

世界名著

高等無機化學

Advanced Inorganic Chemistry

F. Albert Cotton 著
Geoffrey Wilkinson

彭育才 譯

(增訂本)

第二冊

國家科學委員會補助
國立編譯館出版

維新書局印行

再 版 序

本書之基本結構，雖未予改變；而部分章節，曾加整理並將最新之重要資料增入之。惟近年來因大量文獻之發表，致本書篇幅增多。然仍欲其為一本教科書，而非一部參考書。蓋吾人之觀點，為寧願資料豐富而不欲其過分簡略，因部分章篇可略而不授故也。

為適應多方面之需要，吾人曾將參考文獻，改善處理，計分三類：

第一類，係大部分久已週知，且屬確定之事實與理論，可於一般參考書及論文中查閱者，皆不予明列其出處，而將有關之參考典籍，刊於本書之末。

第二類，係若干不常採用之資料，而見於綜合性文獻或專門性著作，皆彙列於各章之尾。

最後一類，係將自 1962 年 1 月至 1965 年 8 月，所發表之部分原始研究文獻，皆用腳註列於各章之內；其主要目的，為供教師及從事研究工作者，對近年來之著作，獲得指引也。

於茲謹向本書第一版賜教之諸位學人，敬致謝忱。

卡 吞

美國麻薩諸塞州，劍橋鎮

危肯生

英國·倫敦

第一版序

近年來，無機化學有令人振奮之復興，自不待言。現各學府中及工業界中對於無機化學之研究，甚為風行，研究論文及評述之數量，增加異常迅速。

雖然如此，但關於化學之許多新發展，尤以解釋無機化合物中之鍵結及反應性等近代理論之進步，尚乏一部內容豐富之高等無機化學教科書。作者等積 5—10 年講授此課程之經驗，撰成此書；目的即在供應上述需要。吾人之希望，本書能在近代無機化學方面，對於現時代之學生，提供健全之基礎並激發其興趣，因學校及工業界研究室中，仍極缺乏此方面之熟練人員故也。

本書內容，包括所有已知元素及其化合物之化學，對於結構化學及原子價理論，尤以配基場理論 (ligand field theory) 等之最近進展，均詳予闡述並討論之。本書對於英國之大學 B.Sc 級學生，及美國之大學四年級學生或第一年研究生，均能使其獲相當之心得。另據吾人之經驗，習讀本書約需 80 次課程講演，即可完成之。

承諸位同仁，閱讀原稿，並賜指正，感荷良深。然最後定稿中之任何疏忽及錯誤，仍屬作者自行負責。又承諸作者及出版家惠允自彼等之論文中翻印圖表，謹此致謝。此外吾人在製備稿件時，承 C.M.-Ross 小姐及 A.B.Blake 夫人之協助，敬表謝忱。

卡 吞

麻薩諸塞州，劍橋鎮

危肯生

英國·倫敦

高等無機化學

目次

第二冊

| | | |
|------|-----------------------|-----|
| 第十二章 | 氮 | 373 |
| | 概述 | 373 |
| | 元素 | 380 |
| | 氮化合物 | 382 |
| 第十三章 | 氧 | 417 |
| | 概述 | 417 |
| | 元素 | 425 |
| | 氧化合物 | 430 |
| 第十四章 | 氟 | 446 |
| | 概述 | 446 |
| | 元素 | 450 |
| | 氟化合物 | 451 |
| 第十五章 | 非過渡元素化合物之立體化學與鍵結 | 463 |
| | 八隅體原子之鍵角 | 464 |
| | 原子價層超過八電子者之鍵角 | 473 |
| | 複鍵結 | 483 |
| 第十六章 | 第 I 族元素：Na, K, Rb, Cs | 489 |
| | 概述 | 489 |

2 高等無機化學

| | | |
|-------|-----------------------------|-----|
| | 元素 | 491 |
| | 第 I 族元素之化合物 | 495 |
| 第十七章 | 第 II 族元素：Mg, Ca, Sr, Ba, Ra | 503 |
| | 概述 | 503 |
| | 元素 | 505 |
| | 第 II 族元素之化合物 | 507 |
| 第十八章 | 第 III 族元素：Al, Ga, In, Tl | 514 |
| | 概述 | 514 |
| | 元素 | 516 |
| | 叁價狀態之化學 | 517 |
| | 低價化合物 | 536 |
| 第十九章 | 第 IV 族元素：Si, Ge, Sn, Pb | 543 |
| | 概述 | 543 |
| | 元素 | 551 |
| | 第 IV 族元素之化合物 | 554 |
| 第二十章 | 第 V 族元素：P, As, Sb, Bi | 583 |
| | 概述 | 583 |
| | 元素 | 587 |
| | 二元化合物 | 590 |
| | 其他化合物 | 604 |
| | 含氧陰離子 | 613 |
| 第二十一章 | 第 VI 族元素：S, Se, Te, Po | 627 |
| | 概述 | 627 |
| | 元素 | 630 |
| | 二元化合物 | 637 |
| | 含氧酸 | 657 |
| | 氧鹵化物及鹵氧酸 | 669 |
| 第二十二章 | 第 VII 族元素：Cl, Br, I, At | 677 |

| | | |
|-------|-------------|-----|
| | 概述 | 677 |
| | 元素 | 679 |
| | 氧化物，含氧酸及其鹽類 | 684 |
| | 鹵化物及鹵錯合物 | 695 |
| | 鹵素之正氧化態 | 701 |
| | 鹵素間化合物 | 707 |
| 第二十三章 | 鈍氣 | 717 |
| | 元素 | 717 |
| | 鈍氣之化學 | 720 |
| 第二十四章 | 鋅鎘汞 | 729 |
| | 概述 | 729 |
| | 元素 | 723 |
| | 鋅及鎘之化合物 | 734 |
| | 汞之化合物 | 743 |

第十二章

氮

概 述

12-1 引論

氮原子基態之電子結構為 $1s^2 2s^2 2p^3$ ；三個 $2p$ 電子分佈於 p_x , p_y , p_z 等軌域為未對之自轉。氮可構成極多種化合物，其中極大多數為有機物而非無機物。在其化合物中氮為負電性最強元素之一，僅次於氧及氟而已。

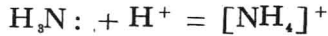
氮原子有五個價電子，其完成八隅有數種途徑：

1. 獲得電子生成負三價氮離子 N^{3-} (nitride ion)。此離子僅存在於強正電性元素所生成似鹽類 (salt-like) 之氮化物中，例如 Li_3N 。雖有很多其他三價氮化物存在，但非離子性，致不含 N^{3-} 離子。關於三價氮離子，將隨後於本章討論之。

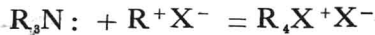
2. 生成電子對鍵。氮可生成三個單鍵而完成八隅，如 NH_3 ， NF_3 等；或生成複鍵 (multiple bond) 而完成八隅，例如氮本身， $:N \equiv N:$ ；偶氮化合物 (azo compound) $-\ddot{N} = \ddot{N}-$ ；硝基化合物 $R-NO_2$ 等。

3. 生成電子對鍵並獲得電子。氮經此途徑完成八隅者，例如氨根離子 (amide ion) NH_2^- ，及亞氨根離子 (imide ion) NH_2^{2-} 等

4. 生成電子對鍵並失去電子。設氮失去一電子，可生成四個鍵之帶正電荷離子 R_4N^+ ，例如 NH_4^+ ， $N_2H_5^+$ ， $(C_2H_5)_4N^+$ 等。此類離子有時可視為孤電子對 (lone pair) 之質子化作用 (protonation) 而構成，



或通式，



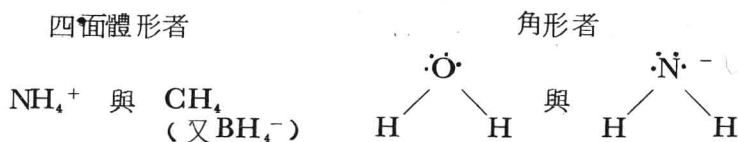
未完成八隅體。在 NO 及 NO_2 中電子數為奇數，結果，欲所有原子皆完成八隅體，為不可能者。當然，亦不可能認為此未偶電子，局限於某一原子或其他原子；但就分子整體而言，至少有一個電子層未達閉合。圓滿之原子價解說，應由分子軌域學說 (molecular orbital theory) 提供之。

氮之原子價。氮之氧化態自 -3 至 $+5$ 之各種化合物，皆為已知。通常在氮之化學中，及在共價化合物之化學中，正負氧化態觀念，僅為一種形式。例如在平衡方程式時雖甚有用；但實際上並非如此。因各種形式之氧化態，僅由氮所生成之共價鍵而定。若認為氮之正氧化態為陽離子，或負氧化態為陰離子，則無何根據。氮之正氧化態僅發現於與氧及氟之化合物中（因係完全硬性規定，僅氧及氟有負氧化態）。茲將氮之各氧化態舉例如下： $N_2O_5(+5)$ ， $NO_2(+4)$ ， $HNO_2(+3)$ ， $NO(+2)$ ， $N_2O(+1)$ ， $N_2(0)$ ， $NH_2OH(-1)$ ， $N_2H_4(-2)$ ， $NH_3(-3)$ 。

12-2 氮之共價類型；立體化學

氮與第一橫列其他元素相同，均僅有四個軌域可供鍵之構成，即最大能生成四個鍵。然因氮形成三個電子對鍵即完成八隅， $:N(:R)_3$ ，惟氮原子尚有一個孤立電子對，故欲構成四個共價鍵，僅限於(a)配

位作用，例如收授錯合物 (donor-acceptor complexes) (例如 $F_3\bar{B}-\overset{+}{N}(CH_3)_3$)，或胺之氧化物 (例如 $(CH_3)_3\overset{+}{N}-\bar{O}$)，(b)失去一個電子，例如銻離子。氮失去一個電子其價態結構 (如 N^+) 將有四個未對電子為 sp^3 混成軌域，即與中性碳原子相同；而獲得一個電子 (如 NH_2^- 中) 僅剩餘兩個電子可供鍵之構成。在此種情況下，氮原子 (如 N^-) 與中性氧原子之電子數相等，將生成角鍵 (angular bond)。如此，吾人能就立體上比較下列等電子 (isoelectric) 之物種：



於茲堪注意者為 NH_2^- ， OH^- ， F^- 等離子，為同電子數，有相似之大小。又氨根，亞氨根，三價氮根等離子，皆為等電子系列 NH_4^+ ， NH_3 ， NH_2^- ， NH_2^{2-} ， N^{3-} 之一員；彼等之離子狀態，僅能存在於高度正電性元素之鹽類中。

在所有氮化合物中，原子生成兩個或三個鍵時，將分別遺留兩個或一個未鍵結之電子對，亦稱為孤立電子對。此等未鍵結電子對，在立體化學上有複雜之效應，將於第 15 章作較為廣範之討論。關於一原子在填充八隅時之立體化學，係依四對電子如何作空間分佈而定—即四對電子皆已鍵結 (如在 CX_4 中) 抑未完全鍵結 (如在 NH_3 ，或 NH_2^- ，或 H_2O 中)。此外，孤立電子對並負責其原子的供出電子之性質 (donor properties)。在氮的化學中，欲說明未鍵結電子對之重要化學影響，吾人將考慮最重要分子類型之一，即 NR_3 ，並以 NH_3 及胺為例證。

三一 共價鍵氮 (Three-covalent Nitrogen)。此類型之分子，恆為角錐體形。僅有兩例外— $N(SiH_3)_3$ 及一密切相關之化合物，隨後將論述之。至於角錐體分子之鍵角大小，係因氮原子所連之基而定。

角錐體 NR_3 化合物中， $\text{NRR}'\text{R}''$ 型者，無鏡像重疊存在，而有旋光異構物。然而從未能將其旋光異物分離出來，係因此類分子有一種反轉 (inversion) 之振動方式 (mode of vibration)，其氮原子通過三 R 基之平面而振動之，很像傘之內外翻轉。但固態氨則無此翻轉情形，蓋因孤立電子對與其他分子能生成之氫鍵故也。為使氮原子能自平面之一邊穿透到另一邊 (即自一個平衡位置 $+r_0$ 進行至另一 $-r_0$ ，第圖 12-1b)， NH_3 分子須通過一個較高之位能狀態，圖示於圖 12-1b 之位能曲線中。然而，在 NH_3 中此反轉之位能障壁 (poten-

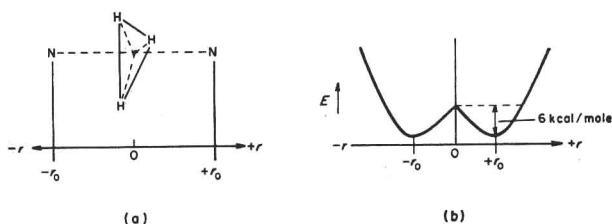


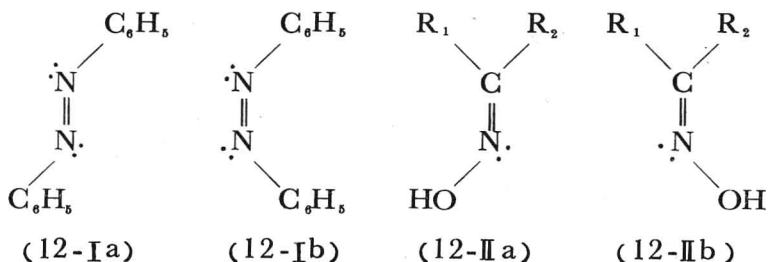
圖 12-1 圖釋 NR_3 化合物之反轉

tial energy barrier) 僅 6 kcal/mole，其振動頻率高達 2.387013×10^{10} c.p.s. (cycles per second)，在任何 R_3N 分子中，反轉頻率雖較此值為低，但仍屬甚高者，此可解釋何以不能將任何旋光異構物，予以分開之事實，因根據估計，欲使互變率達相當緩慢時，其障壁至少為 20 kcal/mole 故也。

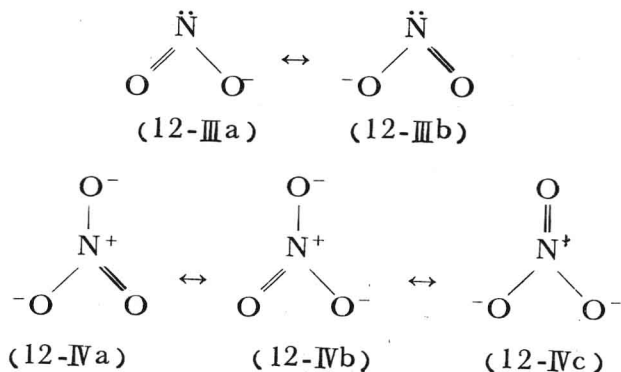
氮及其化合物中之複鍵 (Multiple bonds)。氮甚易構成複鍵，此與其左右隣元素碳及氧相似。但與其同族較重之元素 P ， As ， Sb ， Bi 則異。所以氮有許多化合物，而為同族較重元素不能生成類似者，例如氮生成複鍵雙原子分子 $:\text{N} \equiv \text{N}:$ ，核距極短 (1.094Å)，鍵強度極高，而 P ， As ， Sb 等則生成四面體分子 P_4 ， As_4 ， Sb_4 等。氮之複鍵曾於第 3 章中，分別用 VB 及 MO 等近似法討論之，茲不

贅述。氮亦可與碳生成三鍵 ($\text{—C}\equiv\text{N:}$) 與氧亦然 (在 $:\ddot{\text{N}}\equiv\text{O:}$ 中, 此單一電子係在反結鍵軌域)。

在氮構成一個單鍵及一個雙鍵之化合物中, 其配列 $\text{X—}\ddot{\text{N}}=\text{Y}$ 不是直綫形, 此可用氮應用 sp^2 軌域解釋之。其中兩個軌域與 X 及 Y 構成 σ 鍵, 第三軌域為孤立電子對。另氮之 p_z 軌道則與 Y 結為 π 鍵。在某些例證中, 因非直綫形而構成立體異構物, 例如順-及反-偶氮苯 (cis-and trans-azobenzene) (12-Ia 及 12-Ib)。及肟類 (oximes) (12-IIa 與 12-IIb 等, 雖然彼等之互變較烯之順-反互變為易, 但互變並不快速。



氮之氧化物亦有複鍵存在。例如 NO_2^- (12-III) 及 NO_3^- (12-IV), 以 VB 解釋之。可視為共振混成; 自 MO 觀點言, 可認為一個 π MO 之存在, 對稱擴展至整個離子, 並含有兩個 π 電子。



在三甲矽烷基胺 (trisilylamine) $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ 中, 有一罕見但重

要之複鍵存在。其與三甲胺 (trimethylamine) 不同之處：(a) 其為甚弱之鹼 (由測定其生成收授錯合物 (donor-acceptor complex) 之能力知之；例如， $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}^+ - \text{BF}_3$ 高於 40° 時即分解)。(b) 其為平面形而非角錐體形。此等觀察所得之現象，可假定氮對矽原子生成配位 π 鍵 (dative π bond) 而解釋之；在 $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ 平面狀態中，若 $\text{N}-\text{Si}$ 鍵之構成係利用氮之 sp_xp_y 三角混成軌域時，則氮之未鍵結電子應佔 $2p_z$ 軌域。Si 有 $3d$ 空軌域，彼等能量不夠高，只能與氮 $2p_z$ 軌域生適度之作用，所以 $\text{N}-\text{Si}$ π 鍵係圖 12-2 所示之重疊方式

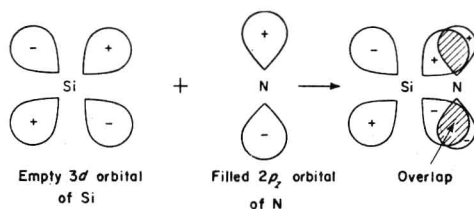
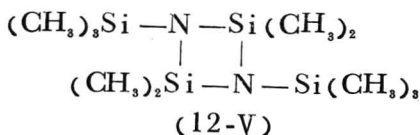


圖 12-2 三甲矽烷基胺中 Si 與 N 間生成 $d\pi - p\pi$ 鍵

因 $p\pi - d\pi$ 鍵結獲得額外之鍵強度，以致 NSi_3 之輪廓變為平面組態，而 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 因碳無低能之 d 軌域，由 σ 鍵單獨決定其組態，即預期之角錐體。有一極為類似之情況存在於 (12-V) 式之環分子中，其對於 N 之各鍵在一共同平面上。¹ 尚有另外一種係甲矽烷基異硫氰酸 (silyl isothiocyanate) 中， $\text{N}-\text{Si}$ $p\pi \rightarrow d\pi$ 結鍵為直綫形配列 $\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{S}$ ，而 $\text{H}_3\text{C}-\ddot{\text{N}}=\text{C}=\text{S}$ 之 $\text{C}-\ddot{\text{N}}=\text{C}$ 則為彎曲者，合於理論推測。四甲矽烷肼 (tetrasilylhydrazine) 供電子之效能



¹ P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., 1962, 1721.

遠低於 $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2$ ，但其結構仍為未知者。

三共價氮之供出電子性質 (Donor Properties of Three-covalent Nitrogen)；四共價氮 (Four-covalent Nitrogen)。如上所述，在陽離子 R_4N^+ 及胺之氧化物 $\text{R}_3\text{N}^+-\text{O}^-$ 中，氮可生成四面體 sp^3 鍵 (或近似的)；又 NR_3 化合物之偶極性質，曾以混成軌域中，有未共用電子對而討論之；並知未共用之電子對，可使極大多數 NR_3 化合物，有供出電子對之性質。在授受化合物 (donor-acceptor compound) 中，例如 $\text{R}_3\overset{+}{\text{N}}-\text{BX}_3$ ，其 $\text{N}-\text{B}$ 鍵為極性的，其極性度與“授”“受”電子的兩原子相對負電性有關；但不論如何，少許之極性應永遠存在，因授電子之原子有較高之核電荷故也。依照氮限有四個共價之觀念，氮與受電子的原子之間，不論受電子者為何，皆不能構成複鍵—即無構成 $\text{X}=\text{N} \leftarrow$ 形態之可能。此種狀況與磷及砷之衍生物如 $\text{R}_3\text{P}:$ ， $\text{R}_3\text{As}:$ 等大有不同，因此二元素均有低位置之 d 軌域，能自適當之原子獲得回接受 (back acceptance) 故也。所以胺之氧化物只能寫為 $\text{R}_3\overset{+}{\text{N}}-\overset{-}{\text{O}}$ ，而磷之氧化物則有相當之複鍵性， $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ 結構即代表一種優良之近似法。

氮之自連作用 (catenation) 與 $\text{N}-\text{N}$ 單鍵能 (single bond energy)。氮之自連作用趨勢甚小，此為不同於碳及其他少數元素者。其主要原因為 $\text{N}-\text{N}$ 單鍵較弱。設比較 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ， $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ， $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ， $\text{F}-\text{F}$ 等單鍵鍵能—分別為 83.1，38.4，33.2，36.6 kcal/mole；顯然 C 與 N 之間有陡降。此種差異，極可能歸因於未鍵結孤立電子對間之斥力。 $\text{N}-\text{N}$ 鍵以及 $\text{O}-\text{O}$ 鍵之強度，因所連基 (group) 之負電性增加而降低。雖然負電性增加可能降低孤立電子對間之斥力，但顯然亦可減弱同核 σ 鍵。

有少數類型之氮化物，包含三個或更多氮原子之鏈，並具有複鍵。例如 $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{NR}_2$ ， $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NR}_2$ ， $\text{RN}=\text{N}-\text{N}(\text{R})-\text{NR}_2$ ， $\text{RN}=\text{N}-\text{N}(\text{R})-\text{N}=\text{NR}$ ，甚至 $\text{RN}=\text{N}-\text{N}(\text{R})-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{R})-\text{N}=\text{NR}$ 等， R 為有機基 (少數 R 亦可為 H ，但已知之化合物

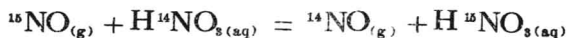
中僅含少數H)。氮亦有環狀化合物，其環可連續高達五個氮原子，許多此類化合物皆不太安定。又傳統上此類化合物，屬於有機化學範圍。

氮鍵。因爲氮係強負電性元素之一，其與氧，氟，以及稍弱之氯等，在彼等之氫化物中，均多能生成氮鍵。

元 素

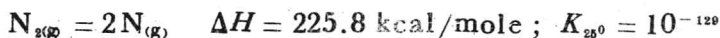
12-3 存在及性質

自然界氮之存在，主要爲安定之雙原子氣體 N_2 (m 63.1°K, b 77.3°K)，爲地球大氣體積組成之 78%。自然界之氮含有 ^{14}N 及 ^{15}N ，其絕對比值 $^{14}N / ^{15}N = 272.0$ 。 ^{15}N 常用作同位素示踪劑。在下列體系中，發現利用 ^{15}N 較易存在於 HNO_3 中，因之能製得含 ^{15}N 達 99.8% 之 HNO_3 。



但由於質量之差異，對兩化合物之自由能影響至微，故 ^{15}N 之平衡分配僅些微偏愛於 HNO_3 ；如此，則上述互換體系操作，須自動歷經數千次而達平衡，如同沸點相差頗小之兩液體，須經過具有數千理論板 (theoretical plates) 之分餾塔，方能分離之。 $H^{15}NO_3$ 可用於製備任何需要 ^{15}N -標誌之氮化物。

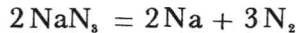
氮之解離熱 (heat of dissociation) 極大：



此反應因係吸熱，雖溫度升高則平衡常數增加；然甚至在 3000° 及平常壓力時，仍無些許解離。 $N \equiv N$ 鍵強度甚大，爲促使 N_2 之化性安定之主因。亦爲許多簡單氮化物，雖含強鍵仍係吸熱之原因。例如 $E(N \equiv N) \approx 6 E(N-N)$ 而 $E(C \equiv C) \approx 2.5 E(C-C)$ 。當與其他

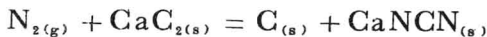
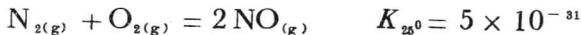
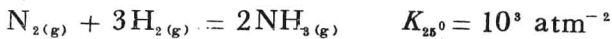
含三鍵之體系例如 $X-C\equiv C-X$ ， $:C\equiv O:$ ， $X-C\equiv N:$ ， $X-N\equiv C:$ 等相比較時，氮顯然不夠活潑；此因為 N_2 (a)無極性(b)游離電位較其他體系稍高。所於 $-C\equiv C-$ 及 $-C\equiv N$ 兩基皆利用其 π 電子為供出電子對者， $:C\equiv O:$ 則可供出其碳原子上未共用之電子對(並可回鍵結 (backing bonding) 以加強其 σ 鍵，參閱第27章)。迄今所知，此二種供出電子現象， N_2 均無之。

氮之商業製法，為空氣之液化與分餾。如此製出者，常含有部分氫及氧，依品質而定氧可高達 ~ 30 p.p.m.。氧之移去法，可混入少量氫以鉑為觸媒處理之，或通氣體於熱銅或其他金屬之上，或通入 Cr^{2+} 或 V^{2+} 離子之水溶液以移去之。光譜學上之純氮，常利用疊氮化鈉 (sodium azide) 或疊氮化鋇之熱分解，而適當製備之。例如



在平常溫度時，氮之反應僅與金屬鋰可生成 Li_3N ，及與固定氮菌 (nitrogen-fixing bacteria) 作用。此菌自由生存或共生於苜蓿，豌豆，大豆之根瘤上。吾人雖相信菌固定氮之最終產物為氨，但其過程機構，仍未完全明瞭。又其與氮開始作用，必含有分子之配位於某些位置上一可能是過渡金屬原子；此為有相當根據者，即某種酵素之吸收光譜，證明有錯合物之生成。然而生物學上固定氮之過程，仍係化學上最疑難未決問題之一。

昇高溫度時，氮即較為活潑，尤以有催化劑時為甚，其範式反應：



活性氮 (active nitrogen) 在多年前即已知之，係以電花通過氮氣而得。此氣體有特續性晚霞金黃色，化性極為活潑。經多年研究及檢討，曾考慮其為類似臭氧之 N_3 ，近年經質譜及其他研究證明，大體而論，活性氮為基態 (4S) 之氮原子所組成。此等原子僅相當緩

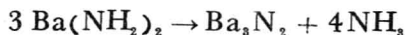
慢的再結合，發生激動之 N_2 分子為五重自轉態 (quintet spin state)，當彼等降至基態時，放出特有之輻射。當兩個原子在四重自轉態 (spin quartet state) (六個未對電子之總計) 結合為一個分子為五重自轉態 (四未對電子)，此種電子自轉之較大改變，說明再結合緩慢之原因，另外原子氮之存在對於高度反應性，獲得解釋。

氮化合物

12-4 氮化物 (Nitrides)

氮化物雖然未獲廣泛有系統之研究。但與碳化物相似，計有三種普通類型。

離子性氮化物係與 $Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Li, Th$ 等所構成。彼等之化學式皆係正常金屬離子與 N^{3-} 離子之結合，本質均係離子化合物，故寫為 $Ca_3^{2+}N_3^{3-}$ ， $Li_3^+N_3^{3-}$ 等等。 M_3N_2 類型之氮化物，常與 M_2O_3 類型之氧化物，互為反—異質同形 (anti-isomorphous)。此並非認為 M_3N_2 類似 M_2O_3 ，同為離子性之意；而係 M_3N_2 易水解生成 NH_3 ，以及 M_2O_3 易水解生成 $M(OH)_3$ ，使彼等有反—異質同形之相似。離子性氮化物，可由元素直接結合而製備之，或加熱金屬胺類化合物失去氨而得之，例如



各種共價氮化物— BN, S_4N_4, P_2N_5 等等—，彼等之性質，因氮所結合元素之不同而差異甚大，故此等物質均于敘述各該元素時討論之。

過渡金屬可生成格隙氮化物 (interstitial nitride)，其構造與性質均類似格隙硼化物及碳化物，氮原子佔於密堆金屬晶格之空隙中。此類化合物常非準確化合比量 (氮不足)；因金屬之電子帶結構

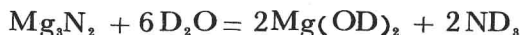
(electronic band structure) 不變，故保持有金屬之外表，硬度，導電等等。彼等化學性質極不活潑，硬度極大，熔點極高；皆與格隙硼化物及碳化物相似。具代表性之化合物為VN，熔于 2570° ，硬度在9與10之間。格隙氮化物通常係於氮中加熱金屬至 $1100-1200^{\circ}$ 以製備之。

12-5 氮氫化合物 (Nitrogen Hydride)

氮。實驗室製氮可用鹼處理銨鹽而得之，



離子性氮化物之水解，為製 ND_3 (或 NH_3)的適當方法



工業上製氮，係用哈柏法 (Haber process)，其反應為



$$K_{29}^{\circ} = 10^8 \text{ at m}^{-2}$$

須在壓力 $10^2 - 10^3 \text{ atm}$ 及溫度 $400 - 450^{\circ}$ 並有催化劑存在之情況下而完成之。雖然在低溫度時最有利于平衡，但甚至有最好之催化劑，仍須昇高溫度，以達適當滿意之轉變速率。最好之催化劑，為 α -鐵並含有某些氧化物，以求增寬晶格及加大活性接觸面。

氮為無色有刺激臭之氣體，正常之沸點為 -33.35° ，熔點為 -77.8° 。其液體之氣化熱頗大 (沸點時 327 cal/g)，尚易於用實驗室普通設備處理之。液體氮因分子之極性及強氫鍵關係，其物理性質類似水，為高度締合，其介電常數 (在 -34° 時為 ~ 22 ；水在 25° 時為 81)之高，足使其為頗游離之溶劑。氮化學之體系，與以水為基礎之氧體系，有許多相似之處，故氮之化學能建立良好，例如同具自游離平衡 (self-ionization equilibrium) 等。

