

α -苯偶姻肟(即试铜灵) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(=\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 与铜(II)离子在稀氨溶液中反应生成绿色沉淀 $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})$, 沉淀不溶于稀氨水。在酒石酸铵溶液中,此反应是铜(II)的特效反应,灵敏度为 $0.1 \mu\text{gCu}$, 稀释限度 $1:5 \times 10^5$ 。



在醋酸溶液中与铜(II)离子反

应生成黄绿色沉淀 $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2$, 此沉淀可溶于无机酸。仅有 Pd 和 Au 干扰此反应,灵敏度为 $0.5 \mu\text{gCu}$, 稀释限度 $1:10^5$ 。

红氨酸(二硫代草酰胺) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$ 在氨性或弱酸

性溶液中与铜(II)离子反应生成黑色 $\text{Cu}[\text{C}(=\text{NH})\text{S}]_2$ 沉淀,类似条件下仅有镍和钴离子与之反应分别得到蓝色和棕色沉淀。反应的灵敏度为 $0.01 \mu\text{g}$, 稀释限度为 $1:2 \times 10^4$ 。

双环己酮草酰双脲与铜(II)离子在微碱性溶液中反应得到深蓝色产物,稀释限度 $1:4 \times 10^7$ 。

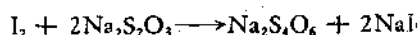
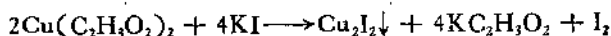
铜的定量测定方法很多,主要有以下几种:

1. 电解法

此法测定范围很宽,可用于含铜约 0.1—100% 产品的分析。电解时,铜在铂网阴极上析出,电解完毕后洗涤并烘干电极即可进行称量,从而求得铜含量。由于此法操作简便,人为因素的影响可减少至很小,因而准确度与精密度相当高,而且除去铜后的溶液还能用于其它组分的测定,但溶液所含组分较多时,干扰情况比较复杂。

2. 容量法

容量法测定铜的主要特点是方便,其中最主要的是碘量法,可用于低浓度至中等浓度铜的测定。此法的依据是在微酸性溶液中,铜(II)离子与碘化钾反应析出化学计量的碘,用标准硫代硫酸钠溶液滴定,用淀粉作指示剂



碘量法测定铜有两种方式:(1)用硫化氢、硫代硫酸钠或金属铅等将铜沉淀为硫化物或以金属析出,从而与在酸性溶液中能与碘化钾反应的大多数元素分离,然后用碘量法测定之,称为“长碘法”。(2)在不分离铜的情况下,用氟化物掩蔽铁(III)的干扰,然后用碘量法测定,称为“短碘法”。碘量法测铜是快速而且准确的。

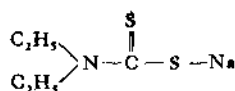
有时也采用其它容量法测定铜,如用氟化物滴定硫酸铜(II),用 EDTA 滴定相当纯的铜(II)盐等。

3. 比色法

测定铜的比色方法很多,常用的有以下几种,它们可用于许多复杂物质中铜的测定。

(1) 二乙氨基二硫代甲酸钠法

试剂结构式为



在微酸性、中性或碱性溶液中，它与 0.1ppm 铜 (II) 生成黄褐色溶液，而与 1ppm 铜 (II) 反应则出现深棕色浑浊。此法可在 Fe, Al, Co, Ni, Mn, Zn, Cd, Sb, Bi, Sn, Pb 和 Hg 存在下直接测定铜 (II)。

(2) 双硫腙法

试剂组成为 $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-\text{NH}-\text{Ph}$ ，溶于四氯化碳或氯仿成为绿色溶液，在稀无机酸中与铜 (II) 反应形成红紫色酮式配合物，方法十分灵敏。有关干扰元素的分离方法可参考^[35]。

(3) 2,2'-联喹啉法

试剂与铜 (I) 离子形成有色配合物，用戊醇萃取与大多数元素分离后测定。

(4) 新亚铜灵 (Neocuproine) 法

新亚铜灵即 2,9-二甲基-1,10-邻二氮杂菲，在 pH2—10 与铜 (I) 离子反应形成黄色配合物，可被氯仿等有机溶剂萃取并于 427 nm 处进行光度测定。

(5) 氢溴酸法

铜 (II) 离子与氢溴酸和磷酸的混合物反应形成紫色配合物，可于 600nm 或 660nm 处测量其吸光度，对于多种冶金产品中的低含量铜，这是一个方便而经济的测定方法。

2. 重量法

重量法测定铜用得很少，因为大部分有关铜的测定均可用电解法、容量法、比色法或原子吸收法进行，但有些情况下采用重量法仍然是可行而且方便的。重量法测定铜是在低于 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸或硫酸溶液中，铜 (I) 离子可为硫氰酸铵定量沉淀，在 110°C 干燥沉淀至恒重，称量所得硫氰酸铜 (I) CuSCN ，换算因数为 0.5226。Sb, As, Bi, Cd, Co, Fe, Ni, Mn, Zn 和 Sn 等均不干扰测定。

少量铜 (II) 也可采用极谱法测定^[14,15]。在氨、浓氯化铵、吡啶

和硫氰酸盐介质中,在滴汞电极上可逐步产生还原作用,形成相当稳定的铜。

许多种试样中的铜也可采用发射光谱法测定,以电弧为激发光源,有许多条谱线可用于测定,最常用的为: 224.261, 224.700, 227.6, 229.4, 282.437, 296.116, 324.754, 327.396 以及 510.554 nm 等。

也可采用 X 射线荧光法测定铜^[60], 可测定的范围是 0.1 — 100%, 使用 0.1392nm 和 0.1542nm 线。

原子吸收分光光度法测定铜是快速和准确的, 最大灵敏线为 324.75, 灵敏度为 0.1ppm, 也可采用其它线。空气-煤气和空气-乙炔火焰均可获得满意结果。

此外,还可采用中子活化法测定铜^[61]。

表 19.11 某些典型含铜化合物的结构

I. 八面体

化 合 物	结 构 说 明
规则的 $K_2PbCu(NO_3)_6$	$Cu-N = 211pm$ 是具有这一配位类型的仅有的含铜化合物,其光谱可用 Jahn-Teller 效应(动态)解释。
畸变的(4+2) CuF_2 $CuF_2 \cdot 2H_2O$	畸变金红石结构, 4F 在 193pm, 2F 在 227pm。 F 和 H_2O 之间形成氢键, 2F 在 189.8 pm, 2O 在 194.1 pm, 2F 在 246.5 pm。
$CuCl_2$	由 $(CuCl_2)_x$ 链组成的层状结构, 4Cl 在 230 pm, 2Cl 在 295 pm。
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	具有反式构型的有限平面 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 基团的组合, 2Cl 在 228pm, 2O 在 193pm, 2Cl 在 295 pm。
$CuBr_2$ $KCuCl_4$	与无水氯化物类似, 4 Br 在 240 pm, 2Br 在 318 pm。 $Cu_2Cl_4^{2-}$ 离子被“长”的 $Cu-Cl$ 键连接, 4Cl 在 224.8 pm, 226.7pm, 232.2pm 和 231.4pm。 2Cl 在 294.1 pm 和 311.3m。
NH_4CuCl_4 $CaCuCl_4$	与钾盐类似, 4Cl 在 225—232 pm, 2Cl 在 319 pm。 畸变六方密堆积 Cl 和 C_6 层, Cu 占据八面体的孔穴, $Cu-Cu$ 距离 306.2 pm。无认可的 $Cu-Cu$ 直接键合, 4Cl 为 235pm 和 228pm, 2Cl 在 278pm, 正常磁

化 合 物	结 构 说 明
	矩直至 80 K.
Na_2CuF_4	与钾盐不同(见后), 4F 在 191 pm, 2F 在 237 pm.
$\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	无平面型 CuCl_4^{2-} 离子; 2O 在 197 pm, 2Cl 在 295 及 2Cl 在 232 pm.
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	OH 桥形成无限链, 此链聚集于相邻链的 Cu 原子之上(或之下)的一个链的桥氧原子上, 4O 在 193 pm, 2O 在 263 pm, Cu—Cu 距离 295 pm.
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$	两个结晶类型不同的铜原子(无化学意义)具有 4O 在 202 pm, 2Cl 在 276 pm, 或者, 4O 在 200 pm, 1O 在 236 pm, 1Cl 在 275 pm.
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	SO_4 的 1 O 和 3 H_2O 形成平面正方形 CuO_4 基, Cu—O = 196 pm, 并与 2 SO_4 的氧原子距离为 239 与 245 pm, 完成畸变八面体配位.
$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	铜有 2 H_2O 在 204 pm 与 2 个吡啶 N 原子在 200 pm; SO_4 四面体的 2O 在 238 pm.
$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	桥联的 SO_4 基; 2 H_2O 在 195 pm, SO_4 基的 2O 在 199 pm; 2O (SO_4) 在 241 pm.
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 组成的无限链; 4O (来自四个不同的甲酰基) 在 208 pm; 2 H_2O 在 236 pm. 链由通过其它 2 H_2O 的氢键连接.
$\text{Cu}(\text{EtOCCHCOCH}_3)_2$ O	4O 在 191—194 pm, 其次最邻近的是相邻分子中—CH—基的 C 原子, 在 310 pm.
(乙酰乙酰乙酸铜 II)	
$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N})_2\text{Cl}_2$	2N 在 202 pm, 2Cl 在 228 pm, 为较强的 CuCl 键聚集为链; 2Cl 在 305 pm.
$\alpha\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$	2Br 在 254 pm, 2N 在 193 pm, 2Br 在 308 pm.
$\text{Cu}(\text{N}_3)_2$	平面二叠氮 $\text{Cu}(\text{II})$ 链, $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]_n$ 为长 Cu—N 桥所连接, Cu—N (平面) 平均距离为 200 pm, 长 Cu—N 键距离为 254 pm 和 271 pm.
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$	畸变八面体链, 以 N_3 基成交角连接, 2 NH_3 在 198.5 pm, 2 N_3 在 205.3 pm, 2 N_3 在 256 和 267 pm.
$\text{Cu}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2$	乙二胺分子为歪的多角形, 4N 在 203 pm, 2O 在 259 pm, 高氯酸盐与此相似.
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	平面上的 4 NH_3 在 199 pm, 来自 NO_3 上的 2 N 在 265 pm.
$\text{CuCl}_2 \cdot (1,2,4\text{-三唑})$	CuCl_2 的无限链, 其中八面体型基为共享的棱边与三唑

续表 19.11

化 合 物	结 构 说 明
	分子连接起来, 2N 在 198 pm, 2Cl 在 234 pm, 2Cl 在 277 pm.
双(苯-偶氮-β-萘酚)合铜(II)	每个偶氮基仅有一个 N 与 Cu 键合; 2O 在 193 pm, 2 N 在 201 pm, 2O 在 309 pm.
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$	水分子在 Cu 周围以八面体型配位, 有斜方晶系畸变作用; Cu—O 距离为 222, 210, 196 pm.
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$	6H ₂ O 围绕 Cu 的八面体型配位; Cu—O 距离为 228 pm, 216 pm 和 209 pm.
$\text{Cu}[\text{C}(\text{CN})_3]_2$	来自六个不同 C(CN) ₃ 基的 6CN 环绕着 Cu, 4N 原子处于共平面, 在 198 pm, 而 2N 在 249 pm, 三氨基甲基基团是平面型的.
畸变的(2+4)	
KCuF ₃	畸变 Perovskite 结构; 2F 在 196 pm; 4F 在 207 pm.
K ₂ CuF ₄	发现这一畸变作用的首例; 2F 在 195 pm, 4F 在 208 pm.
CuSO ₄	有四个较短的和两个较长的 Cu—O 键, 即 2O 在 237 pm, 2O 在 200 pm 和 2O 在 189 pm.
畸变的(4+0)	
CuO	Cu 有四个共平面键, 而第五和第六个最靠近的原子离 Cu 太远不易成键
	两个 84.5° 与两个 95.5° 的 OCuO 角, Cu—O 距离 195 pm.
酞菁铜(II)	与它的 Ni(II) 对应物异构的少数几个 Cu(II) 化合物之一, 形状由配位体所决定, Cu—N 距离 183 pm.
$\text{CuC}_{12}\text{H}_8\text{N}_8$	
$\text{Na}_4\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]_2$	Cu ^{II} 是完全的平面正方形配位, 无第五或第六个配位体; Cu ^I 为硫代硫酸根围绕构成四面体, 硫代硫酸根离子用其 S 原子桥联两个 Cu ^I 离子, 形成链状结构.
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_4\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2$	四个吡啶—N—氧化物分子围绕铜构成平面正方形,
X = BF ₄ , ClO ₄	Cu—O 距离, 对 BF ₄ 为 191—193 pm, 对 ClO ₄ 为 192—193 pm, 其次的最邻近的原子(F 或 O)距铜 334—338 pm.
双(乙酰丙酮)合铜(II)	氧原子构成的平面正方形, 距铜 192 pm, 两个 OCuO 角=93.5°.
双(3-苯基乙酰丙酮)合铜(II)	氧原子构成的平面正方形, 距铜 190—191 pm, 两个 OCuO 角=91.4°.
双(3-甲基乙酰丙酮)合铜(II)	平面正方形, 4O 距铜 190.8 pm, 6C, 4O 和 Cu 离平面仅 2 pm, 两个 γ-碳原子是最远的, 距铜 321.6 pm.

续表 19.11

化 合 物	结 构 说 明
畸变的(4+1)	铜有四个共平面键,同时有一个到第五个最邻近原子的长键;第六个靠近的原子相对较远,与铜原子的距离通常大于 320 pm
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4 NH_3 在平面上 (205 pm), 一个 H_2O 距铜 259 pm, 第二个 H_2O 距 337 pm.
$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 O 和 1 H_2O 在平面上, ($\text{Cu}-\text{O} = 196 \text{ pm}$), 2 H_2O 分别为 227 pm 和 321 pm.
$\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	与上述 $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相似; $\text{Cu}-\text{O}$ 距离为 199, 179, 193 和 197 pm; 2 H_2O 分别距铜 235 pm 和 334 pm.
$\text{Cu}(\text{CH}_2\text{NO}_2)(\text{NO}_2)_2$	四个桥联的硝酸根在平面正方形上, 距铜 195 pm, 硝基甲烷的氧原子距铜 231 pm.
$\text{Cu}(\text{HDX})_2$ $\text{H}_2\text{DX} =$ 丁二酮肟	两个有机原子团并不完全在同一平面上; $\text{Cu}-\text{N}$ 距离 194 pm, 由一个邻近分子的氧原子与铜连接, 生成二聚物; 其次的邻近基团是 CH_3 , 距铜 376 pm.
N, N' -乙撑基-双(乙酰基丙酮亚胺) $\text{Cu}(\text{II})$	2 N (分别为 195 和 199 pm) 和 2 O (分别为 192 和 196 pm) 在平面正方形上, 一个分子的定域环直接覆盖于邻近的铜原子, 形成“五配位”.
$(N, N'$ -双水杨内酯乙二胺) $\cdot \text{Cu}(\text{II})$	二聚分子, 使二聚单元结合在一起的 2 $\text{Cu}-\text{O}$ 键长 241 pm, 2 N (在 194 和 208 pm), 2 O (在 191 和 203 pm) 在平面上.
$(N, N'$ -双水杨内酯丙二胺) $\cdot \text{Cu}(\text{II}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	2 N (在 178 和 195 pm), 2 O (在 188 和 194 pm) 在含水分子的平面上, 水分子距铜 253 pm.
双(N -甲基水杨醛基)-二胺合铜(II)单分子吡啶加合物	来自螯合配体的 2 O (在 200 pm) 和 2 N (在 189 pm) 在平面正方形上, 吡啶氮在此平面之上 231 pm.
二乙基二硫代氨基甲酸铜(II)	4 S (在 231.7, 229.7, 230.1 和 233.9 pm) 在围绕铜的平面上; 垂直于此平面上的 S 原子在 285 pm, 另一个最邻近的是配位体中的一个碳原子, 在 378 pm.
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+\text{CuCl}_2^-$	离析出的 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2^{2-}$ 二聚体与第五个氢构成铜的畸变四方锥, 2 Cl 在 225—230 pm, 2 Cl 在 231—235 pm, 1 Cl 在 273 pm, 另一个最邻近的是甲基, 在 378 pm.
二水·乙酰丙酮合铜(II)苦味酸盐	4 O 在平面上, 2 个(由乙酰丙酮给出)在 188 pm, 2 个(由 H_2O 给出)在 195 pm, 由苦味酸根给出的第五个氧在 276 pm, 其次一个最邻近的原子是另一个分子上的 γ -碳原子, 在 310 pm.

II. 畸变四面体

续表 19.11

化 合 物	结 构 说 明
CuCr_7O_4	4O 围绕铜, 具有 122° 和 103° 的两个 $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ 角; 四方畸变尖晶石。
CuFe_2O_4	FeO , 为完全未畸变的四面体。
Cs_2CuCl_4	含 CuCl_4^{2-} 离子, $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}$ 角度为 120° 和 104° , $\text{Cu}-\text{Cl}$ 距离 222pm 。

III. 三角双锥

化 合 物	结 构 说 明
$[\text{Cu}(\text{2,2'}\text{-bipy}), \text{I}]^+$	$\text{Cu}-\text{N}$ 距离 202pm $\text{Cu}-\text{I}$ 距离 271pm
$\text{Cu}(\text{三吡啶基})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	与锌化合物 $\text{Zn}(\text{三吡啶基})\text{Cl}_2$ 类质同晶; 水分子不参与铜的配位。
$\text{Cu}(1,1,7,7\text{-四乙基二乙撑三胺})\text{BrN}_3$	
$[\text{Cu N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{NCS}]\text{SCN}$	畸变三角双锥, $\text{Cu}-\text{N}$ (赤道) $206, 207,$ 和 216pm ; $\text{Cu}-\text{N}$ (轴) 204pm ; $\text{Cu}-\text{N}(\text{NCS}), 195\text{pm}$; 赤道 平面各角为 $113^\circ, 114^\circ$ 和 130° 。

续表 19.11

化 合 物	结 构 说 明
$[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Br}]\text{Br}$	与前者分子结构相似, $\text{Cu}-\text{N}$ 距离平均值为 210 pm , NCuN 角 $= 84.7^\circ$.
Cu_2OSO_4	有两种配位类型的铜,一种是畸变八面体,另一种是三角双锥,后者 $\text{Cu}-\text{O}$ 距离为 $185, 200, 195$ 和 216 pm .
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Ag}(\text{SCN})_2$	5N 原子围绕铜,接近规则三角双锥排列,三个赤道 NCS 在 192 pm , 二个轴 NH_3 在 200 pm , 可见光谱显示此种配位的铜仅有一个尖峰.
$\text{OCu}_4\text{Cl}_6(\text{py})_4$	4 Cu 围绕中心氧呈四面体型,桥联铜原子的 6 Cl 与吡啶(与每个 Cu 键合)完成三角锥铜配位, $\text{Cu}-\text{Cl} = 241\text{ pm}$, $\text{Cu}-\text{O} = 190\text{ pm}$, $\text{Cu}-\text{N} = 196\text{ pm}$. ClCuCl 角 $= 119^\circ$, CuClCu 角 $= 80^\circ$, OCuCl 角 $= 85^\circ$; 吡啶分子可为三苯膦氧化物取代, 3 Cl 在 238 pm , 2O 在 190 pm , 也可被 Cl 取代为 $(\text{Me}_3\text{N})_4[\text{Cu}_4\text{OCl}_{12}]$.

主要参考文献

- [1] A. G. Massey, in J. C. Bailar Jr. ed., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, pp. 1—78, Pergamon Press (1973).
- [2] N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and Their Compounds*, Vol. 1, Oxford (1950).
- [3] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Interscience (1972).
- [4] F. H. Jardine, in H. J. Emeleus and A. G. Sharpe ed., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 17, pp. 115—163, Academic Press (1975).
- [5] R. S. Young, *Chemical Analysis in Extractive Metallurgy*, Charles Griffin (1971).
- [6] R. C. Weast (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66th. ed., CRC Press (1985).

一般参考文献

- [1] 张正斌, 刘蓬生, 科学通报, 22, 164 (1977).
- [2] B. F. G. Johnson et al., *Inorganic Chemistry of the Transition Elements*, London, 1, 245 (1972).
- [3] L. E. Topol et al., *Synth. Inorg. Metal-organic Chem.*, 3(1), 47 (1973).
- [4] G. Newton et al., *J. C. S. Dalton*, 258 (1974).

- [5] N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and Their Compounds*, Vol. I, Oxford (1950).
- [6] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Interscience (1972).
- [7] J. R. Clifton and J. T. Yoke, *Inorg. Chem.*, **6**, 1258(1967).
- [8] M. I. Bruce *et al.*, *J. C. S. Dalton*, 2433(1973).
- [9] M. Barrow *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2356(1976).
- [10] M. Wicholas *et al.*, *Inorg. Chem.*, **13**, 316(1974).
- [11] B. Morasin, *Acta Cryst.*, **B32**, 1237(1976).
- [12] E. Dubler *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 2604(1975).
- [13] E. N. Ryabov *et al.*, *Zh. Neorg. Khim.*, **18**, 835(1974).
- [14] D. P. Murtha *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **8**, 279(1974).
- [15] D. Hall *et al.*, *Chem. & Ind., London*, 1428(1965).
- [16] H. Ohta *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 2973(1975).
- [17] H. Stünzi *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 1621(1976).
- [18] V. E. Uhlig *et al.*, *Z. anorg. Chem.*, **425**, 217(1976).
- [19] K. S. Drago *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1446(1961).
- [20] J. Kratsuar-Smogrovic *et al.*, *Z. anorg. Chem.*, **409**, 273(1974).
- [21] R. F. Jameson *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 809(1975).
- [22] J. Malaviya *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1706(1973).
- [23] C. S. Kraihanzel *et al.*, *Inorg. Chem.*, **4**, 1037(1965).
- [24] Y. Nishida *et al.*, *Chem Lett.*, 339(1974).
- [25] D. N. Zimmerman *et al.*, *Inorg. Chem.*, **12**, 2616 (1973).
- [26] M. Okamura *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1413(1974).
- [27] I. E. Dickson *et al.*, *Inorg. Chem.*, **13**, 1301(1974).
- [28] I. P. Romm *et al.*, *Zh. Obshch. Khim.*, **43**, 891(1973).
- [29] C. B. Singh *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1259(1974).
- [30] A. Dei *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **14**, 157(1975).
- [31] N. P. Curtis *et al.*, *Aust. J. Chem.*, **28**, 275(1975).
- [32] M. R. Calra *et al.*, *Acta Cryst.*, **B31**, 1334(1975).
- [33] G. R. Clark *et al.*, *J. C. S. Dalton*, 1528(1976).
- [34] M. Kodama *et al.*, *J. C. S. Dalton*, 1720(1976).
- [35] E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd ed., New York (1959).
- [36] K. Fritze *et al.*, *Radiochim. Acta*, **3**, 204(1964).

19.2 银^[1-3]

2.1. 历史^[4,5]

自古以来,银就为人们所熟知。早在公元前 3000 年,埃及人就能够采集金银制作饰物,到了公元前 2000 年他们对金银的加工技术有了很大的提高,那时的埃及人已会镀金、包金和镶金嵌银,还能将金或银拉成细丝用来刺绣。

大量历史文物资料表明,在我国古代,人们早就认识金和银了,他们用金、银的箔片或细丝装饰在瓷器或铜器上。由汉墓出土的金银制品的艺术性,充分说明我国古代劳动人民在金银的冶炼和加工技术上已发展到了相当的水平,并有文字记载。如本草纲目^[4]指出:闽、荆湖、饶信、广滇、贵州、交趾诸处山中皆产银,有矿中炼出者,有沙土炼出者……,对我国银的产地及冶炼作了介绍。

在古代,银除用作饰物外,还用作货币,作为交换货物的媒介。十五世纪在欧洲出现了大型银币,十六世纪西班牙殖民主义者在美洲也进行了大量银的铸造。我国在明代万历年间(1573—1620)也已开始了银币的使用,此外我国在医用银合金的制造方面亦有研究。

随着现代技术的发展,银应用比较广泛,主要用于制造照相材料、银镜、蓄电池及电子工业和发电设备的零件等。银合金主要用于制造高级实验仪器 and 仪表元件。在电子工业中,银还用作荧光材料的激活剂,以提高发光效率和改变发光颜色,如硫化锌用银作激活剂时,发出蓝色光,可用于摄影技术中。牙医业中银也有应用,它和金、铂、钯、铌、铜、锌等的合金,可制作齿套、牙鞘、牙钩和牙桥等。此外,银还可用于制作原子反应堆的操纵杆,以及光电转换元件等。

随着近代工业的发展,对银的消费量急剧上升,从而造成很大的供应差距,如1978年探明的世界主要产银国的可采储量约为18万吨,但1978年全世界生产白银8324吨,若按此量计算,现有资源仅够开采20年,而1978年银的消费量为13155吨,所以世界各国对从废料中回收银非常重视。美国从事回收银及其它贵金属的公司就有1200多家,1978年从废料中回收银1306吨,从货币中回收银4354吨^[7],可见从银废料中回收银是生产银的一个非常重要的来源。

2.2 存在、矿物及矿石

银广泛分布于自然界,在地壳中含量为 $1 \times 10^{-5}\%$,居地壳中元素丰度的第六十三位。海水中估计每升含有0.001mg银。

和铜不同,银不是生命所必需的物质,但是仍发现在各种生命组织中有痕量银存在,如在牛的肝脏和胰腺中分别含银为0.005—0.001%和0.0003—0.0001%。由于少量银离子有消毒作用,因此它成为医用药物,但是如果人体过多地摄取银的化合物则会引起银中毒(即银质沉着病),表现为银离子被还原而沉积在各种生理组织中,从而导致皮肤、内部器官和粘膜等变色。

银还对细菌等微生物的繁殖生长起毒害作用,Nageli将其叫做微动效应(oligodynamic effect)。银的微动活性较高,杀菌力也较强,因此人们早就使用银器以防止饮料变质,在外科手术中已用铝箔或银片来处理骨折。

自然界中的银矿物有:天然银和天然银合金,硫化物、硒化物和碲化物,以及卤化物矿等三种类型。天然银和天然银合金不是银的主要来源,它们往往与其它含银矿物伴生在一起。天然银大多是与某些其它金属如金、汞、铋、铜或铂生成合金,如天然金几乎总是与少量银形成合金,合金的比例可由几乎全部是金变到几乎全部是银。

银的硫化物、硒化物和碲化物矿中,以硫化物矿分布比较广

泛,且常富集为巨大的矿床,是银的主要来源,因此可作为银矿来开采。但通常发现硫化物矿石中银的含量较低,它常与含铜、铅、铋、镍、金或锡的矿物伴生,因此近代所生产的银多数是取自提炼上述金属后的副产物。

银的卤化物矿分布很广,但它不如硫化物矿那么普遍。卤化物矿中以氯化银(角银矿)最重要。在表 19.12 中列出了一些典型银矿物,其中有的是银的主要来源。

表 19.12 典型的银矿物

矿 物	组 成	Ag(%)
天然银	Ag	99.9
天然银合金	Ag + Au, Hg, Sb 等	可变
辉银矿 ¹⁾	Ag ₂ S (立方)	87.1
螺状硫银矿	Ag ₂ S (正交)	87.1
硫银锗矿	Ag ₈ GeS ₈	76.5
硒银矿	Ag ₂ Se	73.1
脆银矿 ¹⁾	5Ag ₂ S · Sb ₂ S ₃	68.4
碲银矿 ¹⁾	3Ag ₂ S · As ₂ S ₃	65.4
碲银矿	Ag ₂ Te	62.9
碲银矿 ¹⁾	3Ag ₂ S · Sb ₂ S ₃	59.9
碲铜银矿	CuAgS	53.0
辉银矿	AgSbS ₂	36.9
针碲金矿	AuAgTe ₄	13.2
碲银铜矿 ¹⁾	9(Cu ₂ S, Ag ₂ S) · (Sb ₂ S ₃ , Ag ₂ S ₂)	可变
角银矿 ¹⁾	AgCl	75.2
溴角银矿	Ag(Cl, Br)	60~70
溴银矿	AgBr	57.4
碘银矿	AgI	45.9

1) 较重要的银矿物

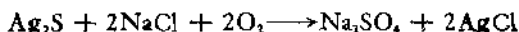
2.3 银的提取和纯银的制备

2.3.1 银的提取

从含银矿石中提取金属银的方法有:汞齐化法、氰化法和浮

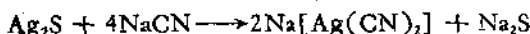
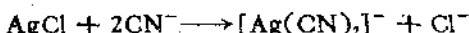
选熔炼法。

1. 汞齐化法。汞齐化法的工艺原理是，把磨细的银矿石用食盐进行处理，若为硫化矿时，则需要焙烧

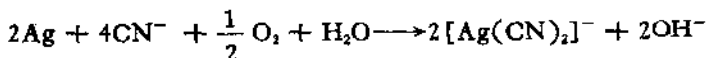


将得到的氯化银与汞一起研磨使生成汞齐，然后用蒸馏法除去汞而得到银，此法仅适用于处理纯银矿，目前很少应用。

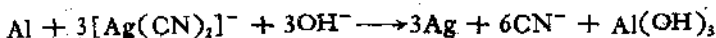
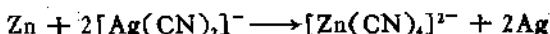
2. 氰化法。此法是从纯银矿中提取银的主要方法，特别适用于氧化矿，工艺原理是：将磨细的银矿石用稀的氰化钠溶液进行处理，银便进入溶液，如



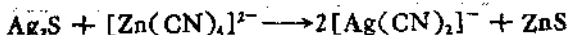
硫化物矿溶解较慢，需要有适当过量的氰离子存在，或将硫化物矿预先氧化焙烧处理，它们才能溶解，用氰化法处理天然银时，则需要鼓入空气，才会使反应进行



将溶液过滤并除去空气，在碱性溶液中，用细粒状或片状锌或铝处理溶液，便得到金属银



由以上的反应可以看出，铝能够直接使氰化物再生，并且氢氧化铝能溶于碱溶液中，锌不能使原来的氰化钠再生，但是所生成的锌氰配合物对银仍然是一个有效的提取剂，因此在整个过程中氰化物并不损失



必须指出当氰化物提取液中含有重金属的氰配合物时，用锌置换银将会发生困难，这时可用强碱性阴离子交换树脂将其留于柱上，由于金氰配合物和银氰配合物不易被含水的淋洗剂洗脱，但它们能被含5%的盐酸丙酮溶液迅速洗脱，从而使其与重金属的氰配合物分离^[10]。

3. 熔炼。通常，当银作为铜(或铅)硫化物矿石的一个组分而存在，在浮选富集时，它又容易与铜(或铅)的富集物浮在一起，收集浮选精矿进行冶炼时，所有的银随着铜或铅进入泡铜或铅块中。在精炼铅和精炼铜时，银作为副产品而被提取出来，现根据不同情况分述如下：

(1) 从铅块中提取银。从铅块中提取银的方法主要有：Parkes 法和 Pattinson 法。

a. Parkes 法。此法是除铅中银的一种常用方法。由于银和锌较银和铅具有较强的亲和力，因此它在熔融锌中的溶解度远比在熔融铅中的多。故在熔融的含银铅里加入足够量的锌，将发生如下反应，并随温度不同，结晶析出各种银锌化合物^[9]



反应的平衡常数：

$$K = \frac{c_{\text{Ag}} \cdot c_{\text{Zn}}^\alpha}{c_{\text{AgZn}_\alpha}}$$

在一定范围内 α 值和 K 值与反应温度有关，如表 19.13 所示，温度升高， α 值减小， K 值增大，有利于银锌合金的生成。这种银锌合金在温度低于它的熔点以下时，仅微溶于以锌饱和的铅中，于是在熔融铅的表面则形成银—锌合金硬皮。取出硬皮挤压掉其中的大部分铅，并用蒸馏法除掉锌，便得含银的“dore”金属，进一步用烤钵冶金法分离铅，便可得到纯银。

表 19.13 α, K 值与温度的关系

t (°C)	500	475	450	425	400	375	350	330
α	1.8	2.22	2.60	3.10	3.15	3.65	3.91	4.33
K	0.710	0.407	0.217	0.086	0.0087	0.0081	0.0017	0.00026

b. Pattinson 法。此法的要点是：当熔化的含银铅冷却到它的凝固点时，纯铅晶体首先凝固下来，而银及其杂质仍为熔融状态，把晶体移去，然后再加入含银的粗铅，进行熔融，冷却和移去结

晶出来的铅,如此重复循环,最后便得到富集了银的铅,它再经烤钵冶金法提取银,以上方法比较陈旧,现在已逐渐被电解精炼铅时回收银的方法所代替。

(2) 从铜中提取银,如前所述,当铜矿或富集物熔炼为冰铜时,所有原来存在的金和银也进入冰铜中,当冰铜还原为金属铜时,银和金也和铜在一起,为了从铜中提取金和银,最早的方法是铅熔解泡铜法。而现在一般采用的是电解精炼铜时,从阳极泥中回收银的方法。铜在电解过程中,银被富集于阳极泥中,如表 19.14 所示,在阳极泥中,银的含量较高,为了从阳极泥中回收银,首先应除去铜。若阳极泥中含有相当数量的硒和碲,铜则以硒(或碲)化铜的形式存在,因此需将阳极泥在 250—500℃ 焙烧,使铜成氧化铜,硒和碲变为二氧化物,然后用 50% 的硫酸处理除去铜,若铜以金属存在于阳极泥中,则无需焙烧,可直接用硫酸处理。如果硒的含量很高,用硫酸处理后,应在有氧气存在的情况下,焙烧至 425℃,铜则转化为硫酸铜,大部分二氧化硒和二氧化碲则已挥发。将除去铜的阳极泥置于转炉中并加热到 1200℃,使其中的铅、铋和锑进入熔渣,然后吹入氧气,使碲和剩余的锑氧化与二氧化硒(或碲)一起挥发,最后再加入 Na_2CO_3 和 NaNO_3 使余下的硒和碲成亚硒酸钠和亚碲酸钠。经过上述步骤得到银的纯度一般为 97—98%,这种粗银可用电解法精炼成为纯银。

表 19.14 阳极泥的成分

元 素	含量(%)	元 素	含量(%)
Cu	15—35	Au	0.1—0.75
Ag	10—50	Pb	2—10
Se	3—20	Ni	0.1—0.3
Te	1—7	Fe	0.1—0.5
Sb	1—8	Sn	0.1—1
As	1—3	S	1—10
Bi	0.1—1		

2.3.2 从废料中回收银^[7]

银废料大体上可以分为固体状和液体状两种,处理方法各不相同。

1. 固体状废料的处理。固体银废料的处理方法有:火法富集法、电解法和废胶片、印相纸处理的燃烧法、溶解法及机械洗刷法等几种。

火法富集法主要用于对低品位含银废料的富集。将废料与密陀僧、焦炭等放在鼓风炉中熔炼成铅合金,然后进行灰吹除铅,再电解炼银。

电解法适合于从各种金属废料如:旧货币、电接点、焊料、丝片材、首饰银器的废料及加工碎屑片提取银,也适用于从镀银制品中提取银。这时,废料合金的成份是选择电解液配方的决定因素,如对含银 $<3\%$ 的银铜合金,使用 H_2SO_4 或 CuSO_4 作电解液,在阴极上制取铜,并使银进入阳极泥。对于含 $5-25\%$ 银的合金,可用 H_2SO_4 作电解液,在阴极上得到铜,银以骨架形式残留在阳极上,纯度为 $92-96\%$,为改善阴极质量,可加入少量 Cl^- 以沉淀溶液中的微量银等。

溶解法主要用于从各种银合金废料及镀银制品中回收银,如从氧化银-锌电池中回收银,可将电池打碎,选择出含银、锌、汞(以汞齐形式)、铜及石墨的金属块,破碎后溶于硝酸,分离出不溶石墨,再用铜将银置换出来,粗银重熔铸锭后可进一步精制。

关于废胶片、印相纸的处理方法一般有燃烧法、溶解法和机械洗刷法。燃烧法是将胶片及印相纸直接放在空气中缓慢燃烧,然后再从得到的灰分中提取银。溶解法是将胶片剪碎,在 $32-38^\circ\text{C}$ 的条件下用乙酸处理,然后用电解法从处理液中提取 Ag 。另外也可以在 $30-70^\circ\text{C}$, 用 $\text{pH } 6.8-7.2$ 含蛋白酶、胰酶、淀粉酶或脂肪酶的水溶液处理碎胶片,使明胶层溶解,得到卤化银渣。也可采用芳基醚等有机溶剂在 $165-225^\circ\text{C}$ 处理废胶片 15 分钟,使聚酯基体溶解,金属银和卤化银则留于沉淀中,机械洗刷法是另一种处

理废胶片的有效方法,作法是在洗涤机中用 20% NaOH 溶液在 50—60℃ 处理胶片 2 小时,使银粒变松、脱落,可得到含银 80% 的沉淀物,然后再用溶解法或电解法进行精制。

2. 溶液状废料的处理。溶液状废料的处理方法有沉淀法、置换法、电解法、离子交换法、活性炭吸附法和萃取法等。

沉淀法所用的沉淀剂是 Na_2S , 此法的优点是投资少、操作简单;缺点是操作过程中有硫化氢产生,污染环境,同时硫化银沉淀的过滤也比较困难。

置换法常用于从各种含银废液,特别是从定影液中回收银,置换金属有铁、铝、铜或锌。此法操作简便,银的回收率达 90% 以上,银的纯度在 95% 以上,此法的缺点是置换金属进入溶液,使溶液受到污染而不能再次使用。

对于处理大量定影液,电解法是回收银的最好方法,它的优点是能直接得到纯度大于 96% 的金属银,由于不向定影液中加入杂质离子,所以定影液可以再次利用。

离子交换法是一种比较理想的方法,但由于树脂的吸附容量有限,未在工业上得到广泛应用。近年来,由于新型树脂的出现,从而扩大了它的应用范围,如改性的苯硫脲树脂对银有很大的亲和力,1 g 粒度为四十目的树脂可吸附银 106 毫克,流出液中含银 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

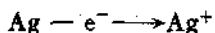
活性炭吸附法主要用于从工业生产的氰化液中吸附金和银,如将含金、银、镍的碱金属氰配合物的废水通过活性炭吸附柱,则金、银、镍被留在活性炭上,用 $\text{NaCN}-\text{NaOH}$ 溶液洗涤,然后再用去离子水洗涤,另外也可用含甲醇或乙醇的 NaOH 溶液作洗涤液。在 pH1.2 时,活性炭能吸附自重 90% 的银,而在 pH5.4 时,仅能吸附 12.5% 的银。

用萃取法从水溶液中提取银具有效率高、易于实现自动化等优点,实验表明利用惰性溶剂中的杂环胺从酸性溶液中萃取银,利用 H-丙胺、H-丁胺、吡啶的己酸混合物萃取银都会得到较好的效果。

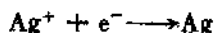
2.3.3 纯银的制备

纯银的制备方法主要是电解法,它的电极反应是

阴极— $\text{Ag}|\text{AgNO}_3, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{杂质}|\text{Ag}, \text{杂质}$ —阳极
电解时,银从阳极溶解



同时银离子在阴极被还原



电解用的阴极为纯银板,阳极是含银为 98% 以上的粗银,其规格一般分别是 $250 \times 250 \text{ mm}$ 和 $20 \times 25 \times 5 \text{ mm}$,极间距离为 50—60mm。槽电压 1—2V,电流密度 $200\text{—}300 \text{ A}\cdot\text{m}^2$,电解温度 25—30℃。电解液中的银离子浓度为 $20\text{—}100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,硝酸为 0.5—1%。电解时,铜、铅和锌等杂质留在溶液中,金则沉于槽底。

此外,为了制备电子管和半导体材料所需要的高纯银(99.999%),还需要进行真空精炼和二次电解。

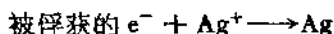
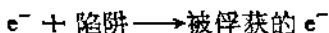
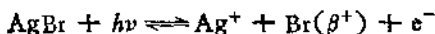
2.4 银在照相术中的应用^[10,11]

银在照相术中的消耗量较大,例如在美国银消耗量的 30% 都用在照相术中,但是由于银盐的价格比较昂贵,人们曾致力于采用银盐以外的其它感光材料,从而使非银照相材料逐渐发展,但现在无论从感光度、中间色调的显出性能以及层次的丰富性等方面看,非银材料仍然较差。

许多银盐,例如卤化银、碳酸银、硝酸银、草酸银、乙酸银、丙酸银、酪酸银、硬脂酸银、谷氨酸二银等大都具有光敏性,但目前应用于照相业中的仅有氯化银、溴化银、碘化银和谷氨酸二银。氯化银用作印相纸,碘化银用以制作罗甸湿板(目前已不常用),把少量碘化银加在溴化银里,可以制作高感光度负片。这些银盐有较小的溶解度,它们能以适当大小的晶体颗粒分散于明胶层中,从而使感光度增加。在照相材料的制作中,人们在作为支持体的三醋酸纤

纤维素或聚酯片基上，涂布一层以极小颗粒分散于明胶中的卤化银感光层，然后在其上再涂布一层薄的保护层，于是便得到称之为感光膜的乳胶层照相材料。

要使卤化银感光，就必须使之吸收光能。在适当曝光条件下，银盐晶体的银离子被还原为金属而形成影像



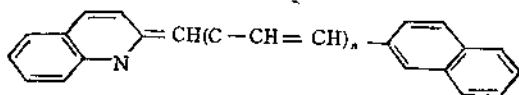
根据光化学当量原则，AgBr 吸收一个光子，则在晶体内产生一个电子-空穴对。上述反应可逆，产生的电子和空穴可能互相复合，此现象称为逃逸现象，它会使 AgBr 的感光度降低，在俘获电子处，负电荷吸引银离子并产生银原子，进而形成潜影。当继续用显像剂处理乳胶层时，便得到肉眼可见的影像，显像的作用是将 AgBr 还原成为金属银，它是用一种能使经过光照的 AgBr（形成潜影处）比未经过光照的 AgBr 还原得快，又能使乳胶层中曝光量不同的部分有不同的黑度，并以具有较快还原速度的还原剂处理胶片。目前常用的显像剂有亚铁盐、连二亚硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ）、密妥尔（ $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCH}_3$ ）和对苯二酚等。

在显像后还要定影，它是用一种银盐配位剂的碱性水溶液处理乳胶片，除去乳胶层中剩余的未曝光的溴化银，从而消除乳胶层的光敏性，经过定影，底片可以保存数十年不发生变化，如英国皇家摄影协会保存的一张距今大约一百年前所摄制的照片，现在仍然很鲜明。常用的定影剂是硫代硫酸钠溶液。定影时，它与银生成配合物： $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ 和 $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 。前者难溶于水，刚生成时为透明晶体，经过一段时间后它分解生成硫化银，在乳胶层出现难以消除的黄色或棕色斑迹。因此定影时，应使反应继续生成溶于水的 $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 。

在照相术中，为了提高照相材料的总灵敏度，常常在溴化银中

加入化学敏化剂和光学敏化剂(增感剂)。化学敏化剂是指凡是能够与溴化银起作用,使其表面上生成敏化中心,从而使乳化层的总灵敏度增加的物质就叫做溴化银的化学敏化剂^[12]。常用的化学敏化剂有:硫化银、异硫氰酸烯丙酯(烯丙基芥子油)和 HAuCl_4 。

如果某种物质能够增强卤化银对于其内禀敏感性的光谱范围以外的辐射的敏感性,则称之为光学敏化剂(如增感染料)^[13]。照相乳胶的光敏化非常重要,因为溴化银吸收范围只局限于光谱中的短波部分,而可见光谱的大部分辐射,包括对于人眼作用最强的绿光在内,对于纯的溴化银来说几乎没有作用,若加入光敏化剂,则就可将其吸收的能量传递给溴化银,从而才促使人们在近代能制成对整个可见光、有时并对红外线敏感的各种乳胶层。目前应用的光敏化剂多数是菁类染料,其显著的特点是在两个环状体系之间具有一个或短或长的共轭链



随着链长的增加可使菁类染料成为对红外线敏感的光敏化剂。如 1952 年 Heseltine 的具有稳定桥的五碳菁则将拍摄光谱扩大到 13000nm ^[14]。

2.5 银的同位素^[1,48]

如表 19.15 所示,银有 27 个同位素,其中 ^{107}Ag 和 ^{109}Ag 是稳定同位素,它们在自然界的丰度分别为 51.82% 和 48.18%。其它 25 个为放射性同位素。这些放射性同位素有的可以通过在加速器或反应堆里辐射适当的靶材料得到,如用能量为 660MeV 的质子轰击钨靶时,便产生 ^{106}Ag ; 用中子辐射钼制备无载体的 ^{111}Ag 时,曾采用如下步骤:纯金属钼在中子通量为 $10^{14}\text{n}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$ 中辐射 25d,放置 5—7d 后,将金属溶于王水,溶液蒸发至干,残渣溶于浓盐酸中,溶液蒸干,残渣两次加水蒸干以除去剩余的盐酸。将所得

表19.15 銀的同位素

同位素	天然丰度 (%)	质 量	磁矩 (在核磁 子中)	半衰期	蜕变方式	粒子能量 MeV	核自旋 $\hbar/2\pi$	热中子俘 获截面(b)	可能合成 的核反应
^{100}Ag				2.0min	β^+	5.4	5+		p,spallAg
^{101}Ag				11min	β^+ EC	1.08 1.56	$\frac{9}{2}+$		p,spallAg
^{102}Ag				13min	EC β^+	$\beta^+ 2.26$	5+		Pd(p,n)
^{103}Ag			+4.47	66min	β^+, EC	$\beta^+ \sim 1.3$	$\frac{7}{2}+$		
^{104m}Ag			+3.7	33min	β^+, EC IT	$\beta^+ 2.70$	2+		$^{100}\text{Cd}(d, \alpha)$
^{105}Ag			+4.0	69min	EC β^+	$\beta^+ 0.99$	5+		Pd(p,n)
^{107}Ag			0.1014	41.3d	EC		$\frac{1}{2}-$		Rb($\alpha, 2n$)
^{106m}Ag			3.71	8.5d	EC		6+		Cd(n,p)
^{108}Ag				24min	EC β^+	$\beta^+ 1.96$	1+		Pd(p,n)

^{107}Ag					IT			$\frac{7}{2}+$		$^{107}\text{Ag}(7,7^-)$
^{107}Ag	51.84	106.9051	-0.1135	44.2s				$\frac{1}{2}-$	0.35+38	
^{108}Ag			3.580	$1.3 \times 10^3\text{s}$	IT EC			6+		
^{108}Ag			+2.6884	2.42min	β^- β^+ EC	1.02 0.88		1+		Pd(p,n)
^{109}Ag				39.8s	IT			$\frac{7}{2}+$		Ag(n,n)
^{109}Ag	48.16	108.9047	-0.1305					$\frac{1}{2}-$	4.6+87	
^{110}Ag			+3.604	249.8d	IT β^-	β 0.086 0.54 0.43		6+	80	Ag(d,p)
^{110}Ag			2.7271	24.6s	β^-	2.22		1+		$^{110}\text{Ag}(n,7^-)$
^{111}Ag				65s	IT			$\frac{7}{2}+$		Pd(d,n)
^{111}Ag			-0.146	7.47d	β^-	β 1.035		$\frac{1}{2}-$	3	Pd(d,n)

续表 19.15

同位素	天然丰度 (%)	质量	磁矩 (在核磁 子中)	半衰期	蜕变方式	粒子能量 MeV	核自旋 $\hbar/2\pi$	热中子俘 获截面(b)	可能合成 的核反应
^{107}Ag			0.0547	3.14h	β^-	3.94	2 -		$\text{Cd}(n, p)$
^{109}Ag				68s	β^-	$\beta^- < 2$	$\frac{7}{2} +$		
^{117}Ag			0.159	5.3h	β^-	2.01	$\frac{1}{2} -$		$\text{Cd}(\gamma, p)$
^{119}Ag				4.5s	β^-	4.9	1 +		$^{116}\text{Cd}(n, p)$
^{120}Ag				18.7s	β^-		$\frac{7}{2} +$		
^{124}Ag				20min	β^-	2.9	$\frac{1}{2} -$		$\text{Cd}(\gamma, p)$
^{126}Ag				2.58min	β^-	5.9	2 -		
^{137}Ag				73s	β^-		$\frac{1}{2} -$		

残渣溶于 $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中, 溶液通过在“Floroplast-4”颗粒表面涂有磷酸三丁酯 (Bu_3PO_4) 薄膜的层析柱, 无载体的 ^{110}Ag 被吸附于柱上, 而大量的钯则流出柱, 痕量钯则用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 洗出柱, 然后再用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 淋洗 ^{110}Ag 。由于 $^{108}\text{Pd}(\text{n}, \gamma)$, $^{109}\text{Pd}(\beta)$, $^{109}\text{Ag}(\text{n}, \gamma)$, $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 一系列反应的结果, 生成的 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 使上述产物受到污染, 但可采用在 NaCl 溶液中共沉淀的方法使其分离^[5]。

银的同位素有很多用途^[14], 如 ^{108}Ag 和 ^{110}Ag 两个放射性同位素可用于下述几个方面:

1. 含银矿石经中子活化生成 $^{110\text{m}}\text{Ag}$, 在衰变期间, 通过计数发射出的 $0.656 \text{ MeV } \gamma$ 射线所建立的分析方法, 可检出 $2 \times 10^{-7} \text{ g}$ 银。

2. 可用于 Cl^- , Br^- , I^- , CrO_4^{2-} 和 CN^- 等阴离子的分析, 其要点是: 在分析溶液中加入超过化学计量的 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 试剂, 然后测定过量银的放射性强度与总放射性强度比, 便能求出含量。

3. 用放射性技术研究银在人体中的代谢作用。若银通过静脉注射, 发现其生物半衰期为 48d。

2.6 银的物理性质

银是一种有光泽的白色金属, 有很大的展延性, 它的导电性和导热性在金属中占第一, 并有很高的反射性, 它的辐射系数 (emissivity) (黑体系数 black body coefficients) 大概是所有元素中最低的, 银的硬度较小。

金属银是面心立方晶体, 它的晶胞参数 $a = 408.6 \text{ pm}$, 最邻近银原子间的距离为 288.4 pm 。它是抗磁体, 在熔点以下至室温, 它的磁化率几乎与温度无关。

银是第一副族的居中元素, 但是它的物理性质往往不是介于铜和金之间, 例如在铜、银、金中, 银的熔点和沸点最低, 热传导性最高。另外, 金属银的颜色与铜和金也有很大差别。银的薄膜在透

表 19.16 银的物理性质

原子量	107.868
熔点(°C)	960.8
熔化热 (kJ·mol ⁻¹)	11.945
沸点(°C)	2212
气化热 (kJ·mol ⁻¹)	254.05
固-液转变熵 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	9.678
液-气转变熵 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	102.22
在 298.15 K 退火银的熵 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	42.68
升华热 (kJ·mol ⁻¹)	285.09±1
液态银蒸气压 (Pa)	13.3/1190°C, 133.3/1360°C, 1333/1580°C, 1.33×10^4 /1870°C, 1.013×10^5 /2212°C
固态银蒸气压 (Pa) (1008—1233K)	$\lg P = -\frac{1.4580 \times 10^4}{T} + 11.3$
液态银蒸气压 (Pa) (1328—2423K)	$\lg P = -\frac{1.3680 \times 10^4}{T} + 10.62$
临界温度(°C)	4394
临界压力 (atm)	336
临界体积 (cm ³ ·mol ⁻¹)	339
硬度	2.7
密度 (g/cm ³) 固体	10.491
液体(正常液态温度范围)	$10.465 - 0.00090^{*}T$
膨胀系数(0—100°C)	19.10×10^{-6}
比热 (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹) (273—1073K)	$C_p = 0.2318 + 0.6031 \times 10^{-4}T$ $- 0.6785 \times 10^{-7}T^2$
(液态, 直至 1573K)	0.289
(蒸气)	~0.192
导电率 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 20°C	1.59
热导率 (J·s ⁻¹ ·cm ⁻¹ ·K ⁻¹) 0°C	4.18
电离势 (eV) 第一	7.574
第二	21.48
第三	34.82
晶体结构	面心立方, $a = 408.6 \text{ pm}$
Ag—Ag 键长 (pm) 15°C	288.94
键强 (kJ·mol ⁻¹)	161.1
离子半径 (pm) Ag ⁺	126
Ag ²⁺	89
粘度 (Pa·s)	$3.89 \times 10^{-3}/1000^\circ\text{C}, 3.39 \times 10^{-3}/1100^\circ\text{C}$
表面张力 ($\mu\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$) 1268K	9.2
磁化率 (cgs·g ⁻¹)	$\sim 0.18 \times 10^{-6}$

光时呈蓝色至紫色。在水中两个银电极之间放电时，会生成棕色至粉红色的胶态银。

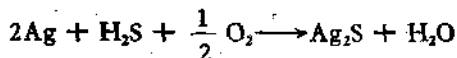
在室温，银不被氧氧化，但在 200℃ 能生成薄的氧化膜。熔融银溶解氧的能力很高，温度刚超过它的熔点时，它所溶解氧的体积超过 2 000% (折算到标准温度和标准压力下的气体体积)。在熔点以上，随着温度的增加，氧的溶解度由上述最大值逐渐减少。经证明，溶解于银中的氧不是以双原子分子的形式存在，但也不能确定它到底是以原子氧存在还是以化合物，如是否以氧化银 (Ag_2O) 存在。银的其它物理性质见表 19.16。

2.7 银的化学性质

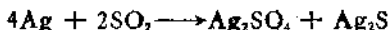
银是元素周期表中的 47 号元素，它的电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ ，和碱金属元素一样，在最外层只有一个电子，因此它的化学性质与同周期的铷有某些相似，但是由于银原子的有效核电荷 (屏蔽效应较小) 较多，因此银原子对外层 s 电子的束缚力就比铷原子强，如银的原子半径比铷的原子半径小得多；银的第一电离势 (7.574 eV) 比铷 (4.176 eV) 的第一电离势大得多，所以银不如铷活泼。由于银的 5s 电子和 4d 电子的能量相差不大，因此银的氧化数有 +1、+2 和 +3 等三种，但铷只有 +1 一种氧化数。

在铜分族中，化学活性按 Cu, Ag, Au 的顺序递减。银在室温不与氧或空气作用，如有湿汽存在，它容易被臭氧氧化，若将银加热至大约 225℃，反应最有效，主要的反应产物是氧化银 (II)。

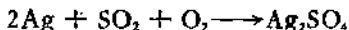
银在加热时能与硫直接化合生成硫化银 (I)。在室温，银不与纯硫化氢反应，若把银浸入含有 H_2S 但不含氧的水中，它也不会变黑，如果溶液含有溶解氧，则 H_2S 与银反应，从而使银变黑



升高温度，二氧化硫也能与银作用生成硫酸银 (I) 和硫化银 (I)



当有足够的氧存在并且温度低于 1085℃ 时,则只有硫酸银生成



卤素与银作用生成相应的卤化银,但在室温反应较慢,若升高温度可使反应加快。

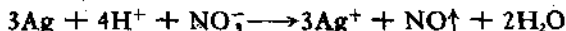
银不与氢氟酸作用。但当有空气或其它氧化剂存在时,它能与盐酸、氢溴酸和氢碘酸反应生成对应的不溶性卤化银



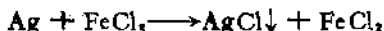
热的浓硫酸易使银溶解,生成硫酸银,并放出二氧化硫



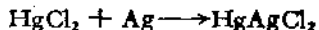
银溶于硝酸,与浓、稀硝酸的反应分别是



金属银具有较强的还原性,它能够还原 FeCl_3 、 HgCl_2 等物质,如用银片处理氯化铁的水溶液时,发生如下反应



冷时,银粉与过量氯化汞发生的反应是



在水浴上加热,反应加快,并得到汞



2.8 银合金^[1]

银的硬度较小,因此限制了它的应用范围。当它与其它元素生成合金后,其物理和化学性质会发生变化。银能与铝、硅、镍、铜、锌、镓、锗、铋、镉、铟、锡、铂、金、汞、铊和铅形成重要的工业合金,此外它还能与除铯外的碱金属,除铍和镁外的碱土金属及稀土金属很好地溶混,如除铈外的镧系元素能与银生成类型为 TAg_2

(T — 稀土)的金属互化物。下面仅就几种主要的银合金作一些介绍。

(1) 银-铜合金。它主要用于制作银器和货币。在英国历史上(从亨利二世到 1921 年)曾将含银和铜分别为 92.5% 和 7.5% 的货币银作为银币的标准合金。后来在银-铜合金中银的含量逐渐降低,现在大多数银币都是铜-镍合金。货币银还可用于电气工业。银与铜还能生成一种低共熔合金,这种合金的组成为 71.9% 的银和 28.1% 的铜,它的熔点为 779.4℃。由银、铜和锌生成的三元合金叫做焊接合金(银焊剂),这种合金中各元素的组成范围是:银 10—80%,铜 15—50%,锌 5—40%,它们的熔点多数在 650—775℃,有时加入镉或锡还可以生成熔点更低的合金。

(2) 银-金合金。这种合金主要用于制作电接触器和珠宝首饰物,当含金量小于 50% 时,这种合金如象纯银一样失去光泽并能与硝酸作用;当含金量大于 60% 时,合金不失去光泽并不被酸作用。含有银-金的铜合金曾用于牙科术中。

(3) 银-镁合金。这种合金主要用于电子工业,特别是用于制作继电器的弹簧构件,在这些应用中,合金中的镁含量小于 0.25% (w/w)。由于镁在内部氧化为氧化镁,从而使合金变硬。在此体系中,有两种低共熔混合物。一种含镁 10%,共熔点为 756℃,另一种含镁 52%,共熔点为 469℃。此外,由 Ag/Mg 体系还可制得两种化合物,其中一种为体心立方晶系的 AgMg_2 ,它的熔点为 840℃,另一种是六方晶系的 AgMg_3 ,它是在 492℃ 由转熔反应(peritectic reaction)生成的。

除上述合金外,银与钯(或铂)生成的合金,主要用于作为电接触器元件。Ag-Sn 合金是低温焊料,如含银为 3.5% 的这种低共熔合金的共熔点为 232℃。

2.9 银(I)化合物

一价银化合物是银化合物的重要组成部分。Ag(I)为无色离

子,水溶液中的 Ag(I) 易被溶剂化,在银盐中水合物比较少见。 AgNO_3 , AgClO_3 和 AgClO_4 等易溶于水, Ag_2SO_4 和 AgOOCCH_3 微溶于水。含氧酸根的盐在本质上主要是离子性的,而不溶于水的卤化物,如 AgCl 和 AgBr 则表现出明显的共价特征。由于银的高极化能力和在电化学次序中低的位置,甚至是 Ag(I) 也有生成配合物的强烈倾向。当配位数为 2 时,中心离子 Ag(I) 采用 sp 杂化,几何构型为直线型,但是当硫为给予原子时,可能由于 d 电子对所预期的 sp 杂化直线图形的影响,于是银原子的线型结构就失去,如在硫氰酸银(I)中, S—Ag—N 键角为 $164^\circ 50'$, 硫化银(I)中 S—Ag—S 键角是 165° 。又如在由 H—N—C=S 基

团衍生而来的绕丹宁与 Ag(I) 生成的配合物中, >N—Ag—S= 为非线型结构。 Ag(I) 也能生成配位数为 3 的配合物,如在水溶液中, Ag(I) 与硫脲、 Ag(I) 与叔膦等就是这种类型的配合物。若配位数为 4 时,中心离子采用 sp^3 杂化,几何构型是四面体,它是 Ag(I) 配合物中较多的一类。 Ag(I) 还能生成配位数为 5 的配合物,如它与三噻烷生成了类型为 $(\text{C}_3\text{H}_3\text{S}_3)\text{AgNO}_3$ 的配合物,其中一种银为四配位,另一种银为五配位。

2.9.1 氢化银

气态氢化银可以由金属银在氢气中加热至 1100°C 得到,或者由银电极在氢气中放电制得,它在 25°C 的热力学数据为: $\Delta H_f^\circ = 283.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = 254.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S^\circ = 204.43\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta_f G^\circ = 19.24\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

尽管人们对固态氢化银的存在表示很大的怀疑,但是却制备了许多热稳定性差的配合物,例如,在 -80°C 的乙醚溶液中,用 LiBH_4 处理 AgClO_4 , 便可得到无色的四氢硼酸银 AgBH_4 沉淀,它在 -30°C 时分解成为 Ag , B_2H_6 和 H_2 。在上述制备中,若用氢化铝锂代替 LiBH_4 , 则生成黄色的四氢铝酸银 AgAlH_4 沉淀,在 -50°C , 它分解生成氢化铝、银和氢;分解的银能催化其进一步分

解。在 -100°C 的乙醚溶液中，用四氢镓酸锂 LiGaH_4 处理高氟酸银时，便产生橙色的四氢镓酸银 AgGaH_4 沉淀，它在 -75°C 分解成为氢化镓、银和氢。 CaAg_2H 是随后得到的三元氢化物，它是一黑色抗磁性的非挥发性物质，可以通过氢化 CaAg_2 合金或者通过在氢气氛围中 CaH_2 同 Ag 之间的固态反应制得，X 射线结构分析表明它属斜方晶系^[17]。

2.9.2 银(I)的卤化物

卤化银(I)，特别是溴化银和氯化银(I)是银的重要化合物，它们广泛用于照相术中。除 AgI 属于 ZnS 型晶格外，其它卤化物都属于 NaCl 型晶格，银同氟除生成氟化银(I)外，还会生成氟化亚银。

1. 氟化亚银和氟化银

(1) 氟化亚银 Ag_2F 。氟化亚银的制备方法有：(a) 用紫外线照射 AgF 可以得到 Ag_2F ；(b) 低电流密度电解氟化银(I)时，在阴极会沉积出 Ag_2F ；(c) 保持温度低于 90°C ，并在不断搅拌的条件下，蒸发细银粉与 AgF 的稀氢氟酸溶液至有黄色的 Ag_2F 结晶析出



得到的 Ag_2F 先用无水乙醇洗涤，然后用无水乙醚洗涤。在上述制备中，以 (c) 法的效率最好。

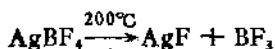
Ag_2F 在室温和干燥空气中稳定。当与水或水蒸气接触时就会分解成为银和 AgF 。若温度高于 90°C ，它也会分解。 Ag_2F 难溶于无水乙醇和无水乙醚。它不象其它卤化银，对光的还原作用很不灵敏。

X 射线研究表明， Ag_2F 是由银、银和氟的连续层所组成。 $\text{Ag}-\text{Ag}$ 的距离为 299.6pm 和 281.4pm ，几乎为 Ag 的原子半径 153pm 的两倍， $\text{Ag}-\text{F}$ 的距离为 245.1pm 与 AgF 中的距离相等。黄色固体的 Ag_2F 具有导电性能，因此可认为它是介于盐和金属的中间物，在银层与银层之间主要是金属键，而银层与氟层之间是

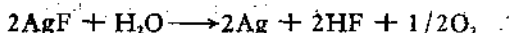
离子-金属混合型的化学键。

氟化亚银的摩尔磁化率在 24°C 和 77K 时均为 $-64.3 \pm 1.2 \text{ emu} \times 10^6$ ，因此认为它是一个反磁性相当大的物质，这种反磁性是由传导电子所引起的，并与晶体的各向异性有关。

(2) 氟化银(I)。可以由氟和银直接化合得到，升高温度可以使反应加快。无水氟化银(I)也可以由四氟硼酸银加热至 200°C 的热分解反应得到

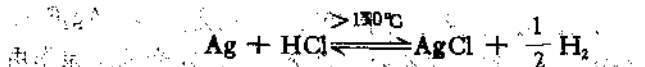


氟化银(I)是卤化银(I)中能形成水合物的银盐，它有两种水合物： $\text{AgF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，前者在 $-14^\circ\text{C} \rightarrow 18.7^\circ\text{C}$ 稳定，后者在 39.5°C 以下稳定。由于氟离子有较大的溶剂化能和较高的离子特征（见表 19.17），所以氟化银(I)很容易溶于水。氟化银(I)为黄色，它不被可见光还原为银，但能被紫外光还原成为氟化亚银。在干燥空气中，将其加热至超过其熔点(435°C)都是稳定的，但加热至暗红色时，它能被水蒸气分解

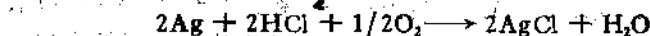


另外，将 AgF 和 UF_6 加热可以得到 $\text{Ag}[\text{UF}_6]$ 和 $\text{Ag}_3[\text{UF}_6]^{[18]}$ 。

2. 氯化银(I)。在自然界氯化银(I)以角银矿存在。它由氯气或氯水与银直接反应得到，反应在较高温度下进行得比较快，温度超过 150°C 时，气态氯化氢与银发生可逆反应

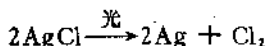


当有空气存在时，氯化银(I)可由银与盐酸反应得到

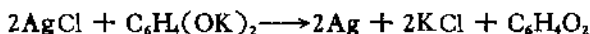


但是最常用的制备方法是用盐酸或可溶性氯化物与硝酸银(I)溶液作用得到。

氯化银(I)为白色，能被日光还原出银并有氯气放出



氯化银(I)能为镁、锌、铝、铜、汞、铁和铅等还原成银。另外，连二亚硫酸钠、亚锡酸钠和各种有机还原剂，如草酸铁(II)和焦性没食子酸和醌醇碱金属盐也是有效的还原剂

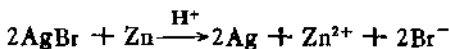


氯化银(I)难溶于水(见表 19.17)一般不溶于无机酸，但溶于浓盐酸，生成 $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ 和 $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ 。它还易溶于硫代硫酸钠、氰化钠(或氰化钾)和氨水，分别生成 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{3-}$ 和 $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 和 $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ 及 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 等。

氯化银(I)除用于照相术外，还可用于宇宙射线的电离检测器，由熔融盐制备的氯化银(I)单晶可用作红外线透射器等。

3. 溴化银(I)。在自然界它以溴银矿存在，与氯化银(I)一样，溴化银(I)最常用的制备方法是用氢溴酸或碱金属溴化物与硝酸银(I)作用得到。

溴化银(I)为浅黄色，在水中的溶解度比氯化银(I)小，25℃时，它的溶解度为 $5.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。溴化银(I)的光化学还原作用在卤化银(I)中为最强，因此它被广泛用作照相软片的光敏物质。它易被较活泼的金属如锌或铁还原

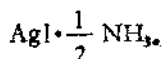


AgBr 溶于氢溴酸中，如果将溶液稀释，则溴化银又会沉淀出来。与氯化银(I)一样，溴化银(I)也能为硫代硫酸钠、氰化钠和氰化钾溶液溶解。氨水也能溶解溴化银(I)，但比溶解氯化银(I)困难得多。

4. 碘化银(I)。在自然界中碘化银(I)以碘银矿存在。当氢碘酸与金属银反应时，则生成碘化银(I)和氢。碘化银(I)也可以由碘蒸气与银直接化合得到。当用氢碘酸或碱金属碘化物处理硝酸银(I)溶液时，亦可得到碘化银(I)沉淀。

碘化银(I)为黄色，在 25℃ 时，它在水中的溶解度为

$0.056 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。它易溶于氢碘酸。像其它卤化银(I)一样,它也溶于硫代硫酸钠和氰化钾溶液。与氨反应时,则生成一种白色化合物



将 AgI 在高温蒸发,然后使其骤然冷却,产生的碘化银(I)很像冰的结晶,所以它曾用于人工降雨。

有关卤化银的物理性质见表 19.17。

表 19.17 卤化银(I)的物理性质

性 质	Ag_2F	AgF	AgCl	AgBr	AgI
熔点($^{\circ}\text{C}$)	分解(100—200)	435	455	430	558
沸点($^{\circ}\text{C}$)			1557	1533	1504
颜色	青铜色或绿色	黄色	白色	淡黄色	黄色
溶解度($\text{mg/L}, \text{K}$)		1800000	30	5.5	0.056
$\Delta H_f^{\circ}, 298 \text{ K}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-210.9	-202.9	-126.8	-99.2	-62.3
$\Delta G_f^{\circ}, 298 \text{ K}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		-184.9	70.3	-96.0	-66.3
$S^{\circ}, 298 \text{ K}$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)		83.7	244.8	107.1	114.2
$C_p^{\circ}, 298 \text{ K}$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)			35.73	52.38	54.4
键长(pm)		246	277	288	
离子特征(%)		70	30	23	11
配位键能(eV) (298.16K)		7.75	7.21	7.20	7.18
$\text{MX}(\text{气}) \rightarrow$ $\text{M}^+(\text{气}) + \text{X}^-(\text{气})$					

2.9.3 氰化银(I)、氰酸银(I)、硫氰酸银(I)、六氰合铁(II)酸银(I)和六氰合铁(III)酸银(I)

1. 氰化银(I)。将小于等化学剂量的氰化钾或氰化钠加入到硝酸银(I)溶液中,可以得到白色结晶的氰化银(I)。固体 AgCN 在 $\sim 320^{\circ}\text{C}$ 熔化并分解,氧抑制此热分解反应。热分解反应的活化能为 $382.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

氰化银(I)微溶于水, 溶度积约为 4.5×10^{-12} , 但它溶于浓酸、氨水和碱金属氰化物溶液, 在后一情况下, 生成的配位离子有: $[\text{Ag}(\text{OH})(\text{CN})]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 和 $[\text{Ag}(\text{CH}_3)_2]^-$, 当氰离子的浓度比较高时, 还可能生成 $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$, 但不稳定。

氰化银(I)的晶体结构很有趣, 它由平行聚合的直线链 $-\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}-$ 组成, 因此它同时为氰化物和异氰化物。在上述结构中, $\text{Ag}-\text{Ag}$ 间的距离为 526pm, 比计算值 568pm 短 7.4%。 AgCN 与烷基卤化物反应主要得到异腈, 但是碱金属氰化物同烷基卤化物主要得到腈, 因此认为 $\text{Ag}-\text{C}$ 键较 $\text{Ag}-\text{N}$ 键强。 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 也是线型构型, $\text{Ag}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 键长分别为 213pm 和 115pm。

2. 氰酸银(I)^[19]。氰酸银(I)为无色化合物, 微溶于冷水。它由无限的锯齿链 $-\text{Ag}-\text{N}-\text{Ag}-\text{N}-\text{Ag}-$ 组成, 其中 $\text{N}-\text{Ag}-\text{N}$ 角和 $\text{Ag}-\text{N}-\text{Ag}$ 角分别为 180° 和 97.7° 。但是它们在 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ag}(\text{NCO})_2]$ 或 $\text{Ph}_4\text{As}[\text{Ag}(\text{NCO})_2]$ 中, 含有近似于直线的阴离子 $[\text{OCN}-\text{Ag}-\text{NCO}]^-$ 。 AgNCO 在 335°C 分解得到 CO , N_2 , CO_2 , $(\text{CN})_2$ 和 $\text{NC}\cdot\text{NCO}$, 但分解前, 它在 120°C 形成一种高温变体。

3. 硫氰酸银(I)。将可溶性银盐加入到可溶性的硫氰酸盐溶液中, 便得到白色的 AgSCN 沉淀。它难溶于水, 但溶于硫氰酸钾浓溶液, 生成 $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ 和 $[\text{Ag}(\text{SCN})_3]^{2-}$ 。稍微加热或在酸和水中, 能使大多数该类配合物发生分解。

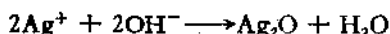
硫氰酸银(I)是由无限锯齿链 $-\text{Ag}-\text{NCS}-\text{Ag}-\text{NCS}-\text{Ag}-$ 所组成的多聚体, 其中硫原子也配位于相邻链中的银原子。 $\text{C}-\text{S}-\text{Ag}$ 角和 $\text{N}-\text{Ag}-\text{S}$ 角分别为 103.79° 和 164.50° , Ag 键角偏离 180° 是因其 d 电子对 sp 杂化的影响; $\text{Ag}-\text{N}$, $\text{N}-\text{C}$, $\text{C}-\text{S}$ 和 $\text{Ag}-\text{S}$ 的距离分别为 222.3 (28)pm, 118.2 (68)pm, 163.6 (29)pm 和 242.8 (11)pm。但是, 对于 $\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$, 在含有 NH_4^+ 和 SCN^- 的晶格里, 有不连续的 AgSCN 分子, 每一个银原子为硫的变形四面体所包围。在 $n\text{-Pr}_3\text{PAgSCN}$, $\text{AgL}_2(\text{SCN})(\text{L} =$

氨基硫脲)和 Ag_2SCN 等配合物中也存在着通过硫交联的锯齿链 $-\text{Ag}-\text{SCN}-\text{Ag}-\text{SCN}-$ 。在双核配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{SCN})_3]$ 中,银(I)通过 SCN^- 的硫进行桥联,而在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCSAg})][\text{ClO}_4]$ 中,红外光谱和 Raman 光谱表明银与硫配位^[30]。

4. 六氰合铁(II)酸银(I)和六氰合铁(III)酸银(I)。在室温下,使硝酸银(I)同六氰合铁(II)酸钠反应,便可得到六氰合铁(II)酸银(I),它是白色沉淀。若将六氰合铁(II)酸银(I)与硝酸一起加热,则生成橙红色六氰合铁(III)酸银(I)。在 $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 系列及 $\text{Ag}_n[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 系列中的银被铊逐步取代后,其热稳定性同阳离子的极化能力有关,即其极化能力越大则热稳定性越低。被铊逐步取代的六氰合铁(III)酸银(I)铊(I) $(\text{Ag}_{3-n}\text{,Tl}_n)[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($n=0,1,2,3$) 为面心立方晶系,当 $n=0,1,2,3$ 时,单位晶胞参数($a=b=c$)分别为 1029,1058,1056 和 1083pm。在这种单位晶胞中,有四个阴离子和十二个阳离子。

2.9.4 氧化银(I)和氢氧化银(I)

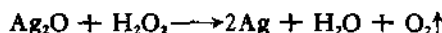
1. 氧化银(I)。将碱金属氢氧化物同硝酸银反应,可以得到氧化银(I)



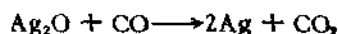
沉淀洗涤后,必须在低于 85℃ 烘干,但最后除去氧化银(I)中的痕量水非常困难,因为温度升高,会使氧化银(I)发生分解。

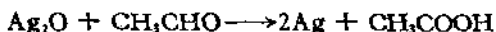
氧化银(I)为棕黑色,在空气中,当温度超过 300℃,它会完全分解;在 250℃,氧化银(I)大部分分解,温度低于 100℃ 时则只有少量分解。

氧化银(I)能被光分解。同过氧化氢和臭氧反应时,则得到银和氧,如

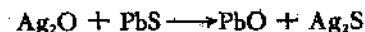
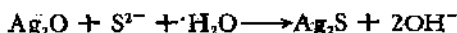


它被氢、一氧化碳和温和的有机还原剂(如乙醛)还原为金属银





在低温和有水汽存在下,能将有机溴化物和氯化物转化为醇类等。氧化银(I)与金属氧化物 MnO_2 , Co_2O_3 和 CuO 等的混合物,在常温下是一氧化碳被空气氧化为二氧化碳的催化剂,因此曾经采用含 5% 的氧化银(I)、3% 的氧化铜、50% 的二氧化锰和 15% 的 Co_2O_3 等的混合物,作为预防一氧化碳中毒的防毒面罩内的材料。潮湿的氧化银(I)具有碱性,它容易从大气中吸收二氧化碳。氧化银(I)与硫反应生成硫化银(I)和二氧化硫。当将其研磨时,反应非常剧烈。碱金属硫化物或重金属硫化物,如硫化铅的热悬浮液都能与 Ag_2O 作用,生成硫化银(I)



氧化银(I)溶于生成可溶性银盐的酸中,它也溶解于碳酸铵、氰化钾和氰化钠溶液,分别生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{CO}_3$ 和 $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 或 $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 。

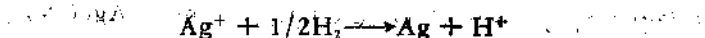
氧化银(I)为共价化合物,它的晶体结构是银离子(或原子)以面心立方排列,晶胞参数 $a = b = c = 472\text{pm}$ 。同时氧离子(或原子)又以体心立方排列,并且互相贯穿,结果使得每个氧位于银离子四面体的中心, $\text{Ag}-\text{Ag}$ 和 $\text{Ag}-\text{O}$ 的距离分别为 333.6pm 和 204.3pm , 红外光谱研究表明氧化银(I)和氧化铜(I)的结构很相似。

2. 氢氧化银(I)。如前所述,在室温用碱金属氢氧化物处理一价银盐溶液时,只生成氧化银(I)沉淀,但是在低于 -45°C , 用碱金属氢氧化物和硝酸银(I)的 90% 酒精溶液作用,则可能得到白色的氢氧化银(I)沉淀。它有两性,若将新制备的氧化银(I)悬浮于水中,则溶液呈碱性(25°C , Ag_2O 在水中的溶解度为 $27\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。在强碱溶液中,氧化银(I)可能生成羟基配合物 $\text{Ag}(\text{OH})$ 、 $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$, 从而使其溶解度大增^[20]。此外, Klement^[21] 曾用无水的方法制备得到了两种亚银酸的钠盐,从而进一步证明氢氧化银(I)具有两性。

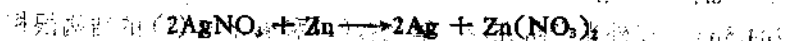
2.9.5 硝酸银(I)、亚硝酸银(I)和次亚硝酸银(I)

1. 硝酸银(I). 将金属银溶解于硝酸, 然后蒸发所得溶液, 便得到硝酸银(I). 它是无色结晶, 熔点 212°C , 易溶于水和很多有机溶剂. 硝酸银(I) 是同质双晶体, 其变换温度为 159.8°C , 发生变换的焓变为 $5.73\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并且光谱研究结果认为生成了含有离子对的离子配合物.

在空气中, 将硝酸银(I)加热至 350°C , 它都是稳定的, 但在 440°C 时, 它就完全分解生成金属银、氮、氧和氮的氧化物. 在有微量有机物存在时, 它容易被光还原. 如果没有有机物沾污时, 则它对光并不敏感. 许多有机物, 如乙醇、糖、淀粉和甲醛等与硝酸银(I)反应时, 都能析出细小的金属银. 氢也能使硝酸银(I)溶液还原, 但在室温反应较慢, 在 80°C 以上反应容易进行



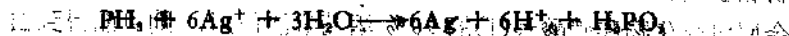
碳能强烈地还原固体硝酸银(I), 如固体 AgNO_3 与木炭的混合物用铁锤敲击时就会着火(不发生爆炸), 但碳和一氧化碳却不能还原 AgNO_3 水溶液中的银离子. 与此相反, 多数金属却容易从硝酸银(I)水溶液中置换出银, 如



当 AgNO_3 在一氧化氮气氛中加热时, 则被还原成为亚硝酸银(I)



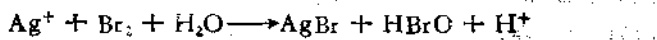
磷化氢、砷化氢和锑化氢都能将 AgNO_3 还原成为银, 如



卤素也能与硝酸银(I)反应, 但反应条件和产物不尽相同, 如将氟与 AgNO_3 一起加热则生成氟化银(I), 氟约在 60°C 与 AgNO_3 反应生成氯化银(I)



在有湿气存在时, AgNO_3 与溴反应生成次溴酸

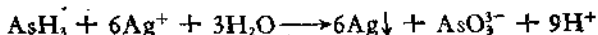


此反应曾用于制备次溴酸。在有水存在并当碘过量时，则生成碘酸

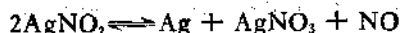


若 AgNO_3 过量则生成不溶的 AgIO_3 。

硝酸银(I)的用途很广。大量的硝酸银(I)主要用于制造照相底片上的卤化银(I)，在医药上用作消毒剂和腐蚀剂，此外，它也是一种重要的分析试剂。硝酸银(I)在有毒物质的消除方面也很有用，如将含有 AsH_3 (或 PH_3 、砷化氢)的排气通过含 5% AgNO_3 的 HNO_3 溶液时，则能将砷除去



2. 亚硝酸银(I) 用亚硝酸钡处理硝酸银(I)溶液可以制得 AgNO_2 ；它也可在冷的浓硝酸银(I)溶液中加入亚硝酸钠制得。 AgNO_2 是一浅黄色的针状结晶。0℃时，它在水中的溶解度为 $1.55\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，在 60℃ 则为 $16.63\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。干燥的固体亚硝酸银(I)和它的水溶液都不太稳定，前者在 100℃ 和后者在室温时，都根据下式分解

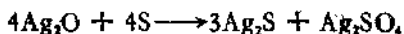


反应可逆，它的分解热为 $56.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。亚硝酸银(I)对光的还原作用敏感，在空气中能被氧化为硝酸银(I)；它被生成可溶性银盐的酸甚至是弱酸所分解， AgNO_2 也易溶于氨水。

3. 次亚硝酸银(I)。它是淡黄色固体，由次亚硝酸钠同硝酸银(I)溶液的复分解反应制得。它在水中的溶解度和氯化银(I)类似。 $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 在室温都不稳定，分解生成银、硝酸银(I)、亚硝酸银(I)、氮和几种氮的氧化物。它对光敏感，能被无机酸迅速分解，但在碱性溶液中比较稳定。

219.6 硫化银(I)

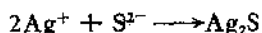
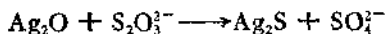
在自然界硫化银(I)主要以辉银矿和螺状硫银矿存在。银与硫在不加热的情况下也能直接化合，在 90—100℃，氧化银(I)与硫反应生成硫化银(I)和硫酸银(I)



有湿气存在, Ag_2SO_4 能被过量硫转化成为硫化银(I)



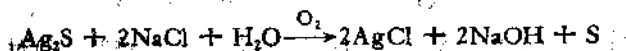
此外,硫代硫酸钠与氧化银(I), 硝酸银(I)与硫代硫酸钠以及可溶性银盐与可溶性硫化物反应,都可以得到硫化银(I)



硫化银(I)呈黑色,可能是所有银化合物中最难溶于水的化合物,它的溶度积 $K_{sp} = 6.2 \times 10^{-52}$ 。 Ag_2S 几乎不溶于稀的非氧化性酸,硫化银(I)不溶于氨水和铵盐溶液,但它溶于碱金属氰化物溶液和硝酸,在后一情况下,生成 AgNO_3 和 Ag_2SO_4 。浓 H_2SO_4 能将 Ag_2S 转化成为硫酸银(I)和硫。如把硫化银(I)与氯化钠或氯化镁混合物在有水气存在下加热,则有氯化银(I)生成



在室温和有空气及水存在下, Ag_2S 与 NaCl 反应生成 AgCl

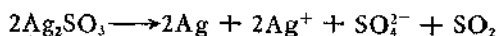


在常温和空气中硫化银(I)是稳定的,在真空管中加热至 350°C 以上,则有丝状金属银生成,称之为丝状银或毛银。如在空气中加热至低于 1085°C ,则硫化银(I)被氧化为硫酸银(I)。当温度超过 200°C ,则氢能将硫化银(I)还原成为银。当温度超过 400°C , Ag_2S 也能被水蒸气还原为银。若将稀土硫化物、金属银和硫化氢在 900°C 加热,则生成一类新化合物 AgTS_2 (T—稀土),其结构已经过测定。

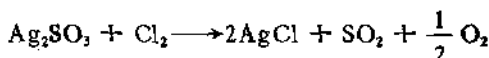
2.9.7 亚硫酸银(I)、硫酸银(I)、连多硫酸银(I)和硫代硫酸银(I)

1. 亚硫酸银(I)。将二氧化硫通入硝酸银(I)溶液中,或用碱金属的亚硫酸盐与硝酸银(I)作用,均可制得白色的亚硫酸银(I)沉淀。沉淀溶于过量碱金属亚硫酸盐溶液中。 Ag_2SO_3 难溶于水,

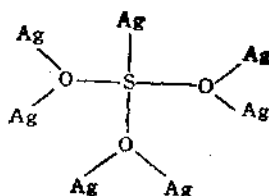
在沸水中它分解生成硫酸银(I)和二氧化硫



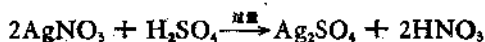
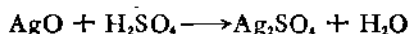
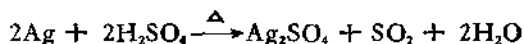
干燥亚硫酸银(I)在空气中加热至 100°C 以上时,也会发生类似反应。 Pb^{2+} 和 VO_3^- 能阻止固体 Ag_2SO_3 的热分解,但 VO_3^- 却能加速热分解。亚硫酸银(I)对光的还原作用敏感,光照后得到连二硫酸银(I) $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 。强的无机酸和氯使其分解,产生与其酸所对应的盐



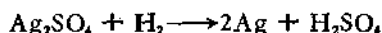
Ag_2SO_3 还溶解于碱金属的硫代硫酸盐溶液、氨水和碱金属亚硫酸氢盐溶液。 Ag_2SO_3 的红外光谱中有 $\text{Ag}-\text{O}$ 和 $\text{Ag}-\text{S}$ 的两个强吸收带(在 950cm^{-1} 附近),可能具有如下结构^[24]

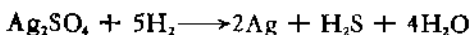
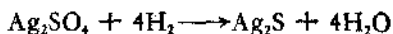


2. 硫酸银(I)。硫酸银(I)可以由浓硫酸与银作用,或将氧化银(I)(或碳酸银)与稀硫酸反应制得。此外于硝酸银(I)溶液中加入过量硫酸亦可得到硫酸银(I)

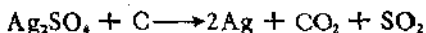


它是白色正交晶体,微溶于水, 25°C 时,在水中的溶解度为 $0.57\text{g}/100\text{g}$ 水。硫酸银(I)在硫酸中的溶解度比在水中大,并且溶解度随酸度的增大而增加,因为生成的 AgHSO_4 比 Ag_2SO_4 更易溶解。蒸发上述溶液可以得到 AgHSO_4 和 $\text{AgH}_2(\text{SO}_4)_2$ 。在 125°C , 硫酸银(I)能被氢还原



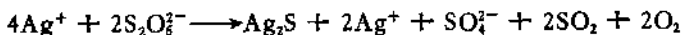


有几种不同的反应发生。温度低时,主要是第一个反应;温度升高时,主要是第二个反应;当温度更高时,则为第三个反应。红热时,碳也能还原 Ag_2SO_4



在硫酸溶液中,硫酸银(I)还能被铜、锌、铁等金属还原为银,此外, Fe^{2+} 和 Sn^{2+} 也能将它还原。

3. 连二硫酸银(I)、连三硫酸银(I)和连四硫酸银(I)。碳酸银(I)与连二硫酸铵溶液反应,便得到 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶。它相当稳定,但对光的还原作用有些敏感。连二硫酸银(I)易溶于水,若将其水溶液煮沸,则部分转化为硫化银(I)



连三硫酸银(I)是一个不稳定的化合物,它容易分解生成硫酸银(I)和硫化银(I)

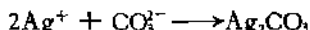


它的制法是将中性硝酸银(I)溶液加入到碱金属的连三硫酸盐溶液中,便可得到。若将中性硝酸银(I)溶液加入到连四硫酸溶液中,便得到连四硫酸银(I)沉淀。 $\text{Ag}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 很不稳定,以致尚未对其进行鉴定。

4. 硫代硫酸银(I)。硫代硫酸银(I)是微溶于水的白色化合物,在乙酸银(I)或氟化银(I)溶液中加入少于等化学剂量的硫代硫酸钠,便可沉淀出 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。应用结晶的扩散方法,可以使其生长成细长针状的硫代硫酸银(I)。它也可由熔融状态的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 AgCl 相互作用得到。 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 会慢慢分解生成 Ag_2S 和硫酸,它能溶于过量硫代硫酸钠溶液,而生成 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$, $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$, $[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{4-}$ 和 $[\text{Ag}_5(\text{S}_2\text{O}_3)_5]^{5-}$ 等配离子。

2.9.8 碳酸银(I)、碳酸氢银(I)和过碳酸银(I)

1. 碳酸银(I)。碳酸银(I)是一具有中等稳定性的浅黄色沉淀。它由硝酸银(I)和可溶性碳酸盐反应制备。反应取决于反应溶液的比例、浓度和反应温度。在室温,若将浓硝酸银(I)溶液加入少于等化学剂量的碳酸盐溶液中,则产生碳酸银(I)



若反应溶液很稀(如各为 $0.25\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),则有一些氧化银(I)沉淀析出



当浓度小于 $0.05\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,则只有氧化物生成。加入过量碳酸盐溶液也有利于氧化银(I)的生成,并且适当提高温度对于氧化银(I)的沉淀也有利。

碳酸银(I)在室温和空气中比较稳定。当温度高于 100°C 时,它开始发生分解



在 218°C ,当二氧化碳的平衡压力等于大气压时,它在空气中分解完全。

碳酸银(I)能被酸迅速分解。但在水中的溶解度比较小($0.032\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),水解后使溶液呈碱性。碳酸银(I)易溶于硫代硫酸钠溶液和碱金属的氰化物溶液中,亦溶于氨水,在室温蒸发该溶液,则产生 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,当暴露于干燥空气中时,会失去水和氨。

碳酸银(I)曝光时会变黑,和氧化银(I)一样,碳酸银(I)对过氧化氢分解为水和氧气的反应具有催化作用。

2. 碳酸氢银(I)和过碳酸银(I)。将碳酸氢钾和可溶性银盐的冷溶液一起反应,便产生 AgHCO_3 沉淀。沉淀经酒精和乙醚洗涤,并在 0°C 干燥,则可得到碳酸氢银(I)纯品。

碳酸氢银(I)的热稳定性差,加热时,发生分解,得到 Ag_2O ,并放出二氧化碳



当有明胶或中性 SiO_2 凝胶溶液存在时，可以提高碳酸氢银(I)的热稳定性。

过碳酸银(I)可由可溶性银盐和碱金属的过碳酸盐的复分解反应制得。它的热稳定性差。温热即分解生成氧和碳酸银(I)。

2.9.9 卤素含氧酸的银(I)盐

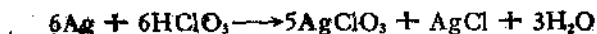
1. 次氯酸银(I)。将氯通入悬浮 Ag_2O 的水溶液，则生成次氯酸银(I) AgClO 。如悬浮液中有过量 Ag_2O 存在，则溶液中的次氯酸银(I)相当稳定。若将溶液在室温长期放置，便有歧化反应缓慢发生



上述反应在 60°C 很快完成。次溴酸银(I)和次碘酸银(I)更不稳定，在室温就会迅速分解。

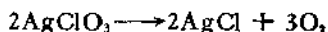
2. 亚氯酸银(I)。它由亚氯酸银同可溶性银(I)盐的复分解反应制得。亚氯酸银(I) AgClO_2 是微溶于水(100 ml 水中溶解 0.45g)的黄色结晶，当将其加热至 105°C 以上时，便发生爆炸。

3. 氯酸银(I)。将氧化银(I)或碳酸银(I)溶于氯酸，可以制得溶于水的氯酸银(I) (15°C 和 80°C 时，100g 水中分别溶解 10g 和 50g)。此外由硝酸银(I)和氯酸钠的复分解反应，以及用氯酸同银粉作用也能制得氯酸银(I)。



与此类似，用碘酸和银作用也能制备碘酸银(I)。碘酸银(I)和溴酸银(I)也可以分别用可溶性的碘酸盐或溴酸盐与硫酸银(I)或连二硫酸银(I)反应制得。溴酸银(I)微溶于水 (25°C 时，100g 水溶解 0.196g)，而碘酸银(I)难溶于水 (60°C 时，100g 水中溶解 0.019g)。

上述三种含氧卤酸盐均无色，对光稳定。氯酸银(I)和碘酸银(I)的熔点分别为 231°C 和 200°C ，熔化时，不易分解。但是溴酸银(I)在熔化前就开始分解。当加热到过高的温度时，这三种盐都能分解成为相应的卤化物并释放出氧



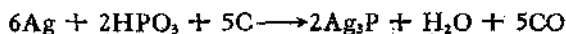
如果迅速加热,它们发生强烈爆炸。其中以氯酸银(I)和溴酸银(I)更剧烈。酸(甚至醋酸)都能将氯酸银(I)分解成氯化银(I)和氧,但溴酸银(I)比较稳定,而碘酸银(I)与硝酸一起煮沸或者与硫酸加热至 300℃ 都不发生分解。Murgulescu^[22] 的研究表明,氯酸银(I)的红外吸收光谱与高氯酸钠类似。

4. 高氯酸银(I)。高氯酸银(I)和高碘酸银(I)早已制出,但是高溴酸银(I)尚未制得。高氯酸银(I)由高氯酸分别作用于氧化银(I)、碳酸银(I)或硝酸银(I)得到。它也可以由硫酸银(I)与高氯酸银的复分解反应制备。高氯酸银(I)很易溶于水,在 25℃,每 100g 水能溶解 557g AgClO_4 。与其它大多数银盐不同,高氯酸银(I)能生成水合物。它的一水化物在 43.1℃ 以下稳定。高氯酸银(I)在不含氧的有机溶剂,如碳氢化合物中呈现出惊人的溶解度,并与这些溶剂生成固体化合物。这类固体化合物,尤其是与苯形成的化合物具有爆炸性,通常在温度低于 145℃ 时,它是稳定的,但在冷时受到撞击就猛烈爆炸。高氯酸银(I)的热稳定性较好,只有当加热至约 486℃ 时才分解释放出氧。

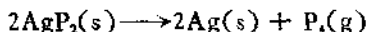
由 H_5IO_6 衍生而来的几种高碘酸银(I),几乎都能通过在 0℃ 时将 Ag_2O 在稀的 HIO_4 水溶液中经长时间搅拌制得。简单的 AgIO_4 水化物在 130℃ 时转变为无水盐,若进一步加热则分解成为 AgI 和氧气。当用银盐沉淀高碘酸盐时,总是得到很难溶于水的 Ag_3IO_6 。在 H_5IO_6 中的 H^+ 逐渐被 Ag^+ 置换时,所产生的高碘酸银(I)的颜色由橙黄色变化至棕黑色。

2.9.10 银(I)的磷化物、磷酸盐、焦磷酸盐和偏磷酸盐

1. 磷化物。磷化物的共价特征较氮化物强。迄今制备得到的有: Ag_3P , AgP , Ag_2P_3 , AgP_2 和 AgP_3 等。 Ag_3P 可以通过下述方法制备。如银在红热时与磷直接作用,用磷化氢处理硝酸银(I),或将银与木炭及偏磷酸的混合物加热熔化也可制得 Ag_3P



Ag₃P 加热时发生逐步分解

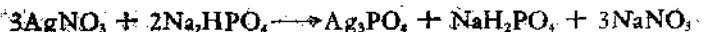
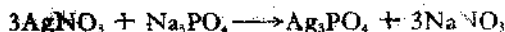
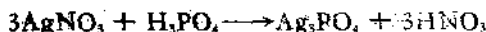


在温度为 400—550℃ 时, P₄ 同 AgP₃ 及 P₄ 同 AgP₂ 平衡中, P₄ 的分压可分别用下述方程式表示

$$\lg P(\text{kPa}) = -\frac{7759}{T} + 11.851 \quad (\Delta H = 148.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\lg P(\text{kPa}) = -\frac{7161}{T} + 10.691 \quad (\Delta H = 136.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

2. 磷酸盐。正磷酸银(I) 为亮黄色结晶, 熔点 849℃, 很难溶于水 ($K_{sp} \approx 6 \times 10^{-16}$), 它由正磷酸、正磷酸钠或者磷酸氢二钠与硝酸银(I) 反应得到



磷酸银(I) 溶于大多数无机酸(包括磷酸在内)和铵盐溶液中(尤其是碳酸铵溶液), 但不溶于弱酸。正磷酸银(I) 对光的还原作用有些敏感。它也会被氢还原, 并且在高温或加压时, 反应更易进行



反应不可逆。

由正磷酸银(I) 的制备可以看出, 用磷酸氢二钠与硝酸银(I) 反应时, 只能得到 Ag₃PO₄。但当蒸发正磷酸银(I) 的磷酸溶液时, 则可得到 Ag₂HPO₄



磷酸氢二银(I) 对光敏感。水存在时, 它迅速分解为磷酸银(I)



迄今还未制得磷酸二氢银(I) AgH₂PO₄。

3. 焦磷酸银(I)。它是白色难溶于水的沉淀。由硝酸银(I) 和焦磷酸钠反应制得。此外, 当磷酸氢二银(I) 加热超过 110℃ 时也

可以制得焦磷酸银(I)

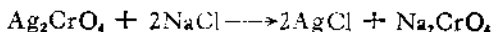
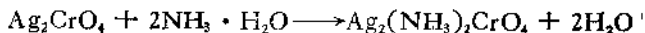


焦磷酸银(I)的稳定性小于正磷酸银(I)。当将 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 加于沸腾的正磷酸钠或磷酸氢二钠溶液中时,它就转化为正磷酸银(I)。焦磷酸银(I)对光敏感,曝光时变为淡红色。它易溶于氨水、氰化钾溶液和能生成可溶性银化合物的酸中。当与硫酸或硝酸一起加热煮沸时,焦磷酸银(I)就被转化成正磷酸银,中和此沸腾溶液,便会析出正磷酸银(I)沉淀。

4. 偏磷酸银(I)。当碱金属的偏磷酸盐与硝酸银(I)混合时,便产生微溶于水的偏磷酸银(I) AgPO_3 白色沉淀。新沉淀出来的偏磷酸银(I)是水合物,强热时就失水。 AgPO_3 容易以聚合状态的形式存在,如已发现有 $(\text{AgPO}_3)_2$, $(\text{AgPO}_3)_3$ 和 $(\text{AgPO}_3)_6$ 等几种聚合体,它们相当稳定,加热到超过它们的熔点(约 480°C)时还是稳定的,若熔化后让其凝固,则都生成一种透明的玻璃状物质。这些聚合体熔化后将不能辨别。偏磷酸银(I)溶于硝酸和氨水中,并在一定程度上溶于过量的沉淀剂中。

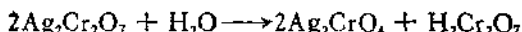
2.9.11⁻ 铬酸银(I)和重铬酸银(I)

将硝酸银(I)溶液加入碱金属铬酸盐溶液中,便会析出砖红色的铬酸银(I) Ag_2CrO_4 沉淀。如溶液很稀,则铬酸银(I)呈胶状沉淀。它难溶于水 ($K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$)。根据上述性质,它被用作银滴定法的指示剂。铬酸银(I)溶于稀酸,也溶于氨水,但较其它许多银盐困难。它能被可溶性氯化物、溴化物和碘化物定量分解,生成相应的卤化物



铬酸银(I)的热稳定性较好,在氧化性气氛中高温加热都很稳定。

将可溶性重铬酸盐加于银盐水溶液中,便生成一种宝石红晶体的重铬酸银(I) $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 沉淀。在水中煮沸时,它就转化为铬酸银(I)。



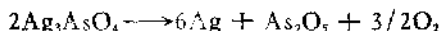
重铬酸银(I)很难溶于水,但由于水解作用,其溶液呈明显酸性。重铬酸银(I)的热稳定性与铬酸银(I)相似,在空气中将其加热至高于 200℃,都不会分解。

2.9.12 银(I)的砷化物

银(I)的砷化物有:砷化银(I)、砷酸银(I)和亚砷酸银(I)。

1. 砷化银。关于砷化银,知道得较少。加热等量金属银和元素砷的混合物可以得到银的砷化物 Ag_3As 和 Ag_3As_2 ,它们是一种类似合金的物质。若将砷、硫和银或将砷、硒和银加热,它们可以直接化合分别生成硫砷化银(silver sulphoarsenide)和硒砷化银(silver selenoarsenide)。这些化合物在空气、水和浓碱中相当稳定,但能和浓酸作用。与卤素反应,则生成卤化银(I)、三卤化砷和 S_2X_2 或 Se_2X_2 。它们在 450℃ 开始分解,750℃ 分解完全,得到 Ag_2S 或 Ag_2Se 、三硫化砷或三硒化砷及砷。

2. 砷酸银(I)和亚砷酸银(I)。在硝酸银(I)溶液中加入碱金属正砷酸盐时,便生成暗红色的正砷酸银(I)沉淀,此反应曾用以鉴定砷酸根。此外,碱金属的正砷酸一氢盐和正砷酸二氢盐与硝酸银(I)反应也能生成 Ag_3AsO_4 沉淀。当将其加热至暗红时,就发生分解



在温度不高时,碳能将 Ag_3AsO_4 还原成为银。正砷酸银(I)能被大多数无机酸分解,并易溶于醋酸中。 Ag_3AsO_4 还溶于氨水和碳酸铵溶液中,但不能溶于其它一般铵盐溶液。在氢氧化钠溶液中,正砷酸银(I)发生下列反应



新制备的亚砷酸银(I) Ag_3AsO_3 为黄色,曝光后就变成棕色,这可能是由于光还原作用的结果。它由硝酸银(I)与碱金属亚砷酸盐反应制得。 Ag_3AsO_3 很难溶于水,但能溶于生成可溶性银盐

的酸或过量的碱金属亚砷酸盐中。亚砷酸银(I)在氨水中溶解有些困难(除新制备的),但有铵盐存在时,就容易溶解,在氢氧化钠溶液中,亚砷酸银(I)发生如下反应:



将 As_2O_3 , AgNO_3 同水合硫酸钴或硫酸锌加热可得到类型为 $\text{AgM}_3\text{H}_2(\text{AsO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Co}$ 或 Zn) 的化合物。在这类化合物中,银的几何构型为平面四配位,而在 $\text{MAg}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$ 或 Rb) 中,它为畸变的四面体构型^[18]。

2.9.13 钼酸银(I)和钨酸银(I)

1. 钼酸银(I)。将化学计量的硝酸银(I)和氧化钼(VI)加热,便得到钼酸银(I)



它也可以由可溶性钼酸盐作用于银盐溶液制得。若在稀溶液中则生成胶状沉淀。钼酸银(I)溶于硝酸和氰化钾溶液。熔化时,它为黄色液体。当把过氧钼酸铵溶液加入硝酸银(I)溶液时,便生成过氧钼酸银(I) AgMoO_4 沉淀,加热时它分解成为重钼酸银(I)和氧



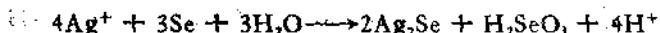
重钼酸银(I)微溶于水,但溶于氰化钾溶液。它被碱金属氢氧化物溶液分解为氧化银(I)。

2. 钨酸银(I)。硝酸银(I)与碱金属钨酸盐作用,便生成钨酸银(I)沉淀。刚沉出的 Ag_2WO_4 为白色,放置一段时间后就变成黄色。熔化(有一些分解)时,为红色液体。钨酸银(I)微溶于水,但易溶于氨水,能被硝酸分解,热的氯化钠溶液能将其转化为氯化银(I)沉淀。

组成为 $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Ag}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ 的钨酸银(I)可以在硝酸银(I)溶液中用钨酸钠沉淀得到,刚析出时为白色,不溶于水,加热则脱水分解。

2.9.14 硒化银(I)、硒酸银(I)和亚硒酸银(I)

1. 硒化银(I). 硒化银(I) Ag_2Se 以硒银矿存在于自然界。在真空中将硒和银一起加热,或使 H_2Se 同可溶性银(I)盐反应都可得到 Ag_2Se 。当硒与热硝酸银(I)溶液作用则生成硒化银(I)和亚硒酸



硒化银(I)是很稳定的化合物,将其加热至暗红色时也不易被氢还原,但在空气中加热至高温时,则产生金属银和二氧化硒。若加热至 $300\text{—}600^\circ\text{C}$,象硫化银(I)一样,硒化银(I)也分解成“毛银”。热的发烟硝酸能将它转化为亚硒酸银(I) Ag_2SeO_3 。

硒化银(I)有 $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ 和 $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 两种变体,前者是高温型,后者为低温型,转化温度为 133°C ($\Delta H_{\text{转化}} = 7.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{转化}} = 17.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ 在 880°C 熔化,它的结构与 $\alpha\text{-AgI}$ 的结构相似。

2. 硒酸银(I)和亚硒酸银(I). 硒酸银(I)由碳酸银(I)与硒酸作用生成。它在水中的溶解度与硫酸银(I)相近,在 20°C 为 $1.182\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 Ag_2SeO_4 易溶于氨水,曾用结晶法从氨溶液中制得 $[\text{Ag}\cdot(\text{NH}_3)_2]_3\text{SeO}_4$ 晶体,它易溶于水,在室温慢慢脱氨分解。

如前所述,热的发烟硝酸能将硒化银(I)氧化为亚硒酸银(I)。加热至熔点($530\pm 5^\circ\text{C}$)时, Ag_2SeO_3 不会分解,若至熔点以上,则完全分解为银、氧和二氧化硒。

2.9.15 碲化银(I)和碲酸银(I)

1. 碲化银(I). 已知的银的碲化物有: Ag_3Te , Ag_5Te_3 (或 Ag_7Te_4), Ag_7Te_4 和 $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ 。其中碲化银(I) Ag_2Te 以碲银矿存在于自然界。在真空容器中,将银和碲一起加热至微红,则生成碲化银(I)。与硒一样,单质碲与热的硝酸银(I)溶液作用,或用 H_2Te 与可溶性银(I)[硝酸银(I)的氨溶液]反应,也可以得到碲化银(I)。

碲化银(I)在空气中稳定,对光的还原作用也不敏感。它不溶

于除硝酸以外的各种酸，但溶于氰化钾溶液。像 Ag_2S 和 Ag_2Se 一样，将其加热至 $300-600^\circ\text{C}$ 时，它部分分解生成“毛银”。

2. 碲酸银(I)。将硝酸银(I)加入碲酸钾溶液，便生成碲酸银(I)沉淀。与硫酸银(I)和硒酸银(I)不同， Ag_2TeO_4 不溶于水，但它溶于氨水、氰化钾溶液和硫代硫酸钠溶液，也溶于能生成可溶性银盐的酸中。碲酸银(I)对光的分解作用有些敏感。加热至 200°C 以上时，它分解并放出氧。

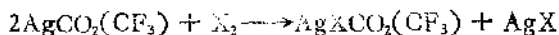
2.9.16 羧酸银(I)

硝酸银(I)能够同很多可溶性羧酸盐生成相应的羧酸银(I)。它们大多数是微溶于水的白色沉淀。甲酸与 Ag(I) 不能生成甲酸银(I)，只能得到白色的甲酸二氨合银，它在 $30-85^\circ\text{C}$ 就分解为金属银。其它几个重要羧酸银(I)的制法和性质如下。

1. 乙酸银(I)和三氟乙酸银(I)。冷却碳酸银(I)的热乙酸溶液，便可以得到乙酸银(I)针状结晶，它难溶于水(20°C 时， 100g 水中溶解 1.04g ； 80°C 时， 100g 水中溶解 2.52g)。在液氨中，它是一个方便的氧化剂，产生的金属银易于分离和称重，从而能以此作为反应的量度方法。

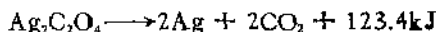
和钠(I)、铍、钡(II)、铝(III)、铊(I)、铅(II)、铁(II)、铜(II)、汞(I)和汞(II)等的三氟乙酸盐一样， Ag(I) 的三氟乙酸盐可以由它的氧化物、氢氧化物或碳酸盐等与过量的三氟乙酸水溶液制备。在减压条件下，小心将其水溶液加热，便可得到无水三氟乙酸银(I)。三氟乙酸银(I)的挥发性很低，即使在 $180-200^\circ\text{C}$ 和 130Pa 压力下，也只能得到很少挥发物，而且还会含有分解产物。无水 $\text{AgCO}_2(\text{CF}_3)$ 很容易吸水，因此处理它时，应在干燥气氛中进行^[19]。它可用于制备其它三氟乙酸的有机金属化合物，如在室温和二氯乙烷中，用过量 5% 的 $\text{AgCO}_2(\text{CF}_3)$ 同有机金属卤化物反应，曾经制得如 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CO}_2(\text{CF}_3)$ ， $(\eta\text{-Cp})_2\text{TiCO}_2(\text{CF}_3)$ 和 $(\eta\text{-allyl})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CO}_2(\text{CF}_3)$ 等三氟乙酸的有机金属化合物^[20]。

在氟化溶剂中卤素与 $\text{AgCO}_2(\text{CF}_3)$ 产生下列反应

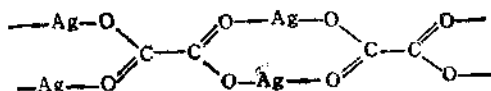


I_2 和 $\text{AgCO}_2(\text{CF}_3)$ 及 Br_2 和 $\text{AgCO}_2(\text{CF}_3)$ 的混合物分别是强的碘化试剂和溴化试剂。

2. 草酸银(I)。将可溶性草酸盐加入到硝酸银(I)溶液中，便生成 $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀。它是一个无色结晶，加热分解时发生放热反应。



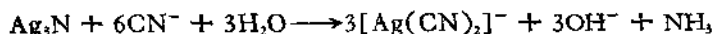
反应约在 140°C 开始，并且容易发生爆炸。 $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 几乎不溶于水，也不溶于稀 HAc 。在 21°C ，它在 100g 水中仅溶解 3.79 毫克。Griffith^[3] 曾对草酸银(I)晶体结构进行了研究，证实它具有下述链式结构



在这种链中， $\text{Ag}-\text{O}$ 的距离为 217 和 230pm (理论值为 219pm)；在螯合环中，两个银原子间的距离为 356pm (在金属银中 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 为 288pm)。

2.9.17 氯化银、叠氮化银(I)、亚氨基银和氨基银

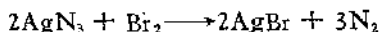
1. 氯化银和叠氮化银(I)。氯化银由银蒸气同氨在 $\sim 1550\text{K}$ 反应制得；用结晶法从氧化银(I)的氨溶液中可以制得纯的 Ag_3N ，它不溶于冷水，但能被硝酸分解成为硝酸银(I)和硝酸铵，盐酸和硫酸也能发生类似反应。加入氰化钾溶液时，则分解且释出氨



Ag_3N 比叠氮化银(I)更容易猛烈爆炸，当温度高于 140°C 时，它会自发进行爆炸，并对震动或摩擦非常敏感，甚至在水中它对撞击也是灵敏的。

叠氮化银(I)是白色沉淀，它由叠氮酸 HN_3 与硝酸银(I)溶液反应制得，反应非常灵敏，可以用来检验溶液中少于百万分之一的

HN_3 。另外联胺亦可从硝酸银(I)溶液中沉淀出 AgN_3 。叠氮化银(I)溶于稀硝酸,但不溶于碱溶液。和氮化银一样,它是一个很强烈的爆炸物质。当温度高于 250°C 时,它分解放出氮,在 300°C 时,就发生剧烈爆炸。它感光分解为单质的作用较灵敏(比卤化银差),易被照相显影剂还原。它与溴反应迅速,生成溴化银(I)和氮



2. 亚氨基银和氨基银。亚氨基银 Ag_2NH 可能是雷爆银的组分之一,它非常容易爆炸。氨基银 AgNH_2 也是很容易发生爆炸的物质。若将氨基钾加入到硝酸银(I)溶液中,便得到白色沉淀 AgNH_2 ,它不溶于水而溶于液氨,对光的分解作用非常敏感。

2.9.18 有机银化合物

有机银化合物主要有烷基银、芳基银、烯烃化合物和炔基化合物等。尽管近年来对其研究逐渐增多,但对其结构和键的性质知道得还是比较少。

1. 烷基银和芳基银。烷基银主要有甲基银、乙基银和正丙基银等。它们由四烷基铅同硝酸银(I)在 -60 — -80°C 的乙醇中反应制得



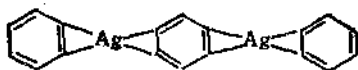
当温度由 -60°C 升至 -35°C 时,迅速分解。此外,当烷基硼烷同水溶液中的氧化银反应时,也可以制得作为中间产物的烷基银。

若用硝酸银(I)处理 $\text{PbEt}(\text{Ph})_3$, $\text{SnEt}(\text{Ph})_3$ 或 $\text{Bi}(\text{Ph})_3$ 时,便得到苯基银的加合物 $(\text{AgPh})_2 \cdot \text{AgNO}_3$,它是不稳定的黄色粉末。若用溴化苯基镁处理悬浮于乙醚中的氯化银(I)时,便制得苯基银,它是暗黑色的微溶化合物。若将其暴露于空气中,乙醚一经挥发,它就猛烈地分解,逸出联苯蒸气。这种反应可用于制备许多二芳基(diaryl)和二烷基(dialkyl)化合物。如将适当的 Grignard 试剂加入到悬浮有溴化银(I)的乙醚溶液中,然后煮沸便可分别得到联苯、联甲苯(ditolyl)、联苄基(dibenzyl)、辛烷以及像甲氧苯基(anisyl benzene)这样不对称的化合物。

2. 烯烃化合物. 将硝酸银(I)或者 AgBF_4 水溶液同烯烃反应, 便得到银(I)的烯化合物^[25]. 在有些情况下, 还可以得到固体结晶. 由于条件不同, 这些固体化合物的化学计量可以是 3:1, 2:1 或 1:1. 如在 $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]\text{NO}_3$ 中, 一个 $\text{Ag}(\text{I})$ 同两个单齿配位体环辛烯结合; 在 $[\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_8)]\text{X}$ 中, 一个 $\text{Ag}(\text{I})$ 同个双齿配位体降冰片二烯 (norbornadiene) 结合^[26]. 此外, 有时它还可以形成与铜(I) 烯烃配合物 ($\text{Cu}^1\text{—alkene complex}$) 相似的聚合物结构(参见 19. 1. 8. 12).

利用银 (I) 能与一些烯生成晶状沉淀, 并有不同稳定性的特点, 可用来对一些特殊的烯烃进行纯化; 对某些烯的混合物或异构体进行分离, 如对环辛二烯-[1, 3]、环辛二烯-[1, 4]和环辛二烯-[1, 5]混合物的分离, 以及对 α -蒎烯和 β -蒎烯旋光异构体的分离等.

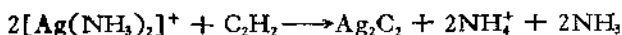
如 2.9.9 节所述, 苯也能同 AgClO_4 生成 1:1 配合物 ($\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{AgClO}_4$)^[27], 它由交替的苯分子和银原子组成



Ag—C 间的距离为 249.6(6) 和 263.4(6) pm, 与 $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cu}(\text{AlCl}_4)$ 相似, 也制备得到了 $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ag}(\text{AlCl}_4)$ 和 $(\text{C}_6\text{D}_6)\text{Ag}(\text{AlCl}_4)$, 这种固体化合物的红外光谱研究表明, 它们的金属-碳键的振动频率约在 100cm^{-1} ; Ag—C 间的距离分别为 247(6) 和 292(7) pm.

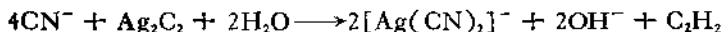
AgClO_4 或 AgBF_4 还能与其它芳烃 (如茚、联苯、萘、蒽、蒹嵌戊烷等) 形成配合物. 一般情况下 AgBF_4 的芳烃配合物较 AgClO_4 的芳烃配合物稳定.

3. 炔基化合物 (alkynyl compound). 若将乙炔通入硝酸银 (I) 的氨溶液中, 便生成黄色的乙炔银 Ag_2C_2 沉淀



它也可以用乙炔汞(I)与硝酸银(I)溶液反应制得. 干燥的乙炔银

是强爆炸性物质，曝光时它分解成为单质并变成灰色。盐酸能使它分解为氯化银(I)和乙炔，它也溶于氰化钾溶液并放出乙炔



当炔烃同 Ag(I) 起取代反应时，则可生成不溶的白色沉淀 $[\text{RC}\equiv\text{Ag}]_n$ 。可能由于 Ag(I) 与三重键间的 π -键而聚合，这种聚合物能与磷等较强的配位体作用。由于同样原因，产物仍为多聚体，如在硝基苯中为 $[\text{Et}_3\text{PAgC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5]_2$ 二聚体。

2.9.19 一价银配合物

一价银具有 $5s, 5p$ 空轨道，它能与具有未共用电子对的配位体形成配合物。这些配位体的给予原子有：碳、氮、磷、砷、氧、硫和卤素等。 Ag(I) 的配位数有 2, 3, 4 和 5。银配合物中的螯合作用比较少，在一般情况下，这种作用还常常限制在给予原子为硫-氧或硫-氮体系。

1. 含氮配体配合物。 银(I) 能与氨、氰化物等含氮配位体生成配合物。

(1) 氨配合物。 银(I) 与氨能生成配位数为 2 和 3 的配合物，如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]^+$ 。其中配位数为 2 的配合物为直线型 $[\text{H}_3\text{N}\rightarrow\text{Ag}\leftarrow\text{NH}_3]^+$ 。氨作用于氰化银得到 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 。

Ag(I) 也能与吡啶和喹啉衍生物等生成类型为 $[\text{AgL}_2]\text{ClO}_4$ ($\text{L} = 3\text{-氮吡啶}$ 、 3-溴吡啶 、 3-乙基吡啶 、 $3,5\text{-二甲基吡啶}$ 、 2-甲基喹啉 、 8-甲基喹啉 、 $1,5\text{-二甲基四唑}$ 等)的配合物。 Ag(I) 与 $1,5\text{-二甲基四唑}$ 生成的配合物，由 $1,5\text{-二甲基四唑}$ 中的 N-3 与 Ag(I) 配位^[20]。乙二胺与 Ag(I) 生成配合物时，由于反应条件不同，可以得到通过桥联或聚合使其配位数为 2 的化合物，如 $\text{ClAgNH}_2(\text{CH}_2)_2\text{H}_2\text{NAgCl}$ 。

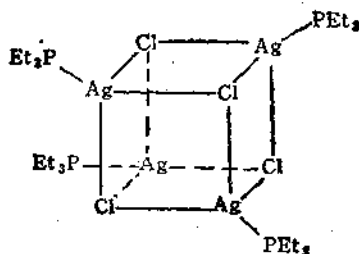
(2) 氰配合物。 Ag(I) 能与氰离子生成配位数为 2 或 3 的配合物—— $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 和 $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ 。X 射线结构分析表明， $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 为线性结构， Ag-N 间的距离为 329pm。

AgNO_3 极易溶于乙腈(常温时, 1g AgNO_3 能溶解于 1.5g 乙腈中), 同时放出大量热, 由于生成了 $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_n]\text{NO}_3$, 从而使溶液具有高的导电性。硝酸银(I)还能与溴代乙腈 BrCH_2CN 或碘代乙腈 ICH_2CN 分别生成 1:1 配合物。三氰甲基银 (silver tricyanomethide) $\text{AgC}(\text{CN})_3$ 的晶体结构研究表明: 每一个银原子与三个配位氮原子构成扁平三角锥构型, 它与一个氮原子的距离为 $211 \pm 6\text{pm}$, 与另外两个氮原子的距离为 $225 \pm 4\text{pm}$; 其中一个 $\text{N}-\text{Ag}-\text{N}$ 键角为 99.7° , 另外两个为 123.9° 。

Ag(I) 同异腈生成的配合物, 如 $\text{AgCN} \cdot \text{R} \cdot \text{CN}$ ($\text{R} = \text{Me}$, m.p. 75°C ; Et , 96°C ; Pr ; $i\text{-Bu}$ 和 $i\text{-Am}$) 是无色结晶, 有异腈味, 它们不溶于水和许多有机溶剂, 但溶于酒精。加热时, 它们释出腈和异腈混合物, 强酸和沸腾稀碱能使其分解。

2. 含有磷或砷配位体配合物. Ag(I) 能与亚磷酸三乙酯($\text{EtO})_3\text{P}$ 生成加合物, 如 $\text{AgCl} \cdot \text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{AgBr} \cdot \text{P}(\text{OEt})_3$ 和 $\text{AgI} \cdot \text{P}(\text{OEt})_3$ 等, 它们的熔点分别为 5 , 40 和 82°C 。

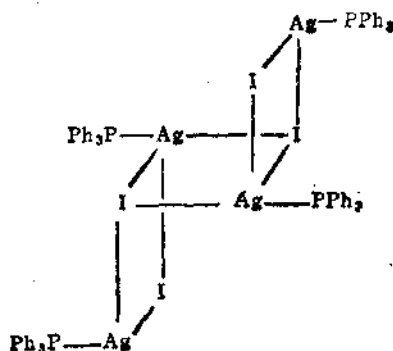
三烷基膦或三烷基胂的卤化银 (I) 配合物的制法与相应的铜化合物类似, 即用三烷基膦或三烷基胂作用于卤化银(I)的浓卤化钾溶液, 便能得到 R_3PAgX 和 R_3AsAgX (如表 19.18 所示)。用沸点法和冰点法测定分子量, 发现是四聚体, 如 $\{\text{R}_3\text{PAgCl}\}_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) 具有如下结构



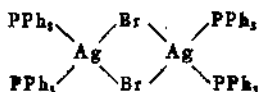
在这种结构中, 银原子位于四面体的角上, 而四个卤素原子则在这四个四面体的面上方, 形成第二个四面体^[21]。

Ag(I) 的三苯基膦配合物, 如 Ph_3PAgX 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AgX}$ (X

— 卤素或 BH_4^-) 是白色结晶。卤化三苯基膦合银 (I) 也是四聚体, 若将 $\{\text{Ph}_3\text{PAgI}\}_4$ 从氯仿-乙醚溶液中缓慢结晶, 则得到结构如上所述的单斜晶体; 若从二氯甲烷-乙醚溶液中结晶, 则得到含有如下所示椅型分子的三斜晶体^[32]



在回流的 MeCN 中, 用 PPh_3 处理 AgBr 可以得到如下所示的二聚体



和四聚体 $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ag}_4\text{Br}_4]$, 结构分析表明为畸变的立方烷结构^[17]。

在甲苯溶液中, 氰化银(I)与三(对甲苯基)膦反应可得到 $[\text{Ag}(\text{CN})(\text{PR}_3)_2]$ 和 $[\text{Ag}(\text{CN})(\text{PR}_3)_3]$ ($\text{R} = \text{对甲苯基}$), 经 ^{119}Ag 核磁共振谱分析, 认为它们的结构分别为三角形和四面体^[33]。此外 Ag(I) 还能同乙烯基二苯基膦生成 1:1 和 1:2 配合物。在这种配合物中, Ag(I) 与磷及乙烯基的双键配位。如前所述, $(\text{R}_3\text{P})\text{AgX}$ 通常是聚合体, 但是 $[(\text{Me}_3\text{C})_3\text{P}]\text{Ag}(\text{ClO}_4)$ 是一线型的二配位配合物, 庞大的 $(\text{Me}_3\text{C})_3\text{P}$ 与 Ag(I) 生成了 1:2 型的配位阳离子 $[\text{Ag}(\text{PR}_3)_2]^+^[34]$ 。

3. 含氧配体配合物。由于银同氧的亲合力较小, 所以银(I)的氧配合物不多, 在水溶液中, 银(I)能被水合, 曾经假定存在四水合银(I)离子, 其中两分子水与 Ag(I) 牢固结合, 而另外两分子水

结合得比较松弛,但是这种假设未经熵值证实,因此它存在的形式可能是 $[\text{Ag}(\text{OH}_2)_2]^+ \cdot [\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ 为线型离子,稳定常数为: $\lg K_1 = 2.3; \lg K_2 = 1.9$.

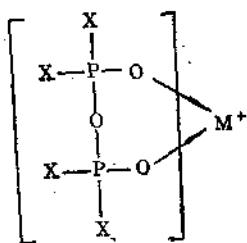
表 19.18 某些 Ag(I) 的膦或肼配合物的熔点

配合物	熔点(°C)	配合物	熔点(°C)
Et_3AsAgI	184	Ph_3PAgI	270
$n\text{-Pr}_3\text{AsAgI}$	220	$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AgI}$	168
Et_3PAgI	208	$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AgBH}_4$	133
$n\text{-Pr}_3\text{PAgI}$	262	$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AgpyCl}$	181
$n\text{-Bu}_3\text{PAgI}$	43	$\text{CH}_2=\text{CHPPPh}_2\text{AgNO}_3$	124
Ph_3PAgCl	294	$(\text{CH}_2=\text{CHPPPh}_2)_2\text{AgNO}_3$	109
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AgCl}$	133		

配位数为 2 的亚硝酸根配合物,如 $\text{Cs}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,早就由 Jamieson^[29] 制得。硝酸根配合物也已合成,如 $[\text{AgL}_2(\text{NO}_3)]$ ($\text{L} = 3\text{-}$ 氯代吡啶、4-氰基吡啶或二甲基吡啶),根据它们的红外光谱认为 NO_3^- 配位于 Ag(I) ^[30]。另外,在通式为 $[\text{AgX}_2\text{NO}_3]$ ($\text{X} = \text{噻啉或异噻啉}$)的配合物中, NO_3^- 也与 Ag 配位^[31]。

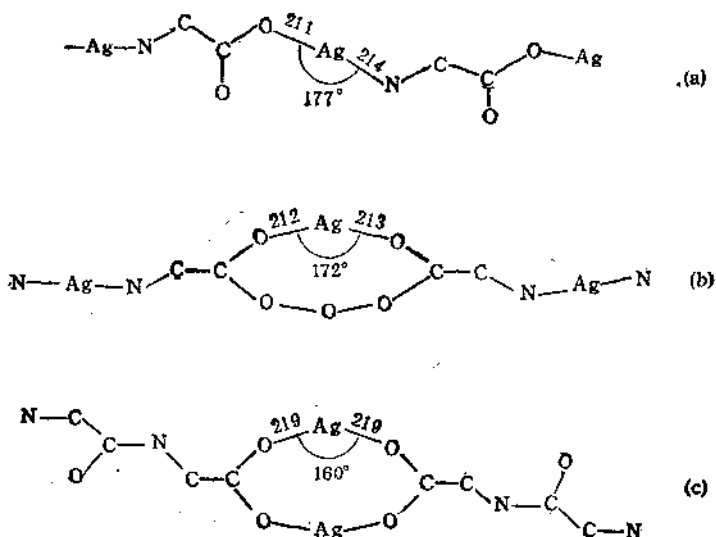
Ag(I) 还能与 2-硝基苯甲酸、3-硝基苯甲酸和 4-硝基苯甲酸分别生成 1:1 和 1:2 配合物,它们的稳定常数较相应的铜配合物低。

Ag(I) 能与二噁烷和八甲基焦磷酸胺 (Octamethylpyrophosphoramide) (OMPA) 分别生成 $\text{AgClO}_4 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 和 $\text{Ag}[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{POOOP}(\text{NMe}_2)_2]_2^+ \text{ClO}_4^-$, 后者是一白色结晶, Ag(I) 与磷酰基氧形成六元环(左图)。



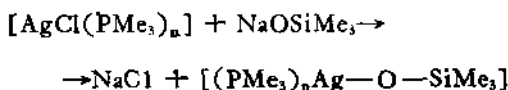
此外,人们还合成得到一些 Ag(I) 与氧配位的新配合物,如将 AgNO_3 同被中和的吡啶-2-羧酸 ($\text{Pyz-2-CO}_2\text{H}$) 反应,便得到黄色的 $[\text{Ag}(\text{Pyz-2-CO}_2)]$ 。

Acland^[35] 报道 Ag(I) 与甘氨酸根 (gly) 生成的配合物,存在如下几种配位形式:

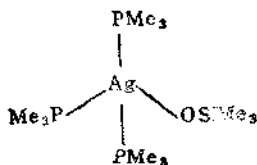
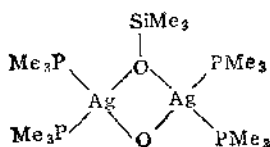
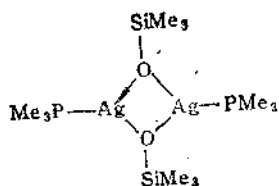


在 $[\text{Ag}(\text{gly})]$ 中[如(a)所示], 每个银原子同一个甘氨酸根的羧基氧及另一个的氨基氮配位; 在 $[\text{Ag}(\text{gly})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 中[如(b)所示], 银原子分别同两个氧及两个氮交替结合; 而在 $[\text{Ag}(\text{gly-gly})](\text{NO}_3)$ 中[如(c)所示], $\text{Ag}(\text{I})$ 同甘氨酸根的两个氧结合。此外, $\text{Ag}(\text{I})$ 还能同二甲亚砜、二甲基甲酰胺和磷酸三乙酯等氧给予配体生成配合物^[36], 它们中的多数对光敏感。亚磷酸三丁酯是 $\text{Ag}(\text{I})$ 很有效的萃取剂, 它能与 $\text{Ag}(\text{I})$ 分别生成 $\{\text{AgCl}[\text{P}(\text{OBU}^n)_3]_2\}$ 和 $\{\text{Ag}(\text{NO}_3)[\text{P}(\text{OBU}^n)_3]_2\}$ ^[37]。

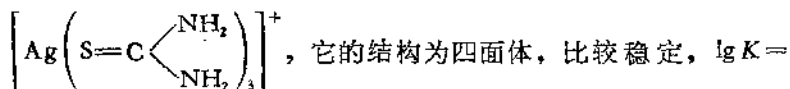
若使 $[\text{AgCl}(\text{PMe}_3)_n]$ ($n = 1-3$) 与三甲基硅醇钠 (Sodium trimethylsilanolate) 反应可以得到 Ag—O—Si 键化合物



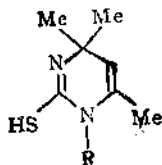
分子量、质谱, ^1H NMR 和 IR 光谱分析结果表明, 产物具有如下结构^[21]。



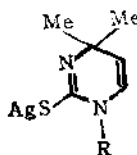
4. 含硫配体配合物。银同硫的亲合力大于与氧的亲合力，因此这种类型的配合物比较多，除在前面已经介绍过的硫氰酸根配合物以外，银(I)与硫脲(tu)反应可以得到1:3的配离子



Ag(I)与硫代-β-二酮[PhC(O)CH(Me)C(S)Ph]生成的配合物，经红外光谱证明，Ag(I)不同羰基氧配位，因此将其看作为



(a)



(b)

(R=H, Bu⁺, Bz, Ph, 对甲苯基, o-MeOC₆H₄, 或 m-NO₂C₆H₄)

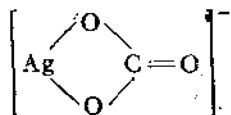
硫醇盐^[20]。当 AgNO_3 与硫代对氧氮己环-3-酮 (thiomorpholin-3-one) $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2$ 反应时,可以得到白色反磁性结晶物质,红外光谱表明,硫与 Ag(I) 配位^[20]。在氨的乙醇水溶液中,2-巯基嘧啶 (a) 同 AgNO_3 反应时,生成浅黄色沉淀 (b),若 $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^n, \text{Bu}^i$ 或烯丙基时,则只能得到黑色的 $\text{Ag}_2\text{S}^{[21]}$ 。

5. 卤素给予体配合物。在 2.9.2 中介绍 Ag(I) 的卤化物时,曾经谈到 Ag(I) 能与卤素生成 AgX_2^- , AgX_3^{2-} 和 AgX_4^{3-} ($\text{X} =$ 卤素),这些离子的稳定性随着卤素原子量的增大而增加。

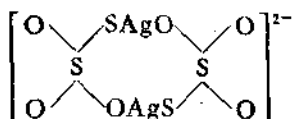
若使 AgI 与 MI 的熔融物冷却,便得到 M_2AgI_3 和 MAg_4I_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$); X 射线结构分析表明,在 Cs_2AgI_3 中,有 AgI_4 共用角的链,而在 $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Ag}_2\text{I}_3$ 中 AgI_4 四面体共用边。 Ag_4I_5^- 和 $\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}^{2-}$ 的盐具有通道结构 (channel structures),其行为如固体电解质^[22]。在研究 $\text{AgI}-\text{NaI}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的相平衡时,曾离析出 $\text{Na}[\text{AgI}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[23]}$ 。

6. 银(I)的螯合物及簇状化合物^[34]

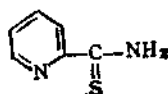
(1) 螯合物。银 (I) 的螯合物比较少。由于银对硫的亲合力较大,在一般情况下,螯合剂中至少应有一个硫给予原子,当然也有例外情况,如在前节介绍的 Ag(I) 的八甲基焦磷酰胺配合物就是通过焦磷酰基的两个氧与 Ag(I) 螯合而形成六元环的,此外由碳酸银(I)的碳酸钾水溶液结晶得到的无色 KAgCO_3 ,经 X 射线结构分析表明,它有如下环状结构



在 Ag(I) 螯合物中,以硫-氧为给予原子的螯合体系比较普遍,如在照相术中,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作为定影液对卤化银的溶解作用就是生成了配合物。由于反应条件不同,会得到组成不同的配合物,其中组成为 $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 的结构可能是

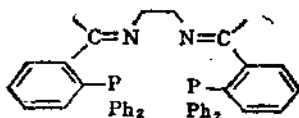


以硫—氮为给予原子的螯合剂主要有 2-(甲基硫代甲基)吡啶^[39] (MMP) 和 2-硫代氨基甲基吡啶^[40] (TAP), MMP 与 Ag(I) 生成 $\text{Ag}(\text{MMP})\text{ClO}_4$, 它可能含有二聚阳离子 $[\text{Ag}_2(\text{MMP})_2]^{2+}$.

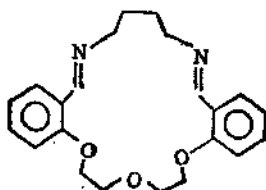


与 Ag(I) 生成的螯合物通过吡啶氮和硫酮硫配位。除上述螯合体系外, 2-烯丙基吡啶 (2-allylpyridine) $\text{NC}_5\text{H}_4\text{—CH}_2\text{CH=CH}_2$ 与 Ag(I) 作用时, 生成 1:1 螯合物, 这时, Ag(I) 同双键及吡啶氮结合^[25]。

N, N'-双[邻-(二苯基膦基) 苯亚甲基] 乙二胺 (In-P_1)



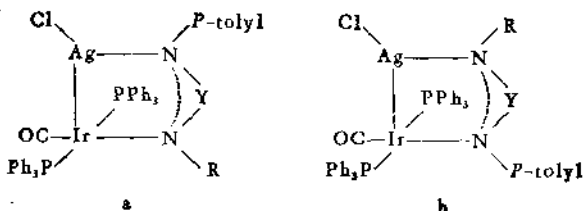
(*N, N'*-bis [o-(diphenylphosphino) benzyldene] ethylenediamine) 是一个四齿配位体。能够同 Ag(I) 生成 1:1 配合物 $[\text{Ag}(\text{In-P}_1)]\text{BF}_4$ ^[34]。另外, Ag(I) 也能与大环化合物, 如二苯并-18-冠(醚)-6 形成 1:1 的配合物, 它能被有机溶剂萃取。Ag(I) 与如下所示的配体(L)生成的配合物也是 1:1, 如 $\text{LAg}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$, 红外光谱证明 Ag 与氮配位^[41]。



$\text{L} = (2,3:12,13\text{-二苯并-1,14,17-三氧杂-5,10-二氮杂-2,3:4,5:10,11:12,13-环十九四烯}) (2,3:12,13\text{-dibenzo-1,14,17-trioxo-5,10-diaza-2,3:4,5:10,11:12,13-cycloenundecatetraene})$

(2) 簇状配合物^[34]. 银比较容易形成簇状配合物, 如银与苯甲酸的衍生物可以生成具有 Ag—Ag 键的二聚配合物, 它是最简单的银簇合物. 当 AgNO₃ 与 Ni(δ -HCQD) 或 Pd(δ -HCQD) (式中 δ -HCQD 为 δ -樟脑醌二肟 [δ -comopliorquinone dioximate]) 反应时, 可以生成六核金属簇状配合物 [Ni(δ -HCQD)₂Ag]₃·2.5 CHCl₃ 或 [Pd(δ -HCQD)₂Ag]₃·2CHCl₃. X 射线研究表明它们属于 $P_{21}2_12_1$ 空间群, Ni—Ag 簇状化合物晶胞参数为: $a = 1599.0(5)\text{pm}$, $b = 3844(1)\text{pm}$, $c = 1343.7(5)\text{pm}$, $Z = 4$. 而 Pd—Ag 簇状化合物的晶胞参数是 $a = 1611.0(6)\text{pm}$, $b = 3892(1)\text{pm}$, $c = 1339.3(3)\text{pm}$, $Z = 4$. 用 AgCl 同咪唑的水溶液反应, 将产生的沉淀经高氯酸处理, 并在乙醇或丙酮中进行重结晶, 便可得到高氯酸双咪唑合银 (I) [bis(imidazole) silver (I) perchlorate] 的白色结晶. 它属于 $R\bar{3}C$ 空间群. 晶体结构测定揭示高氯酸双咪唑合银 (I) 存在着平面 (Ag^+)₆ 簇, 其中三个 Ag (I) 形成一边长为 $349.3(1)\text{pm}$ 的等边三角形, 而另外三个银 (I) 则处在沿二重轴方向的 $305.1(1)\text{pm}$ 处.

此外, 还合成得到另外一些银的多核混合型簇状配合物, 如 [(Ph₃P)₂(CO)IrAg(RNCCH)NR'], 其合成步骤是: 将银的甲脒化物 (Silver formamidine) [Ag(RNCCH)NR'] (1mmol) 加入到 [(Ph₃P)₂(CO)IrCl] (10mmol) 的 CH₂Cl₂ 溶液中, 在室温下, 若 R=CH₃, 则搅拌 20 分钟; 当为其它取代基时, 就要搅拌 20 小时, 便可得到亮橙色溶液, 加入己烷, 并将其冷至 -30℃, 则有橙色结晶析出, 产率 95%. 当 R = C₂H₅, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃ 和 C₆H₁₁ 时, 得到的晶体中还含有 0.5mol 的 CH₂Cl₂. 按照上述方法也可制得 [(Ph₃P)₂(CO)IrAg(RN₂R')Cl] (R = CH₃, C₂H₅, CCCH₃)₃; R' = *p*-tolyl), 在此类化合物中, 当 R = CH₃ 时, 结晶中不含有 CH₂Cl₂; 当 R = C₂H₅ 和 C(CH₃)₃ 时, 则分别含有 0.24mol 及 0.5mol 的 CH₂Cl₂. [(Ph₃P)₂(CO)IrAg(RNYN-*p*-tolyl)Cl] 经 ³¹P NMR 和 IR 分析证明具有如下结构



其中: a. $Y=N$, $R=CH_3, C_2H_5$ (异构体 a)

$Y=CH$, $R=CH_3$

b. $Y=N$, $R=C(CH_3)_3, C_2H_5$ (异构体 b)

$Y=CH$, $R=C_2H_5, CH(CH_3)_2, C(CH_3)_3, C_6H_{11}$

银的混合型簇状配合物还有 $[Ag_8Ni_6\{SC(Me)_2CHCNH_2CO_2\}_{12}Cl]^{5+}$ 和 $[Ag_8Pd_6\{SC(Me)_2CHCNH_2CO_2\}_{12}Cl]^{5+}$. 合成方法是: 将 450mg D-青霉胺(3mM)溶于 60 mL $0.2mol \cdot L^{-1}$ 乙酸钠缓冲溶液中, 将几毫升溶有 300mg 硝酸银的溶液($2mmolL^{-1}$)加入上述溶液中, 再加入 355mg $NiCl_2 \cdot 6H_2O(1.5mmolL^{-1})$, 便可得到红色溶液, 用乙醇进行处理则析出红色胶状的水合 $[Ag_8Ni_6L_{12}Cl]^{5+}$ 钠盐沉淀(L 为去质子青霉胺配体, $[--SC(Me)_2CH(NH_2)(O_2^-)]$).

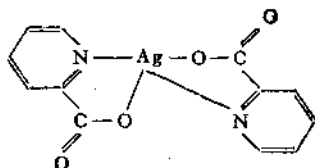
2.10 银 (II) 化合物

银 (II) 的电子排列为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^9$. 它的化合物是顺磁性的, 表明 $Ag(II)$ 有一未配对电子. $Ag(II)$ 可以用臭氧氧化 $AgClO_4$ 或 $AgNO_3$ 中的 $Ag(I)$ 得到, 也可由 AgO 溶解到酸中制得. $Ag(II)$ 最稳定的酸溶液是磷酸溶液, 这可能是 $Ag(II)$ 与磷酸生成了配合物的缘故, 但还是有 $Ag(I)$ 缓慢生成.

Ag^{2+}/Ag^+ 电对在 $4mol \cdot L^{-1} HClO_4$ 和 $4mol \cdot L^{-1} HNO_3$ 中的电势分别为 $+2.00V$ 和 $+1.93V$. 并且由下列电池 $Pt(H_2, H^+)/(Ag^{2+}, Ag^+(4MHNO_3))$ 和 $Pt(H_2, H^+)/(Ag^{2+}, Ag^+(4MHClO_4))$ 分别得到 $Ag(II)$ 在 $4mol \cdot L^{-1} HNO_3$ 和 $4mol \cdot L^{-1} HClO_4$ 中的标准自由能 ΔG_f° 和生成热 ΔH_f° 为: $\Delta G_{f, HNO_3}^\circ =$

$-186.15\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{HClO}_4}^\circ = -193.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{HNO}_3}^\circ = -171.54\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{HClO}_4}^\circ = -171.96\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ag(II) 是强氧化剂, 它能迅速将过氧化氢、二价锰盐、铈(I)、铬(III)和铈(III)分别氧化到氧、高锰酸盐、铈(III)、铬酸根和铈(IV)。Ag(II) 也能被水甚至强酸溶液中的水还原。很多氧化作用, 如用过二硫酸盐 (peroxydisulfate) 氧化草酸的氧化作用能被 Ag(I) 催化, 其动力学解释是假定 Ag(I) 先被氧化至 Ag(II), 然后再被作用物还原。此外羧酸的脱羧作用也能被如下所示的 Ag(II) 配合物加速^[25]



在二价银的化合物中, 简单化合物较少, 多数以配合物存在。

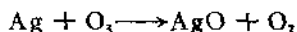
2.10.1 氟化银 (II)

AgF_2 ($\Delta H_f^\circ = -370.28\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 可在 $\sim 200^\circ\text{C}$ 用氟作用于卤化银、分子银或银网制得。通常它是黑色无定形固体, 有很强的吸湿性, 与水发生激烈反应并放出臭氧。AgF₂ 是一种很强的氟化剂, 可用于碳氢化合物的氟化。它在 690°C 熔化, 并有很好的热稳定性, 在 700°C 其分解压小于 13Pa 。

除上述银(II)的二元氟化物以外, 还合成得到了银(II)的三元和四元氟化物。如 AgM(IV)F_6 ($\text{M(IV)} = \text{Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Rh, Pd}$ 或 Pt), 它们在 753K , 用氟氟化 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{A}_2\text{MX}_6$ 混合物制得。这些化合物有不同的颜色, 如在 $\text{AgM}^{\text{IV}}\text{F}_6$ 中, $\text{M} = \text{Zr, Hf}$ 时为紫色; $\text{M} = \text{Sn, Pb}$ 时为浅蓝色。其它的三元氟化物还有: $\text{A}^{\text{I}}\text{AgF}_5$ ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs}$), K_2AgF_6 和 $\text{CsAg}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$, 其中 K_2AgF_6 为蓝紫色, $\text{A}^{\text{I}}\text{AgF}_5$ 的结构与 KCuF_5 类似, 第三个化合物有 RbNiCrF_6 的立方结构^[36]。

2.10.2 银(II)氧化物

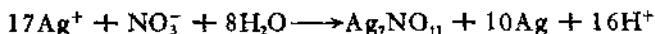
AgO 为黑色沉淀,它用 $K_2S_2O_8$ 的碱性溶液同沸腾的 AgNO₃ 溶液反应,或者用臭氧氧化金属银制得



此外,由电解氧化法或用高锰酸钾氧化氧化银(I)也能制得氧化银(II)(反应不完全).现在人们对 AgO 是否为真正二价银的氧化物的问题还未解决.如果是氧化银(II),那么它应是顺磁性化合物,尽管有人主张为弱的顺磁性,但随后发现其磁化率 $\chi = -0.155 \times 10^{-6} \text{ c.g.s.g}^{-1}$. McMillan^[41] 曾提出晶格中含有 Ag(I) 和 Ag(III) 来解释这种反常的抗磁性,并且认为组成为 $Ag(I)Ag(III)O_2$ 中的两个氧配位于 Ag(I) (*sp*); 四个氧配位于 Ag(III) (*d⁵p²*). 由此得出原子间的距离为: $Ag(III)-O \cong Ag(I)-O \cong 210 \text{ pm}$, $O-O \cong 280 \text{ pm}$, $Ag(III)-Ag(I) = 339 \text{ pm}$ 和 $Ag(III)-Ag(III) \cong Ag(I)-Ag(I) = 328 \text{ pm}$. 中子衍射已经证实了两种银的存在以及它们的位置. 此外, AgO 的碱性溶液也没有顺磁性,因此曾假设溶液中的氧化银(II)是按化学计量生成了 $Ag(OH)_2^-$ 和 $Ag(OH)_2^+$. 但是另一方面, AgO 溶于酸产生 Ag(II), 且 AgO 与 CuO 同晶型,从而认为 AgO 是真正的 Ag(II) 氧化物.

2.10.3 银(II)含氧酸盐

这类化合物主要有 $Ag(Ag_3O_4)_2X$ ($X = NO_3^-, F^-, HSO_4^-$), 其中以硝酸盐 $Ag_7NO_{11}[Ag(Ag_3O_4)_2NO_3 = Ag_7NO_{11}]$ 比较稳定,它容易通过电解硝酸银(I)的水溶液制得. 电解时,在铂阳极上形成具有金属光泽的 Ag_7NO_{11} , 而金属银则在阴极上沉积,并且电解质溶液的 pH 降低.



若在高电流密度下进行电解,则得到棱形针状结晶;若在低电流密

度下电解,则得到几乎理想的立方八面体。 $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ 具立方结构, $Z = 4$, $a = 989.3\text{pm}$ 。

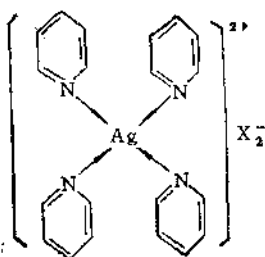
这类化合物能按下列反应自发分解



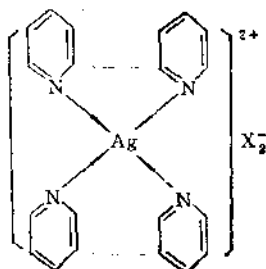
反应的速率随温度升高而增加,并能得到很纯的 AgO 。

2.10.4 银(II)配合物

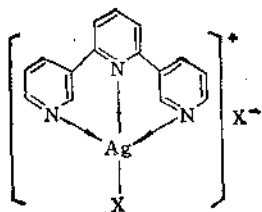
二价银能被配位作用,特别能被含氮杂环配位体的配位作用所稳定,生成配合物的配位数一般是4。如下所示它们是经 dsp^2 杂化的平面正方形(有时畸变),但2,3-吡啶二羧酸根和2,6-吡啶二羧酸根与 Ag(II) 生成的 $\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 则是严重畸变的八面体结构^[25]。



吡啶配合物



联吡啶配合物



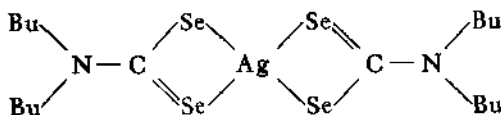
三吡啶配合物

二价银配合物的一般制法是在有过量适当配位体存在下,用过硫酸钾氧化 Ag(I) 盐溶液,便得到这种配体的配合物,如 $[\text{Ag}$

(py)₂][S₂O₈], [Ag(dipy)₂][S₂O₈] 和 [Ag(*o*-phen)₂][S₂O₈] 等, 通过复分解反应, 还可以制备其它阴离子配合物, 如 [Ag(phen)₂][S₂O₈] 与 ClO₄⁻, ClO₃⁻, NO₃⁻ 和 SO₄H⁻ 等复分解反应, 便可以得到与其相对应的阴离子配合物。在制备中, 除用 K₂S₂O₈ 作氧化剂外, 制备联吡啶配合物时, 还可以用 PbO₂, BaO₂ 和 CeO₂ 作为氧化剂, 在制备吡啶和联吡啶配合物时, 亦可用阳极氧化技术。另外只要配位分子不被氧化, 也能用臭氧代替过硫酸盐作为氧化剂来进行制备。

已发现吡嗪 (pyz) 及吡嗪羧酸也有稳定 Ag(II) 的作用, 在 0℃ 并有 S₂O₈²⁻ 存在下, AgNO₃ 与吡嗪在水溶液中反应, 得到白色结晶的 [Ag(pyz)₂][S₂O₈]。吡嗪-2-羧酸(游离的)也能发生类似反应, 产生 Ag(pyz-2-COO)₂ (白色), 而吡嗪-2, 3-二羧酸则产生红棕色的 [Ag^{II}Ag^I(C₄H₂N₂O₄)₂]。烟酸 (Nic) 和异烟酸 (*i*-Nic) 也能与 Ag(II) 生成配合物, 光谱和磁性研究表明它们的结构可能是平面正方形^[29]。

Ag(I) [乙酸银 (I)] 与 *N, N*-二-正丁基二硒代氨基甲酸阴离子 (*N, N*-di-*n*-butyldiselenocarbamate anion) 反应所得产物经电子自旋共振谱证实是二价银配合物, 有如下结构^[42]

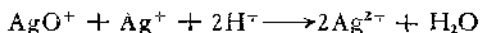


另外, 磁性及光谱测定证明 CsAg(SO₃F)₂ 是一个真正的 Ag(II) 化合物, 其中 Ag(II) 处于平面正方形或四方扭曲的八面体的环境之中^[34]。

2.11 银(III)化合物

Ag(III) 的电子排布是 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d⁹, 它与 Pd(II) 等电子。和银(I)一样, 它的化合物是反磁性的, 除 Ag₂O₃ 可能是简单的 Ag(III) 化合物以外, 人们对非配位的 Ag(III) 的

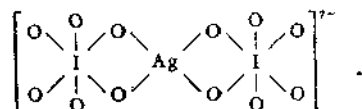
存在还表示怀疑。在 2.10.2 中曾把 AgO 溶于酸产生 Ag(II) 作为证明 AgO 存在的一个依据, 但 Cotton^[25] 认为 AgO 溶于酸可能是根据下列反应产生 Ag(II)



三价银主要以配合物的形式存在, 能与 F^- 、碘或碲的含氧阴离子和有机配位体等形成配合物。

$\text{M}^+[\text{AgI}_4]^-$ 型的 $[\text{AgF}_4]^-$ 具有抗磁性, 为 ds^2 杂化的平面正方形。用氟作用等摩尔的 MCl ($\text{M} =$ 碱金属) 和 AgNO_3 混合物, 便可以得到这种类型的化合物。它们像 AgF_2 一样为浅黄色, 腐蚀玻璃并会在潮湿空气中冒烟。

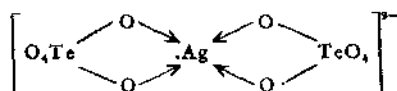
通式为 $\text{M}_{n-1}\text{H}_n\text{Ag}(\text{IO}_6)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($\text{M} =$ 碱金属) 的配合物, 可由 AgO 与碘酸盐在碱性溶液中反应, 然后用碱金属氢氧化物处理制得, 或者由沸腾 KIO_4 的碱金属氢氧化物溶液与 Ag_2O 作用得到。它们呈棕色, 稳定性较相应 $\text{Au}(\text{III})$ 化合物的差, 但却比铜(III)的相应化合物稳定。 $[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ 可能具有如下结构



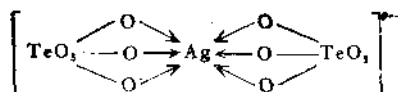
$\text{Ag}(\text{III})$ 有平面正方形构型。

$\text{Ag}(\text{III})$ 还能与碲的含氧酸阴离子生成通式为 $\text{M}_{n-1}\text{H}_n\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($\text{M} =$ 碱金属) 的配合物。它们由 TeO_2 与碱金属氢氧化物中的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 同 $\text{Ag}(\text{I})$ 作用制得。当 $n = 2$ 或 3 时, 它们在水溶液中最稳定, 并在干燥状态时也相当稳定。酸, 甚至二氧化碳能引起它们完全分解, 并释放出氧, 在有机溶剂存在下还容易发生还原作用。

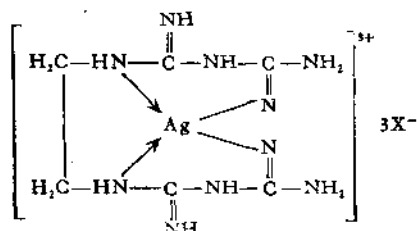
这类配合物的阴离子 $[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2]^{7-}$ 的结构还不清楚, 但根据它们的反磁性曾提出如下结构



若考虑空间排列则可能为经 $4d5s5p^35d$ 杂化的八面体构型



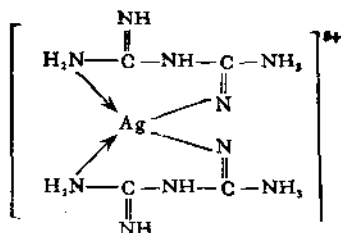
银(III)的有机配体配合物的配位体主要是胍的衍生物,当Ag(III)与乙撑双二胍[En(BigH)₂] (ethylenebidiguamide)生成配合物时,可以使Ag(III)的稳定性有很大增加。制法是在乙撑双二胍硫酸盐存在下,用过二硫酸钾水溶液处理Ag₂SO₄便可以得到红色的硫酸盐



(X = HSO₄⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻ 和 OH⁻)

它的氢氧化物、硝酸盐和高氯酸盐可以由复分解反应制得。这种配合物是抗磁性化合物。Kunchur^[43] 阐述了其硝酸盐的结构,认为En(BigH)₂是四齿配位体,通过四个氮形成两个配位键和两个共价键,结果构成一个五元环和两个六元环(如上所示)。每个环是一个平面,由于配位构型发生畸变,这三个环不在一个平面上。

Ag(III)还能被乙撑二胍(EnBigH) (ethylenebiguanide) 的配位作用所稳定,生成[Ag(III)(EnBigH)₂]₂X₃ (X = $\frac{1}{2}$ SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻ 和 OH⁻)。它是一种深红色的抗磁性结晶,稳定性与乙撑双二胍配合物类似。简单二胍C₂H₇N₃也能与Ag(III)生成配合物,如Ag(C₂H₇N₃)₂(OH)SO₄·7H₂O。它的制备方法是在pH6.5—7.0时,使K₂S₂O₈和二胍硫酸盐同冷的AgNO₃水溶液相作用,便得到微溶于水的结晶化合物。用稀硝酸处理Ag(C₂H₇N₃)₂(OH)SO₄·7H₂O时则OH⁻被NO₃⁻置换,产生与其对应的配合物,这种配阳离子的结构是



除上述胍的配合物外，还合成得到了 $[Ag(LH)_2](SO_4)_{1.5}$ ($L = 1$ -脒基-邻-烷基脒)，它们是抗磁性化合物，并且碘滴定的数据与 $Ag(III)$ 氧化态一致。但是 1-脒基-2-硫脒、缩二脒和二硫代缩二脒不与 $Ag(III)$ 生成配合物^[26]。

2.12 银的分析

金属银的应用广泛，社会需要量也大，从而使其工业生产和分析化学日益发展。银的定性分析试剂主要有硝酸锰和对二甲氨基苄基罗丹宁等^[40]。在碱性溶液中， $Ag(I)$ 与 $Mn(II)$ 发生反应



在滤纸上产生黑色斑点。贵金属盐类、 $Sn(II)$ 和 $Hg(II)$ 干扰测定，应先将 $Ag(I)$ 以 $AgCl$ 分离出来，再进行测定。 $Ag(I)$ 在酸性溶液中与对二甲氨基苄基罗丹宁产生红紫色沉淀或斑点，也可用来鉴定银。此外 K_2CrO_4 和双硫脒也可用来定性鉴定银。

银的定量分析方法主要有：重量法、容量法、光度法、发射光谱分析、原子吸收光谱分析、电化学分析和中子活化分析等。

银的重量分析的沉淀剂主要有 1, 2, 3-苯并三唑及其衍生物。这些试剂可在酸性溶液中进行沉淀，且沉淀很快凝聚，便于快速过滤。在这类试剂中尤以 4-硝基-1-羟基-1, 2, 3-苯并三唑对银具有特效性，它与 $Ag(I)$ 生成鲜红色沉淀，其它金属不干扰银的测定。另外，在碱性溶液中，也可用 1-氨基-2-硫脒作为还原剂，将银还原成为金属银进行重量测定。

Volhard 法是容量法测银的经典方法，但能与滴定剂硫氰酸

盐生成沉淀或能与指示剂 Fe(III) 发生还原作用的物质会干扰银(I)的测定。由于 Ag(I) 与乙二胺四乙酸 (EDTA) 生成配合物的稳定性较差,因此一般采用间接法滴定,如 Ag(I) 先用铜还原,然后用标准 EDTA 溶液滴定铜(II)。另外也可以用 Ag(I) 去置换某些金属的配合物,然后再用 EDTA 滴定被释放出来的金属离子,如 Ag(I) 与二乙基二硫代氨基甲酸铜 (Cu(DDTC)_2) 反应



经萃取分离 Ag(DDTC) 后,再用标准 EDTA 溶液滴定 Cu^{2+} ,便可算出 Ag(I) 的含量。

光度法是测银的常用方法,所用的显色试剂主要有: 5-(2,6-二甲基-4-吡喃)衍生物、苯三酚红、1-脒基-2-硫脲、二乙基二硫代氨基甲酸铜、双硫脲、2,2'-联吡啶和三吡啶等。随后,由于对银三元配合物光度法研究的逐渐开展,从而使方法的灵敏度和选择性有所改善。如在中性溶液中, Ag(I) 与 1,10-邻菲罗林 (phen) 和溴邻苯三酚红 (BPR) 反应,生成蓝色配位化合物 $(\text{phen-Ag-Phen})_2\text{BPR}$, $\lambda_{\text{max}} = 635\text{nm}$, 摩尔吸光系数为 $5.1 \times 10^4 \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($0.02\text{--}0.2 \mu\text{g}$ 银/ mL),符合 Beer 定律^[45]。此外,在 $\text{pH}9.8\text{--}11.5$ 的溶液中,和在有聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 存在下, Ag(I) 还能与 3,4,5,6-四氯荧光酮及 Phen 生成 1:1:2 的有色配合物,其最大吸收波长为 540nm (或 560nm),此外也可进行荧光测定^[46]。

银(I)的电化学分析法主要有: 电流滴定、电位滴定和极谱分析等几种,在安培滴定中,尤以二乙基二硫代氨基甲酸钠的安培滴定法的准确度较高 (能与重量法媲美),一般阴离子不干扰测定,有些阳离子的干扰可用 EDTA 掩蔽。在测定少量贵金属 ($10^{-11}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时,若有大量低标准电位的金属存在,可采用零电流-电位法,这时比被测元素更正的元素干扰测定,但可加入柠檬酸铵进行掩蔽。在银的极谱分析中,滴汞电极和固体电极都有应用,并且在一定范围内,波高与银的浓度成线性关系。另外,现已研究出了用银选择性固体膜电极^[47],此固体膜电极是由钨铈杂多酸的铷盐和环氧树脂制成。实验表明,这种膜电极对银离子有特殊响应,在

测定中大多数阳离子和 Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, WO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} 等阴离子对银的测定无干扰,这种电极也可用于电位滴定法测银。

银的发射光谱分析可用交流电弧激发,并以 338.29 nm 线进行分析,可以测定低于 0.03 μg 的银,分析误差约 10%。在原子吸收光谱分析中,使用的是银的 328.1nm 共振线,当水溶液中银的浓度为 0.1—0.01ppm 时,可用水杨酸二正丁基铵将银萃入甲基-异丁基酮中,然后再进行测定。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar *et al.*, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon press (1973).
- [2] M. C. Sneed 等著,苏文谔等译,《无机化学大纲》,上海科学技术出版社(1963).
- [3] N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and Their Compounds*, Vol. 1, Oxford University Press (1950).
- [4] 黄紫封译,《化学元素的发现》,商务印书馆(1965).
- [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] 《增广本草纲目》,第六卷,上海辞章图书局印行.
- [7] 田广荣,贵金属,3(1)43(1982).
- [8] G. Montel, *Chimie & Industrie (Fr.)*, 78(5), 59(1957).
- [9] 东北工学院有色金属冶炼教研室,《铅冶金》,冶金工业出版社(1976).
- [10] 菊田真一,化学工業(日),6,38(1970).
- [11] 菊田真一,工業化学雜誌(日),72,43(1972).
- [12] Tabei. Hisao; Nara Shigeo: Japan Kokai, 75, 66, 232(Cl. G03C). OA Jun, 1975, Appl, 73, 114, 370, 13, Oct, 1973; 3pp.
- [13] K. C. Ляликков 著,刘敦译,《照相过程的物理化学》,科学出版社(1965).
- [14] C. E. K. Mees 等著,陶宏等译,《照相过程理论》,科学出版社(1979).
- [15] N. B. Mischev *et al.*, *Z. anorg. allg. Chemie. Bd.*, 332, 209(1964).
- [16] 化工部北京化工研究院,《同位素在化学工业中的应用》,中国工业出版社(1962).
- [17] B. F. G. Johnson *et al.*, *Inorganic Chemistry of The Transition Elements*, Vol. 6, Burlington House, London (1978).
- [18] W. E. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, 67, 297(1985).
- [19] H. J. Emeleus *et al.*, *Advance in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 17, Academic Press (1975).
- [20] A. O. Gubel *et al.*, *Can. J. Chem.*, 45, 827(1967).
- [21] B. F. G. Johnson *et al.*, *Inorganic Chemistry of The Transition Elements*, Vol. 3, Burlington House, London (1974).
- [22] I. G. Murgulescu *et al.*, *Proc. Intern. Symp. Mol. Struct. Spectry., Tokyo*, A301, (1962), CA. 61(1964), 1398d.

- [23] B. F. G. Johnson *et al.*, *Inorganic Chemistry of The Transition Elements*, Vol. 4, Burlington House, London (1976).
- [24] R. B. King *et al.*, *J. Organometal. Chem.*, **15**, 457(1968).
- [25] F. A. Cotton *et al.*, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd. ed., John
- [26] J. J. Lagowski, *Modern Inorganic Chemistry*, Marcel Dekker, Inc. (1973).
- [27] F. G. A. Stone *et al.*, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol.13, Academic Press (1975).
- [28] B. F. G. Johnson *et al.*, *Inorganic Chemistry of The Transition Elements*, Vol. 1, Burlington House, London (1972).
- [29] G. S. Jamieson, *Am. Chem. J.*, **38**, 614(1907).
- [30] M. K. Misra *et al.*, *J. Indian Chem. Soc.*, **47**, 1162(1970).
- [31] D. G. Vartak *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1264(1967).
- [32] D. E. C. Corbridge, "Phosphorus", 2. 2nd ed., Elsevier North-Holland Inc. (1980).
- [33] P. Rigo *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **13**, 133(1974).
- [34] W. E. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, **45**, 307(1982).
- [35] C. B. Acland *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1016(1971).
- [36] D. W. A. Sharp, *Inorganic Chemistry Series two*, Vol. 5. *Transition Metals-Part 1*, Butterworths, London (1974).
- [37] B. F. G. Johnson *et al.*, *Inorganic Chemistry of Transition Elements*, Vol. 5, Burlington House, London (1977).
- [38] W. S. Fyfe, *J. Chem. Soc.*, 1032(1955).
- [39] M. Akbar Ali *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **13**, 122(1974).
- [40] G. J. Sutton, *Aust. J. Chem.*, **22**, 2475(1969).
- [41] J. A. McMillan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **13**, 28(1960).
- [42] B. F. G. Johnson *et al.*, *Inorganic Chemistry of The Transition Elements*, Vol. 2, Burlington House, London (1973).
- [43] N. R. Kunchur, *Nature*, **217**, 539(1968).
- [44] F. Feigl 著, 区祖德等译,《点滴试验》,第一卷,地质出版社(1960).
- [45] R. M. Dagnall *et al.*, *Talanta*, **11**, 1533(1964).
- [46] 森逸男等,分析化学(日),**22**,1202(1973).
- [47] A. K. Jain *et al.*, *Anal. Chem.*, **51**, 1093(1979).
- [48] R. C. Weast (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66th ed., CRC Press (1983).

19.3 金^{11,12)}

3.1 历史

金是人类最早发现的金属之一，早在公元前 2500 年埃及就把金的开采和冶炼操作描绘在雕刻上¹¹⁾。公元一世纪在大普林尼的著作里，曾列举在西班牙德古斯河和意大利的波河等地发现有金砂。关于金的冶炼，早在公元前二世纪就出现了所谓“灰吹法”，在公元一世纪就已采用“汞齐法”了¹²⁾。

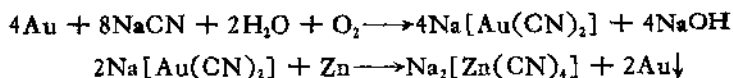
我国也是发现和使用金的最早国家之一。考古工作者从河南辉县琉璃阁挖掘出土的殷代墓葬的金叶，安阳小屯村出土的金块¹³⁾，证明我国人民在三千多年前就已用金作为装饰品了，而对金的发现和认识肯定要比这早得多。关于金的性质见诸记载也有很长的历史了，如《神农本草经》曾载有：“水银能杀金、银、铜、锡毒，熔化还复为丹”¹⁴⁾。东汉魏伯阳在《周易·参同契》中说：“金入猛火，色不夺精光，……金不失其重，日月形如常”¹⁵⁾。他们对金具有不易氧化，化学性质稳定，易生成汞齐等特性作了生动的描述。此外，关于金的鉴定在《本草纲目》中也有记载：“金有山金、沙金两种，其色七青、八黄、九紫、十赤，以赤为足色。和银者性柔，试石则色青，和铜者性硬，试石则有声”¹⁶⁾。这是我国古代人民创造的凭色定成分，听声识合金的一种简便的金的分析方法。

3.2 存在和提取

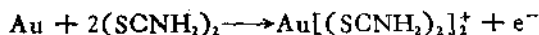
金在地壳中的丰度为 $5 \times 10^{-7}\%$ 。在自然界，它以天然金或碲化物矿存在。天然金有两种，一种是以微粒形式散布于岩石中，称为矿脉金，它通常存在于石英岩中，并常和褐铁矿伴生，有时也

存在于一种或几种金属的硫化物的矿石中，另一种则存在于砂砾中，称为砂金。天然金一般含有不同量的银，有时还可能含有铂、钯、铋、汞、铜、铅或铁。金的碲化物矿主要有：碲金矿 (AuTe_2) 、碲金银矿 $[(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{Te}]$ 、针碲金矿 $[(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}_2]$ 、碲汞金银矿 $[(\text{Ag}, \text{Au}, \text{Hg})_2\text{Te}]$ 、白碲矿 $[(\text{Ag}, \text{Au}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Sb})_3]$ 和叶碲矿 $[(\text{Pb}, \text{Au})_2(\text{Te}, \text{S}, \text{Sb})_3]$ 等。海水中也含有金，浓度为 $4 \times 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，其总量为 $6 \times 10^6 \text{ t}^{[6]}$ 。金的主要产地在南非，此外美国、苏联、加拿大和澳大利亚也产金，如 1979 年世界黄金产量南非占 53%，苏联、加拿大和美国分别占 28%、4% 和 2%。我国黑龙江、新疆和山东都盛产金。

提取金的方法一般指处理含有天然金的矿石，当然其中某些方法也适用于碲化物矿。提取天然金的方法一般有淘洗法和溶解法。淘洗法简单，但只能回收粗粒金。溶解法有：汞齐法、氯化法、溴化法、氰化法和溴氰化法。其中最主要的方法是氰化法，它的要点是：用稀 NaCN (0.03—0.2%) 溶液处理粉碎后的矿石，通入空气，使金粒溶解，残渣分出后，用锌或铝将金置换出来



氰化法大量使用剧毒试剂氰化钠，影响工人健康，污染环境，因此人们对无毒试剂溶解金进行了大量研究，其中以硫脲溶金研究得较多。在酸性溶液中，在有氧化剂（如 H_2O_2 ， FeCl_3 ）的存在下，金与硫脲发生反应



然后用还原法还原金。用硫脲浸取金的经济指标较氰化法高，目前还处于试验阶段。

用萃取法分离金也研究得较多，在 $1-1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液中，二丁基卡必醇对金的萃取具有很高的选择性，并且金能被定量萃取。金被萃入有机相后，在 $70-80^\circ\text{C}$ 用 5% 草酸溶液还原，此时金在有机相被还原成金，金的纯度可达 99.99%。羟基喹啉、 SO^1 等也可用作还原剂，从有机相中还原金，但金的纯度不如用草酸还

原的好^[7]。此法已用于工业生产^[10]。

目前在金(包括银)的选矿方面,用得最多的是矿浆法。它的原理主要是金先用氰化物浸出,然后再加入活性碳吸附金;由于载金碳的粒度比矿浆的粒度粗,因此可用简单的筛分方法将其分开,然后用苛性钠和氰化物溶液将金(或银)从载金碳上解吸下来,最后采用电沉积法得到金。工艺流程如图 19.1 所示^[9]。

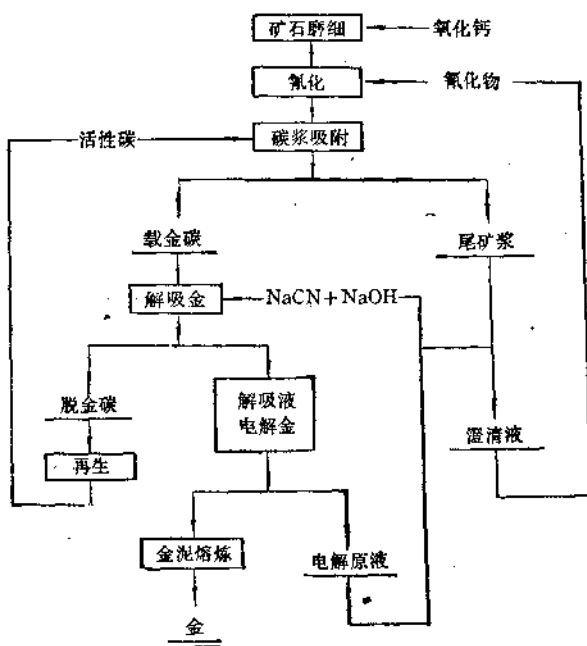


图 19.1 矿浆法提取金流程

精炼金一般采用电解法,电解金的纯度可达 99.95—99.98%。

3.3 金的同位素和物理性质^[10, 57]

金有 21 个同位素(见表 19.19),其中仅 Au^{197} 没有放射性,它的原子量是 196.9666。

表 19.19 金的同位素

同位素	天然丰度(%)	半衰期	蜕变方式	蜕变能(MeV)
^{187}Au	—	4.3 min	β^+ , EC	4.76
^{188}Au	—	10.7 min	β^+ , EC	6.28
^{189}Au	—	8.2 min	β^+ , EC	3.72
^{190}Au	—	8.8 min	β^+ , EC	5.30
^{191}Au	—	28.7 min	β^+ , EC	2.700
^{190}Au	—	43 min	β^+ , EC	4.442
^{191}Au	—	3.2h	EC	1.830
^{192}Au	—	5.0h	β^+ , EC	3.515
$^{193\text{m}}\text{Au}$	—	3.9s	IT	0.2901
^{193}Au	—	17.6h	EC	1.000
^{194}Au	—	39.5h	β^+ , EC	2.609
$^{195\text{m}}\text{Au}$	—	30.5s	IT	0.3186
^{199}Au	—	186.1d	—	0.230
^{196}Au	—	6.18d	EC	0.507
$^{197\text{m}}\text{Au}$	—	7.8s	IT	0.4094
^{197}Au	100%, 196.9666	—	—	—
^{198}Au	—	2.693d	β^-	1.372
^{199}Au	—	3.14d	β^-	0.453
^{200}Au	—	48.4 min	β^-	2.210
^{201}Au	—	26 min	β^-	1.275
^{203}Au	—	53s	β^-	2.14

金呈黄色,有光泽,比银软,可拉成 $0.0005\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$ 的丝,轧成 0.00001mm 厚的箔,导电性和导热性仅次于银和铜^[11]。其它物理性质见表 19.20。

金的惰性很大,在空气和水中无变化。它不溶于酸,但溶于王水和有氧存在下的氰化钠溶液,高温下金能与卤素作用。

金主要用于电镀和制作化学器皿,此外电子工业也需要金。由于金合金有足够的硬度,因此它主要以合金形式应用。在国际上,金合金广泛用于制作金币和珠宝,此外在牙科术中也有应用。在珠宝业,金合金的组成一般用“开”表示,一“开”是重量的二十四分

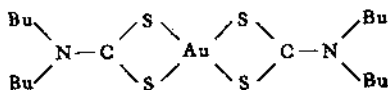
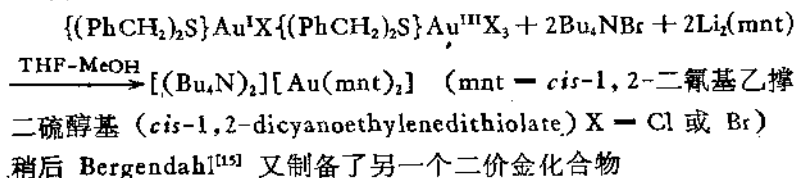
4f¹⁴5s²5p⁶5d¹⁰6s¹。金在化合物中主要表现为正三价，其次是正一价，后来还有正二价和正五价的报道。一价金离子在水中不稳定，容易歧化成为金属金和三价金离子



但是一价金的配合物如 $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 在溶液中却很稳定。一价金的配位数以 2 为主，有时为四。当配位数为 2 时，金离子采用 sp 杂化，几何构型为直线型；当配位数为四时， Au(I) 采取 dsp^2 杂化，如 $[\text{AuCl}_2]^-$ 为平面正方形^[13]，但也有采用四面体构型的，如 $[\text{Au}(\text{diars})_2]^+$ [diars = 双齿配位体 *o*-苯撑双(二甲基肼)]。

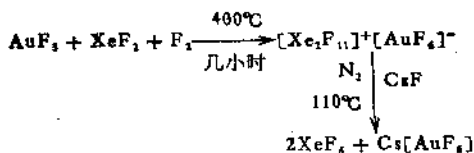
三价金化合物比较稳定，并且很容易生成配合物，其配位数一般为四，具有平面正方形构型。此外还有配位数为 5 和 6 的三价金配合物，如 $[\text{Au}(\text{CN})_5]^{2-}$ 和 $[\text{Au}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。

真正二价金化合物知道得较少，1971 年，Waters^[14] 根据 Au(I) 和 Au(III) 的电子交换反应曾得到 $[\text{Au}(\text{mnt})_2]^{2-}$



它是一个顺磁性化合物，有平面正方形构型。

金的正五价化合物，可按下述反应制取



另外这种盐也能用氟直接氧化 $\text{Cs}[\text{AuF}_6]$ 得到。X 射线衍射分析表明这种盐与 $[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{Ru, Ir 或 Pt}$) 的盐同晶^[16]。

3.5 金(I)化合物^[1,10]

3.5.1 氢化金(I)

1929年, Parkas 发现在氢气中加热到 1400℃的金丝有失重现象,认为生成了气态 AuH 。后来 Wiberg 概述了固体 AuH 的制备,并估计它在 -155°C 分解。

3.5.2 卤化金(I)

一价金的氟化物很不稳定,尚不能制备,其它卤化物均可制得。

1. 氯化金(I)。氯化金(I)一般用氯化金(III)在 160°C 热分解制备,温度更高时, AuCl 分解为氯和金。用上述方法制得的 AuCl 一般含有少量金。纯 AuCl 可由 AuClCO 制备^[11]: 将 AuCl_3 悬浮于四氯乙烯中,在 120°C 用 CO 处理, AuCl_3 被还原成为 AuCl 并放出光气,同时 AuCl 与 CO 结合生成 AuClCO , 加热时它迅速分解得到纯 AuCl 。黄色氯化金(I)不溶于水,与水接触被分解成为金和 AuCl_3 , 它属正交晶系: $a = 641, b = 336, c = 992\text{pm}$ 。

2. 溴化金(I)。将溴金(III)酸加热至稍高于 100°C , 并维持几小时,则得到溴化金(I),也可用金和溴直接化合而成。水能使它分解成为金和 AuBr_3 , 将其加热至 115°C 以上,它会分解出金。

3. 碘化金(I)。将封闭管中的金和碘在 120°C 加热四个月,可得到浅黄色的 AuI 。它不稳定,易被热水分解。 AuI 属四方晶系: $a = 435\text{pm}, c = 1373\text{pm}$, 系由无限 Z 字形的一 $\text{Au}-\text{I}-\text{Au}-\text{I}-$ 链组成。

3.5.3 氧化物、氢氧化物和金(I)酸盐

1. 氧化金(I)。将氢氧化金(I)小心加热到 200°C 就可以得到灰紫色的 Au_2O 。在 205°C 它开始分解为氧和金, 250°C 时它完

全分解。它易溶于盐酸、氢溴酸、氢碘酸和王水，但不溶于硝酸或硫酸。氧化金(I)还微溶于碱金属氢氧化物，可能生成了金(I)酸盐，如将溶液浓缩则生成金和金(III)酸盐。

2. 氢氧化金(I)。将理论计量的氢氧化钾加入氯化金(I)溶液，或当溴化金(I)在氢氧化钾溶液中慢慢加热时，则析出紫黑色的氢氧化金(I)。它微溶于碱金属氢氧化物溶液，可能生成了金(I)酸盐，如 KAuO ，但不稳定，容易分解。

3. CsAuO 。在氧气氛围中，将 CsAu 在 400°C 加热两小时，则产生黄色的 CsAuO 。它对水和空气敏感，属四方晶系： $a = 1016$, $c = 617.0\text{pm}^{[18]}$ 。

3.5.4 氰化物

1. 氰化金(I)。在 110°C 加热 $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 可得到淡黄色的 AuCN ，微溶于水，易溶于氰化物水溶液。由 $\text{Au}-\text{CN}-\text{Au}-\text{CN}-$ 链构成 ($\text{Au}-\text{C} = (212 \pm 14)\text{pm}$, $\text{C}-\text{N} = (117 \pm 20)\text{pm}$)， CN^- 作为桥联配位体。

2. 二氰合金(I)酸盐。氰化金(I)溶于氰化物的溶液，生成 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ，如前所述它是氰化法溶金的基础。 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 比较 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 和 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ 稳定，表 19.21 列出了 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 和 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 中 $\text{M}-\text{C}$ 的伸缩频率和力常数，从表可以看出，它们的 $\text{M}-\text{C}$ 伸缩频率有较明显的差别，这是因为在 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 中，金属-碳的 π 结合较强的缘故。

表 19.21 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 和 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 中 $\text{M}-\text{C}$ 伸缩频率和力常数

	$\nu_{\text{M}-\text{C}}(\text{R})(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{M}-\text{C}}(\text{IR})(\text{cm}^{-1})$	$f(\times 10^{-4}\mu\text{N}\cdot\text{cm}^{-1})$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	360	390	1.8
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	452	427	2.8

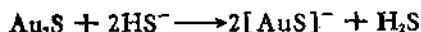
$\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 的最好制备方法是：将氯化金(III)用氨处理时，沉淀溶于 KCN 溶液即可得到， $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 是反磁性的线型阴离子。 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 与卤素 X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I) 作用时，被氧

化生成 $K[Au(CN)_2X_2]$, 它与氰化物水溶液作用转化成为 $K[Au(CN)_4]$, $H[Au(CN)_2]$ 可用离子交换法制备, 在 100°C 它分解成为 HCN 和 $AuCN$ 。

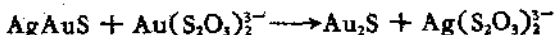
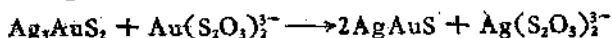
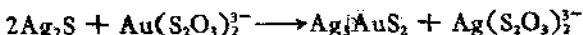
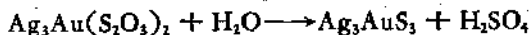
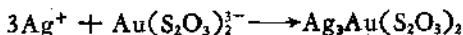
3.5.5 硫化物、硒化物和碲化物

1. 硫化金(I)。用硫化氢处理酸化的二氰合金(I)酸钾, 得到硫化金(I), 含水时它为铁灰色, 干燥时是棕黑色粉末, 在 240°C 它熔化并发生分解; 它不溶于浓的无机酸和氢氧化钾, 但溶于王水、 KCN 和碱金属多硫化物溶液。它属立方晶系: $a = 502.0 \pm 0.3 \text{ pm}$, $Z = 2$ 。

硫化金(I)溶于碱金属多硫化物和 $NaHS$ 溶液, 生成硫代金(I)酸盐



当 $AgNO_3$ 与适量的 $Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$ 作用时得到 Ag_3AuS_2 , 若 Ag_2S 与适量 $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ 反应得到 Ag_3AuS_2 , 若 $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ 过量则生成 $AgAuS$ 和 Au_2S^{III}



Ag_3AuS_2 属立方晶系: $a = 972 \text{ pm}$, $Z = 8$ 。

2. 硒化金(I)。和硫一样, 硒和金不能直接化合, 但在没有空气存在的情况下, 硒化氢能与金(I)酸钾溶液作用生成 Au_2Se , Ag_2Se 与 $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ 反应生成 Ag_3AuSe_2 。

3. 碲化金(I)。 Au_2Te 在自然界以碲金银矿存在, 它可在没有空气的情况下, 由碲蒸气和热的金叶化合而成, Ag_2Te 与 $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ 反应生成 Ag_3AuTe_2 。

3.5.6 硫代硫酸盐和硫氰酸盐

1. 硫代硫酸盐。一价金与硫代硫酸盐生成 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ 和 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ，后者较稳定，它的制备方法是用 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ 与过量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应，放出 SO_2 和析出硫，过滤后，加入无水乙醇便沉淀出 $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它属单斜晶系： $a = 1822$ ， $b = 1137$ ， $c = 546$ pm， $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ， $\beta = 98.75^\circ$ 。将它加热到 $150-160^\circ\text{C}$ 便得到无水化合物，它不被硫酸亚铁和氯化亚锡还原。

2. 硫氰酸盐。AuSCN 的制备方法是：由溴化二乙基金同硫氰酸银反应，得到硫氰酸二乙基金，然后将其每次少量加入到 125°C 的二甲苯中，便迅速沉淀出白色絮状的 AuSCN，过滤，沉淀用二甲苯和丙酮洗涤，经真空干燥得到白色粉末状的 AuSCN。在 140°C 它分解生成金和聚合硫化氰。

3. 二硫氰酸根合金 (I) 酸钾。将过量 AuSCN 加入到饱和 KSCN 的无水乙醇中，过滤，滤液经减压蒸发，便得无色针状的 $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ 。它在无水条件下是稳定的。

3.5.7 氮化物、叠氮化物和磷化物

1. 氮化物。金不能和氮直接化合，但当悬浮于水中的氧化金 (I) 与氨反应，便得到水合 $\text{Au}(\text{NH}_3)\text{N}$ ，当它在水中加热至沸腾或用稀酸洗涤时，则生成氮化金 (I) 的水合物，它及其氨合物在干燥情况下会发生爆炸。

2. 叠氮化合物。一价金和三价金的叠氮化合物迄今还未得到，但它们的叠氮配合物已经合成。如 $\text{Ph}_4\text{As}[\text{Au}(\text{N}_3)_2]$ 可通过在有 Ph_4AsCl 存在下使叠氮化钠同氯化金 (I) 反应得到。此外，使 $\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Br}$ 同过量 NaN_3 反应，还可得到 $\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\text{N}_3$ (熔点 190°C 并分解)，它与 CS_2 和 CF_3CN 反应，生成 $\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\text{N}_3 \cdot \text{CS}_2$ 和 $\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\text{N}_3 \cdot \text{CF}_3\text{CN}^{[20]}$ 。

3. 磷化物。干燥的磷化氢和无水氯化金 (III) 在乙醚中反应，生成褐色 AuP 沉淀，遇水它就分解为磷酸和金。在空气中，它在

约 100℃ 时着火燃烧生成氧化磷和金。

3.6 金(III) 化合物^[1,10]

3.6.1 金(III)的氢化物

三价金的氢化物有 $\text{LiH} \cdot \text{AuH}_3 (\text{LiAuH}_4)$, $\text{AuH}_3 \cdot 3\text{BH}_3 [\text{Au}(\text{BH}_4)_3]$ 和 $\text{AuH}_3 \cdot 3\text{AlH}_3 [\text{Au}(\text{AlH}_4)_3]$, 它们仅在低温下存在。

3.6.2 卤化物和卤合金(III)酸盐

1. 氟化金(III)。氟化金(III)的制备方法有: ① 在 200℃ 用氟与氯化金(III)作用; ② 用 BrF_3 与金或氯化金(III)作用, 得到 $\text{AuF}_3 \cdot \text{BrF}_3$, 在 180—300℃ 分解产生 AuF_3 ; ③ 卤化金(I) AuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 与氟作用。三种方法中, 以第一种最好。

氟化金(III)在 500℃ 分解成金, 在 300℃ 的真空中升华。它是聚合物, 如图 19.2 所示, 金原子在氟原子的正方形内, 每个正方形通过两个顺式桥与相邻正方形相连, 从而产生一个无限六方螺旋, 其中桥联的 $\text{Au}-\text{F}$ (1) 键长为 204pm; 非桥联的 $\text{Au}-\text{F}$ (2) (终端)键长为 191pm。此外, 其它两个相邻正方形中的非桥连(如图 19.2 中的 $\text{F}(2'')$ 和 $\text{F}(2''')$) 还会与金发生弱的交联, 其距离(如图 19.2 中的 $\text{Au} \cdots \text{F}(2'')$) 为 269pm, 从而在每个金原子周围形成一个扭曲的八面体^[23]。

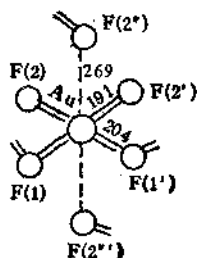
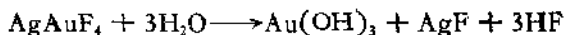


图 19.2 金的配位结构

氟化金(III)是一个能使苯或酒精燃烧的强氟化剂。此外 AuF_3 的加合物 $\text{AuF}_3 \cdot \text{BrF}_3$, $\text{AuF}_3 \cdot \text{SeF}_6$ 和 NOAuF_4 等也是已知的。

2. 四氟合金(III)酸盐。在 200—300℃, 使氟与 MAuCl_4 ($\text{M} = \text{K}$ 或 Cs) 反应, 先得到红色中间产物 MAuF_4Cl_2 , 最后得到黄色的 MAuF_6 。若用 BrF_3 与银和金作用, 可得到 AgAuF_4 , 或用 BrF_3 与金和氯化钾反应则产生 KAuF_4 , 它们能被冷水分解



中子衍射证实 KAuF_4 和 KBrF_4 的结构相同, 在金原子周围四个氟原子呈平面四方形, $\text{Au}-\text{F}$ 键长为 195 pm.

3. 氯化金(III). 在 200℃ 使氯和金作用便得到氯化金 (III),

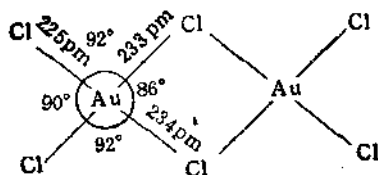
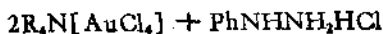
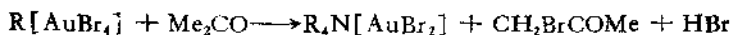


图 19.3 氯化金的结构

它是红色结晶. 固态和气态三氯化金 (III) 都是二聚物, 所有原子都排列在一个平面上 (如图 19.3). AuCl_3 的生成热为 $-113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 高温时它离解成为 AuCl 和 Cl_2 , 在 420—520℃, 氯的平衡压力可表示成: $\lg P(\text{kPa}) = 10.7 - 4547/T$, 它的离解热和离解焓分别为 $77.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $161.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

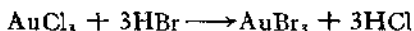
4. 四氯合金(III)酸及其盐. 将 AuCl_3 溶于盐酸, 或使金溶于王水都能得到 $[\text{AuCl}_4]^-$, 但用后法制取时, 常含有游离的硝酸和氮的氧化物. 电解法是制备四氯金 (III) 酸的重要方法^[17], 它的主要步骤是: 用金作阴极, 以银为阳极, 并用素烧瓷坩埚隔开, 电解液的盐酸浓度为 10—15%, 电压 3 伏, 此法可得 30% 的 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. 小心蒸发溶液便得到 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, 在盐酸溶液中它易被含氧有机溶剂萃取, 将碱金属氯化物加入氯金 (III) 酸溶液便得到 $\text{M}[\text{AuCl}_4]$. X 射线分析表明: $\text{NaAuCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含有不连续的平面正方形 AuCl_4^- , $\text{Au}-\text{Cl}$ 距离为 228 pm; KAuCl_4 和 $\text{NH}_4\text{AuCl}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 都是单斜晶格, 晶胞参数分别为 $a = 867.1$, $b = 638.6$, $c = 1226.8 \text{ pm}$ 和 $a = 1405.4$, $b = 1151.9$, $c = 1449.6 \text{ pm}$. 将 KAuCl_4 加热则分解生成 KCl , 金和氯, 若用丙酮或者苯肼还原 $(\text{R}_4\text{N})[\text{AuX}_4]$ 时, 便能得到 $(\text{R}_4\text{N})[\text{AuX}_2]$ 配位化合物





并根据线型阴离子 $[AuX_2]^-$ 解释了其红外光谱和 Raman 光谱^[21]。

5. 溴化金(III)。在 150℃, 用溴和金作用便生成棕色 $AuBr_3$, 它也可用氢溴酸同 $AuCl_3$ 反应制取



这个反应可逆, 需用氢溴酸处理几次才能保证反应完全。和氯化金(III)一样, 溴化金(III)也是二聚物, 溴以平面四方构型与金配位, $Au-Br$ (终端) = 238.3—241 pm, $Au-Br$ (桥联) = 245.7—247.1 pm^[22]。加热时, 它先生成 $AuBr$, 然后分解成金和溴。

6. 四溴合金(III)酸及其盐。 $AuBr_3$ 溶于氢溴酸便得到 $H[AuBr_4]$, 它能被乙醚或异丙醚萃取, $[AuBr_4]^-$ 也是正方形构型, $Au-Br$ 为 243 pm^[22]。它的碱金属盐可以通过在碱金属溴化物存在下, 用溴处理金粉得到。 $Na[AuBr_4] \cdot 2H_2O$ 和 $K[AuBr_4] \cdot 2H_2O$ 是紫红色结晶, 易溶于水、甲醇和乙醇^[27]。

7. 碘化金(III)和四碘合金(III)酸盐。碘化金(III)是一个不稳定的暗绿色化合物, 在空气中它缓慢分解成碘化金(I)。将 AuI_3 溶于碱金属碘化物溶液, 便得到碱金属的四碘合金(III)酸盐。

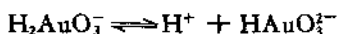
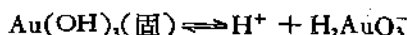
3.6.3 氧化物、氢氧化物和含氧酸盐

1. 氧化金(III)。将氢氧化金(III)在 140—150℃ 加热, 至恒重, 便得到氧化金(III), 或在 60℃ 用 Na_2CO_3 中和 $HAuCl_4$ 制得^[28]。它是一个棕色化合物, 不溶于水, 但溶于浓的无机酸和冰醋酸, 在 160℃ 开始失氧。

2. 氢氧化金(III)。将一定碱或碱金属碳酸盐加到较浓的 $[AuCl_4]^-$ 溶液中, 便得到氢氧化金(III)沉淀, 但要完全洗去沉淀中的碱金属离子比较困难。据报道若用氢氧化镁沉淀, 后用稀硝酸洗涤沉淀, 就能克服上述缺点。氢氧化金(III)是棕色沉淀, 在五氧化二磷干燥下, 得到 $AuO(OH)$, 在 140℃ 氢氧化金(III)失水成

为 $\text{Au}_2\text{O}_3^{[6]}$ 。在 21°C ，它在 $0.45\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸中的溶解度为 $3 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3. 金(III)酸盐。用氢氧化钠处理氢氧化金(III)，只要 OH^- 浓度大于 $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则固态 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 就变成 Na_3HAuO_4 。下列反应的平衡常数分别为 6×10^{-8} ， 5×10^{-8} 和 10^{-10} 。



此外，关于 Na_3AuO_3 的制备也有报道。

3.6.4 氰化物

将 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ 转化成为 $\text{Ag}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ ，然后加入过量盐酸，滤去氯化银，滤液在硫酸存在下真空蒸发，产物溶在少量水中，重结晶得到 $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[6]}$ ，或者用 H_2SiF_6 同 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ 作用得到。它是白色结晶，易溶于冷水，在热水中则慢慢地分解。

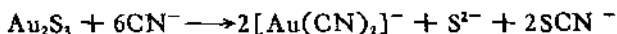
用 KCN 与近中性的氯化金(III)反应，得到无色的 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，它在干燥的空气中放置则失去水。 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的X射线结构分析表明，它是由 K^+ 和水分子薄层分隔开的平面离子 $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ 的重叠层组成。 $\text{C} \equiv \text{N}$ 和 $\text{M}-\text{C}$ 的伸缩力常数分别为 1.74×10^{-2} 和 $3.0 \times 10^3 \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，表明它具有强的金属-碳 σ 键和弱的 π 结合。

在碱性溶液中， $\text{Au}(\text{III})$ 与 CN^- 除生成 $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ 外，还会生成 $[\text{Au}(\text{CN})_5]^{2-}$ 和 $[\text{Au}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。

四氰合金(III)酸可通过离子交换法制备，其要点是：将 10g $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ 溶于 20g 水中，通过交换树脂 (Dowex 50WX-8, H^+ 型)，溶液在室温下的干燥空气中蒸发，结晶在有氢氧化钾的真空干燥器中干燥至恒重，得到 $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

3.6.5 硫化物、硒化物和碲化物

1. 硫化金(III)。在低温用硫化氢处理氯化金(III)的无水乙醚溶液便生成黑色的硫化金(III)沉淀,它不与盐酸、硫酸或稀硝酸作用,但能与浓硝酸激烈反应,并析出金。在 200℃ 它分解成为金和硫,硫化金(III)易溶于氰化钾溶液,生成二氰合金(I)酸盐和硫氰酸盐



它也溶于浓的硫化钠或碱金属多硫化物溶液。

2. 硒化物和碲化物。在暗处使硒化氢同 Au(III) 反应,产生 Au_2Se_3 。加热时放出硒的蒸气,它溶于王水或碱金属的硫化物溶液。

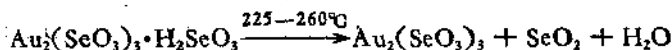
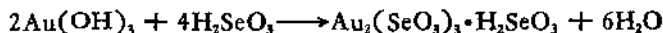
AuSe 存在两种状态,一种是稳定的 α 态,属单斜晶系: $a = 1221 \pm 2$, $b = 369.3 \pm 0.4$, $c = 843.4 \pm 0.4$ pm; $\beta = 103.20^\circ$, $Z = 8$ 。另一种是亚稳定的 β 态,也属单斜晶系: $a = 627 \pm 0.1$, $b = 366.8 \pm 0.4$, $c = 835 \pm 1$ pm; $\beta = 105.95^\circ$, $Z = 4$, 它们在 400℃ 分解。

碲金矿的组成近似 AuTe_2 , 它存在菱形、单斜和三斜三种变态,不溶于水,在 472℃ 熔化并发生分解。

3.6.6 硒酸盐、亚硒酸盐、硫氰酸盐和硒氰酸盐

1. 硒酸盐。将金同 98% 的硒酸在 154℃ 加热 13 小时,可得到 $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$, 它是金黄色结晶,不溶于水,溶于盐酸生成 HAuCl_4 , SeO_2 和 Cl_2 。

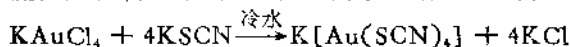
2. 亚硒酸盐。 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 与亚硒酸反应生成亚硒酸金(III)



在 350—400℃, $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_3$ 分解成为金、 SeO_2 和氧



3. 四硫氰酸根合金(III)酸钾。它由下列反应制备



它是一种红色固体,不溶于水,但溶于乙醇、丙酮和乙腈,红外光谱的研究表明,硫氰根以硫进行键合。

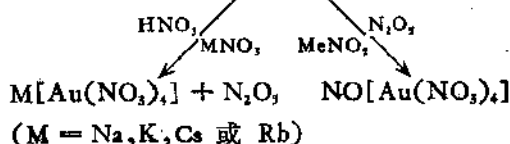
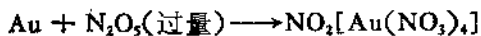
4. 四硒氰酸根合金(III)酸四苯砷。硒氰酸钾与 $[\text{AuCl}_4]^-$ 反应生成 $[\text{Au}(\text{SeCN})_4]^-$, 它能以 $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{SeCN})_4]$ (m. p. 102℃)析出。

3.6.7 氮化物、叠氮化物、硝酸盐、磷化物和砷酸盐

1. 氮化物。氨或铵盐作用于 Au_2O_3 , AuCl_3 或其它三价金盐则得到“雷金”。例如氨同 HAuCl_4 水溶液作用,得到灰色爆炸粉末,它被认为是由 $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 和 $\text{HNAuCl} \cdot \text{NH}_3$ 组成的混合物,过量氨同这种固体混合物反应得到 $\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$, 用热水处理它则产生强爆炸性的 $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ 。这些化合物的精确组成和结构还不清楚,但认为含有 $\text{Au}-\text{N}$ 键。它们是危险品,遇热、碰撞或摩擦都会爆炸。

2. 叠氮化物。如前所述,只合成得到 $\text{Au}(\text{III})$ 的叠氮配合物。如在 Ph_4AsCl 存在下, $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ 溶液同过量叠氮化钠反应,得到 $\text{Ph}_4\text{As}[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$, 它是橙色结晶,几天后分解。在二氯甲烷中,用过量环己基异腈处理它,则得到无色的 $(\text{Ph}_4\text{As})[\text{Au}(\text{CNC} \cdot \text{hex})_4]$ 。

3. 硝酸盐。现在仅制得一些三价金的配合物,如 Au 同 N_2O_5 反应得到 $\text{M}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NO}_2^+$ 或 NO^+)^[57]



当浓 HNO_3 与氢氧化金作用时,可沉积出 $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 的研究表明,硝酸根是单齿配位体^[58]。在 $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$

中,金原子同四个硝酸根以平面正方形配位, Au—O 键的平均长

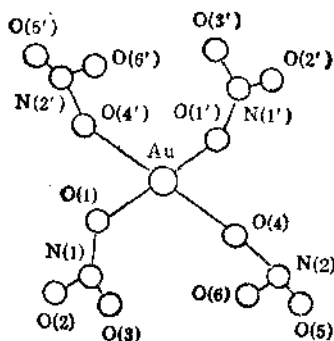


图 19.4 四硝酸根合金(III)离子的透视图

度为 200pm, 图 19.4 是 $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ 的透视图。此外还有六硝酸根合金(III)配合物 $\text{K}_2\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_6]$ 的报道^[10]。

4. 磷化物。将磷和金在 500℃ 反应 22 小时便得到 Au_2P_3 , 它是黑色固体, 在空气中稳定。

3.7 有机金化合物^[10, 24, 25, 26]

一价金和三价金的有机化合物主要有烷基金和芳基金, 它们不稳定, 但当连上适当的配体(如三苯基膦 Ph_3P) 时, 就可得到比较稳定的烷基金或芳基金。此外, 一价金还能生成烯烃化合物和炔基化合物。

3.7.1 有机金(I)化合物

1. 烷基金(I)和芳基金(I)。它们主要有两种类型, 即 RAuL 和 $[\text{RAuX}]^-$, 前者为中性化合物, 后者为阴离子。

(1) RAuL 。表 19.22 列出了这类化合物, 它们有的可以通过有机锂或格氏试剂与一价金的卤素配合物反应制得

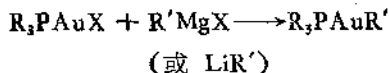
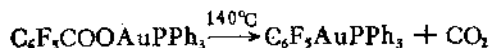
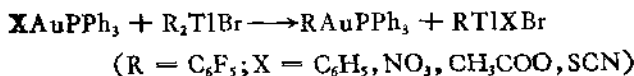
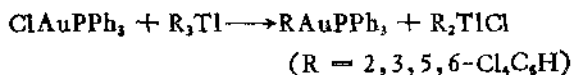


表 19.22 RAuL 型化合物^(16,16)

化合物	熔点(°C)	化合物	熔点(°C)
$\text{CH}_3\text{AuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	62	$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuPPh}_3$	158—160(154)
$\text{CH}_3\text{AuPPh}_3$	175	$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuPPh}_2\text{Et}$	无色油状
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	51	$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuPEt}_3$	无色油状
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AuPPh}_3$	130	$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuP}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$	155—160
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{AuPPh}_3$	0(分解)	$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuPPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)$	150—152
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHAuPPh}_3$	164—165	$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuCNC}_6\text{H}_4(p\text{-F})$	153—155(分解)
$(\text{CN})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO})\text{CAuPPh}_3$	131—132	$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuCNC}_6\text{H}_4(m\text{-F})$	126—128(分解)
$(\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})\text{CHAuPPh}_3$	253—255	$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuPPh}_3$	149—151
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CAuPPh}_3$	212	$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuPPh}_2\text{Me}$	无色油状
(苯基) AuPPh ₃	100(分解)	$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuPPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)$	136—138
(acsc) AuPPh ₃	—	$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuCNC}_6\text{H}_4(m\text{-F})$	110—111(分解)
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{AuPPh}_3$	—	$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuCNC}_6\text{H}_4(p\text{-F})$	138—140(分解)

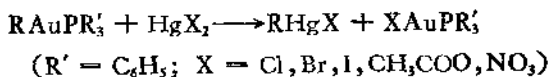
$C_6H_5AuPEt_3$	68	$C_6F_5AuPEt_3$	67
$C_6H_5AuPPh_3$	152(164)	$C_6F_5AuPPh_3$	171(160分解)
$p-MeC_6H_4AuPPh_3$	—	$C_6F_5AuAsPPh_3$	160—162
$p-MeC_6H_4AuPPh_3C_6H_5FeC_3H_7$	—	C_6F_5Auht	109(分解)
$p-tBuC_6H_4AuCNC_6H_5(2,6-Et_2)$	—	$C_6F_5AudpeAuC_6F_5$	199
$p-(1,1-Me_2)CHCH_3C_6H_4Au-$	—	$C_6F_5AudpmAuC_6F_5$	209
$CNC_6H_5(2,6-Et_2)$	—	$C_6F_5AudpbAuC_6F_5$	190
$o-CH_3=CHC_6H_4AuPPh_3$	156—157	$m-CF_3C_6H_4AuPPh_3$	150
$o-CH_3=CHCH_3C_6H_4AuPPh_3$	123—125	$o-CF_3C_6H_4AuPPh_3$	—
$o-Me_2NC_6H_4AuPPh_3$	172—174	$2,3,5,6-Cl_4C_6H_4AuPPh_3$	134
$o-Me_2NCH_2C_6H_4AuPPh_3$	99.5—100	$C_6Cl_5AuPEt_3$	118
$2,6-(MeO)_2C_6H_3AuPPh_3$	164—178(分解)	$C_6Cl_5AuPPh_3$	211
$2,4,6-(MeO)_3C_6H_3AuPPh_3$	148—150(分解)	$C_6Cl_5AuAsPh_3$	198(分解)
$C_6Cl_5AudpeAuC_6Cl_5$	215(分解)	$C_6Br_5AuPPh_3$	130(分解)

有的可由下列反应制备



或者还原芳基金(III), 如用 N_2H_4 将 $\text{cis-Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AuPPh}_3$ 还原得到 $\text{C}_6\text{F}_5\text{AuPPh}_3$, 或用二苯基锌处理二氯化苯基金(III), 同时再加入三苯基磷得到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AuPPh}_3$.

这类化合物一般溶于有机溶剂, 并以单体存在于溶液中, 它们是反磁性化合物^[24]. 在这些化合物中, 金(I)采取 sp 杂化, 几何构型为直线型^[27, 28, 29]. 根据 Gregory^[30] 对反应机理的研究表明, 在碳上会发生单分子和双分子亲电取代反应, 如



Nichols^[31] 曾对 $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuPR}_3$ 和 $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{AuPR}_3$ 中 ^{19}F 核磁共振谱的研究表明, 叔磷的 π -酸(或反馈 π 键)特性按下列顺序降低: $(\text{PhO})_3\text{P} > (\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P} > \text{Ph}_3\text{P} \approx \text{Ph}_2\text{EtP} \approx (p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{P} > \text{PhMe}_2\text{P} \approx \text{Et}_3\text{P} \approx \text{Bu}_3\text{P}$. 图 19.5, 19.6 和 19.7 分别列出了 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AuPPh}_3$, $(o\text{-CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4)\text{AuPPh}_3$ 和 $\text{C}_6\text{F}_5\text{AuPPh}_3$ 同一些试剂的反应情况^[24]. 一般地说, 非卤代芳基化物中的 Au-C 键比较容易发生分裂.

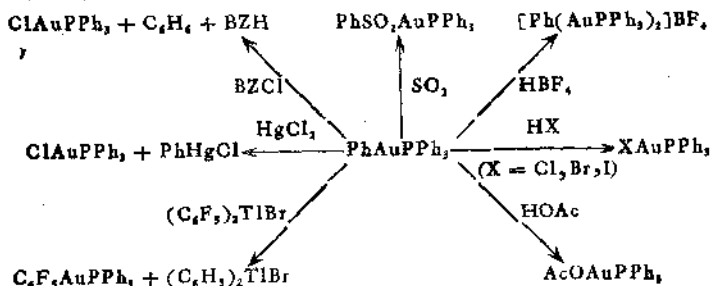


图 19.5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AuPPh}_3$ 同一些试剂的反应

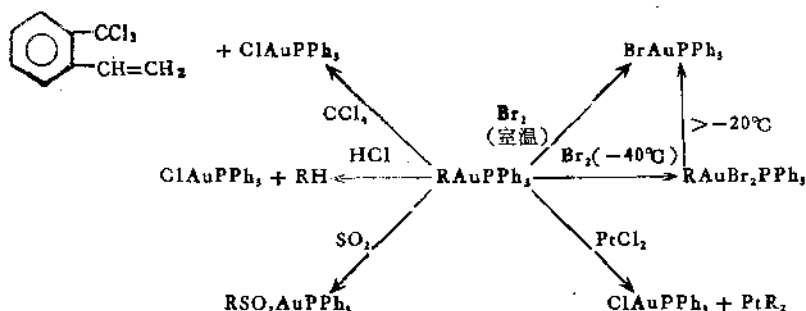


图 19.6 RAuPPh_3 ($\text{R} = o\text{-CH}_2\text{=CHC}_6\text{H}_4$) 同一些试剂的反应

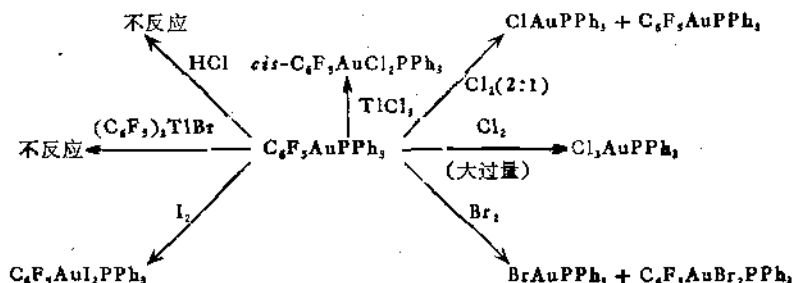
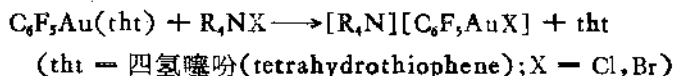


图 19.7 $\text{C}_6\text{F}_5\text{AuPPh}_3$ 同一些试剂的反应

(2) $[\text{RAuX}]^-$ 这类化合物主要有 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{C}_6\text{F}_5\text{AuCl}]$ (m.p. 91°C), $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{C}_6\text{F}_5\text{AuBr}]$ (m.p. 70°C) 和 $[\text{Bu}_4\text{N}][(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}]$ (m.p. 110°C)。它们分别由下列反应制得



$\text{ClAu}(\text{tht}) + 2\text{LiC}_6\text{F}_5 \xrightarrow{\text{R}_4\text{NX}} [\text{R}_4\text{N}][(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}] + \text{LiX} + \text{tht}$
在丙酮中, 它们是 1:1 电解质, 加热至 200°C 都是稳定的。

2. 其它有机金(I)化合物。通式为 $(\text{RAu})_n$ 的有机金(I)化合物也是中性化合物。在这些化合物中的 R 是一些含氮杂环, 如吡啶基、喹啉基和菲啶基等。当锂的被取代的吡啶或喹啉衍生物同 ClAuAsPh_3 反应, 则分别得到这类不溶聚合物

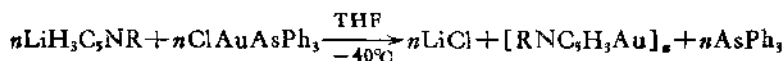


表 19.23 (RAu)_n 型化合物^[11]

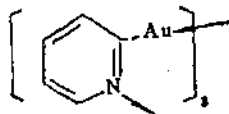
化合物	熔点(°C)	化合物	熔点(°C)
(2-NH ₂ C ₆ Au) _n	150(分解)	(8-NH ₂ C ₆ Au) _n	—
(3-Me-2-NH ₂ C ₆ Au) _n	217-220(分解)	(6-MeO-8-NH ₂ C ₆ Au) _n	—
(4-Me-2-NH ₂ C ₆ Au) _n	184(分解)	(2-Me-4-NH ₂ C ₆ Au) _n	—
(5-Me-2-NH ₂ C ₆ Au) _n	159(分解)	(2,4-Me ₂ -7-NH ₂ C ₆ Au) _n	—
(6-Me-2-NH ₂ C ₆ Au) _n	169-171(分解)	[4-(2-NH ₂ C ₆)C ₆ H ₄ Au] _n	—
(4,6-Me ₂ -2-NH ₂ C ₆ Au) _n	185-190(分解)	(6-NH ₂ C ₆ Au) _n	—
(4-t-Bu-2-NH ₂ C ₆ Au) _n	—	(o-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄ Au) _n	177(分解)
(5-CF ₃ -2-NH ₂ C ₆ Au) _n	—		
(2-NH ₂ C ₆ Au) _n	—		

NH₂C₆ = 吡啶基, NH₂C₆ = 喹啉基, NH₂C₆ = 菲啶基.

此外,当四核配合物 $R_4Au_2Li_2$ ($R = 2-MeNCH_2C_6H_4$) 同溴化三甲基锡反应,则生成 2-(二甲基氨基)甲基-苯基金(I)



表 19.23 列出了这类化合物的熔点,因为它们不溶于有机溶剂,所以难以测定它们的分子量,但它们被认为像 2-吡啶基金(I)^[32]

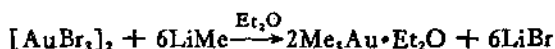


为具有平面环状结构的三聚物。 $(RAu)_n$ 同 PPh_3 反应,使 $Au-N$ 键分裂,生成单体 $RAuPPh_3$ 。它们在分解过程中熔化,并沉积出金。因此这些化合物可用作印刷线路和装饰品中金的原料。

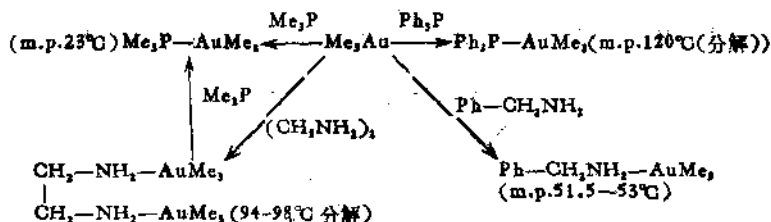
3.7.2 有机金(III)化合物

有机金(III)化合物主要有三烷基金(III)、三芳基金(III)、二烷基金(III)、二芳基金(III)和一烷基金(III)、一芳基金(III)。

1. 三烷基金(III)和三芳基金(III)。在 $-65^\circ C$ 的乙醚溶液中,溴化金(III)与 $LiMe$ 或者 $[(CH_3)_2AuBr]_2$ 与 $LiMe$ 反应,得到很不稳定的 Me_3AuEt_2O

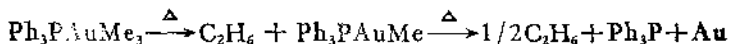


在 $-40^\circ C$,它分解产生金镜和甲烷、乙烷混合物。当与含氮或含磷的配位体,如 $(CH_2NH_2)_2$ 和 PPh_3 等反应,可得到比较稳定的三烷基金(III)衍生物

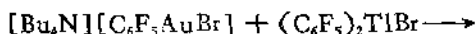
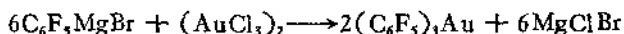


在这些化合物中,认为 $Au(III)$ 采用 ds^2p^1 杂化,因此几何构型为

平面正方形^[24]。三甲基(三苯磷)金(III)热分解时,只得到乙烷(没有甲烷)



除上述三烷基金(III)外,还合成得到了三芳基金(III)^[26],如 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Au}$, $\text{cis}-(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{Br}_5)\text{AuPPh}_3$ 和 $[\text{Bu}_4\text{N}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AuBr}]$, 它们分别由下列反应得到

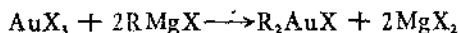


$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Au}$ 的乙醚溶液在室温稳定,浓缩时分解成为金和十氟代联苯。与 PPh_3 反应便得到 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AuRPh}_3$ [m.p. 243—246°C (分解)]。 $[\text{Bu}_4\text{N}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AuBr}]$ 在 60°C 熔化, 200°C 不会分解, 在丙酮中是 1:1 电解质。

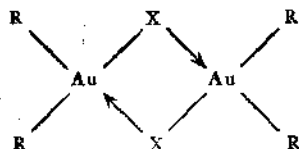
2. 二烷基金(III)和二芳基金(III)化合物,这类化合物主要有三种类型: R_2AuX , R_2AuXL 和 $(\text{R}_2\text{AuL}_2)^+$ 。

(1) R_2AuX 。这类化合物中的 R 主要为烷基; X^- 为卤素阴离子、氰根、硫氰酸根、醋酸根和氢氧根等,是有机金(III)化合物中研究得最多的一类。

(a) 卤化物。表 19.24 列出了卤化二烷基金(III), 它们由下列反应制备



在苯或溴仿中测得的分子量表明,它们是含有卤桥的二聚物



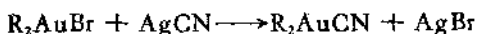
Et_2AuBr 的 X 射线分析也证实了上述结构,并且在每一个金原子

表 19.24 卤化二烷基金(III)和氯化二烷基金(III)^[10]

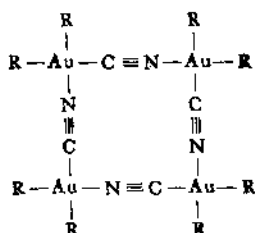
X =	氯化物		溴化物		碘化物		氯化物	
	熔点(°C)	分解(°C)	熔点(°C)	分解(°C)	熔点(°C)	分解(°C)	熔点(°C)	分解(°C)
甲基	71-72	—	68-69	—	95-96	—	—	—
乙基	48	48	58	—	67-68	70-71	103-105	110-120
丙基	液体	107	液体	95	—	—	94-95	105
异丙基	分解	95	分解	100-130	—	—	88-90	121-133
n-丁基	—	—	液体	65	—	—	分解	125-130
i-丁基	—	—	液体	—	—	—	112-113	160
i-戊基	—	—	液体	—	—	—	70	135-140
环己基	—	180-190	148	140-148	—	—	152	155
辛基	分解	70-100	分解	77	—	—	分解	122
苯乙基	—	—	112-115	105-115	—	—	—	—
新戊基	—	—	121-123	—	—	—	—	—

周围,配体呈近似的平面正方形排列。

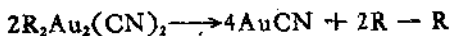
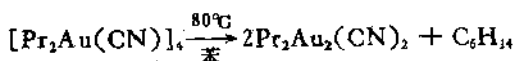
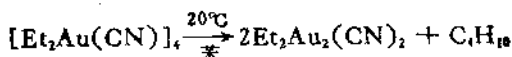
(b) 氰化物。当 R_2AuBr_2 与 $AgCN$ 反应,可得到如表 19.24 所列的氰化二烷基基金(III)



与前面介绍的溴化二乙基金不同,氰化二乙基金(III)和氰化二丙基金(III)是四聚物。单晶 X 射线结构测定表明四个 R_2AuCN 通过氰桥以平面正方形排列



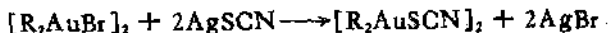
它们在不同温度下分解,如



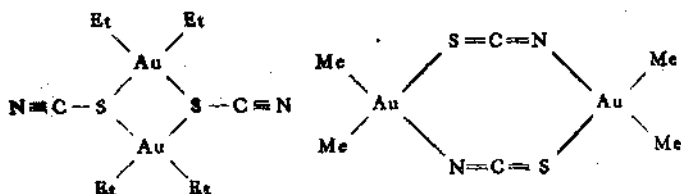
(R = Et 或 Pr)

热分解中间产物 $R_2Au_2(CN)_2$ 已经分离出来,但结构尚未确定。

(c) 硫氰化物。[R_2AuSCN] $_2$ (R = Me 或 Et)可由下列反应制得

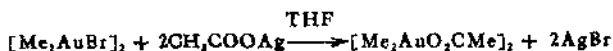


它们是二聚物,结构分别是

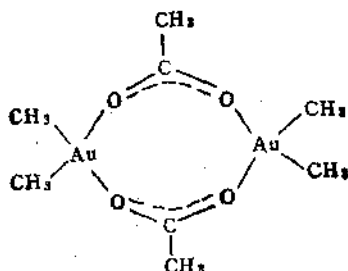


$[\text{Et}_2\text{AuSCN}]_2$ 超过 80°C 则分解生成硫氰酸金(I)。在甲基衍生物的氢核磁共振谱中, 所观测到的两个甲基的环境同上述 $[\text{Me}_2\text{AuSCN}]_2$ 的结构一致。

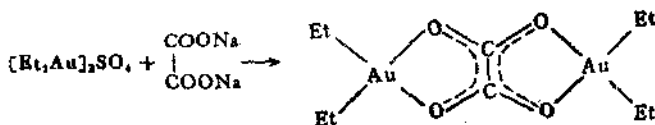
(d) 乙酸盐。乙酸二甲基金(III)是无色结晶, 它由溴化二甲基金(III)同乙酸银反应得到



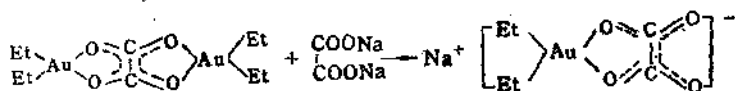
它是二聚物, 乙酸根在二聚物中是双齿配体, 从而使其构成一个平面八元环, Au, O 和 C 以共平面排列 (D_{2h} 对称)^[24]



(e) 其它有机酸盐。二羧酸二烷基金(III), 可由二羧酸的钠盐同硫酸双(二烷基金(III))反应得到, 如



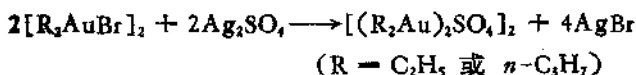
草酸双[二乙基金(III)]是长的无色针状结晶, 它溶于草酸钠的水



溶液生成 $\text{Na}_2[\text{Et}_2\text{AuC}_2\text{O}_4]$ 。丙二酸双[二乙基金(III)]是二聚

物,邻苯二酸双[二乙基金(III)]的结构可能与草酸盐相同;而间苯二酸盐为三聚物,对苯二酸盐则为不溶聚合物。

(f) 无机酸盐。二聚的硫酸盐可由下列反应制备



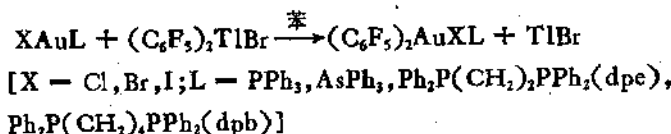
乙基配合物与 2, 2'-联吡啶反应生成 $[Et_2Au(bipy)]_2$ $[Et_2Au(SO_4)]_2$ $AuEt_2$ 。

磷酸(或砷酸)苯酯二乙基金是由磷酸(或砷酸)苯酯的二银盐同溴化二乙基金反应得到,它们也是二聚物。

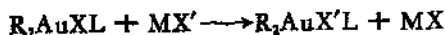
硝酸二甲基金或高氯酸二甲基金的水溶液会离解生成 $[Me_2Au(H_2O)_2]^+$ 。

除以上二烷基基金(III)化合物外,还有含金—氧键和金—硫键的二烷基化合物的报道^[24]。

(2) R_2AuXL 。表 19.25 列出了这类化合物的熔点。它们可以通过 $(C_6F_5)_2TiX$ 同一价金的卤配合物的芳基化作用得到



反应在苯的回流温度下完成,它可以同时引入两个 C_6F_5 。制备 $(C_6F_5)_2AuPPh_3$ 时,用 $IAuPPh_3$ 反应更为适当。因为不会得到溴和碘的衍生物的混合物。当 $X = C_6F_5, C_6H_5, NO_3, CH_3COO, SCN$ 或 ClO_4 时,不发生氧化作用,而是得到 C_6F_5AuL 。在制备上述化合物后,用其它无机盐或有机盐与其反应



还可制得此种类型的其它化合物。

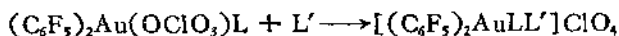
这些化合物一般溶于有机溶剂,在 $(C_6F_5)_2Au(OCIO_3)$ 和 $(C_6F_5)_2(PPh_3)AuOSO_3O Au(PPh_3)(C_6F_5)_2$ 中,由于 ClO_4 或 SO_4 配位体的配位能力较低,因此容易被溶剂分子置换,生成配位阳离子,使溶液导电。上述高氯酸根配合物和硫酸根配合物在室温下

表 19.25 R_1AuXL 型化合物 ($R=C, F, Cl$)

化合物	熔点(°C)	化合物	熔点(°C)
$R_1AuClPPPh_3$	150	$R_1Au(HCO_2)_3PPPh_3$	130(分解)
$R_1AuBrPPPh_3$	120—124(分解)	$R_1Au(OCIO_2)_3PPPh_3$	—
$R_1AuIPPh_3$	127	$[R_1AuPPPh_3]_2SO_4$	—
$R_1Au(NO_2)_3PPPh_3$	141	$R_1Au(CN)_3PPPh_3$	184
$R_1Au(NO_2)_3PPPh_3$	128(分解)	$R_1Au(SCN)_3PPPh_3$	130(分解)
$R_1Au(CH_3COO)_3PPPh_3$	152	$R_1Au(N_3)_3PPPh_3$	142
$R_1Au(CF_3COO)_3PPPh_3$	151	$R_1AuClAsPh_3$	141(分解)
$R_1AuBrAsPh_3$	159(分解)	$R_1Au(N_3)_3AsPh_3$	140
$R_1AuIAsPh_3$	163(分解)	$R_1ClAu dpeAuClR_2$	175(分解)
$R_1Au(NO_2)_3AsPh_3$	—	$R_1BrAu dpeAuBrR_2$	189(分解)
$R_1Au(CH_3COO)_3AsPh_3$	—	$R_1IAu dpeAuIR_2$	163(分解)
$R_1Au(NO_2)_3AsPh_3$	146	$R_1ClAu dpeAuClR_2$	165
$R_1Au(CF_3COO)_3AsPh_3$	147	$R_1BrAu dpeAuBrR_2$	167(分解)
$R_1Au(C_2H_5COO)_3AsPh_3$	164	$R_1IAu dpeAuIR_2$	158
$R_1Au(CN)_3AsPh_3$	182	$(C_2Cl_5)(CH_3)AuIAsPh_3$	168, 146
$R_1Au(SCN)_3AsPh_3$	136		

不稳定,而 $(dpe)[AuBr(C_6F_5)_2]_2$ 在 $189^\circ C$ 才会分解。顺-氯双(五氟苯基)三苯膦合金(III) $[cis\text{-}Chlorobis\text{ (pentafluorophenyl) }^t\text{triphenylphosphine gold(III)}]$ 的 X 射线分析证实它们属平面正方形构型。用过氯处理 $(C_6F_5)_2AuXPPh_3$ ($X=Cl, I, NO_3, CH_3COO, CN$), $Au-C$ 键逐步断裂, 并且 X 被 Cl 置换, 相继形成 $C_6F_5AuCl_2PPh_3$ 和 Cl_3AuPPh_3 。当 $X=SCN, NO_3$ 或 CH_3COO 时, 此三价金配合物被乙醇还原成为 $C_6F_5AuPPh_3$ 。

(3) $(R_2AuL_2)^+$ 。如前所述, 在 R_2AuXL 型化合物中, 当 $X=OSO_2O-$ 或 O_3ClO- , 由于它们的配位能力较弱, 不仅可能被溶剂分子置换, 而且它们也能被一些中性配位体置换, 得到 $(R_2AuL_2)^+$ (见表 19.26)



它们溶于乙醇、丙酮和硝基甲烷等极性溶剂。 $[R_2AuL_2]ClO_4$ 是 1:1 电解质; $[R_2AuL_2]_2SO_4$ 是 2:1 电解质。

表 19.26 $(R_2AuL_2)^+$ 型化合物 ($R=C_6F_5$)^[16]

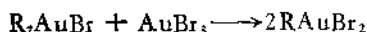
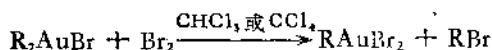
化合物	熔点($^\circ C$)
$[R_2Au(PPh_3)_2]ClO_4$	174
$[R_2Au(PPh_3)(PEt_3)]ClO_4$	139(分解)
$[R_2Au(PPh_3)(PBu_3)]ClO_4$	150(分解)
$[R_2Au(PPh_3)(PPh_3Me)]ClO_4$	155(分解)
$[R_2Au(PPh_3)(dpe)]ClO_4$	170(分解)
$[R_2Au(PPh_3)(OH_2)]ClO_4$	161(分解)
$[R_2Au(PPh_3)(OPPh_3)]ClO_4$	130(分解)
$[R_2Au(PPh_3)(OAcPh_3)]ClO_4$	158(分解)
$[R_2Au(PPh_3)(ONC_2H_5)]ClO_4$	132(分解)
$[R_2Au(PPh_3)(ONC_2H_5)]ClO_4$	130(分解)
$[R_2Au(PPh_3)(NC_2H_5)]ClO_4$	165(分解)
$[R_2Au(PPh_3)(NC_2H_5)]ClO_4$	160(分解)
$[R_2Au(PPh_3)(AsPh_3)]ClO_4$	192(分解)
$[R_2Au(PPh_3)(dpae)]ClO_4$	180(分解)
$[R_2Au(PPh_3)_2]_2SO_4$	—

3. 一烷基金(III)和一芳基金(III)。这类化合物有 $[RAuX_2]_2$,

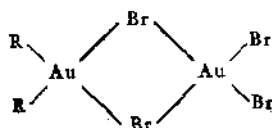
[RAuX₂L] 和 [RAuX₃]⁻ 等几种类型。

(1) [RAuX₂]₂ 与卤化二烷基基金(III)相反, 二卤化烷基基金(III)不稳定, 目前只合成得到二溴化烷基基金(III)。

二溴化烷基基金(III)可由下列反应得到



它们是二聚物, 具有下列不对称结构



这种化合物容易溴化链烯烃和苯。二溴化乙基金(III)在 80—85℃ 分解成溴化金(I) 和溴乙烷

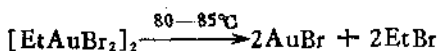
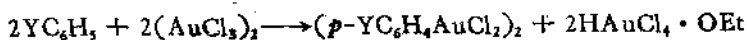


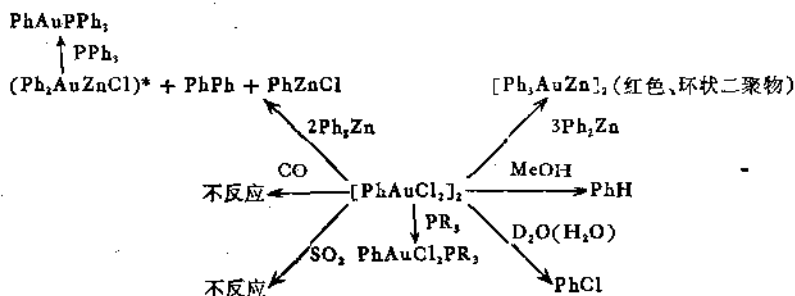
表 19.27 (RAuCl₂)₂ 化合物的熔点^[25]

化 合 物	熔点(°C)
[MeAuBr ₂] ₂	—
[EtAuBr ₂] ₂	80—85(分解)
[PhCH ₂ AuBr ₂] ₂	140(分解)
[PhCH ₂ CH ₂ AuBr ₂] ₂	150—160(分解)
[n-C ₄ H ₉ AuBr ₂] ₂	54
[n-C ₆ H ₁₃ AuBr ₂] ₂	150
[PhAuCl ₂] ₂	130(73—75)(分解)
[p-MeC ₆ H ₄ AuCl ₂] ₂	90(分解)
[p-EtC ₆ H ₄ AuCl ₂] ₂	120(分解)
[p- ⁱ PrC ₆ H ₄ AuCl ₂] ₂	155(分解)
[p- ^t BuC ₆ H ₄ AuCl ₂] ₂	45(分解)
[p-PhC ₆ H ₄ AuCl ₂] ₂	80(65)(分解)

二氯化芳基金(III)可用 YC₆H₄ (Y = H, Me, Et, ⁱPr, ^tBu, Ph) 同 (AuCl₃)₂ 反应得到



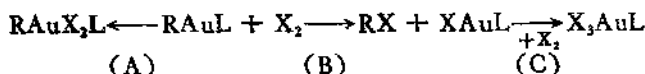
它们也是二聚物。 $(\text{PhAuCl}_2)_2$ 受热分解时, 产生金、一氯苯(95%)、1,4-二氯苯(3%)和微量的1,2-二氯苯、1,3-二氯苯及多氯苯。表 19.27 列出了一些 $(\text{RAuCl}_2)_2$ 化合物的熔点。图 19.8 总结了 $(\text{PhAuCl}_2)_2$ 同一些试剂的反应情况。



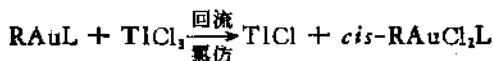
* 未分离出来

图 19.8 $[\text{PhAuCl}_2]_2$ 同一些试剂的反应

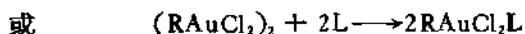
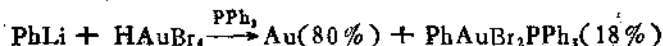
(2) RAuX_2L . 这类化合物的大多数可以通过金(I)的芳基化合物同卤素的氧化加成得到



在温和条件下, 一般有利于反应 (A), 当然, 辅助配体 L 和卤素的性质也影响反应的结果。反应 (B) 是卤素使 $\text{Au}-\text{C}$ 键分裂, 当 X_2 过量时还会生成 X_3AuL [即反应 (C)], 采用 TiCl_4 氧化 RAuL 可得到顺式衍生物



有的还可以由下列反应得到



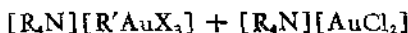
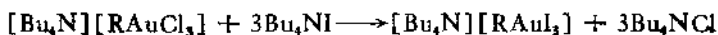
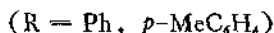
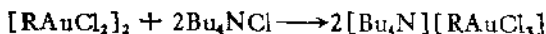
这些化合物(见表 19.28)溶于有机溶剂, 分子量测定表明它们以单体存在。

(3) $[\text{RAuX}_3]^-$. 这类化合物可由下列反应得到

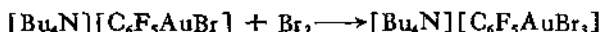
表 19.28 $RAuX, L$ 型化合物⁽¹⁶⁾

化 合 物	熔点(°C)
$PhAuBr_2PPh_3$	—
<i>cis</i> - $PhAuCl_2S^*Pr_2$	113—114
<i>cis</i> - $PhAuCl_2PMe_2Ph$	126—127
<i>trans</i> - $PhAuCl_2py$	155(分解)
<i>cis</i> - <i>p</i> - $MeC_6H_4AuCl_2S^*Pr_2$	94—95
<i>cis</i> - <i>p</i> - $MeC_6H_4AuCl_2PPh_3 \cdot OEt_2$	152—153
<i>trans</i> - <i>p</i> - $MeC_6H_4AuCl_2py$	164(分解)
<i>o</i> - $CH_2=CHCH_2C_6H_4AuBr_2PPh_3$	—20(分解)
<i>o</i> - $CH_2=CHC_6H_4AuBr_2PPh_3$	—20(分解)
$(3-NO_2, 4-HOC_6H_4)AuCl_2OHC_6H_4(2-NO_2)$	—
<i>cis</i> - $C_6F_5AuCl_2PEt_3$	164
<i>trans</i> - $C_6F_5AuCl_2PEt_3$	127
<i>cis</i> - $C_6F_5AuBr_2PEt_3$	160
$C_6F_5AuI_2PEt_3$	146
<i>cis</i> - $C_6F_5AuCl_2PPh_3$	188(分解)
$C_6F_5AuBr_2PPh_3$	199—201(分解)
$C_6F_5AuI_2PPh_3$	137
<i>cis</i> - $C_6F_5AuCl_2AsPh_3$	190(分解)
<i>trans</i> - $C_6F_5AuCl_2AsPh_3$	157—159(分解)
$C_6H_5AuBr_2AsPh_3$	145
<i>cis, cis</i> -(C_6F_5) $Cl_2AudpmAuCl_2(C_6F_5)$	170(分解)
<i>trans, trans</i> -(C_6F_5) $Cl_2AudpmAuCl_2(C_6F_5)$	177(分解)
<i>cis, cis</i> -(C_6F_5) $Br_2AudpmAuBr_2(C_6F_5)$	125—130(分解)
<i>trans, trans</i> -(C_6F_5) $Br_2AudpmAuBr_2(C_6F_5)$	184(分解)
<i>trans, trans</i> -(C_6F_5) $Cl_2AudpeAuCl_2(C_6F_5)$	168(分解)

化 合 物	熔点(°C)
<i>trans,trans</i> -(C ₆ F ₅)Br ₂ AudpeAuBr ₂ (C ₆ F ₅)	163(分解)
<i>trans,trans</i> -(C ₆ F ₅)Cl ₂ AudpbAuCl ₂ (C ₆ F ₅)	152(分解)
<i>cis,cis</i> -(C ₆ F ₅)Br ₂ AudpbAuBr ₂ (C ₆ F ₅)	200—210(分解)
<i>trans,trans</i> -(C ₆ F ₅)Br ₂ AudpbAuBr ₂ (C ₆ F ₅)	144(分解)
(C ₆ F ₅)I ₂ AudpbAuI ₂ (C ₆ F ₅)	104(分解)
<i>cis</i> -C ₆ Cl ₃ AuCl ₂ PEt ₃	181(分解)
<i>trans</i> -C ₆ Cl ₃ AuCl ₂ PEt ₃	177
<i>trans</i> -C ₆ Cl ₃ AuBr ₂ PEt ₃	181
C ₆ Cl ₃ AuI ₂ PEt ₃	189(分解)
<i>cis</i> -C ₆ Cl ₃ AuCl ₂ PPh ₃	223
<i>trans</i> -C ₆ Cl ₃ AuCl ₂ PPh ₃	164
<i>trans</i> -C ₆ Cl ₃ AuBr ₂ PPh ₃	145(分解)
C ₆ Cl ₃ AuI ₂ PPh ₃	178
<i>cis</i> -C ₆ Cl ₃ AuCl ₂ AsPh ₃	218—220(分解)
<i>trans</i> -C ₆ Cl ₃ AuCl ₂ AsPh ₃	113—115(分解)
C ₆ Cl ₃ AuBr ₂ AsPh ₃	130
C ₆ Cl ₃ AuI ₂ AsPh ₃	125(分解)
<i>cis,cis</i> -(C ₆ Cl ₃)Cl ₂ AudpeAuCl ₂ (C ₆ Cl ₃)	205
<i>trans,trans</i> -(C ₆ Cl ₃)Br ₂ AudpeAuBr ₂ (C ₆ Cl ₃)	162
<i>trans,trans</i> -(C ₆ Cl ₃)Cl ₂ AudpeAuCl ₂ (C ₆ Cl ₃)	178
(C ₆ Cl ₃)I ₂ AudpeAuI ₂ (C ₆ Cl ₃)	175
<i>cis</i> -C ₆ Br ₃ AuCl ₂ PPh ₃	175(分解)
<i>trans</i> -C ₆ Br ₃ AuCl ₂ PPh ₃	143
<i>trans</i> -C ₆ Br ₃ AuBr ₂ PPh ₃	142(分解)
C ₆ Br ₃ AuI ₂ PPh ₃	95(分解)



它们还可以由一价金配位阴离子的氧化加成得到



这些化合物熔化时不会分解(见表 19.29), 红外光谱证实它们的几何构型为平面正方形。

表 19.29 $[\text{RAuX}_3]^-$ 型化合物^[26]

化合物	熔点(°C)	化合物	熔点(°C)
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PhAuCl}_3]$	110(99)	$[\text{Et}_4\text{N}][p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{AuCl}_3]$	160
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{PhAuCl}_3]$	154	$[\text{Et}_4\text{N}][p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{AuCl}_3]$	178
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{PhAuBr}_3]$	122	$[\text{Et}_4\text{N}][p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AuCl}_3]$	168
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PhAuBr}_3]$	87	$[\text{Bu}_4\text{N}][p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{AuCl}_3]$	118—119
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PhAuI}_3]$	78—79	$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{C}_6\text{F}_5\text{AuBr}_3]$	70

3.7.3 金的烯烃化合物、炔基化合物和茂基化合物

一价金能同烯、炔分别生成烯烃化合物和炔基化合物, 此外它还能与茂基生成 σ 键的茂基化合物。

1. 金的烯烃化合物。这类化合物(见表 19.30)可由 AuCl_3 或 $[\text{AuCl}_4]^-$ 同烯, 或者由 AuCl 同烯在低温(-60 — -20°C)反应制备。用三价金的化合物制备时, 第一步是将其还原成为 Au(I) , 因此在温和条件下, 可能得到 Au(I) 和 Au(III) 的中间配合物。在一般情况下, 金的烯配合物没有相应的 Pt(II) 和 Pt(IV) 配合物稳定。

2. 金的茂基化合物。在 -60°C 的四氢呋喃溶液中, 金的烯烃

表 19.30 金的烯烃配合物^(1,2)

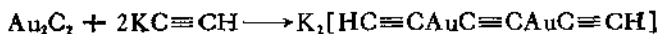
化 合 物	分解温度(°C)	化 合 物	分解温度(°C)
L→AuCl		环辛二烯-[1,5]	110—114
L = 环戊烯	55—60	<i>cis,trans</i> -环癸二烯-[1,5]	73—74
环己烯	55(60)	降冰片二烯	75—78
环庚烯	93—98	双茂(二聚环戊二烯)	90—95
<i>cis</i> -环辛烯	81—85(95—96)	己二烯-[1,4]	50
<i>trans</i> -环癸烯	75—80(90—93)	己二烯-[1,5]	50
辛烯-[1]	0	L ₂ Au ₂ Cl ₂	
癸烯-[1]	0	L = 降冰片二烯 (<i>n</i> = 1)	50
十二碳烯-[1]	23—24	降冰片二烯 (<i>n</i> = 2)	62—64
<i>trans</i> -癸三烯-[1,4,9]	58—60	降冰片二烯 (<i>n</i> = 3)	78—80
<i>cis,cis,trans</i> -环癸三烯[1,5,9]	102—103	降冰片烯 (<i>n</i> = 3)	65—70
全反环癸三烯-[1,5,9]	98—100	<i>cis</i> -丁烯 (<i>n</i> = 3)	—10
十四碳烯-[1]	33—35	环辛二烯-[1,5] (<i>n</i> = 2)	98—102
十六碳烯-[1]	43—45	双茂(二聚环戊二烯) (<i>n</i> = 3)	80—85
十八碳烯-[1]	49—51	<i>trans</i> -环癸烯 (<i>n</i> = 2)	30

表 19.31 炔基金⁽¹⁰⁾

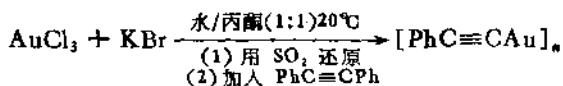
化 合 物	熔点(°C)	分解(°C)	化 合 物	熔点(°C)	分解(°C)
$\text{Au}_2\text{C}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$	—	爆炸	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}$	96—97	—
$\text{K}[\text{Au}(\text{C}_2\text{H})_2]$	—	—	吡啶	—	80
$\text{K}_2[\text{Au}_2\text{C}_2(\text{C}_2\text{H})_2]_2$	—	—	吡啶	111.5—112	—
$[\text{PhC}\equiv\text{CAu}]_2$	—	105	NH_3	—	120
$[(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CAu}]_2$	—	150	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	—	115
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CAu} \cdot \text{NH}_3$	—	155	$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NH}_2$	124—125	—
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CAu} \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$	194—195	—	$\text{C}_4\text{H}_{17}\text{NH}_2$	—	120
$\text{K}[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$	—	—	$\text{C}_5\text{H}_{19}\text{NH}_2$	117—118	—
$\text{PhC}\equiv\text{CAu} \cdot \text{L}$	—	—	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	91—92(分解)	—
$\text{L}=\text{—}$	—	—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$	40.5—41.5	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}$	83—85	—	$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}$	107—108	—
Ph_2P	163—164	—	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}$	176—177	—
$(\text{PhO})_2\text{P}$	113—114	—	$\frac{1}{2}[\text{Ph}_3\text{PCH}_2]_2$	—	200
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}$	67—68	—			

化合物[如氯化二茂金(I)等]同 NaC_2H_5 反应,生成很不稳定的黄色粉状化合物 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Au}$ 。它是 σ 型的环戊二烯金衍生物,它对热和摩擦非常敏感,温热时会骤然燃烧。在碱(如三乙胺、 KOH 、 NaOCH_3)存在下, Ph_3PAuCl 与 NaC_2H_5 反应,可得到比较稳定的 $\text{Ph}_3\text{PAuC}_2\text{H}_5$ 。它是无色菱形结晶,约在 100°C 时分解。它的紫外吸收光谱与 σ -茂基(三乙基膦)铜(I)相似, $\lambda_{\text{max}} = 236.6 \text{ nm}$, $\epsilon = 32400$ (二噻烷)。

3. 炔基金化合物。金的乙炔化合物 Au_2C_2 是一个强爆炸性化合物,但其氨合物比较稳定,它的制备方法是,在液氨中使 KC_2H 与 AuI 作用得到 $\text{Au}_2\text{C}_2 \cdot (\text{NH}_3)_x$,它同过量 KC_2H 反应生成 $\text{K}[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CH})_2]$ 和 $\text{K}_2[\text{HC}\equiv\text{CAuC}\equiv\text{CAuC}\equiv\text{CH}]$



这些化合物是强电解质,不发生爆炸,但对湿气和光敏感。其它炔基化物(见表 19.31)有的可由下列反应制得



它们是一些不溶的黄色聚合物,当用胺、膦或肼处理它们时,得到 $[\text{LAuC}\equiv\text{CR}]_n$ 。^[33]

3.8 配合物^[10]

金(I)和金(III)能与含有氮、磷、砷、氧和硫等给予原子的配位体生成配合物。金(I)的配位数以 2 为主,也有四;金(III)的配位数一般为 4,但也有配位数为 5 或 6 的配合物。

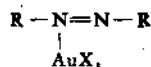
3.8.1 金的含氮配位体配合物

含氮配位体有单齿、双齿和三齿配位体,它们能与金生成不同类型的配合物或螯合物。

1. 金(I)和金(III)的单齿配位体配合物。最简单的含氮单齿配位体是氨,它分别与 Au(I) 和 Au(III) 生成配合物。

(1) 金(I)配合物。将氯化金(I)溶于氨水,并用酸小心酸化,生成白色的 $[\text{Au}(\text{NH}_3)]\text{Cl}$ 沉淀,干燥时它发生分解。若将干燥氨气通过 180°C 的 AuBr,或用液氨处理 AuI,则分别生成 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ 和 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3]\text{I}$,它易被湿汽分解^[24]。此外,金(I)还能与 2-氰基吡啶、3-氰基吡啶和 4-氰基吡啶分别生成: $\text{Au}(2\text{-c.p.})_2\text{ClO}_4$, $\text{Au}(3\text{-c.p.})_2\text{ClO}_4$ 和 $\text{Au}(4\text{-c.p.})_2\text{ClO}_4$ 。在 3-或 4-氰基吡啶配合物中, Au(I) 同吡啶氮结合,但在 2-氰基吡啶配合物中, Au(I) 与氰基氮结合。

(2) 金(III)配合物。将浓氨水逐渐加入到经硝酸铵饱和过的 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,则生成 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$,它的几何构型是平面正方形。当吡啶作用于被中和过的 HAuCl_4 溶液时,生成亮黄色针状结晶 $(\text{py})\text{AuCl}_3$,用吡啶重结晶,则得到红黄色针状的 $(\text{py})_2\text{AuCl}_3$ 。 $(\text{py})\text{AuBr}_3$ 和 $(\text{py})_2\text{AuBr}_3$ 也可以用类似方法制得。此外,属于这种类型的配合物还有 $(\text{quin})\text{AuBr}_3$, $(\text{iso-quin})\text{AuBr}_3$ 和 $(2\text{-氨基吡啶})\text{AuBr}_3$ 等。当 AuX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br) 与偶氮化合物反应时,可得到如下形式配位的配合物

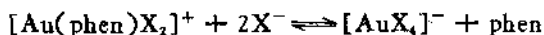


此化合物的热分解分两个阶段进行,第一阶段产生 2-氮偶氮苯和 AuCl ,随后 AuCl 在邻位和对位两处起反应产生二氮偶氮苯^[21]。

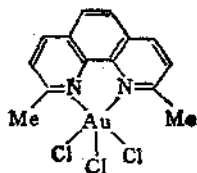
2. 金(III)的双齿配位体配合物。含氮的双齿配位体如菲洛林(phen)、联吡啶(bipy)和乙二胺(en)等能与 Au(III) 生成配合物。此外,配位数为 4 的一价金配合物 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2(\text{L-L})]$ ($\text{L-L} = \text{bipy}$ 或 phen) 也有报道。二氰合金(I)酸-2,2'-联吡啶钾配合物的晶体结构由不连续的 K^+ , $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 和游离的联吡啶组成^[25]。

用 AuX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 的水溶液与 phen 反应,生成黄色的 $[\text{Au}(\text{phen})\text{X}_2][\text{AuX}_4]$,沸腾时沉淀溶解产生橙色的 $\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}_3$,

或深红褐色的 $\text{Au}(\text{phen})\text{Br}_3$ 。在非水溶剂如硝基苯中, $[\text{Au}(\text{phen})\text{X}_2]\text{X}$ 的摩尔电导约为 $[\text{Au}(\text{phen})\text{X}_2]\text{ClO}_4$ 的二分之一, 因此认为 $[\text{Au}(\text{phen})\text{X}_2]^+$ 同溶液中的 X^- 发生了如下反应



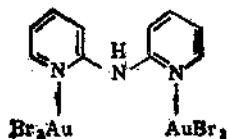
就是说两分子的 $[\text{Au}(\text{phen})\text{X}_2]\text{X}$ 产生了一分子的 $[\text{Au}(\text{phen})\text{X}_2]$ $[\text{AuX}_4]$ 和一分子的 phen, 所以 $[\text{Au}(\text{phen})\text{X}_2]\text{X}$ 的电导较 $[\text{Au}(\text{phen})\text{X}_2]\text{ClO}_4$ 的低^[36]。另外, 当 KAuCl_4 用 2,9-二甲基-1,10-菲洛林的甲醇溶液处理时则生成 $[\text{Au}(\text{dmp})\text{Cl}_3]$, 它是橙色结晶, 它的结构如下



其中金的配位数为 5^[22]。

金(III)与 2,2'-联吡啶生成的配合物有: $[\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2][\text{AuCl}_4]$, $[\text{Au}(\text{bipy})\text{Br}_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Au}(\text{bipy})\text{Br}_2][\text{AuBr}_4]$ 等。它们的性质与非洛林配合物相似。

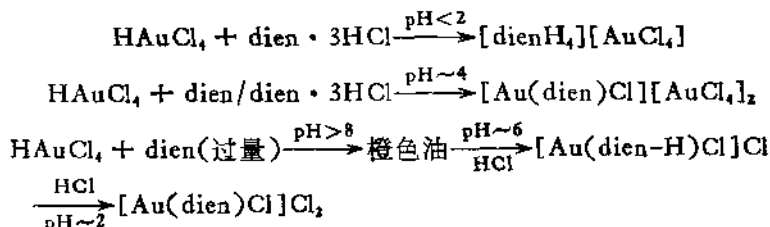
金(III)与乙二胺(en)生成的配合物, 如 $\text{Au}(\text{en})_2\text{Br}_3$ 是一个黄色化合物, 它溶于水, 不溶于有机溶剂, 因此认为它是 $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}\text{Br}_3^-$ 型化合物。金(III)生成的六溴[双-(2-吡啶基)氨]合二金(III) (hexabromo(bis-(2-pyridyl)amino)digold(III)) 有如下结构



Au(III) 与双-2-吡啶基-酮 (di-2-pyridyl-ketone) (dpk) 作用时, 能够生成 $[\text{AuCl}_2(\text{dpk} \cdot \text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ 和 $[\text{Au}(\text{dpk} \cdot \text{H}_2\text{O})_2]$

$[\text{ClO}_4]_3$, 前者的X射线结构分析表明一个金原子同两个氮原子和两个氯离子以平面正方形构型进行配位^[37]。

3. 金(III)的三齿配位体配合物^[10, 38]。由于pH及试剂浓度的不同, Au(III)同二乙撑三胺(dien)反应得到不同的产物



$[\text{Au}(\text{dien})\text{X}]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 在水溶液中是一个酸, 它可以从胺氮上离解出一个质子, 从而得到它的共轭碱 $[\text{Au}(\text{dien-H})\text{X}]\text{X}$ ($\text{dien-H} = \text{dien}$ 失去一个质子)。

3.8.2 金的磷、膦配合物

1. 金(I)的三烷基磷(或膦)和三芳基磷(或膦)配合物。将一定化学剂量的磷或膦的酒精溶液与冷的氯金酸水溶液一起振荡, 可分别得到 R_3PAuCl 和 R_3AsAuCl , R_3PAuCl 比较稳定(见表 19.32)。减压蒸馏时不会分解。它们所对应的溴化物、碘化物、硫氰酸盐、羧酸盐或叠氮化物可以通过下列反应得到

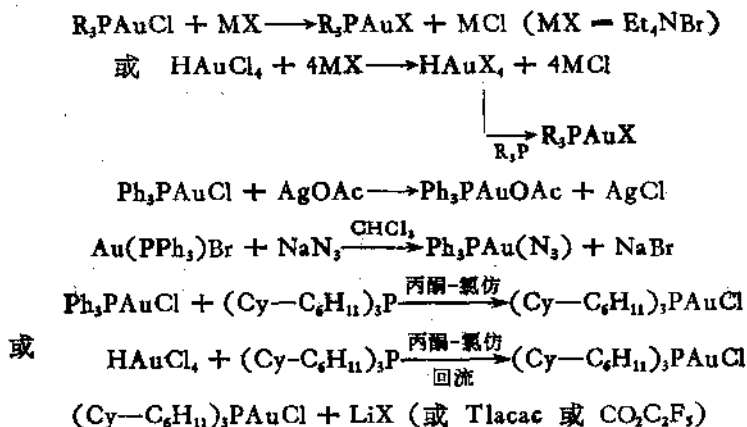
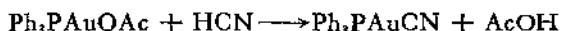
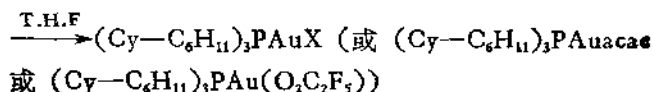


表 19.32 一价金的腈、腈配合物

配合物	熔点(°C)	配合物	熔点(°C)
Et_3PAuCl	78	Et_3AsAuCl	94—95
Et_3PAuBr	70	Et_3AsAuI	77
Et_3PAuI	67	Me_3PAuBr	225(分解)
PrPAuCl	40	$\text{Me}_3\text{AsAuSCN}$	127—128
Ph_3PAuCl	248—249	Ph_3PAuOAc	—
Ph_3PAuBr	250—251	Et_3PAuSCN	—
Ph_3PAuI	234—235	$\text{Et}_3\text{PAuNO}_2$	爆炸
Me_3AsAuCl	分解	$\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{N}_3)$	—
Me_3AsAuI	176—178	Ph_3PAuCN	204
$[\text{Ph}_3\text{PAu}[\text{Au}(\text{CN})_2]]$	123	$(\text{Cy}-\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PAuI}$	258—260
Me_3PAuCN	124	$(\text{Cy}-\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PAuacac}$	140—147
$(\text{Cy}-\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PAuCl}$	222—225	$(\text{Cy}-\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PAuCO}_2\text{C}_2\text{F}_5$	201—205
$(\text{Cy}-\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PAuBr}$	240—244		



Et_3PAuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 容易被卤素氧化产生 Et_3PAuX_2 。氯或溴(三乙基膦)合金(I)难溶于冷水, 易溶于硫代硫酸钠, 大概生成了 $\text{Et}_3\text{PAuS} \cdot \text{SO}_3$, 它的溶液相当稳定, 可与 KCNS , $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2$ 和 $\text{KOC}(\text{S})\text{OEt}$ 等反应, 分别生成 Et_3PAuCNS , $\text{Et}_3\text{PAuS}_2\text{CNEt}_2$ 和 $\text{Et}_3\text{PAuOC}(\text{S})\text{OEt}$ 。在 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碱存在的情况下, 溴(三乙基膦)合金(I)与硫醇反应时, 生成 Et_3PAuSR ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, {}^i\text{Bu}, \text{C}_6\text{H}_5$ 或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)。在氯仿溶液中, 它们以单体存在, 固体缓慢分解, 但在溶液中则迅速分解释放出三乙基膦, 同时沉淀出硫醇金(I)黄色聚合物。

根据 Mössbauer 谱提出在 $[(\text{PPh}_3)_4\text{Au}][\text{ClO}_4]$ 中, 磷在金周围呈四面体配位。关于 $[(\text{PPh}_3)_4\text{Au}][\text{BPh}_4]$ 的晶体结构, Jonos^[49] 认为从氯仿中得到的晶体, 含有平面三角形配位的金, 长的第四个磷—金距离为 394.6pm ; 从乙醇中得到的结晶有不规则结构, 四面体和三角形配位的金大约各占一半; 从乙腈中得到的晶体, 在 -150°C 研究支持了四面体配位, 并认为四面体是两种构型中较稳定的一种。

2. 金(III)的三烷基膦和三芳基膦配合物。用卤素氧化一价金

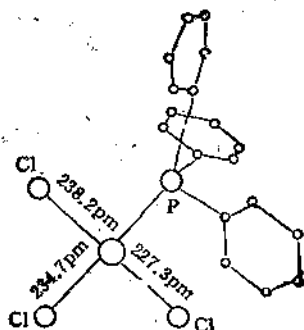
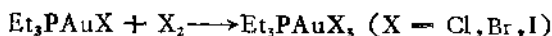


图 19.9 金的配位

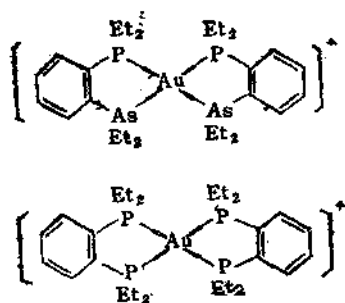
的三烷基磷或三芳基磷配合物,便可得到相应的三价金配合物,如



用这种方法还可制备这种类型的混合卤化物,如: $\text{Et}_3\text{PAuClBrI}$, $\text{Et}_3\text{PAuCl}_2\text{I}$, $\text{Et}_3\text{PAuBr}_2\text{I}$, $\text{Et}_3\text{PAuClH}_2$ 和 $\text{Et}_3\text{PAuBrH}_2$ 等,它们是较稳定的结晶。在室温,通 SO_2 于这些化合物的酒精溶液,则将其平稳地还原成相应的一价金化合物;而亚硝酸钠同 $\text{Et}_3\text{PAuBr}_3$ 反应则生成金。Bandoli^[41] 用X射线衍射分析测定了三氯(三苯基膦)合金(III)的分子结构,认为它属三斜晶系, $Z = 2$, $a = 1068.3(8)$, $b = 910.9(6)$, $c = 1009.0(8)\text{pm}$; $\alpha = 92.19(8)^\circ$, $\beta = 69.68(8)^\circ$, $\gamma = 91.69(8)^\circ$ 。配位结构如图 19.9 所示。

3. 金(I)和金(III)的磷、砷螯合配体配合物

(1) 金(I)配合物。一价金能与邻-苯撑双(二甲基膦)(diars)生成配位数为四的螯合物 $[\text{Au}(\text{diars})_2]_2^+ \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{ClO}_4$, Br , I , 苦味酸根, CuI_2 或 AuI_2)。在硝基苯中,它们是 1:1 电解质,碘能氧化 $[\text{Au}(\text{diars})_2]^+$ 产生八面体构型配位阳离子 $[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}_2]^+$ 。此外,一价金还能同邻-二乙基膦代苯基二乙基膦(*o*-diethylphosphinophenyldiethylarsine)和邻-苯撑双二乙基膦(*o*-phenylenebisdiethylphosphine)反应,分别生成如下螯合物

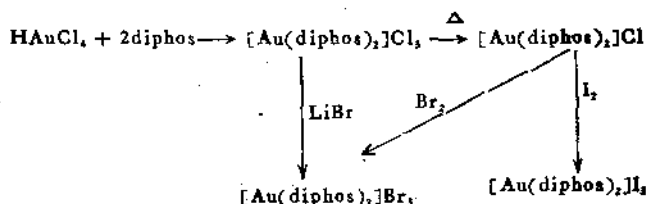


$[\text{Au}(\text{Et}_2\text{P} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{PEt}_2)_2]_2^+ \text{I}^-$ 的X射线结构研究表明,阳离子的几何构型是四面体。

(2) 金(III)螯合物。在 NaI 存在的情况下,用 NaAuCl_4 同

邻-苯撑双二甲基胂反应得到配位数大于4的配位阳离子,通过硝基苯溶液的电导和光谱测定证实了 $[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}_2]\text{I}$, $[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}]^{2+}$ 和 $[\text{Au}(\text{diars})_2]^{3+}$ 的存在。单晶X射线结构测定表明:配位数为6的 $[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}_2]^+$ 的几何构型为八面体;配位数为5的 $[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}]^{2+}$ 和配位数为4的 $[\text{Au}(\text{diars})_2]^{3+}$ 分别为三角双锥和平面正方形结构。

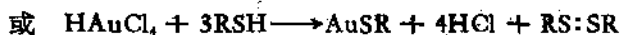
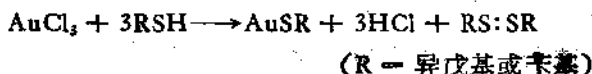
当 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ 同邻-苯撑双二乙基膦(diphos)反应,则生成 $[\text{Au}(\text{diphos})_2]\text{Cl}_3$,它与 LiBr , Br_2 和 I_2 发生下列反应



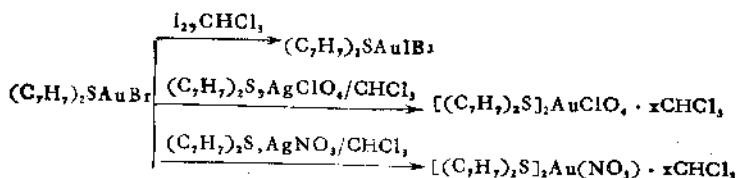
3.8.3 金的含硫配位体配合物

1. 金(I)配合物。一价金能与硫醇、硫醚、*N,N*-二烷基二硫代氨基甲酸和硫脲等生成配合物。

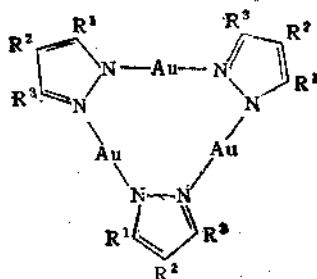
金(I)的硫醇化合物,可以通过下列反应制得



当 HAuCl_4 同二苄基硫醚反应时,得到 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{AuCl}_2$,它不是二价金的化合物。X射线分析发现,它由 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SAuCl}$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SAuCl}_2$ 组成。在溶液中它离解成上述两组分,这两个组分的溴化物可以通过下列步骤得到:用 SO_2 还原 KAuBr_4 的乙醇-水溶液,然后加入二苄基硫醚,就可得到无色结晶 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SAuBr}$;用溴将其氧化则生成红宝石色结晶 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SAuBr}_3$ 。其它有关化合物可以由下列反应得到

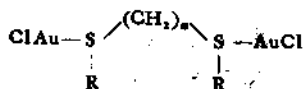


此外,若用硫醚直接处理 $AuCl$, 可得到通式为 $[AuLCl]$ 的配合物 ($L = Me_2S, Et_2S, (Me_3C)_2S, Me_2Se$)^[46]. 在溶有 KOH 的甲醇中, $[AuCl(Me_2S)]$ 同 1 位未被取代的吡唑反应则生成 N -吡唑基金(I)衍生物,它是白色化合物,对空气、光和热稳定. 分子量测量表明在蒸气和 $CHCl_3$ 溶液中,它们是三聚体;同时根据它的红外光谱提出了如下结构^[47].

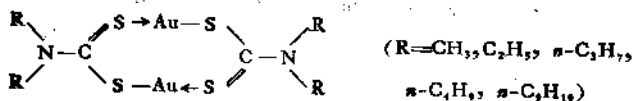


($R^1=H$ 或 Me ; $R^2=Et$ 或 H ; $R^3=H, Me$ 或 Ph)

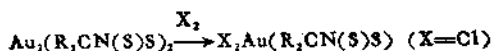
二硫醚 $RS(CH_2)_nSR$ ($R = Me$ 或 Et ; $n = 2$ 或 3) 与 $H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$ 反应,首先将 $Au(III)$ 还原,并得到^[42]



金(I)能与 N,N -二烷基二硫代氨基甲酸生成如下结构的配合物



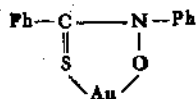
它们是黄色二聚物。卤素容易将 Au(I) 氧化成 Au(III)，得到 $X_2Au(R_2CN(S)S)$



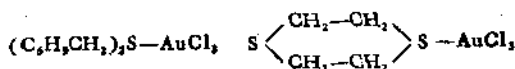
金(I)的硫脲(tu)配合物比较稳定,如 $[Au(tu)_2]NO_3 \cdot H_2O$ 不被甲醛还原成金,并易溶于水^[34]。Marcotrigiano^[43] 用纸层析对 $[Au(tu)_2]X$ ($X = Cl, Br, I, ClO_4, BF_4$ 或 CF_3CO_2) 进行了研究,认为 $Au:tu = 1:2$ 。 $[Au(tu)_2]X$ 的红外光谱表明:硫脲中的硫原子与 Au 键合,而阴离子 X 不与金配位^[44]。章健民等^[44]用电位法研究了金(I)与硫脲的配位作用,认为 Au(I) 与 tu 的最大配位数是 3,逐级稳定常数为: $\beta_1 = 1.0 \times 10^4$, $\beta_2 = 5.2 \times 10^4$, $\beta_3 = 1.0 \times 10^5$ 。当 tu 高于 $2 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ 时,电极反应过程是自发的(相对于氢),这就使硫脲提金有了必要条件。当有氧化剂(如 H_2O_2 , Fe^{3+} 等)存在时,则构成一自发的原电池,进行氧化还原反应,为金的溶解创造了条件。

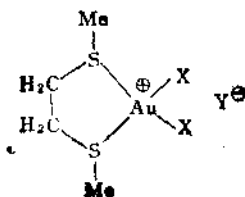
金(I)与乙撑硫脲(etu)生成 $[Au(etu)_2]X$ ($X = NO_3, Cl, Br$), 它们易溶于水,不溶于醚和苯等有机溶剂,而 $[Au(etu)_2]I$ 和 $[Au(etu)_2]_2O$ 不溶于水^[34]。

金(I)还能与 2-硫代氨基吡啶(thiopic)和 N-硫代苯甲酰-N-苯基胍(tbpha)等螯合剂分别生成 $[Au(thiopic)][AuI_2]$ 和 $[Au(tbpha)]$ 。在二碘合金(I)酸双(2-硫代氨基吡啶)合金(I)中,金同吡啶氮及硫酮硫键合^[6,46]。而 $[Au(tbpha)] \cdot H_2O$ 的结构是^[44]



2. Au(III) 配合物。卤化金(III)能与硫醚生成如下配合物。





($X=Cl$, $Y=AuCl_4$ 或 $AuCl_4 \cdot 2C_2H_5OH$; $X=Br$, $Y=Br$; $X=I$, $Y=I$)

它们没有金(I)的化合物稳定^[25]。

金(III)的 *N,N*-二烷基二硫代氨基甲酸配合物, 可以由氯或溴氧化对应的金(I)配合物得到, 如: $Cl_2Au(R_2CN(S)S)(R=CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_5H_{11})$ 。这些化合物溶于有机溶剂, 它们对稀的无机酸稳定, 但对碱性试剂不稳定。

金(III)还能与 8-甲基硫代噻啉 (mtq)、2-甲基-8-甲基硫代噻啉 (mmtq)、2-硫代氨基吡啶、二硫代草酰胺 (DH_2)、*N,N'*-二甲基-二硫代草酰胺 (Me_2DH_2)、二环己基-二硫代草酰胺 ($DCHDH_2$)、四甲基-二硫代草酰胺 (Me_4D) 和四乙基-二硫代草酰胺 (Et_4D) 等生成螯合物。

当 $NaAuCl_4$ 与 mtq 反应时, 发生脱甲基作用 (demethylation), 得到二氯(8-硫代噻啉)合金(III) $AuCl_2tq$, 红外光谱和核磁共振谱表明, 它没有甲基的吸收峰^[47]。若 $NaAuCl_4$ 同 mmtq 反应, 则不发生脱甲基作用, 得到三氯(2-甲基-8-甲基硫代噻啉)合金(III), $AuCl_3mmtq$ 。在硝基苯中它是非电解质。若在溶液中加入大过量的碘代甲烷 (CH_3I), 发现并不改善溶液的导电性, 因此可以认为 mmtq 中的氮与金配位, 否则游离氮将同 CH_3I 结合生成季胺盐而使溶液导电。 $AuCl_3mmtq$ 中金的配位数为五^[48]。

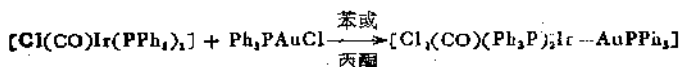
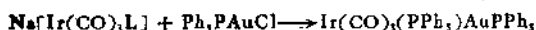
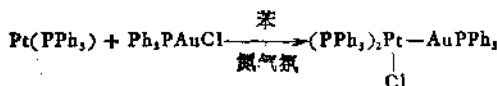
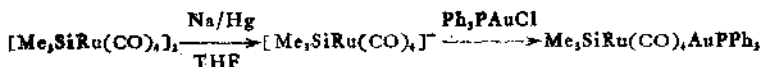
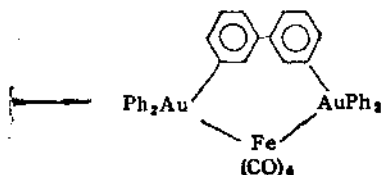
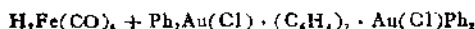
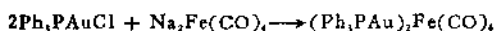
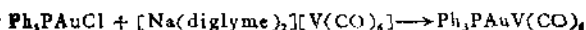
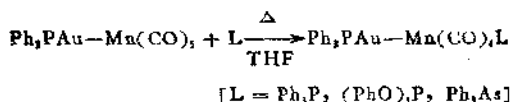
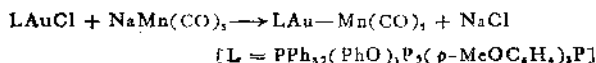
$HAuCl_4$ 同 thiopic 反应, 得到黄色四氯合金(III)酸二氯(2-硫代氨基吡啶)合金(III) $[AuCl_2(thiopic)][AuCl_2]$, 和金(I)的 thiopic 配合物一样, 金是同吡啶氮和硫酮硫结合^[45,46]。金(III)与二硫代草酰胺及其衍生物生成的螯合物是 $[DH_2 \cdot DH_2Au]Cl_2$, $[Me_2DH \cdot AuCl_2]$, $[DCHDH \cdot AuCl_2]$, $[Me_2DH_2 \cdot AuBr_2]Br$,

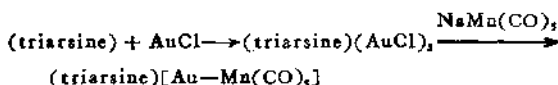
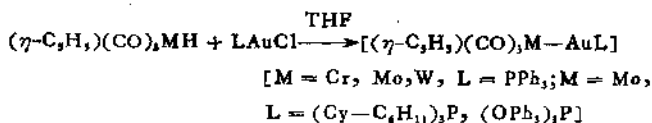
MeC_6H_4) 可以由 HAuCl_4 同 RNC 反应得到, RNCAuCl_3 结晶比较稳定, 在溶液中, 有过量 RNC 存在时, 它们容易被还原成相应的 $(\text{RNC})\text{AuX}^{[50]}$ 。

3.8.5 含有金-金属键的配合物

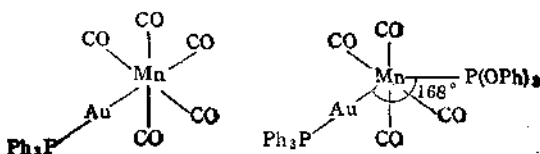
这类配合物有两种类型: 一种是含有直接的金-金属键的简单配合物, 另一类是金原子以不连续的多面体排列的簇状配合物。

1. 含有金-金属键的简单配合物^[10], 属于这种类型的最简单成员是 Au_2 , CuAu , AgAu , AuCe 和 AuSn , 它们存在于气相中, 其它化合物可以通过下列反应得到



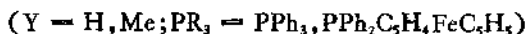
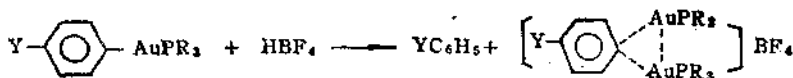


在上述配合物中, $\text{Ph}_3\text{PAu}-\text{Mn(CO)}_5$ 和 $\text{Ph}_3\text{PAu}-\text{Mn(CO)}_5\text{P(OPh)}_3$ 的结构分别是



金还能与主族元素, 如 Si, Ge 和 Sn 等生成含有 Au—Si, Au—Ge 和 Au—Sn 键的化合物: $\text{Ph}_3\text{PAuSiMe}_3$, LAuGePh_3 (L = Ph_3P , Me_3P), $\text{Ph}_3\text{PAuGeMe}_3$, $\text{Li}[(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{Au}] \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$, $\text{Et}_4\text{N}[(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{Au}]$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuSnCl}_3$ 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}_2\text{—SnCl}_3$ 等。

2. 簇状配合物^[19,24,25]。已经发现, 金能生成含有二个、三个、六个、九个或十一个金原子的簇合物。含有二个金原子的簇合物由下列反应得到



它们是白色结晶, 易溶于丙酮、氯仿、二氯甲烷和乙腈, 不溶于乙醚、苯和四氢呋喃。X 射线结构分析证实 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4(\text{AuPPh}_3)_2]^+ \text{BF}_4^-$ 具有如图 19.10 所示的结构, 两个金原子与一个碳原子构成三元环, Au—Au 间的距离(277pm)较金属中 Au—Au 间的距离(288pm)

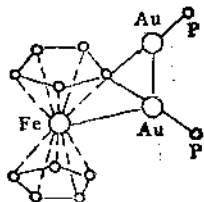


图 19.10 $[\text{Fe}(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ 的结构

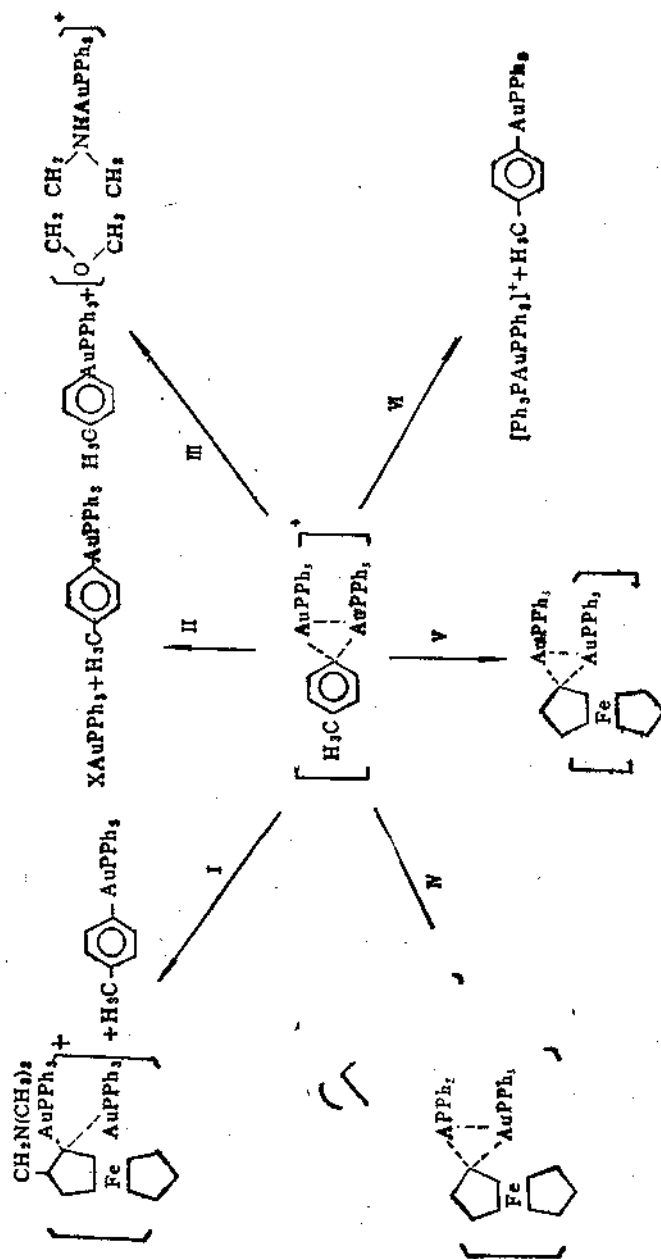
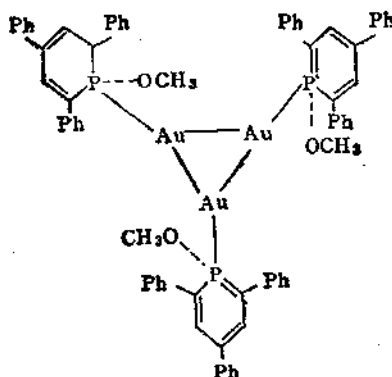


图 19.11 $[p\text{-MeC}_6\text{H}_4(\text{AuPPh}_3)_2]\text{BF}_4$ 与一些试剂的反应

I. $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5(\text{AuPPh}_3)_2$ II. $\text{X}^-(\text{X} = \text{Cl}, \text{I})$ III. $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{NH}$ IV. $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_5\text{HgC}_6\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_5$
 V. $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_5\text{AuPPh}_3$ VI. PPh_3

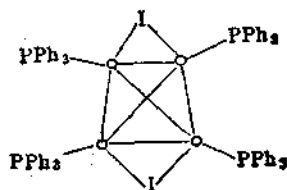
短。图 19.11 为 $[p\text{-MeC}_6\text{H}_4(\text{AuPPh}_3)_2]\text{BF}_4$ 与一些试剂的反应^[26]。

2,4,6-三苯基- λ^3 -磷苯的 AuCl 配合物同甲醇钠反应，则得到含有三个金原子的簇合物



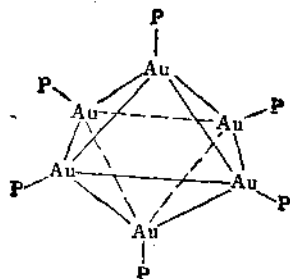
另一个有趣的化合物是金以氧鎓盐 (Oxonium Salt) 的形式存在，即 $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{CO}_2$ 或 MO_4)，它含有一个三角锥单元 $\{\text{Au}_3\text{O}\}$ ，氧位于 $\{\text{Au}_3\}$ 平面的上方^[27]。

在丙酮中使 KI 同 $[\text{Au}_3(\text{PPh}_3)_3][\text{NO}_3]$ 反应，可以得到四核金原子簇合物



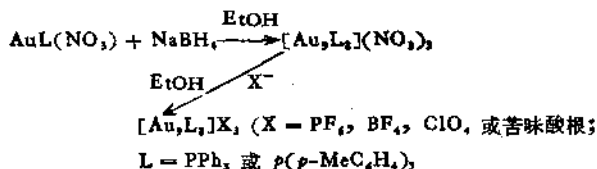
其中有两个桥联碘，且在每个金原子上有一个端磷，碘以此种方式配位比较少见^[27]。

含有六个金原子的八面体簇合物，如 $[\text{AuPR}_3]_6^{3+}[\text{BPh}_4]_3^-$ ($\text{R} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$) 是黄色结晶，X 射线分析表明，它的结构是



$\text{Au}-\text{Au} \approx 300\text{pm}$, 比金属金中的 $\text{Au}-\text{Au}$ 距离长^[16]。

让 $\text{AuL}(\text{NO}_3)$ 与 NaBH_4 反应, 可以得到通式为 $[\text{Au}_9\text{L}_6]\text{X}^3$ 的簇状配合物



$[\text{Au}_9\text{L}_6](\text{PF}_6)_3$ 的 X 射线分析初步证实了 Au_9L_6 笼的存在^[16]。

通式为 $[\text{Au}_{11}\text{L}_7\text{X}_3]$ ($\text{L} = \text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, 或 $\text{P}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$; $\text{X} = \text{I}$, SCN 或 CN) 的簇状配合物, 由 NaBPh 同 $[\text{AuLX}]$ 在乙醇中反应制备, 它们是红色结晶。 $[\text{Au}_{11}\{\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\}_7\text{I}_3]$ 的 X 射线分析表明, 一个中心金原子被 10 个金原子排列成的 20 面体包围, 其中七个与一个磷原子结合, 另三个与一个碘原子结合^[14]。

还有研究发现, 双(甲苯)钛(0) $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]$ 与 $(\text{PPh}_3)_2\text{AuCl}$ 或 $(\text{PMePh}_2)_2\text{AuCl}$ 反应时, 能产生 $\{\text{Au}_8\}$, $\{\text{Au}_{11}\}$, $\{\text{Au}_{12}\}$ 和 $\{\text{Au}_{13}\}$ 等簇状化合物。当用 $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ 代替 $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]$ 时, 则得到 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Au}_2]$, 其结构与 $[\text{Hg}_2\text{X}_2]$ 相似^[27]。

关于混合金属的金簇状化合物的研究也在增加, 如将 $\text{Li}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ 的四氢呋喃溶液加到 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_7]^{4+}$ 中, 可得到 $\{\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\}$, 它可能是第一个异核金—钴簇合物。这个簇合物由具有共棱的金四面体组成, 并且 $\text{Co}(\text{CO})_4$ 单元键合

于顶上的金原子。 $\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_3\text{V}(\text{CO})_5\}$ 也可能是第一个金—钒簇合物，它由一个钒同三个金原子呈四面体排列。另外还得到了另一类含有金—金属键的簇合物 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Au}-\text{M}(\text{CO})_n\text{L}]$ ($\text{L} = \text{cp}$ 或 CO ; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Mo}$ 或 W)。在 $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Au}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2]$ 晶体结构中存在 $\text{Co}-\text{Au}-\text{Co}$ 直线排列^[37]。

3.9 金的定性和定量分析^[53, 54]

金在地壳中的分布特点是：量少、分散和不均匀，因此在进行分析时，一般需要分离和富集。在金的分离富集中，以干法（火试金法）应用得比较普遍，但它需要一整套试金设备，并有劳动强度大、成本高、易中铅毒等缺点，所以人们对湿法分离富集金进行了大量工作。湿法一般有沉淀富集法、溶剂萃取法、活性炭吸附法和色谱法（离子交换、纸层析、柱层析和薄层析）等。

金的定性鉴定主要是用一种还原剂，如 $\text{Hg}(\text{I})$ ， H_2O_2 ，摩尔盐或 SnCl_2 等将其还原成金。另外有机还原剂也能将金化合物还原成金，如用抗坏血酸-EDTA-甲酸还原金的化合物生成蓝紫色或红紫色游离金，铂、钯不干扰金的检出^[55]。与有机试剂生成有色化合物也能用于金的鉴定，如用邻氨基苯腙酸与 $\text{Au}(\text{III})$ 反应，生成红色配合物可用于鉴定三价金， $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 有干扰，可用 KCN 消除，反应限界稀度为 $1:8 \times 10^{+56}$ 。

金的定量分析方法主要有：重量法、容量法、光度法、电化学分析法、原子吸收法、发射光谱法及中子活化法等。其中光度法是测定微量金的常用方法，它用的有机试剂主要有：罗丹明染料、三苯甲烷染料（如甲基绿、甲基紫、结晶紫和亮绿等）和安替比林染料等，它们与金生成离子缔合物，易被有机溶剂萃取，该法一般具有较好的选择性和较高的灵敏度。此外，金与有机试剂生成有色配合物的光度法亦有不少报道。在原子吸收光度法中，金的分析线有 242.8nm 和 267.6nm，火焰有空气-乙炔焰，空气-丙烷焰等，若用无火焰原子化器，可使灵敏度达到 $3 \times 10^{-1}\%$ 。但因变动系数较

大,所以目前仍以火焰原子吸收法为主。

参 考 文 献

- [1] M. C. Sneed 等著,苏文煊等译,《无机化学大纲》,第二卷,上海科学技术出版社(1963)。
- [2] 黄素封译,《化学元素的发现》,商务印书馆(1965)。
- [3] 张之高,《中国化学史稿》(古代之部),科学出版社(1964)。
- [4] 袁翰青,《中国化学史论文集》,生活·读书·新知三联书店出版(1956)。
- [5] 李时珍,《本草纲目》(九),张绍棠重订,商务印书馆(1930)。
- [6] 张正斌等,科学通报,22,164(1977)。
- [7] D. F. C. Morris *et al.*, *Talanta*, 15, 1301 (1968)。
- [8] F. R. Bruce, *Chem. and Ind.*, 63(1974)。
- [9] 刘铭周,有色金属, (3), 28(1983)。
- [10] J. C. Bailar *et al.*, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press (1973)。
- [11] 戴安邦等,《无机化学教程》,下册,高等教育出版社(1958)。
- [12] Я. М. Грышко 著,钟浩祥译,《工业污水中的有毒金属及其化合物》,科学出版社(1979)。
- [13] 徐光宪,《物质结构》,下册,人民教育出版社(1961)。
- [14] B. F. G. Johnson *et al.*, *Inorganic Chemistry of The Transition Elements*, Vol. 1, Burlington House, London (1972)。
- [15] B. F. G. Johnson *et al.*, *Inorganic Chemistry of The Transition Elements*, Vol. 2, Burlington House, London (1973)。
- [16] B. F. G. Johnson *et al.*, *Inorganic Chemistry of The Transition Elements*, Vol. 3, Burlington House, London (1974)。
- [17] E. M. Wise (ed.), *Gold (Recovery, Properties & Application)*, D. Van Nostrand Company, Inc.
- [18] R. Hoppe *et al.*, *Z. anorg. allg. Chem.*, 358, 36(1966)。
- [19] B. H. Javernier, *Z. anorg. allg. Chem.*, 343, 323(1966)。
- [20] R. F. Ziolo *et al.*, *Inorg. Chem.*, 11, 626(1972)。
- [21] B. F. G. Johnson *et al.*, *Inorganic Chemistry of The Transition Elements*, Vol. 4, Burlington House, London (1976)。
- [22] B. F. G. Johnson *et al.*, *Inorganic Chemistry of The Transition Elements*, Vol. 5, Burlington House, London (1977)。
- [23] F. W. B. Einstein *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 478(1967)。
- [24] B. Armer *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 9, 101(1970)。
- [25] H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 15, 728(1976)。
- [26] R. Uson *et al.*, *Syn. React. Inorg. Metal. Org. Chem.*, 7, 463(1977)。
- [27] G. E. Coates *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 421(1963)。
- [28] G. E. Coates *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 3220(1962)。
- [29] R. W. Baker *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2264(1972)。
- [30] B. J. Gregory *et al.*, *J. Chem. Soc. B*, 276(1969)。

- [31] D. I. Nichols, *J. Chem. Soc. A.*, 1216(1970).
- [32] L. G. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 730(1972).
- [33] P. W. R. Corfield *et al.*, *Acta Cryst.*, 23, 156(1967).
- [34] N. V. Sidgwick, *Chemical Elements and Their Compounds*, Vol. 1, Oxford (1950).
- [35] W. E. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, 45, 319(1982).
- [36] C. M. Harris, *J. Chem. Soc.*, 682(1959).
- [37] W. E. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, 67, 311(1985).
- [38] W. H. Baddley *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2, 921(1963).
- [39] B. F. G. Johnson *et al.*, *Inorg. Chem. of The Transition Elements*, Vol. 6, Burlington House, London (1978).
- [40] P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1031(1980).
- [41] G. Bandoli *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalton*, 886(1973).
- [42] K. C. Dash *et al.*, *Chem. Ber.*, 106, 1221(1973).
- [43] G. Marcorrigiano *et al.*, *J. Chromatogr.*, 65, 425(1972).
- [44] 章健民等, 科学通报, 25, 264 (1980).
- [45] M. Akbar Ali *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 122(1974).
- [46] G. J. Sutton, *Aust. J. Chem.*, 22, 2475(1969).
- [47] L. P. Lindoy *et al.*, *Aust. J. Chem.*, 19, 1391(1966).
- [48] P. S. K. Chia *et al.*, *Aust. J. Chem.*, 21, 339(1968).
- [49] A. C. Fabretti *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1067(1974).
- [50] A. Sacco *et al.*, *Gazz. Chim. Ital.*, 86, 195(1956), *CA*, 50: 16513a.
- [51] L. G. Vaughan *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 6151(1969).
- [52] F. Bonati *et al.*, *Gazz. Chim. Ital.*, 103, 373(1973), *CA*, 79: 92346z.
- [53] A. И. Бусев и Ар., *Аналитическая Химия Золота*, Москва (1973).
- [54] 朱叠权, 贵金属, 57 (1979).
- [55] 赵丹若, «稀有元素定性分析», 人民教育出版社 (1964).
- [56] 陈天池等, 化学学报, 23, 475 (1957).
- [57] R. C. Weast (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66th, ed., CRC Press (1985).

20. 锌 分 族

20.1 绪 论

周期表中的锌分族(IIIB 族)是由锌、镉和汞组成的。它们的原子及离子的一系列重要性质归纳于表 20.1 中。锌、镉和汞原子的电子构型是 $(n-1)d^{10}ns^2$, 所以有时也被称为 ds 类元素^[1]。它们原子的最外层都有两个电子, 并且很容易失去这两个电子(不能更多)而成为+2 离子。这些元素的第一、二电离势较 IIA 族元素高, 这是由于 d 和 f 轨道的电子对原子核的屏蔽作用相对地比 IIA 族弱的缘故。

由表 20.1 可知, 汞的 $s-p$ 能级相差较大, 所以激发成 $(5d^{10}6s^16p^1)$ 比较困难, 这无疑与汞的相对惰性有关。另一方面, Hg^{2+} 的 $d-s$ 能级相差较小, 可能发生 $d-s$ 杂化, 结果易形成变形的配位化合物。所以 Hg^{2+} 的八面体配合物会发生畸变(拉长), 而锌和镉的配合物通常具有正常的四配位结构。

随着离子半径和离子电荷的增加, 从锌到汞极化率相应地增加, 不过离子半径的增加与共价及金属半径的递增相比, 前者要大得多。虽然 Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 离子的大小, 与 Mg^{2+} , Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 相比差得不多, 但由于锌分族有较大的极化率, 加上较高的极化能, 使得它们的化合物一般地更倾向于具有共价特征。特别是汞, 它的卤化物和氧化物都是典型的共价化合物, 而锌和镉的化合物则相对地具有离子键特征。

锌分族元素的熔点低, 并且容易挥发, 尤其是汞。在金属汞中金属—金属间的作用很弱, 这与 $Hg(I)$ 衍生物的情况不同, 亚汞化合物或者含有 $(Hg-Hg)^{2+}$ 或者成链状基团 $X-Hg-Hg-X$, 两者都具有中等强度的 $Hg-Hg$ 键。已知镉和锌也能形成类似的键, 但只有在相当特殊的条件下才能存在。

锌和镉的晶体结构属于六方晶系, 但 c 轴有些延伸。这种偏

表 20.1 锌分族元素的原子及离子的重要性质

	Zn	Cd	Hg
电子结构	$\{Ar\}3d^{10}4s^2$	$\{Kr\}4d^{10}5s^2$	$\{Xe\}4f^{14}5d^{10}6s^2$
电离势 (eV) I	9.39	8.99	10.43
II	17.96	16.90	18.75
III	39.7	44.5	34.2
IV	62	55	46
V	86	73	61
VI	114	94	77
金属半径 (pm)	138	154	157
共价半径 (pm)	131	148	149
离子半径 M^{2+} (pm)			
(Pauling)	74	97	110
(Goldschmidt)	83	103	112
熔点(°C)	419.5	320.9	-38.9
沸点(°C)	908	765	356.6
电负性 Pauling	1.65	1.69	2.00
Allred-Rochow	1.66	1.46	1.44
Mulliken	1.49	1.4	1.9
跃迁能 (eV)			
$M, ns^2 \rightarrow ns^1p^1$	4.0	3.74	4.67
$M^{2+}, nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)s^1$	9.7	10.0	5.3
$M^{2+}, nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)p^1$	17.1	17.3	14.7
极化率 $M^{2+}(10^{-24}cm^3)$	0.50	1.15	2.45
氧化态	(1) 2	(1) 2	1, 2
配位数 $M(II)$	2, 3, 4, 5, 6	2, 3, 4, 5, 6	2, 3, 4, 5, 6, 8
水合能 $M^{2+}(kJ \cdot mol^{-1})$	-2059	-1828	-1845
水解常数 25°C,			
$M^{2+} + H_2O \rightarrow MOH^+$	$10^{-9.8}$	$10^{-10.2}$	$10^{-3.7}(Hg_2^{2+})$
$+ H^+$			$10^{-3}(Hg_2^{2+})$

离现象，对锌和镉的机械性质和加工性能等力学性质产生了显著的影响。

锌、镉和汞金属本身都是电和热的导体，都是抗磁性的。

锌分族元素主要表现为+2价，它们也能形成+1氧化态。事实上，锌和镉的一价化合物较少见报道，然而亚汞离子的存在则

是众所周知的,它以两个 Hg^+ 相连的二聚状态存在。

在锌分族元素的化合物中,它们和周期表中 VI 族元素所形成的二元化合物 ($\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) ($\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 或三元化合物 (如 CdHgTe 等) 是很重要的。由于这些化合物特定的晶体结构使之具有一系列半导体和光电性质,因此是一类用途广泛的新型电子材料。表 20.2 列出了这些晶体中最近邻原子的间距^[a]。

表 20.2 锌分族元素的硫、硒、碲化合物晶体中最近邻原子的间距 (pm)

	O*	S	Se	Te
Zn	(194)	236	245	264
Cd	(235)	252	262	279
Hg		253	263	284

a. 括号内数字是非闪锌矿型,其它均为闪锌矿型。

在锌分族的卤化物中,所有二氟化物都具有与离子化合物相近的结构,但其离子化特性依 $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 和 $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$ 的顺序递减,因此 HgX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) 基本不解离并难溶于水。氧化物的共价特性按 $\text{Cd} < \text{Zn} < \text{Hg}$ 的顺序增加,所以 $\text{Cd}(\text{OH})$ 的碱性比两性的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 强。硫化物是典型的共价化合物,它们的溶解度从锌至汞依次降低。

碳酸盐的热稳定性依 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Hg}$ 的次序降低。当分解压达到 1atm 时的分解温度分别为: CdCO_3 , 357℃; ZnCO_3 , 300℃; HgCO_3 尚未制备出来。

在水溶液中卤化物的离解度顺序为 $\text{ZnX}_2 > \text{CdX}_2 > \text{HgX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 水合速率均快,但随 $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$ 的次序略有差别。在盐类溶液中,例如硝酸盐和高氯酸盐,所有锌分族 M^{2+} 离子都容易水解,并按 $\text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 的顺序依次减弱。相应盐类的溶解热,则按 $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ 的次序而减少(即 $\text{MX}_2(\text{c}) \rightarrow \text{MX}_2(\text{aq} \cdot 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$)。

表 20.3 列出了锌分族元素在不同的水溶液体系中,所形成的

表 20.3 锌分族元素的配合物在不同水溶液体系中的热力学数据

体 系											
$M^{2+}-F^{-}$	K_1^*	K_2	ΔH_1		ΔS_1						
			$(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$						
	Zn	0.73	—	6.3	33.5						
	Cd	0.46	0.07	—	—						
	Hg	1.03	—	3.6	33.5						
$M^{2+}-Cl^{-}$	K_1	K_2	K_3	K_4	ΔH_{β_1}	ΔS_{β_1}					
	Zn	0.72	-0.23	-0.68	0.37	29	—				
	Cd	1.32	0.90	0.09	-0.45	22	109				
	Hg	6.74	6.48	0.85	1.00	-62.3	81.6				
$M^{2+}-Br^{-}$	K_1	K_2	K_3	K_4							
	Zn	0.22	-0.32	-0.64	-0.26						
	Cd	1.97	1.25	0.24	0.15						
	Hg	9.05	8.28	2.41	1.26						
$M^{2+}-I^{-}$	K_1	K_2	K_3	K_4	ΔH_{β_1}	ΔS_{β_1}					
	Zn	-2.9	—	—	—	—					
	Cd	2.08	0.87	2.09	1.59	-31	-8.8				
	Hg	12.87	10.95	3.67	2.37	-168	-57.3				
$M^{2+}-SCN^{-}$	K_1	β_1	ΔH_{β_1}	ΔS_{β_1}							
	Zn	1.46	2.01	-24	—						
	Cd	1.90	2.5	-21	—						
	Hg	—	21.9	-146	-84						
$M^{2+}-NH_3$	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3		
	Zn	2.37	2.44	2.50	2.15	—	—	-11	-13	-16	
	Cd	2.65	2.10	1.44	0.93	-0.32	-1.66	-15	-15	-15	
	Hg	8.8	8.7	1.00	0.78	—	—	$\leftarrow -103 \rightarrow$		-14	
		ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_4	ΔS_5	ΔS_6	
	Zn	-22	—	—	8.8	4	-6.3	-31	—	—	
	Cd	-15	-15	-15	2	-8.8	-21	-31	-54.4	-81.2	
	Hg	-15	—	—	$\leftarrow -9.6 \rightarrow$		-27	-34	—	—	
	$M^{2+}-EDTA^*$ (20°C)	K_1	ΔH_1	ΔS_1							
		Zn	16.7	-21	247						
Cd		16.6	-38	184							
Hg		21.8	-79.1	151							

体 系	
$M^{2+}-CN^{-}$	$\beta_1 \quad \Delta H_{\beta_1} \quad \Delta S_{\beta_1}$
Zn	16.7 -103 -29
Cd	18.3 — —
Hg	41.5 -249 -42

a. 表中数据为 $\log_{10} K_1$ 或 β_1 .

配合物的平衡常数、逐级稳定常数以及相应的热焓和熵值。

锌-镉-汞的电极电势和铜-银-金的相似，它们的标准电极电势列于表 20.4。

表 20.4 锌、镉、汞的电极电势

元 素	电势 (V)
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn$	-0.763
$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd$	-0.403
$Hg_2^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Hg$	+0.789
$Hg^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Hg$	+0.854

参 考 文 献

- [1] 沈斐凤, 陈慧兰, 余宝源, 《现代无机化学》, 上海科学技术出版社(1985).
- [2] T. S. Moss, Optical Properties of Semiconductors, Butterworths Scientific Pub., Chapter 15(1959).
- [3] J. C. Bailar, Jr. (ed.), Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. III, Pergamon, 187-191 (1973).

20.2 锌

2.1 发现史

锌最早是以铜锌合金(黄铜)被人类应用的,这一应用要比人类取得金属锌早数千年。一般认为这是由于碳和锌矿共热时,锌成为蒸气状态随烟气散失,不易为古代人类所察觉,只有当人类掌握了蒸馏技术以后,金属锌才被制得。

据国内外学者的考证,我国是世界上最早制得锌和使用锌的国家。在我国古代史籍中锌被称为倭铅、白铅,含锌的碳酸锌矿石称作炉甘石,黄铜称为镴石、黄银,不过我国究竟始于何时制得锌、使用锌,其论述尚不一致。

早在本世纪 20 年代,由于对古钱币化学组分的分析,学术界对我国用锌的历史进行过热烈的讨论。王琰认为:由汉末起至隋唐,锌由铅进入铜合金,迄唐始以炉甘石(菱锌矿)炼黄铜,明代(公元 1368—1644 年)中期以后才知道生产金属锌。章鸿钊根据《汉书·景帝纪》的记载,认为我国用锌的历史可追溯到西汉(公元前 206—220 年)或更早。袁翰青提出我国黄铜约始于南北朝(公元 420—589 年)期间。基于对中国史料:梁(公元 503—551 年)《荆楚岁时记》和《汉书·食货志》内容的考证,以及对三枚汉镜及六枚王莽钱币的化学成分分析(见表 20.5),傅传仁作出如下结论:锌在西汉以前可能以共生矿的形式进入铜合金,由汉到宋逐渐掌握了以炉甘石为添加物生产黄铜的工艺,至迟明代便掌握了生产金属锌的方法^[1]。对明朝流通的一种钱币的分析结果表明,此种锌铸的钱币含 99% 的锌和 1% 的铜。由此可知,中国在当时已很好地了解锌的性质,相当熟练地掌握了锌的冶炼技术,并达到了一定的生产规模。明代末年宋应星著《天工开物》一书,描述了炼锌的

表 20.5 汉镜及莽钱的成分分析

%	汉镜	汉镜 (日本出土)	货币	太泉五十	货泉	小泉直一	壮泉四十	大布黄千
Cu	62.15	67.22	83.41	86.72	77.53	89.27	90.83	89.55
Fe	26.47	25.44	6.86	3.41	4.55	6.39	0.02	4.71
Pb	5.29	0.61	6.54	4.33	11.99	0.37	0.48	0.62
Zn	5.00	6.73	0.84	4.11	3.03	2.15	6.96	1.48
Fe			0.47	0.13	1.46	1.50	0.55	3.56
总计			98.12	98.70	98.56	99.68	98.84	99.92
备注	汉镜成分引自近重真澄《东洋炼金术》第 87 页							

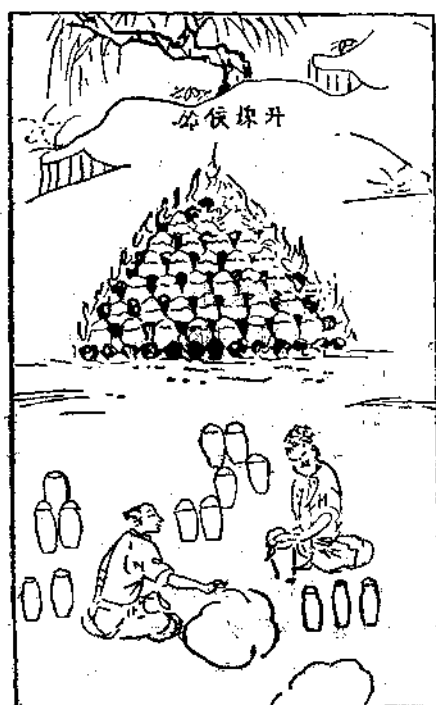


图 20.1 中国古代炼锌法示意图(升侯炼铅)

原料产地、配比、熔炼方法及金属收率，其方法的示意图如图 20.1^[2]。

考古的证据表明，印度早在 14 世纪，或更早一些，在 Zawar 建立了锌的采矿和冶炼生产场所，至今那里还保存着大量炼锌用灰土蒸馏罐的碎片。这种蒸馏罐高 26cm、直径 15cm，外形很象一支雪茄烟。其操作方法大致是，先用当地的泥土用手工按模具做成蒸馏罐体，然后装含锌矿物和焦煤，再用一个带管封帽将罐密封，该管的直径为 1.8cm，用来将锌蒸气导出罐外，冷凝收集金属锌。尽管此法可以生产锌，但效率一定很低，金属损失很大，劳动量和燃料消耗都必然很高，然而此法毕竟奠定了后来被称为热还原法生产锌的基础。

在西方，大约早在公元前 200 年，首先在塞浦路斯，以后在罗马也已经生产黄铜，不过其方法是铜和锌的氧化矿物与炭一起放在坩埚中加热，此时氧化物被还原，生成的锌立即被铜所捕集，而成为铜合金。在 17 和 18 世纪，欧洲使用的锌主要从中国和印度进口，考古学家在一艘于 1745 年从印度驶往瑞典的途中沉没于 Gothenburg 港湾附近的商船中，找到了大量含锌 99% 的金属块，可以证明这一点。

Morgen 以印度和中国所采用的锌蒸馏罐中锌蒸气流动的方向(前者为向下，后者为向上)和坩埚形状的不同为依据，推测中国和印度的炼锌技术可能是各自独立发展的^[3]。

欧洲第一座炼锌厂是在 1746 年建立于英国 Bristol 附近的 Warmley。该厂采用锌蒸气向下流动的蒸馏罐，年产量曾超过 200 吨。

随着欧洲工业化发展，1798 年在 Silesia 建成了第一座水平蒸馏罐炼锌厂。1808 年比利时 Dony 改进了此法，使出、装料更容易，这种方法一度被采用来作为世界大部分锌的生产方法，直到十九世纪三十年代才逐渐被其它更先进的方法所淘汰。1916 年开始研究锌的电解生产法，经过几十年的发展，到八十年代全世界新建的炼锌厂大部分采用此法。1929 年美国 New Jersey 锌公

司将水平的、批料间断作业的横罐蒸馏炼锌法，改进为垂直的、连续进出料的竖罐蒸馏炼锌法，并建厂，推动了锌工业的发展。1959年英国帝国熔炼公司（Imperial Smelting Company）研究成功了一种密闭鼓风炉法（ISP 法），实现了在一个炉子中，同时处理锌和铅的硫化精矿，同时生产金属锌和铅。此法投产后，受到世界各国重视，曾纷纷相继采用此法建厂。

到1975年全世界锌的总产量已达到 $5.5 \times 10^6 \text{t}$ ，这些锌主要用五种方法生产，各种方法所占的比例如表 20.6 所示。

表 20.6 全世界锌生产方法的变迁

方 法 名 称	年产量所占的比例(%)	
	1968	1975
横罐蒸馏法	22	4
竖罐蒸馏法	12	9
电解法	48	7
电热法	8	68
密闭鼓风炉法	10	12

2.2 存在与分布

在自然界元素的丰度顺序中，锌排在第 25 位。锌在地壳中的平均含量，不同的地球化学家所推测的值不同，波动于 0.004—0.02% 之间(参见表 20.7)^[4]。

锌在地表各种岩石中的含量(%)如下：超基性岩（纯橄辉岩

表 20.7 锌在地壳中的估计含量%(重量)

克拉克和华盛顿 (1924)	费尔曼 (1933—1939)	维诺格拉多夫 (1962)	泰勒 (1964)
0.004	0.02	0.0083	0.007

等) 3×10^{-3} , 基性岩(玄武岩、辉长岩等) 1.3×10^{-2} , 中性岩(闪长岩、安山岩等) 7.2×10^{-3} , 酸性岩(花岗岩、花岗闪长岩等) 6×10^{-3} , 沉积岩(粘土岩和页岩) 8×10^{-3} . 锌在海水中的含量变动于 0.014 至 0.0005% 之间, 在深海沉积物中为 0.0035—0.0165%. 植物和动物体中, 锌的含量变动于百万分之一到十万分之一之间. 一个成年人体内平均含有 2g 锌, 有 1/3 到 1/4 在皮肤和骨骼里, 有 1/2 在血液里. 有些生物能富集锌, 从太平洋捕集到的一种牡蛎含锌平均 0.04%. Fleming 估计在陆地上一公里厚的外表层中总含 5.2×10^7 百万吨锌^[4].

根据地壳中金属来源的基本理论, 认为锌矿床形成的过程是这样的: 最初大量熔融的岩浆侵入地壳上升, 随着它们的冷却, 其中熔点较高的矿物组分先凝固, 而那些含有许多重金属的低熔点矿物组分, 则逐渐富集于仍以液相状态存在的熔体中, 这种熔体称为“水热溶液”. 它们能够同结晶出来的岩浆分离, 继续沿着自身开拓的通道, 穿过岩石层区到达低压区, 在那里如果地质条件和物理化学条件合适, 就构成了富锌的矿床. 这就是所谓“后成”说, 现在认为如此形成的矿床都较小, 而且不是现在正开采着的. 当今开采的大部分矿床是海洋沉积过程的结果, 此时锌进入海洋, 并溶解于海水中, 并以富锌海盐的状态, 沉积在海底中, 然后被其它沉积物所包裹, 它也可能以硫化物形式同样地被其它沉淀物所包裹, 在进一步的变迁过程中, 富锌海盐中的盐逐渐溶掉, 而锌的硫化物就更进一步富集起来, 有时锌的硫化物也可能聚集在海底火山堆中.

目前已查明, 锌常以硫化物、碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐以及其它化合物形式存在于矿床中. 表 20.8 列出了锌的矿物、名称、理论组分和性质. 除表中所列矿物外, 我国已勘察到一种辉锌锑矿, 其储量相当可观.

在表 20.8 所列的锌矿物中, 具有重要工业意义的是闪锌矿和铁闪锌矿, 不过早期锌的生产是以菱锌矿作原料的. 随着工业的迅速发展, 硅酸锌矿等的开采也已引起人们的重视. 闪锌矿的颜

表 20.8 锌的矿物名称与性质

矿物名称	组 分	密 度	摩氏硬度
菱锌矿 (calamine)	(a) ZnCO_3 (欧洲)	4.42—4.44	4—4.5
	(b) $\text{ZnCO}_3 + \text{Zn}_2\text{SiO}_4$ (美)	—	—
锌铁尖晶石 (franklinite)	$(\text{Fe}^{II}, \text{Mn}^{II}, \text{Zn})\text{O}$, $(\text{Fe}^{III}, \text{Mn}^{III})_2\text{O}_3$	5.1—5.3	5.5—6.5
锌矾矿 (goslarite)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.978	2—2.5
异极矿 (hemimorphite)	$\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.45	5
磷锌矿 (hopeite)	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.0—3.1	3—3.5
水锌矿 (hydrosincite)	$3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$	—	—
铁闪锌矿 (marmitite)	ZnS (立方) + >20% FeS	—	—
菱锌矿 (smithsonite)	ZnCO_3 (美)	4.42—4.44	4—4.5
闪锌矿 (sphalerite)	ZnS (立方)(美)	3.9—4.1	3.5—4
硅锰锌矿 (troostite)	$(\text{Zn}, \text{Mn}^{II})_2\text{SiO}_4$	—	—
硫氧锌矿 (voltage)	氧化锌(不定)	—	—
硅酸锌矿 (willemite)	Zn_2SiO_4	3.9—4.1	5.5
纤锌矿 (wurtzite)	ZnS (六方)	4.0	3.5—4
闪锌矿 (zincblende) ^a	Zn (立方)(欧洲)	3.9—4.1	3.5—4
红锌矿 (zincite)	ZnO	5.65	4
碳酸锌矿 (zincspar) ^a	ZnCO_3	4.42—4.44	4—4.5

a. 表示有工业价值。

色,随着其中铁含量的增加,由棕色变成黑色。

硫化锌晶格中的锌可以被铁取代 26% 以上而不形成新相,如矿石含铁 > 20% 通常就叫做铁闪锌矿。

和锌矿物伴生的其它矿物有方铅矿(PbS)、黄铜矿($\text{CuS} \cdot \text{FeS}$)或黄铁矿(FeS_2)。虽然金在锌矿物中存在较少,但银却是始终伴生的,银在锌矿物中的含量波动于百万分之几到万分之几,有时可高达千分之几。几乎所有的锌矿物都含有镉,实际上全世界工业用镉主要是从锌生产中回收而得。其它伴生的有价值的

金属组分,随矿床地点而不同,计有银、镓、锗、铈、钴和铋,另外还有砷。除此以外,在锌矿物中还经常存在下述脉石,如石灰石(CaCO_3)、白云石 $[(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3]$ 、硅石(SiO_2);有时还有萤石(CaF_2)、重晶石(BaSO_4)、菱锰矿(MnCO_3)或硅锰矿($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$)。

锌的矿床分布于世界各地,大型矿床有位于澳大利亚的 Broken Hill 和 Mount Isa,德国的 Brunswick,加拿大的 Buchan 河流域,美国的 Mississippi, Kansas 和 Oklahoma 等地区。前苏联的中亚地区也有十分丰富的锌矿床,我国业已查明,锌的储量居世界前列。

2.3 同 位 素^[6]

锌有五种稳定同位素和八种不稳定同位素,它们的半衰期、辐

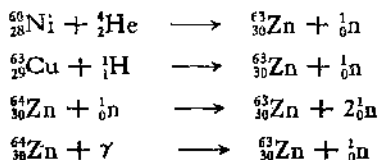
表 20.9 锌的同位素

同位素	质 量	半衰期	蜕变方式	天然丰度(%)
^{60}Zn	59.941830	2.4min	β^+ , EC	48.6
^{61}Zn	60.939514	89.1s	β^+	
^{62}Zn	61.934332	9.26h	β^+ , EC	
^{63}Zn	62.933214	38.1min	β^+ , EC	
^{64}Zn	63.929145	稳定	—	
^{66}Zn	64.929243	243.8d	β^+ , EC	27.9
^{67}Zn	65.926034	稳定	—	
^{68}Zn	66.927129	稳定	—	
^{69}Zn	67.924846	稳定	—	
^{70}Zn	68.926552	57min	β^-	18.8
^{72}Zn	69.925325	稳定	—	
^{74}Zn	70.927727	2.4min	β^-	
^{76}Zn	71.926856	46.5h	β^-	0.6

射方式等性质示于表 20.9。

值得重视的是,稳定同位素 ^{67}Zn 的原子核具有下述性质: 核自旋 $I = 5/2$, 核磁矩 $\mu = 0.8735\text{n.m.}$, 四极矩 $= 0.18\text{cm}^2$ 。

生产不稳定同位素 ^{63}Zn 的典型例子如下:



2.4 冶 炼

从锌矿石提取金属锌必须经过三个步骤: 矿石处理、焙烧和提炼过程。现分述如下。

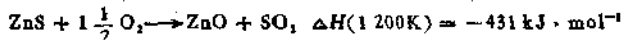
1. 矿石处理

首先经过粉碎, 然后可利用不同矿物颗粒表面对水具有的不同润湿程度, 来进行不同矿物的分离。这种方法称做浮选。除浮选法外, 也可利用矿物的密度、磁性、电学性质等差别进行不同矿物的选别。不过, 全世界 95% 的锌矿石的选矿作业是用浮选法。经选矿得锌精矿一般含 $\text{Zn} 30-55\%$, 可作为生产锌的原料。

2. 焙烧

一般硫化锌与碳的反应必须在温度超过 1300°C 时才能连续进行, 因此在工业上提取锌的过程中, 必须进行硫化锌的氧化焙烧, 使它转变成具有良好反应活性的氧化物。

焙烧过程的基本反应是



焙烧方法有两种: 一种是烧结焙烧, 为蒸馏炉或鼓风炉提供原料; 另一种是沸腾焙烧, 为电解法提供原料。

(1) 烧结焙烧

蒸馏炉或鼓风炉炼锌法不仅要求炉料具有预定的化学组分,

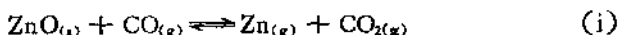
还要求炉料有合适的物理性质,如粒度、孔隙度和高温下的机械强度等,所以精矿需经烧结焙烧。烧结焙烧的方法有多种,目前世界上大部分采用直线链式烧结机(或称 DL 烧结机)。

(2) 沸腾焙烧

由于电解法是用硫酸溶液溶浸焙烧产物,所以原料的细度十分重要。目前全世界都用沸腾焙烧法来完成此焙烧作用。现行锌沸腾焙烧炉的料床温度为 $900\sim 950^{\circ}\text{C}$,气流速度为 $30\sim 45\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$,排出 SO_2 浓度最高可达 10%,澳大利亚 Tasmania 一台 123m^2 炉床面积的沸腾炉,可日处理锌精矿 900t。

3. 热还原法

金属锌最早的生产方法是热还原法,即在适当的高温下用碳还原氧化锌。实际上,氧化锌的还原过程受两个相继发生的、并且能迅速进行可逆平衡的反应所控制



当反应 (i) 增加时,反应 (ii) 可减少二氧化碳的量。Coughlin 给出了这两个反应的自由能 $\Delta G^{\circ}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$:

$$\text{反应 (i)} \quad \Delta G^{\circ} = 178\,410 - 109.2T$$

$$\text{反应 (ii)} \quad \Delta G^{\circ} = 170\,456 - 173.3T$$

计算指出,当锌和 CO 的气相分压都等于 50kPa 时,反应 (i) 和 (ii) 的 CO_2 压力正处于平衡状态。将此两个反应的 CO 分压值对温度作图,得到图 20.2。由图可知,当温度低于 900°C 时,氧化锌的连续还原反应不能发生。

近代的竖罐蒸馏炼锌炉炉体用碳化硅砖砌成,炉埚的外侧面用燃烧天然气或发生炉煤气加热到 $1\,300\sim 1\,350^{\circ}\text{C}$ 。由锌焙烧块和煤粉制成的炉料,自炉顶经过密封料钟进入炉体内,还原反应所生成的金属锌蒸气,经导管通入锌冷凝器,冷凝器中设置一台高速旋转的搅拌器,使液态锌飞溅成“锌雨”,将气态锌迅速捕集下来。反应产生的富 CO 气体,可送往燃烧室作加热炉体之用。

4. 密闭鼓风炉法

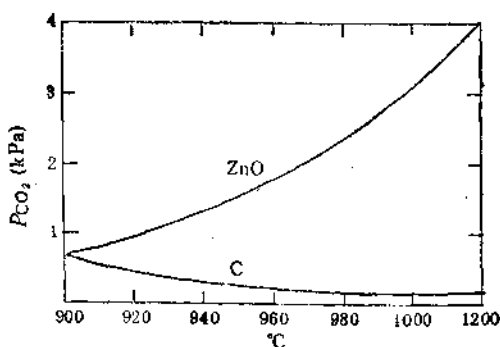
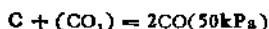


图 20.2 $\text{ZnO} + \text{CO}(50\text{kPa}) = \text{Zn}(50\text{kPa}) + \text{CO}_2(100\text{kPa})$



反应中 CO_2 的平衡分压 (kPa)

密闭鼓风炉内的反应在本质上仍然是氧化锌被碳热还原的过程，与蒸馏炉不同的是同时伴随着氧化铅的还原，并且存在着金属锌蒸气和锌化合物，与铅金属蒸气和化合物之间的交互反应。它与蒸馏炉不同之处还有：除了炉料由炉顶加入外，还从炉下部通过风嘴送入预热空气。炉料和热空气在炉内完成一系列气-固反应。图 20.3 表示沿着鼓风炉高度运动着的气、固相组的温度分布及反应过程。其次，离开炉顶的金属锌蒸气，被 500—550℃ 的“铅雨”所捕集，成为含 Zn2.6—2.7% 的液态铅锌合金。当冷却此合金到

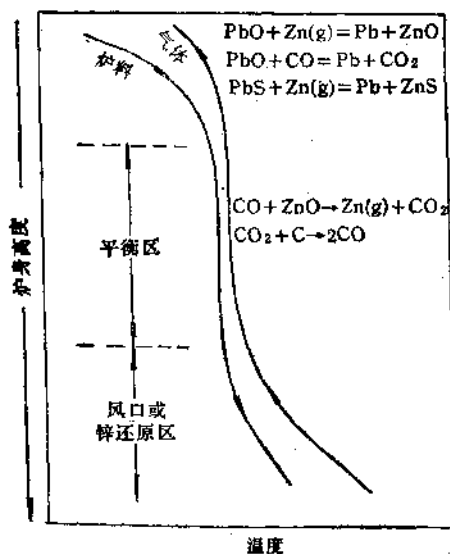


图 20.3 密闭鼓风炉内物料的温度分布及反应情况

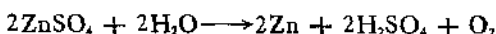
当冷却此合金到

450℃时, 锌析出并上浮于熔融铅的上面, 从而被分离出来。而从鼓风炉下部排出的则是熔融的粗铅和炉渣。其典型渣成分为: (%) FeO 30—42, SiO₂ 16—21, CaO 14—22, Al₂O₃ 5—10, S 1—3, ZnO 5—10 和 PbO 0.6—1。

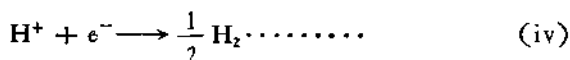
5. 电解法

锌的电解在硫酸锌溶液中进行, 在电解槽中, 以铝板作阴极, 溶液中的锌离子从阴极上获得电子, 成为金属锌而沉积在铝板上, 然后周期地被剥离下来成为产品; 以铅作阳极, 在阳极放出氧而硫酸再生, 此硫酸返回浸出工序作溶解锌焙烧料之用。

电解槽的总反应可写成



但是在阴极处氢也会同锌一起析出。因此在讨论过程的效率时, 可以假定下述两个反应



在阴极表面同时发生。电 化 学 过 程 的 速 率 可 用 电 流 密 度 i 来 表 示。应用 Tafel 关系式

$$i^{\text{Zn}} = i_0^{\text{Zn}} \exp(-\alpha^{\text{Zn}} \eta^{\text{Zn}} F / RT)$$

$$i^{\text{H}} = i_0^{\text{H}} \exp(-\alpha^{\text{H}} \eta^{\text{H}} F / RT)$$

总电流密度 $I = i^{\text{Zn}} + i^{\text{H}}$, 因此对于析出锌的电流效率为

$$\text{CE} = \frac{100i^{\text{Zn}}}{I} = \frac{100(I - i^{\text{H}})}{I}$$

$$\text{CE} = \frac{100\{I - i_0^{\text{H}} \exp(-\alpha^{\text{H}} \times \text{常数})\}}{I}$$

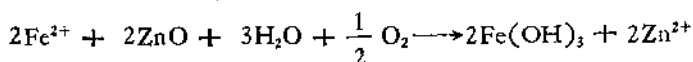
由于 α^{H} 大致是个常数, 所以 i_0^{H} 的大小就决定过程的效率。实践表明, 在工业条件下, 锌电流效率很少高于 92% 的。电解液中微量杂质的存在经常会造成锌电流效率的急剧下降。关于 Mg, Na, K, Ca, Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Pb, Co, Ni, Sb, As, Ge, Cl 和 F 离子在电解液存在时所产生的影响已有大量的报道,

并且还在继续研究中。

电解法的工业实践包括如下步骤:

(1) 溶浸: 它的目的是使焙烧料中的氧化锌溶解, 所用溶浸剂为从电解工序再生返回的酸性硫酸锌溶液, 一般含 H_2SO_4 100—150g/L, 浸出进行到 pH 为 1.7—1.9。

(2) 除铁: 溶浸液中的铁主要以 Fe^{2+} 状态存在, 而三价铁离子可于 pH3.5 时开始沉淀, 并至 pH5 时沉淀完全。因此为除铁必须将铁氧化, 并加氧化锌中和, 其反应式为



氢氧化铁沉淀后, 残留于溶液中的铁可少于 $0.01\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 并且一并除去大部分的砷、锑和锗。但由于氢氧化铁除铁法过滤性能差, 易吸附带走锌, 目前正在被黄钠铁矾法 ($\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_4$)、针铁矿法 (FeOOH) 或赤铁矿法 (Fe_2O_3) 所取代^[7]。

(3) 净液: 为了获得纯净的硫酸锌溶液, 用锌粉在低于 90°C 和 pH 4 左右置换除钴, 如溶液中存在的砷和铜量不足, 则应补加硫酸铜和氧化砷, 此时 Cu, Ni, As 和 Sb 同 Co 一起沉淀。分离后, 再进行第二次锌粉置换, 这时保持温度 $70-80^\circ\text{C}$, pH 为 3, 目的是除镉、铈和锗。经两段净液后的溶液典型组成如表 20.10。

(4) 电解: 较新工厂的电解槽用钢作框架, 内衬聚氯乙烯板, 一般为长方形, 电解液由一端进、另一端出进行循环, 以补充所析出的锌和除去多余的热量。每个电解槽一般由 20—25 片阳极和阴极板组成。电解液最佳的温度为 $35-38^\circ\text{C}$, 电流密度波动于 $400-650\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 之间, 槽电压 3.3—3.5V, 电流效率为 88—92%, 电能消耗 $3300\text{kWh} \cdot \text{T}^{-1}$ 锌。

用电解法生产的金属锌, 纯度可达 99.99%, 这是锌铝合金加工所必须的纯度。为了制取更高纯度的锌, 可以采用真空蒸馏、再次电解和区域提纯等新工艺^[8]。

表 20.10 中和和锌粉净化后液的典型组分

	中和后液	净化后液
pH	4.5—5.2	4.5—5.5
Zn	110—180g/l	110—180g/l
Mn	2.5—20g/l	2.5—20g/l
Cd	10—500mg/l	0.1—0.5mg/l
Cu	10—600mg/l	0.02—0.5mg/l
Fe	1—10mg/l	1—10mg/l
Co	2—20mg/l	0.4—1.0mg/l
Ni	1—10mg/l	0.05—0.1mg/l
As	0.1—0.5mg/l	0.1—0.2mg/l
Sb	2—100mg/l	0.04—0.2mg/l
Ge	10—100mg/l	0.10—1.0mg/l

2.5 用 途

锌的用途可以分为四大类：即金属锌本身、镀层、合金和化合物。现分述如下。

2.5.1 金属的用途

金属锌因熔点较低(419.5℃)，机械强度不高，室温下呈现脆性，所以不适宜作工程上承受强度的材料。不过它显示出一些特有的耐蚀性和电化学性质。

锌以轧制的锌片或锌带的形式被使用，占其总消耗量的比例，在美、英、德、日四国中变动于 2.7% 至 14.1% 之间。锌片主要用作干电池的外壳，锌-空气电池和银-锌电池的电极。由于锌耐大气的腐蚀，所以经常被作成建筑物屋面板及其附件。锌经常被当作牺牲阳极，来保护与它相联结的钢铁部件或物体避免受蚀，特别用于船舶防止海水对船体的腐蚀，也用于保护地下管线如输油、输气管道或铠装电缆线等，防止潮湿土壤对它们的腐蚀。金属锌粉是冶金和化工反应过程中很重要的还原剂，也是一种防锈漆的组分。

2.5.2 锌镀层

锌总消耗量的 30 % 左右被用作保护钢铁的镀层。目前广泛采用的镀锌方法有：热镀法、电镀法、喷镀法、扩散法和油漆法。锌起防蚀作用的原理有两条，一是锌金属本身耐蚀，测定表明，在大部分的气候条件下，锌的腐蚀率仅是钢铁的 3—10 %；二是锌比铁的电极电势更负，因此当两种金属同时接触到电解液时，锌首先溶解，从而使铁不受腐蚀。在有些情况下，锌的腐蚀产物可能沉积于钢铁的缺陷中，起了进一步的防护作用。因此锌镀层优于铜、锡、塑料或油漆对钢铁的保护作用。

2.5.3 合金

锌铝系合金是当前广泛应用的所谓超塑性合金，如一种 78 % Zn 和 22 % Al 的合金，其商业名称叫 Prestal，可以被压制成形状复杂的汽车车厢、冷冻机壳板等；另一种在美国称为 ZAMAK，而英国称为 MAZAK 的合金含有 72—82 % Zn, 2 % Cu, 0.2 % Mg, 其余为铝。上述两种材料，在 220—270 °C 时能实现高塑性和低变形阻抗， $\delta > 1000\%$ ；然而当常温时，它又立即恢复其优良的机械性能，表现出象钢一样高的强度。因此利用这种材料，用压铸法可以大量廉价地生产各种形状复杂、尺寸精细的零部件，供仪器仪表、家用电器、计算机生产以及交通电讯工业使用。目前这方面的用量已占锌总消耗量的 20—25 %。

黄铜(铜锌系合金)是最古老和最重要的合金材料之一。只要改变其中铜锌的含量就可以获得各种不同性能的黄铜。例如 α -黄铜含 Zn 28—37 % 可以冷加工，含锌 40—45 % 则两相(α 和 β 黄铜)同时存在，既可热轧、铸造，也可拉拔。黄铜是良好的导电和导热体，耐腐蚀，且色泽美观，目前锌的 20 % 用于它的生产。

由于铜的价格高昂，所以一直在研究用各种合金来代替黄铜。一种可轧卷的锌-铜-钛合金(含 Cu 0.6 % 和 Ti 0.1—0.15 %) 称为 Ti-Zn，具有十分有用的性质。这种合金的导电性、耐蚀性和

易加工性都与黄铜十分接近，正在趋向于取代黄铜而获得快速的发展。

至于锌化合物的用途，将在以后有关各章节中讨论。

表 20.11 列出 1973 年英、美、西德和日本在工业应用上所消耗的锌量及不同用途的比例。

表 20.11 1973 年四国锌消耗量

工业	美国 (t)(%)	美国 (t)(%)	西德 (t)(%)	日本 (t)(%)
黄铜	109 300 27.9	179 305 13.1	110 900 24.2	104 735 13.5
镀层	102 100 26.1	511 504 37.5	161 400 35.2	391 941 50.7
压延	28 900 7.4	36 980 2.7	64 700 14.1	35 277 4.6
压铸	79 600 20.3	553 933 40.6	100 000 21.8	168 237 21.7
氧化锌	42 300 10.7	56 000 4.1	6 700 1.5	21 200 2.8
锌粉	14 800 3.8	}26 624 }2.0	}14 600 }3.2	17 472 2.3
其它	14 700 3.8			34 856 4.4
合计	391 700 100	1 364 356 100	458 300 100	723 718 100

2.6 物理性质

锌是银白色的金属，具有较低的熔点 (419.5°C) 和沸点 (908°C)。当未制成合金时，锌的强度和硬度高于锡和铅，但明显地低于铝和铜。除非它的纯度很高，通常锌在室温下呈脆性，但如加热到 $100-150^{\circ}\text{C}$ ，则容易加工。

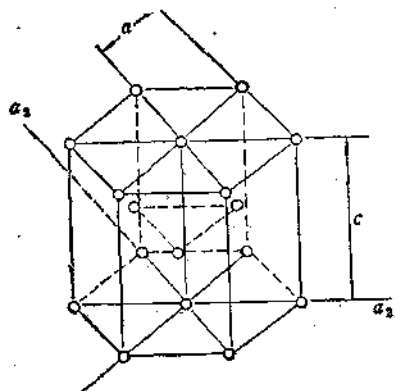


图 20.4 锌晶体的六方密堆积结构

锌的晶体呈六方柱形 (图 20.4)，晶胞参数 a ， c 和 c/a 比分别为 266.48，494.69 pm 和 1.856。虽然

晶体结构属密实六方柱系，但晶轴比 1.856 比理论值 1.633 大得

多。在晶体中，每个锌原子有十二个近邻，与其中六个相距 266.48nm，与另六个则相距较远，为 291.29nm。因此六方基面层的键，大大强于各层间的键。这种晶体特性可以用来解释锌在变形时的若干行为以及锌的同素异形体的行为。对锌单晶的应力变形研究表明，当高于室温时，滑移可以沿着棱柱的 $[10\bar{1}0]$ 面发生，而弯曲却容易沿着 $[10\bar{1}2]$ 角锥面产生。锌的临界剪切应力也很低，它与施加应力的速率和温度有关。

锌的重要物理性质列于表 20.12，锌离子的物理性质列于表 20.13。从这两表，可以清楚地了解锌及其离子的特性。

表 20.12 锌的物理性质

熔点(°C)	419.5
熔化热 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	7.385
熔化熵 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	9.636
沸点(°C)	908
气化热 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	115.311
气化熵 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	97.236
蒸气压 (kPa)	0.1/489°, 1.3/594°, 13.3/734°C
蒸气压 (kPa)	
(i) 液体 764—1254K	$\lg P = 11.5729 - 1.27421\lg T$ $- 6574.4/T$
(ii) 固体 300—700K	$\lg P = -7198/T + 8.789$
比热容, $C_p(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	(c) 25.397, (l) 31.38, (g) 20.786
熵 $S^\circ(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	(c) 41.631, (g) 160.875
生成热 $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	(c) 0, (g) 130.729
生成自由能 $\Delta G_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	(c) 0, (g) 95.178
密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	7.140/25°C(X-ray) 7.14/25°C(pyk) 6.92/420°C(pyk)
原子量	65.37
电阻 ($\Omega\cdot\text{m}$)	$6.1\times 10^{-8}/293\text{K}$; $36.6\times 10^{-8}/773\text{K}$
电阻温度系数 (K^{-1})	$4.17\times 10^{-3}/273\text{K}$
超导电性限 (K)	0.852/51.80 Oe 场
电离势 (eV)	
I	9.391
II	17.26
III	39.70

IV	62
V	86
VI	114
K-电子	9.681×10^3
电负性	1.65 (Pauling)
	1.66 (Allred-Rochow)
	1.49 (Mulliken)
基态电子构型	$\text{Zn } 3d^{10}4s^2(^1S_0)$
	$\text{Zn}^+ 3d^{10}4s^1(^2S_{1/2})$
	$\text{Zn}^{2+} 3d^{10}(^1S_0)$
电子的激发态, 过渡态和相应的波长 (nm)	$4s \ ^1S_0 \rightarrow 4p \ ^1P_1^o; 213.856$ $4s \ ^1S_0 \rightarrow 4p \ ^3P_1^o; 307.590$ $4p \ ^3P_1^o \rightarrow 4d \ ^3D_{3/2}; 330.239$ $4p \ ^3P_1^o \rightarrow 4d \ ^3D_1; 330.294$ $4p \ ^1P_1^o \rightarrow 4d \ ^1D_2; 636.234$
磁化率 (c.g.s.)	$(c) -0.141 \times 10^{-6}/25^\circ\text{C}$ $(I) -0.11 \times 10^{-4}/450^\circ\text{C}$
分子结构	蒸气中 Zn_2 : $D(\text{Zn} - \text{Zn}) \approx 25.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
晶体结构	变形六方密堆积 $a = 266.48, c = 494.69 (25^\circ\text{C})$ $d(\text{Zn} - \text{Zn}) = 266.48(6), 291.29(6)$
金属键半径 (pm)	138
共价键半径 (pm)	131
热导率 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$(c) 1.121/100^\circ\text{C}$ $(I) 0.586/420^\circ\text{C}$
表面张力 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)	0.816/440 $^\circ\text{C}$
粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	$3.2 \times 10^{-4}/450^\circ\text{C}$
硬度 Moh's	2.5
热中子俘获截面 (b'e)	1.10 ± 0.02
光电子功函 (eV)	4.24

表 20.13 锌阳离子的性质

$\text{Zn}^+(g): \Delta H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	1 043.289
$\text{Zn}^{2+}(g): \Delta H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	2 782.737
$\text{Zn}^{2+}(aq): \Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-153.888
$\Delta G_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-147.026
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	-112.131
$C_p^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	-46
$\text{Zn}^{3+}(g): \Delta H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	6 620.8
$E^\circ, \text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(V)$	-0.7643/10°, -0.7634/20°, -0.7628/25°, -0.7624/30°, -0.7613/40°C
Zn^{2+} : 离子半径 (pm)	74 (Pauling) 83 (Goldschmidt)

2.7 化学性质

锌的化学性质很活泼。在化学反应中，它以二个价电子参与成键，如 ZnO ， ZnCO_3 ， $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 ZnCl_2 等。表 20.14 中列出锌的主要化学反应。

室温下，锌在干燥空气中很稳定，但超过 200°C 时，锌即迅速发生氧化。在含 CO_2 的潮湿空气中，锌表面会生成一层致密的水合碱式碳酸锌，从而阻止反应的继续发生。

锌易溶于大多数无机酸中，但稀盐酸和稀硫酸与纯锌的作用较慢，随着酸的浓度和温度的提高，反应加剧。加入氧化剂或金属离子（如 Cu^{2+} ， Ni^{2+} ， Co^{2+} ）能大大地促进反应，不过某些其它离子如 Mg^{2+} ， Cd^{2+} 的存在，也可使反应减缓。溶解反应的活化能约为 $16.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，相当于受扩散控制过程的数量级。在 25°C 时所测得的溶解热为：152.3（稀硝酸），158（稀硫酸） $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

锌易溶于强碱性水溶液，放出氢并生成锌酸盐如 Na_2ZnO_2 。虽然通常把锌酸根写成 ZnO_2^{2-} ，但实际上是一种水合配位阴离子 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_n]^{2-n}$ 。锌也易溶于氨水或铵盐水溶液中。在液氨体系中，锌溶于强碱 KNH_2 的反应与水溶液中的反应相一致。

表 20.14 锌的化学反应

+H ₂	→不反应
+O ₂ ; O ₃ (干, 25℃)	→迅速生成氧化物薄膜
+O ₂ (干, >300℃)	→ZnO
+空气(潮湿, 25℃)	→碱式碳酸盐, 如相对湿度 <70%, 则金属被保护而不再被侵蚀
+空气(热)	→ZnO, 金属燃烧呈现蓝绿色火焰
+H ₂ O(g)	→低于 400℃不反应(或非常慢), 高于 400℃反应剧烈 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{H}_2; \Delta H = -116.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
+H ₂ O(l)	→慢慢地生成 ZnO, β -Zn(OH) ₂ 膜
+F ₂ (>40℃)	→即使到 250℃ 反应也不完全, 因形成保护性的 ZnF ₂
+Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ (热)	→表面作用, 除非温度大于 ZnX ₂ 的熔点, 否则反应不完全
+Br ₂ , I ₂ (水溶液)	→Zn ²⁺ , X ⁻
+ICl	→ZnCl ₂ 覆盖层
+O ₂ F ₂	→ZnO, ZnF ₂
+S	→即使在熔化状态, 与过量硫的反应也很缓慢, 因为生成保护性的 ZnS 膜, 但温热粉状锌和硫的混合物会爆炸
+H ₂ S	→ZnS 膜
+SO ₂ (>800℃)	→ZnS + ZnO
+SO ₂ (湿空气, 25℃)	→ZnSO ₄ , ZnO, ZnCO ₃
+N ₂	→不反应, 但在电弧中可以反应
+NH ₃ (600℃)	→Zn ₃ N ₂
+KNH ₂ /NH ₃ (l)	→H ₂ , Zn(NH ₂) ₄ ²⁻ 等
+N ₂ O, NO, NO ₂	→ZnO 膜
+NOCl	→ZnCl ₂ ·NOCl; 可能是 NO+ZnCl ₂
+P(700℃)	→Zn ₃ P ₂ , ZnP ₂
+C ₂ H ₂ (500℃)	→乙酰基锌(?)
+CCl ₄ (热)	→剧烈反应: ZnCl ₂ +?
+CO, CO ₂ (25℃)	→不反应
+CO ₂ (>400℃)	→ZnO + CO
+CS ₂ (热)	→ZnS + C
+SiCl ₄ (>500℃)	→Si + ZnCl ₂
+HCl(g)	→低于 ZnCl ₂ 熔点时只起微弱的反应
+HCl, H ₂ SO ₄ (aq. 稀)	→H ₂ + Zn ²⁺
+H ₂ SO ₄ (浓)	→ZnO, S, H ₂ S, H ₂ , SO ₂ 等

+HNO ₃ (aq)	→Zn ²⁺ , NH ₄ ⁺ , NH ₄ OH ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO, N ₂ , NH ₃ 产物决定于硝酸的浓度
+H ₃ PO ₄ (aq)	→保护性磷酸盐膜
+RCOOH	→H ₂ , Zn ²⁺ ; 无空气存在时, 反应很慢
+NaOH(aq)	→H ₂ , 可溶性羟基配位阴离子
+金属氧化物(加热)	→ZnO + 金属 (Cd, Ni, Fe, Cu, Pb, Sn, W, Os, Re 等)
+金属卤化物(加热)	→ZnX ₂ + 金属 (Cd, Hg, Sn, Pb, Cu 等)

在含 SO₂ 的工业废气中, SO₂ 能同锌或锌表面上的氧化锌-碳酸锌薄层相作用, 生成 ZnSO₃, 然后被空气中 O₂ 氧化, 变成硫酸锌。在海水或酸性蒸气中锌与电极电势更正的金属接触, 将加快腐蚀。

在水溶液体系中, 锌失去两个电子的强烈趋势可从表 20.15 所列的数据中判定出来。

锌与其它金属间的交互作用将在锌的合金一节中讨论。

表 20.15 锌系的标准电极电位

反 应	E°, 25°C (V)
Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn(a _H = 1)	-0.7628
Zn(OH) ₂ + 2e ⁻ ⇌ Zn + 2OH ⁻ (a _{OH} = 1)	-1.245
Zn(OH) ₄ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ Zn + 4OH ⁻ (a _{OH} = 1)	-1.216
Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn + 4NH ₃	-1.03
Zn(CN) ₄ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ Zn + 4CN ⁻	-1.26
ZnSO ₄ ·7H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ Zn/Hg + SO ₄ ²⁻	-0.7993

2.8 在生物体中的作用

在上一个世纪, 人们才发现锌是黑曲霉菌生长所必需的物质, 不过现在已知道, 在动物和植物生命体中, 锌是必不可少的。已知能参与催化生物化学反应的锌酶大约有 20 种。

在植物中, 作为能转化 CO₂ 成为碳水化合物的催化剂碳酸酐

酶 (分子量 = 30 000/Zn), 其中锌是必要组分。碳酸酐酶也存在于红细胞中, 能催化酸式碳酸根离子脱水和 CO_2 的水合。又如在植物中一种重要的天然激素 3-吲哚基乙酸 (heteroauxin) 的母

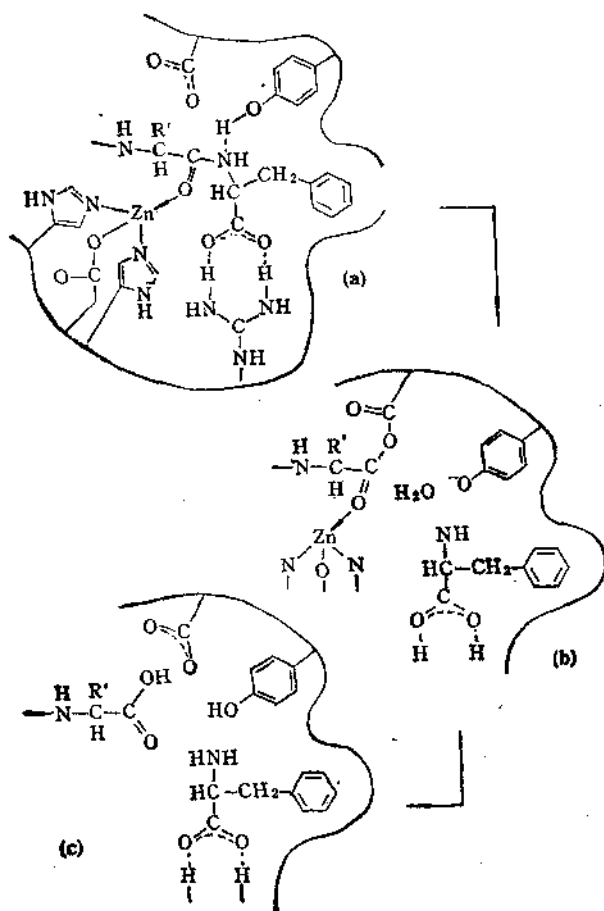
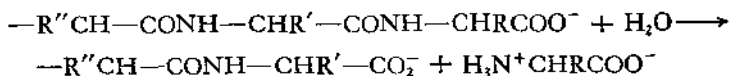


图 20.5 (a) 羧肽酶中底物的一种建议的结合方式。底物用粗线和粗体字表示。曲线示意地确定了酶分子的“表面”。(b) 机理中可能的第一步, 肽链中一个羧基侧链与底物的羧基碳原子作用形成酐。(c) 第二步, 中间产物酐的水解以及产物从活性部位上解离。

体色氨酸的合成过程中,锌是不可缺少的。

锌是吡啶核苷酸酶的组成部分,锌原子处于该酶与辅酶 NADH($\text{NAD}^+ = \text{烟酰胺腺嘌呤二核苷酸}$)连结起来的包围圈之中。

另一种含锌的酶是羧肽酶 A(分子量 34 000/ Zn),存在于哺乳动物的胰脏中。它催化脂类或肽链羧基末端的肽键水解



该酶对侧链 R 的芳香类基团 ($-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, 或 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) 的底物有特殊的选择性。羧肽酶的结构和部分机理为: 锌离子所处的配位环境为变形四面体,其配位原子是两个氨基酸的氮原子、一个谷氨酸的羧基氧和一个水分子的氧原子。对底物的键合方式如图 20.5 所示。图中 (a) 是对底物的键合方式,注意锌离子配位圈中的水分子已被尚未断裂的肽链上的羧基氧原子所取代。图中 (b) 和 (c) 是推测的肽键水解步骤: 肽链断裂随着形成酸酐,而酸酐即行水解,然后产物以其活性部分结合另一个底物分子并重复这一循环。有关其作用机制的新观点,参见[18]。

胰岛素是体内碳水化合物代谢必需的一种蛋白质激素。在最早分离出来的结晶胰岛素中,发现含 0.5% 左右的锌,因此进一步肯定了锌在生理活动中的重要作用。X 射线结构分析表明,它由三个胰岛素二聚体和两个中心锌原子所组成。

大部分的土壤中含有足够的锌,但不一定都能提供给植物吸收,例如碱性土 ($\text{pH} > 6$),或含过多的有机物、磷酸盐或镁质灰土等。现在已知其处理办法是往土壤中加入简单的锌盐(如 ZnSO_4 , ZnO 等)或容易被吸收的锌配合物。

锌至少存在于人体内的六种酶中,儿童体内缺锌,会显现出厌食、性情忧郁、反应迟钝、智力低下及发育不良等症。对白鼠生长速率的实验指出,饮食缺锌的白鼠生长速率只有正常饮食白鼠的三分之一。雄性动物(包括人类)缺锌则表现出性功能不成熟的倾向。

一般认为锌的毒性很低,因此允许在食品 and 食品容器中使用

某些锌化合物,如镀锌罐头盒、塑料食器中添加硬脂酸锌等。当然,在食品中过量地存在锌(1 000ppm)会使人感到不适,因为有苦涩的味道,会引起呕吐、腹泻等。美国卫生部门曾规定饮用水中锌的上限为 15ppm。过多地吸入锌冶炼或化工生产排出的氧化锌烟气时,也会引起呕吐、咳嗽,伴随头痛或体温升高,但不会造成长久损害,容易恢复。

2.9 合金

下面对各种锌的合金和金属间化合物的相组分和晶体结构加以讨论。

由锌构成的 1:1 二元金属间化合物具有几种结构型式,即 NaCl 或 CsCl 立方结构,有时转变成为 NaTl 或 CuAu 结构。在包含少量 α 或 η 相的固溶体中,经常呈立方或六方密堆积排列。

许多锌合金组成所谓“电子化合物”,在这种化合物中,结构由不同的电子数与原子数之比来确定。除了 VIII B 族过渡元素被假设为不能提供任何电子外,每一种元素所提供的电子数,可以从正常的价电子数来判定。例如对一种 3:2 的 β 相来说,它可以是体心立方结构(如 CuZn)或低对称的 β 锰结构(如 CoZn₃)。又如在 Cu₃Zn₈ 中,电子:原子为 21:13,每个晶胞中含有 52 个原子的复杂立方结构,这就是所谓 γ 黄铜结构。至于 ϵ 相,其比值为 7:4,具有六角密堆积结构。

在所有的情况下,这些相都可以超出组成的范围而存在,这些范围有时也不遵循相律。通常理论的相结构只在高温下存在,当冷却到室温时,就会发生一些畸变。合金可以呈现有序的超晶格结构,如在室温下的 β 黄铜那样,可以呈现出无序或任意的结构。

锌原子经常在大金属原子周围形成高配位数的排列。如在 MZn₃ (M = Ca, La) 中,18 个锌原子围绕一个 M 原子,其中 6 个原子组成一个平面,而另两组的各 6 个原子,另组成两个平面,位于该平面的上部和下部,并且间距略为远些。当 M 是更大些的

Sr 或 Ba 时, 还会发生这种结构的某些变形。对于富锌的合金, 甚至更高的配位数也是可能的: LaZn_{11} 具有 22 配位, 而一系列 MZn_{13} 化合物中 ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), 较大的 M 被 24 个锌原子所包围。

若化合物中组分金属原子具有相对合适的大小, 它们就可以形成以通式 AB_2 来表示的 Laves 相, 这种相也是高配位数的。如在 MgZn_2 中, 每个镁原子受 12 个锌原子所包围。类似的这种合金 ZrZn_2 在 35K 以下时呈现显著的铁磁性。

从图 20.6 所示的铜-锌系相图可以看出黄铜结构所显示的若

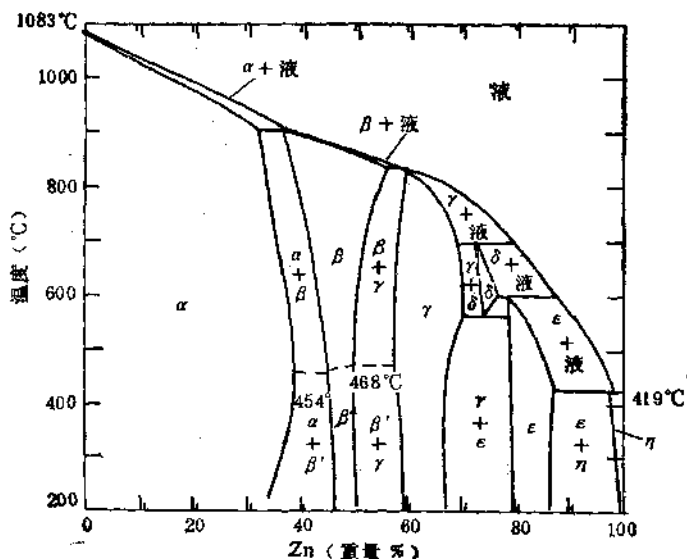


图 20.6 铜-锌系的平衡相图

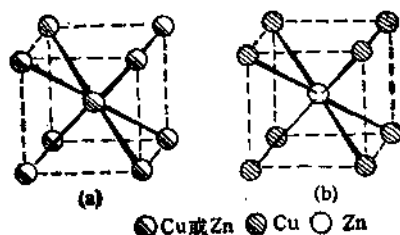
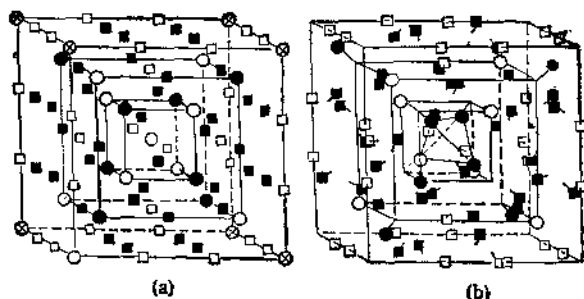
干重要性质。 β -黄铜(接近 CuZn)在温度高于 460°C 时, 其结构是: 在不同的晶面中, 铜或锌原子基本上呈任意排列的体心立方形 [参见图 20.7 (a)]。低于此温度时, 结构逐渐变成有序, 当室温时就呈有序 CsCl 排列, 即所谓超晶格结构, 参见图 20.7 (b)。在比热对温度图中的相转变点处存在非连续性, 并且未观察到转变

表 20.16 锌合金系

体系	相 的 生 成
Ag-Zn	α 银中含锌: 32.1 原子%/710°C β AgZn, 体心立方, $a = 316(E)$ ζ 六方, $a = 763.6$, $c = 282.0$ γ Ag ₂ Zn ₃ , γ -黄铜结构, $a = 934.1(E)$ δ AgZn ₃ , 六方密堆积 (E) η 锌中含银: 5.0 原子%/431°C
Al-Zn	铝中含锌: 16.0 原子%/275°C 锌中含铝: 2.4 原子%/282°C
Au-Zn	α 面心立方, $a = 404.6$ (变形) β' AuZn, CsCl 结构, $a = 314.8(E)$ γ_1 AuZn ₃ , γ -黄铜结构, $a = 924.1(E)$ δ 六方密堆积, $a = 281.3$, $c = 437.8(E)$
Ba-Zn	BaZn, CsCl 结构, $a = 409.0$ BaZn ₂ , 正交, $a = 532$, $b = 844$, $c = 1078$, $Z = 4$ BaZn ₁₃ , 立方, NaZn ₁₃ 结构, $a = 1215$
Ca-Zn	CaZn ₂ , 体心正交, $a = 459.1$, $b = 733.7$, $c = 766.7$ CaZn ₃ , 六方, $a = 541.6$, $c = 419.1$ CaZn ₁₃ , 立方 NaZn ₁₃ 结构, $a = 1215.4$
Cd-Zn	共熔型体系
Ce-Zn	CeZn, CsCl 结构, $a = 370.4$ CeZn ₂ , 六方, $a = 542$, $c = 417$ CeZn ₁₁ , 体心四方, $a = 1066$, $c = 686$
Co-Zn	β_1 CoZn ₃ , β -Mn 结构, $a = 633(E)$ γ Co ₂ Zn ₂₁ , γ -黄铜结构, $a = 892(E)$
Cr-Zn	锌中含铬: 1.5 原子%/500°C(无化合物)
Cu-Zn	α 铜中含锌: 38.4 原子%/25°C β 体心立方, 畸变(>460°C), $a = 295(E)$ β' CuZn, CsCl 结构, 有序 (<460°C), $a = 294(E)$ γ Cu ₂ Zn ₃ , $a = 884(E)$ δ 体心立方, $a = 300$ ϵ CuZn ₃ , 六方密堆积, $a = 275$, $c = 429(E)$ η 锌中含铜: 2.3 原子%/25°C

体系	相 的 生 成
Fe-Zn	γ Fe ₃ Zn ₁₁ , γ -黄铜结构, $a = 898(E)$ ζ FeZn ₁₃ , 单斜, $a = 1365$, $b = 761$, $c = 510$ $\beta = 128^\circ 44'$, $Z = 2$
Hg-Zn	在低温下可能生成化合物
K-Zn	KZn ₁₃ , 立方, NaZn ₁₃ 结构, $a = 1238$,
La-Zn	LaZn, CsCl 结构, $a = 376.0$ LaZn ₂ , Laves 相 LaZn ₃ , 六方 CaCu ₃ 结构, $a = 342.7$, $c = 422.5$ LaZn ₁₁ , 体心四方, $a = 1068$, $c = 687$, $Z = 4$
Li-Zn	LiZn, NaTi 结构, $a = 622.1$ LiZn ₂ , 类似于金属 Zn (变形的六方密堆积), $a = 278$, $c = 439$
Mg-Zn	MgZn ₂ , 六方, $a = 516$, $c = 849$, $Z = 4$ Mg ₂ Zn ₁₁ , 立方, $a = 855$
Mn-Zn	γ Mn ₂ Zn ₁₁ , γ -黄铜结构, $a = 916(E)$ ζ MnZn ₁₃ , FeZn ₁₃ 结构, 单斜, $a = 1370$, $b = 760$, $c = 510$, $\beta = 128^\circ 44'$
Mo-Zn	无化合物
Na-Zn	NaZn ₁₃ , 面心立方, $a = 1228.4$, $Z = 8$
Ni-Zn	β (高温) NiZn, CsCl 结构, $a = 291.4(E)$ β_1 (低温) NiZn, CsAu 结构, $a = 274.7$, $c = 319.0(E)$ γ Ni ₂ Zn ₁₁ , γ -黄铜结构, $a = 890(E)$
Pb-Zn	互溶区很大(0.85—98.3重量% Pb/418°C); 固溶度很小
Pd-Zn	Pd ₂ Zn, 正交, $a = 535$, $b = 765$, $c = 414$ γ Pd ₂ Zn ₁₁ , γ -黄铜结构, $a = 909(E)$
Pt-Zn	ζ PtZn ₂ , 六方, $a = 411$, $c = 274$ γ (高温), Pt ₂ Zn ₁₁ , γ -黄铜结构, $a = 1898(E)$ γ_1 (低温) Pt ₂ Zn ₁₁ , γ -黄铜结构, $a = 1811.6(E)$ γ Rh ₂ Zn ₁₁ , γ -黄铜结构 (E)
Rh-Zn	
Sn-Zn	共熔点 198°C(91 重量% Sn)
Sr-Zn	SrZn ₂ , 正交, $a = 532$, $b = 672$, $c = 1315$, $Z = 4$

体系	相 的 生 成
Th-Zn	SrZn_{13} , 面心立方, NaZn_{13} 结构, $a = 1223.9$
	Th_2Zn_3 , 体心四方, $a = 795$, $c = 564$
	ThZn_2 , 六方, $a = 449.7$, $c = 371.8$
	ThZn_4 , 体心四方, $a = 427.3$, $c = 1039.5$
	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, 六方, $a = 903$, $c = 1320$
Ti-Zn	TiZn_2 , MgZn_2 结构, $a = 506.4$, $c = 821.0$
	TiZn_3 , Cu_3Au 结构, $a = 393.2$
Tl-Zn	固溶体非常少, 于 96.5 重量% Tl 共熔, 共熔温度 292°C; 无化合物
U-Zn	U_2Zn_{17} , $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构, 六方, $a = 897.8$, $c = 1316.0$

图 20.7 β -黄铜的无序或有序的排列 (a——无序, b——有序)图 20.8 γ 黄铜结构图 (a——由 27 个体心立方晶胞组成的立方晶体, b—— γ 黄铜结构)

热。 γ 黄铜相 (Cu_3Zn_8) 是不完全体心立方体, 它可以按下述方式发生变化。首先 27 个单一的体心立方晶胞叠加成一个大立方体 [图 20.8(a)], 然后大立方体的各个角和中心的原子, 按图 20.8(a) 所示的交叉方式移动, 置换剩余的 52 个原子, 从而得到 γ 黄铜排列 [参见图 20.8(b)]。

表 20.16 列出了锌合金系的相生成情况。

2.10 分 析

2.10.1 定性分析

目前尚无特效的试剂可以在有其它未知金属存在的情况下检出锌。常用的分析方法是在弱碱性条件下, 使锌成硫化物沉淀, 和它一起沉淀的有钴、镍和锰的硫化物。在预处理阶段锌往往被铝和铁的氢氧化物所强烈吸附而带走。

当其它金属被分离以后, 锌可以用下述方法检出: (1) 用 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液使锌成白色的 $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 或 $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 沉淀。(2) 生成蓝色或紫色的 $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 。(3) 用噻哪啉钠溶液沉淀出白色 $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。(4) 将吸饱 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 液的滤纸蘸上待测溶液并点燃之, 锌的存在将生成绿色的混合氧化物。(5) 用二苯基硫卡巴脲 (双硫脲 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$) 生成深红色的 $\text{Zn}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{S})_2$ 。

2.10.2 定量分析

重量法包括沉淀 ZnS , ZnCO_3 , NH_4ZnPO_4 和 $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO})$ 等, 也可以加入水杨醛肟 $\text{O}-\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{NOH}$ 于锌溶液中形成配合物, 然后干燥之, 这就是 $\text{ZnC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ 。

锌可以用多种容量滴定法测定, 它包括加入铁氰根、氰离子或在碱性条件下加入 EDTA。其中 EDTA 滴定最方便。

当某些其它金属存在时, 极谱法也可用于测定锌, 例如锌同镍、铁、镉共存时, 如果这些元素浓度不太高, 锌可以被测定出来。

控制电位分析、中子活化分析、比色或 X 射线光谱法都可用于测定锌。锌还可以形成配合物(如同双硫脲形成配合物)被有机溶剂定量地从水溶液中萃取分离。如在 25℃ 时,在三氯甲烷中,用烷基双硫脲萃取锌的反应平衡常数($\lg K$)为: $DZ-3.33$, $MeDZ-3.05$, $EtDZ-4.00$, $BuDZ-4.51$, $HexDZ-4.50^{[6]}$ 。

原子吸收法可检出少于 0.2ppm 的锌。其它非常灵敏的方法,还包括在紫外辐照下,测定锌和安息香 $Ph \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot Ph$ 混合溶液所发出的荧光强度。

2.11 锌(I)化合物

虽然已经测得 ZnH 和 ZnX 卤化物的光谱数据,但在通常条件下,一价锌化合物是不存在的。表 20.17 列出了一价锌的氢化物和卤化物的某些参数。

表 20.17 $Zn(I)$ 化合物的光谱与热力学参数

	$d(Zn-X)$ (pm)	$D^{\circ}(Zn-X)$ (eV)	$\Delta H_f^{\circ} \Delta G_f^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹)		$S^{\circ} C^{\circ}$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	
$ZnH(g)$	159.45	—	227.609	198.74	203.761	32.258
$ZnD(g)$	160.48	—	—	—	—	—
$ZnCl(g)$	—	~3.0	4.184	-20.92	243.927	33.355
$ZnBr(g)$	227	—	—	—	254.387	35.857
$ZnI(g)$	246	~2.0	62.76	12.552	263.592	36.652

当 ZnF_2 在氮气流中加热时,在紫外区域内可观察到归属于 ZnF 的吸收谱带;通过二卤化物的蒸气,使气体放电,可以测得一价锌卤化物的发射光谱。此外还可以测出 $ZnBr$ 的吸收光谱。

当冷却到室温时, $Zn(I)$ 卤化物歧化成 Zn 和 $Zn(II)$ 卤化物。假设生成 $ZnX(c)$, 其计算所得的生成焓 ΔH_f° 值为: $X-Cl$, -184; Br , -155; I , -117; $O/2$, -264 kJ·mol⁻¹。把此值和对应的 ZnX_2 生成焓相比较,则单从焓值来考虑,所有的一价卤化物,除 ZnI 以外,在热力学上都是容易歧化而不稳定的。

从焓的变化看也是这样。

当锌蒸气通过加热的各种锌盐时得出了某些意外的结果。如通过 ZnCl_2 ，则可得出组分接近于 ZnCl 的升华物，不过通过其它 Zn(II) 卤化物时，显然生成 ZnX_2 ，而升华物却是由 ZnO 所组成。这种现象可能是由于存在着易挥发的 $(\text{ZnX})_n$ 分子，也许是金属锌催化锌化合物的分解。后来的研究表明，当温度低到 $285-350^\circ\text{C}$ 时， Zn 和 ZnX_2 生成 $(\text{ZnX})_n$ 分子，并且在室温下歧化。

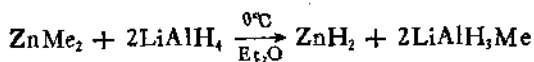
已经取得了生成类似于一价汞离子的 Zn_2^+ 离子的充分证据，系在无水熔融 ZnCl_2 中的一种锌饱和熔体快速骤冷时而获得的。锌的溶解度在 $500-700^\circ\text{C}$ 范围内变动于 0.78 至 $1.97\text{mol}\%$ 之间。这种黄色玻璃体溶于水时，生成一种无色溶液，并迅速析出锌。然而此玻璃体溶于饱和 ZnCl_2 溶液时，却成为一种绿黄色的溶液，它可以保存数天而不变化。电子光谱、Raman 光谱和 ESR 谱，以及磁性与化学性质的研究，都证实了 Zn_2^+ 的存在。Raman 光谱 $\nu(\text{Zn}-\text{Zn}) = 175\text{cm}^{-1}$ ，相应的力常数为 $0.6(\times 10^{-1}\mu\text{N}\cdot\text{nm}^{-1})$ 。

2.12 锌(II)化合物

2.12.1 氢化锌

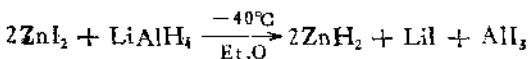
在熔融锌中只能溶解极少量氢 (789K , $1.8 \times 10^{-3}\text{cm}^3/100\text{g}$ 锌)，也就是说从 300°C 起到锌的熔点，氢与锌之间不发生直接的热反应。

氢化锌的制备是在乙醚溶液中，由二甲基锌与氢化铝锂反应而成



白色的氢化锌不溶于乙醚，并可以聚合。它可被水所分解放出氢，且易被空气氧化，甚至着火。在真空中，高于 80°C 时它分解成锌和氢。在醚中二硼烷使它转变成 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 。还有另一种制

备方法



2.12.2 卤化物

锌的氟化物与另几种卤化物不同, 具有明显离子键化合物的特性。因此 ZnF_2 的熔点(872°C)高于其它卤化物的熔点 (ZnCl_2 275°C , ZnBr_2 394°C , ZnI_2 446°C)。 ZnF_2 具有金红石型结构, 是一种离子键型固体, 而其它卤化物却是四配位结构的典型共价键化合物。 ZnF_2 的溶解度与锌的其它卤化物的高溶解度相比则显得很微小。

对易挥发的 ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的电子衍射光谱研究表明, 它们在气相中成线性分子。红外光谱研究也证实了这个结论, 并认为还可能存在一些二聚分子。在 4K 的固态氮中所捕获的卤化物的振动光谱的研究, 说明存在某些 ZnX_2 的二聚体。但是 ZnX_2 的蒸气化热力学研究和质谱研究却未能给出二聚体明显存在的证据。根据有关报道, 按平衡反应 $\text{ZnX}_2(\text{c}) \rightleftharpoons \text{ZnX}_2(\text{g})$ 推导出其热力学数据, 在 560K, 发现每一种卤化物 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的 ΔH 和 ΔS 值很接近: ΔH 约为 $146\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔS 约为 $172\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

(1) 氟化物

(a) 制备。将 HF 水溶液与碳酸锌作用, 然后蒸发浓缩, 就可得出氟化锌四水合物。将它在减压下加热, 可成为无水氟化锌。氟化钠和醋酸锌溶液混合也可生成氟化锌沉淀。另外无水氟化物也可从 HF 蒸气通过红热的锌而制得。

(b) 用途。含有部分结晶水的氟化锌是一种很有价值的中等的荧光剂, 但是无水氟化锌却无此种活性。氯化锌与氟化锌之间的自由能差 $\Delta G_f^\circ(\text{ZnCl}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{ZnF}_2)$ 只有 $79\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此将氯化物转变为氟化物从热力学上看是很容易实现的。工业上氟化锌用作陶瓷的釉和涂料、催化剂和木材的防水剂。

(c) 性质。氟化锌的物理性质列于表 20.18。它的结晶体能使光强烈地偏振。氟化锌是不吸潮的,它略溶于氢氟酸、无机酸和氨水。几乎完全不溶于液氨和乙醇。它的水溶液很易水解,已知生成的碱式盐为 $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$ 。唯一的水合物 $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为菱形晶体(密度 $2.535\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。水解反应 $\text{ZnF}_2(\text{c}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnO}(\text{c}) + 2\text{HF}(\text{g})$ 的 ΔH 为 $-108.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($500-650^\circ\text{C}$)。

$\lg K_p(\text{atm})$ 500°C 为 -1.08 , 650°C 为 $+0.11$ 。氟化锌与氢共热时被还原

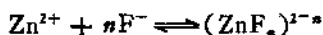


于 773°C 时 $\lg K_p(\text{atm})$ 为 -3.03 , 1023°C 时为 -0.81 。

(d) 氟配合物。已知的锌氟酸配合物及其晶体结构列于表 20.19。

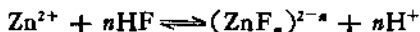
这些氟配合物主要用熔化有关组分而合成,不过 CsZnF_3 等一些配合物也可以通过从水溶液中沉淀来制备。 ZnF_4^{2-} 离子是存在的,但未发现 ZnF_3^- 离子。六氟配位的锌是最常见的。除了表 20.19 所列的锌氟配合物之外,已知 K_2ZnF_6 和 K_2CoF_6 是类质同晶体,均具有六配位结构。

尚无证据证明在水溶液中有 ZnF_3^- 或 ZnF_4^{2-} , 对于下述平衡式



$\lg K_1$ 为 0.73 , ΔH_1 为 $6.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔS_1 为 $33\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

至于第二种平衡式



$\lg K_1$ 为 -2.18 , 相对应的 ΔH_1 和 ΔS_1 值为 $-9.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-71\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 因此在水中生成氟配合物的趋势几乎没有。至于 ZnF^+ 离子 ($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液) 的 ΔG_f° 为 $-433\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2) 氯化锌

(a) 制备。1648 年 Glauber 第一个用氯化铵和碳酸锌反应制成了氯化锌。但目前工业上制备氯化锌的方法,是用金属锌渣与盐酸反应;或是加热氯化钠和硫化锌。在后一种方法中,氯化锌从

表 20.18 氯化锌的物理性质

性 质	ZnF ₂	ZnCl ₂	ZnBr ₂	ZnI ₂
熔点(°C)	872	275	394	446
熔化热 (kJ·mol ⁻¹)	29.288	23.012	16.736	18.828
熔化焓 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	—	41.84	—	—
沸点(°C)	~1500	756	697	>625分解
汽化热 (kJ·mol ⁻¹)	180.331	127.612	102.508	96.232
汽化焓 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	101.671	125.52	—	—
蒸气压 (Pa)	$\left\{ \begin{array}{l} 133/970^{\circ}\text{C} \\ 1333/1086^{\circ}\text{C} \\ 13332/1234^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 133/428^{\circ}\text{C} \\ 1333/508^{\circ}\text{C} \\ 13332/610^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$	—	—
比容 $C_p(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(c)$	65.647	71.337	—	—
1mol·L ⁻¹ 水溶液	-167	-226	-238	-238
$S^{\circ}(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(c)$	73.68	111.5	138	161
1mol·L ⁻¹ 水溶液	-140	0.8	52.7	97.1
生成热, $\Delta H_f^{\circ}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})(g)$	—	-266.102	—	—
1mol·L ⁻¹ 水溶液	-764.4	-415.1	-328.7	-208.9

生成自由能, ΔG_f° (kJ·mol ⁻¹)	-819.14	-488.19	-397.0	-264.3
1mol·L ⁻¹ 水溶液	-449.8	-369.4	-312.1	-208.9
晶格能 (kJ·mol ⁻¹)	-704.67	-409.5	-355.0	-250.2
密度 (g·cm ⁻³)/25°C	2.970	2.635	2.577	2.870
	5.00	2.91	4.21	4.74
溶解度 (g/100gH ₂ O)	4.96 (X 射线)	(2.42/500°C)	447/20°C	432/18°C
	1.62/20°C	{432/25°C 614/100°C}	673/100°C	510/100°C
离子化电位 (eV)	—	12.9	—	—
磁化率 (c.g.s×10 ⁻⁶)	-0.40	-0.45	-0.30	-0.31
振动频率 (cm ⁻¹)	—	{ ν_1 295 ν_2 516}	ν_1 223	—
分子结构	线型	线型	线型	线型
	$d(\text{Zn}-\text{F})=181\text{pm}$ 四方	α 四方 β 单斜 γ 四方	(i) 六方 (ii) 四方	$d(\text{Zn}-\text{I})=242\text{pm}$ (i) 六方 (ii) 六方 (iii) 四方
晶体结构				

表 20.19 锌的氟配合物

化合物	结 构
NaZnF_3	斜方晶形的 GdFeO_3 结构(畸变的钙钛矿) $a = 540.0$, $b = 556.9$, $c = 775.6$, 6F 与 Zn 相邻
KZnF_3	立方晶形的钙钛矿 CaF_2 结构 $a = 811.2$, $Z = 8$; $d(\text{Zn} - \text{F}) = 203$, 6F 和 Zn 相邻
RbZnF_3	四方晶形的畸变的钙钛矿 CaF_2 结构 $a = 871$, $c = 803$, $Z = 8$, 6F 与 Zn 相邻
CsZnF_3	同 RbZnF_3 结构, $a = 990$, $c = 905$
AgZnF_3	立方晶形的钙钛矿 CaF_2 结构, $a = 398$, $Z = 1$
CaZnF_4	钨酸钙 CaF_2 结构, 独立的 ZnF_4^{2-} 四面体
SrZnF_4	

混合物中升华出来。至于实验室方法则是在 700°C 下, 用干燥的 HCl 气体通到金属锌上。

(b) 用途。氯化锌的用途很广泛, 用于纺织工业(包括作羊毛的阻燃剂), 用于生产胶、陶瓷、水泥、冶炼熔剂和木材防腐剂; 也可在医药上作消炎剂用。它还可作催化剂, 用于烯烃的聚合、烷基化、异构化; 醇和烷基的脂化等。

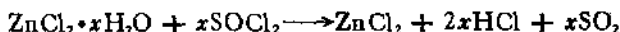
性质: 氯化锌固体有三种异形体。 α 型是从溶液中或快速冷却熔体所制得的, 它具有相互连接的 ZnCl_4 四面体的三维框架结构, 可以认为它是氯同锌在某些四面体空穴中, 组成立方密堆矩阵。 β 型是缓慢冷却熔体而制得的, 它具有六方密堆积的氯和四配位的锌。 γ 型是从 75°C 左右的溶液中制得, 具有红色 HgI_2 那样的层状结构, 呈四面体配位的锌处于立方密堆积的氯交错层间。通常在实验室中制得的氯化锌是 α, γ , 或者两者的混合物。这三种晶体的光学性质是明显不同的: α 是单轴正向性, β 是双轴正向性, 而 γ 是单轴负向性。

当加热时, 无色的、几乎非导电的固体氯化锌会变成一种无色、粘稠、高折射率的液体, 它可以蒸馏而完全不分解, 并且导电性可以很好地调节。研究表明, 其中有 Zn^{2+} , ZnCl_2 和 ZnCl_4^{2-} 离子存在。

氯化锌易吸潮,极易溶于水。18℃时在 400mol 的水中的溶解热为 $-65.77\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系 51% ZnCl_2 的共熔温度是 -62°C ,在同样温度下,浓溶液的粘度几乎为水粘度的 100 倍,并显示出特定的荧光性。氯化锌浓溶液的 X 射线研究认为,锌所处的环境,类似于固体氯化锌,不过 H_2O 代替了某些 Cl 。氯化锌也溶于多种有机溶剂,如乙醇、丙酮、甘油、醚和乙酸,但难溶于液氨。

已知氯化锌的水合物有 1, 1.5, 2.5, 3 和 4 分子的水,后四种的熔点分别为 26, 13, 7 和 -30°C 。当高于 28°C 时,无水氯化锌和溶液处于平衡状态。当浓度低于 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,则完全离解成 Zn^{2+} 和 Cl^- 。Raman 光谱和别的证据指出,浓度较高时,含有线性分子 ZnCl_2 、四面体 ZnCl_4^{2-} ,也可能有平面的 ZnCl_3^- 离子。对这个观点一直有争论,曾认为有八面体型的反式 $\text{ZnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ 存在。然而,后来的报道认为存在四面体的四氯配位阴离子。浓溶液呈明显的酸性, $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液的 $\text{pH} = 1$ 。这种溶液溶解有机物质,包括淀粉和赛璐珞,所以不能用滤纸过滤。

当氯化锌溶液蒸发时,生成 HCl 和 $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ 。然而用亚硫酸氯回流可从含水的氯化锌制成无水氯化锌



氯化锌与含氮碱可形成许多加成化合物,例如已知它的氨合物可附有 1, 2, 4, 6 和 10 个分子 NH_3 。

(c) 毒性。氯化锌烟雾是致命的,它引起鼻咽和呼吸道粘膜的严重损坏,导致萎缩。固体氯化锌与皮肤长期接触易引起溃疡。

(d) 锌的氯配合物。已知的一系列氯配合物的晶体结构列于表 20.20。

这些锌的氯配合物可用不同配比的 Zn^{2+} 和 Cl^- 的浓溶液混合制得。在早期的文献中,写成 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ 的配合物中含有 ZnCl_4^{2-} 离子,而在 $\text{KZnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中锌也呈四配位。 Cs_2ZnCl_4 单晶的拉曼光谱研究,认为 ZnCl_4^{2-} 阴离子是畸变的。

表 20.20 锌(II)的氯配合物

化合物	结 构
$\text{KZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单斜, $a = 1203$, $b = 1009$, $c = 626$, $\beta = 107^\circ 36'$, $Z = 4$; $\text{Zn}[4]$ 为 3Cl , H_2O , $\text{K}[8]$ 为 7Cl , H_2O .
$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	六方, $a = 687.6$, $c = 595.5$, $Z = 1$; $\text{Zn}[4]$ 为 4Cl ; $d_{\text{Zn}-\text{Cl}} = 226$; $\text{Na}[6]$ 为 $3\text{H}_2\text{O}$, 3Cl .
Cs_2ZnCl_6	正交晶系, $a = 974$, $b = 739$, $c = 1297$, $Z = 4$; K_2SO_4 结构; $\text{Zn}[4]$ 为 4Cl ; $\text{Cs}[9]$ 或 [10] 为 Cl .
$(\text{NMe}_4)_2\text{ZnCl}_4$	$\text{Zn}[4]$ 为 4Cl , $d_{\text{Zn}-\text{Cl}} = 224$; 所有 NMe , 近似四 面体.
$(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$	正交晶系, $a = 874$, $b = 984$, $c = 1261$, $Z = 4$; NH_4^+ , ZnCl_4^{2-} 及 Cl^- ; $d_{\text{Zn}-\text{Cl}} = 223 - 227$, 孤 立 Cl^- [6] 为 NH_4^+ , 距 $314 - 368$.

在 $\text{Zn}^{2+}-\text{Cl}^-$ 水溶液体系中, 平衡常数的对数值为: K_1 0.72, K_2 -0.23, K_3 -0.68, K_4 0.37. 相应的总焓变 ΔH_p 为 $29.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. ΔG_p° 值为: $\text{ZnCl}^+ -275.3$, $\text{ZnCl}_2 -540.6$, $\text{ZnCl}_3^- -666.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故在水溶液中倾向于生成 ZnCl_2 .

(3) 溴化锌

(a) 制备. 溴和锌在 550°C 左右反应生成纯的溴化锌, 但更方便的方法是把过量的锌加入氢溴酸和溴溶液中, 然后过滤, 蒸发至干, 最后在 HBr 和 N_2 气流中升华提纯.

(b) 性质. 溴化锌固体有两种异形体. 一种是六方型, 它具有可置换的菱形晶胞, $a = 664 \text{ pm}$, $\alpha = 34^\circ 20'$. 在此六方型中, 锌位于立方密堆溴原子层间的各八面体空穴中. 另一种是四方型, 它从 75°C 的水溶液中沉淀出来, 锌为四配位.

总的看来溴化锌的性质和氯化锌相似, 而且熔体比固体具有更好的电导性. 用示踪溴原子(ZnBr_2)的交换试验表明, 在熔体中溴交换甚快. 溴化锌在水中的溶解度很高, 这种溶液甚至比氯化锌溶液更显酸性. $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液的 pH 为 0.4. 18°C 时的溶解热为 $62.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (在 400 mol 水中). 溴化锌也溶于乙醇、乙

醚和丙酮,只微溶于液氨。

已分离出含三水和二水的水合物,它们的熔点分别为 -5°C 和 37°C ,高于 40°C 时,无水盐与溶液处于平衡状态。氨合物带有 10, 6, 4 和 2 个氨分子。当在氢气中加热时,溴化锌被还原成锌,并且它能与热的碱金属激烈反应。当红热时,氧使它转变成溴氧化物,氟使它变成氟化锌。

(c) 溴配合物。曾经分离出有限的几种溴配合物(参见表 20.21)。

表 20.21 锌(II)的溴配合物

化合物	结 构
$\alpha\text{-KZnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单斜, $a = 671$, $b = 1242$, $c = 1302$, $\beta = 130.3^{\circ}$, $Z = 4$; Zn[4]为 3Br, H_2O , K[9]为 7Br, $2\text{H}_2\text{O}$, $d_{(\text{Zn}-\text{Br})} = 236$, 238, 239
Cs_2ZnBr_4	正交, $a = 1019.6$, $b = 777.0$, $c = 1351.7$, $Z = 4$; Zn[4] 为 Br, Cs[6]和[7]为 Br; $d_{(\text{Zn}-\text{Br})} = 237.7(1), 238.6(2)$, 241.0(1)

β 型 $\text{KZnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 已有报道。必须指出,所有这些锌溴配合物都含四配位的锌,并以稍有些畸变的四面体排列。

在 $\text{Zn}^{2+}-\text{Br}^-$ 水溶液体系中, 20°C 下 $\lg K_1 = 0.22$, $\lg K_2 = -0.32$, $\lg K_3 = -0.64$, $\lg K_4 = -0.26$ 。 ZnBr^+ 的 ΔG_f° 为 -247.7 , ZnBr_2 的 ΔG_f° 为 $-448.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此溴配合物的稳定性多少比相应氟配合物的弱一些。

(4) 碘化锌

(a) 制备。可以把碘和锌放在一起直接加热而成,但更好的方法是把碘的乙醚溶液,在锌存在的条件下进行回流。然后在减压条件下,温热产物以除去乙醚,最后在 400°C 左右升华制取碘化锌。

(b) 性质。正常生成的晶体中包含着由碘形成的六配位锌,在层型结构中呈六方密堆积(CdI_2 结构)或立方密堆积(CdCl_2 结构)。四方型的异构体与氯化锌和溴化锌的结构相同。碘化锌

的固体和熔体导电性均较差。

碘化锌很易溶于水, 18℃ 的溶解热(溶于 400mol 水中)为 $47.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这种呈酸性的溶液($4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 $\text{pH}1.8$), 如浓度较稀则几乎完全解离, 不过在很浓时, 也可生成一些 ZnI_4^{2-} 。碘化锌可溶于乙醇、丙酮和液氨, 微溶于乙醚。已知具有 4 和 2 分子水的水合物, 它们分别在 -7°C 和 27°C 熔化。氨合物具有 6, 5, 4 和 2 分子氨。

在 1150°C 左右时, 碘化锌蒸气开始分解成锌(或 ZnI)和碘。总体来看, 碘化锌比其它卤化物更活泼, 因此它可以在加热时被氢还原, 在室温下与氧和水反应, 生成 ZnO 和碘。在加热时与氧作用或在室温下与 NO_2 作用也生成同样的产物。它可将硫酸还原成 SO_2 , 并放出碘。

碘配合物: 锌碘配合物是不稳定的, 至今未分离出固体的锌碘配合物。 $\text{Zn}^{2+}\text{-I}^-$ 水溶液体系的 $\lg K_1$ 为 -2.9 , 计算出来的 ΔG_f° 值 ($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$): $\text{ZnI}^+ -182.0, \text{ZnI}_2 -291.6, \text{ZnI}_4^{2-} -340.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(5) 氰化锌

(a) 制备与用途。氰化锌可以从 Zn^{2+} 溶液中, 加入一种 CN^- 溶液的方法而沉淀出来。或者把 HCN 加到溶于冰醋酸的醋酸锌中。氧化锌与 HCN 很难反应。

工业上, 氰化锌用于锌的电解提纯或电镀。要得到优质的电镀层, 溶液必须是碱性的, 通常认为溶液中含 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 阴离子, 也可能是两种离子的混合体。

(b) 性质。氰化锌的主要物理参数列于表 20.22。

在氰化锌晶体中, 存在两个互穿的晶格而不是通过强键相连接的。

氰化锌不溶于乙醇, 但溶于碱金属的氰化物或氢氧化物溶液, 也溶于氨水而生成配位离子。它能溶于稀的无机酸, 并释放出 HCN 。

在氰配合物中, 固体 $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ 容易制备, 只要把 KCN 溶

表 20.22 氰化锌的物理性质

熔点(°C)	~800°, 在空气中分解
生成热 ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)(c)	95.8
密度 (g·cm ⁻³)	1.852
溶解度 (g/100g 水)	5×10^{-4} /20°C
溶度积	$1g^{-1} - 12.59/25^\circ C$
磁化率 (c.g.s.)	-0.39×10^{-6}
晶体结构	立方, 反赤铜矿结构 $a = 590.5$, $Z = 2$, $Zn[4]$ 为 2C, 2N; 直线 $Zn-C-N-Zn$

液加到 $Zn(CN)_2$ 溶液中, 然后蒸发即得. 反应 $Zn(CN)_2 + 2CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-}$ 的平衡常数 $K = 10^{17}$.

锌氰酸钾密度 $1.647 g \cdot cm^{-3}$, 熔点 $538^\circ C$. 它在 $20^\circ C$, 100g 水中的溶解度为 11g. 它溶于液氨或乙醇. 它的立方晶体结构是正常尖晶石型 ($a = 1254$, $Z = 8$), 具有与 C 或 N 相邻的四配位锌. 在液氨中用钠还原 $Zn(CN)_4^{2-}$ 只能沉淀出金属锌.

$Zn^{2+}-CN^-$ 水溶液体系中, $25^\circ C$ 时 $\lg \beta_4$ 为 16.7, $\Delta H_{\beta_4} = -103.3 kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta S_{\beta_4} = -29 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. 对于 $Zn(CN)_4^{2-}$, $\Delta H_f^\circ = -342.3 kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = -446.8 kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $S^\circ = 228 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. 其中 $Zn(CN)^+$ 未测得过, $Zn(CN)_3^-$ 在低浓度的溶液中存在; $Zn(CN)_4^{2-}$ 已作过光谱研究, 对于 $Zn(CN)_3^-$ 和 $Zn(CN)_4^{2-}$ 只经极谱证实. 在水溶液中未检出 $H_2Zn(CN)_4$, 从热力学和动力学考察的结果, 其稳定性显然要比 $Zn(CN)_2$ 的差. $Zn(CN)_4^{2-}$ 和示踪标记的氰根离子间的交换是快速的, 当 pH 为 10.3 时, 在不到 2 分钟内, 交换就完成. 当 Ni^{2+} 加到 $Zn(CN)_4^{2-}$ 中时, 原来呈绿色的 $Ni[Zn(CN)_4]$ 会迅速转变成黄色 $Zn[Ni \cdot (CN)_4]$.

(6) 硫氰酸锌

硫氰酸锌是一种白色易吸潮的固体, 其制备方法是把硫酸锌和硫氰酸钡溶液混合, 过滤并蒸发溶液至干. 在纺织工业中, 它用作中间媒介进行助染. 它溶于水和乙醇, 并容易生成 $Zn(NCS)_2^{2-}$

配位离子。硫氰酸锌的 $\Delta H^\circ = 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液时 $\Delta G_f^\circ = 33.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液) 的 $\Delta G_f^\circ = 216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 在 $\text{Zn}^{2+} - \text{NCS}^-$ 水溶液体系中, 20°C 时 $\lg K_1 = 1.46$, $\lg \beta_1 = 2.17$, $\lg \beta_2 = 2.34$, $\lg \beta_3 = 2.01$; 40°C 时 $\Delta H_{\beta_1} = -23.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.12.3 氧化物、过氧化物

(1) 氧化锌

(a) 制备. 粗氧化锌在自然界以红锌矿型存在, 但工业产品是在空气中燃烧气化锌而得, 也可将锌矿石和焦炭一起在空气中加热, 并使锌蒸气在炉内氧化. 在实验室中, 纯的氧化锌是用沉淀出来的氢氧化锌、碳酸锌或草酸锌热分解而得. 最近在高温下用控制锌蒸气或二烷基锌的氧化速度制得了超纯氧化锌单晶, 也可用水热法生长氧化锌单晶, 此时采用含氧化锌的 KOH 或 LiOH 溶液, 于 $270\text{--}340 \text{ atm}$ 下, 保持籽面上适宜的温度梯度, 可以缓慢地生长出氧化锌单晶.

(b) 用途. 氧化锌是工业上锌化合物最重要的原料之一. 采用不同的制备条件或结合热处理, 可制得四种不同晶型的氧化锌, 即短针、长柱、星形和羽毛状, 其颗粒在 $0.1\text{--}5 \mu\text{m}$ 之间. 橡胶工业用球状, 油漆选用柱状. 由于氧化锌具有对气体的高度吸附性, 在石油化工中用作脱氢、苯酚和甲醛缩合等反应的催化剂, 使脂肪族碳氢化合物转变成不饱和的芳香族化合物, 也用于从一氧化碳和氢合成甲醇. 由于氧化锌有很高的热导率 (0.00166) 故可用于汽车轮胎中, 改善橡胶的热容量, 减少过热所发生的畸变. 由于氧化锌的白度和高折光率 (2.008), 所以广泛用作户内外的油漆涂料, 不过目前已大量地被二氧化钛所取代. 氧化锌能吸收紫外光, 所以用作配制防晒化妆品或乳液.

通过适当的热处理, 氧化锌晶格的空穴可以增殖, 因此它的热导增加, 并呈现出半导体的特性. 如在 900°C 下, 在还原气氛中短时间加热, 除去氧原子, 剩下多余的锌原子就向本征带转移, 这些

锌原子携带两个正电荷,释放出两个电子,这样就增加了氧化锌的电导率。空穴也可以用掺入其它离子的办法形成,如氧化镓进入晶格后,氧化锌就具有半导体性质。氧化锌还显示出光导性,当光照时它的电导率可以明显地增加,420nm 波长的单色光可产生一个峰值效应,在光电复印技术中可利用这个效应。氧化锌中加入少量其它元素可作为磷光剂,它可使紫外光、X 射线或电视阴极射线,转变成不同颜色的可见光。在某些条件下,它还显示电荧光或光荧光,因此可作发光材料。

70 年代又研制成功氧化锌半导体陶瓷。以氧化锌为主体添加少量铂或钨,可作湿敏和气敏元件,用于测定气体的湿度和组分。

表 20.23 氧化锌的物理性质

熔点(°C)	1 975
气化热 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	539.736
蒸气压 (kPa)	1.6/1 500°, 101/1 950°C, $\lg P(\text{kPa}) = -129\,000/(T \times 4.57) + 14.895$ $(T = 1\,620 - 1\,770\text{K})$
比容 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)(c)	40.250
熵 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)(c)	43.639
生成热 ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)(c)	-348.276
生成自由能 ΔG_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)(c)	-318.319
晶格能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	4 033.376
密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	5.7(pyk) 5.67(X-ray)
溶解度 ($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$)	$3-5 \times 10^{-4}(25^\circ\text{C})$
溶度积	3×10^{-14}
介电常数	36.5(22°C)
磁化率 (c.g.s.)	$-0.31 \times 10^{-6}(0^\circ\text{C})$
晶体结构	(i) 六方,纤锌矿结构, $a = 325.0, c = 520.7,$ $Z = 2;$ $d(\text{Zn-O}) = 195$ (ii) 立方, NaCl 结构 (10'kPa) $a = 428.0, Z = 4;$ 密度 $6.912\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (iii) 立方, f.c. 结构, $a = 462, Z = 4$
硬度 Moh's	4-5
热导率 ($\text{J}\cdot\text{S}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$25.229 \times 10^{-1}(93^\circ\text{C})$

氧化锌具有高的非线性 I-V 特性,能承受大电流和高电压,因此可作操作或雷电引起的过电压保护,也可作稳压或变频元件。

(c) 物理性质。氧化锌的重要性质列于表 20.23。它属六方晶系,具有铁锌矿结构。

氧化锌是一种本征半导体,具有 $309.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能级,它能变成金属原子过剩的 n 型半导体,其能级距离仅为 $5.02\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这种掺杂的晶体随着多余锌原子数的不同而呈现黄、绿、棕或红色。另一种制备红色氧化锌的方法是在氨-二氧化碳气氛中加热正常的氧化锌,ESR 谱研究表明它含有 Zn_3N_2 。

当氧化锌加热到 425°C 左右时,它的颜色可逆地由白变黄,这是一种物理变化,因为与整个晶格相联系的吸收光谱带,逐渐由紫外区移入紫色区。

用 Li_2O 掺杂于 ZnO 中减少它的 n 型电导率,但 M_2O_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$) 却增加它的 n 型电导率。随着锂的加入, ZnO 的电阻率可从 $<10^3 \Omega\cdot\text{cm}$, 增加到 $10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$ 。结果晶体显示一种四倍于石英的压电效应。水热法生长的氧化锌晶体也有很高的压电效应性。从室温下测得的霍尔系数,求出其电子密度约为 10^{19}cm^{-3} 。氧化锌还具有交流整流性能。

在光学性能方面,氧化锌在室温下吸收低于 365.5nm 的辐射。掺锌可使此限值向更长的波长方向转移。掺少量过渡元素会产生磷光效应,它可被 X 射线或紫外辐射所激发而放出可见光。

氧化锌在水中的溶解度较小,但易溶于氨水(25°C , $0.28\text{g}\cdot\text{L}^{-1}/1\%\text{NH}_3$),并且更易溶于氨和铵盐混合物。 $1\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{OH}$ 组成的混合液可溶解 130g 氧化锌。氧化锌难溶于液氨和液态 SO_2 。

(d) 化学性质。在室温下氧化锌不与卤素反应,当加热至 $400-500^\circ\text{C}$ 时,与氟和氯生成相应的卤化物。在 1000°C 时与 $(\text{CN})_2$ 生成氰化锌。 BrF_3 在室温下能部分地与氧化锌反应,生成 ZnF_2 , O_2 和 Br_2 。其它的反应汇总于表 20.24。

(2) 过氧化锌

表 20.24 氧化锌的若干化学反应

$\text{ZnO} + \text{X}_2$	$\longrightarrow \text{ZnX}_2 (\text{X} = \text{F}, \text{Cl})$ 不反应 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)
$+ \text{H}_2\text{S}$	$\xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{ZnS}$
$+ \text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\xrightarrow{25^\circ\text{C}} \text{ZnSO}_4$
$+ \text{NO}_2$	$\xrightarrow{<140^\circ\text{C}} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\xrightarrow{>140^\circ\text{C}} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Zn}(\text{NO}_2)_2$
$+ \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$
$+ \text{CO}$	$\longrightarrow \text{Zn} + \text{CO}_2$
$+ \text{M}$	$\xrightarrow{\text{加热}} \text{MO}_x + \text{Zn}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)
$+ \text{SiO}_2$	$\xrightarrow{>850^\circ\text{C}} \text{Zn}_2\text{SiO}_4$
$+ \text{As}_2\text{O}_3$	$\longrightarrow \text{Zn}(\text{AsO}_2)_2$
$+ \text{MO}$	$\xrightarrow{\text{加热}} \text{溶液} (\text{M} = \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})$

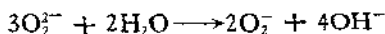
将含 Zn^{2+} 和 H_2O_2 的水溶液调节成碱性，可沉淀出不纯的过氧化锌 ZnO_2 。较好的制备方法是 将 ZnO 或二乙基锌的乙醚溶液与浓的过氧化氢溶液作用，此时生成分子式为 $\text{ZnO}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ 的化合物，推测它是一种混合的氢氧衍生物。在液氨中，硝酸锌与超氧化钾 KO_2 作用可生成无水的，但不太纯的 ZnO_2 。氧化锌和氧即使加到 300 大气压也不反应。

过氧化锌有许多医学用途：它是无刺激性的防腐剂，它类似于聚乙二醇可修补车胎那样，使创口愈合。在橡胶工业中它可作促进剂用，也可用作合成弹性橡胶的固化剂。

X 射线研究指出， ZnO_2 是一种真实的过氧化物， Zn^{2+} 和 O_2^{2-} 离子排成立方的黄铁矿结构 [$a = 487.1$, $d(\text{O}-\text{O}) = 148 \pm 3$, $d(\text{Zn}-\text{O}) = 211 \pm 1$]。 ZnO_2 晶体的键具有明显的共价键性质，黄铁矿结构与 NaCl 结构相比离子键特性小得多。 $\text{ZnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c) 的 $\Delta H_f^\circ = -868.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

过氧化锌微溶于水，并水解成 H_2O_2 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。当 pH 低

于5时,它较易溶解。当单独受热到150℃左右时,它分解成ZnO和氧,但如果存在湿的有机物或过渡金属如Cu²⁺或Mn²⁺时,在室温或略高于室温,过氧化锌就迅速分解。在潮湿空气中,加热ZnO₂到200℃,会生成少量的Zn(O₂)₂,其平衡式如下

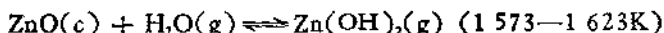


产物只有与ZnO₂组成固熔体时才是稳定的。它的生成必定伴随着阳离子空穴的生成。

2.12.4. 氢氧化锌、羟基配合物

(1) 氢氧化锌

(a) 制备. 把氢氧离子加入悬浮ZnO的水中,然后一起煮沸,冷却到60℃过滤,再稀释分离出结晶,产物是ε型氢氧化锌。当OH⁻加入Zn²⁺时,随着浓度、pH值和温度的不同可以生成各种不同晶型的Zn(OH)₂。当水蒸气于1300℃下通过ZnO表面时,可生成能挥发的Zn(OH)₂,Zn(OH)₂气化的量与水蒸气的压力成正比。其反应式为



此式的ΔH和ΔS分别为427.6kJ·mol⁻¹和204.2J·K⁻¹·mol⁻¹。把这些数据和ZnO在1573K下的升华热估计值490.4kJ·mol⁻¹结合起来则ZnO(g) + H₂O(g) ⇌ Zn(OH)₂(g)的ΔH是-62.8kJ·mol⁻¹。

(b) 物理性质. 氢氧化锌的主要物理性质列于表20.25。已知Zn(OH)₂有六种晶体: α, β₁, β₂, γ, δ和ε。其中ε型只在低于39℃时才稳定。α, β₁和β₂型具有六配位Zn的层状结构,相似于水镁石Mg(OH)₂,但δ型能很快地转变成ε-Zn(OH)₂,这可能是两者的晶格结构很接近。在ε型中,短O—O距离可以解释为由于强氢键交互作用的结果。α型只有当存在某些其它阴离子(如碳酸根,硅酸根)时才能存在。估计转变焓很小,介于0.8—1.3kJ·mol⁻¹之间。

氢氧化锌在水中的溶解度变动很大,即使把它解释为由于有

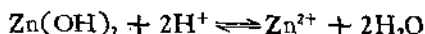
表 20.25 氢氧化锌的物理性质

熔点(°C)		分解 > 125
比容 $C_p(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	(c, θ)	72.383
	(aq, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	-251.04
熵 $S^\circ(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	(c, β)	81.169
	(c, θ)	81.588
	(aq, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	-133.469
生成热 $\Delta H_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	(c, β)	-641.909
	(c, θ)	-643.248
	(aq, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	-613.876
生成自由能 $\Delta G_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	(c, β)	-553.585
	(c, γ)	-553.878
	(c, θ)	-555.133
	(aq, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	-461.621
晶格能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		2527.136
密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)		3.053
溶解度 ($\text{g}/100\text{g}$ 水)		$1-20 \times 10^{-5}/25^\circ\text{C}$
溶度积		$\sim 3 \times 10^{-17}$
磁化率 (c.g.s.)		-0.67×10^{-6}
晶体结构		α 六方, 双层点阵(CdI ₂ 型) $a = 311, c$ 可变 β_1, β_2 层状结构, 面间距 567 β 正交, $a = 853, b = 516, c =$ $492, Z = 4; \text{Zn}$ [4] 为 O; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 键合类似于 SiO_2 中的 SiO_2 单元: $d_{\text{Zn-O}} = 194 - 196;$ OH [4] 为 $2\text{Zn}, 2\text{OH}.$

不同多晶型物的存在, 但还不够理想. 其它离子的浓度即使极低也会有影响. 已知它的溶解度随着溶液 pH 值的升高而迅速地增加, 这是由于生成锌的配位阴离子的缘故. 在 0.1 和 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 中相应的锌浓度为 5×10^{-4} 和 $5 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [9].

(c) 化学性质. $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ 于 120°C 就以明显的速度失水, 但必须升到 900°C 才能完全转变成 ZnO . 氢氧化锌能迅速而完全地溶于稀的无机酸, 生成 Zn^{2+} 离子, 有关的平衡如下 ($\lg K_{\text{sp}}$

- 11.75)。



氢氧化锌也溶于碱，生成配位阴离子，通式为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 。氨水或铵盐溶液能溶解相当数量的氢氧化锌。当电解时锌向阴极迁移，这是由于存在 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}(\text{OH}^-)_2$ 分子。

(2) 羟基配合物

表 20.26 列出了羟基配合物的晶体结构、热力学数据。在中性溶液中，生成氢氧配合物的倾向不大(即 Zn^{2+} 的水解常数很小)，下述反应的平衡常数 $\lg K$ 为 -8.96



表 20.26 锌的羟基配合物

A. 晶体结构	
$\text{NaZn}(\text{OH})_3$	四方 $a = 1086, c = 535$; $\text{Zn}[5]$ 为 OH ; $d(\text{Zn} - \text{O}) = 196, 198, 200, 265(2)$
B. 热力学性质	
$\Delta G_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\text{Zn}(\text{OH})^+(\text{aq}, 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) - 330.118$ $\text{Zn}(\text{OH})_2^-(\text{aq}, 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) - 694.335$ $\text{Zn}(\text{OH})_3^{2-}(\text{aq}, 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) - 858.682$
$\text{Zn}^{2+}-\text{OH}^--\text{H}_2\text{O}$ 体系	$\lg K_1, 4.46; \lg \beta_1, 13.58; \lg \beta_2, 15.15$

但是在碱溶液中，已证实有不同的配位阴离子存在，例如 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 。一直认为还有其它的配位阴离子，即多核的 $\text{Zn}_2(\text{OH})_3^{+}$, $\text{Zn}_3(\text{OH})_3^{3+}$ 和六配位的 $\text{Zn}(\text{OH})_6^{2-}$ ，不过证据还不够充足。从这些碱溶液中，已分离出锌的不同的固态羟基配合物，分析结果认为它们是 $\text{NaZn}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$, $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$ ，但它们的结构不清楚。在 $\text{NaZn}(\text{OH})_3$ 晶体中，锌被五个羟基团以一个畸变三角双锥体所配位。五个羟基中的三个在赤道面上，较近；另二个轴向基团较远。

(3) 碱式盐

在不同的条件下,从碱和 ZnF_2 溶液可制备出各种碱式氟化物,例如 $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{F}$ 和 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6\text{F}_2$. 将 ZnO 加 ZnCl_2 置于水中,并密封于一管中加热至 150°C , 然后慢慢冷却,就可制得 $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$; 如果 ZnCl_2 浓度较低,则生成 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. 如果有过量的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 存在,则析出 $\text{Zn}_5(\text{OH})_{8.75}\text{Cl}_{1.25}(\text{Zn}_7(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2)$. 也存在着类似的碱式溴化物、碘化物和硝酸盐。

从结构上看,在这些羟基卤化物中都有比较明确的晶型,它们全是层状结构,包含有部分或全部的六配位锌. 在 $\text{Zn}(\text{OH})\text{X}$ 中,层状结构是 $\alpha\text{-Zn}(\text{OH})_2$ (或 CdX_2) 结构的畸变形式,由 $\text{OH}\cdots\text{O}$ (也可能有 $\text{OH}\cdots\text{Cl}$) 氢键紧密结合。

碱式砷酸盐和硫酸盐(也包括磷酸盐)是很有意义的,在各种结构中,锌有两种配位数. 稍微变形的 AsO_4 和 SO_4 基团由 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 单元连成链,分别得到 5 和 6,或者 4 和 6 配位. 现在已知在一系列配合物中具有五配位的锌,以前认为是很少的。

2.12.5 硫化物、硒化物、碲化物

(1) 硫化锌

(a) 制备. 硫化锌在自然界以闪锌矿形式存在,由于这种硫化锌中含杂质太多,所以不能直接应用. 最方便的办法是将 H_2S 通入 pH 为 3 含 Zn^{2+} 的缓冲溶液中,硫化锌可定量地沉淀出来. 把此种硫化锌在氮气流中加热至 650°C , 就成为立方的闪锌矿结构,如加热至 1150°C 则得到六方纤锌矿结构. 高纯度的硫化锌可用锌蒸气或氧化锌与硫蒸气,在 700°C 下反应,所得产物在真空下升华,除去多于化学计量比的硫或锌. 把这种硫化锌晶体封于高压单晶炉中,缓慢冷却 1830°C 的熔融 ZnS 可得到硫化锌单晶. 采用水热法也可从多晶硫化锌和 Na_2S 或 NaOH 溶液中制得立方型的单晶硫化锌^[2].

(b) 用途. 硫化锌的最大用量是作颜料和填料,应用于油漆、橡胶、陶瓷和造纸工业. 它适合于制造儿童玩具,因为它不受胃液侵蚀. 硫化锌和硫酸钡的混合物,在商业上称为立德粉或锌钡白,

是一种广泛应用的白色颜料。不过这已大量地被钛白粉所取代。硫化锌在电子学和电光学方面的应用正在迅速发展。例如硫化锌和 CdS , ZnSe , 加入少量的活化剂(如 Cu , Mn , Ag)加热至 $800-1200^{\circ}\text{C}$ 就成为重要的荧光材料。它用于电视屏、荧光或发光涂料。

(c) 物理性质。无论是低温型(立方, 闪锌矿)或高温型(六方, 纤锌矿), 硫化锌晶体都具有典型的四配位锌, 只是第二近邻的排列有所不同(参见图 20.9)。

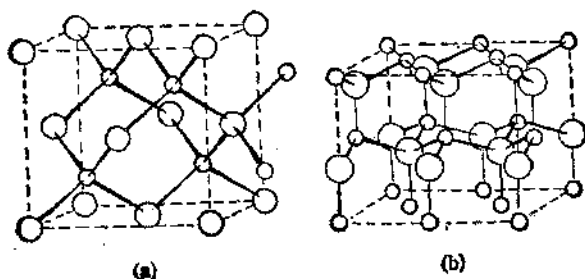


图 20.9 闪锌矿(a)和纤锌矿(b)的晶体结构图。

纯的闪锌矿型结构于 1020°C 转变成纤锌矿型, 但杂质的存在降低转变温度。

已知有几种自然生成的多形体, 其情况类似于碳化硅。根据密堆积排列, 硫原子在闪锌矿中成立方密堆集, 而在纤锌矿中成六方密堆集。在两种情况下, 锌占据一半的四面体空穴。

硫化锌是具有 $368\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的禁带宽度的电子过剩的本征半导体; 当掺入锌时, 在 n 型产物中的禁带宽度只有 $24\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。它具有压电和热电性质, 是具有 340nm 最大波长的光导体。当固态硫化锌受紫外辐射(低于 335nm)、阴极射线、X 射线、 γ 辐射以及电场(电荧光)激发时产生辐射, 即它的光学性质是显著的。如果控制加入不同的活化剂, 激发的辐射光波长还可以改变^[11]。

表 20.27 锌的硫、硒、碲、化合物的物理性质

性 质	ZnS	ZnSe	ZnTe
熔点(°C)	1 850/150atm	>1 100	1 238
沸点(°C)	升华>1 180	升华 { ~2 000	—
升华热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	269.031/854°C	—	—
升华焓 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{K}^{-1}$)	238.906/854°C	—	—
结晶转变温度(°C)	{ c_2 , 立方 $\rightarrow c_1$, 六方) { 1 020	—	—
比容 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{K}^{-1}$)	(c_2 , 立方) 46.024	—	—
熵 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{K}^{-1}$)	(c_2 , 立方) 57.739	(c) 83.68	(c) 79.496
生成焓 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	(c_2 , 立方) -205.978	(c) -163.176	(c) -117.570
生成自由能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	(c_2 , 六方) -192.631	—	—
晶格能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	(c_2 , 立方) -201.292	(c) -163.176	(c) -112.968
	(立方) 3 614.376	3 610.792	—
	(六方) 3 602.424	—	—

续表 20.27

性 质	ZnS	ZnSe	ZnTe
密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	{(立方)4.08 (pyk)4.08(X-ray) (六方)4.09 (pyk)4.10(X-ray)}	5.3	5.5—6.3(pyk)6.34 (X-ray)
溶解度 ($\text{g}/100\text{g}$ 水)	10^{-6} — $10^{-7}/25^{\circ}\text{C}$	极低	极低
溶度积	$10^{-14}/25^{\circ}\text{C}$	—	—
介电常数	8.3(静电)	—	—
磁化率 (c.g.s.)	-0.33×10^{-6}	—	—
折光指数	(立方)2.368 (六方)2.356, 2.378	2.89	3.56
晶体结构	(s) 立方, 闪锌矿 (b) 六方纤锌矿 (c) 其它晶型	(a) 立方, 闪锌矿结构 (b) 六方, 纤锌矿结构	(a) 立方, 闪锌矿结构 (b) 六方, 纤锌矿结构
硬度 Moh's	~4	3—4	—
半导体能级 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	(本征)368, 193, (n型, Zn 过剩)24, 267	(本征)271, 96, (n型)24, 267	(本征)83, 68, (n型)24, 267
颜色	浅灰黄	红黄	棕红

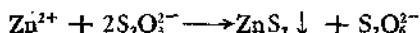
硫化锌的溶解度已进行了广泛的测定,它随 pH 的改变而变化,并与试样来源即预处理有关。虽然它强烈地吸附水,但没有确定的水合物。

(d) 化学性质。硫化锌与氢发生下述反应时,即使在 1000°C 平衡也向左进行



与氧的反应有多种形式:低于 700°C 时生成 ZnSO_4 , ZnO 和 SO_2 , 到 860°C 时主要产物是 ZnO 和 SO_3 。臭氧与潮湿空气可使之缓慢生成 ZnSO_4 。与卤素反应无论在室温下 (F_2) 或加热时都生成 ZnX_2 , 以及硫或硫的卤化物。于 1300°C 被 CO 或不同金属还原成锌。

二硫化锌 ZnS_2 。由下述反应制得



二硫化锌在高于 120°C 时分解成 ZnS 和 S 。有研究在 $6.5 \times 10^6 \text{ kPa}$ 压力和 600°C 下用两种单质直接合成出亮黄色的 ZnS_2 。它具有黄铁矿型结构,于 250°C 真空中分解成 ZnS 。与它相似也可制得 ZnSe_2 , CdS_2 和 CdSe_2 。

混合硫化物的性质示于表 20.28,在混合硫化物中锌为四配位。除直接合成这些组分外,用 H_2S 与混合氧化物反应可制成混合硫化物。例如 BaZnO_2 和 H_2S 于 800°C 生成 Ba_2ZnS_3 。

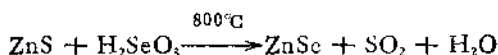
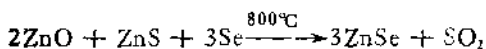
表 20.28 含锌混合硫化物的结构

ZnBaS_2	正交, $a = 1205$, $b = 1265$, $c = 421$, $Z = 4$; 由 Ba 相连的 ZnS_4 四面体链平行于 c 轴; $d(\text{Zn} - \text{S}) = 233 - 245$; Ba 为 7 S 配位
ZnAl_2S_4	尖晶石, $a = 996.8$, $Z = 8$
ZnCr_2S_4	尖晶石, $a = 997.4$, $Z = 8$
ZnGa_2S_4	四方, $a = 527.3$, $c = 1044$, $Z = 2$; $\text{Zn}, \text{Ga} [4]$ 为 S, S 为假等轴密堆积
ZnIn_2S_4	六方, $a = 385.0$, $c = 3705$, $Z = 3$; S 为混合的假等轴密堆积和六方密堆积; $\frac{1}{2} \text{In} [6]$ 为 S; $\frac{1}{2} \text{In}_2\text{Zn} [4]$ 为 S; $d(\text{Zn} - \text{S}) =$

237

(2) 硒化锌

(a) 制备。在惰性气氛中,使 ZnSO_4 水溶液与 H_2Se 反应可生成 ZnSe 沉淀。干法系按下述反应,将硒和锌的化合物混合加热



(b) 用途。硒化锌中掺入少量锌和镉的化合物是一种商品磷光剂,它能受激发射黄色光。它也被用作使异丙醇转化成丙酮的催化剂。

(c) 性质。硒化锌的重要物理性质已列于前面的表 20.27。通常制得的硒化锌是立方晶型,但如果锌和硒一起加热到 1360°C ,会产出纤锌矿型的晶体。它的光学性质与硫化锌相似,硒化锌是红外透过材料,对波长 $<15\mu\text{m}$ 的光透过率可大于 60%,对 $1-8\mu\text{m}$ 波长光的折射率为 2.5^[2]。硒化锌在湿空气中易氧化,它溶于稀酸放出 H_2Se 。

锌还能形成混合硒化物,表 20.29 列出了四种 ZnM_2Se_4 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{In}$) 的晶体结构。这种配合物具有所谓“硫代镓酸盐”的结构。 ZnGa_2S_4 类似于黄铜矿 (CuFeS_2) 的结构,但金属位置的四分之一是空位(即 c.c.p 型的 S 和 Se 填满了 $3/8$ 的四面体空穴)。

表 20.29 锌的混合硒化物结构

ZnAl_2Se_4	四方, ZnGa_2S_4 结构, (高温下也生成尖晶石)	$a = 550.2, c = 1090, Z = 2$
ZnCr_2Se_4	立方(正尖晶石)结构,	$a = 1044, Z = 8$
ZnGa_2Se_4	四方, ZnGa_2S_4 结构,	$a = 549.6, c = 1099, Z = 2$
ZnIn_2Se_4	四方, ZnGa_2S_4 结构	$a = 571.0, c = 1142, Z = 2$

(3) 碲化锌

在氢气气氛中,将碲和锌一起加热,然后升华,可制得红棕色的碲化锌。把多晶碲化锌密封于一端呈锥形的石英安瓿中,可用

Bridgman 法从熔体中慢慢地生长出碲化锌单晶。为了防止碲化锌熔体与石英容器壁粘结,石英安瓿必须预先喷砂,并涂上由丙酮或乙醇热解而成的、极薄的碳膜。碲化钠 Na_2Te 和乙酸锌在水中反应产生黄棕色水合 ZnTe 沉淀。碲化锌的主要用途和硒化锌相似,它也是半导体和红外材料,并有光导、荧光等特性。碲化锌有立方和六方两种晶型。前者从熔体中产出,后者从气相中析出。碲化锌对 $0.65\mu\text{m}$ 波长的光有透过性,对波长 $1-8\mu\text{m}$ 光的折射率为 2.7。在化学上碲化锌十分相似于硒化锌。

锌也可形成混合碲化物,它们都具有相同的四方晶型结构:例如 ZnAl_2Te_4 ($a = 510, c = 1205$), ZnGa_2Te_4 ($a = 593.9, c = 1187$), ZnIn_2Te_4 ($a = 612.2, c = 1224$)。

2.12.6 氮化物、磷化物、砷化物和锑化物

(1) 氮化锌

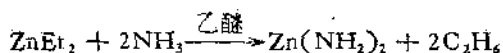
当锌粉和氨共热至 600°C , 或将二氨基锌 $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ 加热到 330°C , 可得出深灰色粉末状氮化锌。它的密度是 $6.22\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (比重瓶法) 或 $6.40\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (X 衍射法), $C_p 107.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H_f - 28.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 磁化率 $-0.30 \times 10^{-6}\text{c.g.s.}$ 。氮化锌为立方晶体, 类似于 Ti_2O_3 结晶(一种有缺陷的萤石晶格), 其 $a = 974.3, Z = 16$ 。

氮化锌可缓慢地水解, 生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和氨。它易溶于稀酸。在空气中加热便氧化, 在 400°C 以上时, 氢能使它分解成锌和氨。

已知有许多锌的混合氮化物, 具有立方萤石结构($a = 487.7$) 的 LiZnN 是最简单的一种, 其中金属为四配位。其它晶型有钙钛矿型(即 M_3ZnN , $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), β -锰型 ($\text{V}_3\text{Zn}_2\text{N}$) 和 η_2 -碳化钙型 ($\text{Ti}_4\text{Zn}_2\text{N}$)。

(2) 氨基锌

在 150°C 时氨气通过二乙基锌, 并作用 5 小时, 然后在室温下保持 12 小时, 可得密度为 2.13 的白色粉末状氨基锌。



氨基锌容易水解成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和氨。它溶于氨基钾的液氨溶液,生成 $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ 。在 200°C 时,氨基锌热解成氮化锌 Zn_3N_2 。

N-烷基取代的氨基锌 $\text{Zn}(\text{NR}_2)_2$, 可以由烷基锌和仲胺反应而得。有机硅烷基衍生物也存在,如 $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiR}_3)_2]_2$ 。

(3) 磷化锌

磷化锌有 Zn_3P_2 和 ZnP_2 两种。磷和锌共热至 750°C 左右可制得 Zn_3P_2 , 此深灰色产物的密度为 $4.79\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (比重瓶法)或 $4.54\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (X 射线衍射法)。把磷和锌按 ZnP_2 的化学计量比称重,置于密封安瓶中加热到 550°C ,可制得 ZnP_2 , 它可以是黑色或红色,密度 $3.51\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。在真空中加热 ZnP_2 至 700°C ,就转变成 Zn_3P_2 和 P。磷化锌在商业上用作杀鼠药和杀霉菌剂。 Zn_3P_2 呈现光电和半导体性质。

Zn_3P_2 的晶体结构属四方晶系 ($a = 809.7$, $c = 1145$, $Z = 8$), 类似于 Tl_4O_3 晶型,但每个磷被位于变形立方体的六个顶点上的锌原子所包围,而每个锌原子又被四个磷原子呈四面体地包围起来,锌和磷原子间的距离:二个 235pm , 一个 244pm 和另一个 277pm 。在晶体中邻近的 $\text{Zn}-\text{Zn}$ 距 300pm 和 307pm 。 ZnP_2 四方晶系的晶格参数为 $a = 507$, $c = 1865$, $Z = 8$ 。两种磷化锌都不溶于水,但 Zn_3P_2 溶于酸,并放出 PH_3 。它的生成热 $\Delta H_f^\circ(c)$ 为 $-473\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

已知有许多锌的混合磷化物。如 ZnGeP_2 ($a = 546$, $c = 1076$) 和 ZnSiP_2 ($a = 540$, $c = 1044$), 两者都为有序黄铜矿型的四方结构。当 Zn_3P_2 和 ZnI_2 在密封管中共热至 475°C 时,可得到深灰色 Zn_3PI_2 (密度 $4.87\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),它具有无序缺陷的闪锌矿结构。加热时它不熔化,但于 600°C 左右分解成 Zn_3P_2 和 ZnI_2 。

(4) 砷化锌

和磷相同,砷能与锌在加热时直接化合,并可根据配料量来制得深灰色的 Zn_3As_2 或 ZnAs_2 , 它们能用区域熔炼法提纯。两者

都是半导体,被应用于电子工业。

Zn_3As_2 (密度 $5.62\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 与 Zn_3P_2 是同晶型的,它的晶胞可以描述为四方晶系 ($a = 831.6, c = 1176, Z = 8$), 假立方晶型 ($a' = 1177, c' = 1176, Z = 16$) 和六方晶系 ($a = 1178, c = 2365, Z = 32$)。在高于 659°C 时是面心立方,它在加压下于 1015°C 熔化。二砷化锌 ZnAs_2 (密度 $5.08\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 属单斜晶系 ($a = 928, b = 768, c = 803, \beta = 102^\circ19'$), 在加压下于 768°C 熔化。两种砷化锌都不与水反应,但都溶于酸并放出 AsH_3 。生成热 $\Delta H_f^\circ: \text{Zn}_3\text{As}_2(c)$ 为 -3.3 , ZnAs_2 为 $-31.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

用直接化合法可以制取砷锌系三元化合物。 ZnGeAs_2 ($a = 567.0, c = 1115.3$) 和 ZnSiAs_2 ($a = 560.8, c = 1089$) 都为有序黄铜矿结构。与锡组合形成同类型的 ZnSnAs_2 具有黄铜矿晶型,在室温下稳定,但当高温时转变成立方晶型 ($a = 585.1$), 锌和锡无规则地处于闪锌矿结构中。三元砷化锌 Zn_3AsI_2 像 Zn_3PI_2 一样,为立方结构 ($a = 600.6$), AgZnAs 和 NaZnAs 两种化合物具有萤石结构,其中 Zn 和 As 占据氟的位置。

(5) 锑化锌

锑化锌二元化合物有 Zn_3Sb_2 和 ZnSb 。 Zn_3Sb_2 呈银白色,密度 $6.33\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 570°C 熔化,熔化焓和熵分别为 $50.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $60.7\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。它可能是 Zn_3P_2 的同形异构体。

ZnSb 基本上是金属间化合物结构 (正交, $a = 621.8, b = 774.1, c = 811.5, Z = 8$)。在其畸变的类金刚石结构中,每个原子为一个同类原子和三个其它原子以四面体形所配位,具有短的 $\text{Zn}-\text{Zn}(282)$ 和 $\text{Sb}-\text{Sb}(281)$ 间距。 ΔH_f° 值 $-14.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 ZnSb 在 544°C 熔化。

2.12.7 碳化锌

碳与锌在一起不直接反应,但在碳氢溶剂中乙烯能与 ZnEt_2 反应或者乙烯与锌在 450°C 反应,两者都可生成碳化锌 ZnC_2 。

2.12.3 第 VII 族含氧酸盐

锌可以组成次卤酸锌、亚卤酸锌、卤酸锌和高卤酸锌。

氯气于 20℃ 通入 ZnO 的悬浮液中,结果生成不纯的次氯酸锌 $\text{Zn}(\text{ClO})_2$ 。它能氯化酚,能使 I^- 离子析出碘,与酸作用放出氯。

$\text{Zn}(\text{ClO}_2)_2$ 是亚卤酸锌的唯一代表。用 ZnSO_4 溶液和 $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ 反应或者 ClO_2 水溶液同锌粉作用都可制得含二个水的亚氯酸锌。它极易溶于水或乙醇,受热或受撞击会爆炸。单斜晶系的 $\text{Zn}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶胞参数: $a = 867$, $b = 688$, $c = 938$, $\beta = 90^\circ 20'$, $Z = 4$ 。

已知卤酸盐 $\text{Zn}(\text{XO}_3)_2$ 的 X 可为 Cl, Br 和 I。 $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是吸潮的,极易溶于水 (262g/100g 水, 20℃), 在 60℃ 时迅速分解, 已知它还有二水或六水合物。溴酸锌 $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 100℃ 熔化, 200℃ 失去全部结晶水, 250℃ 左右分解成 ZnO, 氧和溴。晶体结构测定指出, 它由 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 八面体和 BrO_3^- 三角锥组成类萤石排列, 无疑部分地是由氢键相结合的。碘酸锌微溶于水 (20℃, 0.87g/100g), 加热时分解成 ZnO, ZnI_2 , I_2 和 O_2 。 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2(c) \Delta G_f^\circ = 433.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\Delta H_f^\circ = -596.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = -402.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ = 124.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

已知高卤酸盐 $\text{Zn}(\text{XO}_4)_2$ 中 X 为 Cl 和 I。六水合物 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是吸潮的, 易溶于水 (85g/100g, 20℃)。它于 106℃ 左右熔化, 200℃ 分解。其晶体属六方晶系 ($a = 1552$, $c = 520$, $Z = 3$), 晶胞中有 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 八面体和 ClO_4^- 四面体单元。计算所得的各热力学参数为: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \Delta G_f^\circ = -163.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \Delta H_f^\circ = -412.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = -164.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ = 251.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(c) \Delta H_f^\circ = -2133.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = -1555.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ = 545.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。高碘酸锌 $\text{Zn}(\text{IO}_4)_2$ 不易

溶于水,但溶于氨和铵盐溶液,显示出生成碱式盐的强烈趋势。

2.12.9 第 VI 族含氧酸盐

(1) 硫酸锌

在空气中直接焙烧 ZnS 可制得粗硫酸锌,但最经典的制法是将锌溶于稀硫酸中。它是最重要的锌盐,因为金属锌的电解生产就是在硫酸锌溶液中进行的。在粘胶纤维生产中用它作聚合链状物的促进剂,在纺织工业中作助染剂和着色剂,也用作织物的防火剂,浮选矿石过程的调节剂。另一种用途是用作农作物或动物缺锌时的营养料。生产其它锌化合物时也用它为原料。

硫酸锌的物理性质列于表 20.30。在一定的温度范围内与水相平衡的、稳定的水合物为: $0-39^\circ\text{C}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $39-60^\circ\text{C}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $60-100^\circ\text{C}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。此外,尚有下列不稳定的水合物:单斜晶型的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 是类质同晶), $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。在 400mol 水中无水 ZnSO_4 的溶解热为 $+77.11\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,一水和七水合物的溶解热为 $+41.63$ 和 $-17.82\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。硫酸锌也溶于乙醇与甘油。 $\text{Zn}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$ 水体系的测定表明 $\lg K_1 = 2.38$, $\Delta H_1 = 16.78\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_1 = 102.1\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

当加热至 250°C 左右时各种水合物完全失去结晶水, 680°C 时成为硫酸氧锌 $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ 。 750°C 以上进一步分解,最后在 930°C 左右成为氧化锌。

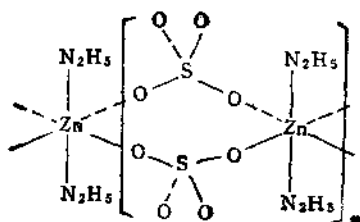
已知 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 在一定范围内成为混合晶体。一系列真正的复合硫酸盐具有很有趣味的结构: $\text{K}_2\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_3$ 显示所谓无水钾镁矾晶体结构(立方, $a = 992.5$, $Z = 4$),它具有通过氧相连的六配位锌八面体和 SO_4 四面体单元的晶胞,而钾则为氧不规则地包围。在 $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 Zn 为六个水所配位,属单斜晶系, $a = 922.3$, $b = 1250.0$, $c = 623.7$, $\beta = 106^\circ 52'$, $Z = 4$ 。

表 20.30 硫酸锌的物理性质

熔点(°C) (7H ₂ O)	100(-7H ₂ O, 280°)
C_p^0 (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)(aq · 1mol · L ⁻¹)	-246.856
(c)	117.152, 145.185(H ₂ O), 357.690(6H ₂ O), 383.422(7H ₂ O)
S^0 (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)(aq · 1mol · L ⁻¹)	-92.048
(c)	119.662, 138.490(H ₂ O), 363.589(6H ₂ O), 388.694(7H ₂ O)
生成焓(kJ · mol ⁻¹)(aq · 1mol · L ⁻¹)	-1 063.154
(c)	-982.821, -1304.488(H ₂ O), -2777.465 (6H ₂ O), -3 077.750(7H ₂ O)
自由能(kJ · mol ⁻¹)(aq · 1mol · L ⁻¹)	-891.610
(c)	-874.456, -1 132.190(H ₂ O), -2 324.630 (6H ₂ O), -2 563.118(7H ₂ O)
密度(g · cm ⁻³)	3.74(无水), 3.28(· H ₂ O), 2.07 (· 6H ₂ O), 1.97(· 7H ₂ O)
溶解度(g/100g 水)	41.9/0°, 54.2/20°, 74.0/50°, 60.6/100°
磁化率(c · g · s ·)	-0.48 × 10 ⁻⁶ (· 7H ₂ O)
晶体结构	(i) · 7H ₂ O. 正交, MgSO ₄ · 7H ₂ O 结构; $a = 1 177.9, b = 1 205.0, c = 682.2, Z = 4$; Zn[6] 为 H ₂ O; SO ₄ 四面体; 其余水与 SO ₄ 和配位水的 O 相连. (ii) 无水, 正交, $a = 858, b = 673, c = 477, Z = 4$; Zn[6] 为 O(畸变), SO ₄ 四面体.

Na₂Zn(SO₄)₂ · 4H₂O 也属单斜晶系, $a = 1 105, b = 823, c = 554$,
 $\beta = 100^\circ 35', Z = 2$, 但六配位的锌则与 4 个 H₂O 和 2 个 SO₄
的 O 连接, 六配位的钠与 4 个 SO₄ 的 O 和 2 个 H₂O 的 O 相连.
计算所得的无水和六水 (NH₄)₂Zn(SO₄)₂ 的 $\Delta H_f^0(c)$ 分别为
-2 201.6 和 -3 996.6 kJ · mol⁻¹.

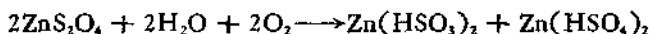
铁的衍生物 (N₂H₅)₂Zn(SO₄)₂ (三斜晶系, $a = 736, b = 533, c = 582, \alpha = 99^\circ 42', \beta = 87^\circ 27', \gamma = 105^\circ 42', Z = 1$) 具有
链状聚合结构



(2) 亚硫酸锌、连二亚硫酸锌、连硫酸锌和硫代硫酸锌

典型的 $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 100°C 失去水, 200°C 分解成 ZnO 和 SO_2 . 它微溶于水 ($0.16\text{g}/100\text{g}$ 水, 20°C). 计算 $\text{Zn}(\text{HSO}_3)_2$ 水溶液 ($1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 $\Delta H_f^\circ = -1408.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

连二亚硫酸锌是用水或水-乙醇混合液中温热锌粉和 SO_2 而得. 主要用作纺织和造纸工业的漂白剂, 也用于生产 $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$. 这种次硫酸盐不仅用于漂白和还原性染料, 而且也用于合成橡胶的乳化和聚合作用. 连二亚硫酸锌溶于水 ($40\text{g}/100\text{g}$ 水, 20°C), $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液时, $\Delta H_f^\circ = -838.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在空气中加热, 按下式分解



已制得多种连多硫酸锌 ZnS_nO_6 ($n = 2, 3, 4, 5$), 计算得到 $\text{ZnS}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 ZnS_2O_6 ($1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液) 的 ΔH_f° 分别为 -3076.1 和 $-1352.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

硫代硫酸锌很容易在水溶液中用置换反应制得, 但脱水时分解生成 ZnS , S 和其它未知产物. 如果有过量的硫代硫酸根存在, 则可以有离子状态的 $\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ 存在. $\text{Zn}^{2+}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系中 $\lg K_1 = 2.29$, $\Delta H_1 = 13\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta S_1 = 92\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(3) 锌的亚硒酸、硒酸和亚碲酸、碲酸盐

所有锌的这些盐类都可从置换反应制得, 例如溶解 ZnO 于硒酸中即得 ZnSeO_4 , ZnTeO_3 可用 ZnSO_4 和 Na_2TeO_3 在水中反应而得. ZnSeO_3 的溶度积 $\lg K_{sp}$, 20°C 时为 -6.59 , Zn^{2+} -

SeO_4^{2-} 体系的 $\lg K_1 = 2.19$ 。若干热力学参数值列于表 20.31。

表 20.31 亚硒酸和硒酸锌的热力学数据

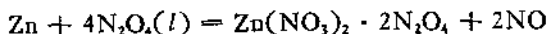
化合物	ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	S° ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
$\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{c})$	-930.9	-792.9	163.2
$\text{ZnSeO}_3(\text{aq}, 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	-663.2	-516.7	-99.2
$\text{ZnSeO}_4(\text{c})$	-664.4	—	—
$\text{ZnSeO}_4(\text{aq}, 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	-753.1	-588.3	-58.2
$\text{ZnSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{c})$	-982.8	—	—
$\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	-2458.1	—	—

2.12.10 第 V 族含氧酸盐

(1) 亚硝酸锌和硝酸锌

至今仍未制得纯的亚硝酸锌 $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ ，即使是从非水溶剂中制取的，也仍含少量的硝酸盐，且极易水解。有关于亚硝酸根配合物 $\text{M}_2\text{Zn}(\text{NO}_2)_4$ 的报道，式中 $\text{M}_2^{2+} = \text{Cs}_2^{2+}$ 或 $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_3)_2^+$ 。红外光谱证实锌为 4 个单齿配体 NO_2 的 O 所配位。

用 ZnO 和硝酸反应可得硝酸锌的水合物。当水合物单独受热时转变成碱式盐。无水硝酸锌按下式制取

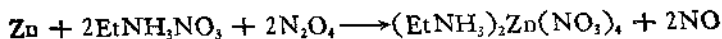


然后于真空中将该加合物热至 100°C 。

硝酸锌的物理性质列于表 20.32，除了它在水中的溶解度很高外，也易溶于乙醇和液氨。六水合物的溶解热为 $-24.43\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (400mol 水, 18°C)，在该稀溶液中，硝酸锌被认为完全解离。

无水硝酸锌 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 在真空下稍有挥发，受热至 350°C 时迅速分解。在乙腈溶液中主要存在形式是 $\text{Zn}(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2$ ，说明硝酸根离子受到溶剂化阳离子的强烈影响。

在水溶液体系中未证实 Zn^{2+} 和 NO_3^- 间可生成配位离子。但在液态 N_2O_4 中，按下式形成 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2^{2+}$

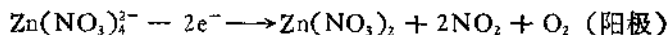
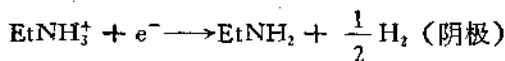


已分离出白色固体乙胺盐 (熔点 $83-84^\circ\text{C}$)，在硝基甲烷中

表 20.32 硝酸锌的物理性质

熔点(°C)	(·H ₂ O)	70.7
	(·2H ₂ O)	55.4
	(·4H ₂ O)	44.7
	(·6H ₂ O)	36.1
C_p^0 (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	(aq, 1mol·L ⁻¹)	-126
	(c, 6H ₂ O)	323
S^0 (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	(aq, 1mol·L ⁻¹)	180.7
	(c, 6H ₂ O)	456.9
生成焓(kJ·mol ⁻¹)	(c)	-483.7
	(aq, 1mol·L ⁻¹)	-568.6
	(c, H ₂ O)	-805.0
	(c, 2H ₂ O)	-1110.4
	(c, 4H ₂ O)	-1699.1
	(c, 6H ₂ O)	-2306.6
生成自由能(kJ·mol ⁻¹)	(aq, 1mol·L ⁻¹)	-369.9
	(c, 6H ₂ O)	-1773.2
晶格能(kJ·mol ⁻¹)	(·6H ₂ O)	1502
密度(g·cm ⁻³)	(·6H ₂ O)	2.065
溶解度(g/100g 水)	(·4H ₂ O)	327/40°
	(·6H ₂ O)	184/20°
磁化率(c·g·s·)		-0.21 × 10 ⁻⁶

电解时反应式如下



(2) 次磷酸、亚磷酸、磷酸锌和砷酸锌

将次磷酸钡和硫酸锌溶液混合, 然后趁热过滤、浓缩可制得 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体。加热此一水合物可得到无水次磷酸锌。它也有六水合物。

亚磷酸锌的各种水合物如 $\text{ZnHPO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 是由锌与亚磷酸反应, 或复分解而得。关于它们的性质了解甚少, 虽然计算过 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2(\text{c})$ 的 ΔH_f^0 为 $-2083.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

氧化锌或碳酸锌与磷酸反应, 或者 ZnSO_4 和 Na_2HPO_4 在水

中反应可制得 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。100℃ 时失去两个结晶水，250℃ 时又失去剩余的两个结晶水。在工业上，通常直接在镀锌金属件的表面生成磷酸锌，或形成一层供涂敷油漆用的优质基面，以延缓它们的受蚀。除了用于陶瓷工业外，纯磷酸锌的主要用途是被镁还原做成红磷。

无水磷酸锌有低温的菱形结构（密度 $3.998\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）和高温的单斜晶系（ $a = 507.4, b = 846.9, c = 876.6, \beta = 120^\circ 51', Z = 2$ ）。单斜晶系含四面体 PO_4 单元和以氧相连的六配位锌与四配位锌。熔点 900℃, $\Delta H_f^\circ(c)$ 为 $-2892.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。磷酸锌基本上不溶于水（ $\lg K_{\text{sp}}, -32.04, 20^\circ\text{C}$ ）和乙醇，但溶于稀酸、氨水和碳酸铵溶液。

$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 显示出有不同的多晶体存在，已知有 α -和 β -磷锌矿，及对位磷锌矿结构。它们的密度分别为 3.04, 3.03 和 $3.75\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。室温的晶体结构（正交， $a = 1064, b = 1836, c = 504, Z = 4$ ）包含有六配位锌和 PO_4 四面体。

由 $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 体系生成的其它化合物有 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。焦磷酸盐可于 200℃ 下灼烧 $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 而制得，其 $\Delta H_f^\circ(c)$ 为 $-2510\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{ZnO}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 混合物高温热解能得到可溶的 $[\text{Zn}(\text{PO}_3)_2]_n$ 分子的混合物。 $\text{Zn}^{2+}-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 水体系中 $\lg K_1 = 8.7, \lg \beta_2 = 11.0, \Delta H_{\beta_2} = 11.05\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S_{\beta_2} = 161.5\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

砷酸锌有 $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$ （正）， $\text{Zn}_3\text{As}_2\text{O}_7$ （焦）， $\text{Zn}(\text{AsO}_3)_2$ （偏）。 $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2, \Delta G_f^\circ = -1895\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，20℃ 水中 $\lg K_{\text{sp}}: -26.97$ ，但溶于酸和碱。

2.12.11 碳酸盐、碱式碳酸盐

把 ZnSO_4 和 KHCO_3 溶液在 CO_2 气氛中，10℃ 下作用 7 天；或者将 ZnSO_4 和 KHCO_3 溶液在密闭容器内，在 CO_2 压力下，加热到 130℃ 作用 2 小时，都可以制得碳酸锌。它在橡胶工业中用作活化剂和填料，也可作颜料或用于陶瓷工业。它的有关物

理性质列于表 20.33。

碳酸锌可溶于稀酸和碱，也溶于铵盐溶液。在水中会慢慢地转变成碱式碳酸盐。当加热至 150°C ，它开始放出 CO_2 ，在 295°C 分解压可达 93.3kPa 。

有多种碳酸盐，其中 $\text{Zn}_5(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2$ 的性质最有特色，它也以水锌矿的型式存在于自然界中(密度 $3.6\text{--}3.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。从 ZnO 或 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 作用可得到碳酸锌。在结构上它含有比例为 2:3 的四配位和六配位锌。

表 20.33 碳酸锌的物理性质

熔点($^{\circ}\text{C}$)	300°C 失 CO_2
比容 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	79.705
焓 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	82.425
生成焓 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-812.533
自由能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-731.363
晶格能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	3242.6
密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	4.398
溶解度 ($\text{g}/100\text{g}$ 水)	$0.001/15^{\circ}$, $0.0206/25^{\circ}\text{C}$
溶度积 ($\lg K_{\text{sp}}$)	-10.78/ 25°C
折光率	1.818, 1.618 (单轴, 负光性)
晶体结构	菱形体, 方解石结构 $a = 568.33$, $\alpha = 48^{\circ}20'$, $Z = 2$
磁化率 (c. g. s.)	-0.27×10^{-4}

2.12.12 其它含硼酸盐

(1) 硼酸锌

ZnO 或 ZnCO_3 与硼酸水溶液反应，或者用硼砂水溶液与 Zn^{2+} 反应，均可生成几乎不溶的硼酸锌，显然它有相当可变的组分。结晶 $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ 具有 $4.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的密度，在 980°C 熔化，冷却时成为玻璃体。它的生成自由能 ΔG_f° 为 $-1563.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。结构上看，所有硼原子都与氧呈四配位，而 BO_4 四面体连成三维网；锌也是与四个氧配位，其中三个是与硼共享。 $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在 22° 的 $\lg K_{\text{sp}}$ 为 -10.18 。

硼酸锌有一系列用途,作织物的阻燃剂、油漆、防霉和防蚀剂以及陶瓷助熔剂。如于 900℃ 煅烧并用 MnO 活化,可用作磷光或热荧光材料。

已查明一种碱式硼酸锌 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$ 具有立方晶型 ($a = 748, Z = 2$), BO_2 四面体联成截顶八面体状框架结构, OZn_4 四面体则处于其中心。

(2) 硅酸锌和氟硅酸锌

在铂容器内 ZnO 和 SiO_2 在 1700℃ 左右根据不同的配料比,可直接反应生成 ZnSiO_3 或 Zn_2SiO_4 。

在水溶液中 Zn^{2+} 和硅酸根反应生成组分可变的泥状沉淀物,但可能夹杂碱式盐。 Zn_2SiO_4 与 Mn 一起加热活化后,可作磷光剂用,它被紫外辐射或电子所激活。

偏硅酸锌 ZnSiO_3 的密度 $3.42\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔点 1429°C , $\Delta H_f^\circ - 1260.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lg K_{\text{sp}} - 21.03(25^\circ\text{C})$ 。与水反应的结果如下



正硅酸锌 Zn_2SiO_4 具有硅铍石型结构,由于锌阳离子体积相对较大,所以这种结构引人注目。其密度 $4.10\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔点 1512°C , $\Delta H_f^\circ(\text{c}) - 1636.8$, $\Delta G_f^\circ(\text{c}) - 1523.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ 131.4$, $C_p 123.4\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该化合物不溶于水,溶于 20% 氢氟酸,与强酸作用生成 Zn^{2+} 和 SiO_2 。

溶解 ZnO 于过量的稀 H_2SiF_6 中,可离析出六氟硅酸锌 $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。它极易溶于水,其溶解度 10°C 时为 $769.7\text{g}/100\text{g}$ 水, 60°C 为 $934.3\text{g}/100\text{g}$ 水。结构上,其 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 SiF_6^{2-} 离子呈畸变的 CsCl 排列(正交, $a = 629.7$, $a = 96^\circ 1'$, $Z = 1$, 密度 $2.104\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。其它 $\text{ZnMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 衍生物($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$)具有相似的结构。

(3) 其他含氧酸锌

锌可以同周期表中的 Li, K, Ba, Sr, Al, Sb, Ge, Sn, Ti, V, Fe, Cr, Mn, Nb 等组成含氧酸盐,或称混合氧化物。这些化合物的制

备方法是将有关组分的氧化物均匀混和(通常为泥浆状),于 1 000—1 400℃煅烧 1 小时,产物是坚硬的低孔隙度的烧结陶瓷体,有些也可在常温下制备,如 ZnFe_2O_4 , 可以在水溶液中按下述反应沉淀得到

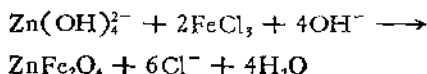


表 20.34 列出了 20 余种 锌 的含氧酸盐的结构参数。由这些数据可知这类化合物大多为正尖晶石或反尖晶石结构,含四配位 锌,或四配位 锌与六配位 锌各占一半。正尖晶石的结构示于图 20.10。

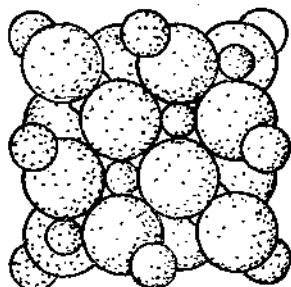


图 20.10 正尖晶石结构图

这些化合物现在具有显著的工业意义。如 Zn_2TiO_4 , 作白色颜料, ZnCr_2O_4 , 如加入少量其它金属氧化物可作催化剂, 催化 CO 加氢制甲醇, 乙烯、氢和 HCN 合成腈以及从羧酸和乙烯生产乙烯脂。 ZnCrO_4 热解法提供了制备 ZnCr_2O_4 的方便途径。

这些化合物在电子和磁性材料领域中的应用正在增长, 最重要的一类是铁氧体, 高磁性混合氧化物与铁作为主要组分。1953 年它首先被用作微波器件, 现在已广泛应用于微波通讯。由 Fe_2O_3 , ZnO 和 NiO 生产的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 - 1$), 当 x 增加时, 磁饱和量开始增加、随后减少, 但居里温度则不断降低, 即使在 100MHz 磁损也很低。 ZnFe_2O_4 本身是顺磁性的(850℃, $\chi = 1.98 \times 10^{-4}$ c.g.s. 单位), 其它铁酸盐是铁磁性的(如 $\text{BaZnFe}_4\text{O}_{11}$)。反尖晶石型的 Zn_2TiO_4 , 可作陶瓷电阻, 也可用于温度计, 因为其电阻温度系数(正值)很大($>0.4\%$ /度)。

当 ZnCO_3 和 CoCO_3 与作为熔剂的 KCl 在 1000℃ 一起熔融, 可得到所谓的 Rinmann 绿(钴绿、 锌绿)。CoO 含量达 30% 时, CoO 和 ZnO 形成固熔体(呈纤锌矿结构), 呈蓝绿色。但 CoO 高于 70% 时, 则是桃红色的固熔体。如 CoO 量介于两者之间, 则以混合相存在。

表 20.34 锌混合氧化物的结构数据

锌原子个数	化合物	结 构
1	SrZnO_2	正交, $a = 584, b = 335, c = 1137, Z = 4$ $\text{Zn}[4]$ 与 O; $d(\text{Zn} - \text{O}) = 197 - 201$ $\text{Sr}[7]$ 与 O; 3 维 ZnO_2 网络具畸变 β -方石英结构。
	BaZnO_2	六方, $a = 592.7, c = 670.7, Z = 3; \text{Zn}[4]$ 与 O, $\text{Ba}[6]$ 与 O.
	K_2ZnO_2	正交, $a = 596, b = 1040, c = 540, Z = 4$; 密度 $3.36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\text{Zn}[4]$ 与 O, $d(\text{Zn} - \text{O}) = 204; \text{ZnO}_4$ 四面体沿 c 轴连成链状, $\text{K}[6]$ 与 O; $d(\text{Zn} - \text{Zn}) = 270$.
	ZnWO_4	单斜, NiWO_4 结构; $a = 469, b = 572.0, c = 492.5$, $\beta = 90^\circ 38'$; $\text{Zn}[6]$ 与 O, $\text{W}[6]$ 接 O (不规则).
	ZnAl_2O_4	立方, $a = 808.83, Z = 8; \text{Zn}[4]$ 与 O, $\text{Al}[6]$ 与 O.
	ZnM_2O_4	$\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Rh}, \text{V}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{O}_4$ 的同构体.
	ZnMn_2O_4	四方, 变形的尖晶石, $a = 572, c = 922.5, Z = 4$.
	ZnSb_2O_6	四方, Pb_2O_4 结构, $a = 849.1, c = 592.0; \text{Zn}[6]$ 与 O; $\text{Sb}[3]$ 与 O (轴形体)
	LiZnVO_4	六方, Zn_2SiO_4 结构, $a = 1418, c = 949, Z = 18$; $\text{Zn}, \text{Li}, \text{V}[4]$ 与 O.
	LiZnSbO_4	立方, 正尖晶石, $a = 855, Z = 8, \text{Li}[4]$ 与 O; $\text{Zn}, \text{Sb}[6]$ 与 O.
	ZnMnCrO_4	四方, 畸变尖晶石 $a = 583, c = 863, Z = 4, \text{Zn}[4]$ 与 O; $\text{Mn}, \text{Cr}[6]$ 与 O.

ZnSb_2O_4

ZnNb_2O_4

$\text{ZnMn}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{Li}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_4$

$\text{BaZnFe}_2\text{O}_{11}$

Zn_2SiO_4

Zn_2TiO_4

$\text{Zn}_2\text{Ge}_2\text{O}_4$

$\text{Zn}_2\text{Mo}_2\text{O}_4$

$\text{Zn}_2\text{Sb}_2\text{O}_{11}$

$\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{M}_2(\text{GeO}_4)_2$

(M = Al, Fe, Ga)

四方,变形金红石结构, $a = 466$, $c = 924$, $Z = 2$; Zn , $\text{Sb}[6]$

与 O; $d(\text{Zn} - \text{O}) = 202$.

正交, $a = 1418$, $b = 571.5$, $c = 503.6$, $Z = 4$; 近似 h.c.p. 氧, Zn , $\text{Nb}[6]$ 与 O, 近似金红石, ZnSb_2O_4 结构, 但八面体连接不同.

三斜, $a = 754$, $b = 754$, $c = 822$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 117^\circ 12'$, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 2$; $\text{Zn}[6]$ 与 O; $d(\text{Zn} - \text{O}) = 193(3)$, $213(3)$.

立方, 混合尖晶石 $a = 819.0$, $Z = 4$.

大方, β -氧化铝结构, $a = 587.6$, $c = 43.56$, $Z = 6$.

磁铁矿结构, $a = 862$, $\alpha = 107^\circ 44'$, $Z = 6$;

Si , $\text{Zn}[4]$ 与 O; O [3] 与 2Zn , Si .

立方, 反尖晶石, $a = 846.7$, $Z = 8$; Ti , $1/2\text{Zn}[6]$ 与 O;

$1/2\text{Zn}[4]$ 与 O.

立方, 混合尖晶石, $a = 821.3$, $Z = 4$.

大方, $a = 577.5$, $c = 991.5$, $Z = 2$; h.c.p. 氧;

$\text{Zn}(1)[4]$ 与 O; $\text{Zn}(2)[6]$ 与 O; $\text{Mo}[6]$ 与 O;

$d(\text{Mo} - \text{O}) = 253$.

尖晶石, $a = 859.4$; Sb , $1/7\text{Zn}[4]$; $6/7\text{Zn}[6]$.

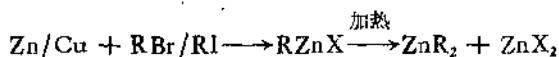
混合尖晶石, $a = 818.9(\text{Al})$; $827.5(\text{Fe})$; $824.0(\text{Ga})$.

ZnSnO_3 是一种有用的半导体,但其结构还不清楚。

2.12.13 有机锌化合物

本节只对锌的有机化合物的基本性质作概括性的讨论,详情可参阅第十五卷 37

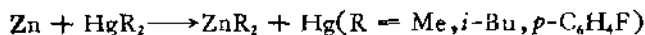
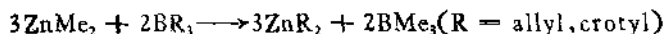
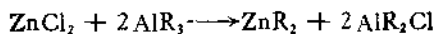
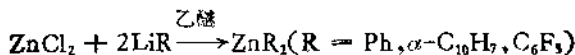
(1) 制备。锌的脂肪族化合物 ZnR_2 的制取方法归纳如下



($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, n\text{-pentyl}$)



(* $\text{H} \cdot \text{CONMe}_2, \text{Me}_2\text{SO}, \text{THF}, \text{glyme}$)



(2) 性质。有机锌化合物的物理性质列于表 20.35。

表 20.35 有机锌化合物的物理性质

化合物	熔点 (°C)	沸点 (°C)	密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	备 注
ZnMe_2	-29.2	44.0	1.386/10°	$\Delta H_{\text{vap}}, 28.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S_{\text{vap}}, 87.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $\Delta H_f^\circ(1) 23.4; (g) 53.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ZnEt_2	-34	117	1.182/20°	$\Delta H_{\text{vap}}, 35.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S_{\text{vap}}, 88.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $\Delta H_f^\circ(1) 10.5; (g) 50.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Zn^iPr_2	-84	139	1.103/20°	$\Delta H_{\text{vap}}, 40.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Zn^nPr_2	-	40/1.6kPa	-	-
Zn^nBu_2	-58	61/0.5kPa	1.01/16°	$\Delta H_{\text{vap}}, 43.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ZnPh_2	107	280.5(分解)	-	-

ZnR_2 和 RZnX 两者都是直线形分子, 所以气相 ZnMe_2 的偶极矩是零. 它们的介电常数较低(如 ZnEt_2 , $2.52/20^\circ\text{C}$), 比电导也低(如 ZnEt_2 , $2 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}/20^\circ\text{C}$). 受热时很易分解成碳氢化合物, 例如 $\text{Zn}(\text{t-Bu})_2$ 于 100°C 分解成异丁烷和异丁烯的混合物.

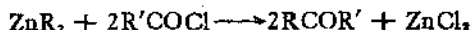
ZnR_2 衍生物 (R 为低碳烷基) 在空气中燃烧发出蓝色火焰, 生成 ZnO . 如果 R 是较大的烷基或芳香基团, 反应不太激烈. 虽然化合物 RZnX 通常也反应, 但速度较慢. 对 ZnR_2 和氧生成 $\text{Zn}(\text{OR})_2$ 的可控反应曾作过许多研究, 它可以有过氧化中间体, 例如 RZnOOR . 水和酸分解 $\text{Zn}-\text{R}$ 时放出 RH , 与 CO_2 一般不反应.^[10]

已知有一系列 ZnR_2 配合物, 它们含平面三配位锌如 $\text{ZnMe}_2 \cdot \text{OMe}_2$, 或四面体型四配位锌如 $\text{ZnPh}_2 \cdot 2\text{PPh}_3$. 对各种 $\text{ZnR}_2 \cdot \text{bipy}$ 加合物 ($\text{bipy} = 2,2'$ -联吡啶) 有详细研究. 有时最初形成的加合物可重新排列变为插入型产物. 如 $\text{ZnPh}_2 \cdot \text{PhCN}$ 加热到 100°C 生成 $\text{PhZnN}=\text{CPh}_2$.

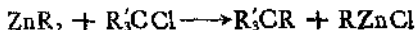
二烷基或二芳基锌一般不与酮类或酯类反应.^[9] 但按下述反应的途径, 可以从乙醛生产仲醇.



非对称取代的酮可从酰基卤制取 (Blaise 反应)



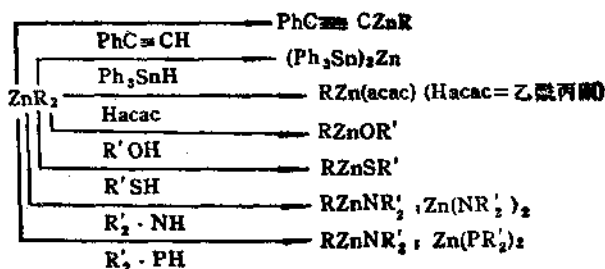
或者从氯代叔烃制取



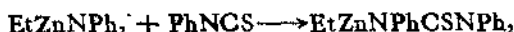
插入反应也是可能的, 于 80°C 时 ZnEt_2 和 PhNCO 可生成 EtZnNPhCOEt .

Witman 在 2-丙醇溶液中, 用反-二甲基钴配合物 $(\text{CH}_3)_2\text{Co}(\text{BDM}, 1, 3\text{pn})$ 将 Zn^{2+} 甲基化^[16], 其 1:1 的反应产物是 $\text{CH}_3\text{Co}^{III}(\text{BDM}, 1, 3\text{pn})^+$ 和不稳定的 CH_3Zn^+ . 动力学测定表明存在二核中间体 $\text{M}^{2+} \cdot \text{R}_2\text{Co}(\text{BDM}, 1, 3\text{pn})$.

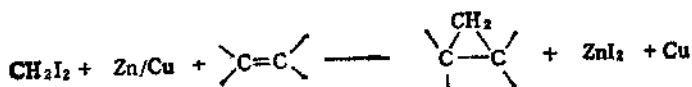
具有活性的 C-H, Sn-H, O-H, S-H, N-H, P-H 等键的化合物,很容易同 ZnR_2 发生下述反应,并生成 RH 。



这些化合物中的 Zn-N 和 Zn-P 衍生物很容易进行插入反应,即导致硫脲衍生物的生成



在 Simmons-Smith 反应中由二碘烷与 Zn/Cu 或与 ZnEt_2 作用所生成的有机锌衍生物能同烯烃反应生成可置换的环丙烷

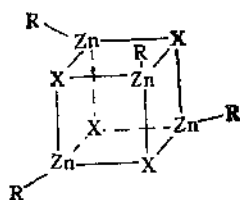


有机锌化合物是合成聚合物的催化剂,应用于工业生产上。例如 ZnEt_2 配合物在由环氧化物生产聚烯氧化物中起 Lewis 碱的催化作用; ZnEt_2 与 TiCl_4 反应的产物能促进乙烯基单体、丙烯、丁二烯和异戊二烯的聚合。在制备聚丙烯酸酯、聚苯乙烯和聚丙烯腈中, CaZnEt_4 是很有用的。

(3) 通过对 ZnMe_2 的结构分析证实其系 C—Zn—C 直线型排列, Zn(allyl)_2 的核磁共振谱属 A_4X 系,表明经快速交换过程可能形成一种对称烯丙基团。

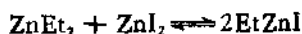
EtZnI 是一种聚合层状结构,其中碘与三个锌相连,具有一个较短的 265pm 和两个较长 290pm 键长,而 Zn 呈不规则的四配位与 3I 和 C (乙基的 C) 相连。当溶于乙醚或四氢呋喃时,

EtZnI 是单体，然而当加入苯则发生歧化。相反， EtZnBr 和 EtZnCl 溶于苯呈四聚体。其结构如下图所示。



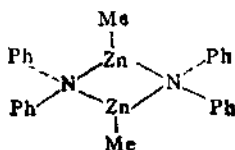
(i)

将 $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2(\text{tmen})$ 加到 EtZnI 的 THF 溶液中，则生成 1:1 的加合物。若把 tmen 加到新制备的 ZnEt_2 和 ZnI_2 的 THF 溶液中，则生成 $\text{ZnI}_2 \cdot \text{tmen}$ 加合物。但如在一周后于室温下加到同样的溶液中，却生成 $\text{EtZnI} \cdot \text{tmen}$ 。这意味着在 THF 中下列平衡反应趋向右侧



MeZnOMe 和 EtZnO-Bu 的 X 射线研究表明，它们固态为四聚物，具有一个像上图 (i) 所示的畸变立方结构 ($\text{X} = \text{OR}'$)。石蜡糊或环己烷溶液中的 MeZnOMe 的红外光谱研究结果证实四聚单元存留在溶液中，而核磁共振谱则表明在 RZnOR 溶液中存在着更复杂的组分。其它四聚物有 $(\text{MeZnO}^i\text{Bu})_4$ 和 $(\text{MeZnOPh})_4$ 。已知三聚体有 $(\text{EtZnOCHPh}_2)_3$ ，二聚体有 $(\text{PhZnOCPh}_2)_2$ 。很清楚，附加基团的大小至少部分地决定离解度。

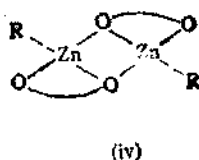
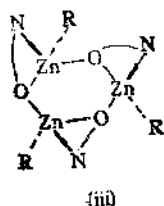
用 X 射线方法对 $(\text{MeZnNPh}_2)_2$ 测定，确定二聚体具有一个四方的四元环[见下图 (ii)]。



(ii)

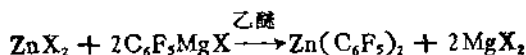
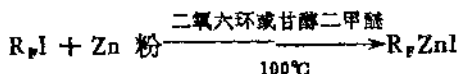
$(\text{EtZnOC}_2\text{Cl}_5)_2$ 似乎也呈相似的结构。根据各种 RZnSR' 溶液的行为,曾认为它们是六聚的或五聚物。固体 $\text{MeZnS-}^t\text{Bu}$ 的X射线衍射研究表明它也是五聚体, $\text{Zn}[4]$ 和 $3\text{S} + \text{C}$ 相邻, $\text{S}[3], [4]$ 和 $[5]$ 与一个烷基团以及 2, 3, 和 4 个 Zn 原子呈极不规则的排列。

螯合物 EtZn(oxine) 和 PhZn(acac) 的衍生物在苯溶液中分别是三聚体和二聚体,它们具有如下结构。



用核磁共振谱研究了 LiMe 和 ZnMe_2 在乙醚中的反应,得到了生成 Li_4ZnMe_4 和 Li_3ZnMe_3 的依椐。对固体 Li_4ZnMe_4 的X射线研究指出它含有四面体 ZnMe_4 基团。在固体 $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ 中具有类似的结构,不过 $\text{LiZnHPh}_2 \cdot \text{OEt}_2$ (由 LiH 和 ZnPh_2 在乙醚中反应而得)的阴离子 $[\text{ZnHPh}_2 \cdot \text{OEt}_2]^-$ 中可能也含四配位锌。

(4) 锌的氟碳衍生物。氟碳衍生物的基本制备方法如下

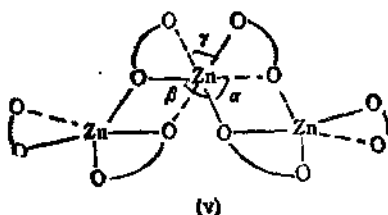


式中 $\text{R}_f = n\text{-C}_3\text{F}_7, i\text{-C}_3\text{F}_7$ 或 $n\text{-C}_3\text{F}_{11}$, $\text{Zn}(\text{R}_f)_2$ 衍生物的制备虽有报道,但它们的性质还不清楚。碘化高氟烷基锌是相当稳定的,如 $\text{C}_3\text{F}_7\text{ZnI}$ 不与氧反应,缓慢水解放出 $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$, 而与氯反应得到 $\text{C}_3\text{F}_7\text{Cl}$ 。它与二氧六环和吡啶生成 1:1 加合物,它不像碘化烷基锌是极弱的 Lewis 酸。同样,锌的高氟芳香化合物也容易与 Lewis 碱形成加合物。

2.12.14 配合物

本节将讨论具有阳离子的、中性的和更复杂阴离子配位体的配合物,对它们的结构方面将着重加以阐述,其顺序按给予原子排列。

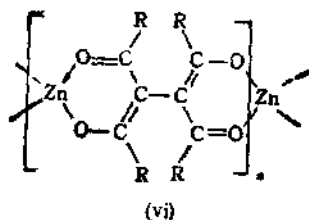
(1) 含氧配体配合物。醚类不能与锌组成稳定配合物,但 β -二酮类螯合配体很有效。现在已知 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 是三聚体,结构分析结果表明每个分子含一个六配位锌和两个五配位(三角双锥)锌[不同于六配位三聚合的 $\text{Ni}(\text{acac})_2$], 参见下图(V)。



($\alpha, 75^\circ; \beta, 106^\circ; \gamma, 102^\circ$, 围绕中心锌的其它角为 90°)

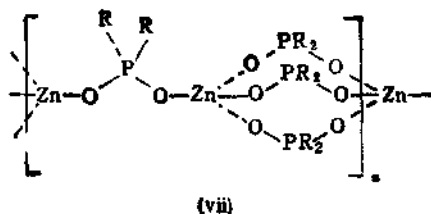
绝大部分二酮 dipivaloylmethane (dpmH) 生成四配位单体 $\text{Zn}(\text{dpm})_2$ 配合物。在一水合物 $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, 锌则是五配位的, 实际构型介于理想的三角双锥和四方锥之间。这很像吡啶和二甲基甲酰胺与 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 的加合物, 呈类似的五配位。

β -二酮类配体还能以烯醇式与锌配位形成多聚物, 如下图所示 (vi)。

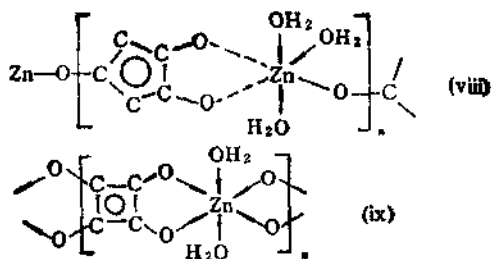


二烷基或二芳基亚磷酸可作为桥基配体与锌配位形成链式多

聚配合物，如下图所示 (vii)。



还有的配体中包含有杂环，如三水合克酮酸锌 $\text{ZnC}_3\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (图 viii) 和二酮环丁烯二醇锌 (图 ix) 两者均含六配位锌。



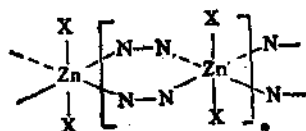
其它已确定的含氧配合物有： $\text{Zn}(\text{acac})_3$ 中锌为六配位。 $\text{Zn}(\text{biuret})_2\text{Cl}_2$ (biuret = $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$) 中锌的配位数为 6，与处于四方面的 4O 及互为反位的 2Cl 配位。 $\text{Zn}[\text{OP}(\text{NMe}_2)_3]_2^{2+}$ 是一四面体形的阳离子。

(2) 含氮配体配合物。卤化锌—氨配合物是最简单的例子。 $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (X = Cl, Br) 的研究表明，在略有畸变的 CsCl 型晶格中，锌处于 2X 和 2N 的四配位空穴中。 $\text{ZnX}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (X = Br, I) 具有类似于 K_2PtCl_6 的立方结构，配阳离子 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 和卤离子按萤石型结构排列。红外光谱研究表明多种 $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{B}$ (B 为二烷基胺) 配合物以具有四面体构型的单体形式存在。季铵

离子的配合物有 $\text{Zn}(\text{L}^+)_4 \cdot (\text{ClO}_4)_4$ [$\text{L}^+ = \text{Me}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3$, $n = 2$ 或 3], 锌为 4N 以四面体构型所配位。

吡啶或吡啶取代物 (B) 生成一系列锌卤化物和拟卤化物配合物, 已知有 $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{B}$, $\text{ZnX}_2 \cdot 3\text{B}$ 和 $\text{ZnX}_2 \cdot 4\text{B}$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 或 NCS)。根据红外光谱, 认为所有这些都是以单体存在, 并分别具有四、五、六配位的 Zn。在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{B}$ 配合物中以双齿 NO_3 基团构成 Zn 的六配位。

在双齿配位体中, 胍组成 $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{N}_3\text{H}$ 配合物 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}, \text{OAc}$), X 射线结构分析指出在其多聚链中存在六配位 锌 (图 x)。



(x)

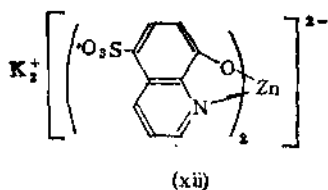
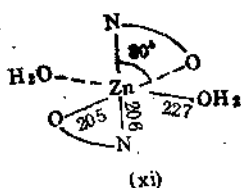
对 $\text{ZnX}_2 \cdot 3\text{en}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 的红外、喇曼光谱研究证实存在 $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$ 阳离子中具有 6N 配位的锌, 而 $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{en}$ 中则存在以二胺桥相连的四配位锌。1,10-菲咯啉及其 2,9-二甲基取代物, 可与 ZnCl_2 形成 1:1 的单体配合物, 其中 Zn 近似于四面体配位构型。吡啶与 ZnCl_2 或 ZnI_2 组成几乎不溶的 1:1 配合物, 它们都是多聚的, 由吡啶桥联四配位锌。

2, 2', 2''-三联吡啶与 ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 形成 1:1 的五配位配合物, 三联吡啶分子平面正交于 ZnX_2 平面。其构型近似于三角双锥。

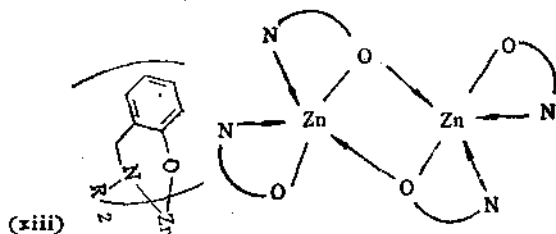
主要的四齿配位体中, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)_3$ 胺 ($\text{R} = \text{Me}$) 可形成 $\{\text{ZnBr}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)_3]\}^+\text{Br}^-$ 配合物, 其中阳离子中含有三角双锥型五配位 Zn。其 $\text{R} = \text{H}$ 的配合物结构上也可能相似, 如从 X 射线研究表明 $\{\text{Zn}(\text{NCS})[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\}^+\text{SCN}^-$ 中锌也处于三角双锥型五配位环境中, 轴向配位的是叔氮和异硫氰根的

氮。在大环配合物酞菁锌中则因大环配体酞菁的固有结构，环上四个氮以正方形构型与锌配位。

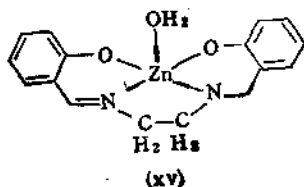
(3) 含氧、氮配体配合物。 $(\text{Zn}(\text{oxine})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ (oxine = 8-羟基喹啉) 的几何构型近似于八面体 (图 xi)。而磺酸根取代的羟基喹啉合锌为四面体配位构型 (图 xii)，并已判明了它的旋光活性对映体。



经对许多水杨酰胺西佛碱配合物的研究认为有一理想的结构 (图 xiii)，而当 $\text{R} = \text{Me}$ 时则生成一种氧桥二聚体 (图 xiv)。



这些配合物溶于吡啶则生成另一种五配位配合物，其中吡啶取代了一个桥氧。 N,N' -双(亚水杨基)-乙二胺合锌的一水合物也是五配位的 (图 xv)，它与 $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相似。由于配体的



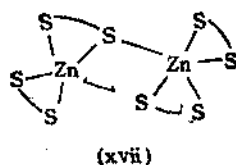
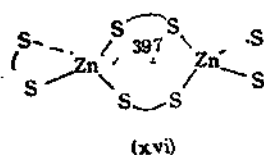
性质，所以其构型是四方锥的。

双-(L-组氨酸)锌二水合物和消旋的五水合物的结构分析指

出,这两种化合物中的锌是不规则六配位的,与锌配位的是畸变四面体形的 4N 和两个较远的巯基氧。而在 $\text{Zn}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (gly — 甘氨酸)中, Zn 为 2N 和 3O 所配位,呈近似于三角双锥构型。 $\text{Zn}(\text{gly})_2$ 的生成和解离的速率常数^[17]分别为 5.9×10^7 和 $5.1 \times 10^7 \text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

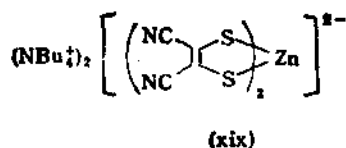
(4) 含硫硒配体配合物。 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tu}$ (tu — 硫脲) 中锌呈近似的四面体配位构型。其它 $\text{ZnX}_2 \cdot 2 \cdot \text{tu}$ (X — Br, I) 配合物也有相似的结构。

二烷基硫代氨基甲酸盐 (R_2NCS_2^-) 配合物中, 当 $\text{R} = \text{Me}$ 时以二聚体形式存在, 其中 Zn 为畸变的四面体形配位构型 (图 xvi), 因 Zn-Zn 距离较大, 说明不存在金属-金属键。当 $\text{R} = \text{Et}$ 时, 则形成五配位三角双锥体的二聚物 (图 xvii)。



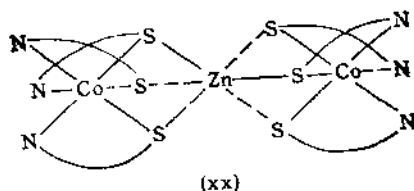
已知 $\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ 化合物与胺有各种 1:1 的加合物。在加合物 $\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2 \cdot \text{py}$ 中, Zn 与 4S 和 1N 形成五配位配合物。锌的二烷基硫代氨基甲酸盐具有可观的工业用途, 可作橡胶硫化促进剂、农药等。

一种二硫脲配合物 (图 xix) 中的 Zn 为 S 以四面体构型所配位。



$\text{Zn}_4\text{O}[\text{S}_2\text{P}(o\text{-Pr})_2]_6$ 。具有类似于碱式乙酸盐 $\text{M}_4\text{O}(\text{OAc})_6(\text{M} = \text{Be}, \text{Zn})$ 的结构。

在不对称三核配合物 $\text{Zn}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2^{2+}$ 中, Zn 为 6 S 以八面体构型所配位(图 xx), 并已表明它的旋光活性对映体。



含硒配体的配合物已知有 $\text{Zn}[\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{SeI}_2]$, Zn 与 2S 和 2Se 配位。

(5) 含磷和砷配体的配合物。 $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{PPh}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 配合物, 它们以单体形式存在, 其配位构型为四面体。

螯合配体 *o*-苯撑-双二甲砷 (diars) 生成的一系列 $\text{ZnX}_2 \cdot \text{diars}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 配合物, 均是以单体形式存在的非电解质, 含四配位锌(图 xxi)。

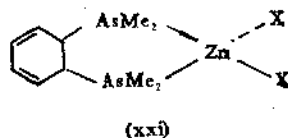


表 2.36 列出锌配合物的最优先配位数。

表 20.36 锌配合物中最优先配位数

配位原子	配位数
O	4, 5, 6
O, 卤素	4, 6
N	4, 6
N, 卤素	4, 5, 6
O, N	4, 5, 6
S	4, 5, (6)
S, 卤素; P, 卤素; As, 卤素	4

参 考 文 献

- [1] 傅朝仁,《汉魏南北朝时期的冶铜及铜合金技术》,科技史文集(第九辑),上海科技出版社,48—61(1982).
- [2] 凌永乐,《化学元素的发现》,上海科学技术出版社,38—43(1981).
- [3] S. W. K. Morgan, *Zinc and Its Alloys*, MacDonald & Evans Ltd., Eastover, Plymouth, 4—183 (1977).
- [4] 中国科学院贵阳地球化学研究所,《简明地球化学手册》,科学出版社,1—35 (1977).
- [5] M. G. Fleming, *Transaction of Institute of Mining and Metallurgy*, Vol. 82A, 27(1973).
- [6] R.C. Weast (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66th. Ed., CRC Press (1985).
- [7] 徐采栋、林蓉、汪大成,《冶金物理化学》,上海科学技术出版社,203—354 (1973).
- [8] Wang Wen-Shao, *Nonferrous Metals (China)*, 34, 3, 74—76 (1982).
- [9] J.C. Bailar, Jr. (ed.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. III, Pergamon, 191—253(1973).
- [10] H. Watarai, H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, 105(2), 189(1983).
- [11] F. Lander, *Zinc-Silver Oxide Batteries*, John Wiley & Sons Inc., N. Y., 7—28(1971).
- [12] Marshall, *Semiconductor Crystal Manufacture*, Noyes Development Corp., New Jersey, 220—267(1969).
- [13] Z. M Jarzebski *Oxide Semiconductors*, Pergamon Press, Oxford, 228—242(1973).
- [14] 小竹無二雄,《大有機化学—第十八卷有機金属化合物》,朝倉書店,東京, 74—77(1958).
- [15] F. Basolo, R. C. Johnson, *Coordination Chemistry*, W. A. Benjamin Inc., Menlo Park, California, 158—264(1976).
- [16] M.W. Witman, J. H. Weber, *Inorg. Chem.*, 15(12) 2375—2378(1976).
- [17] Shoji Harada, Yozo Uchida, Michinori Hirashi, *Inorg. Chem.*, 17(12), 3371—3374(1978).
- [18] D. W. Christianson, W. N. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.*, 22, 62(1989).

20.3 镉

3.1 发现史^[1-3]

由于与同族元素锌、汞相比,镉在地壳中含量最少,又常以少量被包含在锌矿中,且单质镉及其硫化物、氧化物与锌的相比均易于挥发,所以镉的发现比锌和汞都晚。其历史远比它们要短。

直到1817年,德国格丁根大学教授 Stromeyer 才首次将镉制备出来。当时他发现代替药用氧化锌的碳酸锌在加热时不能转变为白色氧化锌而引起他的注意。Stromeyer 将这种不纯氧化锌溶于硫酸,再通以硫化氢气体,得混合硫化物沉淀。沉淀经充分洗涤后再溶于浓盐酸,除去过量盐酸后加入足量碳酸铵溶液以溶解锌和铜。将不溶于过量碳酸铵溶液的沉淀过滤、清洗、灼烧,成为褐色的氧化物。经用碳还原,得到了有光泽的蓝灰色金属。因为它存在于含锌矿石——菱锌矿(古名 *cadmia*, 现为 *calamine*)中,所以 Stromeyer 将这新元素命名为 *cadmium* (镉),元素符号定为 Cd。

3.2 存在与分布^[4]

镉在地壳中的丰度通常估计为 0.1—0.2ppm,属稀有元素。镉是亲硫元素,单质镉不存在于自然界,而常与锌和汞一起浓集于硫化物沉积物中,与铅和铜共存的情况较少见。它在所有火成岩中的浓度都很低,与任何主体元素,即使是与锌也不存在明确的量的关系。因而在所有类型的火成岩中,锌与镉量的比值变化极大,所记录的极端值为 27—7 000。

镉矿石有硫镉矿(六方晶系的 CdS),方硫镉矿(立方 CdS),菱镉矿(CdCO_3),方镉石(CdO)和镉硒矿(六方晶系的 CdSe)等。已发现的相当大量天然存在的镉都是与锌矿伴生的,在闪锌

矿和菱锌矿中存在 0.1—0.5%，最高为 5%。硫镉矿通常在锌矿之上作为土壤覆盖层存在的，在基性火成岩中偶尔可以发现硫镉矿晶体。

在沉积环境中会发生镉的积累。如页岩加粘土层中的镉浓度与上层大陆地壳的岩浆岩的相比要高 2.4 倍。由于沉积的铁和锰的化合物具有高的吸附容量，所以深海粘土中镉浓度也稍高。还由于镉在有机体中的吸附和络合作用，常以有机碎片积累于沉积环境中，所以在某些富有机质的沉积岩如页岩中有富集。因为这种环境多是还原性的，所以在沉积期间或沉积之后形成镉的硫化物。煤中镉的含量范围介于 0.04—30 ppm 之间，平均浓度接近 1ppm。

在天然水体中，由于镉在表层海水中被有机体所摄取，在深处由沉降的生物碎片重新释出，所以表层海水中镉的浓度（约 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）比深层海水中的（约 $0.07 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）低。在淡水中镉的自然浓度大致与深层海水相同。

3.3 同位素^[2,5,6,24]

镉有八种稳定的同位素和 20 余种不稳定的同位素，表 20.37 中列出了其中 19 种。

其中，稳定同位素 ^{111}Cd 的核自旋 $I = \frac{1}{2}$ ，核磁矩 $\mu = -0.5922 \text{ n.m.}$ 。对于稳定同位素 ^{112}Cd ， $I = \frac{1}{2}$ ， $\mu = -0.6195 \text{ n.m.}$ ，没有电四极矩，有适当的磁旋比（ ν ， -0.947 kHz/gauss ），12.75% 的自然丰度，与 ^{13}C 相比其可接受度为 7.6；又因 Cd 能与多种配位原子以多种结构形成配合物，且 Cd 取代的金属蛋白能保留或部分保留其生物活性，故 ^{113}Cd NMR 可作为有效的生物探针。

^{109}Cd 常被用作低能 γ 源和 X 射线源，如用于 X 射线荧光分析的 X 射线源。

用于生产不稳定同位素 ^{115}Cd 的典型反应有

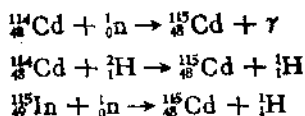


表 20.27 镉的同位素

同位素	质量	天然丰度(%)	半衰期	蜕变方式
^{106}Cd	102.913451		7.7 m	β^+, EC
^{106}Cd	103.909851		58 m	EC
^{107}Cd	104.909459		55.3 m	β^+, EC
^{106}Cd	105.906461	1.25	稳定	—
^{107}Cd	106.906613		6.5 h	β^+, EC
^{108}Cd	107.904176	0.89	稳定	—
^{109}Cd	108.904953		462.3 d	EC
^{110}Cd	109.903005	12.39	稳定	—
^{111}Cd	110.904182	12.80	稳定	—
^{112}Cd	111.902758	24.13	稳定	—
^{113}Cd	112.904400	12.22	稳定	—
^{114}Cd	113.903357	28.73	稳定	—
^{115}Cd	114.905430		53.5 h	β^-
^{116}Cd	115.904754	7.49	稳定	—
^{117}Cd	116.907228		2.49 h	β^-
^{118}Cd	117.906914		50.3 m	β^-
^{119}Cd	118.909890		2.69 m	β^-
^{120}Cd	119.909852		50.8 s	β^-
^{121}Cd	120.913100		13.5 s	β^-, γ

3.4 生产^[7,8]

镉是分散元素,地壳中无单独的镉矿存在,常与锌矿共生,所以镉主要作为锌精矿等的冶炼和精制过程的副产品而回收的。收得率大致为 3—4kg/t 原锌。

镉的冶炼方法有湿法、火法和联合法。由于高温冶炼镉的损失太大,一般不取火法炼镉,湿法是其方法。

其工艺包括:含镉原料的浸出,浸出液净化和置换,沉淀海绵

铜,海绵铜溶解,铜溶液电解等过程。

1. 从锌浸出液净化置换渣中提铜流程如图 20.11 所示。

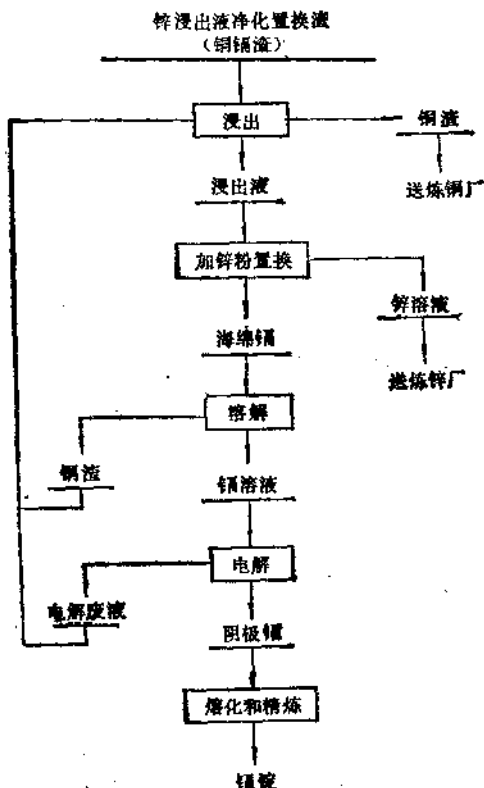


图 20.11 锌浸出液净化置换渣提铜

锌浸出液净化置换渣中含有 Cu, Cd, Zn, Pb, As, Fe 等多种金属,成分因矿石产地和厂家的不同而不相同,处理方法也各异。一般工艺如下。

(1) 浸出。在硫酸电解废液中进行,温度为 60—85℃。浸出过程中,锌、铜进入溶液而铜不溶,经过滤得铜溶液和铜渣。浸出过程中产生 AsH_3 气体,要注意防护。

(2) 置换。向镉溶液中加入锌粉,使镉呈海绵状沉淀,锌留在溶液中。海绵镉含镉 50—75%。

(3) 海绵镉的溶解。海绵镉溶解于温度为 80—90℃ 的浓硫酸中得镉溶液和铜渣。

(4) 电解。镉板作阴极,纯铅板或铅银合金(1% 银)作阳极,硫酸镉作电解液,阴极上析出镉。阴极镉中含 Pb, Cu, Fe, Zn 等杂质。

(5) 精炼。阴极镉在铁锅内熔化, 温度 300—350℃, 向熔融

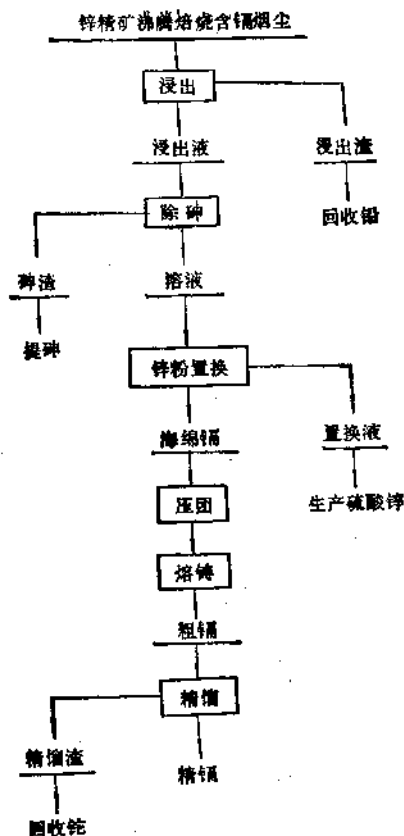


图 20.12 从锌精矿沸騰焙燒含镉烟尘中提镉

镉中加纯碱或氯化铵以除去 Zn, Tl 等杂质, 得精炼镉。含量可达 99.99%。

2. 从锌沸腾焙烧含镉烟尘中提镉流程如图 20.12 所示。

从烟尘中提镉采用的是火法与湿法联合流程, 即从原料中制取海绵镉用湿法(与锌浸出液净化置换渣中提镉流程相同), 从海绵镉制取精制镉采用火法。火法工艺是:

(1) 压团熔铸。海绵镉加压成团, 在 420—430℃ 下熔炼, 进一步除锌。在熔融碱保护下铸成粗镉锭, 含镉量约为 99%。

(2) 精馏。粗镉中含 Zn, Fe, Pb, Cu, As 等杂质。精馏塔内温度 780—790℃, 高于镉的沸点(765℃), 使镉呈气态。精镉由塔顶冷凝产生, 从而与杂质分离。冷凝后的镉在火碱保护下铸锭, 纯度为 99.995%, 镉的回收率可达 99.7%。

由镉的冶炼可知其生产量依赖于锌的产量, 95% 的镉来自锌的生产, 而并不依赖于对镉的需求。1979 年世界镉总产量 18 600t, 其储备量达 550 000t。

精馏或电解镉再经区域熔炼可制得超纯镉(含量 99.9999% 以上)。用 Bridgman 晶体生长法能获得各种所需取向的单晶镉。纯度为 99.9999% 的多晶镉每公斤价值 40 英镑, 而同样纯度、直径 10mm 长 50mm (约 34g) 的圆柱形单晶镉价值 80 英镑。

3.5 用 途^[2,4,9,10]

钢铁表面的镉薄膜(通过电镀或真空沉积、浸涂、喷涂)可以防止锈蚀。这些薄膜对碱和海水有较好的抗腐蚀性, 有好的延展性, 也易于焊接, 且能长期保持光泽。因此镀镉被广泛应用于飞机、船舶零件、纺机零件、电器零件等。但因其毒性, 不能用于食、炊具, 水管道等。和锌一样, 镉在水中与铁形成的电池中为阳极, 这与电极电势所确定的极性不符, 其原因归于钝化作用的影响。

许多含镉合金具有很重要的实用意义。如含 Cd 99%, Ni 1% 的轴承合金; 熔点仅 70℃, 含 Bi 50%, Pb 26.7%, Sn 13.3%, Cd 10%

的易熔合金；能用于铝焊接，含 Cd40%，Zn60% 的焊剂。添加 0.02—1.0% 镉的铜不改变其导电性能而使强度增加。

镉(尤其是同位素 ^{113}Cd) 的中子俘获截面大，可用于核反应堆控制棒。

镍—镉电池也是镉的主要用途之一，全世界这方面的镉年消耗量在千吨以上。镉消耗量的 20% 以上用于颜料生产，镉颜料主要用于塑料、玻璃、陶瓷以及美术颜料、印刷油墨等。

镉化合物还在 PVC 稳定剂、发光材料、半导体材料、杀菌剂等多方面有广泛应用。

3.6 物理性质^[2]

镉是银白色(微呈蓝色)、有延展性的金属。比锌软，比锡稍硬，熔点和沸点都比锌低。

镉的晶体结构(室温下为 γ 型)与锌相似，是六方最密堆积。在高温下则以 α 型存在，气态时含有少量 Cd—Cd 键合的分子。

镉的主要物理性质列于表 20.38。镉离子的物理性质列于表 20.39。从表中 E° 值可以看出，镉的电正性明显低于锌的，但各种电负性标度并不完全与此相一致。

表 20.38 镉的物理性质

原子量	112.41
熔点(°C)	320.9
熔化热(kJ·mol ⁻¹)	6.11
熔化熵(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	10.3
沸点(°C)	765
气化热(kJ·mol ⁻¹)	100
气化熵(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	96
蒸气压(kPa)	$\lg P = -0.5223\alpha/T + b$
	液体, $T = 773-1113\text{K}$, $\alpha = 99\,900$
	$b = 7.022$
	固体, $T = 423-593\text{K}$, $\alpha = 105\,000$,
	$b = 7.689$

线膨胀系数 ($\text{nm} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	313/20°C
比热 ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	231/33°C, 265/321°C
热容 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) (c, γ)	26.0
(g)	20.8
热导率 ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	0.92/293K, 0.46/628K
生成热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (c, α)	-0.59
(c, γ)	0
(g)	112
生成自由能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (c, α)	-0.59
(g)	77.50
焓 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) (c)	51.79
密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) (c)	8.65(PYK), 8.642(X射线)/25°C
(l)	8.01/330°, 7.93/400°, 7.56/700°C
表面张力 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)	0.66/321°C
粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	1.44/349°C
超导临界温度 (K)	0.54/29 Oe field
电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	6.83×10^{-4} /293K, 34.12×10^{-6} /773K
电阻温度系数 (K^{-1})	4.24×10^{-3} /273K
电离势 (eV)	$I_1, 8.991; I_2, 16.904; I_3, 44.5; I_4, 55;$ $I_5, 73; I_6, 94$
电负性	1.69 (Pauling)
	1.46 (Allred-Rochow)
	1.4 (Mulliken)
基态电子描述	Cd $5s^2(^1S_0)$ Cd ⁺ $5s^1(^2S_{1/2})$ Cd ²⁺ $4d^{10}(^1S_0)$ Cd ³⁺ $4d^9(^2D_{5/2})$
电子激发态, 紫外-可见光谱跃迁和 相应波长 (nm)	$5s^1S_0 \rightarrow 5p^1P_1$ 228.802 $5s^1S_0 \rightarrow 5p^1P_1$ 326.1057 $5p^1P_1 \rightarrow 5d^1D_2$ 643.84696
磁化率 (c.g.s) (c)	-0.31×10^{-6} /14K, -0.18×10^{-6} /293K,
(l)	-0.16×10^{-6} /600K
分子结构	气态为 Cd ₂ 分子, $D_{Cd-Cd} \approx 12.5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
晶体结构	畸变六方最密堆积, $a = 297.887, c =$ $561.765/26^\circ\text{C}; d_{Cd-Cd} = 298(6), 329$ (6); Cd[12]
金属键半径 (pm)	154

共价半径 (pm)	148
硬度 ($\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$)	2.0
热中子俘获截面 (b)	2450 ± 50
光电效应功 (eV)	4.01

表 20.39 镉阳离子的性质

$\text{Cd}^+(\text{g}) \quad \Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	986.75
$\text{Cd}^{2+}(\text{g}) \quad \Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	2625.3
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}, 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad \Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-75.95
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}, 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad \Delta G_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-77.62
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}, 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-73.3
$\text{Cd}^{2+}(\text{g}) \quad \Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	6012
$E^\circ, \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{酸}) (\text{V})$	-0.4025/25°C
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg}, \text{饱和}) (1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{酸})$	-0.3520/25°C
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg}, \text{饱和}) (1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{碱})$	-0.761/25°C
Cd^+ , 离子半径 (pm)	114
Cd^{2+} , 离子半径 (pm)	97 (Pauling) 103 (Goldschmidt)
Cd^{2+} , 水合热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-1830
水解常数, $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CdOH}^+ + \text{H}^+ /$	$10^{-10.2}/25^\circ\text{C}$

3.7 化学性质^[2,3]

镉的化学性质通常介于锌和汞之间。金属镉在潮湿空气中缓慢被氧化,在蒸汽中则加速,如加热至红热,在空气中则生成棕色 CdO 。镉也易被湿的氨和二氧化硫迅速腐蚀。镉在加热下能与卤素及其他一些非金属元素如硫、硒、磷等直接反应,但与氢、氮、碳等不能直接作用。

镉能溶于大多数非氧化性酸,放出氢气,生成二价镉阳离子。和氧化性酸反应较复杂,如与硝酸反应,随着浓度和温度的不同,所产生的氮的各种氧化物的量不同。镉易溶于浓的硝酸铵溶液。利用这一性质,可以将镀镉金属表面的镉剥离。与锌明显不同的是

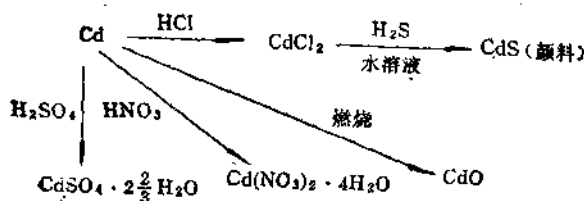


图 20.13 镉的主要化学性质

镉不溶于强碱。

3.8 毒 性^[2,4]

人们早就知道摄入镉会引起中毒。1858—1945 年间，英国发生了 64 起急性镉中毒事件，均因吸入高浓度镉粉尘和烟雾而引起的。二次大战期间，美国因以镉代替锡的不足而发生多起因摄取镉中毒甚至死亡的事故。二次大战末到战后，日本富山县神通川沿岸发现以骨骼患病为特征的“痛痛病”(いたいはい病)，后经调查系因沿岸厂矿排放含镉废料所引起的慢性中毒所致。

人体镉中毒主要通过两个途径：一是经呼吸道吸入，症状是从咳嗽、有痰、咽喉有刺激感、鼻粘膜异常等开始，进一步发展到阻塞性肺病综合症和肺气肿；二是经消化道摄入，引起食欲不振、呕吐及腹泻等肠胃道疾病症状，特别会引起肾障碍等特征症状，尤其是肾小管机能发生障碍最为明显。肾损害的依据是中度的蛋白尿，尿中主要丢失低分子量的球蛋白和某些清蛋白。

镉在人体中约 1/3 浓集于肾，1/6 浓集于肝，胰脏、甲状腺、胆等脏器中也有较高含量。在这些器官中的镉主要与低分子量蛋白相结合，成金属硫蛋白的形式。镉的生物学半衰期估计为 16—33a，胎、幼儿体内的镉含量几乎为零，出生后因不断的摄入而积蓄，约 50 岁后，摄入与排泄大致平衡，镉的含量不再增加。

虽然诸如二巯基丁二酸 (DMSA)、2, 3-二巯基丙烷-1-磺酸

等对于镉中毒的即时处理很可能是有效的药物,但这类药物的施用也有引起锌损失的副作用。因此对于镉中毒应以预防为主,一是控制污染,二是避免接触。冶金车间每立方米空气中所含金属镉和可溶性镉尘的量不得超过 $200\mu\text{g}$, CdO 烟雾不得超过 $100\mu\text{g}$ 。含镉量超过 0.5 ppm 的废水不得排放。世界卫生组织推荐的饮用水标准中镉最高允许浓度为 $5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3.9 合金^[2,9,11]

镉是制备合金的重要金属之一。镉可熔于大部分金属,但通

表 20.40 常见含镉易熔合金的组成及熔化温度

合 金	组 成 (%)					熔融范围(°C)	
	Sn	Bi	Pb	Cd	其他	固态	液态
二元低共熔体	—	—	—	17.0	83.0 T1	203	203
二元低共熔体	67.0	—	—	33.0	—	176	176
三元低共熔体	40.0	—	42.0	18.0	—	145	160
	51.2	—	30.6	18.2	—	145	145
二元低共熔体	—	60.0	—	40.0	—	144	144
三元低共熔体	46.0	—	—	17.0	37.0 T1	128	128
	34.5	44.5	—	21.0	—	103	120
	25.0	50.0	—	25.0	—	103	113
	25.9	53.9	—	20.2	—	103	103
	—	51.7	40.2	8.1	—	92	92
Cerrosafe	15.4	38.4	30.8	15.4	—	70	97
	11.3	42.5	37.7	8.5	—	70	90
	24.5	45.3	17.9	12.3	—	70	88
	13.0	40.0	37.0	10.0	—	70	85
	13.0	42.0	35.0	10.0	—	70	80
Lipowitz 合金	13.3	50.0	26.7	10.0	—	70	73
Wood 合金	12.5	50.0	25.0	12.5	—	70	72
四元低共熔体	13.1	49.5	27.3	10.1	—	70	70
	13.2	49.3	26.3	9.8	1.4 Ga	65	66
	12.77	48.0	25.63	9.6	4.0 In	61	65
Cerrolow 117	8.3	44.7	22.6	5.3	19.1 In	47	47

常不生成金属间化合物。在一些合金体系中加入少量镉就可以改善其机械强度及其他物理性质。

铜中加入 0.8% 的镉可明显改善其机械强度和耐磨性能。

铠装电缆铅合金护皮中加入 0.25% 镉可明显改善其抗疲劳性能。

含 2% 铟、2% 镉的铅合金用于一次性电池，比铅-钙合金给出更好的铸造质量和电性能。

与锡、铅及其他金属形成的含镉易熔合金有很低的熔点或精确的凝固点，常用于活字金属、自动喷水灭火器材及易熔模具等。表 20.40 列入了熔点范围在 47—203℃ 之间的常见的镉合金。

有关镉合金的相图及其他有关信息可参见参考文献[2]。表 20.41 中列出了部分确定的化合物。

表 20.41 镉合金体系

Ag-Cd α	镉在银中: 42.8 原子 %/440℃
β	AgCd, 体心立方(>450℃), $a = 333.2^{(1)} (E)^{(2)}$
γ	Ag ₃ Cd ₁₁ , γ -黄铜型结构, $a = 1000.2 (E)$
δ	AgCd ₃ , 六方密堆积 (E)
Al-Cd	铝中含镉: 0.14 原子 %/649℃ 镉中含铝: 极低
Au-Cd α_1	Au ₃ Cd, 面心四方, $a = 411.6$, $c = 413.7$
β	AuCd, 体心立方, >100℃, $a = 331.2 (E)$
α'	AuCd ₁₁ , γ -黄铜型结构(?) (E?)
Ba-Cd	BaCd, 体心立方, $a = 421.5$ BaCd ₁₁ , 体心四方, $a = 1202$, $c = 774$
Bi-Cd	146℃ 低共熔 (Bi 60 重量%); 极有限互溶
Ca-Cd	CaCd, 体心立方, $a = 383$. CaCd ₁₁ , 六方 MgZn ₂ 结构, $a = 599$, $c = 965$.
Ce-Cd	Co ₃ Cd ₁₂ , γ -黄铜型结构(?) (E)
Cr-Cd	无化合物; Cr 不溶于 Cd/650℃.
Cs-Cd	CsCd ₁₁ , 面心立方, NaZn ₁₁ 结构, $a = 1392$.
Cu-Cd	Cu ₂ Cd, 六方, MgNi ₂ 结构, $a = 500.0$, $c = 1617$ Cu ₃ Cd ₂ , γ -黄铜型结构, $a = 961.5 (E)$ CuCd ₁₁ , 六方, $a = 811$, $c = 876 (E)$
Fe-Cd	无化合物, 溶解度很小

续表 20.41

Hg-Cd	ω -相; 四方, $a = 396.4$, $c = 284.9$ (37% 原子 Hg).
K-Cd	KCd_{11} , 立方 $NaZn_{11}$ 结构, $a = 1380$
La-Cd	$LaCd$, 体心立方结构, $a = 390.5$ $LaCd_{11}$, 六方 CdI_2 结构, $a = 507.5$, $c = 345.8$ $LaCd_{11}$, 立方, $BaHg_{11}$ 结构, $a = 933.9$
Li-Cd	Li_3Cd , 面心立方(统计分布), $a = 425.9$ $LiCd$, 立方 $NaTl$ 结构, $a = 670.0$ $LiCd_{11}$, 六方密堆积(统计分布), $a = 308.6$, $c = 489.9$
Mg-Cd	Mg_3Cd , 六方, Ni_3Sn 结构, $a = 631$, $c = 508$ $MgCd$, 正交(有序), $a = 500.5$, $b = 322.2$, $c = 527.0$ $MgCd_3$, 六方, Ni_3Sn 结构, $a = 623$, $c = 504$
Mn-Cd	无化合物, 25°C 略有互溶
Ni-Cd	Ni_3Cd_{211} , γ -黄铜型结构, $a = 978.1$ (E)
Pb-Cd	无化合物; 82.6% 重量 Pb 共熔体, 248°C 镉中的铅: ~ 0 ; 铅中的镉: 0.5 原子%/50°C
Pt-Cd	$PtCd_2$, AlB_2 结构 Pt_3Cd_{211} , γ -黄铜型结构, $a = 988$ (E)
Rb-Cd	$RbCd_{11}$, 立方 $NaZn_{11}$ 结构, $a = 1391$
Sn-Cd	Sn 中含镉: ~ 1 原子% β 相, 六方 (4.89% 原子 Cd/176°C); $a = 323.28$, $c = 300.23$
Sr-Cd	$SrCd$, 体心立方, $a = 401.1$ $SrCd_{11}$, 体心四方, $a = 1202$, $c = 769$
Ti-Cd	Ti_3Cd , 四方 $MoSi_2$ 结构, $a = 286.5$, $c = 1342$ $TiCd$, 四方 PbO 结构, $a = 290.4$, $c = 895.4$
Zn-Cd	无化合物生成; 25°C 时互溶度极小; 226°C 时低共熔 (17.4 原子% Zn) 存在固溶体。

1) 晶胞参数 a, b, c 及键长单位为 pm, 下同。

2) E: 电子化合物。

在图 20.14 所示的 Cd-Cu 相图中可看到: 在 Cd 一侧 α 固溶体中, 270°C 时溶有 0.005 — 0.010% 铜; 在 Cu 一侧 η 固溶体中, 549°C 时溶有 3.0% 的镉, 300°C 时减少到 0.5%。各金属间化合物的组成如下(结构参见上表)

相	β	γ	δ	ϵ
组成	Cd_3Cu	Cd_5Cu_3	Cd_4Cu_3	$CdCu_2$

δ 相是在冷凝过程中直接生成的, 长时间恒温于 500°C 也可以生

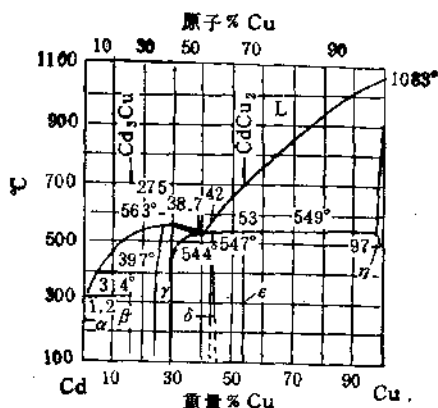


图 20.14 Cd-Cu 相图

成 δ 相。另外,在足够缓慢冷却凝固时,会引起 γ 相和 ϵ 相间准安定共晶反应。其共晶点是 540°C , 含铜 38.7% 。

3.10 分 析

3.10.1 定性分析^[12-14]

镉离子在以硫化物为基础的系统分析方法中属第二组,即在 $0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中与 H_2S 作用生成硫化镉沉淀。硫化镉又因不溶于碱性溶剂而归属铜组(IIA 组),铜组中仅硫化镉呈亮黄色。但如有 Cu^{2+} 存在,会有干扰,故需先除去 Cu^{2+} 或加 KCN 还原 Cu^{II} 为 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 以掩蔽 Cu^{2+} 。

镉的分别检出法有多种,如:

联吡啶碘化亚铁法。将一滴含镉试液放在滤纸上,再点加一滴 2,2'-联吡啶、 KI 和 FeSO_4 的混合水溶液,镉沉淀 $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})_3][\text{CdI}_4]$ 以红色斑点留于纸上。检出限量 $0.05\mu\text{g}$, 限界稀度 $1:10^6$ 。

二-对硝基二苯卡巴肼或二- β -萘卡巴肼法:在点滴板上将一

滴含镉试液与一滴 10% NaOH 或 10% KCN 混合, 再加一滴 0.1% 二-对硝基苯卡巴肼酒精溶液、或 0.02% 二- β -萘卡巴肼甲醇溶液和二滴 40% 甲醛, 同时拌匀, 溶液呈蓝绿色或析出蓝绿色沉淀。检出限量 $0.8 \mu\text{g}$, 限界稀度 1:250 000。

乙二醛双-(2-羟基缩苯胺)法: 在点滴板上将二滴掩蔽剂(等体积 20% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 20% 酒石酸钠、饱和氟化钠溶液的混合溶液), 一滴含镉试液和二滴 50% KI 溶液混匀, 再将约 20 粒 Dowex 2X 阴离子交换树脂浸没, 抽去清液后水洗树脂, 加二滴 1% 乙二醛双-(2-羟基缩苯胺)酒精溶液和一滴吡啶, 树脂粒上出现蓝色。检出限量 $0.05 \mu\text{g}$, 限界稀度 1:100 000。

4-硝基萘-重氮氨基-偶氮苯(镉试剂 2B)法: 点滴反应纸上滴一滴试剂(0.02g 镉试剂 2B 溶于 100ml 酒精, 再加 1 ml $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$), 加一滴含酒石酸钾钠的以醋酸微酸化的含镉试液, 再加一滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ 溶液, 有蓝色环围绕的亮粉红色斑点产生。检出限量 $0.025 \mu\text{g}$ 。

3.10.2 定量分析

1. 容量分析

常量分析一般用 EDTA 络合滴定法。以 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液 ($\text{pH} = 10.1$) 作缓冲液, 埃铬黑 T 作指示剂并以盐酸羟胺保护不被氧化, 加热到 60°C 左右, 用 EDTA 滴定, 终点时由紫色变亮蓝色。

2. 仪器分析^[4,14]

主要的方法有比色法(双硫脲法): 在强碱性溶液中, 镉离子与双硫脲生成红色配合物。用氯仿萃取后在波长 518nm 处测定吸光值。各种金属离子的干扰均可用控制 pH 值和加入络合剂的方法除去。最低检出量 $0.5 \mu\text{g}$, 该法简便、快速。

原子吸收分光光度法: 测定波长 228.8nm, 石墨炉无焰法, 检出限量达 0.1 ppb。用镉空心阴极灯及空气-乙炔火焰, 检出限量为 10 ppb。原子吸收分光光度法是最广泛使用的镉分析法之一。

最为灵敏的则是阳极溶出伏安法,还发展了一种用于活体内器官,主要是肝脏中测定含镉量的中子活化方法。表 20.42 中列出了用于环境中镉含量测定的部分分析方法。

表 20.42 环境中镉含量的分析

材 料	方 法
花岗岩和辉绿岩	原子吸收、质谱、中子活化、极谱、分光光度
水	原子吸收、分光光度、极谱、溶出伏安、X-荧光
空 气	玻璃纤维薄膜的低温灰化,原子吸收、中子活化、溶出伏安
食 品	干法灰化,原子吸收
血 液	湿法灰化,双硫脲萃取,原子吸收
肾 组 织	干燥,中子活化,干法灰化,原子吸收
尿	双硫脲,原子吸收

3.11 镉(I)化合物^[2,15]

当镉溶于熔融的卤化镉中时,得到暗红色熔体,深色可能归结于由卤桥联结的 Cd^{I} 和 Cd^{II} 的存在。又如,将 AlCl_3 加入 $\text{Cd}-\text{CdCl}_2$ 熔体,得到一种绿黄色熔体,相图研究表明有 Cd^{I} 存在。所析出的黄色化合物 $(\text{Cd}_2)^{2+}(\text{AlCl}_4^-)_2$ 是抗磁性的,加入给予溶剂或水,立即析出金属镉并生成 Cd^{2+} ,故在水溶液中 Cd^{I} 不能存在。

与 $\text{Ga}^+\text{AlCl}_4^-$ 一样,四氯合铝离子减少了二个氧化态的晶格能间的差而降低了歧化趋势,使 Cd_2^{3+} 得以存在。

熔融 NaAlCl_4 中的 $\text{Cd}(\text{I})$ 经电子光谱证实以 Cd_2^{3+} 形式存在,而不是以 Cd_2^{4+} 等其他形式存在。Raman 光谱中 $\nu_{\text{Cd}-\text{Cd}}$ 为 $183 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$,相应的力常数为 $0.11 \mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$ (Zn_2^{2+} , 0.06; Hg_2^{2+} , 0.25)。对于平衡



平衡常数 $K = 1.71 \pm 0.11$ 。

一些一卤化物等一价镉化合物的热力学数据经计算列于表 20.43。

表 29.43 一价镉化合物的热力学数据

物种	ΔH_f° (kJ · mol ⁻¹)	ΔG_f° (kJ · mol ⁻¹)	S° (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
CdH(g)	261.8	233.3	212.5
CdF(c)	-243	—	—
CdCl(g)	19	-7.5	253
CdCl(c)	-167	—	—
CdBr(g)	-50	-92	264
CdBr(c)	-138	—	—
CdI(g)	82.1	34	272
CdI(c)	-100	—	—
CdO _{0.5} (c)	-109	—	—

有人将镉以 THO 的形式作为结晶水引入 $\text{CaCd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中,由镉的 β 粒子辐射或 γ 辐射都可以产生 Cd(I) 中心.其证据是在其 ESR 谱中观察到只有 $5s$ 轨道中有单电子时才存在的各向同性的超精细相互作用 (Fermi 接触相互作用)^[6].

3.12 镉(II)化合物^[2,9]

3.12.1 氢化镉(CdH_2)

氢化镉不能由镉与氢直接合成.与氢化锌一样(参见 2.12.1),以 CdR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) 或 CdI_2 作用于 LiAlH_4 而制得.首先将 CdR_2 或 CdI_2 加入冰浴冷却的氢化铝锂 (LiAlH_4) 的乙醚溶液中,再将混合溶液移离冰浴升至室温后即生成白色沉淀,沉淀经乙醚洗涤数次,再在 50°C 、真空中脱去乙醚.这里所用试剂均需脱水,全部操作均应在隔绝空气的系统中进行.

由 UV 光谱的研究得到下述气态双原子物种中 r_e 值: CdH , 176.2; CdD , 174.8; CdH^+ , 166.7; CdD^+ , 166.4 pm.

氢化镉不如氢化锌稳定,在 0°C 以下就会迅速分解.

3.12.2 卤化镉

(a) 制备.卤化镉可以通过多种方法来制备.如氢氟酸(40%)

和 CdCO_3 反应得到 CdF_2 溶液, 经蒸发和真空干燥(150°C)可得纯 CdF_2 。无水氯化镉的常用制备方法有: ①将水合物在氯化亚砷中回流; ②将干燥的 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶于冰醋酸与乙酰氯反应; ③金属镉和干燥的 HCl 在 450°C 反应; ④ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和热浓盐酸反应, 所得产物在 HCl 气氛中蒸馏, 干燥氮气中干燥。方法②也可用于 CdBr_2 的制备, CdBr_2 和 CdI_2 还可由单质直接化合制得。

(b) 性质。 CdF_2 溶于氢氟酸和其他无机酸, 不溶于乙醇或液氨。其他卤化镉通常易溶于水, 且溶于醇、醚和液氨。 CdF_2 , CdI_2 不形成水合物, 已知的含水卤化物有 $\text{CdCl}_2(4, 2.5, 1\text{H}_2\text{O})$ 和 $\text{CdBr}_2(4, 1\text{H}_2\text{O})$ 。水合物经加热通常生成碱式卤化物(参见 3.12.4 节)。表 20.44 列入卤化镉的部分物理性质。表 20.45 给出了部分水合卤化镉的热力学数据。

表 20.44 卤化镉的物理性质

性 质	CdF_2	CdCl_2	CdBr_2	CdI_2
熔 点($^\circ\text{C}$)	1110	568	567	387
熔化热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	22.594	22.176	20.920	33.472
熔化熵($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	16	26	25	50
沸 点($^\circ\text{C}$)	1758	960	863	796
气化热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	234	125	113	106
(沸点温度)				
气化熵($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	116	98.4	—	—
蒸气压(kPa)	1.3/1286 $^\circ\text{C}$	1.3/656 $^\circ\text{C}$	—	1.3/512 $^\circ\text{C}$
热 容($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	—	74.7	76.7	80.0
熵($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)(c)	77.4	115.3	137.2	161.1
(aq, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	-101	40	91.7	149
生成热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)(c)	-700.9	-391.8	-316.4	-203
(aq, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	-720.72	-410.5	-319.2	-186.4
生成自由能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)(c)	-648.1	-344.2	-296.5	-201.5
(aq, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	-635.64	-340.3	-285.7	-180.9
晶格能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	2772	—	—	2412
密 度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)(25 $^\circ\text{C}$)	6.64	4.047	5.192	5.67
溶解度($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$)	4.35/25 $^\circ\text{C}$	140/20 $^\circ\text{C}$ 150/100 $^\circ\text{C}$	95/18 $^\circ\text{C}$ 160/100 $^\circ\text{C}$	86.2/25 $^\circ\text{C}$ 125/100 $^\circ\text{C}$

性 质	CdF_2	CdCl_2	CdBr_2	CdI_2
磁化率 ($\text{c.g.s} \times 10^{-4}$)	-0.26	-0.37	-0.32	-0.32
分子结构	线状	线状	线状	线状
$d(\text{Cd}-\text{x})$ (pm)	197	221	237	255
晶体结构 (参见图 20.15)	立方 CaF_2 型	六方层形	六方	六方层形

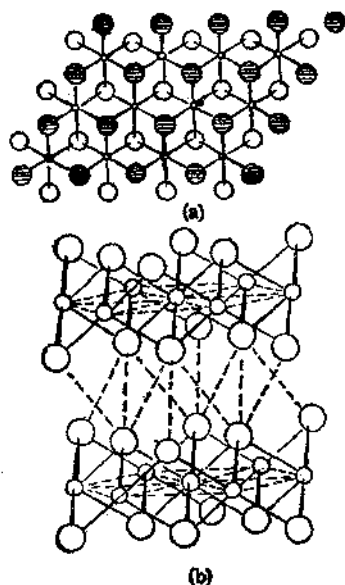


图 20.15 卤化镉的结构

- (a) CdCl_2 或 CdI_2 晶体结构中的一层;
 (b) CdI_2 的局部双层结构 (小圆表示金属原子)

氟化镉属典型的 CaF_2 型结构, 而其他的卤化镉均具有层状结构, 前者是离子型的, 后者是部分共价的。 CdCl_2 属六方晶系, Cl 具立方紧密堆积, Cd 则占据所有八面体空隙, 其晶胞参数 $a' = 385.4$, $c' = 1746 \text{ pm}$, $Z = 3$ 。 CdBr_2 具有类似结构, $a' = 395$, $c' = 1867 \text{ pm}$, $Z = 3$ 。 碘化镉有两种变体, 和 CdCl_2 相似, 白色 α 型 CdI_2 中 I 具六方紧密堆积, Cd 占据同样位置, 晶胞参数 $a = 424$, $c = 684 \text{ pm}$, $Z = 1$ 。 在棕色 β - CdI_2 中, I 层的堆积按以下形式: $abac \ abac \cdots$, 是六方晶系, 但晶胞体积是 α - CdI_2 的两倍 ($a = 424$, $c = 1367 \text{ pm}$, $Z = 2$)。 从溶液或熔体中缓慢生长出的单晶倾向于采取 β 型, 还可能采取一种六层序列 $abcacbc \cdots$ 或其他更为复杂的立方和六方紧密堆积的混合结构。 CdBrI 具有一种 12 层序列 $abc bcab ab \bar{c} ac \cdots$ 的有序超结构。

熔融卤化物的振动光谱证实在液态时有 CdX_2 分子的存在。

表 20.45 部分水合卤化镉的热力学数据

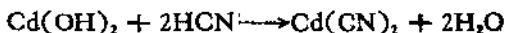
化 合 物	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{c})$	-688.90	-587.45	168
$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	-1132.7	-944.71	227
$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	-1493.5	-1248.9	317

在 CdX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的水溶液中含有大量未解离的 CdX_2 分子,但从电导和光谱研究表明,溶液中存在自体配合物,如 CdX^+ , CdX_2 , CdX_3^- 等(参见 3.12.10 节)。

3.12.3 拟卤化镉^[2,17,18]

1. 氰化镉 $[\text{Cd}(\text{CN})_2]$

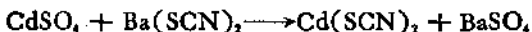
(a) 制备。将氢氧化镉溶于氢氰酸溶液中,经蒸发浓缩即得结晶,过滤后在 110°C 下干燥。



(b) 性质。氰化镉在空气中是稳定的无色结晶(密度, $2.226\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),加热变成褐色,在 200°C 以上分解。在水中溶解度不大 ($1.7\text{g}/100\text{g}, 15^\circ\text{C}$),易溶于氰化钾溶液生成配合物(参见 3.12.11)。和 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 一样, $\text{Cd}(\text{CN})_2$ 为反氧化亚铜 (Cu_2O) 结构(立方, $a = 632\text{pm}$, $Z = 2$),镉的配位数为 4 (二个 C 和二个 N)。对于 $\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{C})$, $\Delta H_f^\circ = 162\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\text{H}_2\text{O}, 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), $\Delta H_f^\circ = 226\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = 268\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ = 115\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

2. 硫氰酸镉 $[\text{Cd}(\text{SCN})_2]$

(a) 制备。用硫酸镉和硫氰酸钡为原料经复分解法进行制备



如将 15.77g 八水合氢氧化钡 ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 溶于 500ml 水,随后加入含 7.61g 硫氰酸铵 (NH_4SCN) 的水溶液 100ml ,煮沸除氨。俟氨完全除尽,滴加煮沸的硫酸镉溶液 ($12.82\text{g} \text{ CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ 溶于 100ml 水),注意上述两种溶液均应保持在沸点附近。

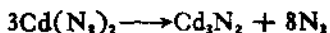
反应完毕后,溶液冷至室温,滤去硫酸钡。滤液经蒸发浓缩至 80 ml,冷却、结晶。所得结晶先用水、后用乙醇洗涤,在 80℃ 下干燥。

(b) 性质。硫氰酸镉为无色结晶状固体,溶于水、乙醇和液氨。 $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ 的部分热力学数据: $\Delta H_f^\circ = 52.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (H_2O , $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), $\Delta H_f^\circ = 77.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = 107.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ = 215 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。 $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ 的结构为含四个配位硫原子、二个反式配位氮原子的略有畸变的六配位八面体构型 ($d_{\text{Cd}-\text{N}} = 224$, $d_{\text{Cd}-\text{S}} = 276 \text{ pm}$)。

3. 叠氮化镉 $[\text{Cd}(\text{N}_3)_2]$ ^[21]

将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaN_3 的水溶液混合,滤去初生成的沉淀,滤液置于装有浓硫酸的干燥器中,室温下经蒸发浓缩即可得到白色 $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ 晶体。

$\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ 可溶于水,无水物经摩擦会引起爆炸。在真空中加热到 100—120℃,放出 N_2 ,生成氮化镉



3.12.4 氧化物和镉酸盐^[2,20,21]

1. 氧化镉 (CdO)

(a) 制备。用碳酸铵溶液沉淀硝酸镉溶液,碳酸镉沉淀经抽滤,水洗,干燥,并在 500—600℃ 煅烧得到氧化镉



由甲酸镉或草酸镉的热分解可以得到活性很高的粉末状氧化镉,金属镉在氧气中燃烧也可生成氧化镉。大的氧化镉单晶可用水热法制得。

(b) 性质。无定形氧化镉的颜色因制备方法不同而异,呈黄褐、红褐、暗褐等不同颜色;密度 $6.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 700℃ 升华, 900℃ 分解。氧化镉不溶于碱,难溶于水,易溶于酸及铵盐类溶液,在潮湿空气中慢慢转变为碳酸镉。在 300—670℃ 范围内,可被 C, CO , H_2 或 CH_4 还原为金属。结晶氧化镉密度 $8.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 加

热时不熔化, 1559℃ 时升华压达 1 atm; 其热力学参数: ΔH_f° , $-258\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔG_f° , $-229\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; S° , $54.8\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; c_p° , $43.46\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$. 其晶体结构属 NaCl 型立方晶系 ($a = 469.53/27^\circ\text{C}$, $d_{\text{Cd-O}} = 235\text{pm}$), 晶格能 $3785\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 氧化镉是本征 n 型半导体, 禁带宽度 $222\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

氧化镉可作 PVC 热稳定剂使其高温性质得以改善, 还可作为无机镉化合物的原料被广泛应用. CdO 的 NaCN 溶液可用作电镀镉液.

2. 过氧化镉 (CdO_2)

过氧化镉可用制 ZnO_2 的类似反应来制备(参见 2.12.3), 其晶体结构属立方黄铁矿型 ($a = 527\text{pm}$), 镉原子处于六个氧原子所组成的八面体配位环境的中心, $d_{\text{Cd-O}} = 229\text{pm}$, O_2^{2-} 中 $d_{\text{O-O}} = 150\text{pm}$. 加热到 180—200℃ 时, 过氧化镉分解放出 O_2 . CdO_2 不溶于水、氨水、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的水溶液, 遇酸分解.

3. 镉酸盐

镉酸盐通常由 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 与强碱作用制得, 通式为 $m\text{M}_2\text{O} \cdot \text{CdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($m = 1, 2, n = 2, 3$), 已知有 $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$, $\text{Ba}_2[\text{Cd}(\text{OH})_6]$, $\text{Sr}_2[\text{Cd}(\text{OH})_6]$ 等, 均为无色固体, 易溶于水, 不溶于乙醇.

此外, 还有几类已知结构的镉酸盐列入表 20.46.

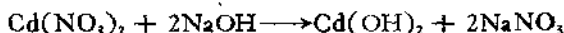
表 20.46 镉酸盐

BaCdO_2	斜方晶系, $a = 616.8, b = 366.0, c = 1195.0, Z = 4$; 变形 β -方石英结构, 五配位镉: $d_{\text{Cd-O}} = 223-230(4); 262(1)$.
MCdO_2	$M = \text{Ce}, \text{Sn}, \text{Th}, \text{Ti}, \text{Zr}$; 假立方晶系, 变形钙钛矿结构: $a = 765(\text{Ce}), 780(\text{Sn}), 874(\text{Th}), 750(\text{Ti})$.
M_2CdO_4	$M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Rh}, \text{V}$; 立方晶系, 正常尖晶石结构: 四配位镉(O); $a = 807.8(\text{Al}), 859.6(\text{Cr}), 870.5(\text{Fe}), 857(\text{Ga}), 878.1(\text{Rh}), 868(\text{V})$.
M_2CdO_4	$M = \text{In}, \text{Mn}$; 四方晶系, Mn_2O_4 结构(变形尖晶石型结构), $a = 612, c = 987(\text{In}); a = 581, c = 987(\text{Mn}); Z = 4$.

3.12.5 氢氧化镉和碱式盐^[2,17,22]

1. 氢氧化镉[Cd(OH)₂]

(a) 制备. 将固体 KOH 加入碘化镉 (CdI₂) 的水溶液中, 先生成 Cd(OH)₂ 无定形沉淀; 加热使之溶解, 将热溶液静置、缓慢冷却, 析出白色 Cd(OH)₂ 晶体. 将稍过量不含碳酸盐的热氢氧化钠溶液加入热硝酸镉溶液可制得 Cd(OH)₂ 微晶



将沉淀抽滤, 以煮沸去 CO₂ 的蒸馏水洗涤, 在 40—50℃ 下进行干燥.

(b) 性质. 氢氧化镉是无色、有光泽的片状晶体 (密度, 4.79 g·cm⁻³), 溶于酸和 NH₄Cl 溶液, 几乎不溶于水 (2.6 × 10⁻⁴g/100g, 25℃), 微溶于 NaOH 溶液 (0.13g/100ml 5M 溶液). 其碱性比 Zn(OH)₂ 强, 在 150℃ 以上开始分解为氧化镉, 在 200℃ 分解完全. 氢氧化镉易吸收二氧化碳, 转变为碳酸镉.

Cd(OH)₂ 具有 CdI₂ 型层状结构, 属六方晶系, (*a* = 348, *c* = 467, *Z* = 1). 六方晶系 Cd(OH)₂ 有 β 型, 还有 α 型和 γ 型. α-Cd(OH)₂ 是在葡萄糖存在下的硝酸镉的水解产物, 具有双层结构; γ-Cd(OH)₂ 是烷基镉的水解产物, 属单斜晶系 (*a* = 567, *b* = 1025, *c* = 341, α = γ = 90°, β = 91°4). 在固体 Cd(OH)₂ 中不存在 OH...O 氢键, 已由中子衍射分析所证实.

在 Cd²⁺-OH⁻ 水溶液体系中, lg *K*₁ 为 6.38. 对于水解反应: Cd²⁺ + H₂O → Cd(OH)⁺ + H⁺, lg *K*₁ 为 -10.2. 溶度积 lg *K*_{sp} = -14.4. 表 20.47 中列出了中性或离子物种的部分热力学数据.

2. 碱式盐

有关这类盐参见相应的锌化合物 (参见 2.12.11), 一些已知结构的碱式盐见表 20.48. 这些碱式盐既可在室温下由碱作用于镉盐、也可将 CdO 与密封管内的镉盐溶液加热到 200℃ 制得.

它们都是层状结构, 其差别仅是一层与另一层间取向的不同. 属 CdCl₂ 型结构的碱式盐中晶胞参数 *c* 是 CdI₂ 型结构的 3 倍,

表 20.47 $\text{Cd}^{2+}/\text{OH}^-$ 体系热力学数据

物 种	ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	S° ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
$\text{CdOH}^+ (\text{M} = 1, \text{H}_2\text{O})$	—	-261	—
$\text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{c})$	-561.0	-473.9	96
$\text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{M} = 1, \text{H}_2\text{O})$	-536.25	-392.4	-94.6
$\text{Cd}(\text{OH})_2^- (\text{M} = 1, \text{H}_2\text{O})$	—	-601.2	—
$\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-} (\text{M} = 1, \text{H}_2\text{O})$	—	-759.1	—

表 20.48 镉的碱式盐

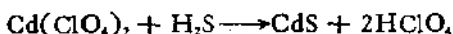
$\text{Cd}(\text{OH})_{1.75}\text{Cl}_{0.25}$	六方, CdI_2 型结构, $a = 353$, $c = 503$.
$\text{Cd}(\text{OH})_{1.25}\text{Cl}_{0.75}$	六方, CdCl_2 型结构, $a = 358.7$, $c = 1660.5$.
$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$	六方, CdI_2 型结构, $a = 366$, $c = 1027$.
$\text{Cd}(\text{OH})_{1.4}\text{Br}_{0.6}$	六方, CdCl_2 型结构, $a = 358$, $c = 1755$.
$\text{Cd}(\text{OH})_{1.5}\text{I}_{0.5}$	六方, CdI_2 型结构, $a = 364$, $c = 660$.

在 $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ 中存在有序的 Cl 面和 OH 面的交错排布。

3.12.6 硫化化合物^[2,17,22,21]

1. 硫化镉 (CdS)

(a) 制备。将 H_2S 通入用少许高氯酸酸化的高氯酸镉 $[\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2]$ 热溶液, 得到立方晶系的硫化镉



当以卤化镉为原料时, 则得到掺杂有卤原子的六方晶系的硫化镉。洗涤产品不能除去这些杂质。其结晶还可通过镉蒸气和 H_2S 在 800°C 下反应, 或由 CdS 和 Na_2S 溶液用水热法制得。立方晶系的硫化镉在硫蒸气中加热至 $700\text{--}800^\circ\text{C}$ 则转变为六方晶系。

硫化镉的颜色也因反应条件的不同而不同: 将极稀的镉盐溶液与硫化钠混合得到柠檬黄色的硫化镉; 当硫化氢长时间地通过悬浮的氢氧化镉时则得到橙黄色的硫化镉。

(b) 性质。硫化镉的结构有 α -型 (六方晶系, $a = 413.48$, $c = 674.90$, $Z = 2$; $d_{\text{Cd-S}} = 252\text{pm}$; 密度, $4.82\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 柠檬黄色, 属纤锌矿型结构, 晶格能 $3404\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在惰性气氛中

1000℃时明显升华;1000kPa 氩气中 $1475 \pm 15^\circ\text{C}$ 时熔融。水中溶解度 $1.3 \times 10^{-4}\text{g}/100\text{g}(18^\circ\text{C})$, 溶度积 $5.01 \times 10^{-29}/25^\circ\text{C}$ 。β-型(立方晶系, $a = 581.8$, $Z = 4$; 密度, $4.50\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 橙黄色, 属闪锌矿型结构。硫化镉易溶于氨水, 溶于浓酸或热的稀酸, 不溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2S 。对于 $\text{CdS}(\text{c})$, $\Delta H_f^\circ = -162\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = -157\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ = 64.9\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

硫化镉被广泛用于半导体材料, 光致发光、电致发光、阴极射线发光材料和颜料等的制造。

2. 二硫化镉(CdS_2)

将 CdS 与硫黄按 1:1 摩尔比混合, 在 64150 大气压、400—600℃ 维持 4—6 h 后急冷至室温, 即得 CdS_2 。 CdS_2 为黄棕色微晶, 属黄铁矿型结构 ($a = 630.3$), 电阻率 $3.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ (室温), 磁化率 $0.4 \times 10^{-6} \text{e.u.}/\text{g}$ (室温)。溶于热稀硝酸、硫酸。

3. 混合硫化物

CdCr_2S_4 ($a = 1020.7$), CdIn_2S_4 ($a = 1081.8$) 为正常尖晶石结构, 而 CdGa_2S_4 则属所谓“硫镓酸盐” (thiogallate) 结构, 其中阴离子为假等轴紧密堆积, 所有阳离子处于有序的四配位环境中(四方晶系, $a = 557.7$, $c = 1008$)。 CdAl_2S_4 的结构随压力变化而改变: 常压下为硫镓酸盐型结构 ($a = 556.4$, $c = 1032$; 密度, $3.06\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 在 $4.5 \times 10^6\text{kPa}$, 400°C 下则转变为尖晶石结构 ($a = 1024$; 密度, $3.65\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

4. 硒化镉(CdSe) 和碲化镉(CdTe)

可以在水溶液中用 H_2Se 或 H_2Te 和 Cd^{2+} 盐的复分解反应制备, 也可以通过高温下元素的直接化合得到。与硫化镉一样, 都是本征半导体, 禁带宽度: CdS , 230; CdSe , 180; CdTe , $155\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

硒化镉呈暗红、深棕或暗绿色, 熔点 1260°C , 密度 $5.8\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。其结构有纤锌矿型(六方晶系, $a = 430.9$, $c = 702.1$, $d_{\text{Cd-Se}} = 263\text{pm}$) 和闪锌矿型(立方晶系, $a = 605$)。晶格能为 $3383\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。不同比例的硫化镉和硒化镉混合物可形成从橙到褐色的

一系列颜料。硒化镉可用于制造光电池、整流器、发光油漆等。

碲化镉呈黑色,熔点 1042°C ,也有两种结构:闪锌矿型(立方晶系, $a = 648.0$, $d_{\text{Cd-Te}} = 278$, 密度 $6.20\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)和高温纤锌矿型(六方晶系, $a = 457$, $c = 747$)。碲化镉 ($\text{CdTe}(c)$) 的热力学数据: $\Delta H_f^{\circ} = -92.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^{\circ} = -92.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^{\circ} = 100\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。CdTe 可作为红外光学材料、磷光体,还可用于制造场致发光器件、光电池、核放射性探测器等。

混合硒化物、碲化物已知有多种: 具有硫酸盐结构的 CdAl_2Se_4 ($a = 574.6$, $c = 1068$), CdGa_2Te_4 ($a = 609.3$, $c = 1181$) 和 CdIn_2Te_4 ($a = 620.4$, $c = 1240$); 尖晶石结构的 CdCr_2Se_4 ($a = 1072.1$)。 CdIn_2Se_4 具有较规则的硫酸盐结构,属立方晶系,故其单位晶胞体积几乎只有 CdAl_2Se_4 的一半。 CdZnSe_2 则为一种不规则的闪锌矿结构。

3.12.7 氮族化合物^[2,21-24]

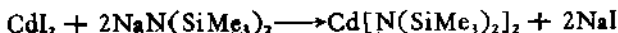
1. 氮化镉 (Cd_3N_2)

长时间加热 (180°C) 氨基镉 $[\text{Cd}(\text{NH}_2)_2]$ 可制得 Cd_3N_2 。 Cd_3N_2 是黑色固体,在空气中不稳定,易被氧化,在潮湿气氛或酸、碱中分解。生成热 $\Delta H_f^{\circ}(c)$ 为 $162\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 具有立方晶系反- Ti_2O_3 结构 ($a = 1079$, $Z = 16$; 密度, $7.67\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

2. 氨基镉 ($\text{Cd}(\text{NH}_2)_2$)

氨基镉由 $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ 和 KNH_2 在液氨中反应制得。 $\text{Cd}(\text{NH}_2)_2$ 为无定形粉末,色微黄,对空气敏感,加热会爆炸,遇水分解,溶于含氨基钾的液氨溶液。密度 $3.05\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\Delta H_f^{\circ} = 57.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

氨基镉的衍生物有二(二氰基氨基)镉,二(三苯基胺基)镉,二(二乙基氨基)镉,二[二(三甲基硅)氨基]镉等,可由金属氨基化物的取代或复分解反应制得。如



$\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 以单体形式存在,具有 D_{2d} 或 D_{2h} 对称性。熔点 8°C , 沸点 $93^{\circ}\text{C}/67\text{Pa}$, 密度 $1.062\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

3. 磷化物

(a) 制备. 已报道有三种不同的镉的磷化物. 取金属镉与稍过于化学计量比的红磷封入石英管, 缓慢升温至 600°C , 在此温度下保持 9 小时. 再升温, 使整个反应管达 680°C , 保持 12 小时, 即得 Cd_3P_2 . 略降低反应管一端温度, Cd_3P_2 则在此端凝聚结晶. 还有用氢气输送磷蒸气到 700°C 的镉上来制取 Cd_3P_2 的方法.

取金属镉与稍过量于化学计量比的红磷封入石英管, 加热到暗红色则生成 CdP_2 .

取 0.6 g 红磷和 20 g Pb-Cd 合金 (含 Cd 5%) 封入石英管中, 将温度缓慢升至 $565\text{--}575^{\circ}\text{C}$, 保持 $2.5\text{--}5\text{ d}$, 即可制得 CdP_4 . 产物用冰醋酸和过氧化氢溶液的混合液煮沸, 再以 20% 盐酸处理提纯.

(b) 性质. Cd_3P_2 为铁灰色, 具有畸变的反- Ti_2O_3 结构 (四方晶系, $a = 874.6$, $c = 1228$, $Z = 8$; 密度 $5.60\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). CdP_2 为橙红色, 有四方晶系 (密度 $4.19\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 和假立方晶系两种. Cd_3P_2 和 CdP_2 均不与水反应, 但前者与稀盐酸反应生成磷化氢. CdP_4 为黑色, 属单斜晶系 (密度 $3.90\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 以含六配位 (P) 镉的三维 P_4 网的形式存在. CdP_4 与普通试剂难以反应, 可溶于沸腾的王水中, 在真空中加热则分解为镉和磷.

4. 砷化物

与磷化物相似, 有 Cd_3As_2 和 CdAs_2 , 亦可由相应磷化物的制备方法制得.

灰色 Cd_3As_2 结构与 Cd_3P_2 的相似, 密度 $6.21\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 熔点 721°C , 生成热 $\Delta H_f^{\circ} = 41.84\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 它是 n-型半导体, 有高的电子迁移率, 其电子浓度为 $3 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$.

CdAs_2 稍硬, 色更深些, 熔点 621°C , $\Delta H_f^{\circ} = 18\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 加热分解为 Cd_3As_2 和 As_4 .

5. 锑化物

Cd_3Sb_2 可由元素直接作用制得, 其结构与 Cd_3P_2 或 Cd_3As_2 的相似, 而 CdSb 则具有一种独特的类似于金刚石的结构 (正交晶

系, $a = 647.1$, $b = 825.3$, $c = 852.6$; 密度 $6.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 与 ZnSb 的相类似。上述两种铋化镉的热力学数据列于表 20.49。

表 20.49 铋的铋化物热力学数据

性 质	Cd_3Sb_2	CdSb
m.p.($^{\circ}\text{C}$)	421	456
熔化热 $\Delta H(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	—	32.1
熔化熵 $\Delta S(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	—	44.00
生成热 $\Delta H_f^{\circ}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-58.2	-14.4
生成自由能 $\Delta G_f^{\circ}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	6.66	-13.0
熵 $S^{\circ}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	330	92.9
气化热 $\Delta H_{\text{vap}}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	—	138

已知的混合衍生物不多。如 CdGeP_2 属黄铜矿型结构(四方晶系, $a = 573.8$, $c = 1077.6$), CdGeAs_2 ($a = 594.2$, $c = 1122.4$) 和 CdSnAs_2 ($a = 609.2$, $c = 1192.2$) 也有类似结构。

CdZnSe_2 常温时与有序黄铜矿的结构相同, 在高温时, 由于无序排列而与立方 ZnS 结构相同。

3.12.8 碳化镉 (CdC_2)^[19]

碳化镉属类盐型碳化物, 相当于乙炔的镉盐, 故又叫乙炔镉。将干燥的乙炔与加热到 500°C 的细镉粉反应可生成碳化镉。碳化镉还可以由干燥的乙炔通入 $\text{CdI}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 的丙酮溶液而制得, 先生成橙色沉淀 $\text{CdC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CdI}_2$, 可再用乙醇洗涤除去 $\text{CdI}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ 。

碳化镉的性质与碳化锌的类似, 遇水或酸分解放出乙炔。没有爆炸性, 在空气中加热到 202°C 分解。

3.12.9 含氧酸盐^[2,17,18,21,24]

镉的含氧酸盐与相应的锌盐相比, 性质相近, 故仅将它们的结构以及部分物理和化学性质列于表 20.50。

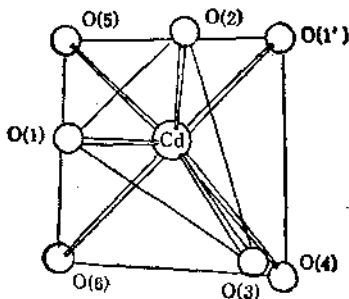
表 20.50 镉的含氧酸盐的性质

1. 硼酸盐	在 $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系中已制备出 3:1, 2:1 和 2:3 的固体盐。 $\text{Cd}(\text{BO}_3)_2$ 中 Cd 为四配位。 $\text{Cd}(\text{BO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 白色, 正交晶系, 密度 $3.758 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\Delta G_f^\circ(\text{c}) - 1486 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 溶解度 $125 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ (17°C), $\text{Cd}^{2+}-\text{B}(\text{OH})_4^-$ 水溶液体系中 $\lg K_{sp} - 8.64/22^\circ\text{C}$.
2. 碳酸镉	CdCO_3 : 白色固体, 结构: 菱形晶系 (NaNO_3 型, $a = 613.06$, $\alpha = 47^\circ 19'$); 密度, $4.258 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. 分解温度(第一级), $332-335^\circ\text{C}$; 分解压, $10.3 \text{ kPa}/321^\circ\text{C}$, $101.3 \text{ kPa}/337^\circ\text{C}$. $\text{Cd}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}$ 水溶液体系中, $\lg K_{sp} - 11.28/25^\circ\text{C}$. $\Delta H_f^\circ(\text{c})$, $-751.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ(\text{c})$, $-669.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{c})$, $92.5 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$. 不溶于水, 溶于酸, CN^- , NH_4^+ 溶液.
3. 甲酸镉	$\text{Cd}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 单斜晶系, 密度 $2.44 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 加热分解, 易溶于水. $\text{Cd}(\text{H} \cdot \text{COO})_n^\pm$, $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$: $n = 1$, -436.3 ; 2 , -779.6 ; 3 , -1142 ; 4 , $-1491 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\text{Cd}(\text{H} \cdot \text{COO})_2(\text{H}_2\text{O}, 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$: ΔH_f° , $-927.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; S° , $109 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.
4. 乙酸镉	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2, 3$). $n = 0$: 密度 $2.341 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; m.p. 256°C ; 易溶于水. $n = 2$: 结构为变形四方偏三角帽型多面体, 七配位镉(二个双齿、一个桥联 OAc , 二个 H_2O) (见图 20.16); 密度 $2.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 130°C 时脱 $1 \text{ H}_2\text{O}$. 易溶于水和乙醇. $\text{Cd}^{2+}-\text{CH}_3\text{COOH}$ 水溶液体系 (25°C): $\lg K_1$, 1.30 ; $\lg K_2$, 0.98 ; $\lg K_3$, 0.14 ; $\lg K_4$, -0.42 . $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_n^\pm$, $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$: $n = 1$, -457.2 ; 2 , -816.8 ; 3 , -1199 ; 4 , $-1568 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O}, 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$: ΔH_f° , $-1049 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; S° , $100 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.
5. 草酸镉	$\text{Cd}(\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2, 3$); $n = 0$: 密度, $3.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 分解温度, 340°C ; ΔH_f° , $-913.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 从硅胶中结晶时, $n = 2$: 水结合牢固, 失第一水温度 180°C , 失第二水温度 250°C ; $n = 3$: 溶解度, $5 \times 10^{-2} \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}(18^\circ\text{C})$; ΔG_f° , $-1509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cd^{2+} -草酸水溶液体系 (25°C): $\lg K_1$, 4.00 ; $\lg K_2$, 1.77 . $\text{Cd}(\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O}, 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$: ΔH_f° , -901.4 ; ΔG_f° , $-751.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; S° , $-28 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

6. 硅酸盐	CdSiO_3 : 菱形晶系, m.p. 1155°C; 密度, 4.95 g·cm ⁻³ ; $\Delta H_f^\circ(\text{c})$, -1189.9; $\Delta G_f^\circ(\text{c})$, -1106.2 kJ·mol ⁻¹ ; S° , 97.6; c_p° , 88.63 J·(mol·K) ⁻¹ ; $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: m.p. 1245°C; 密度, 5.83 g·cm ⁻³ .
7. 亚硝酸盐	$\text{Cd}^{2+}\text{-NO}_2^-$ 水溶液体系(25°C): $\lg K_1$, 1.80; $\lg K_2$, 1.21; $\lg K_3$, 0.80; $\lg K_4$, -0.7. 固体 $\text{MCd}(\text{NO}_2)_2$ (M = NH ₄ , K, Rb, Cs, Tl) 均为钙钛矿型结构.
8. 硝酸盐	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n = 0, 2, 4). n = 0: m.p. 350°C; 溶解度, 109 g/100g H ₂ O (0°C), 142 g/100g H ₂ O (15°C), 326 g/100g H ₂ O (60°C), 682 g/100g H ₂ O (100°C); $\Delta H_f^\circ(\text{c})$, -456.8 kJ·mol ⁻¹ . n = 4: m.p. 59.4°C; 密度, 2.455 g·cm ⁻³ ; 熔化热 ΔH_f , 33 kJ·mol ⁻¹ ; 熔化焓, 96 J·(mol·K) ⁻¹ ; 溶解度, 132 g/100g H ₂ O (0°C); $\Delta H_f^\circ(\text{c})$, -1650.1 kJ·mol ⁻¹ ; 晶体结构: 正交晶系, a = 583, b = 2575, c = 1099, Z = 8; Cd 的配位数为八, 4 H ₂ O 和二个双齿 NO ₃ 的八个 O 原子以畸变 12 面体排布. $\text{Cd}^{2+}\text{-NO}_3^-$ 水溶液体系 (25°C): $\lg K_1$, 0.31. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O}, 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: ΔH_f° , -491.1; ΔG_f° , -300.4 kJ·mol ⁻¹ ; S° , 220 J·(mol·K) ⁻¹ . 水溶液的振动光谱证实存在 CdONO_2^+ , NO ₂ 以单齿配位.
9. 磷酸盐	证实有 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 等存在. $\text{Cd}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}$ 水溶液体系 (20°C): $\lg K_{sp}$, -32.6. $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 三斜晶系, 密度 2.74 g·cm ⁻³ ; 分解温度, 100°C. $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, 无定形, m.p. 1500°C, 不溶于水. $\text{Cd}_3\text{P}_2\text{O}_7$, 白色叶状体, 密度, 4.965 g·cm ⁻³ ; 微溶于水. $\text{CaCdPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构(六方晶系, a = 702, c = 1212, Z = 2) 表明存在 Ca^{2+} , $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 PO_4^{3-} 离子.
10. 砷酸盐	$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$: $\Delta G_f^\circ(\text{c})$, -1717 kJ·mol ⁻¹ ; $\lg K_{sp}$, -32.66/20°C.
11. 亚砷酸盐	$\text{Cd}_3\text{As}_2\text{O}_6$: 六方晶系, a = 481.9, c = 485.6.
12. 硫酸铜	$\text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n = 0, 1, 8/3, 4, 7). n = 0: m.p. 1000°C; 熔化热 ΔH_f , 20 kJ·mol ⁻¹ ; 密度, 4.691 g·cm ⁻³ ; 溶解度, 75.5 g/100g H ₂ O (0°C), 60.8 g/100g H ₂ O (100°C); $\Delta H_f^\circ(\text{c})$, -934.1; $\Delta G_f^\circ(\text{c})$, -823.5 kJ·mol ⁻¹ ; $S^\circ(\text{c})$, 123.1; $c_p^\circ(\text{c})$, 99.65 J·(mol·K) ⁻¹ ; 晶体结构, 正交晶系,

	Cd 为六配位(6O,畸变), $n = 1$; m.p. (转变温度), 108°C; 单斜晶系, 密度 $3.79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 易溶于水, $n = 8/3$; m.p. (转变温度), 41.5°C; 密度, $3.09 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 溶解度, 113g/100g H_2O(0°C); $\Delta H_f^\circ(c)$, -1730; $\Delta G_f^\circ(c)$, -1466 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$; $S^\circ(c)$, 230; $c_p^\circ(c)$, 214 J $\cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$. 晶体结构, 单斜晶系 ($a = 944, b = 1187, c = 1649, \beta = 117^\circ 16'$); Cd 为不规则六配位 (4SO₄ 和 2 H₂O). $\text{Cd}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ 水溶液体系 (25°C); $\lg K_1$, 2.29, $n = 7$; m.p. (转变温度), 4°C; 密度 $2.48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 单斜晶系, 易溶于冷水. $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O}, 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$: ΔH_f°, -986.0; ΔG_f°, -822.7 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$; S°, -53.2 J $\cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.
13. 混合硫酸盐	$\text{M}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$): 晶体结构 ($\text{M} = \text{NH}_4$), 单斜晶系 ($a = 9.37, b = 1.273, c = 628, \beta = 106^\circ 41'$), 有 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4$ 畸变八面体和 SO_4 四面体, NH_4 以 H 键与后者相连. $\text{M}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Tl}$): 晶体结构, 立方晶系, Cd 为六配位 (O), M 为七配位 (4O 较近, 3O 较远).
14. 亚硫酸盐	$\text{Cd}^{2+}\text{-SO}_3^{2-}$ 水溶液体系 (25°C): $\lg \beta, 4.19$.
15. 硫代硫酸盐	$\text{Cd}^{2+}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 水溶液体系 (25°C): $\lg K_1, 2.72$; $\lg K_2, 2.52$; $\lg K_3, 1.09$.
16. 卤酸盐	$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; m.p. 80°C; 密度, $2.28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 溶解度, 298 g/100 g H_2O(0°C), 487g/100g H_2O(65°C). $\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; m.p. 分解; 密度, $3.758 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 溶解度, 137g/100g H_2O/17°C. $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$; 密度, $6.43 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\lg K_{sp}$, -7.64/25°C; $\Delta G_f^\circ(c)$, -377.4 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$, -334 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$.
17. 高卤酸盐	$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\Delta H_f^\circ(c)$, -2054 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$. 晶体结构, 六方晶系 ($a = 1559, c = 530$), H_2O 和四面体 ClO_4 按六角紧密堆积排布, 镉六配位 (6H₂O). $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O}, 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$: ΔH_f°, -334.8; ΔG_f°, -94.87 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$; S°, 291, J $\cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.
18. 其他含氧酸盐	CdMoO_4: 四方晶系, $a = 514, c = 1117, Z = 4$. 白钨矿结构, 每个镉与八个 O 相连, 其中四个较远. CdWO_4: 单斜晶系, $a = 502.9, b = 585.9, c = 507.4, \beta = 91^\circ 29', Z = 2$, 每个镉与六个 O 相连. CdSb_2O_7: 六方晶系, $a = 523.1,$

$c = 478.7, Z = 1$; Sb_2PbO_6 结构; 由 SbO_6 八面体所构成的层状结构为 Cd^{2+} 所连接。 CdNb_2O_7 : 正交晶系, 铌铁矿 (FeNb_2O_7) 结构, $a = 1480, b = 585, c = 515, Z = 4$, 镉与六个近似等距氧相连。 CdTa_2O_7 : 同 $\text{CdNb}_2\text{O}_7, a = 1482, b = 584, c = 512$ 。 $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$: 立方晶系, $a = 1018, Z = 8$ 。 黄锡酸钙石结构, 具有相连的 SbO_6 八面体。 镉与八个 O 相连 (2 个较近, 六个较远)。 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: 同 $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7, a = 1037.2$ 。 $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$: 同 $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7, a = 1037.6$ 。 $\text{Cd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$: 大方晶系, $a = 583.5, c = 1081.5, Z = 2$, 与 $\text{Zn}^{2+}\text{Mo}_3\text{O}_{11}$ 相似 (参见表 20.34) $\text{Cd}(1)$ 与四个 O, $\text{Cd}(2)$ 与六个 O 相连。 CdFe_2O_6 : 由 $\text{CdO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ 迅速加热至 750°C 制得, 立方晶系, 尖晶石型, 密度, $5.76\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

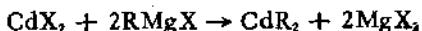
图 20.16 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结构

(沿三角帽中点和镉原子连线看配位多面体, $\text{O}(1), \text{O}(2)$ 和 $\text{O}(3), \text{O}(4)$ 分别为两个双齿 CH_3COO^- 的 O, $\text{O}(5), \text{O}(6)$ 为两个配位水的 O)

3.12.10 有机镉化合物^[2,3,13,25]

镉的一个 $5s$ 电子可以被激发到 p 轨道, 以 sp 杂化轨道键合形成 CdR_2 型镉的烷基化合物。

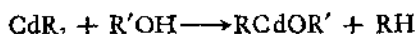
烷基镉化合物通常由相应的 Grignard 试剂和无水卤化镉制得



也可由烷基锂与卤化镉反应得到



烷基镉中仅二甲基镉的稳定性较高,二乙基镉次之,其它的在室温下遇光会分解。烷基镉皆为非极性油状液体或低熔点固体,可溶于许多有机溶剂。其挥发性均比相应的烷基锌化合物的小,反应活性相应也较低,对氧的敏感性和热稳定性均较差,在空气中一般不燃烧。和含活性氢的化合物如醇类反应迅速但平静



在正常环境条件下与水迅速发生反应,故与烷基汞不同,不会成为严重的环境污染物。

表 20.51 列出了部分烷(芳)基镉化合物的物理性质。

表 20.51 烷(芳)基镉化合物的物理性质^a

化合物	m.p. (°C)	b.p. (°C/kPa)	密度 (g · cm ⁻³)	其他性质
CdMe ₂	-4.5	105.5/101	1.9846	(l): ΔH _f ^o , 63.6; ΔG _f ^o , 139.3 kJ · mol ⁻¹ ; S ^o , 201.88; c _p ^o , 132.1 J · (mol · K) ⁻¹ (g): ΔH _f ^o , 101.6; ΔG _f ^o , 146.9 kJ · mol ⁻¹ ; S ^o , 303.3 J · (mol · K) ⁻¹
CdEt ₂	-21	64/2.5	1.6564	ΔH _f ^o (l), 61.5 kJ · mol ⁻¹ ; 偶极矩(己烷溶液), 1.0 × 10 ⁻³⁰ C · m
Cd ⁿ Pr ₂	-83	84/2.8	1.4184	—
Cd ⁿ Bu ₂	-48	103/1.6	1.3054	—
Cd ⁱ Bu ₂	-37	90.5/2.67	1.2674	—
Cd ⁱ Pe ₂	-115	121.5/2.0	1.2184	—
CdPh ₂	174	—	—	偶极矩(苯溶液), 2.0 × 10 ⁻³⁰ C · m

a. Me = CH₃, Et = C₂H₅, Pr = CH₃CH₂CH₃, Bu = CH₃CH₂CH₂CH₃,
'Bu = CH₃CH(CH₃)₂, 'Pe = CH₃CH₂CH(CH₃)₂, Ph = C₆H₅.

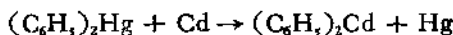
烷基镉的主要用途之一是与酰氯反应制备酮



烷基镉还可用作聚合催化剂。

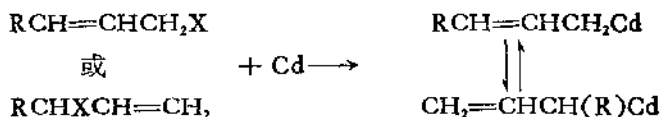
烷基镉衍生物也可形成配合物，它是比相应锌化合物要弱的路易斯酸。

芳基镉化合物可以在 THF 中用 Grignard 合成法制得，也可以直接由金属取代反应制得

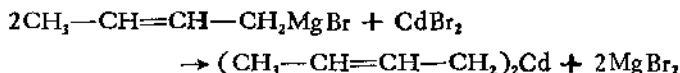


这类化合物不如汞的重要。二苯基镉也可用作聚合催化剂。

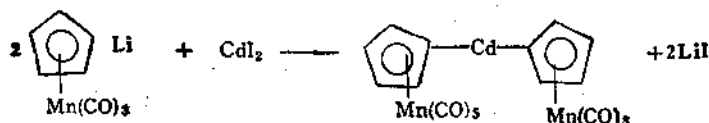
烯丙基镉由镉和烯丙基卤反应制得



也可由烯丙基格氏试剂和卤化镉反应制得



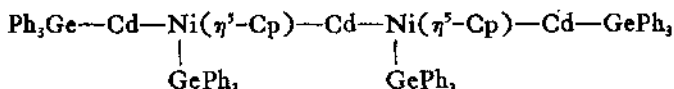
除上述几类有机镉化合物外，由 CdI_2 与三羰基(环戊二烯基)合锰反应得到由镉相连的二聚物



这种二聚物有顺式和反式两种异构体。

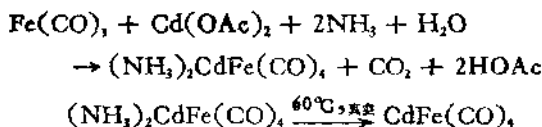
镉还可以以多种形式与其他有机金属化合物成键。下面是几个例子。

二(三苯基锗)合镉和镍的茂合物反应得到含 9 个金属原子的有机金属化合物



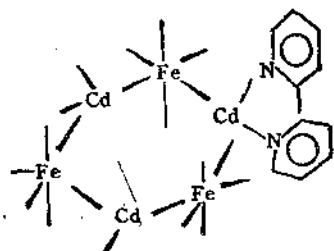
镉的配位构型是略有变形的直线形， $\angle \text{NiCdGe} = 170^\circ$ 。

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 与乙酸镉反应得到 $\text{CdFe}(\text{CO})_4$ 。

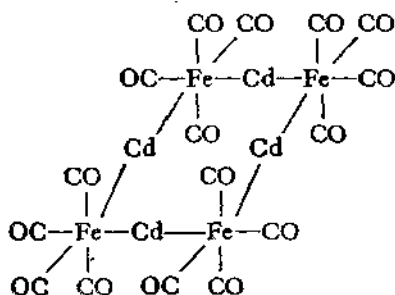


CdFe(CO)_4 以多种聚合形式存在。

$[\text{CdFe(CO)}_4]_3$ 中有平面六元环, 环上有三个铁原子和三个镉原子, 每个铁原子以高度变形的八面体几何构型存在。每个镉除与铁相键合外, 还与溶剂分子联吡啶上二个氮原子配位, 其几何构型属假四面体。



$[\text{CdFe(CO)}_4]_4$ 中有平面八元环, 每个环由四个镉和四个铁原子交替相连组成。Fe—Cd—Fe 近似呈直线形, 铁则为强烈畸变的八面体构型。



3.12.11 镉的配位化合物^[2,26,27,29]

本节按给予原子分类, 讨论包括配位离子、簇合物在内的有关配合物, 且着重于它们的结构特征。

由于 Cd(II) 具有满 d 组态 (d^{10}), 内 d 轨道难以成键。就其

价轨道而论,常以 $5s, 5p$ 轨道组成 sp^3 杂化轨道与某些给予原子配位, 故其配位数通常是 4。但是从 Cd(II) 与配体的空间因素看, Cd(II) 的配位数可以超过 4。在 1984 年对 Cambridge 结晶学数据库的检索结果表明(表 20.52), 镉的配位数主要是 6 和 4。迄今未见配位数大于 8 的镉配合物。

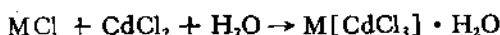
表 20.52 镉配合物的配位数统计结果^[16]

配位数	2	3	4	5	6	7	8	9
已报道配合物数 ¹⁾	16	7	51	22	94	20	6	0

1) 不包括纯粹无机化合物

1. 卤合镉酸盐^[2,30]

三氯合镉酸盐 ($\text{M}[\text{CdCl}_3]$) 有铵、钾、铷、铯盐等。从 1:1 的氯化镉和碱金属氯化物的混合水溶液结晶制得



$\text{K}[\text{CdCl}_3]$ 在 100 g 水中溶解度为: 27.5 (19.3℃), 35.7 (41.5℃) 和 51.7 g (105.1℃)。

从 1:2 ($\text{CdCl}_2:\text{KCl}$) 的混合水溶液中可以析出 $\text{K}_2[\text{CdCl}_4]$, 1:4 的混合水溶液中析出的是 $\text{K}_4[\text{CdCl}_6]$ 。碱金属卤化物和卤化镉形成组成为 $\text{M}_n\text{CdX}_{n+2}$ 的盐与锌的一样, 由 $\text{MX}-\text{CdX}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体

表 20.53 镉的卤代配合物

KCdF_3	立方, 钙钛矿 (CaTiO_3) 型结构, $a = 429.3$, $Z = 1$.
CaCdCl_4	单斜, 变形 CaTiO_3 型结构, $a \approx b \approx c = 1040$, $\beta \approx 90^\circ$, $Z = 8$.
KCdCl_3	正交, $a = 1456$, $b = 878$, $c = 399$, $Z = 4$. 镉为 6 Cl 不规则配位; 共边八面体对由 K^+ 连接成链.
NH_4CdCl_3	正交, $a = 1490$, $b = 900$, $c = 396$, 同 KCdCl_3 .
RbCdCl_3	正交, $a = 1493$, $b = 901$, $c = 401$, 同 KCdCl_3 .
K_2CdCl_4	六方, $a = 1230$, $c = 1493$, $Z = 6$.
CsCdBr_3	单斜, 变形 CdTiO_3 型结构, $a \approx b \approx c = 1070$, $\beta \approx 90^\circ$, $Z = 8$.

系的相图决定结晶出的物相组成, 仅通过浓缩单纯依化学计量比所配制的水溶液是得不到所要求的盐的。这些配合物的结构见表

20.53, 它们都是六配位的。

水溶液中 $[\text{CdX}_n]^{2-n}$ ($n \leq 4$) 配离子的稳定常数列入表 20.54。由表可知, 形成配合物的稳定性大小顺序为 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ 。在 $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 熔盐体系中有同样顺序。

表 20.54 $[\text{CdX}_n]^{2-n}$ 配离子的稳定常数

体 系	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
$\text{Cd}^{2+}-\text{F}^-$	0.46	0.07	—	—
$\text{Cd}^{2+}-\text{Cl}^-$	1.32	0.90	0.09	-0.15
$\text{Cd}^{2+}-\text{Br}^-$	1.97	1.25	0.24	0.15
$\text{Cd}^{2+}-\text{I}^-$	2.08	0.87	2.09	1.59

表 20.55 给出了一些卤代配合物的热力学数据。水溶液中并不存在与每个镉结合多于 4 个卤原子的配位阴离子。

表 20.55 卤代配合物的热力学数据

配 离 子 (H_2O , $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	S° [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]
CdCl^+	-241	-224.5	43.5
CdCl_2	-561.4	-487.3	203
CdBr^+	-201	-194.1	39.8
CdBr_2	—	-408	—
CdI^+	-141	-142	43.1
CdI_2	—	-260	—
CdI_3^-	-342	-316	326

在水及 $(^n\text{BuO})_3\text{PO}$ 中, 对 CdX_2 , CdX_2^- 和 CdX_3^{2-} 的振动光谱结构分析证实它们的几何构型分别是直线、平面三角和四面体形的。 CdX_3^{2-} 的力常数 ($\mu\text{N} \cdot \text{nm}^{-1}$): Cl , 0.141; Br , 0.119; I , 0.098。另外, Raman 光谱研究表明, 熔融 $\text{CdCl}_2\text{-KCl}$ 混合物中主要物种有 CdCl_3^- , 但尚未确定是平面的还是锥形的。

2. 拟卤合镉配合物

由 Cd^{2+} 和拟卤离子可形成多种配合物, 它们的逐级稳定常数列入表 20.56。在水溶液中同样未见有多于 4 个阴离子配体的

配位离子存在。

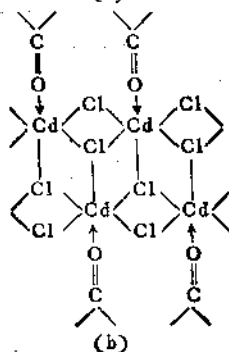
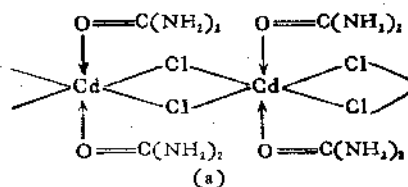
表 20.56 拟卤合镉配合物的稳定常数

体 系	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
$\text{Cd}^{2+}-\text{CN}^-$	5.48	5.14	4.56	3.58
$\text{Cd}^{2+}-\text{SCN}^-$	1.90	0.34	0.12	~ 0.1
$\text{Cd}^{2+}-\text{SeCN}^-$	1.35	0.91	0.74	0.24
$\text{Cd}^{2+}-\text{N}_3^-$	1.61	1.17	0.45	0.76

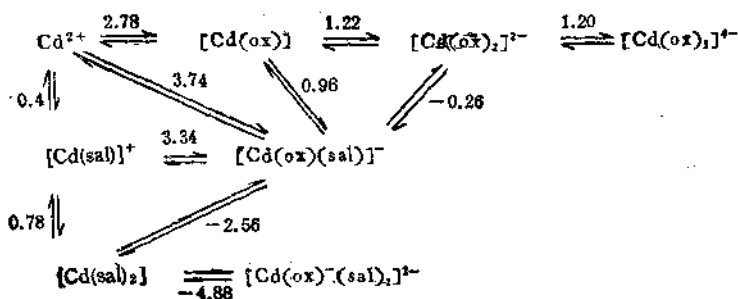
各种拟卤合镉配位离子的热力学数据如下: ΔG_f° (H_2O , $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): CdCN^+ , 64.5; $\text{Cd}(\text{CN})_2$, 355; $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$, 507.9; $\text{Cd}(\text{SCN})^+$, 75; $\text{Cd}(\text{SCN})_2$, 190; CdN_3^+ , 262; $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$, 949.6; $\text{Cd}(\text{N}_3)_3^-$, 1296 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$: ΔH_f° (H_2O , $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 428.3 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; S° (H_2O , $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 322 $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

3. 氧配位有机配位体配合物

Cd^{II} 在 $\text{Cd}(\text{urea})_2\text{Cl}_2$ ($\text{urea} = \text{NH}_2\text{OCNH}_2$) (a) 和 $\text{Cd}(\text{Meu})\text{Cl}_2$ ($\text{Meu} = \text{MeNHCONH}_2$, 甲脒) (b) 中都是六配位的, 但有不同的聚合方式。在 $\text{Cd}(\text{biuret})_2\text{Cl}_2$ ($\text{biuret} = \text{NH}(\text{CONH}_2)_2$, 缩二脲) 中, Cd^{II} 也是六配位的 (4O 和 2Cl), 但是以单体形式存在。



在 $\text{Cd}^{\text{II}}\text{-ox-sal}$ ($\text{ox} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{sal} = \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO}^-$) 的水溶液混合体系中, 存在组成比为 1:1:1 和 1:2:1 ($\text{Cd}^{\text{II}}\text{: ox:sal}$) 的混配配合物。其中各配位平衡常数如下



在二酮类配合物 $\text{KCd}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, 镉为乙酰丙酮的六个羰基氧所配位, 这个六配位镉配位阴离子的几何构型呈三棱柱形。每个三棱柱体又以羰基氧为桥与 K^+ 相连, K^+ 和 Cd^{II} 交替连接形成锯齿状聚合链。

CdX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 还可与含氧给予原子的大环聚醚, 如 18C6 ($\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_6$) 形成一种六角双锥形八配位的配合物。表 20.57 中列出了它们的部分结构数据。

表 20.57 镉的冠醚配合物配位键长 (pm)

配合物	$d_{\text{Cd-O}}$	$d_{\text{Cd-X}}$
$\text{Cd}(\text{18C6})\text{Cl}_2$	275.2	236.45
$\text{Cd}(\text{18C6})\text{Br}_2$	275.2	250.6
$\text{Cd}(\text{18C6})\text{I}_2$	276.8	269.2

显然, 在这些配位化合物中, 位于赤道面的六个醚氧原子与 Cd^{II} 的键合较轴向 X^- 的要弱。

由于镉容易取代类似结构锌酶中的锌, 因此可以用 $^{113}\text{CdNMR}$

谱来研究这类生物配位体的结构及其与生物功能的关系,在生物无机化学领域中有一定的潜在应用。

在 $\text{Cd}(\text{OAr})_2(\text{THF})_2$ ($\text{OAr} = 2,6\text{-}t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$) 中, $\text{Cd}(\text{II})$ 和四个配位原子 O 处于同一平面 ($\angle \text{O}_1\text{CdO}_{1a} = 180^\circ$, $\angle \text{O}_2\text{CdO}_{2a} = 180^\circ$) (图 20.17)。这是至今唯一的非大环配位体平面四方构型的镉配合物,其中 Cd^{II} 与二个芳氧 OAr^- 生成强的共价键,呈直线形,而 Cd^{II} 与 THF 间只有弱的键合。相比之下,两个 THF 分子只能夹在四个叔丁基的缝隙之中而形成四方构型。此结果与价键理论不符,只能用 VSEPR 模型来解释^[33]。

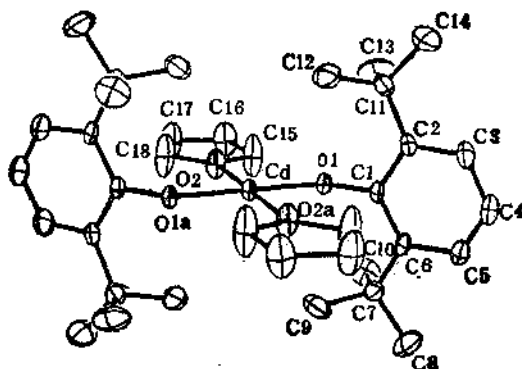


图 20.17 $\text{Cd}(\text{OAr})_2(\text{THF})_2$

($\text{OAr} = 2,6\text{-}t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$), Cd 处于反演中心。

部分键长 (pm): $\text{Cd}-\text{O}_{(1)}$, 205.8(4); $\text{Cd}-\text{O}_{(2)}$, 249.8(5);

部分键角(度): $\text{O}_{(1)}-\text{Cd}-\text{O}_{(2)}$, 81.8(2); $\text{O}_{(1)}-\text{Cd}-\text{O}_{(1a)}$,

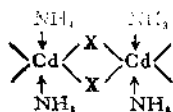
180.0(1); $\text{O}_{(2)}-\text{Cd}-\text{O}_{(1a)}$, 98.2(2);

$\text{O}_{(2)}-\text{Cd}-\text{O}_{(2a)}$, 180.0(1); $\text{Cd}-\text{O}_{(1)}-\text{C}_{(1)}$,

127.6(4)

4. 氮配位配合物^[2,38]

$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)(c) 中 NH_3 和 X 构成变形 CsCl 型点阵, Cd^{II} 处于六配位空穴中心。



(c)

$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{SO}_3\text{F}$) 具有 K_2PtCl_6 型结构, 在晶体点阵中存在 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 配位阳离子和 X^- 离子。

乙二胺可与 Cd^{II} 形成多种配合物。如将 $0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙二胺加入含 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸镉的饱和水溶液, 再以乙醇覆盖液面, 置于密闭容器中数日可得到 $[\text{Cd}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ 晶体。同样还可以得到 $[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{SO}_4, [\text{Cd}(\text{en})_3]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。

又如在 $100\text{ml } 0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CdCl}_2$ 水溶液中加入 10% 乙二胺水溶液直至生成的白色沉淀完全溶解; 另取 $100\text{ml } 0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CdCl}_2$ 水溶液加入 2.3 g NaCl 配制成混合溶液。将上述两溶液合并, 水浴加热, 得白色沉淀 $[\text{Cd}(\text{en})\text{Cl}_2]$ 。它不溶于水、乙醇, 溶于酸和氨且分解。用同样的方法可制得 $[\text{Cd}(\text{en})\text{Br}_2]$ 和 $[\text{Cd}(\text{en})(\text{SCN})_2]$ 。在这些配合物中, 乙二胺成为反式分子型的交联配位基。因此, 这种配合物应称为二-链式-桥-氯-链式-桥-乙二胺合镉的配位高分子。

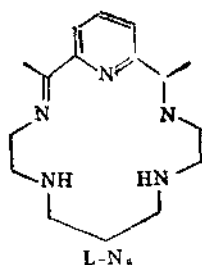
$\text{Cd}(\text{terpy})\text{Cl}_2$ (terpy: 三联吡啶) 是镉的第一个具有三角双锥(畸变)构型的配合物。三联吡啶二侧的 N 原子轴向配位于镉, 另一氮原子和二氯则于径向与镉配位。

二碘 $\{s, s'\text{-二甲基-2, 6-二[1-(2-苯硫基亚氨基)乙基]吡啶}\}$ 合镉(II), 其畸变的三角双锥六面体分别由三个 N 和二个 I 所占据, 而易与 Cd 键合的二个 S 则因空间位阻而远离镉 ($>440\text{ pm}$), 并未与其配位。

五配位的镉配合物也有变形四方锥构型的, 在 $[\text{二(2-二甲胺基乙基)甲胺}]$ 二-异硫氰酸根合镉(II) 中, 三个胺氮和一个 NCS 的氮占据底面, 另一 NCS 的氮占据锥顶。

在 $[\text{Cd}(\text{L-N})_5\text{Br}]^+$ 中, Cd^{II} 的配位数为 7, 环上五个 N 原子均处于五角双锥的赤道面, Br 是轴向配体, 且作为桥联配体与

另一侧配位。由于 Cd^{II} 略大于大环孔径,故未完全落入环内而偏离环平面 13pm 。



镉(II)与一些含氮配体(如 NH_3 及其衍生物等)配位后,还可以和常见为四氰基合镉(II)或钯(II)等配阴离子组成主体,与作为客体分子的噻吩、吡咯、苯及其衍生物结合成为一种有四方

网格状多层结构的 Hofmann 型笼形化合物。如在 $\text{Cd}(\text{mea})_2 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ ($\text{mea} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 中,两个 Cd, 两个 Ni 原子由四个 CN^- (Cd 与 N 端、Ni 与 C 端) 相连组成

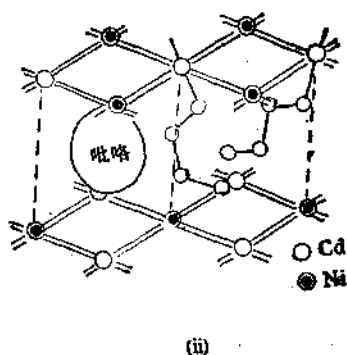
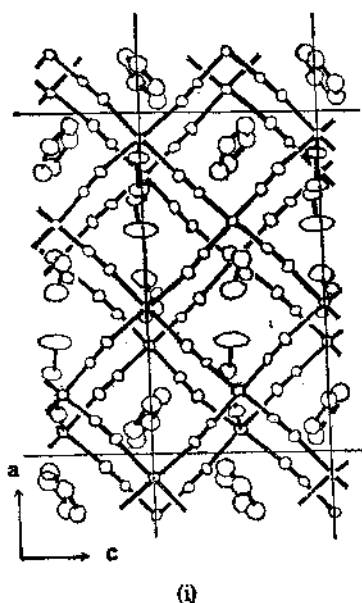


图 20.18 $\text{Cd}(\text{mea})_2 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ 的结构

(i) 沿 b 轴的投影 (ii) $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ 和 mea 分子占据网格的示意图

“网眼”，每个网格中分别装入客体分子吡咯或与 Cd^{II} 配位的乙醇胺(图 20.18)。“网眼”的大小除决定于主体中金属原子的大小及含氮配体的体积外，还与所接纳的客体分子的大小有关。目前所知较大的 Hofmann 型化合物的主体有 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, $\text{Cd}(\text{pn})\text{Hg}(\text{CN})_4$ 等，均为含镉配合物。这一类化合物，实为超分子化合物。

5. 硫配位配合物^[2,3]

在 $\text{Cd}[\text{SC}(\text{NHCH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$ 中，镉与二个硫和二个氯配位，它具有四面体构型(图 20.19)。

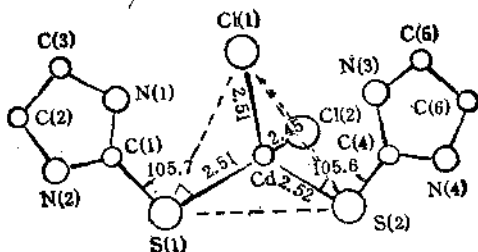


图 20.19 $\text{Cd}[\text{SC}(\text{NHCH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$ 的结构

在 $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$ 中，四个二乙基二硫代氨基甲酸根中有二个作桥式配体，这里的五配位多面体介于四方锥和三角双锥之间。

具有八面体构型的常以聚合形式存在。 $\text{Cd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中镉的配位数为 6，六个配位原子中两个是硫脲中的 S，两个来自 SO_4^{2-} 中的 O，另两个则是两个配位水分子中的 O，这样的八面体经硫酸根和硫脲中硫原子桥联成链。

$\text{Cd etu}_2(\text{NCS})_2$ ($\text{etu} = \text{SC}(\text{NHCH}_2)_2$) 中四个 NCS^- 配位予以 Cd^{II} 为中心的八面体赤道面，各以其 N 或 S 原子作反式排列，二个 etu 以其 S 在轴向与 Cd^{II} 配位。同时 NCS^- 又以其另一端与其他八面体相连成齿状聚合链。

$\text{Cd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2(\text{HCOO})_2$ 中两个 HCOO^- 占据轴向，四个硫占据赤道面，多个八面体沿二重轴方向经二个 S 桥联成聚合链。

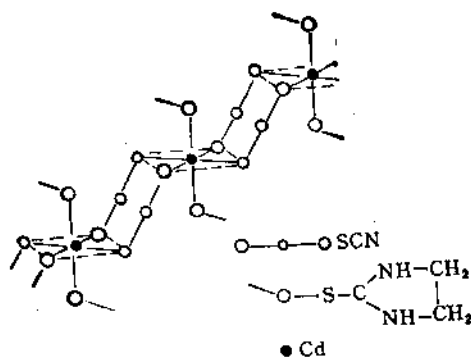
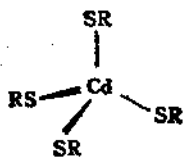


图 20.20 $\text{Cd}(\text{tu})_2(\text{NCS})_2$ 的链式结构

镉还可以形成一系列含稠合金刚烷笼 (fused adamantanoid cages) 型结构的簇状化合物 $[\text{S}_w\text{Cd}_x(\text{SR})_y]^{z-}$, 其基本结构单元是镉的硫属化合物的四面体形碎片



从理论上讲由这种碎片核组合扩大可以形成结构上无限的大分子。有报道合成了含 17 个镉原子的簇状化合物 $[\text{S}_4\text{Cd}_{17}(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ (图 20.21)^[37]。

6. 磷、砷配位配合物^[38]

$\text{CdX}_2 \cdot 2\text{PPh}_3$ 以单体形式存在, 其中 Cd^{II} 的配位数为 4。同样, $\text{CdX}_2 \cdot (\text{diars})$ ($\text{diars} = o$ -亚苯基双-二甲胂) 在固体状态时也以四配位的单体形式存在; 但在溶液中, 根据电导测定结果分析, 可能存在 $[\text{Cd}(\text{diars})_2]^+ \text{CdX}_4^-$ 。

在 $[\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{PPh}_3]_2$ (图 20.22) 中, 叔膦配体 PPh_3 以 P 配位于 Cd^{II} ($d_{\text{Cd-P}} = 252.4 \text{ pm}$), 但 Cd-P 键不在 Cd-Cd 轴上

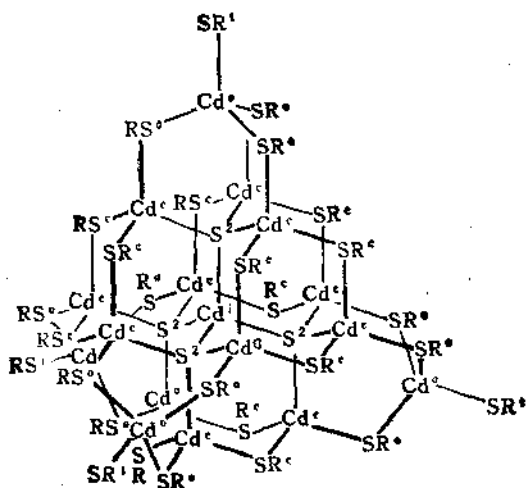


图 20.21 $[S_6Cd_{17}(SPh)_{11}]^{2-}$ 的理想结构:

$Cd^4-(S^{2-})_4$ 中心与由一戴顶四面体 $(\mu-SR^c)_{11}$ 及四个三是 $(\mu-SR^b)_3Cd^0(SR^+)$ 帽桥联而成的立方八面体 $(Cd^c)_{13}$ 相连

($\angle Cd-Cd-P = 153.7^\circ$), $Cd-Cd$ 距离较大 (345.2 pm), 不存在 $Cd-Cd$ 键。

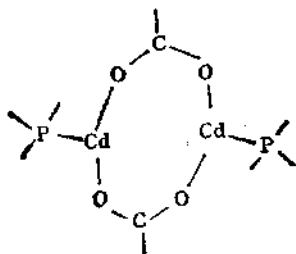


图 20.22

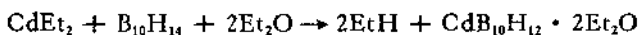
7. 碳配位配合物

此类配合物已于“有机镉化合物”(3.12.10)中专门介绍。

8. 硼配位配合物

二价阴离子 $B_{10}H_{12}^{2-}$ 可作为多齿配体与镉形成配合物。将

$B_{10}H_{14}$ 和 $CdEt_2$ 的乙醚溶液在室温下反应可生成白色结晶



经结构分析证实以二聚体 $[(Et_2O)_2Cd(B_{10}H_{12})]_2$ 形式存在, 其中 $\{(Et_2O)_2Cd^{II}\}$ 取代 $B_{10}H_{14}$ 中 5, 6 和 8, 9 间的桥氢原子, 桥联两个十硼原子簇。双电子三中心 B—Cd—B 键 (B 作为单电子配体) 和 $Et_2O \rightarrow Cd$ 配位键构成了 Cd^{II} 的四面体配位环境 (图 20.23)^[34]。

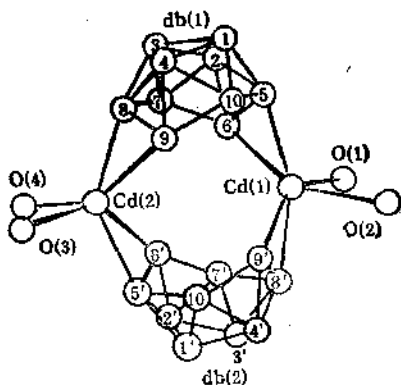


图 20.23 $[(Et_2O)_2Cd(B_{10}H_{12})]_2$ 的结构

参 考 文 献

- [1] (苏) D. N. Trifonov and V. D. Trifonov 著, 崔浣华、郑同译, «化学元素发现简史», 科学技术文献出版社(1986)。
- [2] B. J. Aylett, in J. C. Bailar ed., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, pp. 254—275, Pergamon Press (1973)。
- [3] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, pp. 1395—1422, Pergamon Press (1984)。
- [4] O. Hutzinger 编, 许征帆译, «环境化学手册», 第五分册, 中国环境科学出版社(1987)。
- [5] 马崇智等, «放射性同位素手册», 科学出版社(1979)。
- [6] M. F. Summers, *Coord. Chem. Rev.*, **86**, 43(1988)。
- [7] 许华忠, «实用金属材料手册», p 115—117, 湖北科学技术出版社(1989)。
- [8] P. Robbins and J. Edwards, *Guide to Non-Ferrous Metals and their Markets*, Nichols, 2nd. ed. (1980)。
- [9] Cadmium 77 Edited Proceedings 1st International Cadmium Conference

rence San Francisco (1978).

- [10] Cadmium 81 Edited Proceedings 3rd International Cadmium Conference Miami (1982).
- [11] 日本金属学会編, 金属便覽, 丸善株式会社(1960).
- [12] 董堃尧,《各种离子的化学分别检出法》, 北京师范大学出版社(1984).
- [13] (加) R. S. Young 著, 张国雄译,《无机分析中的分离方法》, 上海科学技术文献出版社(1984).
- [14] 《环境污染分析方法》科研协作组,《环境污染分析方法》, 第二版, 科学出版社(1987).
- [15] F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc. 4th. ed. (1980).
- [16] R. S. Eachus and F. G. Herring, *Can. J. Chem.*, 49, 562 (1971).
- [17] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th. ed., Oxford University Press (1984).
- [18] 日本化学会編, 安家驹、陈之川译,《无机化合物合成手册》, 第二卷, 化学工业出版社(1986).
- [19] 化学大辞典編集委員会編,《化学大辞典》, 共立出版株式会社(1960).
- [20] (苏) H. F. 克留契尼柯夫著, 朱传征、赵泓等译,《无机合成》, 上海科学技术文献出版社(1989).
- [21] M. L. Hollander, P. D. Parker *et al.*, in Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., 3rd. Ed. (1978).
- [22] 日本化学会編, 曹惠民、包文藤、安家驹译,《无机化合物合成手册》, 第一卷, 化学工业出版社(1983).
- [23] M. F. Lappert *et al.*, Metal and Metalloid Amides, Ellis Horwood Publishers (1980).
- [24] R. C. Weast (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66th. Ed., CRC Press (1985).
- [25] P. R. Jones, P. J. Desio, *Chem. Rev.*, 78, 491 (1978); 40, 5 (1940).
- [26] C. R. Paige and M. F. Richardson, *Can. J. Chem.*, 62, 332 (1984).
- [27] D. Dakternieks, *Coord. Chem. Rev.*, 98, 279 (1990); 78, 125 (1987); 62, 1 (1985).
- [28] A. Hazell, *Acta Crystallogr. Sect. C*: 44(1)88(1988).
- [29] D. J. Cardin, in M. F. Lappert ed., Inorg. Chem. Ser. Two, Vol. 1, Main Group Elements Hydrogen and Groups I—III, Univ. Park Press (1975).
- [30] 日本化学会編, 曹惠民译,《无机化合物合成手册》, 第三卷, 化学工业出版社(1988).
- [31] S. C. Goel, M. Y. Chiang, and W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 6724 (1990).
- [32] T. Iwamoto, *J. Molec. Struct.*, 75, 51 (1981).
- [33] G. S. H. Lee *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 4864 (1988).
- [34] N. N. Greenwood *et al.*, *J. C. S. Dalton.*, 989 (1972).

20.4 汞

4.1 发现史^[1]

虽然汞在自然界中分布量很小,被认为是稀有金属,但是人类很早就发现了水银(汞的俗名)。它的使用历史在金属中仅次于金、银、铜、锡、铁和铅。这和汞比较容易从含有它的矿石中取得有关,把天然硫化汞放在空气中焙烧,就可以得到汞。天然的硫化汞又称硃砂,或丹砂,辰砂。由于它具有鲜红的色泽,因而很早就用来作为红色的颜料。

殷墟出土的甲骨文上涂有丹砂,在甘肃省发掘出的石器时代的墓葬中发现丹砂,可以证明我国在史前就使用了天然的硫化汞。袁翰青认为:由硫化汞制水银,我国至晚在公元前二世纪就知道了,并指出葛洪是最早详细记录这些反应的人。山西长治县分水岭战国墓中出土的镀金“车马饰器”,可以证明公元前4—3世纪时我国就已大量应用水银。而埃及的古墓中发现汞的使用是在公元前16世纪。古代的炼金术士常用硫化汞加热炼丹,或想用汞制取金银,公元前500年已用生成汞齐的方法提取金属。希腊古代的思想家和哲学家亚里斯多德在公元前320年他的著作中称汞为“液态的银”,描写汞作为治疗油膏。罗马人用汞的化合物作颜料和化妆品。我国古代医药学家们也很早利用了汞的化合物,在三千多年前就已用汞的制剂治疗癰疾。

4.2 存在与分布^[2]

汞在地壳中的平均储藏量是 $5 \times 10^{-3}\%$,相对丰度为62位。总储量达1600亿吨,汞在海水中的浓度约为 $3 \times 10^{-9}\%$ 。整个地

壳中的汞有 99.98% 呈分散状态,无法利用,只有 0.02% 富集于可以开采的矿物中。含汞矿物约有 30 多种,但有工业价值的只有辰砂、黑辰砂、天然汞、硫汞锑矿 ($\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$) 和汞黝铜矿 ($2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{HgS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$) 等四五种。除天然汞外,所有这些矿物中的汞都以硫化汞形式存在。另外次要的汞矿床为硒化汞、碲化汞、氧化汞和氯化亚汞。辰砂为原生矿物,系由碱性溶液沉淀生成,伴生矿物有黄铁矿—黄铜矿、辉锑矿及雄黄等。世界上最大辰砂矿在西班牙的 Almaden, 从罗马时代便开始开采,该矿的平均汞含量为 6%,辰砂常呈细脉状态分布于石灰岩、砂岩和灰质或硅质片岩中,很少富集在一起。故矿石品位很低,大都在 1% 以下,平均在 0.5% 左右,超过 0.1% 的汞矿石就有开采的价值。

我国是世界上产汞最多的国家之一,储量居于世界前列,主要矿区集中在西南和中南各省。我国明代洪武年间曾大规模开采贵州铜仁万山汞矿,盛时年产汞达一千吨。近年来世界汞的总产量一般在八、九千吨至一万吨。

表 20.58 1970 年主要产汞国家的汞矿储量(万吨,以汞计)

产 地	储 量	产 地	储 量
西班牙	10	奥地利	0.8
意大利	10	土耳其	0.8
美 国	5	突尼斯	0.7
日 本	1.8	阿尔及利亚	0.7
加拿大	1.5	爱尔兰	0.5
墨西哥	1.5	菲律宾	0.3

4.3 同 位 素^[3,12]

已知汞有 7 种稳定的和 11 种不稳定的同位素,兹列于表 20.59 中。

用作制备某些汞的不稳定同位素反应为

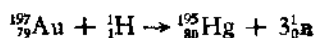
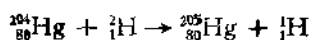
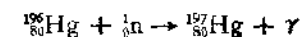


表 20.59 汞的同位素

同位素	质量	半衰期	蜕变方式	天然丰度 (%)
^{180}Hg	188.968230	7.6min	EC	0.15
^{180}Hg	189.966400	20min	EC	
^{191}Hg		49min	EC	
^{192}Hg	191.965650	4.9h	EC	
^{193}Hg	192.966560	3.8h	EC	
^{194}Hg	193.965391	520y	EC	
^{197}Hg	194.966640	9.5h	EC	
^{196}Hg	195.965807	稳定	—	
^{197}Hg	196.967187	64.1h	EC	
^{198}Hg	197.966743	稳定	—	10.1
^{199}Hg	198.968254	稳定	—	17
^{200}Hg	199.968300	稳定	—	23.1
^{201}Hg	200.970277	稳定	—	13.2
^{202}Hg	201.970617	稳定	—	29.63
^{203}Hg	202.972848	46.6d	β^-	6.8
^{204}Hg	203.973467	稳定	—	
^{205}Hg	204.976047	5.2min	β^-	
^{206}Hg	205.977489	8.5min	β^-	

4.4 冶 炼^[4]

汞的生产以火法为主,湿法为次。(一)火法: 此法较简单,生产费用较低。火法炼汞包括两个主要过程,即汞矿石的挥发焙烧及汞蒸气的冷凝。汞矿石在氧化气氛及 650—750℃ 的温度下焙烧时,即分解形成二氧化硫和金属汞: $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg}\uparrow + \text{SO}_2$, 汞蒸气随炉气逸出,在冷凝系统内冷凝成液态,同时产生一部分汞

汞，汞汞是由细小的矿尘、砷锑氧化物、碳氢化合物、水分、硫化汞以及细小的汞珠所组成，含汞量为 20—80%。通常先使其沉降脱水浓缩，变为稠密的物质，再拌以石灰进一步脱水并破坏包裹汞珠的薄膜，再用汞汞机把汞挤出，回收其中的汞。由高炉冷凝器取出的汞，俗称“毛汞”，内含气体、水分、油脂、固体物以及各种金属，品位约 99.5%，用孔隙小而强度大的鹿皮与帆布过滤后，即可装坛作为成品，作一般工业用汞。对用于药物工业、控制仪表、电子工业的汞，还要通过阳极氧化和电解精炼，或再辅以蒸馏，汞的品位可以达到 99.999% 以上。（二）湿法炼汞：近年来主要趋向于用来处理浮选精矿，硫化汞精矿采用的浸出剂为 25% 的硫化钠和苛性钠的混合水溶液，硫化汞的浸出率可达 99.95%： $\text{HgS} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{HgS}_2$ ，然后采用隔膜电解，阳极采用石墨，阴极用汞，得到的汞纯度可达 99.99% 以上。

4.5 用 途

汞在室温下呈液态，可流动，且在 0—200℃ 之间体积膨胀系数很均匀，又不润湿玻璃，故广泛用于制作温度计。又由于汞的比重较大，电导率低，仅为铜的 1.68%，但其电阻有随温度升高而降低的特性，汞的蒸气在电弧中导电，并放出富有紫外线的光，故在电器和机械工业中可用来制作汞弧整流器和振荡器，水银灯，血压表，水银真空泵，标准电池以及广泛用于分析仪器中的各种电极。

汞与钠的合金（钠汞齐），同水接触时，其中的汞仍保持其惰性，而钠则同水作用释放出氢气，并在溶液中生成 NaOH，不过同金属钠相比，反应进行得比较平稳，根据这一性质，钠汞齐在有机合成中常用作还原剂。并可用来作为电极电解食盐溶液，生产氯气和烧碱，每生产 1 吨烧碱约消耗 1 公斤汞。汞能溶解许多有色金属和贵金属，如 Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb 等，这种特性是应用混汞法和汞齐法冶金的基础。汞齐有许多重要的应用，例如铊汞齐（8.5% Tl，在 -60℃ 才凝固）可做低温温度计。汞

齐还广泛地用于精细铸造,由矿石提取金银(混汞法),由废合金分离金属,由粗金属提取高纯金属。有些汞齐具有很快硬化的能力,像金、银汞齐就具有这种性质,用于牙科医疗。在医药上汞及有机汞的衍生物用于消毒、利尿、治疗胃病、皮肤病等,在农业上可用作杀虫剂。红色硫化汞是一种高级颜料,广泛用于绘画,印色,化妆品和印刷术,也用于制造防腐油漆。雷汞是常用的起爆剂。近年来国外汞的消费每年平均约 1 万吨,其中大约只有 30% 以金属状态消耗,而 70% 左右以化合物状态用于各工业部门和医药部门。表 20.60 为 1970 年美国汞的消费情况。

表 20.60 美国汞的消费情况

用 途	消费量(%)
农业,包括工业用杀菌剂,防霉剂	3.5
混汞法	0.3
催化剂	3.8
牙医	3.9
电气设备	23.8
水银电解生产氯气和烧碱	26.5
实验室一般用途	2.7
工业控制仪表	8.8
防腐漆	0.4
消毒剂	12.0
造纸工业	0.8
医药	1.0
其它	12.5
合计	100.0

4.6 物 理 性 质

汞的重要物理性质列于表 20.61,汞离子的性质列于表 20.62。

固态汞具有与锡相似的金属光泽,并具有变形的六方密堆积的晶体结构,每个汞原子被六个紧邻的(在 350 pm 处)以及六个较远的原子包围,这种结构至少可以保持到 250℃。在高压与很

表 20.61 汞的物理性质

熔点(°C)	-38.87
$\Delta H_{\text{熔化}}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	2.2953
$\Delta S_{\text{熔化}}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	9.916
沸点(°C)	356.57
$\Delta H_{\text{汽化}}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	61.304
$\Delta S_{\text{汽化}}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	92.93
蒸气压(kPa)	0.133/126°C, 1.333/184°C, 13.33/261°C
蒸气压(kPa)	
(i) $T = 273\text{--}1573 \text{ K}$	$\lg P = \frac{-0.05223 a}{T} + b$ ($a = 53.700, b = 6.877$)
(ii) $T = 397\text{--}708 \text{ K}$	$\lg P = 9.081995 - 328.92/T$ $- 0.665240 \lg T$
[(ii) 式更精密],	
临界温度(°C)	~1480
临界压力(atm)	~1150
$C_p^{\circ}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	(液)27.978 (气)20.786
$S^{\circ}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	(液)76.027 (气)174.87
$\Delta H_f^{\circ}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	(液)0 (气)61.304
$\Delta G^{\circ}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	(液)0 (气)31.836
密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	14.393/-78°C; 13.595/0°C; 13.534/25°C
溶解度(g/100g 水)	$6 \times 10^{-4}/25^{\circ}\text{C}$
原子量	200.59
欧姆电阻, ($\Omega \cdot \text{m}$)	$7.38 \times 10^{-3}/-193^{\circ}; 95.76 \times 10^{-3}/20^{\circ};$ $138 \times 10^{-3}/300^{\circ}\text{C}$
超导率限(K)	4.153/412 奥斯特(α 形)
阻抗的温度系数(K^{-1})	$0.92 \times 10^{-3}/0^{\circ}\text{C}$
电离势(eV)	I, 10.434; II, 18.751; III, 34.2; IV, 46; V, 61; VI, 77
K电子电离势(KeV)	83.174

电子亲和力 (eV)	1.54
电负性函数	2.00 (Pauling)
	1.44 (Allred-Rochow)
	1.9 (Mulliken)
基态电子描述	Hg $6s^2(^1S_0)$; Hg ⁺ $6s^1(^2S_{1/2})$; Hg ²⁺ $5d^{10}(^1S_0)$; Hg ³⁺ $5d^9(^2D_{3/2})$
电子激发态	$6s^1S_0 \longrightarrow 6pP_1$ 184.957
紫外可见光跃迁	$6s^1S_0 \longrightarrow 6p^1P_1$ 253.652
及其对应的波长 (nm)	$6p^1P_1 \longrightarrow 7s^1S_1$ 435.835
磁化率 (c.g.s 单位)	(晶) $-0.15 \times 10^{-6} / -80^\circ\text{C}$ (液) $-0.16 \times 10^{-6} / 25^\circ\text{C}$
分子结构	蒸气中 Hg ₂ ; $D(\text{Hg}-\text{Hg})$ $\approx 12.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
晶体结构	(i) α , 菱形六面体, $a = 299.9$ $\alpha = 70^\circ 32' (-46^\circ)$, $Z = 1$; $d(\text{Hg}-\text{Hg}) = 300(6); 347(5)$ (ii) β , 低于 79°K , 四方晶系, $a = 399.5$, $c = 282.5(77^\circ\text{K})$, $Z = 2$; $d(\text{Hg}-\text{Hg})$ $= 282.5(2), 316(8)$
金属键半径 (pm)	157
共价键半径 (pm)	149
热导率 [$\text{J} \cdot (\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K})^{-1}$]	(晶) 48.6 / $\sim 193^\circ\text{C}$ (液) 10.38 / 0°C (气) $8.52 \times 10^{-3} / 607^\circ\text{C}$
表面张力 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)	0.484 / 25°C
粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	(液) $1.554 \times 10^{-3} / 20^\circ\text{C}$, (气) $6.41 \times 10^{-5} / 400^\circ\text{C}$
热中子捕获截面 (b)	380 ± 20
光电功函数 (eV)	4.53

低的温度下,汞呈体心四方结构。在常温下汞是一种具有特殊凝聚流动状态的银白色液体,对玻璃的粘附力极小,熔点很低(-39°C),易形成单原子蒸气而具有较高的蒸气压($0.253 \text{ Pa} / 25^\circ\text{C}$),粘度与水相似,电阻率高于除铋外的所有金属。在 0°C 及 101 kPa 大气压下,长 $106,300 \text{ cm}$,横截面积为 1 mm^2 ,质量为

表 20.62 汞离子的性质

$\text{Hg}^+(\infty); \Delta H_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	1075.83
$\text{Hg}^{2+}(\infty); \Delta H_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	2885.12
(水相, 1 mol/L); $\Delta G_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	164.76
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{水相}, \text{mol/L}); \Delta G_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	153.93
标准电极电势, $E^\circ(\text{V})(25^\circ\text{C})$	
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0.854
$\text{HgO}(\text{H}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0.0981
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0.7925
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0.9075
Hg^{2+} , 离子半径 (pm)	110 (Pauling)
	112 (Goldschmidt)
Hg^{2+} , 水合能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-1845
水解常数/ 25°C	
$\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgOH}^+ + \text{H}^+$	$10^{-3.3}$
$\text{HgOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$	$10^{-2.3}$
$\text{Hg}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	10^{-5}

14.4521 g 的汞柱的电阻定义为 1 Ω 。当温度下降到 4.2 K 时,汞的电阻会完全消失,出现超导性质。

用电子学和 X 射线衍射技术研究了液汞的结构,获得了有关表层和内部结构的资料。即使在常温下,汞蒸气也几乎全部以单原子形式存在。除稀有气体外,在低温下汞是唯一显示这种属性的元素。850 K 时,对蒸气粘度的测定认为 Hg—Hg 的最接近距离约为 325 pm,略大于在液态中的距离。汞蒸气的吸收及发射光谱证实了存在很小比例 Hg 分子的弱键。当然同样地采用光谱技术建立了汞原子激发态的完整的能级图。汞蒸气经紫外辐射能迅速形成汞的三重态 6^3P_1 ,其在光敏作用中十分重要。从激发态汞原子可以将能量转移至另一个物种 Z,它可以进一步反应得到活性的 Z^*



汞在除尽空气的水中溶解度是很显著的,为 $6 \times 10^{-6} \text{ g}/100 \text{ g}$ 水,比大多数金属要大得多,水中含空气时,溶解度增加 700 倍,与 HgO 在水中的溶解度相同。汞在正己烷中的溶解度为 2.7×10^{-7}

g/100g (40℃); 苯中为 2.0×10^{-7} g/100 g (20℃); 甲醇中为 3.6×10^{-7} g/100 g (63℃); 在二噁烷中为 7.0×10^{-7} g/100 g (25℃)。

4.7 化学性质

汞的化学性质与贵金属相似, 通常不与氢分子或稀有气体反应。所有卤素在室温下均可与汞反应, 先生成卤化亚汞, 在过量卤素存在下生成卤化汞, 由于形成保护层而使反应中止。在室温下氧及干燥的空气与汞几乎不起反应, 但在潮湿空气中有较弱的氧化发生, 这时在金属汞的表面上生成一层暗灰色的氧化亚汞薄膜。氧化亚汞是不稳定的化合物, 在光和热的作用下, 会歧化为氧化汞和汞。汞在紫外光的照射下, 由于光敏作用可以促进反应, 同样也可以电子轰击或对汞加约为 1V 的电动势促进反应。加热到 350℃ 左右时, 汞和氧反应生成 HgO, 加热超过 400℃ 时又分解为元素汞和氧: $\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ 。室温下臭氧与汞迅速反应得到 HgO。

在加热下硫、硒、碲等元素可直接与汞反应, 而氮、磷、砷、碳、硅和镓却不与汞反应。

干燥的氢化物如 HF, HCl, H₂S, NH₃, PH₃ 和 AsH₃ 在低于 200℃ 时不与汞反应, 汞也不与除尽了空气的水反应。在室温下汞与 HBr, HI, H₂Se 会发生反应, 还易与许多非金属卤化物发生反应: 温热下汞与 ICl 反应得到 HgCl₂ 和 HgI₂, 与 S₂Cl₂ 反应得到 HgCl₂ 和硫, 加热下, 与 SO₂Cl₂ 反应得到 SO₂ 及 HgCl₂, 与亚硝基和硝基的卤化物作用可以得到相应的二价汞的卤化物, 加热下可进行反应: $4\text{PX}_3 + 6\text{Hg} \rightarrow 6\text{HgX}_2 + \text{P}_4$ 。室温下, SO₂, SO₃, N₂O, NO, CO 和 CO₂ 与汞不起反应, 但与 NO₂ 反应相当迅速生成硝酸亚汞和硝酸汞的混合物。

汞与稀盐酸和硫酸不反应, 但在中等浓度 ($> 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的这类酸中可在汞的表面上产生少量亚汞盐, 在热的浓硫酸中可得

到 Hg_2SO_4 , HgSO_4 及 SO_2 , 与热的浓硝酸反应, 根据反应条件的不同可以得到 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, NO 及 NO_2 . 与磷酸不能发生相应的反应.

汞与碱不作用, 但与空气中的氨溶液可以迅速反应生成米隆碱, $\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 某些盐的水溶液也与汞反应, 与 KI 的水溶液反应生成 K_2HgI_4 , 与 ZnI_2 的水溶液反应生成红色的 HgI_2 , 与过硫酸盐之类的氧化剂作用, 则可使碱性的 $\text{Mn}(\text{VII})$, $\text{V}(\text{V})$, 酸性的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 及 $\text{Fe}(\text{III})$ 水溶液还原.

汞与同族的锌、镉不同, 不但能形成二价的化合物, 也易形成一价的化合物. 汞能与许多金属结合(汞齐化)而成汞齐, 汞齐在化学本性上同其它合金相似, 但它尚有自己的特点, 即溶解于汞中金属含量不高时, 所得的汞齐常呈液态或糊状. 不容易汞齐化的金属仅有铁、镍和铈, 但不纯或覆盖有氧化层的铁在汞中具有微小的溶解度.

4.8 毒 性

汞及其化合物是毒性物质, 可以通过胃肠道、皮肤和肺吸收, 经血液循环而贮存在肝、肾、脾脏和骨骼中, 汞只能经由尿、粪便、汗液、唾液等逐渐排泄出体外. 在汞蒸气中轻微的暴露可以导致咽喉及口腔的干燥, 长期暴露会引起牙龈的发炎、牙齿脱落、颤抖、精神不安的症状, 后期会丧失记忆力、缺乏信心、易怒、失眠、沮丧, 发作时抽动、瘫痪, 严重的肠和尿道炎症并发而死亡.

空气中汞最大允许含量是 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 实验室中在室温下汞蒸气压有时会达到最大允许含量的 200 倍, 这是造成汞中毒的主要原因. 在低浓度汞蒸气中长期暴露也会引起累积中毒, 也有个别对汞蒸气有过敏的病例. 要求实验室的通风良好, 盛汞容器必须注意密封, 必须经常保持仪器设备、衣服的清洁, 勤洗手. 对泄漏的或溅出的汞必须迅速彻底地清除, 并撒上硫磺粉以使少量溅漏的汞变得无害, 同时须对现场空气中的汞定期进行监测, 定期喷

撒硫、氢氧化钙和水的混合物或喷洒硫代硫酸钠溶液都可以降低作业场所空气中的汞。

有机汞极易挥发,可造成严重的公害,在空气中有机汞的允许浓度为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,经皮肤接触而吸入有机汞会引起神经系统紊乱、发抖、动作失调、语言困难和视野收缩,有时引起皮肤炎症及糜烂。烷基汞的衍生物危害特别严重,它会累积在脑部造成无可挽救的损害。

汞的化合物,尤其是溶液状的毒性极大,致死量为 0.5 g 。典型症状是剧烈的肠道和泌尿失调,同时抑制心脏跳动而死亡。雷汞虽然很少引起中毒,但会导致皮炎,而 HgCl_2 会引起过敏症。

在控制的条件下,汞的化合物可以用作具有治疗价值的药物,例如: RHgX 的衍生物可用作利尿剂,其它的有机汞可以治疗梅毒。它们对霉菌和细菌有高度的毒性。

4.9 合 金

汞的合金称为汞齐。通常汞与许多金属直接生成汞齐,其中有些反应很难进行,但有些反应很剧烈,如与钠和钾的反应。某些汞齐具有确定的组成,如 Hg_2Na ,可以认为它们是化合物,在不同温度下可以获得钠汞齐中钠的不同百分含量: $0.5/0^\circ\text{C}$, $1.0/50^\circ\text{C}$; $1.5/100^\circ\text{C}$; $2.0/130^\circ\text{C}$; $2.5/156^\circ\text{C}$; $3.0/250^\circ\text{C}$; $4.0/320^\circ\text{C}$ 。把锌浸到 HgCl_2 溶液中,立即形成锌汞齐的涂层。钠汞齐和汞齐化的锌常用作水溶液反应中的还原剂。碱金属在汞中的溶解度随原子量的增大而增加,即 $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ 。对一些重的过渡金属如 In , Sn , Pb , Bi 和 Ba 具有中等程度的或较大的溶解度。第四周期中的 Mn , Fe , Co , Ni 和 Cu 实际上是不溶的,所以常用铁作盛汞的容器。

当铵盐与钠汞齐反应或以汞阴极电解铵盐溶液时,得到一种具有强还原性的糊状物,在室温下迅速分解出氨和氢(2:1),说明铵汞齐与碱金属汞齐的性质十分类似。

硫和磷的汞齐热稳定性很差。

各种汞合金列于表 20.63。

表 20.63 汞合金体系

Ag-Hg	γ Ag ₂ Hg ₃ , γ -黄铜结构, $a \approx 1004$ (Å) ϵ AgHg ₂ , h.c.p., $a = 298$, $c = 484$ (Å) Ag 在 Hg 中: 0.03(重量)%(20°C)
Al-Hg	Hg 在 Al 中: 低 Al 在 Hg 中: 2.3×10^{-3} (重量)%(20°C)
Au-Hg	Au ₂ Hg ₃ 和 AuHg ₂ 相同; 无结构资料 Au 在 Hg 中: 0.13(重量)%(20°C)
Ba-Hg	BaHg, 立方, CsCl 结构, $a = 413.3$ BaHg ₁₁ , 立方, $a = 958.5$, $Z = 3$ Ba 在 Hg 中: 0.33(重量)%(20°C)
Be-Hg	BeHg ₂ (?) Be 在 Hg 中: 1×10^{-3} (重量)%(20°C)
Bi-Hg	Hg 在 Bi 中: ~ 0.01 (重量)%(25°C) 无化合物 Bi 在 Hg 中: 1.4(重量)%(20°C)
Ca-Hg	CaHg, 立方, $a = 375$ CaHg ₂ , 六方, AlB ₂ 结构, $a = 488.7$, $c = 357.3$ CaHg ₃ , 六方, Mg ₃ Cd 结构, $a = 663.3$, $c = 502.0$ Ca 在 Hg 中: 0.3(重量)%(20°C)
Cd-Hg	Hg 在 Cd 中: ~ 37 (重量)%(25°C) ω 相: 可能是中间化合物 Cd 在 Hg 中: ~ 5.0 (重量)%(20°C)
Ce-Hg	CeHg, 立方, CsCl 结构, $a = 381.6$ CeHg ₂ , 六方, AlB ₂ 结构, $a = 494.6$, $c = 354.5$ CeHg ₃ , 六方, Mg ₃ Cd 结构, $a = 676.0$, $c = 494.1$ CeHg, b.c.c., $a = 1093.4$
Co-Hg	Co 在 Hg 中: $< 1 \times 10^{-4}$ (重量)%(20°C)
Cr-Hg	Cr 在 Hg 中: $< 4 \times 10^{-3}$ (重量)%(20°C)
Cs-Hg	Cs 在 Hg 中: 4.6(重量)%(20°C)

续表 20.63

Cu-Hg	γ Cu ₂ Hg ₃ (典型的), 立方, $a = 492$ (Å) Cu 在 Hg 中: 2×10^{-3} (重量)% (20°C)
Fe-Hg	Fe 在 Hg 中: $< 5 \times 10^{-7}$ (重量)% (20°C)
Ga-Hg	无化合物 Ga 在 Hg 中: 1.36 (重量)% (30°C)
In-Hg	In 在 Hg 中: 57 (重量)% (25°C)
K-Hg	KHg, 三斜, $a = 659$, $b = 676$, $c = 706$, $\alpha = 106^\circ 5'$, $\beta = 101^\circ 52'$, $\gamma = 92^\circ 47'$, $Z = 4$ K ₂ Hg ₃ , 正交, $a = 1006$, $b = 1945$, $c = 834$, $Z = 4$ KHg ₂ , 正交, $a = 810$, $b = 516$, $c = 877$, $Z = 4$ KHg ₁₁ , 立方, $a = 964.5$, $Z = 3$ K 在 Hg 中: 0.38 (重量)% (20°C)
La-Hg	LaHg, 立方, CsCl 结构, $a = 384.5$ LaHg ₂ , 六方, AlB ₂ 结构, $a = 495.8$, $c = 364.0$ LaHg ₃ , 六方, MgCd ₃ 结构, $a = 682.2$, $c = 496.0$ LaHg ₄ , b.c.c., $a = 1099.0$ La 在 Hg 中: 0.013 (重量)% (20°C)
Li-Hg	Li ₃ Hg, 立方, BiF ₃ 结构, $a = 659.7$ LiHg, 立方, CsCl 结构, $a = 329.4$; $d(\text{Li-Hg}) = 285$ LiHg ₂ , 六方, Ni ₂ Sn 结构, $a = 625.3$, $c = 480.4$ Li 在 Hg 中: 0.036 (重量)% (20°C)
Mg-Hg	Mg ₂ Hg, 六方, Na ₂ As 结构, $a = 486.8$, $c = 865.6$ Mg ₃ Hg ₂ , 六方, Mn ₂ Si ₃ 结构, $a = 826.0$, $c = 593.1$ MgHg, 立方, CsCl 结构, $a = 344.9$, $d(\text{Mg-Hg}) = 298$ MgHg ₂ , 四方, MoSi ₂ 结构, $a = 383.8$, $c = 879.9$, $Z = 2$ Mg 在 Hg 中: 0.31 (重量)% (20°C)
Mn-Hg	MnHg, 立方, CsCl 结构, $a = 331.5$, 低于 198K 时是反铁磁体, Mn ₂ Hg ₃ , 四方, $a = 975.8$, $c = 299.8$ Mn 在 Hg 中: 1.7×10^{-3} (重量)% (20°C)
Mo-Hg	无化合物 Mo 在 Hg 中: $< 2 \times 10^{-6}$ (重量)% (20°C)
Na-Hg	Na ₂ Hg ₃ , 六方, $a = 939$, $c = 5310$

	Na_2Hg_2 , 四方, $a = 852$, $c = 780$, $Z = 4$ NaHg , 正交, (端一心), $a = 719$, $b = 1079$, $c = 521$, $Z = 8$, $d(\text{Na}-\text{Hg}) = 305, 322$ NaHg_2 , 六方, AlB_2 结构, $a = 502.9$, $c = 323.0$ NaHg_4 , 六方, $a = 6150$, $c = 970$ Na 在 Hg 中: $0.62(\text{重量})\%(20^\circ\text{C})$
Ni-Hg	NiHg_4 , b.c.c. $a = 601.6$, $Z = 2$ Ni 在 Hg 中: $2 \times 10^{-4}(\text{重量})\%(20^\circ\text{C})$
Pb-Hg	Pb_2Hg , f.c. 四方, $a = 497.2$, $c = 450.3$ Pb 在 Hg 中: $1.5(\text{重量})\%(20^\circ\text{C})$
Pd-Hg	PdHg , b.c. 四方, $a = 302.6$, $c = 370.2$ Pd 在 Hg 中: $0.06(\text{重量})\%(20^\circ\text{C})$
Po-Hg	PoHg , f.c.c., $a = 625.0$
Pt-Hg	Hg 在 Pt 中: $18(\text{重量})\%(25^\circ\text{C})$ PtHg , 四方, CuAu 结构, $a = 420$, $c = 382$ PtHg_2 , 四方, $a = 468$, $c = 291$ PtHg_4 , b.c.c., $a = 618$, $Z = 2$ Pt 在 Hg 中: $2 \times 10^{-5}(\text{重量})\%(20^\circ\text{C})$
Pu-Hg	PuHg_4 , 拟-b.c.c., $a = 361$ Pu 在 Hg 中: $1.6 \times 10^{-1}(\text{重量})\%(20^\circ\text{C})$
Rb-Hg	RbHg_{11} , 立方, $a = 973.4$, $Z = 3$ Rb 在 Hg 中: $1.4(\text{重量})\%(20^\circ\text{C})$
Sn-Hg	$\gamma\text{Sn}_{12}\text{Hg}$, 六方, $a = 321.4$, $c = 299.5$ Sn 在 Hg 中: $0.6(\text{重量})\%(15^\circ\text{C})$
Sr-Hg	SrHg , 立方, CsCl 结构, $a = 393.0$ SrHg_2 , 六方, AlB_2 结构, $a = 492.9$, $c = 386.9$ SrHg_3 , 六方, Ni_3Sn 结构, $a = 687.8$, $c = 509.7$ SrHg_{11} , 立方, BaHg_{11} 结构, $a = 950.99$ Sr 在 Hg 中: $1.04(\text{重量})\%(20^\circ\text{C})$
Ti-Hg	$\delta\text{Ti}_2\text{Hg}$, 立方, 816°C 时 Cu_3Au 结构, $a = 416.5$ TiHg , f.c. 四方, CuAu 结构, $a = 425.6$, $c = 404.1$ Ti 在 Hg 中: $4 \times 10^{-4}(\text{重量})\%(20^\circ\text{C})$

Tl-Hg	Tl ₂ Hg, (大), f.c.c.(无规则?), $a = 467.3$
U-Hg	UHg ₂ , 六方, AlB ₂ 结构, $a = 498$, $c = 322$ UHg ₃ , 六方, $a = 332$, $c = 488$ U 在 Hg 中: 0.003 (重量)%(20°C)
V-Hg	V 在 Hg 中: 4×10^{-6} (重量)%(20°C)
W-Hg	W 在 Hg 中: $< 1 \times 10^{-3}$ (重量)%(25°C)
Zn-Hg	无化合物 Zn 在 Hg 中: 1.9 (重量)%(25°C)
Zr-Hg	Zr ₂ Hg, 立方, β - 钨结构, $a = 555.8$ ZrHg, f.c. 四方, CuAu 结构, $a = 315$, $c = 417$ ZrHg ₂ , 立方, Cu ₃ Au 结构, $a = 436.5$ Zr 在 Hg 中: 5×10^{-4} (重量)%(350°C)

E 为电子化合物。

4.10 分 析

1. 定性分析

取少量含汞试液于一个小试管中, 加入少许无水碳酸钠加热之, 会在试管的较冷部分凝聚有光泽的汞珠; 对滴有 Hg^{2+} 或 Hg_2^{2+} 离子溶液的滤纸上滴加二苯基卡巴肼 $(\text{PhNHNH})_2\text{CO}$ 或二苯基卡巴脒 $\text{PhN} = \text{NC}(\text{O})\text{NHNHPh}$ 试液, 呈紫蓝色斑点, 灵敏度达 $1 \mu\text{g}$ 。与双硫脲 $\text{PhN} = \text{NC}(\text{S})\text{NHNHPh}$ 在中性溶液中呈紫色, 在酸性溶液中呈黄色。

2. 定量分析

(i) 分光光度法: 双硫脲法测定汞有很好的选择性和灵敏度 ($\epsilon = 7.1 \times 10^4$, $a = 0.35$), 汞 (II) 与 I^- , Br^- 及 Cl^- 形成配位阴离子, 它们与碱性染料彭氏绿、甲基紫、孔雀石绿、罗丹明 B 等生成可被萃取的离子对。(ii) 络合滴定法: 在 pH10 时, 加入过量的 EDTA 标准液, 然后用标准 Mg^{2+} 溶液滴定过量的 EDTA。(iii) 原子吸收法: 汞 184.96 nm 线灵敏度最高, 须使用一氧化二氮-乙

焰火焰,汞最强吸收线 253.65 nm 与钴 253.5964 nm 邻近,可用萃取法消除钴的干扰;利用 Fe(III) 和硼氢化钠可有选择地测定有机汞和无机汞。在 pH 为 10—12 的溶液中以硼氢化钠还原测定无机汞,在 pH 为 2—3 的硫酸介质中,有 0.001 ppm Fe(III) 存在时,硼氢化钠能还原测定有机和无机化合物状态的总汞量,差减后可求得有机汞^[4]。空气中的汞可经二氧化锰吸收富集,然后用冷蒸气法测定,富集率 > 95%,可以测定 0.02 μg 汞^[5]。(iv) 离子选择电极法:对于污水中的 Hg^{2+} 可以碘电极与汞电极测定,矿样溶解后调节 pH 至 5,加入 TISAB,加入标准 KI 溶液,以碘电极间接法测定 Hg^{2+} ,有机汞经处理后也可同样加以测定。

另外还有许多应用近代仪器测定汞的方法,如库仑法,极谱法,中子活化分析法,火焰光度法以及 X 射线光谱法等。

4.11 汞(I)的化合物

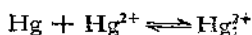
单质汞原子的外三层电子结构是 32, 18, 2, 其二个 s 价电子比较稳定,根据理论计算,这是一种封闭的饱和结构,故有人称单质汞是金属中的“惰性气体”,这是单质汞以液态出现在结构上的原因,也是单质汞有一定化学惰性的原因。因此汞除了可以形成 +2 化合物外,也能形成氧化数为 +1 的化合物,在这种化合物中汞以二聚离子 Hg_2^{2+} 存在,在两个汞原子间有一个共价键 $\text{Hg}^+:\text{Hg}^{+}$ 。

许多亚汞盐经结构分析证实其 $\text{Hg}-\text{Hg}$ 键长在 240—270 pm 之间,亚汞化合物无论在固态或在溶液中都是抗磁性的,而 Hg_2^{2+} 应有一个未成对的电子。

对硝酸亚汞水溶液的 Raman 光谱研究发现在 172 cm^{-1} 处有一条强吸收带,认为是由于 $\text{Hg}-\text{Hg}$ 键的伸缩振动所致。

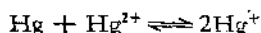
在各种平衡类型中,只有当考虑亚汞离子仅以 Hg_2^{2+} 存在时,才能得到不变的平衡常数。例如,把过量汞加入到具有初始浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸汞溶液中,当 Hg , Hg_2^{2+} 和 Hg_2^{2+} 离子间达到

平衡时



$$K = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = \frac{f}{1-f}$$

或



$$K' = \frac{[\text{Hg}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]} = \frac{(2fx)^2}{(1-f)x} = \frac{4f^2x}{(1-f)}$$

f 表示 Hg^{2+} 的初始浓度在达到平衡时所减少的份数, 可用分析法或其它方法确定。当 $[\text{Hg}^{2+}]$ 采用不同的起始浓度代入, 发现达到平衡时, 只有 K 接近常数, 而 K' 不是常数。

不同亚汞盐溶液的电导值十分接近, 并随浓度而变化, 1:2 型电解质的电导稍大于 1:1 型的。

Hg_2^{2+} 中 $\text{Hg}-\text{Hg}$ 键的强度要大于 Cd_2^{2+} 中 $\text{Cd}-\text{Cd}$ 键的强度。定性地看 Hg_2^{2+} 的稳定性可能与 Hg^+ 离子大的电子亲合能有关。 Hg^+ 的电子亲合能 (等于第一电离能) 要比 Cd^+ 的大 1.4 eV。这是由于 Hg 中的 $4f$ 层对 $6s$ 电子的屏蔽效应要相对地弱些。 Hg 的高电离能也解释了所谓“惰性电子对”的现象, 即汞的异常惰性和低的气化能^[9]。

在水溶液中还原汞盐可以得到亚汞离子 Hg_2^{2+} , 而它又很快地再被氧化为 Hg^{2+} 。只有少数的盐如硝酸汞 (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和高氯酸汞 (I) $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是易溶的, 其它如硫酸盐, 乙酸盐等都只微溶。

4.11.1 氯化汞 (I)

通过由汞从烷烃中夺氢来研究液相光敏作用时, 证实有 HgH 的存在, 经计算得到 $\text{HgH}_{(g)}; \Delta H_f^\circ, 2384.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta G_f^\circ, 215.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; S^\circ, 219.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; C_p^\circ, 30.04 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4.11.2 卤化物

1. 氟化汞 (I)

用新沉淀的 Hg_2CO_3 (KHCO_3 和 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 的混合液), 加入 40% 氢氟酸, 然后蒸发而制得。 Hg_2F_2 是黄色的四方晶体, $d(\text{Hg}-\text{Hg})$, 243 pm; $d(\text{Hg}-\text{F})$, 231 pm; $d(\text{F}\cdots\text{F})$, 385 pm; 熔点 570°C (分解); 溶于水立即水解而产生 Hg , HgO 及氢氟酸。 密度, $8.73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; C_p° , $100.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; S° , $160.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔH_f° , $-485.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔG_f° , $-427.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 值得提出的是与其它卤化物相比, $d(\text{F}\cdots\text{F})$ 的非键结合距离较长, 而其密度又较大致使人们难以理解。

在玻璃器皿中加热 HgF 生成 Hg 和 SiF_4 。 氟化汞 (I) 不稳定, 在潮湿空气中或在光照下黄色结晶变黑, 这是由于部分氟化汞 (I) 水解成氢氧化亚汞和氢氟酸, 而另一部分 Hg_2F_2 溶解^[1]所致。 氟化汞 (I) 能溶于硝酸, 并可从溶液中析出 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。 向氟化汞 (I) 通入氨气, 生成黑色的 $\text{HgF}\cdot\text{NH}_3$, 在 100°C 时释出氨。

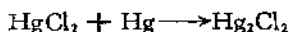
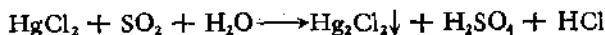
2. 氯化汞 (I)

氯化亚汞 Hg_2Cl_2 俗称甘汞, 是白色的四方晶体, 383°C 时升华, 微溶于水, 溶解度, $2\times 10^{-4} \text{ g}/100 \text{ g}$ 水 (25°C)。 密度, $7.15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $d(\text{Hg}-\text{Hg})$ 253 pm, $d(\text{Hg}-\text{Cl})$ 252 pm, $d(\text{Cl}\cdots\text{Cl})$ 333 pm, C_p° , $101.96 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; S° , $192.54 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔH_f° , $-264.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔG_f° , $-210.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 25°C 时在水中的标准电极电位 E° , 0.2682 V [$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{c}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$]。

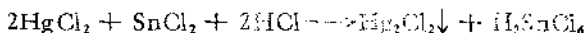
Hg_2Cl_2 很不稳定, 在光的作用下分解



所以 Hg_2Cl_2 必须储存在棕色瓶中。 在氯化汞 (II) 的溶液中通入二氧化硫, 或将汞和氯化汞 (II) 在一起研磨均可制得甘汞



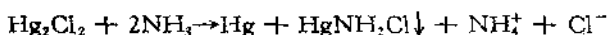
氯化亚锡可以在酸性溶液中把 HgCl_2 还原成 Hg_2Cl_2



如果氯化亚锡过量,生成的氯化亚汞可以进一步还原为金属汞,使沉淀变黑

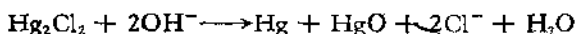


少量的甘汞无毒,常用于制作甘汞电极,在医药上用做泻剂。如果用氨水处理甘汞,则上面的反应就反向进行,即一价汞歧化为二价汞和金属汞



HgNH_2Cl 是白色沉淀,因其中混有很细的金属汞珠,故显黑色,该反应在分析化学中用来检验亚汞离子^[10]。

Hg_2Cl_2 与碱发生歧化作用



在加热下与 H_2SO_4 反应得到 SO_2 , HgSO_4 和 HgCl_2 。与硝酸反应得到氧化汞, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 HgCl_2 。

固态卤化物的 X 射线研究表明它们都具有十分类似的结构,氯化亚汞中每一个汞原子有二个紧邻的原子及四个离得较远的氯原子配位(图 20.24)。

3. 溴化汞(I)

碱金属的溴化物加到 Hg^2 (NO_3)₂ 中可制得溴化汞(I) Hg_2Br_2 , 过滤后在 110°C 下干燥,再以升华法提纯;或以 Hg , SO_2 , SnCl_2 和 Fe(II) 盐还原 HgBr_2 制得纯度较低的 Hg_2Br_2 。另外干燥的溴与汞在

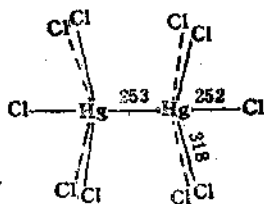


图 20.24

常温下反应,当汞过量时可制得 HgBr , 而溴过量时得到 HgBr_2 。常温及氢气保护下,溴化氢与汞缓慢反应生成 HgBr 。

Hg_2Br_2 是白色的四方晶体, 390°C 时升华,溶解度, $4 \times 10^{-6}\text{g}/100\text{g}$ 水 (25°C); 密度, 7.31gcm^{-3} ; $d(\text{Hg}-\text{Hg})$, 258pm ; $d(\text{Hg}-\text{Br})$, 257pm ; $d(\text{Br}\cdots\text{Br})$, 340pm ; C_p° , $104.6\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; S° , $218.7\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH_f° , $-204.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔG_f° , $-178.9\text{kJ} \cdot$

mol^{-1} .

Hg_2Br_2 较 Hg_2Cl_2 更不稳定, 25°C 时, 在水中的标准电极电位 $E^\circ = 0.1396\text{V}$

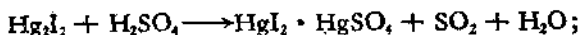


Hg_2Br_2 在紫外光下发出橙色荧光, 在密封的玻璃管中加热时其颜色由白变黄。加热干燥的 I_2 和 Hg_2Br_2 混合物, 生成 Br_2 及 Hg_2I_2 。浓氰化钾或碘化钾溶液可分解 Hg_2Br_2 , 生成一种复盐和汞。在煮沸的氯化铵中使 Hg_2Br_2 分解成二价汞盐及汞, 而在冷的氯化铵中无上述反应, 在冷的碳酸铵或丁二酸铵溶液中也不发生反应。 Hg_2Br_2 可被热浓硫酸及释出的 SO_2 完全分解。无论在冷却的还是在煮沸的硫酸铵与硝酸铵溶液中, Hg_2Br_2 都不溶解。 $25-50\%$ 的铬酸溶液与 Hg_2Br_2 加热时, 没有发现溴的释出。 Hg_2Br_2 与磷加热时生成 PBr_3 及磷化汞。溴化亚汞与冷氨水作用的反应是: $2\text{NH}_4\text{OH} + \text{Hg}_2\text{Br}_2 \longrightarrow \text{NH}_2\text{HgBr} + \text{Hg} + \text{NH}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ 。

4. 碘化汞 (I)

Hg_2I_2 是黄色的, 属四方晶系, 熔点, 290°C , 357°C 时分解; 溶解度: $2 \times 10^{-5}\text{g}/100\text{g}$ 水 (25°C), 密度, $7.70\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $d(\text{Hg}-\text{Hg})$, 269pm ; $d(\text{Hg}-\text{I})$, 268pm ; $d(\text{I} \cdots \text{I})$ 355pm ; C_p° , $105.9\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; S° , $241.3\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; ΔH_f° , $-119.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔG_f° , $-111.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 Hg_2I_2 极不稳定, 在室温时部分分解: $\text{Hg}_2\text{I}_2 \longrightarrow \text{HgI}_2 + \text{Hg}$ 。 25°C 时, 在水中的标准电极电位 $E^\circ = -0.0405\text{V}$ [$\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{c}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{I}^-$]。

在密封的玻璃管中加热 Hg_2I_2 时晶体颜色由黄变红。常温下与酸不反应, 加热时与硫酸可形成 $\text{HgI}_2 \cdot \text{HgSO}_4$ 的复盐:



与 HCl 煮沸生成氯化汞及汞; 与氢氰酸的反应

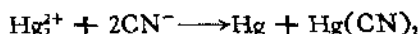


氢碘酸又与汞反应生成 Hg_2I_2 。将 Hg_2I_2 置于氨水或 NaCl 溶液中煮沸, 使 Hg_2I_2 微溶, 并析出少量汞。

Hg_2I_2 的制备: (i) 由汞与碘的反应制备, 将 Hg 和 I_2 用乙醇浸润, 按等摩尔比混和研磨, 碘溶于乙醇中同时立即与汞结合, 放出的大量热会使研磨物液化, 并释出碘蒸气, 冷却后得到红棕色物质, 产品中常混杂少量 HgI_2 , 可用乙醇洗涤之, 为分离混杂的游离汞, 可以用 NaCl 溶液提取 HgI_2 . 当汞和碘溶液一起搅动时可形成 Hg_2I_2 , 但如果存在其它金属, 也会形成这些金属的碘化物. 在研磨汞和碘时以水代替乙醇, 反应很慢, 加热可使反应加快, 与水的研磨物是黄绿色的, 绿色是由于存在微小的汞珠所致. 铝汞齐与碘化四乙基铝的反应也可以制得碘化亚汞.

(ii) 由亚汞盐类与碘(或碘化物)的反应制备: 含 20g 硝酸的 2L 水中溶解 125 克硝酸亚汞, 逐滴加入 50% KI 溶液并强烈搅拌, 滴入时沉淀呈灰色但即刻转黄, 放置 24h 后倾出上层清液, 先以硝酸洗涤, 再以水仔细洗涤沉淀, 最后在室温下于暗处干燥. (iii) 由碘化汞制备: 碘化汞与汞的重量比 226:100.6, 预先加入少量乙醇, 然后研磨制得碘化亚汞. Hg_2I_2 溶于过量 I^- 的溶液中得到汞和 $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

5. 拟卤化物: 氰化汞(I)、硫氰酸汞(I)、硒氰酸汞(I)
在亚汞盐的溶液中加入氰离子



$\text{Hg}(\text{CN})_2$ 虽溶于水, 但离解度很弱, 所以没有生成 $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$. 有人认为在低温下的非水溶剂中可以制取 $\text{Hg}_2(\text{CN})_2^{[1]}$.

控制使 KSCN 不要过量地加入到 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 的微酸性溶液中, 一开始生成深灰色的沉淀, 在暗处经长达几天的搅拌, 产生 $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ 的白色沉淀, 这是一种具有光敏性的固体物质, 密度为 $5.318 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 25°C 时 $\lg K_{sp}$ 为 -19.52 .

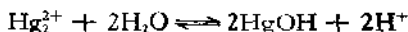
虽然已有关于制备 $\text{Hg}_2(\text{SeCN})_2$ 的资料, 但其性质尚不清楚.

4.11.3 氰化亚汞

早先普遍主张由亚汞盐与碱反应制取黑色的氧化亚汞

(Hg_2O)，但这种产物经X射线衍射分析，磁性以及生成热的研究，被认为是 Hg 和 HgO 的混合物。

对反应



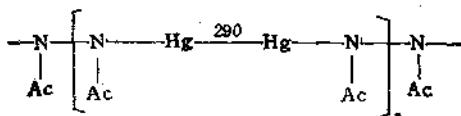
水溶液体系中 $\text{Hg}_2^{2+}-\text{OH}^-$ 的平衡常数的测定，得到 $\lg K_1$ 大约为 -5.0，但无法证实是 Hg_2O 还是 $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ ，同样对以 H_2O_2 和 Hg 反应制备 Hg_2O_2 的有关设想亦有异议。

4.11.4 硫化物

与氧化物类似，尚无充分的证据说明已制取了硫化亚汞。把相应的阴离子加入到含 Hg_2^{2+} 的水溶液中，只能得到歧化作用的产物汞和汞(II)衍生物，而不是硫化亚汞。在 -70°C 时，将干燥的 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 加到溶有 $\text{S}_4(\text{NH})_4$ 的二甲基甲酰胺中，然后把这混合物加热至室温，便得到有一定热稳定性的 $[\text{Hg}(\text{SN})_x]$ 的黄色固体。该化合物在通常的有机溶剂中不溶解，与碱作用释出氨。

4.11.5 氯化物

虽然已有氯化物的报道，但该化合物实为 N, N' -二乙酰基胍亚汞 $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCH}_3)_2]$ 。X射线衍射研究表明聚合链中存在长的金属-金属键



4.11.6 碳化物

对于碳化亚汞的性质了解甚少。在避光情况下，向乙酸亚汞的悬浊液中通入乙炔，30h后可以生成白色 $\text{Hg}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀，在 100°C 下干燥会分解；与稀盐酸反应释出乙炔。

4.11.7 第 VII 族含氧酸盐

加入相应的卤酸或其钠盐至酸化了的 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中，可

以制得三种卤酸亚汞的盐: $\text{Hg}_2(\text{XO}_3)_2$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 和 I 。它们的溶解度依次下降, 氯酸亚汞是微溶的, 而碘酸亚汞的 $\lg K_{sp} = -13.71 (23^\circ\text{C})$ 。白色的 $\text{Hg}_2(\text{ClO}_3)_2$ 密度为 $6.41 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 250°C 时分解生成氧、 HgO 及 HgCl_2 ; 热水可令其迅速水解, 得到碱式盐。溴酸亚汞也呈白色, 热稳定性较差, 易水解。碘酸亚汞呈苍黄色, 即使在热水中也不水解, 约在 200°C 时, 在尚未熔化前它就分解。

在高氯酸溶液中, 汞与高氯酸汞反应可以生成高氯酸亚汞。将其浓缩, 析出四水结晶物: $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 在其结晶中线型基团 $\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2$ [$d(\text{Hg}-\text{Hg})$ 250 pm] 通过氢键与 ClO_4 基团键合。其在水中的溶解度极大 ($465 \text{ g Hg}_2(\text{ClO}_4)_2/100 \text{ g 水}(36^\circ\text{C})$]。超过 36°C 时, 和溶液接触的稳定相是二水合物。在 pH 为 2.4, 溶液浓度为 $0.162 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时明显地发生水解。尚未证实无水高氯酸盐的存在。

硫化汞与 $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ 的水溶液反应得到白色的难溶化合物 $\text{Hg}_4\text{S}_x(\text{ClO}_4)_2$, 由于它含有 $\text{Hg}(\text{I})$ 和 $\text{Hg}(\text{II})$, 估计与 $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$ 的结构相类似(参见 4.11.11)。

4.11.3 第 VI 族含氧酸盐

硫酸亚汞可以汞或 SO_2 还原硫酸汞来制取, 或者用硝酸亚汞溶液与硫酸或可溶的硫酸盐反应而制取。其无水化合物是白色的固体, 密度为 $7.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 遇光变灰, 生成 Hg 和 HgSO_4 。微溶于水 [$0.06 \text{ g}/100 \text{ g 水}(25^\circ\text{C})$; $0.09 \text{ g}/100 \text{ g 水}(100^\circ\text{C})$]; $\lg K_{sp} = -6.17 (25^\circ\text{C})$ 。加热时熔化成为棕色的液体并分解成 Hg , O_2 及 SO_2 。 Hg_2SO_4 的 ΔH_f° , $-743.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔG_f° , $-625.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; S° , $200.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; C_p° , $131.96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 Hg_2SO_4 与卤素反应生成 HgX_2 和 HgSO_4 的混合物, 25°C 时, $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{I}) + \text{SO}_4^{2-}$ 的 E° 值为 $+0.6138 \text{ V}$ 。

4.11.9 第 V 族含氧酸盐

$\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$ 的制备及其性质在早期的文献中已有详尽的论述。经过多方面研究仍认为离析的 $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$ 是极不稳定的。适当浓度的硝酸与过量的汞经过几天反应可以制得硝酸亚汞。 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是无色的二水合晶体, 密度为 $4.79\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\Delta H_f^\circ(\text{c})$, $-865.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。X 射线分析研究表明其是单斜晶体, $a = 864$, $b = 752$, $c = 630\text{pm}$, $\beta = 103^\circ 48'$, $Z = 2$ 。存在线型单元 $\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2$, $d(\text{Hg}-\text{Hg}) = 254\text{pm}$, $d(\text{Hg}-\text{O}) = 215\text{pm}$, 与另外二个较远的氧原子 (NO_3) 间隔距离分别是 240 和 242pm。可以认为在 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 及其它可溶的亚汞化合物中存在同样的线型离子 $(\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2)^{2+}$ 。已制得无水硝酸盐, 其在超过 100°C 时分解产生氮的氧化物和一种黄色的固体, 红外光谱分析认为 NO_3^- 根与金属肯定是配位的。研究表明含水的 $\text{Hg}_2^{2+}-\text{NO}_3^-$ 体系形成了一个很弱的配合物, $\lg K_1 \cong 0.05$ 。

4.11.10 碳酸汞 (I)

NaHCO_3 溶液加到冷却的 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中制得碳酸亚汞的沉淀, 这是一种白色固体, 密度 $5.07\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 遇光立即变黄, 用热水则分解, 25°C 时溶度积的对数为 -16.05 。 130°C 时, 该化合物分解为汞, HgO 和 CO_2 。

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 的酸溶液和有机酸的钠盐混合可制得该有机酸的各种盐类及一些相当难溶的 $\text{Hg}(\text{I})$ 衍生物沉淀。 15°C 时乙酸盐的溶解度为 $0.75\text{g}/100\text{g}$ 水, 生成热 $\Delta H_f^\circ(\text{c})$ 为 $-841.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。草酸亚汞几乎不溶, 对含水的 $\text{Hg}_2^{2+}-$ 草酸体系稳定常数 $\lg \beta_2$ 是 6.98。

4.11.11 其它含氧酸盐

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ 组成为 $2\text{HgO} \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$, X 射线研究表明其是由稍变形的 Hg_2Cl_2 分子与 HgO 的无限链结合而组成的, 属单斜晶系

($a=1953, b=592, c=945\text{pm}, \beta=144^\circ, Z=8$), $d(\text{Hg}(1,2)-\text{O})=203\text{pm}$, $\angle\text{OHg}_{(1)}\text{O}=180^\circ$, $\angle\text{OHg}_{(2)}\text{O}=168^\circ$, $d(\text{Hg}(3)-\text{Hg}(3))=266\text{pm}$ (类似于 Hg_2Cl_2), $d(\text{Hg}(3)-\text{Cl})=257$, $d(\text{Hg}(3)-\text{O})=246\text{pm}$.

有关的化合物 $\text{Hg}_6\text{Cl}_4\text{O}$ (组成 $2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{O}$) 是一个开放的立方结构 ($a=803\text{pm}, Z=2$), 下图表示其部分结构。

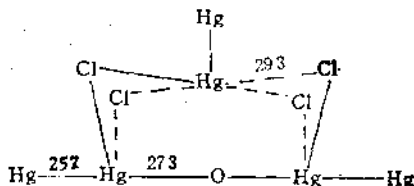
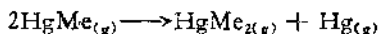


图 20.25 $\text{Hg}_6\text{Cl}_4\text{O}$ 的部分结构

4.11.12 有机汞 (I) 化合物

尚无有关有机汞 (I) 衍生物单体的评述, 因为在制取它们时产生了金属汞和汞 (II) 的化合物



计算得到热函变化为 $-259.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 因此唯一具有很强 $\text{Hg}-\text{Hg}$ 键的这一化合物, 不论从其挥发性、还是从稳定性看, 都有利于歧化作用。

由液氮中电解 RHgX 得到 HgR 经验组分的化合物。在阴极上的这种固体产物没有 ESR 信号, 同时其热稳定性差, 生成 $\text{Hg} + \text{HgR}_2$, 相对高的电导率表明该化合物不可能是组成为 Hg_2R_2 的 Hg(I) 衍生物。认为 R 和 Hg 单元形成一种三维晶格; 同样有可能在缔合的导带中存在带有电子的 RHg^+ 单元的一类金属晶格 (一种“有机金属”)。开始时组分 RHgX 具有光敏性, 其在阴极还原释出一个 HgR 而分解形成非活性的 HgR_2 。

有人提出在化合物 HgRR' 和 RHgX 的歧化以及再分配反应中, HgR 有可能是作为一种短寿命的物种而存在的。

4.11.13 配合物

亚汞离子形成少数的配合物,可能部分是由于 Hg_2^{2+} 形成配位键的趋势小,但更主要的原因可能是由于二价汞离子能和许多配位体,如 CN^- , I^- , 胺类和硫醚形成更稳定的配合物,促使 Hg_2^{2+} 发生歧化反应。

螯合配体邻二氮杂菲 (phen) 生成 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{phen}$ 配合物。X 射线研究表明固体加合物 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{phen}$ 是由 NO_3^- 阴离子和 $[\text{Hg}_2(\text{phen})]^{2+}$ 阳离子所组成。配位体只螯合了一个汞原子, $d(\text{Hg}-\text{Hg})$ 为 251.6pm。

弱碱性的含氮配体有利于与 Hg_2^{2+} 的配位,故与弱碱性苯胺形成亚汞配合物 $(\text{Hg}_2 \cdot \text{PhNH}_2)^{2+}$, 其稳定常数 $\lg K_1$ 为 3.71。值得注意的是,这种配体也可形成比较稳定的 $\text{Hg}(\text{II})$ 配合物 ($\lg K_1 = 4.60$)。

已有各类含氧给予体配合物的报道,如 $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{L}$ ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{PO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$, $^-\text{Pr}_2\text{SO}$) 及 $\text{Hg}_2\text{SiF}_6 \cdot 5\text{L}$ ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{PO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$) 等。虽然尚无它们的结构数据,但认为这些配合物均含 4 配位的 Hg_2^{2+} 。在 1:5 ($\text{Hg}_2^{2+}:\text{L}$) 的配合物中,有一个配体的配位作用相对较弱。可能与 Hg_2^{2+} 配位的配体还有: Ph_3AsO , PPh_3 , $\text{P}(\text{OPh})_3$, SbPh_3 , CO , 二甲基二硫代氨基甲酸根阴离子,二乙基二硫代磷酸根阴离子以及不饱和碳氢化合物,但这些配体的引入,会加剧 Hg_2^{2+} 的歧化作用。

与草酸根、丁二酸根、焦磷酸根、三聚磷酸根等形成的配合物中,金属—配体键主要是离子型的。与焦磷酸根形成配合物 $[\text{Hg}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})_2]^{6-}$ (pH 范围为 6.5—9, $\lg K_1 = 9.25$, $\lg \beta_2 = 12.27$)。

4.12 汞(II)的化合物

二价汞阳离子 Hg^{2+} 的离子半径为 93pm,近似于 Ca^{2+} 离子的半径 106pm, Hg^{2+} 离子的极化能力要大于 Ca^{2+} ,这与充满电子的

d 壳层容易变形有关。因此只有那些具高负电性的阴离子化合物，诸如氟化物、硝酸盐及高氯酸盐才有离子型结构和有关的特性，在水溶液中它们发生强烈离解和水解。另外，氧化物、硫化物、其它的卤化物和拟卤化物全呈共价性质，把它们溶于水则基本上不离解。如在水溶液中它们几乎全都是 HgX_2 分子形式 ($\sim 99\%$)，略有些水解。对于 HgCl_2 ，基本的反应式是



氧化物，也有可能是氢氧化物，都是极弱的碱。汞和碳或过渡金属之间都容易形成共价键。

二价汞可以形成各种很强的配合物，在这些配合物中汞起着“碱性”受体或“软酸”的作用，虽然也有五或六配位，但线型或四面体是最通常的配位形式。

4.12.1 氢化物

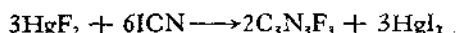
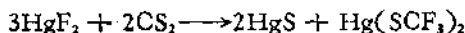
在 -125°C 以下， HgI_2 与 LiAlH_4 反应可以生成 HgH_2 ，但其性质尚不清楚。

4.12.2 卤化物

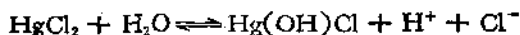
(1) 氟化汞(II), HgF_2 基本上属于离子型，每个 Hg^{2+} 与 8 个 F^- 配位。它的晶体具有萤石结构，甚至冷水也能使它完全分解，如预料那样是一种离子化合物，即由弱酸和很弱的碱所生成的盐。 HgF_2 没有表现出形成 $\text{Hg}-\text{F}$ 共价键的趋向，也没有氟配合物。在熔点 645°C 时，可能与容器反应而分解。 ΔH_f° , $23.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；沸点， 647°C ； C_p° , $74.85\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； S° , $116.3\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； ΔH_f° , $-422.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； ΔG_f° , $-374.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，密度， $8.95\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ； HgF_2 在水中，甚至在 80% 的氢氟酸中都会发生强烈水解，形成 HgO 和 HF ，据认为有中间体羟基氟化物。这体系在 25°C 时， $\lg K_1 = 1.03$ ， $\Delta H_1 = 3.55\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\Delta S_1 = 33.47\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在乙醇、乙酸乙酯、苯中都不溶解，在无水 HF 中， HgF_2 的溶解度为 $0.54\text{g}/100\text{g}$ (12°C)。

氟与汞或二价汞盐的反应可制取无水氟化汞;也可由在450℃时氟化亚汞的歧化反应制取氟化汞,而最通常的方法是由 $\text{Hg}_2\text{F}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{270^\circ\text{C}} \text{HgF}_2 + \text{HgCl}_2\uparrow$ 制取之,反应中氯化汞迅速升华, HgO 溶于氢氟酸,浓缩溶液可以得到 $\text{HgF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加热并保持 HF 气氛可以使之脱水而得到无水 HgF_2 。

HgF_2 通常可作为温和的氟化剂,与 CS_2 和 ICN 反应分别可以生成三氟甲基硫代衍生物及 2,4,6-三氟三嗪



(2) 氯化汞(II)。制备方法: (i) 汞和氯直接反应, (ii) 用盐酸与 HgO 反应, (iii) 在300℃下以 HgSO_4 和 NaCl 反应。对所制取的 HgCl_2 用升华法或乙醇萃取,然后在水中重结晶提纯。 HgCl_2 俗称升汞,白色,属正交晶系,表现了明显的共价特性。固态 HgCl_2 含有线型 $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$ 分子,以片状排列,沿 z 轴折叠,在 HgCl_2 中,通常认为汞原子与6个氯配位,两个短的 $\text{Hg}-\text{Cl}$ 键长为225pm,与气态 HgCl_2 的 $\text{Hg}-\text{Cl}$ 键长228pm相近。与相邻的另外四个较远的氯原子距离为334及363pm,超过了范德华半径330pm。熔点,277℃; ΔH_{m} , 19.4 kJ·mol⁻¹; 沸点,304℃; C_p° , 73.88 J·K⁻¹·mol⁻¹; S° , 144.3 J·K⁻¹·mol⁻¹; ΔH_f° , -230.1 kJ·mol⁻¹; ΔG_f° , -184.0 kJ·mol⁻¹, 密度, 5.44 g·cm⁻³, 溶解度, 6.6 g/100 g 水 (20℃), 100℃ 时可达 58 g, 但由于水解的影响该值不太可靠。对 HgCl_2 的溶液进行了电导、电位、冰点降低、分配系数及其光谱测定的研究,认为溶液中大多数化合物是以未离解的 HgCl_2 分子形式存在,只有少量离解 [$\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{HgCl}^+ + \text{Cl}^-$], 其 $\lg K$ 值约为 -6.55; 也存在少量的 HgCl_2 和极少量的 Hg^{2+} 和 HgCl_2^{2-} 离子; 有水解反应存在



25℃时在 7.81 mol·L⁻¹ 的溶液中有 1.40% 的 HgCl_2 水解。

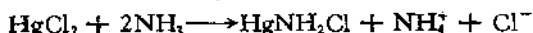
HgCl₂ 在有机溶剂中的溶解度十分显著: 25℃ 时, 在下列溶剂中的溶解度 (g/100g 溶剂) 分别是甲醇, 40; 乙醇, 32; 丙酮, 55; 乙醚 (15℃), 6.5; 苯, 0.05。

在熔融的 HgCl₂ 中, Hg(ClO₄)₂ 与 NaCl 反应, 可以析出 NaClO₄。

约在 1000℃ 以上, HgCl₂ 离解成 Cl₂, HgCl, Hg。在 200—300℃, HgCl₂ 与氧反应, 是通过氧自由基的作用: $\text{HgCl}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{HgO} + \text{Cl}_2$, HgCl₂ 与过量的碱作用, 生成了 HgO 及氯配合物 (如 HgCl₃⁻)

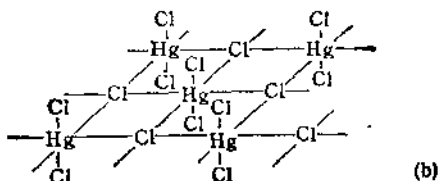
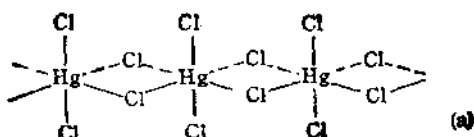


碱不足时生成氯氧化物。在 HgCl₂ 的酸性溶液中 Cl⁻ 离子浓度极低, 甚至在煮沸的情况下, 浓硫酸也不能使该溶液释放出 HCl。HgCl₂ 与还原剂如 SO₂, 甲酸钠, Fe(II), Sn(II) (不足时) 生成氯化亚汞。而与联氨、许多带正电性的金属、NaHSO₃ 热溶液和 Sn(II) (过量时) 生成金属汞。根据不同的条件, 与磷化物生成 P(HgCl)₃ 或 Hg₃P₂。HgCl₂ 与氨反应, 根据 NH₃ 和 NH₄⁺ 的不同浓度可以得到三种产物



所有已知结构的 Hg(II) — 氯配合物含有或多或少畸变的 HgCl₂ 基团, 例如在 K₂HgCl₄ · H₂O 中, 如 (a) 所示是以共享角连接成链, 而在 NH₄HgCl₃ 中, 如 (b) 所示, 以共享边互相连接成层, 而在 CsHgCl₃ 中呈密堆积的形式, 生物碱黑麦草碱 (periloline) 的衍生物: C₂₀H₁₇N₂O₃ · 0.5HgCl₄ · H₂O 中则含有分立的 HgCl₄²⁻ 基团。

25℃ 时, 在 0.5 mol · L⁻¹ NaClO₄ 中 Hg²⁺ — 氯配合物体系的平衡常数: lg K₁ — lg K₄ 分别为 6.74, 6.48, 0.85, 1.00; ΔH₁ — ΔH₄ 分别为 -24.7, -28.9, -9.2, 0.42 kJ · mol⁻¹, ΔS₁ — ΔS₄ 分别为 46.4, 26.4, -12.6, 21.3 J · K⁻¹ · mol⁻¹。

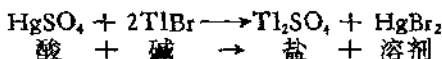


HgCl_2 可用作木材防腐剂以及照相乳剂的增强剂,但由于毒性而使其应用受到限制。

(3) 溴化汞(II)

结晶的 HgBr_2 是白色的,而液态时呈黄色,是正交的层型晶体,具有 $\text{Br}-\text{Hg}-\text{Br}$ 的线型结构,以层状排列,在较大的 HgBr 晶格中,每个 Hg 原子被六个 Br 原子围绕;但其中两个较其余四个更为接近: $d(\text{Hg}-\text{Br}) 248\text{pm}(2); 323\text{pm}(4)$ 。 HgBr_2 的熔点: 241°C ; $\Delta H_f^\circ, 17.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 沸点, 319°C ; $C_p^\circ, 75.3\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^\circ, 170.3\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ, -169.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ, -152.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 密度, $6.05\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 溶解度 $0.62\text{g}/100\text{g}$ 水 (25°C), 100°C 时达 22g , 由于水解的影响,此值不甚可靠。

在熔融的 HgBr_2 体系中,存在类似酸-碱反应的例子



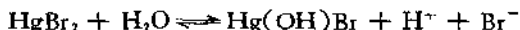
并对溶液中的 HgBr^+ 和 X^- 离子作了解释,例如



表明了这是一种酸的离解平衡。

有关 Hg^{2+} -溴配合物的文献不多。 $\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 有链式结构,其长链由共顶点的 HgBr_4 四面体组成,链与链之间除有 K^+ 外,还容纳水分子。与此类似的还有 $\text{NMe}_4\text{HgBr}_3$ 等。

HgBr_2 在水溶液中的水解情况与 HgCl_2 相似



但水解较弱, $\text{HgBr}_2(9 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 溶液的水解度是 0.08%, 然而仍具有一定的酸性. 对同一种有机溶剂的溶解度较 HgCl_2 小, 溶解度一般按照由氯化物到碘化物的顺序下降. HgBr_2 在某些有机溶剂中的溶解度 (g/100g 溶剂, 在 25°C): MeOH, 41; EtOH, 22; 丙酮, 25; 苯, 0.7.

25°C 时, 在 $0.5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_4$ 中 Hg^{2+} -溴配合物体系的平衡常数 $\lg K_1-K_4$ 分别为 9.05, 8.28, 2.41, 1.26; $\Delta H_1-\Delta H_4$ 分别为 -42.2, -44.8, -12.6, -17.2 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S_1-\Delta S_4$ 分别为 37.7, -20.9, -8.4, -8.4 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(4) 碘化汞(II)

HgI_2 至少有三种晶形: 红色的 α 型在室温下稳定, 具有以 HgI_4 四面体顶点连接起来的层状结构, 碘原子处于畸变的立方密堆积体中. Hg 占有了四面体空穴的 1/4, 超过 129°C 时, 黄色的 β 型是稳定的, 具有类似 HgBr_2 的正交晶系. α 型的 $d(\text{Hg}-\text{I})=278 \text{pm}$, β 型的 $d(\text{Hg}-\text{I})=262 \text{pm}(2), 351 \text{pm}(4)$, 迅速蒸发红色的 HgI_2 温热溶液可以得到另外一种橙色的晶体, 但看来其类似于 α 型. 另外有人通过红色和黄色 HgI_2 结晶的激光 Raman 光谱以及远红外光谱, 对它们的结构作了修正^[3]. $\text{Hg}^{2+}-\text{I}^-$ 水溶液体系的 Raman 光谱研究也证实了存在 HgI^+ 和 $(\text{Hg}-\text{I}-\text{Hg})^{2+}$.

HgI_2 熔点为 257°C, $\Delta H_m, 19.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 沸点, 354°C; $C_p^\circ, 77.7 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^\circ, 181.2 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ, -105.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ, -102.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 密度为 $6.30 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

碘化汞溶解度极小, 在 25°C 时为 $6 \times 10^{-3} \text{g}/100 \text{g}$ 水, 所以不必考虑其水解的影响, 在有机溶剂中的溶解度 [g/100g 溶剂 (25°C)]: 甲醇, 2.6; 乙醇, 1.8; 丙酮, 3; 乙醚, 0.5; 苯, 0.2.

较大的碘原子与 Hg^{2+} 只形成 3 或 4 配位的配合物. $(\text{Me}_3\text{S})^+ \text{HgI}_3^-$ 和 $(\text{Me}_3\text{S}^+)_2 \text{HgI}_2^{2-}$ 显然是离子型的. $\text{NMe}_4 \text{HgI}_3$ 与 $\text{NMe}_4 \text{HgBr}_2$ 有相类似的晶形. HgI_2 与 Ag 和 Cu(I) 可以形成值得注意的碘化汞(II)的配合物, 在高温和低温下分别形成 α 型和 β 型,

低于 50.7°C 时, Ag_2HgI_4 呈黄色, 为畸变的四方闪锌矿结构, 而高于这温度即突变为橙红色的立方晶体 (图 20.26)。铜的配合物 Cu_2HgI_4 也与此相似, 在 70°C 以下时为鲜红色, 高于此温度可转为深棕色。 Ag_2HgI_4 在转化温度时电导率发生显著变化, 由 49.9°C (β 型) 时的 $9.8 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 变化为 56.8°C (α 型) 时的 $7.9 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 这与在晶格缺陷中的离子运动有关。

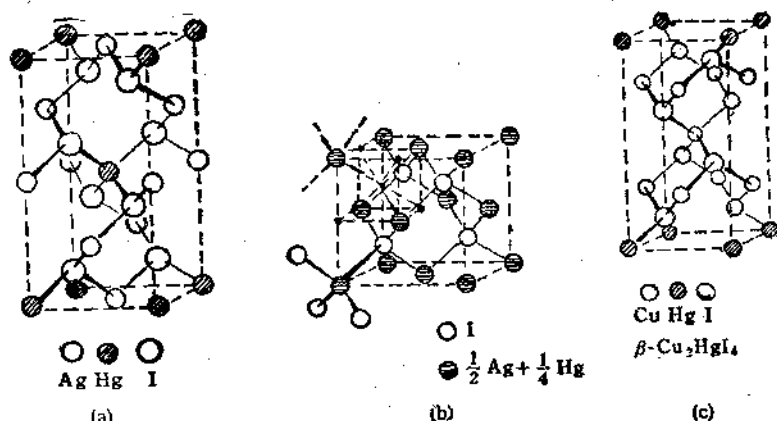


图 20.26 (a) 低温型 Ag_2HgI_4 , (b) 高温型 Ag_2HgI_4 , (c) 低温型 Cu_2HgI_4

(5) 拟卤化物

Hg^{2+} 的常见拟卤化物有: 氰化物、硫氰酸盐、硒氰酸盐、叠氮化物及雷酸盐等。

(a) 制备。上述的拟卤化物除氰化物和叠氮化物外微溶于冷水中, 它们易在可溶的 $\text{Hg}(\text{II})$ 盐的溶液中沉淀出来。当 HgO 溶于相应的酸中可得到氰化物及叠氮化物。 HgO , 普鲁士蓝及水的混合物在 90°C 下加热几小时后可以析出 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 晶体。

(b) 性质。有关汞的氰化物已有众多的研究报道, 它是白色的四方晶体 ($a=964.3$, $c=888.0 \text{ pm}$, $Z=8$; 密度, $3.996 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。X 射线和中子衍射实验表明几乎全呈线型的 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 分子, 邻近的氮原子对汞有微扰 (图 20.27)。在 320°C 分解成汞和氰。易

溶于水(溶解度在 14°C 时为 $9.3\text{g}/100\text{g}$ 水, 100°C 时为 $53.9\text{g}/100\text{g}$ 水) 得到几乎完全不离解的 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 分子. 实际上它是非电解质, 溶液对于加入 Ag^+ 或 OH^- 不作用, 但加入 H_2S 则产生极难溶的 HgS . 另一些溶剂如: 甲醇, 乙醇, 液氨和乙腈可迅速溶解 $\text{Hg}(\text{CN})_2$. 这些溶液(包括水溶液)的 Raman 光谱表明溶解的分子按线形连接. 生成热 $\Delta H_f^{\circ}(\text{c})$, $276.7(\text{H}_2\text{O}, 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

二价汞的硫氰酸盐是白色的光敏固体, 加热至 165°C 时分解, 微溶于冷水中 ($0.07\text{g}/100\text{g}$ 水, 25°C), 得一种几乎不导电的溶液, 显然证明了它是以分子形式存在. 在乙醇、丙酮以及热水中溶解度很可观. 在空气中燃烧得到体积庞大呈

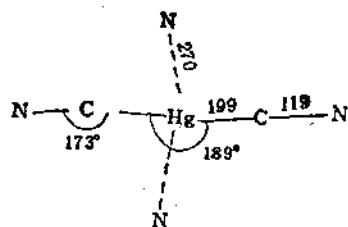


图 20.27

灰黑色的海绵烟灰, 其组成不清, 生成热 $\Delta H_f^{\circ}(\text{c})$ 为 $200.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

二价汞的硒氰酸盐性质上十分类似于硫氰酸盐. 对 $\text{HgCl}(\text{SCN})$ 混合物的 X 射线研究表明它属正交晶系 ($a = 1016$, $b = 423$, $c = 1040\text{pm}$) 汞在不规则的六配位排列中, 它与几乎在同一直线上的 S 和 Cl 的距离分别为 231 和 229pm , 与较远的 2N 和 2Cl 的距离分别为 280 和 308pm .

二价汞的氰酸盐即雷酸汞, 俗称雷汞, 在工业上被用作炸药引爆剂. 纯的雷汞是白色固体, 密度为 $4.42\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 微溶于水 ($0.07\text{g}/100\text{g}$ 水, 12°C). 雷汞受到震动冲撞, 或受热超过 180°C 时会强烈爆炸, 生成热 $\Delta H_f^{\circ}(\text{c})$ 为 $267.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(c) 拟卤配合物. 固体拟卤配合物的结构列于表 20.64 中.

仅已知一类含四配位 Hg 的氰配合物结构. 在无水 HCN 中制取的化合物 “ $\text{KHg}(\text{CN})_3$ ”, 现在知道它是 $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ 和 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 的混合物, 类似于 $\text{Na}_2\text{Hg}_2(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 另外, 确实存在 $\text{M}^+\text{Hg}(\text{SCN})_3$ 化合物 ($\text{M}^+ = \text{K}, \text{NH}_4$), 汞与硫氰根的硫呈不规

表 20.64 拟卤 Hg(II) 配合物

$\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$	立方, $a = 1276\text{pm}$, 标准尖晶石结构; 密度, $2.420\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; Hg 与 4 个 CN 配位
$\text{KHg}(\text{SCN})_2$	单斜, $a = 1108.1$, $b = 407$, $c = 1091.5\text{pm}$, $\beta = 114^\circ 45'$, $Z = 2$; Hg 与 4 个 S 配位; $d(\text{Hg}-\text{S}) = 245, 251, 275(2)\text{pm}$; $\angle \text{SHgS} = 155 \pm 5^\circ$
$\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$	单斜, $a = 1106$, $b = 924$, $c = 1321\text{pm}$, $\beta = 106^\circ 30'$, $Z = 4$; Hg 与 4 个 S 配位; $d(\text{Hg}-\text{S}) = 254\text{pm}$
$\text{CoHg}(\text{SCN})_4$	四方, $a = 1110.5$, $c = 438.2\text{pm}$, $Z = 2$; Hg 与 4 个 S 配位; $d(\text{Hg}-\text{S}) = 250\text{pm}$
$\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单斜, $a = 1323$, $b = 527$, $c = 1835\text{pm}$, $\beta = 92^\circ 54'$, $Z = 4$; Hg 与 4 个 S 配位, Ni 与 2 个 H_2O + 4 个 N 配位; $d(\text{Hg}-\text{S}) = 250\text{pm}$
$\text{CuHg}(\text{SCN})_4$	正交, $a = 903$, $b = 768$, $c = 1515\text{pm}$, $Z = 4$; Hg 与 4 个 S 配位, Cu 与 4 个邻近的 N 及 2 个较远的 S 配位; $d(\text{Hg}-\text{S}) = 252(2), 262(2)\text{pm}$.

则的四配位,但仍可看出几乎是线型的 NCS-Hg-SCN 单元。已知结构的所有 $\text{M}_2^{\text{II}}\text{Hg}(\text{SCN})_4$ 和 $\text{M}^{\text{II}}\text{Hg}(\text{SCN})_4$ 化合物中,汞均为 4 个硫原子所配位。同样也证实存在 $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ (en = 乙二胺),及 $\text{CoHg}_2(\text{SCN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 。

在不同溶剂中 CN^- 或卤离子加入到 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 溶液中生成各种配合物。对加入 CN^- 离子的情况,电导法、电位法、红外光谱以及 Raman 光谱法的研究表明存在 $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$, $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, 也有可能存在 $\text{Hg}(\text{OH})\text{CN}$ (在水中) 及诸如 $[\text{Hg}_2(\text{CN})]^{3+}$, $[\text{Hg}_3(\text{CN})_2]^{4+}$ 的聚合形式,但不存在 $[\text{Hg}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ 。对于加入卤离子的情况,研究表明溶液中有 $[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{X}]^-$, 固体 $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ 的 X 射线研究显示线型的 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 单元垂直地插入到 I^- 离子片层中, K^+ 离子将每层互相连接,由 2CN 和 4I 组成的汞的六配

位,是极不规则的。

多种体系的热力学数据列于表 20.65 中。一般认为 Hg(II) 呈四配位(拟卤配位体)。因而对 $\text{Hg}^{2+}-\text{SCN}^-$ 体系,不存在 HgSCN^+ , $\lg \beta_1$ 及 $\lg \beta_2$ 稳定地增加,但 $\lg K_1$ 和 $\lg K_2$ 有可能是负值。

表 20.65 各体系的热力学数据

$\text{Hg}^{2+}-\text{CN}^- (20^\circ\text{C}, 0.1\text{mol/L NaNO}_3)$; $\lg K_1$, 18.0; $\lg K_2$, 16.7; $\lg K_3$, 3.8; $\lg K_4$, 3.0; ΔH_{β_2} , -248.9 kJ · mol ⁻¹ ; ΔS_{β_2} , -41.8 J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	
$\text{Hg}^{2+}-\text{SCN}^- (25^\circ\text{C}, \text{无参比})$ $\lg \beta_1$, 17.26; $\lg \beta_2$, 19.97; $\lg \beta_3$, 21.89; ΔH_{β_1} , -146.4 kJ · mol ⁻¹ ; ΔS_{β_1} , -83.7 J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	
$\text{Hg}^{2+}-\text{SeCN}^- (25^\circ\text{C}, \text{无参比})$ $\lg \beta_1$, 29.95; ΔH_{β_1} , -194.6 kJ · mol ⁻¹ ; ΔS_{β_1} , -87.0 J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} (\text{水溶液})$ ΔH_f° , 527.2 kJ · mol ⁻¹	

4.12.3 氧化物

(1) 氧化汞(II)、过氧化汞(II)

氧化汞的制备方法: (a) 在氧气流中加热汞至约 360°C。 (b) 热解硝酸汞。 (c) 汞的阳极氧化。 (d) 以碱或可溶的碳酸盐和可溶性 Hg(II) 盐的水溶液反应。产物有红色和黄色两种,后者是前者分散成的较细小颗粒。二者都属正交晶系。由很稀的 K_2HgI_4 溶液与碱反应可以得到六方晶系的 HgO 。

(a) 性质。标准正交晶系的 HgO 具有处于同一平面内的无限链的结构。每一个汞原子与邻近的 2 个氧原子几乎呈线型连接,同时与相邻链上的四个氧原子共同完成配位。六方晶系的 HgO 与此结构很相似,但这些链互相盘绕成螺旋状,而不是在一个平面内。

其中的 Hg—O 键长 203pm, $\angle \text{HgOHg} \approx 109^\circ$, $\angle \text{OHgO} = 179^\circ$. 键与键之间只有弱的键合.

加热 HgO 即可分解为汞和氧, 到 447°C 时, 其分压可达 1atm. 活化能为 $238.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应是自动催化的. 许多过渡金属的氧化物也能加速这反应.

氧化汞是弱碱, 可作氧化剂. 将其在氢气流中加热可还原成汞. HgO 可以将 SO_2 氧化成 SO_3 , 水中的亚磷酸氧化成 H_3PO_4 , As_2O_3 氧化成 As_2O_5 . 另一方面, 它与氟反应生成 HgF_2 和氧, 与氯反应生成 HgCl_2 及 Cl_2O 或氧, 在水中与溴或碘反应生成卤化物和卤酸盐. HgO 可溶于除了弱酸之外的酸中, 而生成相应的 $\text{Hg}(\text{II})$ 盐. 在浓碱中的溶解度是明显的, 例如: 在煮沸的每 100ml $18.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠中可溶解 $\text{HgO} 0.21\text{g}$. 无疑会有可溶的羟基配合物, 但它们的性质不清楚.

氧化汞与过氧化氢反应生成过氧化汞, 它属 β 型正交晶系, 含无限的 Hg 和 O_2 单元的锯齿形状链.

氧化汞在 20°C 时的蒸气压为 $3.7 \times 10^{-2}\text{Pa}$, 370°C 时为 14.4 kPa. $C_p^\circ(\text{c})$, $44.1\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{c})$, $70.2\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH_f° , $-90.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔG_f° , $-58.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 密度 $11.1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 溶解度, $5.2 \times 10^{-3}\text{g}/100\text{g}$ 水(25°C).

(2) 氢氧化汞(II)

没有得到过固体的汞的氢氧化物, 但它的氧化物可溶于水 (10^{-3} 到 $10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 精确的溶解度依赖于颗粒的大小). 得到的溶液一般假定为氢氧化物形式, 虽然并没有证明是这种形式. 这“氢氧化物”是一种很弱的碱

$$K = [\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 / [\text{Hg}(\text{OH})_2] = 1.8 \times 10^{-22}$$

它呈两性, 但碱性大于酸性, 含水的红色 HgO 在 HClO_4 溶液中的平衡关系已用 Hg^{2+} , HgOH^+ 和 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 物种说明了, 可是在 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 中也没有证明任何羟基配合物存在.

(3) 汞(II)氧化物的衍生物

对某些固态混合氧化物的结构进行了研究, 对易于水解的一

类混合氧化物 $M_2^I\text{HgO}_2$ (四方晶系, M^I 是一种碱金属), 可以由 HgO 与 M_2^I 或 $M_2^I\text{O}_2$ 一起加热得到, 其含有线型的 $[\text{O}-\text{Hg}-\text{O}]^{2-}$ 阴离子基团中 $\text{Hg}-\text{O}$ 的最短距离为 195 pm. HgAs_2O_6 和 HgSb_2O_6 是六方晶体, 和 PbSb_2O_6 的晶型相同. 其中相连的 AsO_6 或 SbO_6 八面体层为 Hg 所分隔. $\text{Hg}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 含有线型的 $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$ 基团.

已知制得一醇盐及其同类物: HgX_2 和 NaOEt 反应可以生成 $\text{Hg}(\text{OEt})_2$. 低温下 HgBr_2 和 NaOSiMe_3 反应可制得对热不稳定的 $\text{Hg}(\text{OSiMe}_3)_2$. 当温度超过 10°C 时, 它分解为 HgO 和 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$. 室温下, 汞与 $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ 反应可以制得 $\text{Hg}(\text{II})$ 的双(三氟甲基)硝基氧衍生物: $\text{Hg}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_2$. 它可用以制备其它元素的许多 $-\text{ON}(\text{CF}_3)_2$ 衍生物.

相应 $\text{Hg}(\text{II})$ 盐的水溶液或悬浊液与碱, 碳酸钠, 硼砂或 HgO 一起进行处理是制备二价汞盐的基本方法.

图 20.28 分别为 Hg_3OCl_4 (i), $\text{Hg}_2\text{O}(\text{CN})_2$ (ii) 及 $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)$ (iii) 的结构单元.

$\text{NaHg}_2\text{O}_2\text{I}(\text{NaI} \cdot 2\text{HgO})$, 含有 HgO_2I 结构单元, Hg 呈特有的四方锥构型.

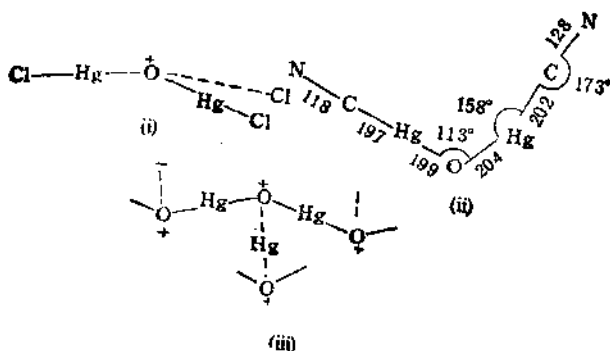


图 20.28

4.12.4 硫化物、硒化物和碲化物

(1) 硫化汞(II)

已知有两种变体,红色的六方晶系 α 型(朱砂)以及黑色的立方晶系 β 型(亚朱砂)。

HgS 是从水溶液中沉淀出的黑色、极难溶的化合物,溶度积为 10^{-54} 。黑色硫化物不如与辰砂矿相同的红色构型稳定,当加热或与多硫化物或氯化亚汞煮沸时则转变为红色构型,也可将 H_2S 通入溶有 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ 和 NH_4NCS 的热醋酸溶液中,得到红色构型。红色的构型具有畸变的氯化钠晶格,其中 $\text{Hg}-\text{S}$ 键与它们在 HgO 中相似。 $-\text{Hg}-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$ 原子的螺旋形链具有很高的旋光能力。在 HgCl_2 的稀盐酸溶液中通入 H_2S 得到黑色构型,如在黑辰砂矿中所见的,也和硒化物、碲化物那样具有闪锌矿的结构。有规则的四面体配位,汞和硫直接反应生成红色的 α 型 HgS 。

HgS 熔点, $1450^\circ\text{C}/1.22 \times 10^4 \text{ kPa}$; 蒸气压, $101.3 \text{ kPa}/583.5^\circ\text{C}$, 密度, 8.10 (α 型), 7.73 (β 型) $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; S° : (c, α) 77.8 , (c, β) $83.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH_f° , (c, α) -58.2 , (c, β) $-53.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔG_f° , (c, α) -48.8 (c, β) $-46.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; α 型和 β 型的在 386°C 达到平衡,当超过 410°C 时 α 型迅速转化为 β 型,但在室温下 β 型(准稳态)仍可长期保持不变。将 β 型研磨得到红色的朱砂。这二种形态都有半导体性及光导性。

HgS 在水中几乎不溶,即使是在诸如 SO_2 , 氨和有机溶剂中也不溶。它与大多数的酸不起反应,但在浓的氢溴酸、氢碘酸中溶解并生成相应的卤化物。它能溶于碱金属硫化物的溶液中,可以推测得到的配合物是 HgS_2^{2-} (或 $\text{Hg}(\text{SH})_2^-$) 形式。卤素缓慢地与 HgS 反应生成 HgX_2 , (在 I_2 和 KI 混合液中得到 HgI_2^-) 及硫。当 HgS 与氧一起加热时得到 Hg , HgSO_4 , Hg_2SO_4 和 SO_2 的混合物。约在 400°C 时,卤素还原 HgS 成 Hg 和 H_2S 。对上述各种情况,红色和黑色的两种 HgS 变体有类似的反应。

(2) 其它汞(II)的硫化物

将 HgS 与有关硫化物共热可得到相应的混合硫化物。这些含 Hg(II) 混合硫化物的结构见表 20.66。

表 20.66 含 Hg(II) 混合硫化物

Cr_2HgS_4	尖晶石结构, 立方, $a = 1020.06\text{pm}(25^\circ\text{C})$; 汞与 4 个 S 配位
InHgS_4	同上, $a = 1083.3\text{pm}$
Al_2HgS_4	硫酸盐结构, 四方, $a = 548.8$, $c = 1026\text{pm}$; $Z = 2$, c.c.p. S 原子 Al 和 Hg 按次序与 4 个 S 配位, 也属立方晶系
Ga_2HgS_4	四方, $a = 550.7$, $c = 1023\text{pm}$

另外还有 $\text{M}'_2\text{HgS}_2$ ($\text{M}' = \text{碱金属}$) 和 HgSb_4S_8 。硫化物与氯化物的混合物, $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ($2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$, 立方, $a = 894\text{pm}$, $Z = 4$), 其折叠式层状结构如图 20.29 所示。

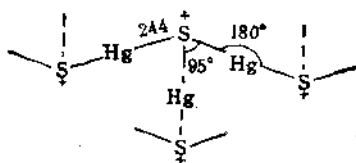
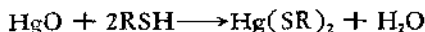


图 20.29

硫醇 (RSH) 与氧化汞反应生成 $\text{Hg}(\text{SR})_2$ 衍生物

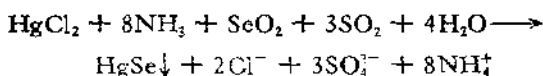


若 R 为 Me 或 Et , 则硫醇桥很松弛地桥联线型的 $\text{S}-\text{Hg}-\text{S}$ 基团; 若 R 为 $t\text{-Bu}$, 则生成聚合物, R 为 Ph 时, 有 $\text{Hg}(\text{SPh})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 的加合物。半取代衍生物 EtSHgCl 也有线型的 $\text{S}-\text{Hg}-\text{Cl}$ 基团。在 250°C 时, HgF_2 和 CS_2 反应能迅速制取全氟衍生物 $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$, 将其热解则生成 $(\text{CF}_3)_2\text{S}$ 和 CF_3SSCF_3 ; 与 RX 作用

则进行复分解反应。在吡啶溶液中,乙酸汞与环状 $S_4(NH)_4$ 反应得到黄色化合物 $[Hg(SN)_2]_x$ 。

(3) 硒化汞(II)、碲化汞(II)

600℃时,在密封管中直接加热 Hg 和 Se 可以制得 HgSe; 在无空气的条件下,把 $HgCl_2$ 水溶液滴加到饱和的 H_2Se 溶液中也以制取 HgSe。 $HgCl_2$ 的强氨性溶液在 NaCN 水溶液中与等量的 SeO_2 混合,并通入 SO_2 , 可得到 HgSe



在氮气或真空中,于 600—650℃ 下将制得的 HgSe 以升华法提纯。类似的方法,尤其是第一种方法可用来制备 HgTe。

紫黑色的 HgSe 晶体具有闪锌矿结构(立方晶系, $a = 608.4$ pm; $d(Hg-Se) = 263$ pm; 密度, $8.27 g \cdot cm^{-3}$); 对于黑色的 HgTe 晶体 ($a = 642.9$, $d(Hg-Te) = 276$ pm; 密度, $8.12 g \cdot cm^{-3}$; 晶格能, $36.3 kJ \cdot mol^{-1}$)。这两种化合物是半导体,特别是 HgTe 具有高的电子迁移率($16,000 cm^2 \cdot V^{-1} s^{-1}$),及低的活化能(0.2 eV),此外还具有显著的热-电和红外光导效应。它们不溶于水,在 25℃ 时, HgSe 的 $lg K_p = -59$; HgSe (晶态、气态)的生成热 ΔH_f° 分别为 -21.3 及 $66.9 kJ \cdot mol^{-1}$ 。

有多种混合硒化物及混合碲化物: M_2HgSe_4 ($M = Al, Ga, In$) 有与 Al_2HgS_4 相同的硫化镓酸盐结构,高压下 Al_2HgSe_4 具有尖晶石结构。 M_2HgTe_4 可能有类似性质。已知某些混合硒卤或碲卤化物: $Hg_3Se_2Cl_2$ 和 $Hg_3Te_2X_2$ ($X = Cl, Br$) 都与 $Hg_3S_2Cl_2$ 类似。

4.12.5 氮化物

(1) 氮化汞(II)

有关这种化合物了解甚少,无水氨与 HgO 反应,或者在液氨中 HgI_2 与过量的 KNH_2 反应都可制取此化合物。这棕色固体极易爆炸并能被酸分解,但结构不清。

(2) 叠氮化汞(II)

对二价汞的叠氮化物了解甚少。工业上生产叠氮化汞(II)用作炸药。

(3) 氨基汞和亚氨基汞及有关化合物

当氨水加到 HgCl_2 溶液中时,生成白色沉淀,室温下避光干燥可得到 HgNH_2Cl , 加热这固体在其熔化前就发生分解。溴化物具有类似的性质。

在暗处 HgO 与除去碳酸盐的浓氨水一起振荡 14 天后生成一种亮黄色沉淀,这是一种二水合物,称为米隆碱 $\text{Hg}_2\text{NOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。将其脱水则生成棕色的 $\text{Hg}_2\text{NOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Hg}_2\text{NOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。当 HgX_2 ($\text{X} = \text{Br}^-$, I^- , NO_3^-) 的浓溶液在搅拌下加入稀氨水中

表 20.67 氨基汞、亚氨基汞及有关化合物数据

HgNH_2Cl	正交, $a = 516.7$, $b = 435.7$, $c = 669.0\text{pm}$; $Z = 2$, $(\text{HgNH}_2)_n^{2+}$ 链; $\text{Hg}[2]$ 为 2N 配位, $\text{N}[4]$ 与 2Hg、2H 相连; $d(\text{Hg}-\text{N}) = 210\text{pm}$
HgNH_2Br	正交, $a = 543.9$, $b = 448.7$, $c = 676.1\text{pm}$; $Z = 2$, 同 HgNH_2Cl ; $d(\text{Hg}-\text{N}) = 206\text{pm}$
Hg_2NBr	六方, $a = 665$, $c = 1126\text{pm}$, $Z = 4$; 类似磷石英结构的 $(\text{Hg}_2\text{N})_n^{2+}$ 基团。 Br^- 在孔中, $\text{Hg}[2]$ 为 2N 配位, $\text{N}[4]$ 与 4Hg 相连; $d(\text{Hg}-\text{N}) = 206\text{pm}$
Hg_2NI	六方, $a = 673$, $c = 1145\text{pm}$; 同 Hg_2NBr
$\text{Hg}_2\text{NOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	立方, $a = 958\text{pm}$, $Z = 8$, 类似于 方石英结构的 $(\text{Hg}_2\text{N})_n^{2+}$ 基团, OH^- 和 H_2O 在空穴中
$\text{Hg}_2\text{NOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	六方, $a = 668$, $c = 1098\text{pm}$,
$\text{Hg}_2\text{N}(\text{NO}_3)$	立方, $a = 958\text{pm}$, 同 $\text{Hg}_2\text{NOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Hg}_2\text{NHBBr}_2$	六方, $a = 698.5$, $c = 617.7\text{pm}$, $Z = 2$; $[\text{Hg}_2(\text{NH})_2]_n^{2+}$ 层中有 Br^- , HgBr_2 在空穴中; $\text{Hg}[2]$ 为 2N 配位, $\text{N}[4]$ 与 3Hg 和 1H 相连

时,生成 $\text{Hg}_2\text{NX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的黄色沉淀。HgO 加到浓 HgBr_2 和 NH_4^+ Br 的水溶液中搅拌 6 小时后,生成另一种亚氨基化合物 $\text{Hg}_2\text{NHBBr}_2$, 与氨水作用生成黄色光敏产物 Hg_2NBr 。表 20.67 列出了氨基汞亚氨基汞衍生物的结构数据。

氨基衍生物 HgNH_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 为含有 NH_2^+ 和 Hg 单元的锯齿链状结构,链之间是 X^- 离子(图 20.30)。

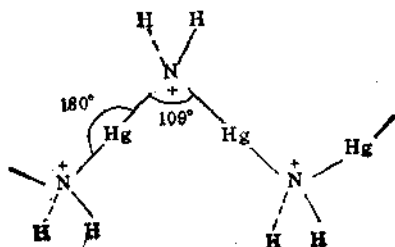


图 20.30

汞与 2N 和 4X 配位, 构成畸变的八面体。在 HgNH_2Br 的正交晶系中, $d(\text{Hg}-\text{N}) = 206$, $d(\text{Hg}-\text{Br}) = 333$ (339) pm. 与其类似的联氨衍生物 $\text{Hg}_2(\text{N}_2\text{H}_2)\text{Cl}_2$ 具有折叠层式结构。

在 Hg_2NX 化合物中发现的第二种主要构型, 如图 20.31 所示。其中 X 为 OH^- 或为 Cl^- , Br^- , I^- 和 NO_3^- 阴离子; 这类化合物的组成是一个对 N^+ 和 Hg 分别为 4 和 2 配位的类硅网状物。阴离子占据结构中的空隙。这种结构也能容纳不同数目的水分子。

在这些化合物的骨架内可以发生离子交换, 与沸石相似。该结构的大范围排列顺序可与二种硅结构变体的任一种相对应: 一种为立方晶系的变体, 像方英石(适宜于 $\text{X} = \text{NO}_3^-$ 或 $\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的情况)。另一种为六方晶系, 像磷石英(适宜于 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。所有组成类似

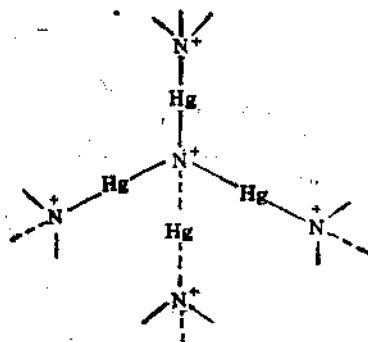


图 20.31

于 HgNH_2F 的化合物看来也属于这种结构类型, 因为在间隙中含

有 $(\text{NHg}_2)_2^{2+}$ 网状物以及 F^- 和 NH_4^+ 离子。另一种化合物 $\text{Hg}_2\text{NHF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在类似的空隙中可能有 H_3O^+ 和 F^- (或 HF_2^- 和 H_2O) 存在。

$\text{Hg}_2\text{NHBBr}_2$ 虽然保持了汞的特征配位数 2, 但有不同的排布。如图 20.32 (i) 所示, 在 $[\text{Hg}_3(\text{NH})_3]^{2+}$ 所围的六边形中心有 Br^- 离子, 每层间是 HgBr_2 离子, 环中的汞原子与 4 个较远的溴相邻, 其它汞原子则为不规则的 5 配位 [图 20.32(ii)]。

还有其它含 $\text{Hg}-\text{N}$ 的化合物, 如 HgF_2 与 $\text{CF}_3\text{N}=\text{CF}_2$ 或 $\text{SF}_3\text{N}=\text{CF}_2$ 反应, 生成了易挥发的衍生物 $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$ 和 $\text{Hg}[\text{NCF}_2(\text{SF}_3)]_2$ 。二硅氮烷衍生物 $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 是单体并易挥发。

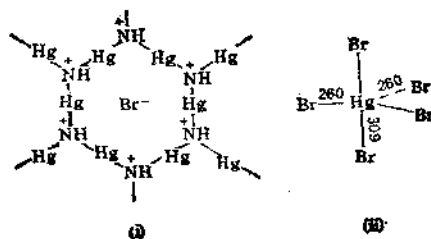


图 20.32

4.12.6 碘化物、砷化物和锑化物

Hg_3E_2 ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) 是黑色或深灰色固体, 它是由 HgCl_2 和氢化物 EH_3 反应制取的。已制备了多种卤化物: $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{I}_2$, $\text{Hg}_3\text{As}_2\text{I}_4$, $\text{Hg}_4\text{Sb}_2\text{I}_3$ 和 HgSbBr 。如 Hg_3PX_3 的一类衍生物由 HgX_2 与不足量的磷化氢反应而制取。另一类的 HgPbP_4 , 在约 600°C 时, 磷与 $\text{Pb}-\text{Hg}$ 合金一起反应, 时间长达 10 天后才能生成。四面体中的汞为 P_4 长链中的四个磷原子所配位。

4.12.7 第 VII 族含氧酸盐

由过量相应的酸与 HgO 作用可以制取这类盐, 在某些情况

配合物。18℃时,在 $\text{Hg}^{2+}-\text{SO}_3^{2-}$ 水溶液体系中 β_2 为 24.07, $\lg K_1$ 为 0.89。溶液中,显然有利于形成 $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$, 而极少存在 $\text{Hg}(\text{SO}_3)_3^{3-}$ 。 $\text{Hg}(\text{II})-\text{SO}_3^{2-}$ 配合物的红外光谱研究指出其配位体是由 S- 键合的。

二价汞的硫酸盐 HgSO_4 : 由 Hg 溶于过量的热浓硫酸中制得, 或者是以 HgO 溶于硫酸中制取。无水化合物晶体结构有二个互相矛盾的结论。不过二者都认为存在四面体的 SO_4 基团, 并且汞与四个氧呈畸变四面体配位, 同时还连接着 2 个较远的氧。一水硫酸汞 $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中汞与六个氧呈不规则的配位, 其中五个氧由四面体中的 SO_4 基团提供, 一个由水提供 [$d(\text{Hg}-\text{O}) = 217, 224(\text{H}_2\text{O}), 250(2), 251(2)\text{pm}$]。

$\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是无色晶体, 约在 115℃ 失水, 超过 600℃, 则完全分解为汞, 氧, SO_2 和 SO_3 。无水硫酸盐(密度: $6.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 的生成热 $\Delta H_f^\circ(\text{c}), -704.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在水中, 硫酸汞强烈水解得到含有碱式硫酸盐 $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)$ 沉淀的酸性溶液, 这种沉淀在稀的无机酸中很易溶解, 并在这些溶液中主要以未离解的分子形式存在。25℃ 时 $\text{Hg}^{2+}-\text{SO}_3^{2-}$ 水溶液体系的稳定常数 $\lg K_1 = 1.3$; $\lg K_2 = 1.1$ 。

虽然已知有多种形式的混合硫代硫酸盐 $\text{M}_2^{II}\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ 或 $\text{M}^{II}\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, 但尚未离析出简单硫代硫酸盐 HgS_2O_3 。25℃ 时 $\text{Hg}^{2+}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 水溶液体系稳定常数 $\lg \beta_2 = 29.86$; $\lg K_1 = 2.40$; $\lg K_2 = 1.35$ 。因此认为有 $\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ 离子存在, 并推测汞与二个硫和二个氧配位。

4.12.9 第 V 族含氧酸盐

混合 AgNO_2 和 HgCl_2 溶液可以制得二价汞的亚硝酸盐之稀溶液, 若溶液浓缩会导致生成 HgO , $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$ 和氮的氧化物。但亚硝酸根配合物是容易得到的, 固态 $\text{M}^I\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ 配合物经 X 射线研究表明其为立方晶体, 具有钙钛矿结构 ($\text{M}^I = \text{Rb}$; $a = 545.0$; Cs , $a = 547.5$; Tl , $a = 538.5\text{pm}$), 在 $\text{Hg}^{2+}-\text{NO}_2^-$ 水

溶液体系中, $\lg \beta_4$ 为 15.0 (25℃), 已离析出固态 $K_2Hg(NO_2)_4$, 经光谱分析认为汞为 4 个双齿配体 NO_2 所配位。 $K_4Hg(NO_2)_6(NO_3)_2$ 的结构分析表明与上述化合物相似, 汞处于八配位的十二面体中。

HgO 溶于硝酸中很容易制取硝酸汞, 根据不同条件从硝酸汞溶液中可以得到含 0.5 或 1 分子水的水合物。半水合物是最常见的形式, 其在 145℃ 下熔融分解, 生成热 $\Delta H_f^\circ(c)$, $-389.1 kJ \cdot mol^{-1}$ 。如加热则脱水生成碱式盐 $Hg_3O_2(NO_3)_2$ 。利用 N_2O_4 与 HgO 的反应制取无水硝酸汞, 首先形成加合物 $Hg(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$, 然后在真空中稍加热即脱去 N_2O_4 而得到硝酸汞。在溶液中, $Hg(NO_3)_2$ 几乎完全以未离解分子存在, 在稀硝酸和丙酮中的溶解度较大。在水中迅速发生水解, 生成 $Hg_3O_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 的沉淀。 $Hg(NO_3)_2$ (水相) 的 ΔH_f° 为 $-242.7 kJ \cdot mol^{-1}$ 。在 $Hg^{2+}-NO_3^-$ 的水溶液体系中, $\lg K_1$ 约为 0.3, 同时表明存在 $Hg(NO_3)_3^-$ 和 $Hg(NO_3)_4^{2-}$ 。在乙醇溶液中, $Hg(NO_3)_2$ 和 NMe_4NO_3 反应得到固态的 $(NMe_4)_2[Hg(NO_3)_4]$, 这里汞的配位数为 8, 4 个 NO_3^- 均以双齿与其配位。

有多种金属磷酸盐, 如 $[Hg(PO_3)_2]_3$, $Hg_2P_2O_7$, 以及碱式磷酸盐均有报道。将稀 $Hg(NO_3)_2$ 溶液加到过量的 Na_2HPO_4 溶液可以制备正磷酸盐 $Hg_3(PO_4)_2$ 。它在热水中微溶, 而易溶于酸中。

4.12.10 第 IV 族含氧酸盐

没有 $HgCO_3$ 存在的证据, 为制备 $HgCO_3$ 而设计的实验在事实上所得到的都是 HgO 或各种组成不确定的碱式碳酸盐, 如 $Hg_4O_3CO_3$ 。

4.12.11 其它含氧酸盐

因乙酸汞和三氟代乙酸汞可与不饱和烃反应而显得较为重要。将 HgO 溶于 50% 的热乙酸即可制得乙酸汞。乙酸汞只溶于水 and 乙醇, 而三氟代乙酸汞还可溶于苯、丙酮、四氢呋喃等有机溶

剂,因而增加了三氟代乙酸汞的用途。草酸汞微溶于水 [$1.07 \times 10^{-2} \text{g}/100\text{g}(20^\circ\text{C})$], 生成热 $\Delta H_f^\circ(\text{c}) = 677.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

甲醇溶液中的乙酸汞(II)能氧化糖类的仲羟基,这溶液与CO反应生成具有 $\text{Hg}-\text{C}$ 键的 $(\text{CH}_3\text{COO})\text{HgCOOMe}$ 。

4.12.12 有机汞(II)化合物

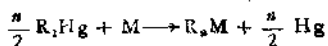
大量的有机汞化合物是众所周知的,其中一些还具有益的生理性质,它们属于 RHgX 和 R_2Hg 型。通常用 HgCl_2 和 RMgX 的相互作用来制取,但含 $\text{Hg}-\text{C}$ 键的化合物还可以通过下面的途径得到。

RHgX 化合物是结晶固体,它的性质与X有关,当X为能与汞形成共价键的官能团,如Cl, Br, I, CN, SCN或OH时,这种化合物易溶于有机溶剂而难溶于水,为共价非极性物质;当X为 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 时,化合物则像盐一样,并推测是完全离子型的,例如 $[\text{RHg}]^+\text{NO}_3^-$ 。醋酸烷基汞的行为像弱电解质。烷基汞与碘化物或硫氰酸盐可形成配阴离子,例如 RHgI_2^- 和 RHgI_3^{2-} 。

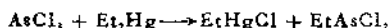
汞的二烷基和二芳基化合物为非极性分子,是易挥发、有毒的无色液体或低熔点固体。与Zn和Cd的烷基化合物不同,它们很少受空气和水的影响,大概是由于 $\text{Hg}-\text{C}$ 键极性低以及汞对氧的亲合力低的缘故。可是,它们具有光化学和热的不稳定性,可以推测是由于键的强度低,约在 $50-200 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内。在暗处,汞化合物可以保存数月之久。它的分解通常是通过 $\text{Hg}-\text{C}$ 键的断裂进行的。

所有 RHgX 和 R_2Hg 化合物都是线型链。但在少数情况下偏离直线型,特别是在溶液中存在溶剂化效应时。二茂汞 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hg}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgX}$ 和茛基汞 $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Hg}$ 化合物是液体。

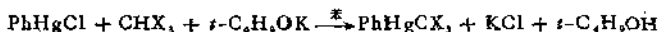
二烷基和二芳基汞化合物的一个很有价值的用途就是通过互換取代反应来制备其它金属有机化合物,例如



此反应在 M 为 Li, Ca, Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Sb, Bi, Se 或 Te 时,基本上可达到完全。但与 In, Tl 和 Cd 的反应则已确证是可逆的。与活泼卤化物反应,可达到部分烷基化,例如



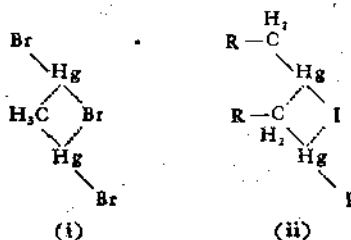
卤代汞化合物在有机物的插入反应中可用作产生二卤卡宾的来源,这类化合物的一个方便的制备方法是



关于有机汞化合物的反应机理已进行了广泛的研究,在此只能作简单叙述。这类型的交换反应



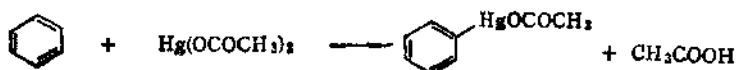
用示踪汞进行广泛研究后表明,当光学活性基团叔丁基存在时,亲电取代反应 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的进行充分保留了原构型,这反应(它同样能被阴离子催化)可认为是通过一个像(i)所示的环状过渡态进行。该反应 $\text{R}_2\text{Hg} + \text{HgX}_2 \rightleftharpoons 2\text{RHgX}$ 的平衡常数在 10^3 — 10^{11} 之间,进行速度慢且依赖于溶剂的性质。核磁共振研究也同样指出,在 RHg 化合物溶液中,存在有 R 基团的较快交换作用,此反应历程也包括有一个环状的中间态或过渡态(ii)。



排放汞到周围环境包含着极大的危险。如从用于生产 NaOH 和 Cl_2 的电解池中散失的金属汞,或是作为拌种或杀菌剂的烷基汞化合物。其危险是由于生物学上的甲基化作用产生 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ 或 CH_3Hg^+ 。

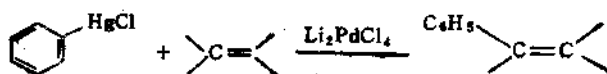
汞化作用和氧汞化作用: 形成 $\text{Hg}-\text{C}$ 键的重要反应是加入汞盐,特别是乙酸汞、三氟乙酸汞或硝酸汞与不饱和化合物之间的加成反应,也是一个适用于多种有机化合物合成的反应。

最简单的反应是芳族化合物的汞化反应，通常用乙酸汞在甲醇中作用来完成，例如

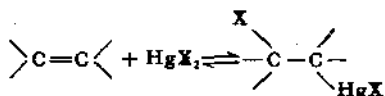


甚至如三羰基环丁二烯铁那样的芳族金属有机化合物也可以汞化。

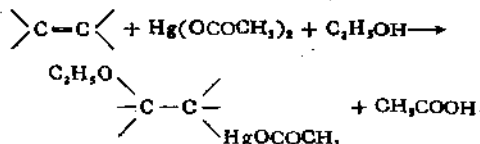
采用此途径制备的芳基化合物，可使链烯和各种其它不饱和化合物达到芳基化。钯的化合物 Li_2PdCl_4 ，常用作转移剂，形成的有机钯化合物是不稳定的中间产物；这反应可以用空气和 Cu^{II} 盐催化，因为反应中形成的金属 Pd 溶于 Cu^{II} ，所产生的 Cu^{I} 又被空气所氧化。一个典型的反应是



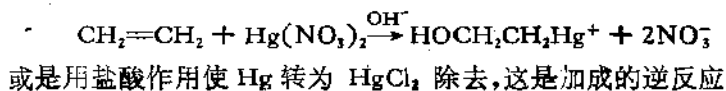
汞盐的这种互换作用并不局限于芳烃，但与链烯通常则出现可逆反应

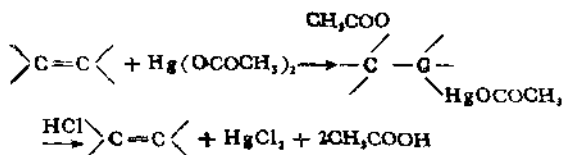


大多数情况下，这一反应要在乙醇或其它含质子的介质中进行。这类反应称为氧汞化作用 (Oxomercuration)，例如



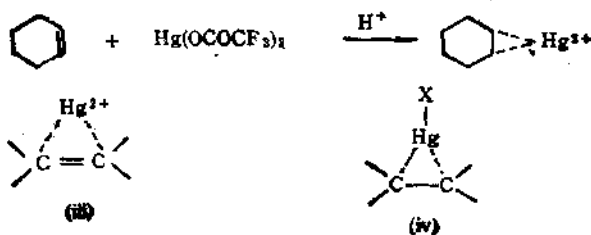
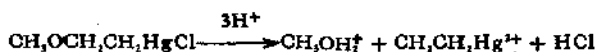
HgX_2 加到链的两侧通常是被间接证实的，一般是用观察水解产物的方法，例如



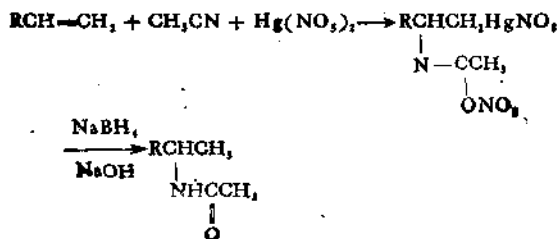


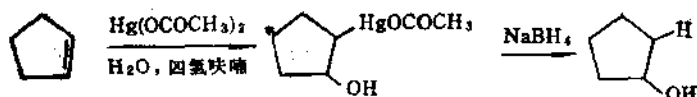
开始加成反应时的可逆性很容易用 $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ 来确证。因为后者可溶于非极性溶剂，当 $\text{X}=\text{OCOCF}_3$ 时，加成反应的平衡常数很容易测定，而且，它依赖于链烯和所用溶剂的性质。

在上述反应中，认为形成了 (iii) 和 (iv) 型的汞镧离子的中间产物。确实，在 -70°C 时，于 $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5\text{-SO}_2$ 中通过下述反应，已制得了长寿命的离子。

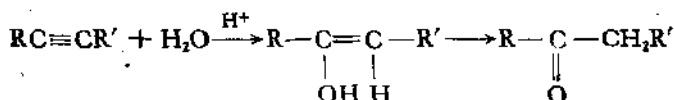


上述加成类型已用于从链烯和其它不饱和化合物开始的简单制备中。乙醇、乙醚和胺与 HgCl_2 的加成反应分别在水、乙醇、乙腈中进行。要在中间产物中除去汞可用硼氢化钠还原。这种加成同样适用于那些属于马科尼可夫范畴的产物。下面举两个例子



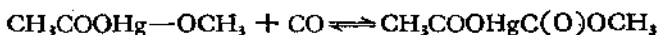
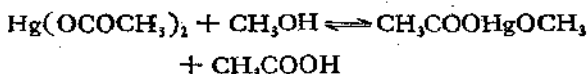


亚硫酸溶液中，汞盐对炔属的水合作的催化作用无疑也是通过与上述类似的途径进行，总反应为

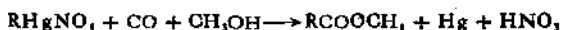


乙炔则变成乙醛。

最后，有趣的是乙酸汞(II)的甲醇溶液在大气压下容易吸收一氧化碳，所得产物可被卤盐转变为 XHgOCOCH_3 型的化合物。虽然该反应机理还未详细确定，但实际上已表明一氧化碳插入到溶剂化汞离子所含的 Hg 和 O 之间



通过加热或用浓盐酸作用，可以使 CO 从化合物中再生。在 25 大气压下，发生如下反应



4.12.13 配合物

这里主要限于讨论有关固态配合物的结构。一些生成热，尤其是 HgX 与 N 给予体的固体配合物的已有报道。

(1) 含氧配体配合物

对于这类配合物了解较多，其构型常见的有畸变四面体和畸变八面体。下面引用实际结构数据来说明。

六配位的配合物中， $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ (氧化偶氮苯甲醚) 中汞与 2Cl, 1O, 3Cl 配位， $d(\text{Hg}-\text{Cl})_{(2)} = 228$, $d(\text{Hg}-\text{O}) = 260$, $d(\text{Hg}-\text{Cl})_{(3)} = 310, 315, 318\text{pm}$ 。在 $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{喹啉 N-氧化物})$

中, $d(\text{Hg}-\text{Cl})_{(2)}=230$, $d(\text{Hg}-\text{O})_{(2)}=256, 261$, $d(\text{Hg}-\text{Cl})_{(2)}=312, 335$ pm. 同样, 在 $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{环己烷}-1, 4\text{-二酮})$ 中, $d(\text{Hg}-\text{Cl})_{(2)}=230$, $d(\text{Hg}-\text{O})_{(2)}=279$, $d(\text{Hg}-\text{Cl})_{(2)}=325$ pm. 它们都是畸变的八面体。

$(\text{HgL}_6)(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L} = \text{吡啶-N-氧化物}, \text{二甲亚砜}, \text{四氢噻吩-S-氧化物}$ 及 噻唞烷-S-氧化物) 可能以离子化形式存在. 与此相似的还有 $\text{Hg}[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{O}^+-\text{O}-\text{PO}^+(\text{NMe}_2)_2]^{2+}$ (O^+ 为给予原子). 而 $[\text{HgCl}_2(\text{OR})_2]_2$ ($\text{OR} = \text{cis-4-}p\text{-氯苯磺酰氧化物}$) 的结构测定证实其构型为轴向含 O 桥的五配位四方锥体 (或是严重畸变的六配位), 从图 20.34 可看出它具有顺式椅状构型。

四配位配合物 $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{Ph}_3\text{AsO}$ 为畸变四面体构型, 四个配位键几乎等长: $d(\text{Hg}-\text{O})_{(2)}=232, 237$, $d(\text{Hg}-\text{Cl})_{(2)}=232, 233$ pm. 而在 $\text{HgCl}_2 \cdot (1, 4\text{-二噻烷})$ 中, 汞与 4 个配位原子几乎在同一平面, $d(\text{Hg}-\text{Cl})_{(2)}=234$, $d(\text{Hg}-\text{O})_{(2)}=266$ pm, 实际上这是一种严重畸变的八面体, 因为在四配位平面上下较远处还有两个氯。

(2) 含硫配体配合物

这类配合物通常存在强键, 已证明四配位是十分普遍的, 在二烷基硫化物中, 可以形成 $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{SR}_2$ 单体, 也可以形成二聚含卤桥的 $[\text{HgX}_2(\text{SR}_2)]_2$ 单元. 少数简单配体按类似方式形成配合物. 在 $\text{HgCl}_2 \cdot 2(1, 4\text{-噻唞烷})$ 单体配合物中汞与 2Cl 和 2S 配位 (注意: 氧没有配位, 着重强调汞具有碱性), 对 $\text{HgCl}_2(1, 3, 5\text{-三噻唞})$ 配合物的结构分析表明在畸变的四面体排列中汞原子连结 2S 和 2Cl. 双硫脲配合物 $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4\text{S})_2 \cdot 2\text{py}$ 中汞与二个近邻的硫和较远的氮呈四配位, 吡啶不与汞相连 (图 20.35). 在 $2\text{HgCl}_2 \cdot (1, 6\text{-二硫杂 cis-3, cis-8-环癸二烯})$ 中发现了一种由四配位汞连接的无限链 (图 20.36)。

另一类链, 是在 $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{吩噻唞唞})$ 中由六配位汞组成的 (图 20.37)。

确认了几种 HgCl_2 与硫脲的配合物, 但仅知 1:3 配合物的结

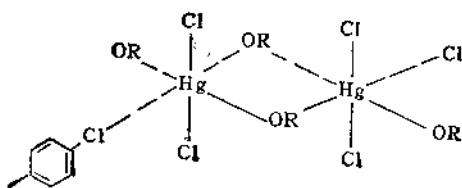


图 20.34

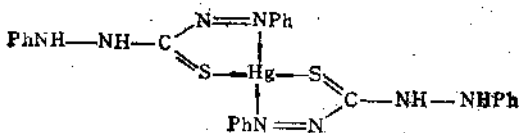


图 20.35

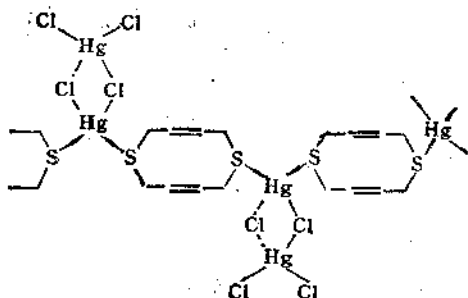


图 20.36

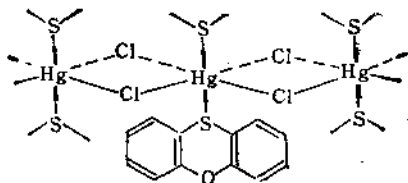


图 20.37

构单元为五配位三角双锥构型 (轴向, $d(\text{Hg}-\text{Cl})_{(2)} = 224, 236$; 赤道面, $d(\text{Hg}-\text{S})_{(3)} = 237, 261, 310\text{pm}$).

此外, 还有二配位的配合物, 如由 $\text{Hg}(\text{OMe})_2$ 和 PhNCS 生

成的 $\text{Hg}[\text{SC}(\text{OMe})-\text{NPh}]_2$, 只有二个相近的 $\text{Hg}-\text{S}$ 配位键。 $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{S}$ 中则含 $(\text{Cl}-\text{Hg}-\text{SEt}_2)^+$, Cl^- 和 HgCl_2 单元, 前者明显是非直线型的。

(3) 含氮配体配合物

最简单的例子是氨合物 $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 在气相中, 由 HgX_2 和氨, 或在水溶液中由 HgX_2 , NH_4X 和氨生成这种氨合物。其氯化物是易熔的白色沉淀 ($\text{m.p. } 300^\circ\text{C}$)。如果考虑到卤离子立方体点阵的建立, 那么汞占据了每个立方体的面心, 在立方体的中心是 NH_3 , 因此 $\text{NH}_3-\text{Hg}-\text{NH}_3$ 线性单元是沿配位轴作任意取向, 每个汞原子与 2 个 N 和 4 个 Cl 呈六配位。同样六配位作用亦可认为存在于配阳离子 $[\text{Hg}(\text{en})_3]^{2+}$ 中。

吡啶- $\text{Hg}(\text{II})$ 配合物并不十分稳定, 但确信 $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{py}$ 的结构为完全的分子单体, 其中汞周围有二个氮 (260 pm), 二个较近的氯 (234 pm) 以及二个属于另一个配位单元的氯 (325 pm)。

类似相应的锌配合物: $\text{HgX}_2(\text{paphy})$ ($\text{paphy} = \text{吡啶}-2\text{-醛} \cdot 2'\text{-吡啶胺}$), 可能含有五配位的汞 (3 个氮及 2 个卤素); 对 $\text{HgCl}_2 \cdot 2(2, 4, 6\text{-三甲基吡啶})$, 同样认为存在五配位汞。

(4) 含磷、砷配体配合物

已知的这类配合物均含有四配位的汞。最简单的是叔膦为配体的四面体型单体配合物 $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{AsR}_3$, 或为桥联配体的二聚物 $[\text{HgX}_2(\text{AsR}_3)]_2$, 后者还有以卤为桥联配体的异构体 (图 20.38)。

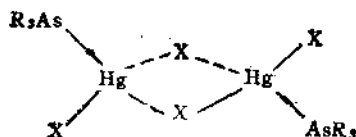
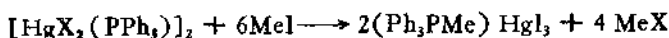
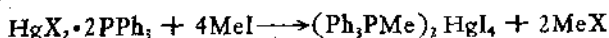


图 20.38

叔膦也可形成类似的配合物。据报道关于配体的季铵化作用是较容易的, 同时还伴随着卤素的交换



螯合配位体 $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2$ (diars, 联肿) 与汞形成四面体构型的单体配合物 $\text{Hg}(\text{diars})\text{X}_2$ 或其电离聚合异构体 $[\text{Hg}(\text{diars})_2]^{2+}[\text{HgX}_4]^{2-}$, 后者的 $\text{X} = \text{I}$ 时尤为适宜。

参 考 文 献

- [1] 凌永乐编著,《化学元素的发现》,上海科学技术出版社, p. 35—38, (1981).
- [2] 十种常用有色金属锡锑汞,《冶金常识》编写组编,冶金工业出版社, (1972).
- [3] J.C. Bailar, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3. Pergamon Press, (1973).
- [4] 赵天从主编,《重金属冶金学》(下册),冶金工业出版社.
- [5] 水沼博司等,分析化学(日), 28, 695, (1979).
- [6] J.H. Janssen, *Anal. Chim. Acta*, 92, 71(1977).
- [7] 《无机化学》编写组,《无机化学》(下册),人民教育出版社 (1978).
- [8] F.A. 科顿, G. 威尔金森著,《高等无机化学》,北京师范大学等译,人民教育出版社 (1980).
- [9] J.W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry* (1957).
- [10] 戴安邦等编著,《无机化学教程》(下册),人民教育出版社, p674—675(1972).
- [11] B.M. Chadwick and A.G. Sharpe, *Adv. Inorg.Chem. Radiochem.*, 8, 83 (1966).
- [12] R.C. Weast(ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66th. ed., CRC Press(1985).

名 词 代 号

acac 乙酰丙酮
aq 水,水合的
BDC 丁二腈
bipy 联吡啶
Am 戊基
Bu 丁基
ⁱBu 异丁基
cp 环戊二烯基
c.p 氨基吡啶
cy 环己基
diars 邻亚苯基双(二甲肼)
dien 二乙基三胺
diglyme 二甘醇二甲醚
diphos 邻苯撑双(二甲基)膦
dmp 2,9-二甲基-1,10-菲罗林
DMSO 二甲亚砜
dpk 双-2-吡啶基-酮
en 乙二胺
Et 乙基
etu 乙撑硫脲
gly 甘氨酸根
HDZ 打萨脲
H₂Dz 丁二肟

H₂Dz 双硫脲
HDC 己二腈
isoam 异戊基
Me 甲基
mea 乙醇胺
Meu 甲脒
nic 烟碱基
ox 草酸根
PDC 戊二腈
Ph 苯基
phen 二氮杂菲
pn 丙二腈
Pr 丙基
ⁱPr 异丙基
py 吡啶
pyk 比重瓶法
pyz 吡嗪
quin 喹啉
TPA 三(2-吡啶基)胺
THF 四氢呋喃
thiopic 2-硫代氨基吡啶
tu 硫脲

内 容 索 引

一画

一氟化卤 385
一氟胺 65
一氟磷酸 85
一氟磷酸 84
一氟胺 345
乙基铜 (I) 482
乙基银 (I) 589
乙炔铜 (I) 483
乙炔银 (I) 590
乙炔汞 (I) 824
乙炔铜 783
乙酰水杨酸铜 (II) 508
乙酸二甲基金 (III) 637
乙酸汞 848
乙酸铜 (I) 481
乙酸铜 (II) 507
乙酸银 (I) 587
乙酸铜 784

二画

二乙基二硫代氨基甲酸铜 (I) 496
二(二乙基氨基)铜 781
二[二(三甲基硅)氨基]铜 781
二(二氨基氨基)铜 781
二(三苯基氨基)铜 781
二卤合铜 (I) 酸盐 488
二茂汞 (II) 849
二氟化氫 100
二氟胍 56
二氟胺 63
二氟磷酸 84
二硫化锌 731
二氯(8-硫代噻吩)合金 (III) 658
二氮合金 (I) 酸钾 618
二氮合金 (I) 酸盐 618

二氮合金 (I) 酸 -2,2'- 联吡啶钾 649
二氮合铜 (I) 酸钾 486
二氮合金 (I) 酸盐 618
二硫化锌 727
二硫化铜 780
二硫氰酸根合金 (I) 酸钾 620
二酮环丁烯二醇铜 750
二羧酸二烷基金 (III) 637
丁酸铜 (II) 507

三画

三水合克肟酸铜 750
三甲基(三苯基)金 (III) 634
三卤合铜 (I) 酸盐 488
三氟乙腈丙酮合铜 (II) 530
三氟乙酸银 (I) 587
三氟化卤 418
三氟甲基 78
三氟代乙酸汞 (II) 848
三氟胺 52
三氟胺氧 71
三氯(三苯基膦)合金 (III) 654
三氯化金 622
三氯化氮 350
三氟合铜酸盐 791
三氟甲基铜 (II) 521
三氟甲基银 (I) 592
三碘化氮 359
山萘酸铜 (II) 508

四画

五亚硝酸根合铜 (II) 酸钾 509
五氟代苯基铜 (I) 483
水合卤离子 139
水合热 16 220
水胆矾 513
水锌矿 681

永银 803
 水银槽 129
 水镁石 720
 六氟合铁(II)酸铜(II) 517
 六氟合铁(III)酸铜(II) 517
 六氟合铁(II)酸银(I) 572
 六氟合铁(III)酸银(I) 572
 六氟钛酸铜(II) 509
 六氟合铜(III)酸钾 536
 六氟磷酸盐 85
 六氟硅酸盐 7
 六氟硅酸锌 740
 六氟溴酸盐 435
 方硫铜矿 756
 方铜石 756
 月桂酸铜(II) 508
 丹砂 803
 孔雀石 506
N,N'-双(亚水杨基)-乙二胺合铜 752
 双(乙酰丙酮)合铜(II) 542
 双(水杨醛亚胺基)合铜(II) 523
 双(3-苯基乙酰丙酮)合铜(II) 542
 双(3-甲基乙酰丙酮)合铜(II) 542
 双(L-组氨酸)锌 752
 双(8-羟基喹啉)合铜 530

五画

甘汞 820
 丙炔铜(I) 484
 丙基银(I) 589
 丙酸铜(II) 508
 石膏 506
 四氢铝酸银 566
 四氢硼酸铜(I) 480
 四氢硼酸铜(II) 505
 四氢硼酸银 566
 四氢铍酸银 567
 四氢胍 58
 四氟合金(III)酸盐 621
 四氟硼酸铜(I) 505
 四氟硼酸铜(II) 505
 四氟硼酸根合金(III)酸四苯钾 626
 四硫氰酸根合金(III)酸钾 626
 四氮合金(III)酸 622

四氮合金(III)酸盐 622
 四溴合金(III)酸 623
 四溴合金(III)酸盐 623
 四碘合金(III)酸盐 623
 四聚三苯膦铜 471
 甲氧基乙酸铜(II) 508
 甲基铜(I) 482
 甲酸铜(I) 480
 甲酸铜(II) 507
 甲酸镉 784
 立德粉 723
 白铅 676
 闪光光解法 138
 闪锌矿 680

六画

亚卤酸,亚卤酸盐 302
 亚氨基银 589
 亚砷酸银(I) 584
 亚砷酸铜(II) 511
 亚硒酸铜(II) 514
 亚硒酸氢铜(II) 514
 亚硒酸银(I) 586
 亚硒酸金(III) 625
 亚铬酸铜(II) 516
 亚铬酸铜(I) 516
 亚硝酸铜(II) 509
 亚硝酸银(I) 575
 亚硫酸氟化物 52
 亚硫酸根合铜(II)酸盐 512
 亚硫酸铜(I) 481
 亚硫酸铜(II) 512
 亚硫酸银(I) 576
 亚砷酸铜(II) 514
 亚氯酸银(I) 580
 过氧化汞(II) 838
 过氧化锌 718
 过氧化镉 777
 过氧氟化合物 50
 过氧钼酸银(I) 585
 过碳酸银(I) 579
 有机汞(I)化合物 827
 有机汞(II)化合物 849
 二烷基汞(II) 849

二芳基汞 (II) 849
 有机金 (I) 化合物 627
 芳基金 (I) 627
 烷基金 (I) 627
 其它 631
 有机金 (III) 化合物 633
 一芳基金 (III) 640
 一烷基金 (III) 640
 二芳基金 (III) 634
 二烷基金 (III) 634
 三芳基金 (III) 633
 三烷基金 (III) 633
 茂基化合物 645
 烯烃化合物 645
 炔基化合物 643
 有机铜 (I) 化合物 482
 芳基化合物 482
 炔基化合物 483
 烯烃化合物 483
 烷基铜 482
 羰基配合物 484
 有机银化合物 589
 芳基银 589
 炔基化合物 590
 烯烃化合物 590
 烷基银 589
 有机铍化合物 744
 有机镉化合物 787
 芳基镉 789
 烯丙基镉 789
 烷基镉 787
 光化学氟化 71
 光卤石 122
 光线矿 512
 次亚磷酸银 (I) 575
 次卤酸, 次卤酸盐 293
 与有机化合物反应 298 300
 分解作用 295
 制备 294
 结构和性质 295
 次卤酸酯 301
 次氯酸盐 48
 次氯酸硝基 50
 次氯酸铜 (II) 515

次氯酸银 (I) 580
 次磷酸锌 737
 自电离作用 167, 191
 全氟碳水化合物 76
 多卤阴离子 431 439
 七原子卤素阴离子 437
 九原子卤素阴离子 437
 三原子卤素阴离子 436
 五原子卤素阴离子 437
 多聚卤素质子酸 426
 异极矿 681

七西

汞 803
 分析 817
 化学性质 811
 发现史 803
 用途 806
 存在与分布 803
 同位素 804
 合金 813
 冶炼 805
 物理性质 807
 毒性 812
 汞化作用 850
 汞齐 813
 汞 (I) 化合物 818
 汞 (I) 配合物 828
 汞 (II) 配合物 853
 汞黝铜矿 804
 拟卤化汞 (II) 834
 拟卤合铜配合物 792
 辰砂 804
 连二亚硫酸锌 735
 连二硫酸铜 (II) 513
 连二硫酸银 (I) 578
 连三硫酸银 (I) 578
 连四硫酸银 (I) 578
 连硫酸锌 735
 吡啶核苷酸酶 697
 2-吡啶基金 (I) 633
 卤化氢 176
 水溶液 193
 化学行为 194

发现史 5
同位素 6
同位素交换反应 7
制备 8
物理性质 13
氟化石墨 78
氟化亚银 567
氟化亚硝酸盐 69
氟化铀 385, 417
氟化汞 (I) 819
氟化汞 (II) 829
氟化物玻璃 92
氟化金 (III) 621
氟化氢 30
 无水氟化氢 32
 化学性质 30
 水体系 31
 自电离作用 39
 物理性质 33
 固态结构 35
 制备 30
 恒沸混合物 31
 溶剂体系 30
 酸度 36
氟化铜 (I) 474
氟化铜 (II) 497
氟化镉 (I) 568
氟化镉 (II) 601
氟化铋 706
氟化硝酸盐 70
氟化镉 773
氟石 5
氟里昂 76
氟桥 108
氟铍酸盐 92
氟硼酸盐 45
氟氧化合物 48
氟氮化合物 53
氟硼酸盐 74
氟磷酸盐 85
氟磷酸氟 50
重铬酸铜 (II) 516
重铬酸银 (I) 583
重钼酸银 (I) 583

钨酸铜 (II) 516
钨酸银 (I) 583
钠汞齐 806

十画

热原子反应 156、
热卤原子 156
砷化汞 (II) 845
砷化银 (I) 584
砷化铋 730
砷酸铜 (II) 511
砷酸银 (I) 584
砷酸铋 738
砷酸镉 785
碲 445
 化合物 448
 生物化学性质 447
 同位素 445
 有机化合物 451
 多卤化物 450
 单质 447
脆银矿 549
氧化汞 (I) 823
氧化汞 (II) 837
氧化金 (I) 617
氧化金 (III) 623
氧化铜 (I) 477
氧化铜 (II) 502
氧化银 (I) 572
氧化银 (II) 602
氧化铋 716
氧化镉 776
氧化汞作用 851
氧磷酸铜 (II) 511
氨基汞 (II) 843
氨基铜 (I) 479
氨基银 (I) 589
氨基铋 729
氨基镉 781
倭铅 676
铍铜合金 471
铅黄铜 470
钼酸铜 (II) 516
钼酸银 (I) 583

铁闪锌矿 680

特氟隆 78

酒石酸铜(II) 508

海绵铜 760

海藻灰 123

高压氟化法 106

高卤酸铜(II) 514

高卤酸镉 786

高氯酸,高氯酸盐 319

高氯酸二甲基金 638

高氯酸双咪唑合银(I) 599

硒酸铜(II) 514

硒酸银(I) 586

硒酸锌 735

硅的氟化合物 79

硅青铜 470

硅锰锌矿 681

硅酸铜(II) 517

硅酸锌 740

硅酸锌矿 680

硅酸镉 785

铜 457

偏钨酸铜 (II) 516
偏磷酸银 (I) 583
羟基乙酸铜 (II) 508
烷基铜 (I) 482

十二画

硬脂酸铜 (II) 508
硫化亚汞 824
硫化汞 (II) 840
硫化金 (I) 619
硫化金 (III) 625
硫化铜 (I) 478
硫化铜 (II) 504
硫化银 (I) 575
硫化锌 723
硫化镉 779
硫代金 (I) 酸盐 619
硫砷化银 584
硫代硫酸铜 (II) 512
硫代硫酸银 (I) 578
硫代硫酸锌 735
硫汞铋矿 804
硫的氟化物 81
硫砷银矿 549
硫氧铋矿 681
硫银铋矿 549
硫铜银矿 549
硫铋铜银矿 549
硫氰酸二乙基金 (I) 620
硫氰酸汞 (I) 823
硫氰酸金 (I) 620
硫氰酸铜 (II) 500
硫氰酸银 (I) 571
硫氰酸铋 715
硫氰酸镉 775
硫酸四氨合铜 (II) 518
硫酸亚汞 825
硫酸汞 (II) 847
硫酸铜 (I) 482
硫酸铜 (II) 512
硫酸银 (I) 577
硫酸铋 733
硫酸镉 785
硫铋铜银矿 549

硫镉矿 756
硝酸二甲基金 638
硝酸亚汞 826
硝酸汞 (II) 848
硝酸氟 50
硝酸银 (I) 574
硝酸铜 (I) 481
硝酸铜 (II) 509
硝酸铋 736
硝酸镉 785
黑辰砂 804
黑铜矿 459
氟化二乙基金 (III) 636
氟化二丙基金 (III) 636
氟化汞 (I) 823
氟化金 (I) 618
氟化银 (I) 570
氟化铜 (I) 477
氟化铜 (II) 500
氟化铋 714
氟化镉 775
氟酸银 (I) 571
氟酸铜 (II) 500
氮 121
氮(三乙基磷)合金 (I) 633
氯化二茂金 (I) 648
氯化汞 (I) 820
氯化汞 (II) 830
氯化金 (I) 617
氯化铜 (I) 474
氯化铜 (II) 497
氯化银 (I) 568
氯化铋 707
氯化镉 773
氯分子 157
氧化还原性质 168
电荷转移作用 172
气态分子性质 157
凝聚相性质 166
氮的氧化物 259
氮原子 136
化学性质 152
获得 136
核性质 142

氮氧化硫 451
氮离子 206
 分析 241
 在溶液中的行为 212
 给予体性质 209
 热力学性质 206

氮酸亚汞 825
氮酸汞(II) 846
氮酸铜(II) 515
氮酸银(I) 580
氮酸镉 786
氮碱工业 128
氮化汞(II) 842
氮化金(I) 620
氮化银 588
氮化锌 729
氮化镉 781
氮-氮化合物 345
氮-溴化合物 353
氮-碘化合物 356
焦硫酸氮化物 52
焦磷酸铜(II) 511
焦磷酸银(I) 582
铈 676

 分析 703
 化学性质 693
 用途 688
 发现史 676
 在生物体中的作用 695
 合金 689, 698
 存在与分布 679
 同位素 682
 冶炼 683
 物理性质 690

铈(I)化合物 704
铈(II)化合物 705
铈分族 671
铈矾矿 681
铈的碱式盐 722
铈白 723
铈配合物 749
铈铁尖晶石 681
铈硫酸钾 714
铈化汞(II) 843

铈化铈 731
铈化镉 782
痛痛病 765
辉银矿 549
辉铈银矿 549

十三画

铈的氮化合物 73
铈酸铈 739
铈酸镉 784
碘化汞(I) 822
碘化汞(II) 833
碘化金(III) 623
碘化高氟烷基铈 748
碘化银(I) 569
碘化铜(I) 476
碘化铈 713
碘化镉 773
碘分子 157
 氧化还原性质 168
 电荷转移作用 172
 气态分子性质 157
 凝聚相性质 166

铈阳离子 370
铈苯 452
铈的氧化物 274
铈原子 136
 化学性质 152
 获得 136
 核性质 149
铈离子 206
 分析 241
 在溶液中的行为 212
 给予体性质 209
 热力学性质 206

铈银矿 549
铈量法 171
铈酸亚汞 825
铈酸汞(II) 846
铈酸银(I) 580
铈酸铜(II) 515
铈酸铈 732
铈酸镉 786
铈汞 835

雷金 626
 溴(三乙基膦)合金 (I) 653
 溴化乙基金 641
 溴化汞 (I) 821
 溴化汞 (II) 832
 溴化金 (I) 617
 溴化金 (III) 623
 溴化银 (I) 569
 溴化铜 (I) 475
 溴化铜 (II) 498
 溴化铋 712
 溴化镉 773
 溴分子 157
 氧化还原性质 166
 电荷转移作用 172
 气态分子性质 157
 凝聚相性质 166
 溴角铁矿 549
 溴的氧化物 272
 溴原子 136
 化学性质 152
 获得 136
 核性质 142, 149
 溴离子 206
 分析 241
 在溶液中的行为 212
 给予体性质 209
 热力学性质 206
 溴银矿 549
 溴酸亚汞 825
 溴酸汞 (II) 846
 溴酸银 (I) 580
 溴酸铜 (II) 515
 溴酸铋 732
 溴酸镉 786
 叠氮化汞 (II) 843
 叠氮化银 (I) 588
 叠氮化铜 (I) 479
 叠氮化铜 (II) 505
 叠氮化镉 776
 叠氮氟化物 62
 新亚铜灵 539
 镉黄铜 470
 胺肽酶 697

羧酸铜 (I) 480
 羧酸铜 (II) 507

十四画

酸性函数 37
 碱土金属氮磷酸盐 86
 碱式氯化铜 (II) 498
 碱式铝酸铜 (II) 516
 碱式硒酸铜 (II) 514
 碱式氯酸铜 (II) 515
 碱式硼酸铋 740
 碱式碳酸铜 (II) 506
 碱式碳酸铋 738
 碱式磷酸铜 (II) 511
 碳化亚汞 824
 碳化铋 731
 碳化镉 783
 碳的氟化合物 75
 碳酰氟 78
 碳酸亚汞 826
 碳酸氢银 (I) 579
 碳酸氢铜 (II) 506
 碳酸肝酶 696
 碳酸银 (I) 579
 碳酸铜 (II) 506
 碳酸铋 738
 碳酸铋矿 681
 碳酸镉 784
 碲化汞 (II) 842
 碲化金 (I) 619
 碲化银 (I) 586
 碲化铜 (II) 514
 碲化铋 728
 碲化镉 780
 碲金矿 625
 碲银矿 549
 碲酸银 (I) 587
 碲酸铜 (II) 514
 碲酸铋 735
 翠碲铜矿 512
 铊石 676
 缩二脲合铜 (II) 522

十五画

锡 756

分析 769

化学性质 764

生产 758

发现史 756

用途 761

合金 766

存在与分布 756

同位素 757

物理性质 762

毒性 765

锡(I)化合物 771

锡(II)化合物 772

锡的配合物 790

配位数 791

锡的碱式盐 778

锡石矿 756

锡试剂 2B 770

锡酸盐 777

锡银 470

镍-镉电池 762

十六画

橄榄铜矿 512

磷酰氯 52

磷化铜(I) 479

十七画

磷化汞(II) 843

磷化锌 730

磷化银 581

磷青铜 470

磷的氟化物 80

磷锌矿 681

磷酸二氢银 582

磷酸汞(II) 848

磷酸氢二银(I) 582

磷酸铜(II) 510

磷酸银(I) 582

磷酸铈 738

磷酸镉 785

分子式索引

- Ag 547
 AgAlH, 566
 AgAu 660
 AgAuF, 622
 AgAuS 619
 (AgAu)Te, 612
 (AgAu)₂Te 612
 AgBF₄ 568
 AgBH₄ 566
 AgBr 569
 AgC(CN)₃ 592
 AgCN 570
 AgCO₂CF₃ 587
 AgCd 767
 AgCl 568
 AgClO 580
 AgClO₂ 580
 AgClO₃ 580
 AgClO₄ 580
 AgCo₂H₂(AsO₄)₂ 585
 AgEt 589
 AgF 568
 AgF · 2H₂O 568
 AgF · 4H₂O 568
 AgF₃ 601
 AgGaH₄ 566
 AgHCO₃ 579
 AgHfF₆ 601
 AgHg 814
 AgI 569
 AgIO₃ 580
 AgIO₄ 581
 AgMe 589
 AgMoO₄ 585
 AgNH₃ 589
 [Ag(NH₃)₂][Ag(CN)₃] 591
 [Ag(NH₃)₂]₂CO₃ 573, 579
 [Ag(NH₃)₂]₂SeO₄ 586
 AgNO₂ 575
 AgNO₃ 574
 AgO 602
 AgOH 573
 AgP 581
 AgPO₃ 583
 AgP₂ 581
 AgP₃ 581
 AgPbF₄ 601
 [Ag(py)₄]₂S₂O₈ 603
 AgSCN 571
 AgSbS₂ 549
 AgSnF₆ 601
 AgTe 586
 AgZnAs 731
 AgZnF₃ 710
 AgZn₂H₂(AsO₄)₂ 583
 AgZrF₆ 601
 Ag₂C₂ 590
 Ag₂CO₃ 579
 Ag₂C₂O₄ 588
 Ag₂CrO₄ 583
 Ag₂Cr₂O₇ 584
 Ag₂F 567
 Ag₂HPO₄ 582
 Ag₂HgI₄ 834
 Ag₂MoO₄ 585
 Ag₂Mo₂O₇ 585
 Ag₂(NH₃)₂CrO₄ 583
 Ag₂N₂O₂ 575
 Ag₂O 572
 Ag₂O₃ 604
 Ag₂P₂ 581
 Ag₂S 576
 Ag₂SO₃ 572
 Ag₂SO₄ 577

$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 578
 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 578
 $\text{Ag}_2\text{S}_4\text{O}_4$ 578
 Ag_2Se 586
 Ag_2SeO_3 586
 Ag_2SeO_4 586
 Ag_2Te 586
 Ag_2TeO_3 587
 Ag_2WO_4 585
 Ag_3As 584
 Ag_3AsO_4 584
 Ag_3AuS_2 619
 $\text{Ag}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ 619
 Ag_3AuS_3 619
 Ag_3AuSe_2 619
 $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 572
 Ag_3N 588
 Ag_3P 581
 Ag_3PO_4 582
 Ag_4As 584
 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 583
 $\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{O}_4)_2\text{F}$ 602
 $\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{O}_4)_2\text{HSO}_4$ 602
 $\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{O}_4)_2\text{NO}_3$ 602
 Ag_2GeS_4 549
 $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ 549
 Al_2HgS_4 841
 Al_2HgSe_4 842
 AsCl_3 192
 AsF_3 37
 AsF_5 37
 At 445
 AtBr 449
 AtCH_2COOH 453
 AtCl 451
 AtI 449
 AtOCl 451
 Au 611
 AuAgTe 549
 AuBr 617
 AuBr_3 623
 AuCN 618
 $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 624
 AuCd 767

AuCe 668
 AuCl 617
 AuClCO 617
 AuCl_3 622
 $[\text{Au}(\text{dien})\text{Br}]\text{Br}_2$ 651
 $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 651
 $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}][\text{AuCl}_4]_2$ 651
 $[\text{Au}(\text{etu})_2]\text{X}(\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}, \text{NO}_3)$ 657
 AuF_3 621
 $\text{AuF}_3 \cdot \text{BrF}_3$ 621
 $\text{AuF}_3 \cdot \text{SeF}_6$ 621
 AuH 617
 $\text{AuH}_3 \cdot 3\text{AlH}_3[\text{Au}(\text{AlH}_4)_3]$ 621
 $\text{AuH}_3 \cdot 3\text{BH}_3[\text{Au}(\text{BH}_4)_3]$ 621
 AuHg 814
 AuI 617
 AuI_3 623
 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ 649
 $\text{Au}(\text{NH}_3)_3\text{N}$ 620
 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$ 649
 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]\text{I}$ 649
 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 623
 $\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 626
 $\text{AuO}(\text{OH})$ 623
 $\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Br}$ 620
 $\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\text{N}_3$ 620
 $\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\text{N}_3 \cdot \text{CS}_2$ 620
 $\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\text{N}_3 \cdot \text{CF}_3\text{CN}$ 620
 $[\text{Au}(\text{phen})\text{Br}_2][\text{AuBr}_4]$ 650
 $[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}_2][\text{AuCl}_4]$ 650
 $\text{Au}(\text{phen})\text{Br}_3$ 650
 $\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}_3$ 649
 $\{\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_4[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\}$ 664
 AuSCN 620
 AuSe 623
 AuSn 668
 AuTe_2 625
 $[\text{Au}(\text{tu})_2]\text{X}(\text{X} = \text{BF}_4, \text{Br}, \text{CF}_3\text{COO}, \text{Cl}, \text{ClO}_4, \text{I}, \text{NO}_3)$ 657
 Au_2 660
 Au_2O 617
 Au_2O_3 623
 Au_2P_3 627
 Au_2S 619

Au_2S_3 625
 Au_2Se 619
 $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ 625
 $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$ 625
 Au_2Se_3 625
 Au_2Te 619
 BF_3 73
 $(\text{BOF})_3$ 74
 BaCdO_2 777
 $\text{Ba}[\text{CuS}_2\text{O}_6]_2$ 481
 $\text{BaZnFe}_2\text{O}_{11}$ 743
 BaZnO_2 742
 $\text{Ba}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ 777
 $\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$ 722
 Ba_2ZnS_3 727
 BrCl 384
 BrCl_3 384
 BrF 384
 $[\text{BrF}_2][\text{AsF}_6]$ 378
 BrF_3 384
 $[\text{BrF}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ 381
 BrF_5 384
 $[\text{BrF}_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ 382
 BrNF_2 67
 BrN_3 421
 BrO_2 272
 BrO_2F 282
 BrO_3F 288
 BrSO_3F 377
 $\text{Br}(\text{SO}_3\text{F})_2$ 375
 Br_2Cl_2 387
 Br_2O 272
 Br_3AsF_6 379
 Br_3Cl 387
 CF_2HgCl 78
 CF_3OCl 301
 CF_3OF 78
 $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ 78
 CF_4 18
 CH_3At 452
 CH_3Cu 482
 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ 850
 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}$ 499
 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}$ 500

$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NCu}$ 479
 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CuBr}$ 500
 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CuCl}$ 500
 C_2F_4 78
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{CuCl}$ 483
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{NF}_2$ 65
 $[\text{C}_2\text{H}_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}$ 500
 $\text{C}_2\text{F}_2\text{ZnI}$ 748
 C_2F_4 78
 C_2F_6 78
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{CuX}(\text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$ 483
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cu}(\text{CO})$ 484
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{HgX}$ 849
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ 849
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{At}$ 452
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{AtO}_2$ 452
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ 849
 CaAg_2H 567
 CaCd 767
 $\text{CaCd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 772
 CaHg 814
 CaZnEt_2 746
 CaZnF_2 710
 $(\text{Ca}_2\text{Ce}_2\text{Y}_2)\text{F}_8$ 5
 Cd 756
 CdAl_2S_4 780
 CdAl_2Se_4 781
 CdAs_2 782
 CdAs_2O_6 785
 $\text{Cd}(\text{BO}_2)_2$ 784
 $\text{Cd}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 784
 $\text{CdB}_2\text{H}_{12} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ 801
 CdBr 772
 CdBrI 774
 CdBr_2 773
 CdCO_2 784
 CdC_2 783
 $\text{CdC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CdI}_2$ 783
 $[\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{PPh}_3]_2$ 799
 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(n = 0, 1, 2, 3)$ 784
 $\text{Cd}(\text{CN})_2$ 775
 $\text{Cd}(\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(n = 0, 1, 2, 3)$ 784
 CdCl 772

CdCl_2 , 773
 $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 2, 5, 4$) 773
 $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 786
 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 786
 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 786
 CdCr_2S_4 780
 CdCr_2Se_4 781
 CdD 772
 $[\text{Cd}(\text{en})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}$) 796
 $[\text{Cd}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$ 796
 $[\text{Cd}(\text{en})_2]\text{SO}_4$ 796
 $[\text{Cd}(\text{en})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 796
 CdEt_2 788
 CdF 772
 CdF_2 773
 $\text{CdFe}(\text{CO})_4$ 789
 CdFe_2O_4 787
 $[\text{CdFe}(\text{CO})_4]_x$ ($x = 1, 3, 4$) 790
 CdGa_2Te_4 781
 CdGeAs_2 783
 CdH 772
 CdH_2 772
 $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 784
 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 785
 CdHg 768
 CdI 772
 CdI_2 773
 $\text{CdI}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 783
 $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ 786
 CdIn_2S_4 780
 CdIn_2Se_4 781
 CdIn_2Te_4 781
 CdMe_2 788
 $\text{Cd}(\text{mea})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 797
 CdMoO_4 786
 $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2$ 781
 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 798
 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 795
 $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ 776
 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{SO}_3\text{F}$) 796
 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2, 4$) 785
 CdNb_2O_7 787
 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 787

$\text{CdO}_{x,y}$ 772
 CdO 776
 CdO_2 777
 $\text{Cd}(\text{OAr})_2(\text{THF})_2$ 795
 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 778
 $\text{Cd}(\text{OH})_{1.5}\text{Br}_{0.5}$ 779
 $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ 779
 $\text{Cd}(\text{OH})_{1.25}\text{Cl}_{0.75}$ 779
 $\text{Cd}(\text{OH})_{1.25}\text{Cl}_{0.25}$ 779
 $\text{Cd}(\text{OH})_{1.5}\text{I}_{0.5}$ 779
 CdP_2 782
 CdP 782
 $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 785
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cd}$ 788
 CdPr_2 788
 CdS 779
 $\text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 8/3, 4, 7$) 785
 CdS_2 780
 $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ 775
 $\text{Cd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2(\text{HCOO})_4$ 798
 $\text{Cd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 798
 $\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ 798
 $\text{Cd}[\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2]_2\text{Cl}_2$ 798
 CdSb 782
 CdSb_2O_7 786
 CdSe 780
 CdSiO_3 785
 CdSnAs_2 783
 CdTa_2O_7 787
 CdTe 781
 CdWO_4 786
 CdZnSe 783
 $\text{Cd}(\text{18C6})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 794
 Cd_2^{3+} 771
 $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$ 771
 $[\text{Cd}(\text{B}_{10}\text{H}_{12}) \cdot (\text{OEt})_2]_2$ 801
 $\text{Cd}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 787
 $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 785
 $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 787
 $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 787
 Cd_3As_2 782
 $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$ 785
 Cd_3Cu 767
 Cd_3N_4 781

Cd ₃ P ₂	782	CsCdBr	791
Cd ₃ (PO ₄) ₂	785	CsCdCl	791
Cd ₃ Sb ₂	782	CsCuBr	499
CeHg	814	CsCuCl	499,540
ClF	383	CeHg	814
ClF ₃	383	CsHgCl	831
ClF ₃ O	383	CsIBr ₂	424
ClF ₃	384	CsICl ₂	428
ClF ₄ ⁺	383	CsICl ₂	425
ClNF ₂	65	CsIF ₃	425
ClNO ₂	376	CsSbF ₆	415
ClN ₂	68	CsZnF ₃	710
ClOF	281	Cs ₂ AgI ₃	597
ClO ₂	264,279	Cs ₂ CuBr ₂	500
ClOClO ₂	268	Cs ₂ CuCl ₂	500,544
ClO ₂ F	282	2CsF · XeF ₄	103
ClO ₂ F ₂	281,289	Cs ₂ I ₄	431
ClO ₂ F ₂	283,286,289	Cs ₂ ZnBr ₂	713
ClO ₂ OF	50	Cs ₂ ZnCl ₂	712
Cl ₂ F	378	Cs ₂ CoCl ₂	219
Cl ₂ P ₂	373	Cu	457
Cl ₂ O	259	Cu(acac) ₂	529
Cl ₂ O ₂	259,264	Cu(acac)ClO ₄	529
Cl ₂ O ₃	259,269	CuAgS	549
Cl ₂ O ₄	259,270	CuAsF ₆	480
Cl ₂	154	CuAs ₂ O ₇	511
Cl ₂ F	373	CuAu	660
COF ₂	63,78	CuBH ₃	480
CoHg	814	Cu(bipy) ₂ (ClO ₄) ₂	515
CoHg(SCN) ₂	836	CuBr	475
CoHg ₂ (SCN) ₂ · C ₆ H ₆	836	CuBr · NH ₃	476
[Co(NH ₃) ₆](NCSAg)](ClO ₄) ₂	572	CuBr · 3NH ₃	476
[Co(NH ₃) ₆][I ₃]	425	CuBr ₂	498,540
CrHg	814	Cu(BrO ₃) ₂	515
Cr ₂ HgS ₄	841	Cu[Cr(CN) ₃] ₂	542
CsAgF	601	Cu(C ₆ H ₅ O ₂ N) ₂ (ClO ₄) ₂	531
CsAg(SO ₃ F) ₂	604	Cu(CH ₃ CN) ₂ BF ₄	480
CsAl ₂	450	Cu(CH ₃ CN) ₂ ClO ₄	482
CsAuF ₂ Cl ₂	621	Cu(CH ₃ CN) ₂ NO ₃	481
CsAuF ₄	621	Cu(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O	507
Cs[AuF ₆]	616	Cu(CH ₃ COO) ₂ · CH ₃ COOH	507
Cs[Au(NO ₃) ₄]	626	Cu ₂ (CH ₃ COO) ₄ · 2H ₂ O	507
CsAuO	618	Cu(CH ₃ NO ₂)(NO ₃) ₂	514
Cs ₂ Br	436	Cu(CH ₃ NO ₂)(NO ₃) ₂	543

$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2\text{Cl}_2$ 520
 $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3)_2\text{Cl}_2$ 541
 $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 541
 $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3)_2(\text{NCO})_2$ 501
 CuCN 477
 $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ 518
 CuCl 474, 540
 $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_3$ 475
 $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$ 475
 CuCl_2 497, 501
 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 501, 540
 CuCl_2MeCN 520
 $\text{CuCl}_2(\text{MeCN})_2$ 520
 CuCl_2NO 521
 $\text{CuCl}_2(\text{MeCN})_2$ 520
 $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2$ 515
 $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$ 515
 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 515
 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 515
 CuCrO_4 516
 $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 516
 CuCr_2O_7 516, 544
 $\text{CuCrO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ 516
 $\text{Cu}(\text{DMSO})_2\text{Br}_2$ 527
 $\text{Cu}(\text{DMSO})_2\text{CuX}_2 (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$ 527
 $\text{Cu}(\text{DMSO})_2\text{X}_2 (\text{X} = \text{Cl}, \text{ClO}_4, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{O}_3\text{SO}_2)$ 527
 $\text{Cu}(\text{en})\text{SO}_4$ 513
 $\text{Cu}(\text{en})\text{SO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 518
 $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{BF}_4)_2$ 505
 $\text{Cu}(\text{en})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 506
 $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ 502
 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]_2$ 500
 $\text{Cu}(\text{en})_2\text{NH}_3(\text{BF}_4)_2$ 505
 $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 521
 $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{ClO}_4)_2$ 521
 $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ 521, 836
 $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2$ 521, 541
 $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH})_2$ 522
 $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{SCN})_2$ 521
 $\text{Cu}(\text{en})_2\text{SO}_4$ 513
 $\text{Cu}(\text{en})_2\text{SO}_4$ 513, 521
 CuF 474
 CuF_2 497

$\text{CuF}_2 \cdot 5\text{HP} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 497
 $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 501, 540
 $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}]$ 517
 $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}]_2$ 517
 CuFeS_2 459
 CuFe_2O_4 544
 CuH 473
 CuHAzO_3 511
 $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$ 506
 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 0, 2, 4)$ 507, 541
 $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 510
 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BF}_4)_2$ 505
 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SiF}_6 \cdot \text{Y} (\text{Y} = \text{CsF}, \text{KF}, \text{NH}_4\text{F}, \text{RbF})$ 509
 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SnF}_6 \cdot \text{Y} (\text{Y} = \text{CsF}, \text{KF}, \text{NH}_4\text{F}, \text{RbF})$ 509
 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{TiF}_6 \cdot \text{Y} (\text{Y} = \text{CsF}, \text{KF}, \text{NH}_4\text{F}, \text{RbF})$ 509
 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{WO}_4\text{F}_2 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ 509
 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BF}_4)_2$ 505
 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ClO}_4)_2$ 542
 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 542
 CuH_4TeO_6 514
 $\text{CuHfF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 509
 $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$ 836
 CuI 476
 CuIAsEt_4 489
 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 515
 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 515
 CuMoO_4 516
 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 505, 541
 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 518, 541
 $\text{Cu}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 518
 CuNH_3 479
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{I}]$ 476
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ag}(\text{SCN})_2$ 518
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ 541
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ 506
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{ClO}_4$ 490
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{IO}_4$ 490
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ 490
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 509
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ 545

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 541
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$ 505
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 498
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{I}_2$ 497
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CuX})_2 (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 496
 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$ 500, 519
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 519
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 518, 543
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{BF}_4)_2$ 505, 518
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 519
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2 (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4, \text{BF}_4)$ 518
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$ 505
 $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 510
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 470, 510
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 518
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)$ 510
 CuNbF_6 480
 $\text{CuNbOF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 509
 CuO 459, 503, 542
 $\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 511
 $\text{CuO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 3.5, 7)$ 511
 $\text{CuO} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 516
 $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ 498
 $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ 498
 $\text{Cu}(\text{OH})\text{X} (\text{X} = \text{F}, \text{Cl})$ 498
 $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ 516
 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 503, 541
 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$ 503
 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuSO}_4$ 512
 $\text{CuO} \cdot \text{OH}$ 504
 $\text{Cu}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{BrO}_3$ 482
 $\text{Cu}[\text{P}(\text{cy})_3]\text{X} (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 487
 $\text{Cu}[\text{P}(\text{cy})_3]_2\text{X} (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$ 487
 CuPF_6 480
 $\text{Cu}[\text{Ph}_3\text{PO}]_2\text{Cl}_2$ 527
 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{CN})_2]$ 500
 $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{CN}]\text{Y} \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4)$ 506
 CuPPh_2 479
 $[\text{Cu}(\text{PPh}_2)_2]\text{B}_3\text{H}_8$ 480
 $\text{Cu}[\text{PPh}_2]_2\text{NO}_3$ 481
 $\text{Cu}(\text{PPh}_2)_4\text{NO}_3$ 481
 $\text{CuPt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$ 519

$\text{Cu}(\text{py})_4\text{ClO}_4$ 468
 $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ 519
 $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{NO}_3)_2$ 510
 $\text{Cu}(\text{py})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 513
 $\text{Cu}(\text{py})_4(\text{BF}_4)_2$ 505
 $[\text{Cu}(\text{py})_4]\text{ClO}_4$ 491
 $\text{Cu}(\text{py})_4(\text{NO}_3)_2$ 510
 $\text{Cu}(\text{py})_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{py}$ 519
 $\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2$ 517
 CuS 459, 504
 $\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ 478
 $\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ 478
 $\text{Cu}(\text{S} = \text{C}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}$ 468
 $\text{Cu}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2\text{NO}_3$ 481
 $\text{Cu}(\text{SCN})$ 501
 $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ 501
 CuSO_3F 480
 CuSO_4 542
 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 512, 541
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{HCl}$ 513
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ 513
 $\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 513
 CuS_2 478
 $\text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 543
 CuSeO_4 514
 $\text{CuSiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 509
 CuSiO_3 517
 $\text{CuSnF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 509
 CuTaF_6 480
 CuTe 514
 $\text{CuTeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 1, 2)$ 543
 CuTeO_3 514
 $\text{CuTiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 509
 $\text{Cu}(\text{tu})_2\text{Cl}_2$ 527
 $\text{Cu}(\text{tu})_2\text{NO}_3$ 481
 $\text{Cu}(\text{VO})_2$ 517
 $\text{CuWO}_3\text{F}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 509
 CuWO_3 516
 $\text{CuX}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 490
 $\text{CuX}(\text{tu})_n (n = 1-4)$ 495
 $(\text{CuClCO})_2$ 484
 $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ 477
 $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 512

$[\text{CuBrN}(\text{CH}_3)_3]_4$ 495
 $[\text{CuClNH}(\text{Et})_2]_4$ 495
 $[\text{CuIAsEt}_3]_4$ 489, 495
 $[\text{CuXNH}_2\text{Et}]_4 (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 495
 $[\text{CuXN}(\text{Et})_3]_4 (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 495
 $\text{Cu}_2\text{B}_4\text{H}_{10}$ 480
 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 506
 Cu_2HgI_4 834
 $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 511
 $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ 512
 Cu_2C_4 475
 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 516
 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 537
 Cu_2I_2 538
 Cu_2O 477, 459
 Cu_2OCl_2 475
 $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$ 481
 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{X} (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 498
 Cu_2OSO_4 545
 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 2, 5)$ 511
 $\text{Cu}_2(\text{ReO}_4)_2$ 517
 Cu_2S 459, 478
 Cu_2SO_3 478
 $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 481
 $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2$ 500
 $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Cu}^{\text{I}}\text{SO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 481
 Cu_2SO_4 482
 $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 481
 Cu_2SeO_3 514
 Cu_2As 479
 $\text{Cu}_2(\text{AsO}_3) \cdot 2\text{CuO}$ 511
 $\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})_2$ 512
 Cu_2AsS_4 459
 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 459, 506
 Cu_2P 479
 $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 511
 $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$ 459
 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$ 459
 $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{S}_2)_2\text{S}_2$ 504
 $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4$ 459
 $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$ 512
 Cu_2FeS_4 459
 Cu_2Se_3 475
 Cu_2S_3 475

$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{18}$ 459
 $2\text{CuCl} \cdot \text{NH}_3$ 475
 $2\text{CuCl} \cdot 3\text{NH}_3$ 475
 $2\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 511
 $3\text{CuMoO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 516
 $5\text{CuO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$ 511
 $5\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 511
 $5\text{CuO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{NaCl}$ 511
 EtHgCl 850
 EtZnNPh_2 746
 $\text{EtZnX} (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 747
 Et_2Hg 850
 $(\text{EtNH}_2)_2\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 736
 FSO_2F 53
 $\text{FSO}_2 \cdot \text{OF}$ 49
 $\text{FSO}_2 \cdot \text{OOF}$ 49
 $[\text{Fe}(2, 2'\text{-bipy})_2][\text{CdI}_4]$ 769
 Ga_2HgS_4 841
 Ga_2HgSe_4 842
 $\text{H}[\text{AuBr}_4]$ 623
 $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 624
 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ 622
 HBrO 126, 170
 HBrO_4 318
 HClO_4 318
 $\text{H}[\text{CuBr}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 498
 HIBr_2 426
 HICl_2 426
 $\text{HICl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 426
 HNF_3 63
 HPF_6 79
 HSBr 170
 HSO_2F 86
 H_2AsO_4 447
 H_2IO_4 318
 HgAgCl_2 564
 HgAs_2O_4 839
 HgBr 821
 HgBr_2 832
 $\text{Hg}(\text{BrO}_3)_2$ 846
 $\text{Hg}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 846
 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 834
 $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ 834
 $\text{HgCl}(\text{SCN})$ 835

HgCl_2 830
 $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{S}$ 856
 $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 831, 856
 $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{Ph}_3\text{AsO}$ 854
 $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{py}$ 856
 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 846
 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 846
 $[\text{Hg}(\text{diars})_2] [\text{HgI}_4]$ 857
 $\text{HgF} \cdot \text{NH}_3$ 820
 HgF_2 829
 $\text{HgF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 830
 HgH 819
 HgH_2 829
 HgH_4IO_4 846
 HgI_2 833
 $\text{HgI}_2 \cdot \text{HgSO}_4$
 $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ 846
 HgMe_2 850
 HgNH_2Br 844
 HgNH_2Cl 831, 844
 $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ 847
 $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ 848
 $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}$ 848
 HgO 837
 $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ 852
 $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ 853
 HgOHCl 829
 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 838
 $\text{Hg}(\text{OSiMe}_3)_2$ 839
 HgPbP_{14} 845
 HgS 840
 $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ 841
 HgSO_4 847
 $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 847
 $\text{Hg}(\text{SPh})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 841
 $\text{Hg}(\text{SR})_2 (\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{t-Bu})$ 841
 HgSbBr 845
 HgSb_2O_6 839
 HgSb_2S_6 841
 HgSe 842
 HgTe 842
 $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{NH}_3 (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 856
 Hg_2Br_2 821
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 824

$\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ 823
 Hg_2Cl_2 820
 $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 819, 825
 Hg_2F_2 820
 Hg_2I_2 822
 $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCH}_3)_2]$ 824
 $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 831
 Hg_2NBr 844
 $\text{Hg}_2\text{NHBBr}_2$ 845
 $\text{Hg}_2(\text{N}_2\text{H}_2)\text{Cl}_2$ 844
 Hg_2NI 844
 $\text{Hg}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$ 844
 $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$ 826
 $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 819, 826
 $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{phen}$ 828
 Hg_2Na 816
 Hg_2O 824
 $\text{Hg}_2\text{O}(\text{CN})_2$ 839
 $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ 824
 $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 848
 $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ 823
 $\text{Hg}_2(\text{SeCN})_2$ 823
 Hg_2SO_4 825
 $\text{Hg}_2(\text{XO}_3)_2 (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 825
 Hg_2As_2 845
 $\text{Hg}_2\text{As}_2\text{I}_2$ 845
 Hg_2OCl_2 839
 $\text{Hg}_2\text{O}_2(\text{ClO}_4)_2$ 846
 $\text{Hg}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=0, 2)$ 848
 $\text{Hg}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 839
 Hg_2P_2 845
 $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{I}_2$ 845
 $[\text{Hg}(\text{PO}_3)_2]_n$ 848
 $\text{Hg}_2(\text{PO}_3)_2$ 848
 $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{Cl}_2(2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2)$ 841
 Hg_2Sb_2 845
 $\text{Hg}_2\text{Se}_2\text{Cl}_2$ 842
 $\text{Hg}_2\text{Te}_2\text{X}_2 (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ 841
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ 826
 $\text{Hg}_2\text{I}_2\text{O}_{11}$ 846
 $\text{Hg}_2\text{S}_2(\text{ClO}_4)_2$ 825
 $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{I}_2$ 845
 $\text{Hg}_2(\text{IO}_4)_2$ 846
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_4\text{O}$ 827

IBr 372
 ICl 370
 ICl₃SbCl₅ 373
 ICl₃ 373
 IF 384
 IF₃ 384
 IF₅SO₃F 381
 IF₅SbF₆ 381
 IF₅ 384
 IF₅AsF₆ 382
 IF₅SbF₆ 382
 IF₅Sb₂F₁₁ 382
 IF₅ 415
 IOF₃ 288
 IOF₅ 289
 IO₂F 282
 IO₂F₃ 290
 IO₂F 288
 [I₂Cl][SbCl₅] 411
 [I₂Cl₂][SbCl₅] 426
 I₂AlCl₃ 381
 InHgS₄ 841
 In₂HgSe₄ 842
 K[Ag(CN)₂] 591
 KAgCO₃ 597
 KAgF₄ 601
 KAg(NO₃)₃ 585
 KA₂Br₄ · 2H₂O 623
 K[Au(CN)₂] 618
 K[Au(CN)₂X₂](X=Cl, Br, I) 619
 K[Au(CN)₂] 624
 K[Au(CN)₄] · H₂O 624
 KA₂F₂Cl₂ 621
 KA₂X₄(X=F, Cl) 622
 K[Au(NO₃)₄] 626
 KA₂O 618
 K[Au(SCN)₂] 620
 K[Au(SCN)₄] 626
 KCd(acac)₃ · H₂O 794
 KCdX₂(X=F, Cl) 791
 KCu(CN)₂ 486
 KCuX₂(X=F, Cl, Br) 499, 540
 KCu[PPh₃]₂ 479
 KCuBr₂ 499

KCu₄S₄ 504
 KHg 815
 KHg(CN)₂I 836
 KHg(SCN)₂ 836
 KIBr₂ 424
 KIF₄ 423
 KPF₄ 85
 KZnBr₂ · 2H₂O 713
 KZnCl₂ · 2H₂O 712
 KZnF₂ 710
 K₂AgF₆ 601
 K₂[CdCl₄] 791
 K₂[Cu(CO₂)₂] · nH₂O (n = 0, 1, 2) 506
 K₂CuCl₄ · 2H₂O 541
 K₂Cu(EDTA) 508
 K₂CuF₄ 500
 K₂H[Au(NO₃)₄] 627
 K₂Hg(CN)₄ 835
 K₂HgCl₄ · H₂O 831
 K₂HgI₄ 812
 K₂Hg(NO₃)₄ 848
 K₂Hg(SCN)₄ 836
 K₂PbCu(NO₃)₄ 540
 K₂SeBr₂ 219
 K₂Zn(CN)₄ 714
 K₂Zn(NH₂)₄ 730
 K₂ZnO₂ 742
 K₂Zn₂(SO₄)₃ 733
 K₂Zn₂[Fe(CN)₆]₂ 703
 K₂CuF₄ 536
 K₂Cu(NO₃)₂ 509
 K₂Cu₂S₄ 504
 K₂H₄[Cu(IO₃)₂] · 6H₂O 536
 K₂[CdCl₄] 791
 K₂H₄[Cu(IO₃)₂] · 4H₂O 536
 K₂Hg(NO₃)₂(NO₃)₂ 848
 KrF₂ 100, 385
 KrF₂ · SbF₅ 102
 KrF₂ · 2SbF₅ 102
 LiAuH₄ 621
 LiCuBr₂ 500
 LiCu(CH₃)₂ 482
 LiCuCl₂ · 2H₂O 499

LiHg 815
 $\text{Li}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$ 743
 LiZnN 729
 LiZnSbO_4 742
 LiZnVO_4 742
 $\text{Li}_2\text{Cu} \cdot \text{X}_2 (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ 500
 Li_2ZnMe_2 748
 Li_2ZnMe_2 748
 $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{M}_2(\text{GeO}_4)_2 (\text{M}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga})$ 743
 M_2HgTe 842
 MeHgBr 850
 MeZnBr 744
 MeZnOMe 747
 $(\text{Me}_2\text{S})\text{HgI}$ 833
 $(\text{MeZnO}^t\text{Bu})_2$ 747
 $(\text{MeZnOPh})_2$ 747
 $[(\text{Me}_2\text{C}), \text{P}]\text{AgClO}_4$ 593
 $(\text{Me}_2\text{S})_2\text{HgI}$ 833
 $[\text{Me}_2\text{N}]\text{Ag}_2\text{I}$ 597
 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 122
 MgHg 815
 NCl 350
 NF 53
 NF_2O 71
 NF_2AsF_6 69
 NF_2BF_4 69
 NHBr 354
 NHF_2 54
 NH_2Br 354
 NH_2Cl 346
 NH_2F 65
 NH_2HgBr 843
 $\text{NH}_2\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ 585
 $\text{NH}_2[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ 571
 $\text{NH}_2\text{AuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 622
 NH_2CdCl 791
 NH_2CuCl 499, 540
 NH_2CuSO_4 481
 NH_2HgCl 831
 $\text{NH}_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 835
 NH_2SBr 170
 NH_2ZnPO_4 703
 $(\text{NH}_4)_2\text{AgI}$ 597

$(\text{NH}_4)_2\text{Cu} \cdot \text{X}_2 (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ 493
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu} \cdot \text{X}_2 (\text{X}=\text{F}, \text{Cl})$ 500
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 512
 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_2$ 219
 $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_2$ 219
 $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ 734
 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_2$ 712
 $\text{NI}_2 \cdot \text{NH}_3$ 358
 NMe_2HgBr 832
 NMe_2HgI 833
 $(\text{NMe}_2)_2[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 848
 $(\text{NMe}_2)_2\text{ZnCl}_2$ 712
 NOAsF_6 69
 NOAsF_6 621
 NOF 69
 NOIF_2 425
 NONF_2 71
 NOSbF_6 71
 NO_2AsF_6 71
 $\text{NO}_2[\text{Au}(\text{NO}_3)_2]$ 626
 NO_2F 70
 NO_2OF 49
 NO_2SbCl_2 219
 NO_2SbF_6 71
 $(\text{NO})_2\text{SnCl}_2$ 219
 N_2F_2 56
 N_2F_4 58
 $[\text{N}_2\text{F}_2][\text{AsF}_6]^-$ 69
 $[\text{N}_2\text{F}][\text{BF}_4]^-$ 68
 $[\text{N}_2\text{F}_2][\text{SbF}_6]^-$ 62
 $[\text{N}_2\text{F}_2][\text{SbF}_6]^-$ 69
 $\text{N}_2\text{H}_2\text{CuCN}$ 495
 $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 550
 $\text{Na}[\text{AgI}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 597
 $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_8]$ 556
 $\text{Na}[\text{AuBr}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 623
 $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 612
 $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 622
 $\text{Na}[\text{Au}(\text{NO}_3)_2]$ 626
 $\text{NaCuSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 481
 NaCuS_2O_8 481
 NaHAuO_4 624
 NaHg 816
 NaZnAs 731

NaZnF_3 710
 NaZn(OH)_2 722
 $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 597
 $\text{Na}_2[\text{Cd(OH)}_4]$ 777
 Na_2CuF_4 541
 $\text{Na}_2\text{Cu(SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 512, 541
 $\text{Na}_2\text{Hg}_2(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 835
 $\text{Na}_2\text{Hg(SO}_4)_2$ 846
 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 496
 $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 712
 Na_2ZnO_2 693
 $\text{Na}_2\text{Zn(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 734
 $\text{Na}_3[\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2]$ 556
 Na_3AuO_4 624
 $\text{Na}_3[\text{Au(S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 620
 $\text{Na}_7[\text{Cu(IO}_3)_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 536
 $\text{Na}_7[\text{Cu(HTeO}_6)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 536
 $\text{NiHg(SCN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 836
 $\text{Ni[Zn(CN)}_4]$ 715
 OF_2 50
 O_2AsF_6 52
 O_2BF_4 53
 O_2F_2 51
 O_2PtF_6 99
 O_3F_2 51
 O_4F_2 51
 O_5F_2 52
 O_6F_2 51
 PBr_4IBr_2 425
 PBr_3 425
 PCl_3 235
 PCl_4ICl_2 425
 PCl_5 219
 PF_3 80
 PF_5 80
 P(HgCl)_2 831
 PIBr_4 425
 PICl_4 425
 POF_3 52
 PdHg 816
 PhHgCl 850
 $(\text{PhZnOCPh})_2$ 747
 $\text{Ph}_3\text{GeCu(PPh}_3)_2$ 472
 $[\text{Ph}_3\text{PCu}]_4$ 472

$[\text{Ph}_3\text{PCu}]_4$ 472
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}_2$ 472
 $[(\text{Ph})_3\text{P}]_2\text{CuCl}$ 471
 $(\text{Ph}_3\text{PMe})\text{HgI}_4$ 856
 $(\text{Ph}_3\text{PMe})_2\text{HgI}_4$ 856
 $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Zn}$ 746
 PoHg 816
 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}]_2$ 471
 $[\text{PPh}_3]_2\text{CuBH}_4$ 480
 PtHg 816
 $\text{Pt(NH}_3)_4\text{CuCl}_4$ 500, 519
 RbAgF_3 601
 $\text{RbAg(NO}_3)_2$ 585
 $\text{Rb[Au(NO}_3)_4]$ 626
 RbCdCl_3 791
 RbCuF_3 500
 $\text{RbHg(NO}_3)_2$ 847
 RbZnF_3 710
 Rb_2AgI_2 597
 $\text{SbF}_4\text{SO}_3\text{F}$ 380
 $\text{SbF}_5 \cdot 3\text{IO}_2\text{F}$ 419
 SeF_4 19
 SeF_6 96
 SeOF_4 98
 SF_2 81
 SF_4 46, 82
 SF_6 52, 96
 SF_6Cl 410
 SO_2Cl_2 235
 SOF_2 82
 SO_2F_2 52, 83
 S_2F_2 81
 S_2F_{10} 81
 $\text{S}_2\text{O}_2\text{F}_2$ 81
 $\text{Sr[CuS}_2\text{O}_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 481
 SrHg 816
 SrZnO_2 742
 $\text{Sr}_2[\text{Cd(OH)}_4]$ 777
 $\text{Ti}_2\text{Zn}_2\text{N}$ 729
 $\text{Ti}_2\text{Cu(SO}_4)_2$ 512
 $\text{TiHg(NO}_3)_2$ 847
 UCl_4 114
 UF_4 113
 UF_6 113

UF_6 113
 UO_2Br_2 125
 UO_2F_2 113
 U_3F_{10} 113
 $\text{V}_2\text{Zn}_2\text{N}$ 729
 XeF_2 100
 $\text{XeF}_2 \cdot \text{IF}_3$ 415
 $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ 45
 XeF_4 101
 $\text{XeF}_4 \cdot 2\text{SbF}_5$ 102
 XeF_4 102
 $\text{XeF}_4 \cdot \text{AsF}_5$ 103
 $\text{XeF}_4 \cdot \text{PtF}_6$ 103
 XeOF_4 101
 XeO_3F_2 102
 XePtF_6 99
 $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 0, 1)$ 749
 ZnAl_2O_4 742
 ZnAl_2S_4 727
 ZnAl_2Se_4 728
 ZnAl_2Te_4 729
 ZnAs_2 731
 $\text{Zn}(\text{AsO}_3)_2$ 738
 $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ 739
 $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 739
 ZnBaS_4 727
 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 705
 ZnBr_2 712
 $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 4, 6)$ 732
 ZnBu_2 744
 ZnC_2 731
 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ 748
 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 715
 ZnCO_3 738
 $\text{ZnC}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 750
 ZnCl_2 708
 $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 711
 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ 711
 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{tu})$ 753
 $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 732
 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 732
 ZnCrO_4 741
 ZnCr_2O_4 741
 ZnCr_2S_4 727

ZnCr_2Se_4 728
 ZnEt_2 744
 $\text{Zn}[\text{Et}_3\text{P}(\text{S})\text{Se}]_2$ 754
 ZnF_2 704
 ZnF_2 706
 $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 707
 ZnFe_2O_4 741
 ZnGa_2S_4 727
 ZnGa_2Se_4 728
 ZnGa_2Te_4 729
 ZnGeAs_2 731
 ZnGeP_2 730
 $\text{Zn}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 753
 ZnH_2 704
 ZnH_2 705
 $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 737
 $\text{ZnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 1, 3)$ 738
 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 737
 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 738
 $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2$ 735
 $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2$ 735
 $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 703
 ZnI_2 704
 ZnI_2 713
 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ 732
 $\text{Zn}(\text{IO}_4)_2$ 732
 ZnIn_2S_4 727
 ZnIn_2Se_4 728
 ZnIn_2Te_4 729
 ZnMe_2 744
 $\text{Zn}(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2$ 736
 ZnMnCrO_4 742
 $\text{ZnMn}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 743
 ZnMn_2O_7 742
 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2$ 730
 $\text{Zn}[\text{NH}(\text{CONH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$ 750
 $\text{ZnNH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 738
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 736
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$ 736
 ZnNb_2O_7 743
 $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 715
 ZnO 716
 ZnO_2 719
 $\text{ZnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 719

$\text{Zn}(\text{ClO})_2$ 732
 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 720
 $\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 739
 $\text{Zn}(\text{OH})\text{X}(\text{X}=\text{F}, \text{Cl})$ 723
 $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ 733
 ZnP_2 730
 ZnPh_2 744
 $\text{ZnPh}_2 \cdot \text{PhCN}$ 745
 $\text{ZnPh}_2 \cdot 2\text{PPh}_3$ 745
 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 737
 Zn^iPr_2 744
 Zn^nPr_2 744
 ZnS 723
 ZnS_2 727
 ZnS_2O_4 735
 $\text{ZnS}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=0,6)$ 735
 $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ 735
 $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=1,2,4,6,7)$ 733
 ZnSb_2O_4 742
 ZnSb_2O_6 743
 ZnSe 728
 ZnSe_2 727
 $\text{ZnSeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=0,1)$ 736
 $\text{ZnSeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=0,1,6)$ 736
 ZnSiAs_2 731
 $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 748
 ZnSiO_3 740
 Zn_2SiO_4 740
 ZnSnAs_2 731

ZnTe 729
 ZnTeO_3 733
 ZnWO_4 742
 $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 (\text{X}=\text{Cl}, \text{NCS}, \text{OAc})$ 751
 $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{PPh}_3 (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 754
 $\text{Zn}_2\text{As}_2\text{O}_7$ 738
 $\text{Zn}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 743
 $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 703
 $\text{Zn}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 743
 $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{F}$ 723
 Zn_2TiO_4 741
 Zn_2As_2 731
 $\text{Zn}_2\text{As}_2\text{I}_2$ 731
 $\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)_2$ 738
 Zn_2N_2 730
 Zn_2P_2 730
 Zn_2PI_2 731
 $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 738
 Zn_2Sb_2 731
 $\text{Zn}_2\text{O}(\text{BO}_2)_4$ 740
 $\text{Zn}_2\text{O}(\text{OAc})_4$ 754
 $\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 681
 $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{X}_2 (\text{X}=\text{F}, \text{Cl})$ 723
 $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ 723
 $\text{Zn}_2\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ 743
 $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$ 681
 ZrHg 817

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第六卷,丛书第 18,19,20 专题,分别叙述卤素、铜分族、锌分族的无机化学。系统介绍了这些元素的存在形式、制备、物理和化学性质、分析方法,并分类讨论了它们的化合物的性质、用途及合成方法。可供高等学校师生、科技人员参考。

《无机化学丛书》

第 六 卷

卤 素	钟兴厚	萧文锦	袁启华	姜润和
铜分族	徐绍龄	徐其亨	田应朝	刘松愈
锌分族	吕文绍	王文绍	刘颂禹	季振平

责任编辑:林长青 杨淑兰

科学出版社出版

北京海淀区中关村大街 26 号

邮政编码 100071

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1995 年 12 月第 1 版 开本:850×1168 1/32

1995 年 12 月第一次印刷 印张:28 1/4

印数: 册 1—400

插页: 2

册 1—700

字数: 742 000

ISBN 7-03-003647-6/O · 646 (平)

ISBN 7-03-003639-5/O · 644 (精)

定价: 平 装 49.00 元
布脊精装 52.00 元