

[美] F. A. 科 顿 著
[英] G. 威尔金森 著

基础无机化学

(上 册)



科学出版社

内 容 简 介

本书是一本无机化学的基础读物,内容较新颖,包括许多过去认为不属于无机化学的材料,如软硬酸、 π 酸、超酸、多核络合物、簇状化合物、分子氮络合物、金属酶、铁的生物化学等。原书分四部分,共三十一章。第一部分基本原理;第二部分主族元素;第三部分过渡元素;第四部分一些特殊的论题。中译本分上下两册出版,原书前二部分为上册,后二部分为下册。

F. A. Cotton, G. Wilkinson
BASIC INORGANIC CHEMISTRY
JOHN WILEY & SONS, INC., 1976

基 础 无 机 化 学

(上册)

[美] F. A. 科顿 著
[英] G. 威尔金森 著

南开大学化学系 译

王积涛 臧璠石 廖代正 校

责任编辑 赵世雄

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

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

1984年5月第一版 开本: 787×1092 1/16

1984年5月第一次印刷 印张: 17

印数: 0001—14,550 字数: 394,000

统一书号: 13031·2557

本社书号: 3518·13—4

定价: 2.65 元

内 容 简 介

本书是一本无机化学的基础读物,内容较新颖,包括许多过去认为不属于无机化学的材料,如软硬酸、 π 酸、超酸、多核络合物、簇状化合物、分子氮络合物、金属酶、铁的生物化学等。原书分四部分,共三十一章。第一部分基本原理;第二部分主族元素;第三部分过渡元素;第四部分一些特殊的命题。中译本分上下两册出版,原书前二部分为上册,后二部分为下册。

F. A. Cotton, G. Wilkinson
BASIC INORGANIC CHEMISTRY
JOHN WILEY & SONS, INC., 1976

基 础 无 机 化 学 (下册)

[美] F. A. 科顿 著
[英] G. 威尔金森

南开大学化学系 译

王积海 臧弢石 廖代正 校

责任编辑 赵世雄

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

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

*

1984 年 12 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16
1984 年 12 月第一次印刷 印张: 10 1/4
印张: 0001—12,900 字数: 234,000

统一书号: 13031·2741

本社书号: 3777·13—4

定 价 2.40 元

2.40

译 者 的 话

近二十年来,由于许多新型化合物如夹心、笼状、簇状和穴状化合物等的出现,以及新的边缘学科如生物无机化学、金属有机化学和无机固体化学等的开拓与发展,加上结构分析、量子化学理论的广泛应用,给无机化学带来了一些新的变化。为了及时反映这些新成就和新特点,陆续出版了许多新型无机化学教科书。在众多的书目中,F. A. 科顿和 G. 威尔金森合著的《基础无机化学》是一部独具特色的著作,该书既没有过于偏重理论,也没有堆积过多的新材料。它除巧妙地合理地安排了理论和叙述部分外,还注重于新内容的归纳与总结,并深入浅出地介绍了当代无机化学的某些前沿课题。

众所周知,本书的两位作者都是当代国际上第一流的无机化学专家。F. A. 科顿教授注重于无机化学理论的研究,其研究范围涉及到金属-金属多重键、金属原子的簇状化合物、过渡金属有机络合物和蛋白质结构等方面,所著《群论在化学中的应用》一书*至今仍是化学工作者所公认的有关群论基础知识的优秀著作。另一作者 G. 威尔金森教授则是当代金属有机化学的权威,由于他在夹心化合物研究方面的卓越成就,同 E. O. 费塞尔 (E. O. Fisher) 共享了1973年的诺贝尔化学奖。早在1971年,这两位化学大师就共同编写了《高等无机化学》一书**,迄今已出四版,一直深受读者欢迎。其后他们又再次合作,编写出它的姊妹篇《基础无机化学》。

本书共分四部分。第一部分是基本原理;第二部分是主族元素;第三部分是过渡元素;第四部分是一些特殊的论题。中译本分上下两册出版,第一、二部分为上册;第三、四部分为下册。本书可作为大专院校化学、化工、生物、医学专业师生的教学参考书,也可供广大化学工作者及中学化学教师阅读。

参加本书翻译工作的(按翻译章次先后为序)有南开大学化学系教师廖代正、王福元、宋德瑛、陈声昌、袁华堂、吴世华、姚凤仪、李家值、史淑民、臧弢石、樊春梅、桂明德、张若桦、郭德威同志。南开大学外文系教师王友茨同志以及天津大学石油分校教师李科精同志也参加了部分翻译工作。全书由王积涛教授和臧弢石同志校阅,廖代正同志也参加了部分校阅工作。

翻译工作中难免有不妥之处,恳请读者批评指正。

* 中译本: F. A. 科顿 (F. A. Cotton) 著,刘春万等译,《群论在化学中的应用》,科学出版社 (1975)。

** 中译本: F. A. 科顿、G. 威尔金森 (F. A. Cotton, G. Wilkinson) 著,北京师范大学等校译,《高等无机化学》,人民教育出版社 (1980)。

序 言

“凡不追求猜想和占卜而渴望发现和认识的人，凡不打算设想出主观臆测的摹拟和寓言般的世界而去调查和剖析现实世界本身性质的人，必然会到事实本身中去探求一切”。

F. Bacon, 1620

已经出版的好几种无机化学教科书比作者编写的综合性课本《高等无机化学》篇幅小得多，然而它们大多数还包含了许多入门的理论（这些理论在我们的上述课本中由于篇幅的考虑被删去了）。其结果是这些教科书中无机化学的实际内容——也就是关于无机化合物的性质和行为的实际情况——非常少。

作者编写这本《基础无机化学》的意图是想要满足讲授无机化学课的教师的需要，他们的学生或因没有时间或并不打算深入钻研这门课程，但对一些基础课题，例如原子的电子结构和基本价键理论，却也可能要求明确的讲述。所以，我们引入了这类基础题材，但只介绍其主要内容。

然而本书的特点是确实对这些内容作了系统的介绍。我们几乎对所有各门化学，尤其是无机化学，坚持明确的 Bacon 的哲学观点。我们确信：像其它教科书那样地没有或几乎没有包含实际内容的无机化学，就像是没有乐器演奏的一张乐谱。虽然懂一些乐理当然能提高人的欣赏能力，但完全不懂乐理的人也是能欣赏音乐的。然而，一本乐理书，即使它是用听得见的片断主旋律及几段和弦相继进行加以说明，也还是跟完整地听到真正的乐曲很不相同的。

我们认为：一个学生读了一本“无机化学”书，而这本书几乎完全由理论和所谓的原理组成，只是偶尔在“恰当地”说明那些“原理”时，才提到一些不容置疑的实际内容，那末他实际上等于没有学过无机化学这门课程。当前，对非无机专业的学生的教学就倾向于这种方式。对此，我们深感痛惜。我们认为：即使对他们也应当讲授本课程的实际内容——要“有骨有肉”。编写本书就是想鼓励大家用 Bacon 的方式讲授无机化学。

本书在每章末尾都附有学习指导。偶尔还就该章的范围和目的给以提示，以帮助学生了解全书上下文的衔接。各章都附有补充读物目录，列出了比较近期的专题著作和评论文章。愿意更详尽地探求该内容的人是对它们感兴趣的。在某些情况，这类有用的文献很少。但学生和导师仍可在下列两书中找到所有元素和各类化合物的较为详尽的论述和更多的参考文献：

(1) 我们编写的“Advanced Inorganic Chemistry”, third edition, Wiley, 1972;

(2) J. C. Bailar, Jr., H. J. Emeléus, R. S. Nyholm and A. F. Trotman-Dickinson, eds., “Comprehensive Inorganic Chemistry”, Pergamon, 1973.

F. Albert Cotton Geoffrey Wilkinson

(王友茂 译)

• iii •

100-117

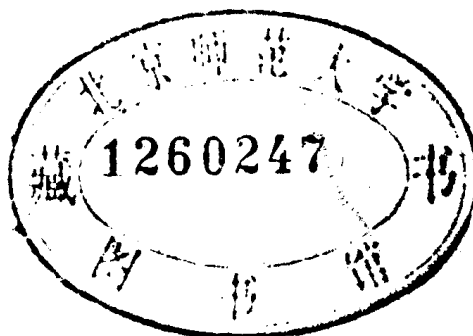
基础无机化学

(下册)

[美] F. A. 科顿 著
[英] G. 威尔金森

南开大学化学系 译

王积涛 臧弢石 廖代正 校



科学出版社

1984

目 录

序言	iii
----------	-----

第一部分 基本原理

第一章 一些物理化学基础知识	1
第二章 原子结构	23
第三章 化学键	42
第四章 离子固体	70
第五章 阴离子化学	82
第六章 配位化学	95
第七章 溶剂、溶液、酸和碱	123
第八章 周期表和元素化学	137

第二部分 主族元素

第九章 氢	159
第十章 IA 族元素: 锂、钠、钾、铷和铯	165
第十一章 IIA 族元素: 铍、镁、钙、锶、钡和镭	172
第十二章 硼	177
第十三章 IIIA 族元素: 铝、镓、铟和铊	189
第十四章 碳	197
第十五章 IVA 族元素: 硅、锗、锡和铅	204
第十六章 氮	211
第十七章 VA 族元素: 磷、砷、锑和铋	220
第十八章 氧	230
第十九章 VIA 族元素: 硫、硒、碲和钋	239
第二十章 卤素: 氟、氯、溴、碘和砹	246
第二十一章 惰性气体	258
第二十二章 锌、镉、汞	262

目 录

第三部分 过渡元素

第二十三章	过渡元素导论、配位场理论·····	267
第二十四章	d 区第一系列过渡元素·····	286
第二十五章	第二和第三系列过渡元素·····	316
第二十六章	钪、钇、镧和镧系元素·····	337
第二十七章	铪系元素·····	343

第四部分 一些特殊的论题

第二十八章	π 接受体(π 酸)配位体的络合物·····	355
第二十九章	金属有机化合物·····	373
第三十章	均相催化反应中的金属有机化合物·····	395
第三十一章	生物体系中的金属·····	411

第十六章 氮

16-1 引言

氮原子的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$ ，它的价电子层能以如下方法来完成：

1. 获得电子形成氮化物的离子 N^{3-} ；这种离子仅存在于最正电性金属的盐型氮化物中。

2. 电子对键的形成：例如 (a) 在 NH_3 中的单键，或 (b) 在 $:N \equiv N:$ 、 $-\ddot{N}=\ddot{N}-$ 、或 NO_2 中多重键的形成。

3. 形成电子对键的同时获得电子如 NH_2^- 或 NH^{2-} 。

4. 形成电子对键的同时失去电子，如四面体的铵离子和被取代的铵离子 $[NR_4]^+$ 。

有一些稳定的氮化合物，其中氮原子的价电子层形式上是未饱和的。最好的例子是 NO 、 NO_2 和 $R_2\dot{N}=\ddot{O}$ ，这些化合物分子中有未成对的电子，它们是顺磁性的。

三-共价的氮。 NR_3 分子是棱锥形的，它的键合最好被看作包含 sp^3 杂化轨道，因此孤对电子占据第四个位置。有三点要注意：

1. 由于不成键电子对的结果，所有的 NR_3 化合物的性质象 Lewis 碱，它们与 Lewis 酸作用得到给予体-接受体络合物，例如 $F_3^-B^+NMe_3$ 。它们可作为过渡金属离子的配位体如 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 。

2. 棱锥形的分子 $NRR'R''$ 应是手征性不对称的；其光学异构体不能被分离，这是由于分子进行快速的倒转运动，其中 N 原子穿过 3 个 R 基团的平面振动，很象一把雨伞能里外翻转一样 (图 16-1)。这个过程能垒大约仅为 $24 kJ \cdot mol^{-1}$ 。在 NH_3 中振动频率为 $2.387013 \times 10^{10} cps$ (周/秒)。

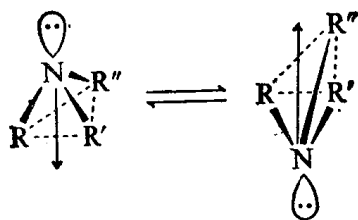


图 16-1 NH_3 分子倒转的图解说明。

3. 在极少数的情况下，三-共价氮的化合物是平面型的；在这种情况下，象我们讨论过的 $N(SiMe_3)_3$ 一样包含有多重键 (15-1 节)。N 位于三角形中央的金属络合物如 $[NiR_3(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ 具有类似的结构。

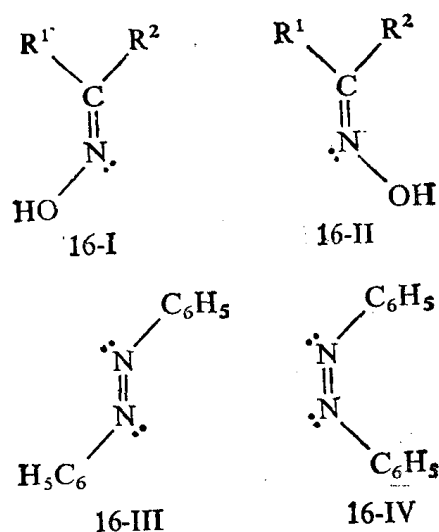
N—N 单键的键能。 N—N 单键是相当弱的。如果我们比较一些单键的键能，可以清楚地看到 C—C 和 N—N 的单键键能之间有显著的降低。这个差别可能是由于不成键的孤对电子之间的排斥作用的影响。其结果使氮与碳不同，仅有较小的链接的倾向。

多重键。 氮倾向于象碳一样能形成 $p\pi-p\pi$ 重键，这是氮区别于磷以及第 V 族其它

单键类型	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	$\text{HO}-\text{OH}$	$\text{F}-\text{F}$
键能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	350	160	140	150

元素的主要特征。因此元素氮作为单质是双原子分子 N_2 ，它具有很高的键强度和短的核间距 ($1.094 \text{ \AA}$)，而磷形成 P_4 分子或巨大的层状单键的结构 (8—5 节)。

当氮形成一个单键和一个双键时，其分子构型是非线型的，这些非线型分子通常具有稳定的立体异构体 (16—I 至 16—IV)。



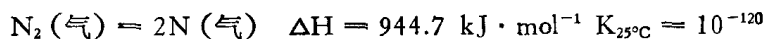
这可解释为氮用两个 sp^2 杂化轨道形成两个 σ 键，第三个 sp^2 杂化轨道为孤对电子占据，于是一个 $p\pi$ 键是用氮的 p_z 轨道形成的。

在含氧的化合物 NO_2^- 和 NO_3^- 中存在重键，这可用在第三章已提出的共振或分子轨道理论来说明。

16-2 存在和性质

氮在自然界主要以 N_2 存在 (沸点 77.3K)，地球上的大气按体积计算 N_2 的含量为 78%。同位素 ^{14}N 和 ^{15}N 有一个确定的比例， $^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 272.0$ ，含有 ^{15}N 的化合物被用于微量研究。

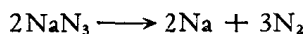
N_2 的解离热是很大的：



很强的 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键可说明 N_2 的化学惰性以及下面这个事实：大多数简单的氮化合物即使包含很强的键，化合物仍然是吸热的。 N_2 与等电子的三重键体系如 $\text{X}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{X}$ ， $:\text{C} \equiv \text{O}:$ ， $\text{X}-\text{C} \equiv \text{N}:$ 和 $\text{X}-\text{N} \equiv \text{C}:$ 相比较，它是特别不活泼的。 $-\text{C} \equiv \text{C}-$ 和 $-\text{C} \equiv \text{N}$ 两种基团能提供它们的 π 电子，因此它们能充当给予体，而 N_2 则不能。然而在有限的范围内，它能形成类似于 CO 所形成的络合物，这些络合物具有 $\text{M} \leftarrow \text{N} \equiv \text{N}:$ 和 $\text{M} \leftarrow \text{C} \equiv \text{O}:$ 的结构 (第二十八章)。

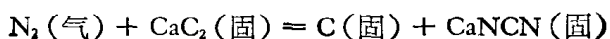
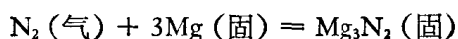
可从空气的液化和分馏来制得氮。此法制得的氮气通常含有一些氩气，并且根据质

量不同,含氧可在 30ppm 以上. 光谱纯的氮是用叠氮化钠或叠氮化钡热分解而得:



在室温下,氮仅与金属锂(Li)反应生成 Li_3N , 与某些过渡金属络合物作用,还可为自由生存或共生在三叶草、豌豆、蚕豆等根瘤上的固氮菌所固定,这些细菌固氮的机理还是不清楚的.

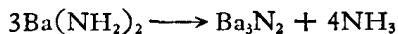
在高温下,氮的活泼性增强,尤其是当催化剂存在时,其典型的反应是:



氮的化合物

16-3 氮化物

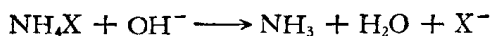
正电性金属的氮化物具有分立的氮原子的结构,因此可看作是离子型的,例如 $(\text{Ca}^{2+})_3(\text{N}^{3-})_2$, $(\text{Li}^+)_3\text{N}^{3-}$ 等. 它们能迅速地水解得到氨和金属氢氧化物是与之一致的,这类氮化物可用金属与氮直接相互作用或由氨基化物加热失去氨而制得,例如:



许多过渡金属的氮化物通常是非整比化合物,其中氮原子排列在金属原子密堆积的间隙内. 它与碳化物、硼化物相似,具有高硬度、化学惰性、高熔点和能导电的性质.

16-4 氮的氢化物

氨. 铵盐与碱反应形成氨:



在工业上氨是用 Haber 法制得,这个反应是在温度 $400-500^\circ\text{C}$, 压力 10^2-10^3 大气压和存在催化剂的条件下进行.



虽然这个平衡体系在低温下是最为有利,但即使有最好的催化剂也需要较高的温度以获得满意的速率. 最好的催化剂是 α -铁,其中含有少量的氧化物以加宽晶格和扩大活化界面.

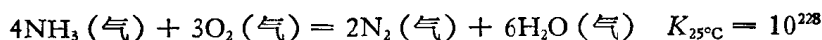
氨是一种无色有刺激性的气体(沸点 -33.35°C). 液态氨有很大的汽化热(在沸点温度下为 $1.37 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$),以普通的实验装置就能处理液氨. 液态氨的物理性质与水相似,由于强的氢键而具有很高的缔合作用. 它的介电常数(在 -34°C 时为 ~ 22 ; 水的介电常数在 25°C 为 81)是足够高的,这是使它成为很好的离子化溶剂的原因. 它的自动电离作用在前面已有讨论(7-3 节).

液态氨对正电性金属的反应活性较低于水,但能溶解许多这样的金属(10-3 节).

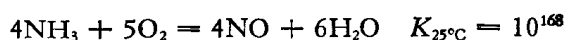
因为氨(液)具有比水小很多的介电常数,所以它对有机化合物是一种较好的溶剂,但

它对离子型的无机化合物通常是一种较差的溶剂。但作为络合剂时,氨是比水优越的。如碘化银在水中非常难溶,但在氨中却非常易溶。阳离子在氨中的初级溶剂化数类似于在水中的初级溶剂化数,例如 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的溶剂化数分别为 5.0 ± 0.2 和 6.0 ± 0.5 。

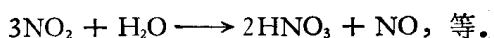
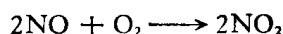
氨在空气中燃烧



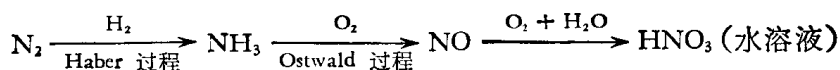
尽管这个过程在热力学上是有利的,然而在 750 至 900°C,在铂或铂-铑催化剂存在下,氨与氧的反应能按照如下方程式进行



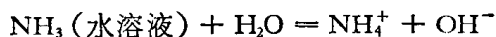
这个反应是合成一氧化氮的实用的方法。一氧化氮与过量的氧气反应产生二氧化氮,氮的混合氧化物被水吸收,便形成硝酸:



工业上利用大气中的氮以生产硝酸的程序如下:

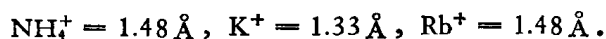


氨非常易溶于水,虽然氨的水溶液一般被认为是弱碱 NH_4OH 的溶液而被称为“氢氧化铵”,但未离解的 NH_4OH 可能不存在。此溶液最好作为 $\text{NH}_3(\text{水溶液})$ 来讨论,氨水溶液中的平衡可写为:

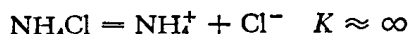


$$K_{25^\circ\text{C}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.81 \times 10^{-5} \quad (\text{p}K_b = 4.75)$$

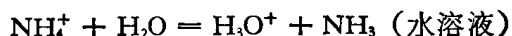
铵盐。 四面体 NH_4^+ 离子的稳定结晶盐大多数是水溶性的。铵盐在溶解度和结构上一般类似于钾盐和铷盐,因为这三种离子的 Pauling 半径是相近的:



强酸的盐在水中完全电离,溶液呈微酸性:

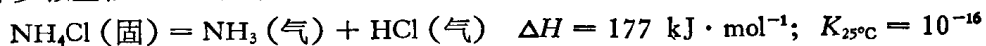


这样,1M 氨水溶液的 pH 为 ~ 4.7 。第二个反应的常数通常称为水解常数;同样它也可被认为是阳离子酸 NH_4^+ 的酸度常数,在下述意义上这个体系可视为一个酸-碱体系:

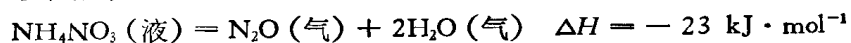
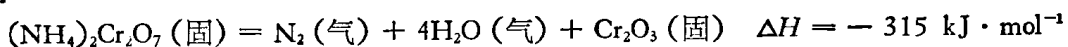


酸 碱 酸 碱

许多铵盐在 300°C 左右就挥发与离解,例如:

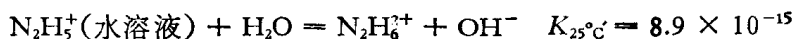
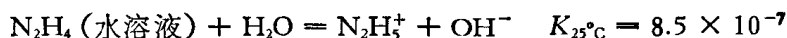


当加热含氧化性阴离子的铵盐时可发生分解,同时将 NH_3 氧化至 N_2O 或 N_2 或二者。例如:



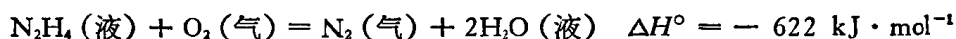
联氨。 联氨(肼) N_2H_4 可以看作氨中的一个氢原子被 $-\text{NH}_2$ 基取代的衍生物。它

是一个二元碱:

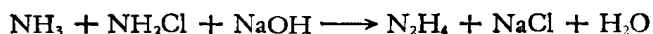


因而可获得两种形式的胍盐。N₂H₅⁺ 的盐在水中是稳定的,但是 N₂H₆²⁺ 的盐是非常容易水解。因为 N₂H₆²⁺ 的盐通常比一元酸盐可溶性小,所以 N₂H₆²⁺ 的盐能从含有过量酸的水溶液中结晶出来。

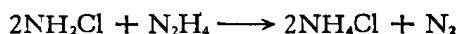
无水 N₂H₄ 是发烟的无色液体(沸点 114℃)。从它的吸热特征 ($\Delta H_{\text{生成}}^\circ = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 看来,它的稳定是出乎意外的。它在空气中燃烧时放出大量的热。



水合胍在碱性溶液中是一种很强的还原剂,它通常被氧化至 N₂。胍可用氨水与次氯酸钠相互作用而制得:



但还存在一个与上述反应相竞争的副反应,只要有一些胍形成,副反应就会变得相当快:



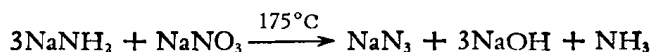
为了获得可观的产品,必须加入明胶。明胶隐蔽了催化无效反应的重金属离子。如果没有明胶存在,那么即使普通水中只含有百万分之几的 Cu²⁺ 离子,也将几乎完全阻止胍的形成。因为单纯的隐蔽剂如 EDTA 不象明胶那样有效,有人认为明胶对主反应还有催化效应。

羟胺。 羟胺 NH₂OH 是一种比 NH₃ 更弱的碱:



羟胺是在控制一定的条件下,由电解还原或用 SO₂ 还原硝酸盐或亚硝酸盐而制得。羟胺是一种不稳定的白色固体。它的水溶液或它的盐 [NH₃OH]Cl、[NH₃OH]₂SO₄ 被用作还原剂。

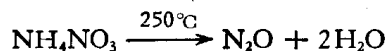
叠氮化物。 用如下反应可制得叠氮化钠:



重金属的叠氮化物是易爆炸的。叠氮化铅和叠氮化汞已被用于雷管。叠氮离子是直线形的和对称的,它的行为有些象卤离子,在金属络合物中,它能作为配位体。纯的叠氮酸 HN₃ 是一种危险的易爆炸的液体。

16-5 氮的氧化物

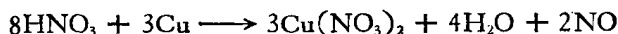
一氧化二氮。 由熔融的硝酸铵热分解可制得一氧化二氮 N₂O:



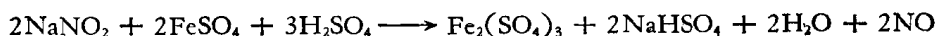
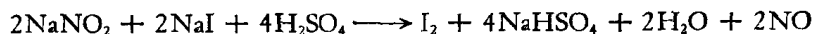
产物中含有杂质 NO 和 1—2% 的 N₂, NO 可使通过 FeSO₄ 溶液来除去。

一氧化二氮具有直线形的结构 NNO。它是相当不活泼的,在室温下它不同卤素、碱金属、臭氧等反应,但在加热时,它分解为 N₂ 和 O₂,从而能与碱金属和许多有机化合物反应,并能助燃。N₂O 可用作麻醉剂。

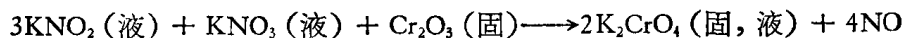
一氧化氮。 在许多包含硝酸、硝酸盐和亚硝酸盐溶液的还原反应中可生成一氧化氮 NO。例如由 8N 的硝酸与铜反应：



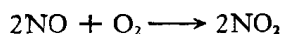
相当纯的 NO 可从水溶液的反应得到：



或从干态的反应得到：



一氧化氮与氧立即反应生成 NO_2 ：

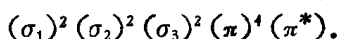


它被强氧化剂氧化到硝酸；它与高锰酸盐的反应是定量的，可作为一种分析方法。在酸性溶液中它被 SO_2 还原为 N_2O 和被 Cr^{+2} 还原为 NH_4OH 。

在热力学上，一氧化氮是不稳定的。它在高压和 30—50℃ 的范围内很容易分解：



NO 分子是顺磁性的，具有如下的电子结构：



在 NO 分子中 π^* 轨道的电子比较容易失去而成为亚硝基离子 NO^+ ， NO^+ 能形成许多盐。由于电子从反键轨道除去，所以 NO^+ 中的键比 NO 中的强，键长减少 0.09 Å，振动频率从 NO 的 1840cm^{-1} 提高到 NO^+ 的 $2150\text{—}2400\text{cm}^{-1}$ （根据周围环境）。

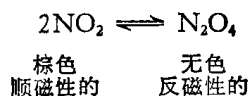
当 N_2O_3 或 N_2O_4 溶解在浓硫酸中时，可形成 NO^+ 离子：



亚硝基离子的酸式硫酸盐 $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ 是铅室法制造硫酸的重要中间产物。

一氧化氮与过渡金属能形成许多络合物（第二十八章），有些络合物可认为是由 NO^+ 形成的。

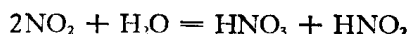
二氧化氮 NO_2 和四氧化二氮 N_2O_4 。 在溶液和气相中， NO_2 和 N_2O_4 这两种氧化物之间存在的平衡强烈地依赖于温度：



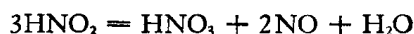
在固态中，氧化物完全是 N_2O_4 。在液态中， N_2O_4 发生部分分解；在凝固点（-11.2℃）它是淡黄色的，其中含有 0.01% 的 NO_2 ，在沸点 21.15℃，在深红棕色的液体中 NO_2 增至 0.1%。在 140℃ 以上的蒸汽中 N_2O_4 完全分解。 NO_2 有一个未成对的电子。其它的“自由基”分子如 NO 和 ClO_2 （20-4 节）几乎没有聚合成二聚物的倾向。这个差别可能是因为在 NO_2 分子中电子基本上是被定域在 N 原子上。这二聚物有三种同分异构形式，其中最稳定和最通常的形式是具有平面的结构 $\text{O}_2\text{N—NO}_2$ 。正如从它的键弱所预料的，N—N 键相当长，为 1.75 Å。 N_2O_4 的解离能只有 $57\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

混合氧化物即 NO_2 和 N_2O_4 是用加热金属的硝酸盐或用 NO 的氧化或用金属和其它还原剂还原硝酸和硝酸盐来制得。这些气体是非常有毒的，它们迅速地金属起作用，

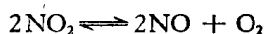
它们与水反应如下:



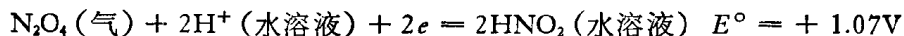
亚硝酸易分解,特别是当温热时更易分解:



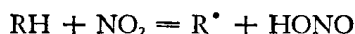
二氧化氮在 150°C 开始热分解,在 600°C 完全分解:



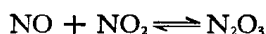
在水溶液中,这些氧化物是相当强的氧化剂,在强度上与溴相当.



这些混合氧化物即“亚硝烟”,在有机化学中被用作为选择性的氧化剂.过程的第一步是氢的分离:



NO_2 和 NO 按化学计算量相互作用可生成氧化物 N_2O_3 , 纯的 N_2O_3 仅在低温下存在,因为它很容易解离.



液体 N_2O_4 能用作溶剂和用来制取无水硝酸盐以及硝酸盐络合物.如铜溶解在 N_2O_4 的乙酸乙酯溶液中形成 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, 它受热失去 N_2O_4 形成 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

N_2O_4 在无水硝酸中解离为离子:



五氧化二氮. N_2O_5 这个氧化物形成不稳定的无色的结晶.它用如下的反应来制得:

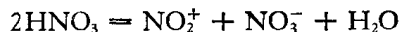


N_2O_5 是硝酸的酸酐.在固态时它是销离子的硝酸盐 $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$.

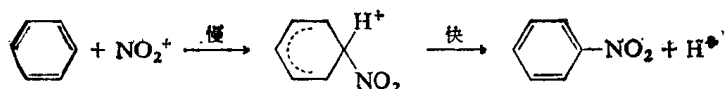
16-6 销 离 子

NO_2 与 NO 一样,易失去未配对的电子.销离子 NO_2^+ 存在于硝酸的解离、氮的氧化物的酸溶液和芳香族化合物的硝化反应中.在硝化反应中已对 NO_2^+ 进行了研究,从中已确认 NO_2^+ 离子是引发化学反应的重要物种.

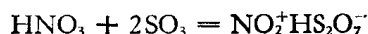
在离子化溶剂如 H_2SO_4 、 CH_3NO_2 或 CH_3COOH 的离子化作用中会形成销离子.例如:



实际的硝化过程可归纳为:

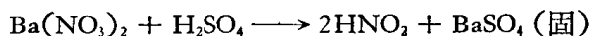


销离子的盐很容易分离.它们是稳定的,但会很快地水解.典型的制备方法是:

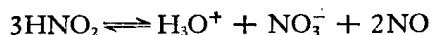


16-7 亚硝酸

弱酸 HNO_2 ($\text{p}K_a = 3.3$) 溶液可由酸化冷的亚硝酸盐溶液来制得。无盐的 HNO_2 水溶液能用如下的反应获得:



纯的液体亚硝酸是未知的,但它能在汽相中得到。甚至亚硝酸的水溶液也不稳定,当加热时,它迅速地分解:

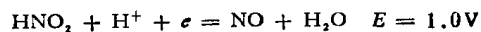


将硝酸盐与还原剂如碳或铅或铁等一起加热可制得碱金属的亚硝酸盐。亚硝酸盐很易溶于水,它们是非常有毒的,虽然它们被用于火腿和其它肉制品的防腐,但已有证据表明,它们能与蛋白质反应生成致癌的亚硝基胺。亚硝酸盐主要用来生产从芳香胺合成有机重氮化合物时所需的亚硝酸。 NO_2 基团的有机衍生物有两种类型:亚硝酸盐 $\text{R}-\text{ONO}$ 和硝基的化合物 $\text{R}-\text{NO}_2$ 。类似的互变异构现象发生在无机的络合物中,当 NO_2^- 是配位体时,实际的给予体原子不是氧就是氮(6-4节)。

习 题

A

1. 写出氮原子的电子结构和列举能完成八电子结构的途径。
2. 用 (a) 价键理论和 (b) 分子轨道理论阐述 NO_2^- 的多重键。
3. 如何制备光谱纯的氮?
4. 从作为良好溶剂的角度比较 H_2O 和 NH_3 的性质。
5. 钠溶解在液氨中生成蓝色的溶液,但钠与水反应生成氢气,解释这个差别。
6. 写出从 NH_3 和 O_2 合成硝酸的配平的反应方程式。
7. 为什么把氨溶液作为氢氧化铵是错误的?
8. 写出 (a) NaNO_3 , (b) NH_4NO_3 , (c) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的热分解反应方程式。
9. 联氨如何制备?
10. 写出三种不同的制备一氧化氮的配平的反应方程式。
11. 硝离子 NO_2^+ 如何获得? 说明它在芳香族碳氢化合物的硝化作用中的意义。
12. 已知在酸性溶液中



写出并配平亚硝酸与 I^- 、 Fe^{2+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 相互反应的方程式。

13. 在络合物中, NO_2^- 和 NO_2^+ 如何与过渡金属配位?
14. 试列举硝酸的主要性质。
15. 写出 NO^+ 和 NO_2^+ 离子的电子结构。

B

1. 比较 CO 和 N_2 的电子结构。为什么 N_2 与金属形成络合物没有 CO 那样容易?
2. NR_3 化合物不能被分解,但 PR_3 化合物能被分解,其差别的原因何在?
3. 氮和磷及 V 族其它元素不同,仅形成双原子分子。为什么?
4. 为什么 1M 的 NH_4Cl 溶液是酸性的 ($\text{pH} \sim 4.7$)?

5. NCl_3 是非常危险的爆炸性油状物,但是 NF_3 是很稳定的气体,仅在大约 250°C 以上才反应。试解释这个差别。

6. 已知 N_2O_4 有三种同分异构体。试画出它们可能的结构。

7. NO 容易发生二聚作用,但 NO 却不能,为什么有这个差别?

第十六章学习指导

补充读物

Colburn, C. B., ed., *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vols. 1 and 2, Elsevier, 1966, 1973.

Jolly, W. L., *The Inorganic Chemistry of Nitrogen*, Benjamin, 1964.

Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. VIII, Supplements I and II, Longman's Green, 1967.

Wright, A. N. and Winkler, C. A., *Active Nitrogen*, Academic Press, 1968.

(李家值 译)