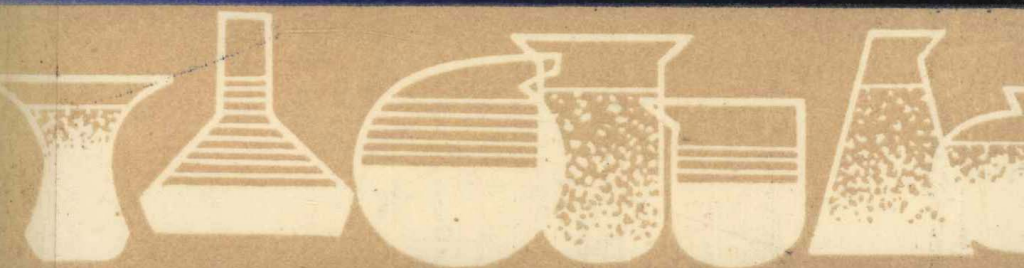


FEI SHUI RONG JI HUA XUE

非水溶剂化学



● 张克立 刘 磊 编 著

● 武汉大学出版社

非水溶剂化学

张克立 刘 磊 编著

武汉大学出版社

(鄂)新登字 09 号

图书在版编目(CIP)数据

非水溶剂化学/张克立、刘磊 编著

——武汉:武汉大学出版社,1994.4

ISBN 7-307-01626-5

I. 非…

II. ①张… ②刘…

III. ①非水溶液—溶液—化学

②溶液—非水溶液—化学

IV. O645

武汉大学出版社出版发行

(430072 武昌 珞珈山)

武汉大学软件基地激光照排

湖北罗田县印刷厂印刷

1994年4月第1版 1994年4月第1次印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 10.25

字数: 214千字 印数: 1—1000

ISBN 7-307-01626-5/O·147 定价: 5.00元

编 者 的 话

溶剂与化学家结下了不解之缘。可以说,几乎没有任何一位化学工作者不与溶剂打交道。非水溶剂化学是古老而崭新的化学学科之一,然而有关材料大都分散在某些教科书的个别章节和文献之中,国内目前尚无系统介绍非水溶剂化学的书。鉴于此,编者贸然执笔,欲将非水溶剂化学简单系统地介绍给读者。

化学中溶剂和溶液是两种不同的概念,然而它们之间的关系却是十分密切的。因此,在谈到溶剂时必然涉及到溶液,而在谈到溶液时更离不开溶剂。本书着重从非水溶剂的角度来讨论问题,当然会涉及到溶液化学的有关内容。

非水溶剂化学的内容十分丰富,为使本书简明扼要,我们偏重于介绍应用和研究结果,略去了冗长的数学推导和数据处理过程。主要内容大致可分为三部分。第一部分介绍溶剂—溶质相互作用的一般原理和溶剂的分类(2—3章)。第二部分介绍各种溶剂的性质(4—10章)。它包括:①质子溶剂—液氨、液体氟化氢和硫酸。②氧化物和卤氧化物溶剂。③液体卤化物、卤素和卤素互化物溶剂。④有机配位溶剂。⑤高温下的熔盐体系。第三部分介绍非水溶剂体系的光谱特性和非水溶剂的某些特殊应用(11—13章)。

《非水溶剂化学》可作为理工科大学化学系有关专业高年级学生和研究生教材使用,也可作为有关化学工作者的参考书。它取材于国内外有关的著作和文献,结合我们的研究工作编写而成。在此,特对引用的有关材料的作者表示感谢。

在成书的过程中,我们得到秦子斌教授的热情帮助和指导,他对初稿提出了许多宝贵的修改意见。彭正合副教授、张治民副教授审阅了本书的部分章节,并提出了许多宝贵意见。该书的出版还得到了武汉大学出版社社长牛太臣教授及史新奎副教授、金丽莉副教授等的热情帮助和支持。在此,我们一并表示衷心的感谢!

囿于编者水平,谬误在此难免,恳请读者指正。

张克立

1993. 12 于珞珈山

目 录

第一章 引 言	(1)
参考文献	(5)
第二章 溶剂—溶质的相互作用	(6)
2-1 分子间的力	(6)
2-1-1 两个离子的相互作用	(6)
2-1-2 离子和偶极子的相互作用	(7)
2-1-3 离子和四极子的相互作用	(9)
2-1-4 离子和诱导偶极子的相互作用	(10)
2-1-5 两个偶极子的相互作用	(11)
2-1-6 偶极子和诱导偶极子的相互作用	(12)
2-1-7 色散或伦敦相互作用	(12)
2-1-8 氢键	(14)
2-1-9 特殊的化学相互作用	(14)
2-2 溶剂化作用的性质	(15)
2-2-1 溶液生成过程	(15)
2-2-2 未带电荷分子的溶剂化	(19)
2-2-3 离子的溶剂化	(23)
参考文献	(34)
第三章 非水溶剂的分类及一般性质	(35)
3-1 溶剂的分类	(35)
3-1-1 有机和质子无机溶剂	(35)
3-1-2 氢键的作用	(42)
3-1-3 有机溶剂的其它分类模型	(46)
3-1-4 无机质子惰性溶剂	(47)
3-2 溶剂的自电离	(49)
3-3 溶剂对某些反应的影响	(53)

3-3-1	沉淀反应	(53)
3-3-2	盐的形成	(54)
3-3-3	溶剂分解作用	(55)
3-3-4	溶剂化合物的形成	(55)
	参考文献	(59)
第四章	质子溶剂——液氨、液体氟化氢和硫酸	(60)
4-1	液氨	(62)
4-1-1	液氨的化学反应	(65)
4-1-2	金属的液氨溶液	(67)
4-1-3	金属—液氨溶液的反应	(69)
4-1-4	氧化还原反应	(71)
4-2	液体氟化氢	(72)
4-2-1	液体氟化氢的化学反应	(75)
4-2-2	在液体氟化氢中的电化学氧化	(77)
4-2-3	生物化合物的溶液	(77)
4-3	硫酸	(79)
	参考文献	(87)
第五章	无机分子溶剂——四氧化二氮和二氧化硫	(89)
5-1	液体四氧化二氮	(89)
5-2	液体二氧化硫	(93)
5-2-1	液体二氧化硫的电解行为	(96)
5-2-2	液体二氧化硫的化学反应	(99)
5-2-3	二氧化硫的同位素交换研究和它的自电离	(106)
	参考文献	(109)
第六章	卤氧化物溶剂	(110)
6-1	氯化亚硝酸	(110)

6-2 氯化磷酰.....	(113)
6-2-1 氯化磷酰的化学反应.....	(118)
6-2-2 结论.....	(120)
参考文献.....	(121)
第七章 电离溶剂——液体卤化物.....	(122)
7-1 三卤化砷.....	(122)
7-1-1 三氯化砷.....	(122)
7-1-2 三氟化砷.....	(127)
7-1-3 三溴化砷.....	(128)
7-1-4 结论和比较.....	(129)
7-2 三氯化铋.....	(130)
参考文献.....	(132)
第八章 卤素和卤素互化物溶剂.....	(133)
8-1 卤素.....	(134)
8-1-1 氯.....	(135)
8-1-2 溴.....	(135)
8-1-3 碘.....	(136)
8-2 XY 型卤素互化物.....	(138)
8-2-1 一氯化碘.....	(139)
8-2-2 一溴化碘.....	(140)
8-3 XY ₃ 型卤素互化物.....	(141)
8-3-1 三氯化碘.....	(142)
8-3-2 三氟化氯.....	(143)
8-3-3 三氟化溴.....	(147)
8-4 XY ₅ 型卤素互化物.....	(152)
8-4-1 五氟化溴.....	(154)
8-4-2 五氟化碘.....	(155)

8-5	XY ₇ 型卤素互化物	(157)
8-6	卤素互化物的应用	(158)
	参考文献	(159)
第九章	有机配位溶剂	(160)
9-1	概述	(160)
9-2	确定配位的依据	(164)
9-2-1	紫外和可见光谱	(165)
9-2-2	红外光谱	(166)
9-2-3	核磁共振谱	(167)
9-2-4	冰点下降	(169)
9-2-5	电导	(169)
9-3	配位过程动力学	(170)
9-3-1	问题的说明	(170)
9-3-2	能量项的估计	(173)
9-4	溶质在所选择的溶剂中的特性	(177)
9-4-1	N,N-二甲基乙酰胺(DMA)	(178)
9-4-2	N-甲基乙酰胺(NMA)	(182)
9-4-3	二甲基亚砷(DMSO)	(183)
9-4-4	硝基甲烷和硝基苯(NM,NB)	(186)
9-4-5	丙酮(AC)	(189)
9-4-6	甲醇和乙醇(MeOH,EtOH)	(192)
9-4-7	吡啶(Py)	(194)
9-4-8	乙腈(MeCN)	(196)
9-4-9	四甲撑砷(丁抱砷-TMSO ₂)	(198)
9-5	小结	(201)
	参考文献	(203)
第十章	熔融盐	(204)

10-1	熔盐溶液的研究方法	(206)
10-1-1	冰点下降法	(206)
10-1-2	相图	(208)
10-1-3	光谱测量	(210)
10-1-4	电导和迁移性质	(212)
10-2	熔盐中的金属	(212)
10-3	含有聚合阴离子的体系	(216)
10-4	熔盐体系中的制备反应	(220)
10-5	有机化合物溶于熔融盐中的溶液	(221)
10-6	非金属—熔盐溶液	(222)
10-6-1	硫	(222)
10-6-2	碘	(222)
10-7	气体—熔盐溶液	(223)
10-7-1	气体—熔盐的简单溶液	(223)
10-7-2	气体—熔盐的复杂溶液	(224)
	参考文献	(226)
第十一章	电子吸收和振动光谱	(228)
11-1	引言	(228)
11-2	电子吸收光谱	(230)
11-2-1	非特殊溶剂效应	(231)
11-2-2	氢键和优先溶剂化	(233)
11-2-3	电荷迁移光谱	(235)
11-2-4	离子缔合	(237)
11-2-5	过渡金属配合物	(239)
11-3	振动光谱	(240)
11-3-1	阳离子的远红外溶剂化谱带	(241)
11-3-2	溶剂化和中红外光谱	(244)

第一章 引言

在大学课程中,溶液化学的学习范围一般仅限于水溶液,因为在自然界里水极其丰富、廉价,而且又是大多数无机酸、碱和盐以及大量亲水有机物质的良好溶剂。传统上水是研究物理化学性质和化学反应的溶剂。第一个现代的酸碱概念——Arrhenius 酸碱的水—离子论就是限制在水溶液中。直到最近,文献中可得到的电解质水溶液的物理化学数据才比较精确。

但是,这并不是说除了水以外的溶剂对化学来说都是新的。化学家或者为了得到一个满足要求的溶解度,或者为了增加反应速度,或者因为某些有机溶剂与水的不相容性而总是利用非水介质。生物学家发现许多不溶于水的蛋白质、酶和多糖可溶于无水氟化氢中,然后再从无水氟化氢中将它们回收而仍能保持其生物活性。非水介质中的物理化学和分析化学研究,至少可追溯到 1863 年 Weyl 在液氨中的先行工作和随后 1884 年 Raoult 在冰醋酸中进行的冰点下降法的研究工作。20 世纪初在液氨中进行了基本的研究工作,而且由在乙胺中的 emf 测量而得到碱金属电极在水中的标准电势的量度。本世纪 20 年代 Walden 和 Hantzsch 在诸如硫酸,乙腈,氯仿,苯和乙醚介质中的溶液化学方面作出了开创性的贡献。1930 年前后,Conant, Hall 和 Werner 采用冰醋酸作为酸碱滴定的介质。在约相同的时期,Kraus 开创了非水溶剂中电解质

电导的系统研究,并由许多研究者延续至今。

然而,直到最近四十年,非水溶剂的基本研究和实际应用才有了长足的进步。这方面的研究者相当多,在此不能一一列举,不过他们的名字和工作可在专著中和文献中碰到。然而令我们常记起的一个里程碑,那就是 Kolthoff 和 Bruckenstein 对醋酸中的酸碱平衡进行了详细的解释。

可能没有任何一门化学分支象分析化学这样受非水变化的影响如此之大。传统上分析化学家取有机溶剂的优点向所希望的方向改变溶解平衡,如在溶剂萃取过程中那样。非水(包括混合的)溶剂萃取的应用已巨大地延伸了可以滴定和辨别的酸碱强度的范围。非水溶剂中的酸碱滴定是 Fritz 现代专论和分析化学一年一度评论文章的主题。原来在水溶液中建立的 pH 标度现在也延伸到几个混合的溶剂中。非水介质电位测定和极谱法的扩展打开了全新的研究领域,例如不同溶剂中离子活性和电极电势的意义和不同介质界面的液界电势的大小。这些实际的分析化学问题导致了关于溶液中各个离子动力学基本研究的迅速发展,大大促进了我们对溶剂—溶质相互作用的了解。在非水溶剂中测定的物理化学数据之索引增长率达数十倍。例如 Janz 和 Tomkins 编辑出版的两卷集手册和其它一些专著都讨论了这一主题。

尽管迄今可得到的关于非溶剂体系的理论和应用的知识相当丰富,但它几乎还没有引进大学生或研究生的教科书中。传统的化学专业本科生和研究生仅仅学习水溶液化学,以致他们关于溶液化学的知识和观点被限制,而且有些扭曲。结果一般的化学工作者通常在生产和科研实践中不十分了解由于使用非水溶剂所能提供的潜力,所以也就谈不上由

此解决实际问题。形成这种状况的原因之一是关于非水溶剂化学的资料完全分散在各个论文和专著的某些章节中,而没有一本系统的教科书。

本书的目的是给高年级大学生、研究生及其化学工作者提供一个简明扼要而又较全面的非水溶剂化学信息源。它不是专题的综合评论,而是一本介绍非水溶剂化学的课本。由于篇幅的限制,必须对材料进行选择。然而选择又被任意性所约束,某种程度上反映了作者的兴趣。因此在每章都提供一些参考文献以补偿这些局限。

强调“非水”意味着不仅是纯液体,而且也包括含水和不含水的混合溶剂。这样就论及了一个无限量的溶剂介质,在这些溶剂介质中可以实现物理化学性质的连续变化。在本书中同样包括熔盐体系。

前面曾经谈到,在大学中所培养的化学专业本科生和研究生关于溶液化学的知识基本上局限于水溶液,以致对他们的实际科研、生产产生负面的影响。然而为什么溶液化学会仅限于给人留下扭曲的化学观点的水溶液呢?要回答这个问题,首先让我们扼要考察一下水作为溶剂的独特性质,即它具有的奥妙地改变溶解物的性质和行为的倾向。水有比许多溶剂都高的介电常数(78.5)和相当可观的偶极矩(1.85D),因此水形成强的氢键,尤其是与较小的阴离子,而且实际上水提供电子对与过渡金属阳离子形成配位键。结果许多离子载体(纯态以离子形式存在的物质)易溶于水,且在水溶液中完全离解。同样非离子偶极物质在水中的溶解度也很大,尤其是在它们可起氢键接受体作用的情况下。

所有的酸和许多碱是所谓的可离子化的基团。在纯态,

它们不是由离子组成,但通过与具有碱或酸性的溶剂经历质子迁移反应而电离。水既是酸也是碱。因此在水溶液中许多酸和碱电离,产生的离子由于水的高介电常数而仍然完全离解。

我们已选择性地列举了水作为溶剂的许多性质,以便建立一个相应的框架,在这个框架中可以讨论非水溶剂。没有一种非水溶剂完全具有水的杰出溶剂性质和电离性质。所以假若我们学习过水溶液的化学工作者想要预期或使某一非水介质的化学条理化,最容易的办法是从某一介质的溶剂化方面的性质与水的进行比较着手。溶剂的介电常数多大?有无偶极矩?若有,多大?其酸碱性如何?能否起氢键接受体和给予体的作用?或者是电子对的授体或受体?它的结构特性如何?

为了提供讨论这些相关问题的框架,第二章集中考察了各种分子间的力,这些力存在于离子和溶剂分子之间以及离子和离子之间。同时也介绍了溶剂化过程中不带电荷的分子和离子之间的相互作用等。研究非水溶剂的首要问题之一是按照各种性质将溶剂分类,第三章主要解决这一问题。本书中所用的分类法将溶剂分为两大类:(1)有机和质子无机溶剂,它包括亲质子,给质子,中性,偶极质子惰性和惰性溶剂。(2)无机质子惰性溶剂,包括无机分子溶剂和两性溶剂。

第四至九章分别有选择地介绍了质子溶剂,无机分子溶剂,无机两性溶剂及有机配位溶剂。内容包括自电离,酸碱化学,溶解度关系和电化学等。

第十章介绍了高温下的熔盐体系,这样的体系在加入溶质之前已具有高的电离度和电导,所以它所要求的研究方法

就有些不同于其它的溶剂。

本书第十一、十二章介绍了非水溶剂体系的光谱应用,以提供溶质—溶剂之间相互作用的证据和溶液中特殊物种的辨别。紫外—可见光谱在过渡金属离子和非水溶剂分子之间配位强度测定中的应用和离子对性质的验证是十一章的特色。该章还讨论了用红外、拉曼光谱研究溶质—溶剂配合物的问题,包括用红外光谱验证离子对,研究氢键和测量酸碱强度。用核磁共振研究离子溶剂化作用和溶剂对溶液中自由基和离子基的影响,以及用电子自旋共振研究溶剂对超精细分裂常数的影响和检测三离子物是十二章的主题。最后,第十三章扼要地总结了非水溶剂的某些特殊应用,尤其是湿法冶金过程,非水电解质电池,非水溶剂中的电沉积和溶剂萃取。

参 考 文 献

1. Janz G J and Tomkins R P T. *Nonaqueous Electrolytes Handbook*, Academic Press, New York, Vol. I, 1969; Vol. II, 1976.
2. Waddington T C. *Non-aqueous solvent systems*, Academic Press, London, 1965.
3. Popovych O and Tomkins R P T. *Nonaqueous Solution Chemistry*, Wiley—Interscience, New York, 1981.

第二章 溶剂—溶质的相互作用

2—1 分子间的力

氯化钠晶体易溶于水,但不溶于苯。而萘晶体则恰恰相反。固态中将钠离子和氯离子结合在一起的力易于被这些离子与水分子之间的作用力所克服,而水与萘分子之间的作用力太弱,不能克服萘分子之间的内聚力。另一方面,苯与萘分子的作用力似乎比苯与钠离子和氯离子的作用力强得多。决定溶解度关系以及决定溶液中溶剂—溶质相互作用性质的这些竞争的分子间的力有哪些类型呢?从定性的角度看,稳定的原子、分子和离子之间的相互作用力大部分是静电力,由这些力所产生的作用能可由静电模型进行近似计算。以下我们以能量减小的顺序简要考察最重要的分子和离子间非特殊的静电相互作用。另外,许多分子和离子通过氢键而相互作用,这是在质子液体中普遍发生的现象。最后叙述特殊的化学相互作用,如布勒斯特(Bronsted)和路易斯(Lewis)酸碱反应,配位作用和电荷迁移。

2—1—1 两个离子的相互作用

最强的分子间的力存在于离子之间。在真空中,带相反电荷 Z^+e 和 Z^-e 的两个离子之间的吸引能由库仑定律得出:

$$E_{\text{离子-离子}} = \frac{Z^- Z e^2}{r} \quad (2.1a)$$

式中 r 是离子间的距离, e 为电荷。由于离子价 Z^- 和 Z 具有相反的符号, 所以 $E_{\text{离子-离子}}$ 为负值。因此在离子彼此接近时体系的位能就会下降。在介电常数为 ϵ 的介质中, 同一离子对之间的位能将变得更低:

$$E_{\text{离子-离子}} = \frac{Z^- Z e^2}{\epsilon r} \quad (2.1b)$$

在此, r 的单位为厘米, $e = 4.80 \times 10^{-10}$ 电荷静电单位(esu), Z^- 和 Z 为符号相反的离子价, 所以能量可以 kcal mol^{-1} (千卡/摩尔) 为单位计算, 只不过在计算过程中需乘上因子 1.44×10^{13} 。如果使用 kJ mol^{-1} (千焦/摩尔) 单位, 则需再乘上因子 4.18, 因为 $1 \text{kcal} = 4.18 \text{kJ}$ 。显然式(2.1)中的能量当两者的电荷相反时为负, 相同时为正(排斥)。

2-1-2 离子和偶极子的相互作用

不带净电荷的许多分子仍然以电不对称为特征——它们的正负电荷中心不重合。最简单的例子是 HCl 分子。在 HCl 分子中, 氯原子上保留有部分负电荷, 氢原子上保留有部分正电荷。结果可设想 HCl 分子等价于一个电偶极子, 若设两个电荷中心间的距离为 l (图 2.1), 则一个极性分子的偶极矩 μ 为:

$$\mu = ql \quad (2.2)$$

因为电荷 q 和电子的电量 ($4.8 \times 10^{-10} \text{esu}$) 是同一数量级, 相互作用距离为 10^{-8}cm 数量级, 所以分子偶极矩的大小为 10^{-18}cm 数量级。偶极矩单位以诺贝尔奖获得者德拜