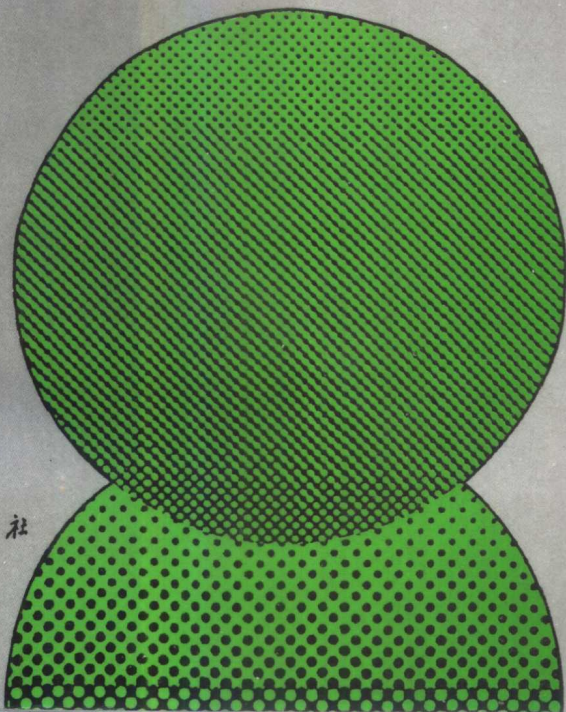


[英] N.N. 格林伍德
A. 厄恩肖 著

元素化学

中册

李学同 孙玲
单辉 张兴英
郑利民 陈劬禾
曹庭礼 李学同 译校



高等教育出版社

元 素 化 学

中 册

N. N. Greenwood

[英]

著

A. Earnshaw

李学同 孙 玲 单 辉

译

张兴英 郑利民 陈劭禾

曹庭礼 李学同 校

高等教育出版社

(京) 112号

图字: 01-1995-743号

Chemistry of the Elements by Greenwood/Earnshaw
Butterworth-Heinemann Ltd(1984)

图书在版编目(CIP)数据

元素化学 中册/[英]格林伍德(Greenwood,N.N.),
厄恩肖(Earnshaw,A.)著;李学同等译.—北京:高等教育
出版社,1996

ISBN 7-04-005720-4

I. 元… II. ①格… ②厄… ③李… III. 化学元素 IV.
0611

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第22503号

*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街55号

邮政编码: 100009 传真: 64014048 电话: 64054588

新华书店总店北京发行所发行

国防工业出版社印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 24.375 字数 630 000

1996年10月第1版 1996年10月第1次印刷

印数 0001-1 191

定价 27.00元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换。

版权所有,不得翻印

责任编辑	夏鲁惠
封面设计	王 睢
责任绘图	朱 静
版式设计	马静如
责任校对	陈 荣
责任印制	杨 明

目 录

第11章 氮	(1)
11.1 引言	(1)
11.2 元素	(5)
11.2.1 丰度和分布	(5)
11.2.2 氮的生产和用途	(8)
11.2.3 原子性质和物理性质	(9)
11.2.4 化学反应性	(11)
11.3 化合物	(19)
11.3.1 氮化物、叠氮化物和次氨基配合物	(19)
11.3.2 氨和铵盐	(23)
液氨作为一种溶剂	(29)
11.3.3 氮的其他氢化物	(33)
联氨(胂)	(33)
羟胺	(39)
叠氮酸	(42)
11.3.4 含氮物种之间的热力学关系	(43)
11.3.5 氮的卤化物及有关化合物	(50)
11.3.6 氮的氧化物	(58)
一氧化二氮 N_2O	(60)
一氧化氮 NO	(62)
三氧化二氮 N_2O_3	(74)
二氧化氮 NO_2 和四氧化二氮 N_2O_4	(76)
五氧化二氮 N_2O_5 和三氧化氮 NO_3	(81)
11.3.7 氮的含氧酸、含氧酸根离子和含氧酸盐	(82)
连二次硝酸和连二次硝酸盐	(82)

	亚硝酸和亚硝酸盐	(87)
	硝酸和硝酸盐	(92)
	正(原)硝酸盐 M_3NO_3	(105)
第12章	磷	(107)
12.1	引言	(107)
12.2	元素	(111)
12.2.1	丰度和分布	(111)
12.2.2	单质磷的生产和应用	(117)
12.2.3	磷的同素异形体	(117)
12.2.4	原子性质和物理性质	(123)
12.2.5	化学反应性	(123)
12.3	化合物	(128)
12.3.1	磷化物	(128)
12.3.2	磷化氢及有关化合物	(131)
12.3.3	磷的卤化物	(135)
	三卤化磷	(136)
	四卤化二磷	(139)
	五卤化磷	(140)
	磷(III)的拟卤化物	(144)
12.3.4	磷的卤氧化物和硫代卤化物	(146)
12.3.5	磷的氧化物、硫化物和硫氧化物	(148)
	氧化物	(149)
	硫化物	(153)
	硫氧化物	(157)
12.3.6	磷的含氧酸及其盐类	(159)
	次磷酸和次磷酸盐 $[H_2PO(OH) \text{ 和 } H_2PO_2^-]$	(164)
	亚磷酸和亚磷酸盐 $[HPO(OH)_2 \text{ 和 } HPO_3^{2-}]$	(166)
	连二磷酸 $(H_4P_2O_6)$ 和连二磷酸盐	(167)
	其他低氧化态的磷的含氧酸	(169)

	磷酸·····	(171)
	正磷酸盐·····	(179)
	链状多磷酸盐·····	(186)
	环-多磷酸和环-多磷酸盐·····	(197)
12.3.7	磷-氮化合物·····	(198)
	环磷氮烷·····	(200)
	磷氮烯·····	(202)
	聚磷氮烯·····	(205)
12.3.8	有机磷化合物·····	(215)
第13章	砷、锑、铋 ·····	(220)
13.1	引言·····	(220)
13.2	元素·····	(221)
13.2.1	元素的丰度、分布和提取·····	(221)
13.2.2	原子性质和物理性质·····	(225)
13.2.3	化学反应性及其同族递变·····	(229)
13.3	砷、锑、铋的化合物·····	(232)
13.3.1	金属间化合物及合金·····	(232)
13.3.2	砷、锑、铋的氢化物·····	(237)
13.3.3	卤化物及相关配合物·····	(238)
	三卤化物 MX_3 ·····	(239)
	五卤化物 MX_5 ·····	(244)
	混合卤化物及低卤化物·····	(246)
	M^{III} 及 M^V 的卤素配合物·····	(249)
	卤氧化物·····	(257)
13.3.4	氧化物及含氧化合物·····	(261)
	M^{III} 的含氧化合物·····	(261)
	混合价态的氧化物·····	(265)
	M^V 的含氧化合物·····	(266)
13.3.5	硫化物及相关的化合物·····	(269)

13.3.6	金属-金属键与原子簇	(275)
13.3.7	其他无机化合物	(289)
13.3.8	金属有机化合物	(290)
	有机As(III)化合物	(290)
	有机As(V)化合物	(293)
	含砷化合物的生理作用	(295)
	有机铈和有机铋化合物	(295)
第14章	氧	(301)
14.1	元素	(301)
14.1.1	引言	(301)
14.1.2	氧的存在	(304)
14.1.3	氧的制备	(306)
14.1.4	原子性质和物理性质	(309)
14.1.5	氧的其他形式	(313)
	臭氧	(313)
	原子氧	(321)
14.1.6	氧的化学性质	(322)
14.2	氧的化合物	(327)
14.2.1	配位化学: 双氧作配位体	(327)
14.2.2	水	(337)
	引言	(337)
	水的分布和可利用性	(338)
	物理性质和结构	(341)
	结晶、含水配合物及固态水合物中的水	(345)
	化学性质	(348)
	聚合水	(356)
14.2.3	过氧化氢	(357)
	物理性质	(359)
	化学性质	(361)

14.2.4	氧的氟化物·····	(365)
14.2.5	氧化物·····	(368)
	分类的各种方法·····	(368)
	非化学计量化学·····	(371)
第15章	硫 ·····	(376)
15.1	元素硫·····	(376)
15.1.1	引言·····	(376)
15.1.2	丰度和分布·····	(379)
15.1.3	单质硫的生产和应用·····	(383)
15.1.4	硫的同素异形体·····	(392)
15.1.5	原子性质和单质的物理性质·····	(405)
15.1.6	化学反应性·····	(407)
	多原子硫阳离子·····	(410)
	硫作为配位体·····	(412)
	硫作给体原子的其他配位体·····	(423)
15.2	硫的化合物·····	(428)
15.2.1	金属元素的硫化物·····	(428)
	金属硫化物通论·····	(428)
	金属硫化物的结构化学·····	(434)
	多硫化物阴离子·····	(437)
15.2.2	硫的氢化物(硫烷)·····	(439)
15.2.3	硫的卤化物·····	(442)
	硫的氟化物·····	(442)
	硫的氯化物、溴化物和碘化物·····	(450)
15.2.4	硫的卤氧化物·····	(458)
15.2.5	硫的氧化物·····	(460)
	低级氧化物·····	(460)
	二氧化硫SO ₂ ·····	(463)
	硫的氧化物配位体·····	(469)

	二氧化硫·····	(474)
	硫的较高级氧化物·····	(476)
15.2.6	硫的含氧酸·····	(477)
	硫酸 H_2SO_4 ·····	(481)
	过硫酸 H_2SO_5 和 $H_2S_2O_8$ ·····	(492)
	硫代硫酸 $H_2S_2O_3$ ·····	(493)
	连二硫酸 $H_2S_2O_6$ ·····	(496)
	连多硫酸 $H_2S_nO_6$ ·····	(496)
	亚硫酸 H_2SO_3 ·····	(498)
	焦亚硫酸 $H_2S_2O_5$ ·····	(501)
	连二亚硫酸 $H_2S_2O_4$ ·····	(502)
15.2.7	硫-氮化合物·····	(503)
	二元硫氮化合物·····	(505)
	硫-氮阳离子和阴离子·····	(515)
	硫亚胺 $S_{8-n}(NH)_n$ ·····	(522)
	其他环硫-氮化合物·····	(524)
	硫-氮-卤素化合物·····	(524)
	硫-氮-氧化合物·····	(530)
第16章	硒、碲、钋 ·····	(539)
16.1	元素·····	(539)
16.1.1	引言: 历史、丰度、分布·····	(539)
16.1.2	元素的生产 and 用途·····	(541)
16.1.3	同素异形现象·····	(545)
16.1.4	原子性质和物理性质·····	(548)
16.1.5	化学反应性和变化趋势·····	(550)
16.1.6	多原子阳离子 M_n^{+} ·····	(556)
16.2	硒、碲、钋的化合物·····	(560)
16.2.1	硒化物、碲化物和钋化物·····	(560)
16.2.2	氢化物·····	(562)

16.2.3	卤化物	(563)
	低卤化物	(566)
	四卤化物	(568)
	六卤化物	(572)
	卤化物配合物	(573)
16.2.4	卤氧化物和拟卤化物	(574)
16.2.5	氧化物	(577)
16.2.6	氢氧化物和含氧酸	(580)
16.2.7	其他无机化合物	(584)
16.2.8	有机化合物	(585)
第17章	卤素: 氟、氯、溴、碘、砹	(588)
17.1	元素	(588)
17.1.1	引言	(588)
	氟	(591)
	氯	(593)
	溴	(595)
	碘	(596)
	砹	(597)
17.1.2	元素的丰度和分布	(597)
17.1.3	单质的制备和用途	(600)
17.1.4	原子性质和物理性质	(607)
17.1.5	化学反应性和变化趋势	(613)
	通性和立体化学	(613)
	溶液和电荷转移配合物	(617)
17.2	氟、氯、溴、碘的化合物	(621)
17.2.1	卤化氢HX	(621)
	制备和用途	(621)
	卤化氢的物理性质	(626)
	卤化氢的化学活性	(628)

	非水溶剂中的卤化氢·····	(632)
17.2.2	元素的卤化物·····	(637)
	氟化物·····	(638)
	氯化物、溴化物和碘化物·····	(641)
17.2.3	卤素互化物·····	(644)
	双原子卤素互化物XY·····	(645)
	四原子卤素互化物XY ₃ ·····	(650)
	六原子和八原子卤素互化物MF ₆ 和IF ₇ ·····	(657)
17.2.4	多卤阴离子·····	(663)
17.2.5	多卤镧阳离子XY _{2n} ⁺ ·····	(669)
17.2.6	卤素阳离子·····	(673)
17.2.7	氯、溴和碘的氧化物·····	(675)
	氯的氧化物·····	(676)
	溴的氧化物·····	(685)
	碘的氧化物·····	(686)
17.2.8	含氧酸和含氧酸盐·····	(689)
	通论·····	(689)
	次卤酸HOX和次卤酸盐XO ⁻ ·····	(693)
	亚卤酸HOXO和亚卤酸盐XO ₂ ⁻ ·····	(698)
	卤酸HOXO ₂ 和卤酸盐XO ₃ ⁻ ·····	(701)
	高卤酸和高卤酸盐·····	(707)
	高氯酸和高氯酸盐·····	(707)
	高溴酸和高溴酸盐·····	(715)
	高碘酸和高碘酸盐·····	(717)
17.2.9	卤素的氧氟化物及其有关化合物·····	(723)
	氯的氧氟化物·····	(723)
	溴的氧氟化物·····	(730)
	碘的氧氟化物·····	(732)
17.2.10	含氧酸的卤素衍生物·····	(736)

17.3	碲的化学	(739)
第18章	稀有气体: 氦、氖、氩、氪、氙、氡	(742)
18.1	引言	(742)
18.2	元素	(744)
18.2.1	分布、制备及应用	(744)
18.2.2	元素的原子性质和物理性质	(745)
18.3	稀有气体化学	(748)
18.3.1	笼形包合物	(749)
18.3.2	氙的化合物	(750)
18.3.3	其他稀有气体的化合物	(764)

第 11 章

氮

11.1 引 言

氮是人们所知道的最丰富的、处于游离态的元素。它占大气体积的78.1% [即占78.3%(原子百分数)或75.5%(质量百分数)], 工业上每年从大气中生产数百万吨的氮。对一切有生命的物质来说, 呈化合状态的氮是必不可少的, 在蛋白质的组成中, 按质量计氮平均约占15%。目前许多国家用工业法大规模固氮, 将其用于农业肥料和其他化学制品的生产。全世界只有硫酸和石灰的产量超过所生产的无水液氨的吨数。事实上, 1980年美国所生产的产量最高的12种化工产品中, 四种含有氮(图11.1)¹。由于在所有人类近来对自然循环的干预中, 工业固氮得到了最大的发展, 这将对人类产生重大的影响, 受益是主要的, 但有时也有害。关于这方面的问题, 将在后面几节中进一步讨论。

人们通常认为是Daniel Rutherford在1772年发现了氮, 可是差不多同时, C. W. Scheele和H. Cavendish二人也分别分离出氮气²。Rutherford在他的老师Joseph Black(CO₂的发现者, 见§ 8.1)的启发下, 研究含碳物质在有限量的空气中燃烧后所留下的

¹ Top 50 Chemicals, *Chem. Eng. News* 9 June, 1980, 36. (See also *ibid.* 14 June, 1982, 33)

² M. E. Weeks, in H. M. Leicester (ed.), *Discovery of the Elements*, 6th edn., Journal of Chemical Education Publication, 1956: Nitrogen, pp. 205-8; Rutherford, discoverer of nitrogen, pp. 235-51; Old compounds of nitrogen, pp. 188-95.

残余“空气”的性质时，他用KOH除去CO₂，从而获得了氮。他认为这是从已燃烧的物质中吸收了燃素的普通空气。有些人不顾A. L. Lavoisier的研究成果，直到1840年还在争论关于氮气的基本性质。氮(nitrogen)这个名称，在1790年由Jean - Antoine - Claude Chaptal提出，是基于它是硝酸和硝酸盐的一个组分的考虑(希腊文νιτρον, 硝酸灵; γεννω, 形成)。由于这种气体的窒息性, Lavoisier更喜欢用azote(氮)这个名称(希腊文'αζωτικόν, 无生命), 而且这个名称在法语中以诸如azo, diazo, azide等形式还在使用。德文名称stickstoff指的是相同的性质(sticken, 窒息或闷熄)。

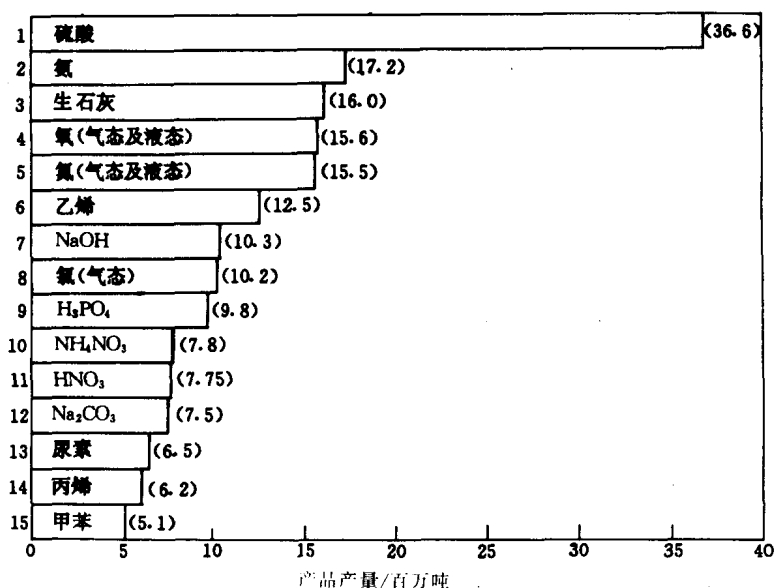


图 11.1 美国化工产品产量 (1980)。由于氨的分子量很小, 所生产的NH₃的摩尔数(1.01 × 10¹³)几乎是H₂SO₄摩尔数(0.37 × 10¹³)的三倍

氮的化合物有一段令人难忘的历史。Herodotus的历史上(公元前15世纪)^①首次提到氯化铵, 而铵盐以及硝酸盐、硝酸和王水已

① “在利比亚的山丘上, 有大量的氯化铵, 生活在那里的亚美尼亚人(Ammonians)崇拜一个庙宇中的神阿门(Ammon)。此庙宇与Theban Jupiter的相似。”(希腊文Αμμων)为埃及的神Amun的名字, 氯化铵Salammoniac来自'αμμωνιακόν, 属于阿门的意思。

为早期的炼丹士所熟知²。在“氮化学时间表”专栏中，按顺序列出了氮化学发展的一些重要年代。目前仍不断有令人兴奋的发现。实际上，在常温常压下，细菌固氮历程已被称为“化学中最引人注目的、挑战性的、未解决的问题之一”³。最近已出版若干有关这方面的综述、专题文章和论文集^{3a,3b,3c}。

氮化学时间表

- 1772年 D. Rutherford 分离出 N_2 气(同时C. W. Scheele和H. Cavandish 也分离出 N_2 气)。
- 1772年 J. Priestley 制得 N_2O ，并指出 N_2O 有助燃作用。
- 1774年 Priestley 用汞在集气槽中分离出 NH_3 气。
- 1809年 J. L. Gay Lussac制得第一个给予体-接受体加合物(配位化合物) $NH_3 \cdot BF_3$ (而A. Werner的理论是在1891—1895年期间才建立)。
- 1811年 P.L.Dulong制得 NCl_3 ，在研究 NCl_3 的性质时，他失去了一只眼睛和三个手指。
- 1828年 F.Wöhler由 NH_4CNO 制得尿素。
- 1832年 J. von Liebig 把 NH_3 或 NH_4Cl 和 PCl_5 一起加热，制得氯化磷氮(Phosphonitrilic chloride)($NPCl_2$)。
- 1835年 M. Gregory 首先制得 S_4N_4 。
- 1862年 认识到土壤中的N对农业的重要性(尽管有人强烈反对，von Liebig毫不动摇地坚持氮直接来自于大气)。
- 1864年 W. Weyl报导了液态 NH_3 有溶解金属形成有色溶液的能力。
- 1886年 证明大气中的 N_2 被某些根瘤菌中的有机体所“固定”。
- 1887年 T. Curtius首先分离出胂(N_2H_4)，1890年他还第一个由 N_2H_4 制得了 HN_3 。

³ F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd edn., p. 345, Interscience, 1972; see also K. J. Skinner, Nitrogen fixation, *Chem. Eng. News* 4 Oct. 1976, 22—35.

^{3a} R. L. Richards, Nitrogen fixation, *Educ. Chem.* 16, 66—69(1979).

^{3b} R. W. F. Hardy, F. Bottomley and R. C. Burns (eds.), *A Treatise on Dinitrogen Fixation*, Sections 1 and 2, Wiley, New York 1979, 812 pp.

^{3c} I. Chatt, L. M. da C. Pina, and R. L. Richards, *New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation*, Academic Press, London, 1980, 284 pp. (See also ref. 17a).

- 1895年 第一个有关大气氮的工业加工方法——Frank - Caro法制氰化钙问世。
- 1900年 Birkeland - Eyde法, 先将 N_2 氧化为NO, 再由NO制 HNO_3 (现已不用)。
- 1906年 F.Raschig首先制得晶状氨基磺酸 H_2NSO_3 。
- 1907年 Raschig法, 用次氯酸盐把 NH_3 氧化为 N_2H_4 的工业法问世。
- 1908年 W. Ostwald 把 NH_3 经过催化氧化以制取 HNO_3 (1901)的方法扩大为工业规模(由于他在催化方面的成就, 获得1909年诺贝尔化学奖)。
- 1909年 在1913年以前, F.Haber和C.Bosch合作, 把氮的催化合成扩大为大规模的工业过程(Haber因在“由氮和氢合成氨”方面的贡献, 而获得1918年诺贝尔化学奖, Bosch由于他对“化学高压法的发明和发展的贡献”而分享1931年诺贝尔奖, Haber法合成氨, 是第一个高压工业过程)。
- 1925年 A.Stock和E.Pohland制得与苯相似的环硼氮烷($HBNH_3$)₃。
- 1928年 在制得 NCl_3 (1811)117年之后, O.Ruff和E.Hanke首先制得 NF_3 。
- 1925—1935年 逐步分析研究了N原子光谱。
- 1929年 在这一年的早些时候, 有人发现O和C的同位素之后, S.M. Naudé 发现氮的同位素 ^{15}N 。
- 1934年 首先观察到 NH_3 中的微波吸收(由于分子倒转)——这标志着微波光谱学的开始。
- 1950年 W.E.Proctor和F.C.Yu首次观察到含有 ^{14}N 和 ^{15}N 的化合物的核磁共振。
- 1957年 C.B.Colburn和A.Kennedy首先制得 N_2F_4 , 几年之后(1961)指出, 高于 $100^\circ C$ 时 N_2F_4 与顺磁性的 NF_2 处于离解平衡。
- 1958年 S.G.Shore和R.W.Parry制得与乙烷等电子的 $NH_3 \cdot BH_3(NH_3$ 和 B_2H_6 直接反应生成 $[BH_2(NH_3)_2]^+ [BH_4]^-$)。
- 1962年 遇到第一个“弯曲”的NO配合物, 即 $[Co(NO)(S_2CNMe_2)_2]$ (P.R.H.Alderman, P.G.Owston和J.M.Rowe)。
- 1965年 A.D.Allan和C.V.Senoff制得第一个 N_2 配体的配合物。
- 1966年 两个研究小组分别发现了 ONF_3 (与 CF_4 等电子)。
- 1968年 在 $[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5]^{4+}$ 中, N_2 当作成桥配体(D.F.Harrison, E.Weissbeger和H.Taube)。