

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νίτρον, 硝酸灵;γεννᾶν, 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ἄζωτικόν, 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)。

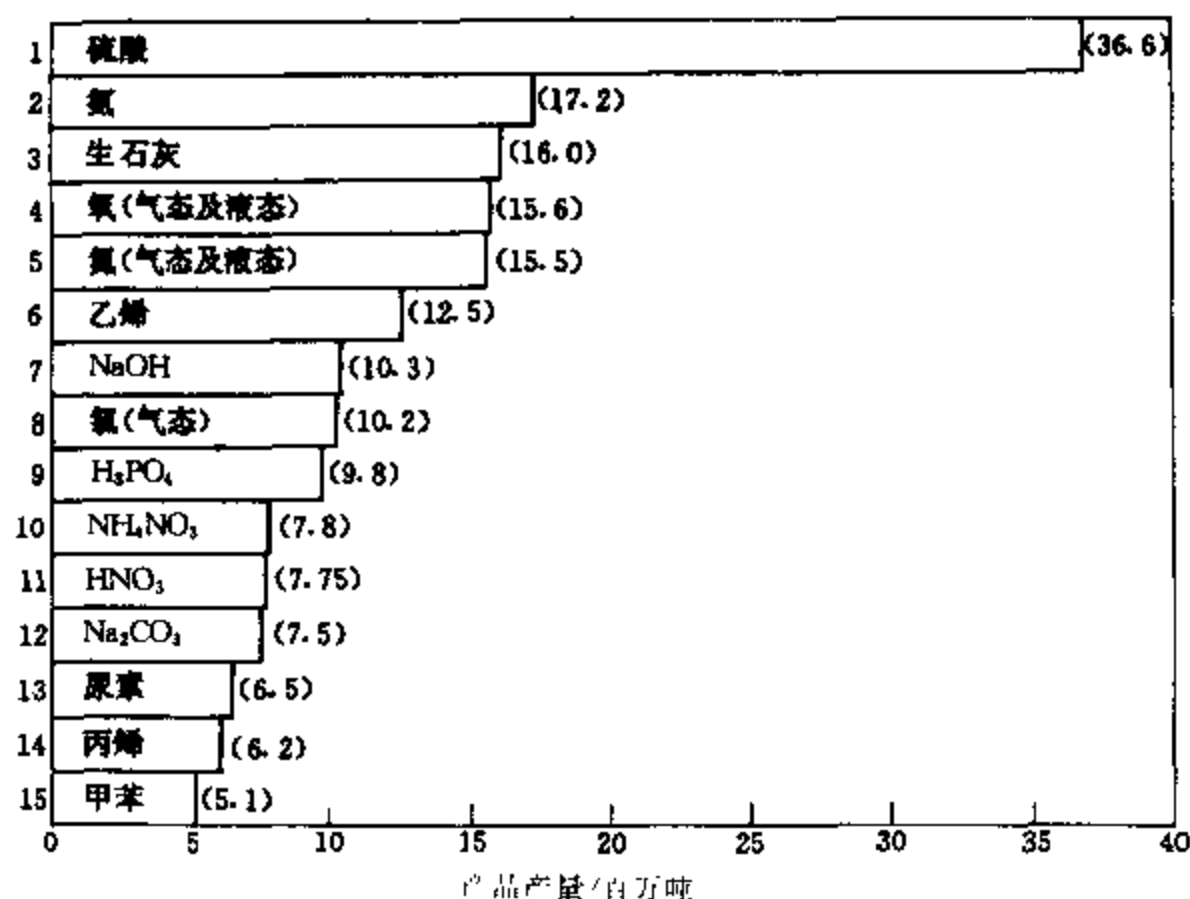


图 11.1 美国化工产品产量 (1980)。由于氨的分子量很小,所生产的NH₃的摩尔数(1.01×10^3)几乎是H₂SO₄摩尔数(0.37×10^3)的三倍

氮的化合物有一段令人难忘的历史。Herodotus的历史上(公元前5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Ἀμμων)为埃及的神Amun的名字,氯化铵Salammoniac来自ἡμμωνιακόν,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. Cavendish 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)($NPCl_2$)_x。
- 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首先分离出胼(N_2H_4), 1890年他还第一个由 N_2H_4 制得了 HN_3 。

² 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法制氰氧化钙问世。
- 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 $(HBNH)_3$ 。
- 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)。

1974年 J.Chatt和J.R.Dilworth分离出第一个硫代亚硝酰基(NS)配合物。

1975年 发现自1910年以来为人们所知的(SN)_n聚合物具有金属性(在温度低于0.33K时为超导体)。

11.2 元 素

11.2.1 丰度和分布

尽管由空气得到氮不难,但在地球外壳和土壤中氮的含量是比较少的。在丰度顺序中,它与元素Ga相同居第33位,皆为19ppm,与Nb(20ppm)和Li(18ppm)相近。氮的惟一主要的矿物是KNO₃(硝石、钾硝)和NaNO₃(天然硝石、智利硝石)。这两种物质分布广泛,通常少量以蒸发残渣的形式出现在干旱地区,一般是以风化的形式出现在地面或大山洞中。NaNO₃与方解石(§ 5.2.1)为同晶型,而KNO₃与文石(§ 5.2.1)是同晶型,这反映了NO₃⁻和CO₃²⁻大小相近以及K⁺明显地比Na⁺和Ca²⁺大的事实。印度有较多的KNO₃矿床,玻利维亚、意大利、西班牙和苏联^①有少量KNO₃矿石。智利北部的沙漠地区,有大量的NaNO₃矿床,它与其他蒸发残渣如NaCl、Na₂SO₄共存。而在智利海岸东部斜坡上,海拔1200—2500m处有KNO₃矿床。这些硝酸盐可能是植物和动物遗体的氧化分解产物或火山作用而造成的,可是它们集中在这个700km长、10—60km宽的非常有限的地带的详细过程仍然不清楚。矿床通常在砂质表土覆盖层下大约1m处,其厚度(0.2—4.3m)和NaNO₃的含量(10%—30%)皆不同。由于合成氨和硝酸工业的发展,这些大规模的矿床,不再是硝酸盐的主要来源,可是直到本世纪20年代,这些硝酸盐矿在农业上一直起着重要的作用(正如起过重要作用的鸟粪一样,这些鸟粪是一些岛上鸟排泄物的大量堆积物)。

大气和生物圈之间氮的不断地交换称为氮循环。对此,难以得

① 这里指前苏联,书中“民主德国”和“联邦德国”是德国统一前使用的名称,在此一并说明——译者注。

到全球氮的估计量,并且常常有区域性和局部的影响,这种影响使它与平均值相差很大。图11.2给出大气、陆地和海洋中氮的各种“储存库”大小的粗略数据,以及在这些不同的储存库之间估计的年转移率⁴⁻⁶。估计值经常有三倍或更多倍的偏差。通过生物作用 (§ 23.3.8)、工业过程 (§ 11.3.2)固定大气中的氮,并且在一定程度上通过燃烧、闪电以及其他产生NO_x的人气放电过程固氮。也有极少量的NO_x产物(全球范围内)来自内燃机和煤的燃烧,不过在一些城市中,NO_x的局部浓度可能很高,使人极不舒适^{7,8}。陆地和水中植物通过吸收已固定的氮,合成了蛋白质,再经死亡、腐烂、氧化、并被细菌脱氮以及其他的作用,最后使氮以N₂的形式返回到海洋和大气中。更迭顺序包括动物消化植物、合成动物蛋白质、排泄含氮物质,最后又死亡、腐烂和脱氮。图11.2表明,人类对循环最大的影响,是由Haber法工业固氮以及其他过程而造成的。工业固定的氮,大量用作对人类有益的肥料,但过量含氮物质的溶解,导致新鲜水系的过营养化,使生活用水含硝酸盐的浓度增大,这对人类健康是有害的^{9*}。然而毫无疑问,不适宜的应用所生产的含氮

⁴ C.C.Delwiche, The nitrogen cycle, Chap. 5 in C. L. Hamilton (ed.), *Chemistry in the Environment*, Readings from Scientific American, W. H. Freeman, San Francisco, 1973.

⁵ B. H. Svensson and R. Söderlund (eds.), *Nitrogen, Phosphorus, and Sulfur—Global Biogeochemical Cycles*, SCOPE Report No. 7, Sweden 1976, 170pp. Also available from the Swedish National Science Research Center, Wenner-Gren Center, Box 23136, S-10435, Stockholm, Sweden.

⁶ SCOPE Report No. 10, *Environmental Issues*, Wiley, New York, 1977, 220 pp.

⁷ J. Heicklen, *Atmospheric Chemistry*, Academic Press, 1976, 406 pp.

⁸ I. M. Campbell, *Energy and the Atmosphere*, The nitrogen cycle, pp. 198—202, Wiley, London, 1971.

^{9*} Panel on Nitrates of The National Research Council Coordinating Committee For Scientific And Technical Assessments of Environmental Pollutants, *Nitrates: An Environmental Assessment*, National Academy of Sciences Printing and Publishing Office, Washington DC. 1978. 723 pp.

肥料,不能保证农业高产,而农业高产对维持现在世界人口是必要的。人们也关心如下问题,即在脱氮之后, N_2O 的含量增加,也许最终改善同温层中的臭氧层。这需要更多的数据资料,而且许多国际机构以及国家和地方政府和个别的科学家正在积极研究这方面的问题

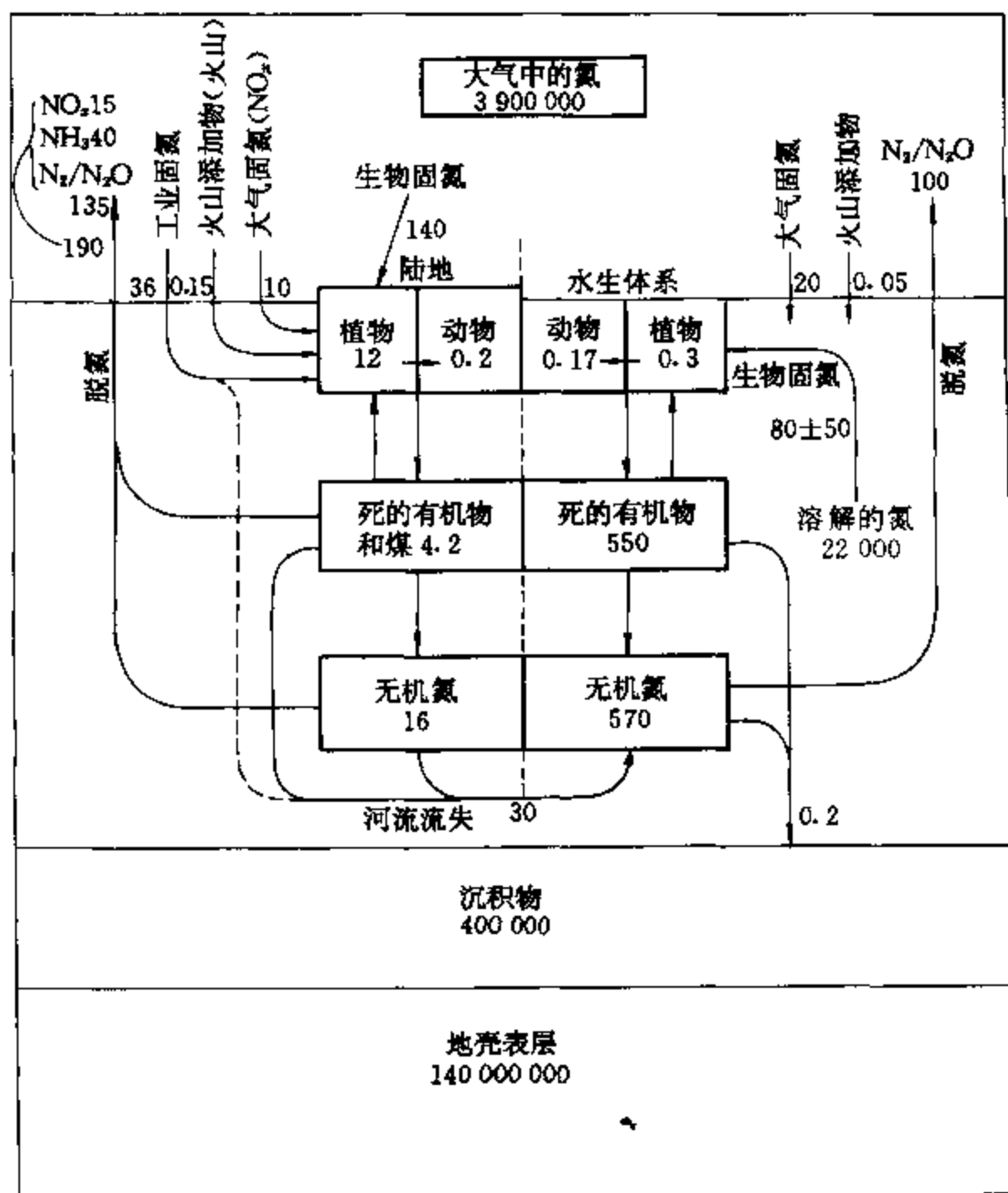


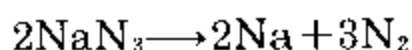
图 11.2 氮在生物界的分布和粗略估计的年转移率

注: 大气中氮的含量和工业固氮速率这两个数值是极可靠的。储存量(在方框中)以N的 10^9 吨表示;转移量(用箭头表示)以N的 10^6 吨表示。摘自参考文献4, 最新的数据摘自参考文献5。

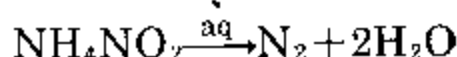
11.2.2 氮的生产和用途

大规模生产氮的唯一重要途径,是空气的液化和分级蒸馏⁹(见“由空气制取工业用氮气”专栏)。过去几年里氮的产量显著增加,其中部分原因是由于炼钢工业对制氮副产品O₂的需要量增大。例如美国在过去25年中,产量增加了250倍,1955年为12万吨,1980年增长到3000万吨¹⁰。1974年世界总产量为2350万吨(美国占34%;东欧23%;西欧20%;亚洲19%)。工业用氮为高纯产品,一般O₂含量小于20 ppm。特别纯的“无氧”N₂中O₂含量小于2 ppm,这种氮市场上可以买到。Ar含量小于10 ppm的“超纯”N₂(99.999%)每日产量达到数吨。

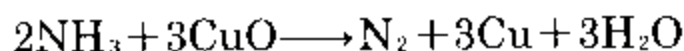
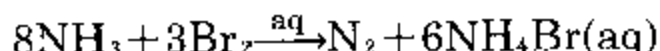
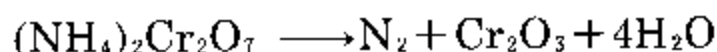
一般不需要通过实验室法制取高纯N₂。一个可行的方法是:300°C时,叠氮化钠在小心控制的条件下热分解:



亚硝酸铵的热水溶液分解也产生氮,可是也产生少量的NO和HNO₃(§ 11.3.4),必须用合适的吸收剂如硫酸水溶液中的重铬酸盐除去这些物质:



制取N₂的其他方法有:(NH₄)₂Cr₂O₇的热分解;NH₃和溴水反应;NH₃和CuO的高温反应,其反应方程式为:



由空气制取工业用氮气

空气是六种工业用气体N₂、O₂、Ne、Ar、Kr和Xe的来源。由于地球大气的质量大约为5×10¹⁸万吨,所以其供应量是巨大的。虽然在工业上氮年产量很

⁹ W. J. Grant and S. L. Redfearn, Industrial gases, in R. Thompson(ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry*. Chem. Soc. Special Publ. **31**, 273—301(1977).

¹⁰ W. F. Keyes, Nitrogen, in *Mineral Facts and Problems: Bicentennial Edition 1975*, US Bureau of Mines Bulletin No. 667, pp. 749—60; Nitrogen, *Chem. Eng. News* 4 Aug. 1980, 13.

大,但与其丰富的资源比较是微不足道的。低海拔处空气的组成是不变的,可变化的成分主要是水蒸气。对于热带丛林,其变化范围可达4%(体积百分数),而寒冷或干旱地带变化不大。其他较次要的局部变化是由火山活动或由人类活动所造成的。空气中主要不变部分具有如下的组成(体积百分数,圆括号中为沸点):

N ₂	78.03(77.2K)	CO ₂	0.033(194.7K)	He	0.0005(4.2K)
O ₂	20.99(90.1K)	Ne	0.0015(27.2K)	Kr	0.0001(119.6K)
Ar	0.93(87.2K)	H ₂	0.0010(20.2K)	Xe	0.000008(165.1K)

O₂(§ 14.1.3)和稀有气体 (§ 18.2.1)的生产和用途,在后面有关章节中介绍。

工业生产的N₂,大约三分之二以气态的形式主要用管道输送,但也有在加压下用钢瓶供应和输送的。其余的三分之一为液态氮,因而这也是干燥气体一个很方便的来源。氮气的主要用途是作为钢铁工业和其他许多冶金及化工过程中的惰性气氛。在这些过程中,空气的存在可能引起着火或爆炸,或不容许产品发生氧化。因而氮气广泛用作石油化工反应器和其他化工设备的清洗剂、化学制品的惰性稀释剂以及在生产浮体玻璃过程中防止熔融的锡氧化 (§ 10.2.2)。在电子工业及在已加工的食品和药品的包装中用作覆盖气体。氮气还用于密封电缆、电话线以及给可膨胀的橡胶轮胎加压等等。

生产的N₂大约10%用作致冷剂,主要用途包括: (a)通常软的或似橡胶物质的凝固磨碎, (b)低温加工橡胶, (c)工程技术部件的冷缩配合和安装, (d)生物标本,例如血液、精子等的保存, (e)作为恒低温浴(-196°C)等。为了方便起见,液态氮也常用在并不需要很低温度的地方,例如: (a)食物冷冻(以及汉堡牛排用肉的粉碎), (b)在运输中致冷, (c)给牲畜冷冻烙印号码, (d)在无阀门的情况下,为停止流动使管道冷冻, (e)在挖掘隧道或壕沟过程中用来冷冻土壤以及加固不坚定的地面。

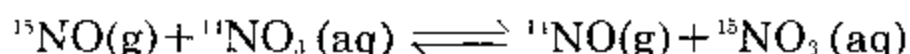
虽然把工厂维修和运输费用也包括在内,但N₂的价格像O₂的价格一样,主要取决于电费。1979年,美国批量液氮标准价格大约每吨40美元(运输费和管理费除外)。对于用量小、使用气瓶N₂的用户来说,氮的价格相应地更高一些。

11.2.3 原子性质和物理性质

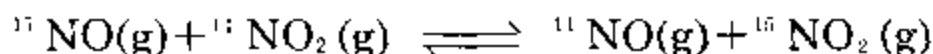
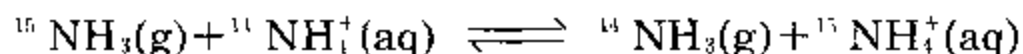
氮有两种稳定同位素¹⁴N(相对原子质量为14.00307,丰度99.634%)和¹⁵N(15.000,0.366%);它们的相对丰度(¹⁴N : ¹⁵N = 272 : 1)

在大气资源中几乎是不变的,因而相当于原子量为14.0067。虽然在固定磁场中N的灵敏度仅为 ^1H 的1/1000,但其两种同位素都有核自旋,可用NMR法进行实验¹¹。 ^{14}N 核的自旋量子数为1,其核磁共振谱因四极效应而被加宽。虽然 ^{15}N 的低丰度成为NMR实验的障碍,但它核自旋量子数为1/2,则此问题不存在^{11a}。有趣的是,NMR谱的第一个化学位移(作为 ^{14}N 磁矩中干扰模糊点)是1950年在 NH_4NO_3 水溶液中观察到的^{11b}。

通常用化学交换法富集 ^{15}N ,由如下二相平衡反应式所获得的样品含 ^{15}N 可达99.5%:



曾用过的其他交换反应还有:



NO的分级蒸馏提供另一个有效的方法,由于同时也富集氧的较重同位素,产物含有高浓度的 $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ 。现在能大批供应许多重要的氮的化合物,例如 N_2 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 、 HNO_3 和一些铵盐和硝酸盐,在这些化合物中带有富集达到5%、30%或95%的 ^{15}N 。幸而在示踪实验中这些化合物在通常条件下与大气中的氮并不发生交换,而使其应用简化;这和标记H、C和O的化合物时必须避免和大气湿气及 CO_2 接触形成明显的对照¹²。

¹¹ B. E. Mann, Nitrogen NMR, Chap. 4 in B. E. Mann and R. K. Harris (eds.), *NMR and the Periodic Table*, pp. 96—98, Academic Press, 1979; *Nitrogen NMR*, M. Witanowski and G. A. Webb, Plenum, New York, 1973, G. J. Martin, M. L. Martin, and J. P. Gouesnard, *NMR Volume 18: ^{15}N NMR Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1981, 382pp.

^{11a} G. C. Levy and R. L. Lichter, *Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1979, 221 pp.

^{11b} W. G. Proctor and F. C. Yu, The dependence of a nuclear magnetic resonance frequency upon chemical compound, *Phys. Rev.* 77, 717 (1950).

¹² W. Spindel, in R. H. Herber (ed.), *Inorganic Isotopic Syntheses*, pp. 74—118, Benjamin, New York, 1962.

N原子的基态电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 有三个未成对的电子(4S)。N的电负性(~ 3.0)仅比F和O的电负性稍小些。正如所预期的那样, 其“单键”共价半径($\sim 70\text{pm}$)比B和C的单键共价半径稍小一些。氮化物离子 N^{3-} 更大一些, 并已确定其半径变化范围在 $140\text{—}170\text{pm}$ 之间, 和第V族其他的元素(P, As, Sb和Bi)电离能及其性质的比较在表13.2中列出。

分子 N_2 , 即双氮(见§ 3.2注), 熔点 -210°C , 沸点 -195.8°C , 是无色、无臭、无味的反磁性气体。原子间距短(109.76pm)且离解能很高($945.41\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 这都与其分子中存在多重键相一致。 $\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}$ 平衡的自由能变为 $\Delta G = 911.13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此可知在正常条件下, 其离解常数 $K_p = [\text{N}]^2 / [\text{N}_2]$ 小得可以忽略, 在 2000K 时 K_p 为 $1.6 \times 10^{-24}\text{atm}$, 4000K 时才仅为 $1.3 \times 10^{-12}\text{atm}$ 。一些参考资料中列有氮的其他物理性质的详述表¹³。

11.2.4 化学反应性

气态氮在室温下是相当不活泼的, 可能是因为 $\text{N}=\text{N}$ 键非常强, 而且在最高被占据的分子轨道(HOMO)和最低未被占据的分子轨道(LUMO)二者之间的能级间距大。此外, 起作用的因素还有分子中非常对称的电子分布以及键没有极性——当这些因素改变时, 如像在等电子类似物 CO 、 CN^- 和 NO^+ 中那样, 反应性显著增强。在室温下氮与Li迅速反应(§ 4.2.5), 并且和许多过渡元素配合物发生反应(见下文)。

氮的反应性随温度升高而迅速增加, 并能和Be、碱土金属以及B、Al、Si和Ge直接化合生成氮化物(§ 11.3.1), 和氢反应生成氨(§ 11.3.2), 和焦炭一起加热到灼热时生成氰 $(\text{CN})_2$ (§ 8.8)。氮和许多粉碎得很细的过渡金属在高温下也能直接反应, 生成通式为MN的氮化物($\text{M} = \text{Sc}$ 、Y、镧系元素; Zr、Hf; V; Cr、Mo、W; Th、

¹³ B. R. Brown, Physical properties of nitrogen, in *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 8, Suppl. 1, *Nitrogen*, Part 1, pp.27—149, Longmans, London, 1964.

U、Pu)。虽然氮化物并不都能由 $N_2(g)$ 直接来制取,但许多其他的氮化物是为人们所知的 (§ 11.3.1)。氮化物实际上是一类化合物,在这类化合物中包括一些在整个化学中最稳定的化合物在内。氮和周期表中几乎所有的元素成键,唯一的例外显然是稀有气体(不包括Xe,参见 § 8.3.2)。已观察到大量各式各样的立体化学,表11.1列

表 11.1 氮的立体化学^(a)

配位数		实 例
0		“活泼氮”中的N(g)
1		N_2 , NO, NNO, [NNN] ⁻ , HNNN, $RC\equiv N$, $XC\equiv N$ (X 卤素), [OsO ₃ N]
2	直线形	[NO ₂] ⁺ , NNO, [NNN] ⁻ , HNNN; η^1 -N ₂ 配合物, 例如 [Ru(N ₂)(NH ₃) ₅] ²⁺ , η^1 -NO配合物, 例如 [Fe(CN) ₅ (NO)] ²⁻ ; μ_2 -N配合物, 例如 [(H ₂ O)Cl ₄ RuNRuCl ₄ (QH ₂)] ⁺ 和 [Cl ₅ WNWCl] ²⁺ (见参考文献14a)
	弯曲形	NO ₂ , [NO ₂] ⁻ , [NH ₂] ⁺ , HNNN, HNCO, RNCO, XNCO, N ₂ F ₂ , 环状- $\overline{CH_2NN}$, 环状- [NSF(O)] ₂
3	平面形	[NO ₃] ⁻ , N ₂ O ₄ , XNO ₂ , (HO)NO ₂ , K [ON(NO)(SO ₃) ₂], K ⁺ [ON(SO ₃) ₂] ⁻ (Fremy氏盐), N(SiH ₃) ₃ , N(GeH ₃) ₃ , N(PF ₂) ₃ , Si ₃ N ₄ 和Ge ₃ N ₄ (Be ₂ SiO ₄ 结构, 见 § 9.3.5), μ_3 -N配合物, 例如 [(H ₂ O)(SO ₃) ₂ Ir] ₃ N] ⁺
	角锥形	NH ₃ , NF ₃ , NH ₂ F, NHF ₂ , (HO)NH ₂ , N ₂ H ₄ , N ₂ F ₄ , N ₄ (CH ₂) ₃
	T 形	[Mo ₃ (μ_3 -N)O(η^5 -C ₅ H ₅) ₃ (CO) ₄] (见参考文献14b)

^(a) F. Weller, W. Liebelt, and K. Dehnicke, [AsPh₄]₂[W₂NCl₁₀], a μ -nitrido complex containing tungsten (V) and tungsten(VI), *Angew. Chem.*, Int. Edn.(Engl.), 19,220(1980). [The W—N—W linkage is linear and the interatomic distances are 166 pm(W^V—N) and 207 pm(W^{VI}—N).]

^(b) N. D. Feasey, S. A. R. Knox, and A. G. Orpen, A new coordination mode for nitrogen in a nitrido metal cluster: X-ray crystal structure of [Mo₃(N)(O)(CO)₄(η -C₅H₅)₃]. *JCS Chem. Comm.* 1982, 75—6.

配位数		实 例
4	四面体形	$[\text{NH}_4]^+$, $[\text{NH}_3(\text{OH})]^+$, $[\text{NF}_4]^+$, H_3NBF_4 以及 NH_3 , NR_3 , en, edta 等等的无数其他的配位化合物, 包括 Me_3NO 和氨基磺酸 (H_3NSO_3), BN (层状结构和闪锌矿型), AlN (纤维锌矿型), $[\text{PhAlNPh}]_4$ (立方烷型) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_4(\mu_4-\text{N})^-$ (见参考文献14c, 14d)
	跷跷板形	$[\text{Fe}_5(\text{CO})_{11}\text{H}(\mu_5-\text{N})]$ (见参考文献14d)
5	四方锥形	MN (具有 NaCl 或六方紧密堆积结构的间充氮化物, 例如
6	八面体形	$\text{M}=\text{Sc}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}; \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}; \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{Th}, \text{U}$, Ti_2N (反金红石 TiO_2 型), Cu_3N (ReO_3 型), Ca_3N_2 (反 Mn_2O_3 型) $[\text{NCo}_6(\text{CO})_{18}]^-$ (见参考文献14e)
	三角棱柱形	具有反 CaF_2 结构的三元氮化物, 例如 BeLi_2N , AlLi_3N_2 ,
8	立方体形	TiLi_5N_3 , NbLi_7N_4 和 CrLi_9N_5

(a) 处于凝聚相的配位数为1, 2和3的化合物, 有时通过氢键 (§ 3.5) 使配位数增大。例如 HCN , NH_4^+ , NH_3 , N_2H_4 , $\text{NH}_2(\text{OH})$, $\text{NO}_2(\text{OH})$ 。

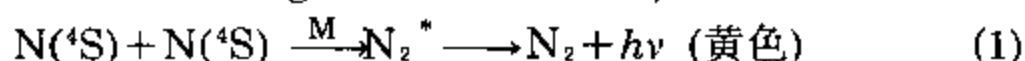
出了配位数为0, 1, 2, 3, 4, 5, 6和8的具有代表性的实例。

^{14c} D. E. Fjare and W. L. Gladfelter, Synthesis and characterization of a nitrosyl, a nitrido, and an imido carbonyl cluster, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1572—4(1981).

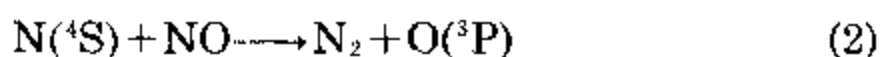
^{14d} M. T. Achikawa, J. Stein, E. L. Muetterties, R. G. Teller, M. A. Beno, E. Gebert, and J. M. Williams, Metal clusters with exposed and low-coordinate nitride nitrogen atoms, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6648—9(1980).

^{14e} S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, B. T. Heaton, and J. Mason, Synthesis, and X-ray characterization of the $[\text{M}_6\text{N}(\mu-\text{CO})_9(\text{CO})_6]^-$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Rh}$) anions. A new class of metal carbonyl cluster compounds containing an interstitial nitrogen atom *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7095—7(1979).

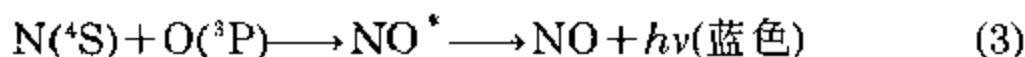
$N_2(g)$ 在 0.1—2mmHg 压力下, 经过放电可得到氮的特殊活泼形式^{13,14}。此时形成原子氮, 同时伴有桃黄色光辐射, 这种辐射在放电停止后作为余辉而常常持续存在若干分钟。氮原子在其基态(4S) 有较长的寿命, 这是因为重新结合时需涉及到在容器壁上的三体碰撞(当压力低于 $\sim 3\text{mmHg}$ 时为 N 的一级反应), 或三分子均相缔合反应(压力高于 $\sim 3\text{mmHg}$ 时为 N 的二级反应):



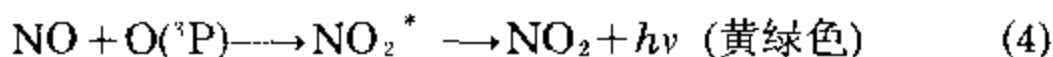
所形成的 N_2^* 分子处于激发态($B^3\Pi_g$), 在返回到基态($A^3\Sigma_u^+$) 时, 产生 N_2 分子光谱的第一个正谱带系的辐射。“活泼氮”N 原子的含量可通过它和 NO 原子团在流动系统中进行的极快反应来测定。随着 NO 流动速率的增大, 颜色逐步由黄变紫、蓝、黑(N 和 NO 浓度相等) 黄绿。NO 和 $N(^4S)$ 反应极快, 并且当浓度相等时, 可见光谱区的全部辐射熄灭:



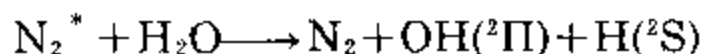
由于 NO 不足, 所形成的 O 原子和过剩的 N 原子反应, 形成激发态的 NO 分子, 这种分子发射 NO 分子的 β 和 γ 谱带的蓝色光:



这种颜色, 连同由反应式(1)同时辐射的桃黄色光一起产生紫色, 可是靠近端点蓝色将占优势。由于 NO 过剩, 所有的 N 原子通过反应(2)而迅速消失, 而 $O(^3P)$ 和过剩的 NO 反应, 形成激发态的 NO_2^* 分子, 这种分子能发射黄绿色“气辉”:



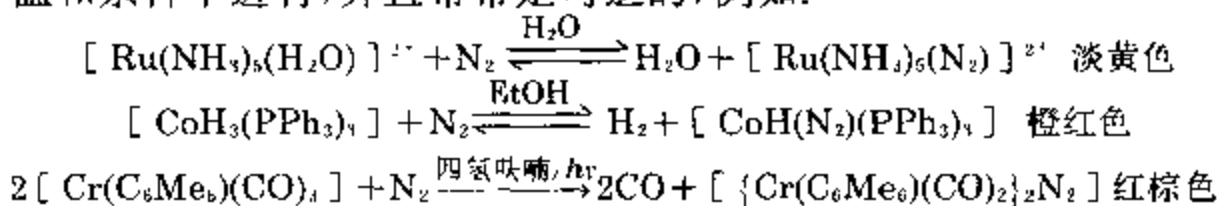
一些元素和活泼氮的 N 原子反应, 形成氮化物。激发态的 N_2 分子也很活泼, 它们能使那些和普通的 N_2 乃至 N 原子都不发生反应的分子离解, 例如:



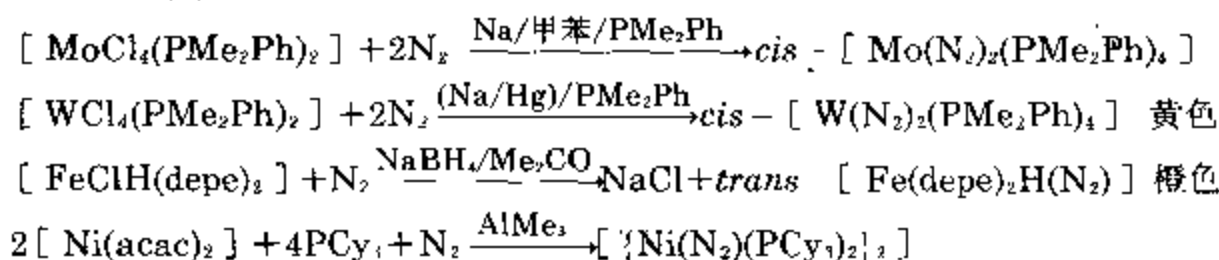
¹⁴ A. N. Wright and C. A. Winkler, *Active Nitrogen*, Academic Press, New York, 1968.

氮化学最惊人的新进展之一是1965年A. D. Allen和C. V. Senoff的发现, 他们二人用水溶液中的水合肼与水化的 RuCl_3 毫不费力地制得了双氮配合物¹⁵, 如 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ 。此后, 事实上已发现所有过渡金属都能形成双氮配合物, 现在已对200多种这样的化合物作了鉴定^{16, 17, 17a}。有三种通用的制备双氮配合物的方法:

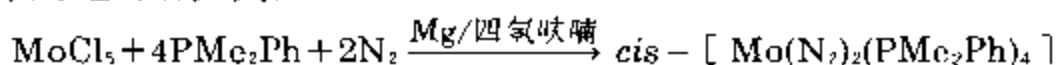
(a) 用 N_2 直接取代金属配合物中不稳定配位体。这种反应在温和条件下进行, 并且常常是可逆的, 例如:



(b) 有过量的适当共配体存在时, 在 N_2 中将金属配合物还原的反应。例如:



式中 $\text{depe} = \text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$, $\text{acac} = 3, 5\text{-戊二酮}$, $\text{PCy}_3 = \text{三(环己基)膦}$, 在某些体系中, Mg /四氢呋喃是比 Na 还要好的还原剂。例如:



(c) 把有 $\text{N}-\text{N}$ 键的配位体转变为 N_2 , 在 N_2 配合物化学的早

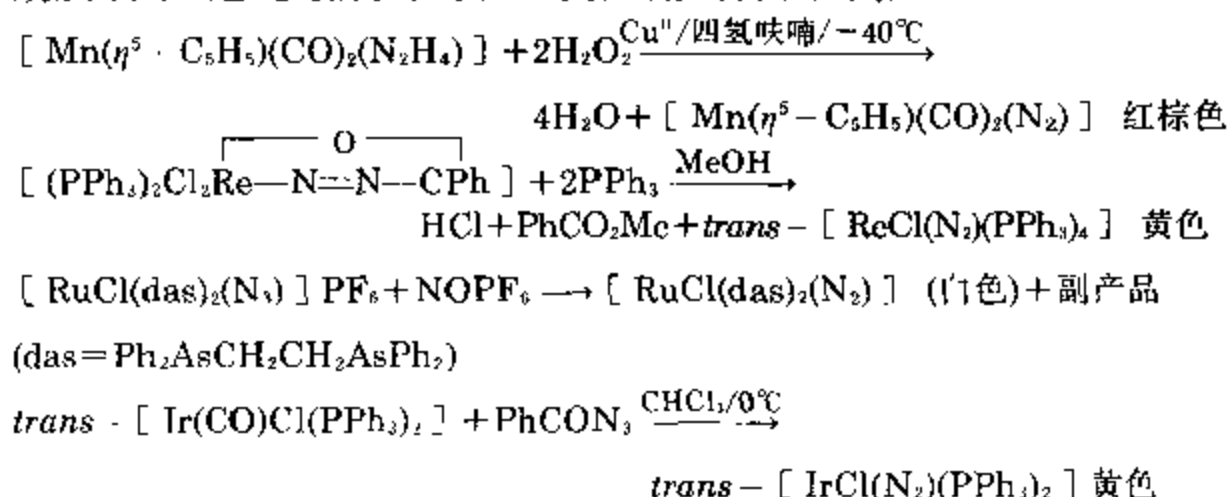
¹⁵ A. D. Allen and C. V. Senoff, Nitrogenopentammineruthenium(II) complexes, *Chem. Comm.* 1965, 621-2. See also H. Taube, The researches of A. D. Allen—an appreciation, *Coord. Chem. Rev.* **26**, 1-5(1978).

¹⁶ A. D. Allen, R. O. Harris, B. R. Loescher, J. R. Stevens, and R. N. Whiteley, Dinitrogen complexes of transition metals, *Chem. Revs.* **73**, 11-20(1973).

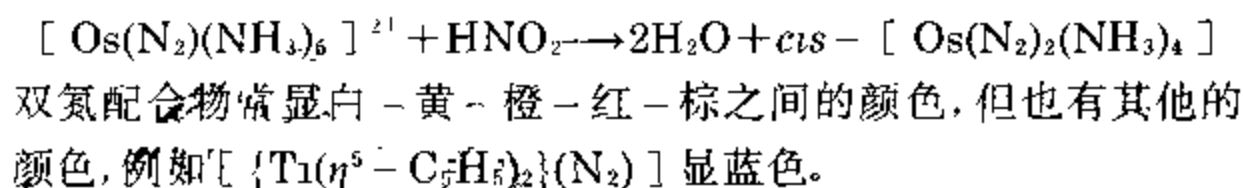
¹⁷ D. Sellmann, Dinitrogen-transition metal complexes: synthesis, properties, and significance, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)* **13**, 639-49(1974).

^{17a} J. Chatt, J. R. Dilworth, and R. L. Richards, Recent advances in the chemistry of nitrogen fixation, *Chem. Rev.* **78**, 589-625(1978).

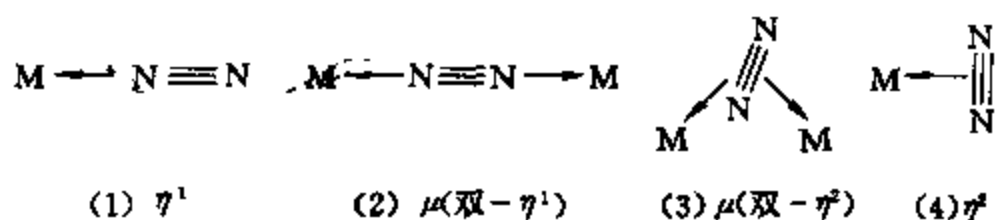
期发展中,这是最成功的和广泛应用的方法。例如:



在金属配合物中,偶尔也能形成三重键 $\text{N}\equiv\text{N}$,例如通过已配位的 NH_3 和 HNO_2 反应,但此法应用范围有限,例如:



双氮可能至少以四种方式与金属配位¹⁸。可是通过大量详细说明的实例证实,只有端基方式配位结构(1)和(2)为常见的成键方式:



已证实两种二镍配合物为侧基配位结构(3),这两种配合物具有极复杂的结构,其中还涉及与成桥 N_2 缔合的锂原子^{18a}。有一段时间曾

¹⁸ K.Jonas, D.J.Brauer, C.Krüger, P.J.Roberts, and Y.-H.Tsay, Side-on dinitrogen transition metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 74—81(1976). P.R.Hoffman, T.Yoshida, T.Okano, S.Otsuka, and J. Ibers, Crystal and molecular structure of hydrido(dinitrogen)bis[phenyl(di-tert-butyl)phosphine] rhodium(I), *Inorg. Chem.* **15**, 2462—6(1976).

^{18a} K.Krüger and Y. H.Tsay, Molecular structure of a μ -dinitrogen-nickel-lithium complex, *Angew. Chem., Int.Edn.(Engl.)* **12**, 998—9(1973).

把铑(I)配合物 $[\text{RhCl}(\text{N}_2)(\text{PPr}_3)_2]$ 当作“侧基” η^2 方式配位(结构(4))的例子, 另一研究小组^{18b}重新研究了X-射线结构, 结果证明了 N_2 配位体是以“端基”方式(1)配位的——原来这是根据X-射线作出错误结论的一个教训实例。根据 $\text{Zr}(\text{III})$ 配合物 $[\text{Zr}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2)\text{R}]$ 的 ^{15}N NMR谱, 认为它是侧基配位结构(4);¹⁹罕见的三重配位桥连方式($\mu_3-\text{N}_2$), 通过X-射线结晶学最近也已证实^{19a}。

已知含有一个以上 N_2 配体的配合物, 例如 $\text{cis}-[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ 和 $\text{trans}-[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{diphos})_2]$ ($\text{diphos}=\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)和一些不只一种成键方式为特征的某些配合物, 例如²⁰:
 $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\eta^1-\text{N}_2)\text{Zr} \leftarrow \text{N} \equiv \text{N} \rightarrow \text{Zr}(\eta^1-\text{N}_2)(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$
 X-射线结构研究表明: 具有结构(1)的 N_2 的配合物, 其 $\text{M}-\text{N}-\text{N}$ 基团为直线形或接近直线形($172^\circ-180^\circ$), $\text{N}-\text{N}$ 核间距通常在 $110-113\text{pm}$ 之间, 仅比气态 N_2 (109.8pm)稍长一些。这种配合物在

^{18b} D.L.Thorn, T.H.Tulip, and ~~others~~, The structure of $\text{trans}-\text{chloro}(\text{dinitrogen})\text{bis}(\text{trisopropylphosphine})\text{rhenium}(\text{I})$ and an X-ray study of the structure in the solid state and a nuclear magnetic resonance study of the structure in solution *JCS Dalton*, 1979, 2022—5.

¹⁹ M.J.S.Gynane, J.Jeffrey, and M.F.Lappert, Organozirconium(III)—dinitrogen complexes: evidence for $(\eta^2-\text{N}_2)$ -metal bonding in $[\text{Zr}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{N}_2)(\text{R})]$ [$\text{R}=(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$], *JCS Chem. Comm.* 1978, 34—36.

^{19a} G.P.Pcz, P.Apgar, and R.K.Crissey, Reactivity of $[\mu-(\eta^1-\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)](\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}_2$ with dinitrogen. Structure of a titanium complex with a triply-coordinated N_2 ligand, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 482—90(1982).

²⁰ R.D.Sanner, J.M.Manriquez, R.E.Marsh, and J.E.Bercaw, Structure of μ -dinitrogen-bis(bis(pentamethylcyclopentadienyl)dinitrogenzirconium(II), $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{N}_2)]_2\text{N}_2$, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 8351—7(1976).

1 900—2 200 cm^{-1} 的范围内有强的、明显的红外吸收,与游离 N_2 在2 331 cm^{-1} 处的Raman活性谱带相对应。同样,在具有结构(2)的配合物中,当两个过渡金属都具有封闭 d 壳层时, N—N 距离降低到112—120 pm 之间,且 $\nu(\text{N—N})$ 常常在靠近2 100 cm^{-1} 处出现,即与结构(1)对应的配合物的吸收谱带稍有不同。另一方面,如果 M 之一为具有封闭 d 壳层结构的过渡金属,而另一个是主族金属,如 AlMe_3 中的 Al ,或者是开壳结构的过渡金属,如 MoCl_4 中的 Mo ,则 N—N 键大大加长,并且 N—N 拉伸振动频率甚至降到1 600 cm^{-1} 。具有结构(3)的配合物, N—N 间距大约为134—136 pm 。 N—N 间距显著变长的原因是和结构中 Li 原子的相互作用有关^{18a}。

如上所示, N_2 与 CO 及 C_2H_2 是等电子的,虽然轨道能量的详细顺序有些不同,但结构(1)—(4)中成键的详情和早已指出的 (§ 8.9.1 和 § 8.9.2)十分相似。已获得的结晶和振动光谱数据表明, N_2 的 σ -给予体和 π -接受体的功能都比 CO 弱。理论研究指出:对于形成 M—N 键, σ 给予作用比 π 反馈作用更重要,反馈的主要贡献是减弱 N—N 键,而且端基(η^1)给予比侧基(η^2)更有利^{20a}。

为了结束本节对氮的化学反应性的讨论,把氮与横向邻近元素 C 和 O 以及VB族中的较重元素 P 、 As 、 Sb 和 Bi 作简要的比较将是有益的。 N 和 Si 的对角线关系是不明显的。氮的电负性、形成氢键的能力 (§ 3.5)以及用其孤对电子形成配合物的能力 (§ 6.7.1)等方面与氧相似。与 C 能形成长链相比, N 的连接较有限,至今已报导的最长的链是 $\text{PhN=N—N(Ph)—N=N=N(Ph)—N=NPh}$ 中的 N_8 单元。

N 与 C 及 O 都有与另一个 N 原子或与一个 C 或 O 原子通过 $p_\pi - p_\pi$ 相互作用形成多重键的倾向,这和VB族其他元素明显不同。这

^{20a} T.Yamabe, K.Hori, T.Minato, and K.Fukui, Theoretical study on the bonding nature of transition-metal complexes of molecular nitrogen, *Inorg. Chem.*19, 2154—9(1980).

些同族元素没有类似于氮的一些化合物, 这些化合物包括: 氮的氧化物、亚硝酸盐、硝酸盐、硝基、亚硝基、偶氮和重氮化合物、叠氮化物、腈、氰酸盐、硫氰酸盐或亚氨基衍生物。相反, 氮没有像磷的各种含氧酸盐(§ 12.3.6)的类似物。

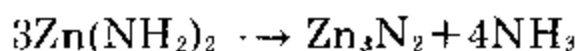
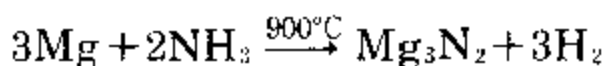
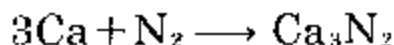
N是第V族非典型元素的另一个理由, 是它的共价最大为4。当然, 已知在延伸结构中N的配位数为6或8(表11.1), 但在共价分子和有限的配合物中, 无处于低能级的 d 轨道, 因而不能形成与 PF_5 、 PF_6 等类似的具有较高配位数的化合物。不过最近制得的簇状配合物 $[\text{NFe}_5(\text{CO})_{11}\text{H}]^{14d}$ 和 $[\text{NCo}_6(\mu-\text{CO})_9(\text{CO})_6]^{14e}$, 以其引人注目的例外而著名。

11.3 化 合 物

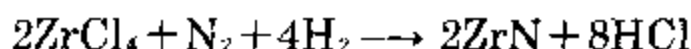
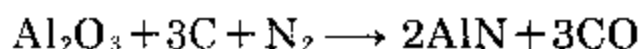
本节论述氮与金属形成的二元化合物, 然后叙述氮化物、卤化物、拟卤化物、氧化物以及氮的含氧酸。P—N化合物推迟到第12章(§ 12.3.7), S—N化合物在第15章(§ 15.2.7)讨论。N和B的化合物(§ 6.9)以及和C的化合物(§ 8.8)早已论述过。

11.3.1 氮化物、叠氮化物和次氨基配合物

氮和周期表中几乎所有的元素形成二元化合物。而且和许多元素能形成若干化学计量化合物, 例如 MnN 、 Mn_6N_5 、 Mn_3N_2 、 Mn_2N 、 Mn_4N 和 Mn_xN ($9.2 < x < 25.3$)。常把氮化物分为四类: “似盐型”、共价型、“类金刚石型”和金属型(或“间充型”)。§ 3.6关于这种分类的局限性的评论在这里也是恰当的。氮化物的制备方法主要有两种: 金属与 N_2 或 NH_3 (常在高温下)直接反应和金属氨基化物的热分解。例如:



常见的其他制备氮化物的方法包括: 在有 N_2 存在时还原金属氧化物或卤化物; 在液氨中形成中间产物——金属氨基化物:



向合适的金属盐的液氨溶液中加 KNH_2 ，也可制得金属氮化物，此时氮化物从溶液中析出。例如 Cu_3N 、 Hg_3N_2 、 AlN 、 Tl_3N 和 BiN 。

可用 Li_3N （熔点 548°C ，分解）和 M_3N_2 （ $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ）作为“似盐型”氮化物的例子。虽然在这些化合物中不大可能有完全的电荷分离，尤其是I B族和II B族对应的化合物，即 Cu_3N 、 Ag_3N 和 M_3N_2 （ $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ），但用 N^{3-} 物种书写这些化合物的离子表示式是可以接受的。规定的 N^{3-} 离子半径为146pm，比等电子离子 O^{2-} （140pm）和 F^- （133pm）稍大，同预期的结果一样。氮化物的稳定性差异很大，例如 Be_3N_2 在 2200°C 熔化，而 Mg_3N_2 高于 271°C 即分解。 Na_3N 的存在是令人怀疑的。较重的碱金属，大概由于空间的原因（§ 4.2.5），看来似乎不能形成类似的化合物。叠氮化物 NaN_3 、 KN_3 等为无色晶状盐，可熔化而几乎不分解，如同 $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 一样，皆以对称直线形 N_3^- 基团为特征。对应的B族金属叠氮化物如 AgN_3 、 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 和 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 皆对震动敏感并易爆炸。它们不是离子化合物，并且结构复杂²¹。关于叠氮化物的进一步讨论在§ 11.3.3。其他化学计量化合物如 Ca_2N （*anti*- CdCl_2 层状结构）、 Ca_3N_4 和 Ca_{11}N_8 也是为人所知的。

共价型二元氮化物，在适当的元素标题下讨论更方便。这些化合物包括氰 $(\text{CN})_2$ （§ 8.8）、 P_3N_5 （§ 12.3.7）、 As_4N_4 （§ 13.3.5）、 S_2N_2 和 S_4N_4 （§ 15.2.7）。第III族氮化物 MN （ $\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ）为特殊情况，因为它们与石墨、金刚石、 SiC 等是等电子的。这些氮化物在结构上相近（§ 7.3.5）。它们的物理性质表明，随着原子序数的增加，键型逐渐从共价型、部分离子型到基本上是金属型。已知 Si_3N_4

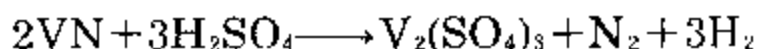
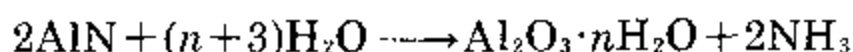
²¹ A.F.Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Oxford University Press, Oxford, 1975, 649 pp.

和 Ge_3N_4 具有硅铍石(Be_2SiO_4)型结构。特别是 Si_3N_4 ，最近几年作为陶瓷材料而引起人们的很大兴趣，这种材料具有非常令人满意的性质，如高强度、耐磨损、分解温度高、抗氧化、极好的热冲击(急冷急热)性、耐腐蚀性、低的摩擦系数等。不幸的是制备 Si_3N_4 以及把它烧结成合适形状的零件都是十分困难的。人们已花了相当大的力量研制出含氮陶瓷，例如利用 Si_3N_4 和 Al_2O_3 形成固体溶液产生“sialons”(SiAlON)，其通式为 $\text{Si}_{6-0.71x}\text{Al}_{0.671x}\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ ($0 < x < 6$)^{22,23}。

氮化物中最大的一类是通式为 MN 、 M_2N 以及 M_4N 的金属型氮化物。在这些氮化物中，N原子占据一部分或全部在立方或六方紧密堆积金属晶格中的空隙(表11.1中有实例)。这些化合物通常是不透明、极硬、化学性质不活泼、具有金属光泽并且导电的耐火物质。它们有时具有可变组成。与硼化物(§ 6.3)、碳化物(§ 8.4)的相似性是值得注意的。典型的熔点(°C)为：

TiN	ZrN	HfN	VN	NbN	TaN	CrN	ThN	UN
2 950	2 980	2 700	2 050	2 300	3 090	21 770	2 630	2 800

这类氮化物的Mohs硬度常高于8，有时接近10(金刚石为10)。由于金属型氮化物的这些性质，可用作坩埚、高温反应器、热电偶护套以及与上述用途有关的其他方面的应用。某些金属氮化物也用作非均相催化剂，著名的铁的氮化物，在Fischer-Tropsch碳基氢化过程中作催化剂。对金属氮化物的化学反应研究得不多，其最主要的特性是水解产生氨或氮(经常极慢，但有时快)：



氮化物离子 N^{3-} 是极好的配体，特别是对第二和第三过渡系金属²⁴。人们认为 N^{3-} 是已知最强的 π 给予体，其次为等电子物种 O^{2-} 。

²² K.H.Jack, Nitrogen ceramics, *Trans. J.Br.Ceram. Soc.* **72**, 376-384(1973)

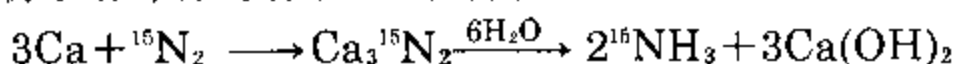
²³ F.L.Riley(ed), *Nitrogen Ceramics*, Noordhoff-Leyden, 1977, 694 pp.

次氮基配合物通常由叠氮化物(例如V⁺、W^{VI}、Ru^{VI}、Re^{VII}的磷配合物)的热分解或NH₃的去质子化(例如[OsO₄→OsO₃N]⁻)而制得。这种配合物大多数有端基{≡N}³⁻基团,如在[VCl₃N]⁻、[MoO₃N]⁻、[WCl₅N]²⁻、[ReN(PR₃)₃X₂]以及[RuN(OH₂)X₄]⁻中皆有{≡N}³⁻基团。M—N距离比“正常”的σ-(M—N)距离短很多(约40~50pm),这与强的多重键合一致。其他的成键方式,有直线形对称桥连,例如[(H₂O)Cl₄Ru—N—RuCl₄(OH₂)]²⁻;三角平面形μ₃桥连,例如[{(H₂O)(SO₄)₂Ir}₃N]¹⁻;四面体配位,例如[(MeHg)₄N]⁺(图11.3)。

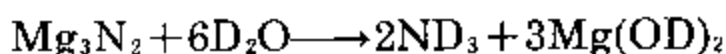
图 11.3 次氨基配合物的结构²⁴

11.3.2 氨和铵盐

NH₃是无色的碱性气体,它是唯一在浓度约20—50ppm时,可首先散发出警告气味的气体。当浓度约为100—200ppm时,对眼睛以及鼻孔呼吸道有显著刺激。更高的浓度对人类是危险的²⁶。用工业法所生产的NH₃的量(摩尔数)比其他任何一个化合物都大(图11.1)合成氨的生产对一些工业极为重要(见“合成氨的工业生产”专栏)。除了需要富集的同位素物种如¹⁵NH₃或ND₃之外,在实验室中NH₃通常由钢瓶提供。纯的干燥的¹⁵NH₃是用过量KOH处理富集¹⁵NH₄⁺盐,并在金属Na上干燥气体产物而制得。在碱溶液中,用Devarda氏合金(50% Cu, 45% Al, 5% Zn)还原¹⁵NO₃⁻或¹⁵NO₂⁻,如同氮化物水解那样,提供另一个制取¹⁵NH₃的方法,例如:



用D₂O代替H₂O,可制取ND₃,例如:



合成氨的工业生产^{25, 27}

氨的工业生产始于1913年,在德意志联邦共和国的路德维希港—奥波(Ludwigshaven—Oppau)BASF工厂。这个设计能力为每日生产30吨的工厂,采用全新的工艺流程;它是以Haber—Bosch高压催化、用H₂还原N₂为基础,而H₂是由电解水而得。现代的方法使用相同的原理合成氨,但氢的来源、催化剂的效率以及生产规模方面有显著的差异。现在许多工厂的生产能力,

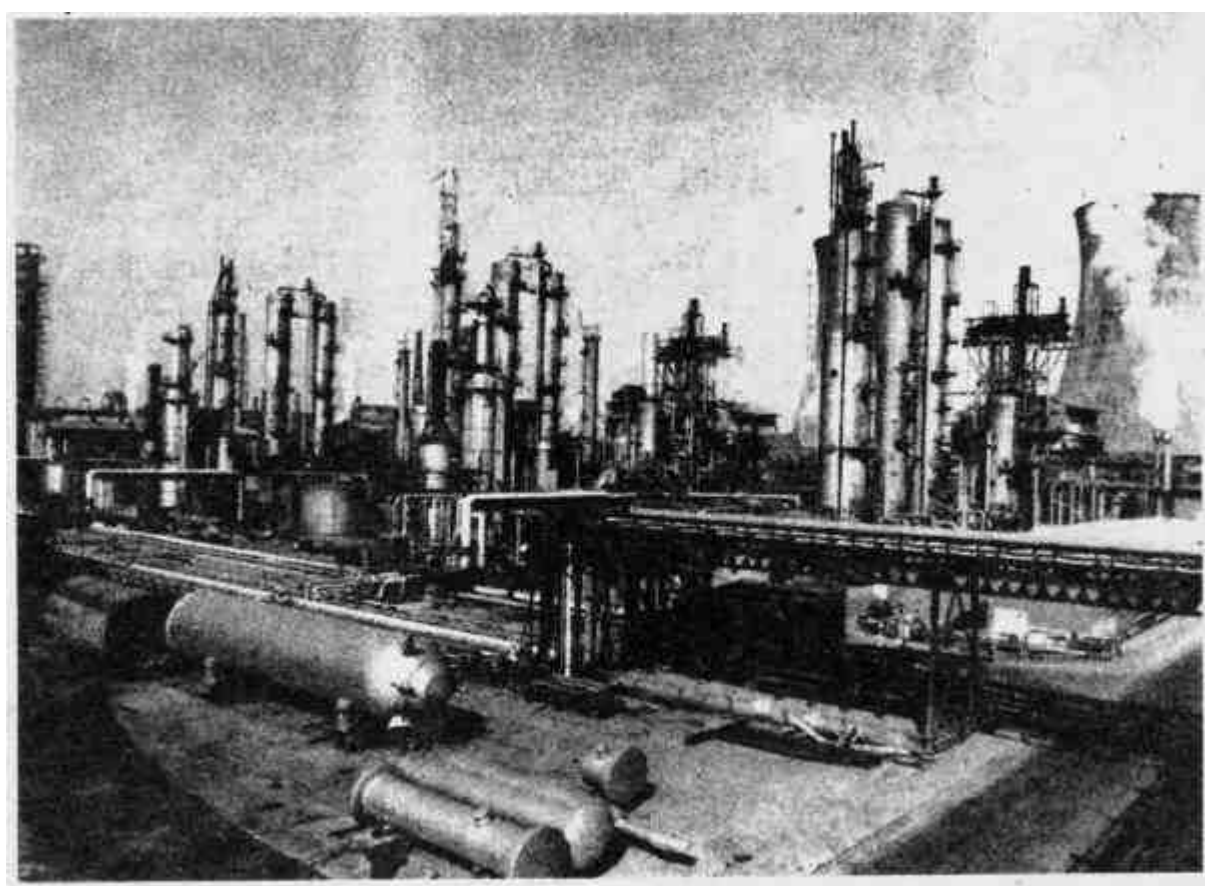
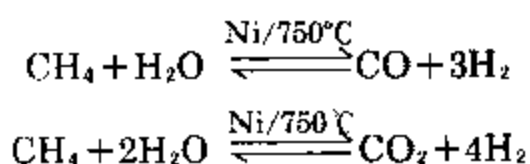
²⁵ J. R. LeBlanc, S. Madhavan, and R. E. Porter, Ammonia, *Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol. 2, pp. 470—516, Wiley, New York, 1978.

²⁶ S.P.S. Andrew, Modern processes for the production of ammonia, nitric acid, and ammonium nitrate, in R. Thompson(ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp. 201—31, The Chemical Society, London, 1977. See also Ammonia in *Inorganic Chemicals*, pp. 3—13, ICI Educational Publication, Kynoch Press, London, 1978.

²⁷ S. D. Lyon, Development of the modern ammonia industry, *Chem. Ind.* 1975, 731—9.

为日产1650吨或更多。不仅在工厂发展方面,而且在把基础热力学应用于选择合适的化学过程方面,也表现出巨大的创造性。除了在那些电是极便宜的地方外,用电解水所制得氢的还原作用,现已被焦炭/ H_2O 所取代,新近则被天然气(基本上为 CH_4)或石脑油(原油中一种挥发的类似汽油的脂肪族馏分)所取代。通过比较具有类似投资费用的工厂可知,现代碳氢化合物还原方法,比以焦炭为基础的工艺过程好,其主要的优点是:前者只占据1/3的土地面积,使用一半的动力和1/10的人力,而生产 NH_3 的吨数为后一种方法的4倍。

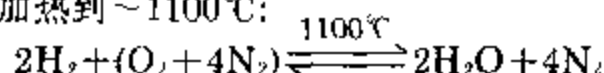
以天然气为基础的大的合成氨工厂的生产(图片11.1)涉及一些精巧的平衡反应。天然气首先脱硫以除去可使金属催化剂中毒的化合物,然后被压缩到 $\sim 30\text{atm}$,进入初级蒸气转化炉中,于 750°C 在镍催化剂上面与水蒸气反应,产生 H_2 和碳的氧化物:



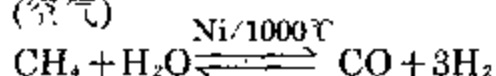
图片 11.1 三个日产1 000吨合成氨车间鸟瞰

在每个有初级和二级转化炉装置的车间近处为 CO_2 脱除工段,背景为变换炉(见正文)。在此条件下,出来的气体含有大约9%未反应的甲烷;用压缩机压入足够的空

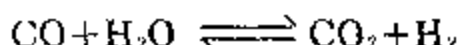
气,使其最后组成 $N_2:H_2$ 为1:3,并使空气在氢气中燃烧,借此在第二级转化炉中,把气体加热到 $\sim 1100^\circ\text{C}$:



(空气)



所形成的仅含有0.25% CH_4 的出口气体,在热交换炉中被冷却。同时此热交换炉中产生高压水蒸气,供叶轮压缩机用作动力,然后进入初级蒸气转化炉中作为反应物使用。接着使降温后的转化气通过变换炉,将其中两级转化所生成的CO变换为 CO_2 ,同时产生更多的 H_2 :

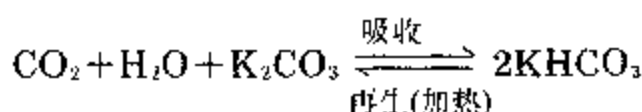


根据平衡,在最低的允许温度下有最大的转化,所以反应在两个催化剂床上连续进行:

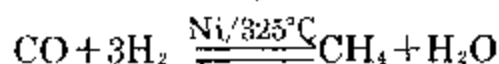
(a) 铁的氧化物(400°C),它可将CO浓度从11%降到3%;

(b) 铜催化剂(200°C),它将CO含量降到0.3%。

CO_2 ($\sim 18\%$)的脱除在洗涤器中进行,其中有浓的 K_2CO_3 或胺(如乙醇胺)的碱性溶液:



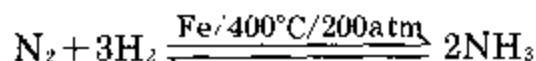
把由洗涤器而来的潮湿气体在 325°C 由甲烷化Ni催化剂上通过,使残余的微量CO(当氨合成时,能使铁催化剂中毒)反转化为 CH_4 :



这个反应是初级转化炉中所发生反应的逆反应。此时合成气体的近似组成为:

H_2 74.3%, N_2 24.7%, CH_4 0.8%, Ar 0.3%, CO 1—2ppm.

气体经三级压缩从25atm压到 ~ 200 atm,然后,在 $380—450^\circ\text{C}$ 通过铁助催化剂:



离开催化床的气体,含有大约15%的 NH_3 ,用致冷器将其冷凝,剩余的气体与新进入的合成气混合后循环使用。在最后的反应中,合成压力、合成温度、气体组成、气体流动速率,催化剂组成及颗粒大小是可变的。由于最早期的铁“助”催化剂是通过在一个带有KOH的平板上,在有少量难熔氧化物如 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 混合物存在的情况下,熔化磁铁矿(Fe_3O_4)而制得,将固化的薄片粉碎为5—10mm的碎块,然后这些碎块在氨合成交换器中被还原,产生活性催化剂。这种催化剂是由Fe的微晶所组成。这些微晶被无定形难熔氧化物分开,并部分地被碱性助催化剂所覆盖,而碱性助催化剂可将Fe催化剂

① 流动速率通常指的是“空间速度”,即在标准状态下,气体体积流量与催化剂体积之比;一般数值是在8000—60 000 h^{-1} 之间。

的活性增加至少一个数量级。

在过去的50年中,合成氨的世界产量惊人地增长,并仍在继续上升。1950年产量稍高于100万吨,与同期大多数其他化合物的产量相比是巨大的,可是与当今每年达10 000万吨的产率¹相比,却显得很少。现在液氨通常储存在 -33.5°C (104.7kPa)的冷冻罐中:这种罐1956年首先在美国安装,而现在它广泛地被较小的隔热Horton球(275kPa)取代了。冷冻罐的容量可达36 000吨。无水 NH_3 用运货汽车(可达 30m^3)、油罐车(可达 130m^3 ,即34 000美国加仑)、驳船或管道来运输,有些管道有数千公里长(例如从路易斯安那州(Louisiana)的南部到印第安那州(Indiana)、伊利诺伊州(Illinois)和内布拉斯加州(Nebraska)的北部。

氨的应用主要(80%以上的氨)是用作各种形式的肥料,其中最常见的是直接应用 NH_3 (27.1%),其次是 NH_4NO_3 (18.9%)、尿素(13.9%)、磷酸铵(8.8%)、N溶液和混合肥料(8.2%)以及 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3.5%)。氨在工业上的应用包括:(a)工业用炸药(5%)——如 NH_4NO_3 、硝化甘油、TNT和硝化纤维,它们都是由 NH_3 经 HNO_3 而制得;(b)生产纤维或塑料(10%),例如用于制造己内酰胺(生产尼龙-6的原料)、六亚甲基二胺(生产尼龙-66的原料)、聚酰胺、人造纤维和聚氨酯。其他的用途(~5%)包括在冷冻机、制木浆、金属碎屑除锡以及防腐蚀等方面的应用。氨也用作橡胶稳定剂、pH值控制剂以及生产家用洗涤剂;在食品和饮料工业、生产成药、水的净化过程中也应用氨。氨也用来生产大量有机和无机化学药品。对大多数无机含氮化合物的工业生产,合成氨确实是关键,如示意图A所示:

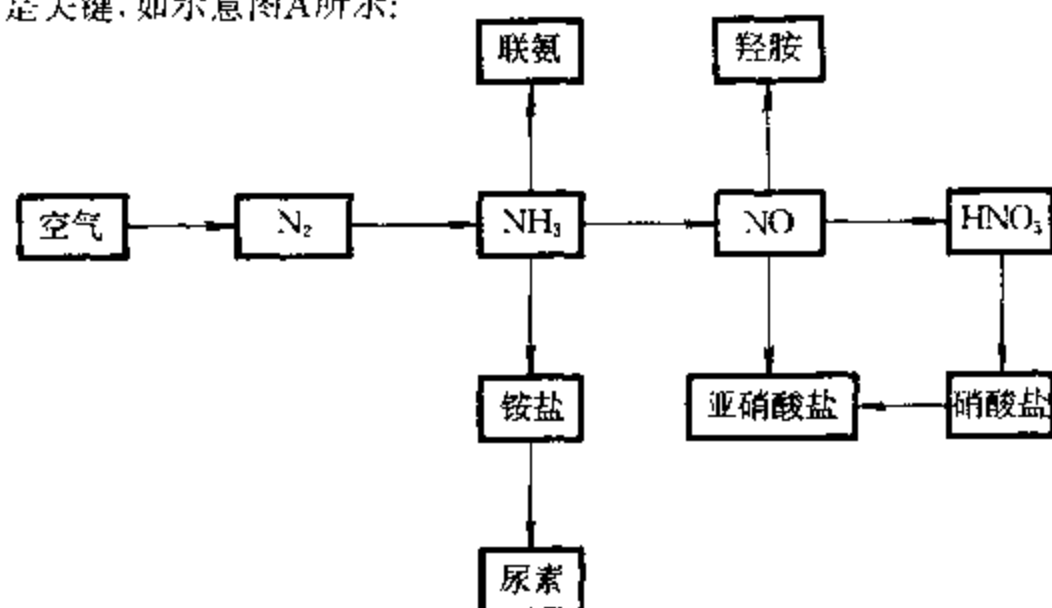


示意图 A

1. 例如1975年全世界的产量估计为8 450万吨,分布如下:东欧和苏联27.9%,亚洲25.7%,北美21.4%,西欧21.4%,中美3.9%,非洲2.1%,大洋洲0.2%。

1973年 NH_3 的平均价格(美国)每吨100美元,1975年涨到300美元(原因何在?),但自1976年以后降到大约150—200美元。1982年价格为每吨160—190美元。

表 11.2 氨的某些性质

物 理 性 质		分 子 性 质	
熔点/K	195.42	对称性	C_{3v} (角锥形)
沸点/K	239.74	N—H距离/pm	101.7
密度(l;239K)/g·cm ⁻³	0.6826	H—N—H角	107.8°
密度(g;相对密度,空气=1)	0.5963	锥体高度/pm	36.7
粘度(239.5K)/cP ^(a)	0.254	偶极矩/ $\mu/\text{D}^{(b)}$	1.46
相对介电常数 ϵ_r (239K)	22	倒转位垒/kJ·mol ⁻¹	24.7
电导率(234.3K)/ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	1.97×10^{-1}	倒转频率/GHz ^(c)	23.79
$\Delta H_f^\circ(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-46.1	$D(\text{H}-\text{NH}_2)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	435
$\Delta G_f^\circ(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-16.5	电离能/kJ·mol ⁻¹	979.7
$S^\circ(298\text{K})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	192.3	质子亲合能(气态)/kJ·mol ⁻¹	841

(a) 1cP=10⁻³kg·m⁻¹·s⁻¹. (b) 1D=3.33564×10⁻³⁰C·m. (c) 1GHz=10⁹s⁻¹.

表11.2给出氨的物理和分子的性质。氢键对沸点和其他性质的影响早已提及(§ 3.5.1)。估计当熔化时, NH_3 中26%的氢键断裂,从熔点加热到沸点的过程中,7%的氢键断裂。液氨的密度、粘度及导电性均很低,但具有很高的介电常数,液氨的这些性质是值得注意的。液氨是极好的溶剂,并且也是化学反应的重要介质。它有高的汽化热(在沸点时为23.35kJ·mol⁻¹),使其比较容易在简单的真空瓶(杜瓦瓶)中贮运。除了指出随着迅速的倒转频率N原子穿过由三个H原子组成的平面运动,对分子的振动光谱有显著影响之外,不需要对 NH_3 分子的性质再作进一步的说明。倒转本身出现在光谱的微波区域23.79GHz(即1.260cm⁻¹或0.793cm⁻¹)处。事实上这是检测到的第一个微波吸收光谱(C.E.Cleeton和N.H.Williams,

1934)。ND₃在频率为1.591GHz处也出现倒转，即比NH₃的1/14.95还要小。通过把压力增大到~2atm，可使NH₃中的倒转停止，而对于ND₃，相应的压力约为90mmHg(即仍然比NH₃的1/15小)。

氨易被水吸收同时放出大量的热($\sim 37.1\text{kJ}\cdot(\text{mol NH}_3(\text{g}))^{-1}$)。水溶液由于下列平衡而显弱碱性：

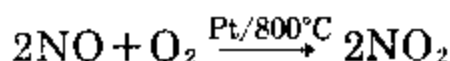
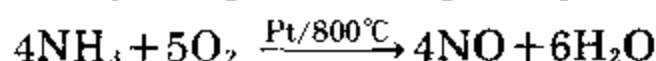
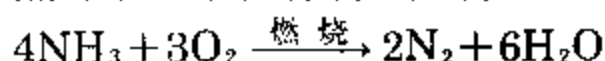


$$K(298.2\text{K}) = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3] = 1.81 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

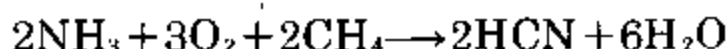
在室温下，平衡常数相当于 $pK_b = 4.74$ 。这意味着 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH₃水溶液中仅含有 $4.25\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NH₄⁺(或OH⁻)。虽然在低温下已分离出弱键合的水合物，但这种溶液不含有未离解的NH₄OH“分子”。

NH₃·H₂O(熔点194.15K)和2NH₃·H₂O(熔点194.32K)这些水合物不是按离子方式离解，但含有H₂O分子链，这种链通过NH₃分子交联为三维氢键键合的网络。

氨在空气中很难燃烧，可燃极限是16%—25%(体积)。通常燃烧产生氮。但当Pt或Pt/Rh催化剂存在时，在750—900℃，反应继续进行形成在热力学上不很有利的产物NO和N₂：



这些反应在HNO₃的工业生产中 (§ 11.3.7)是很重要的。利用Andrussow法工业生产HCN (§ 8.8)也存在氨的氧化：



气体NH₃在F₂(或ClF₃)中燃烧，形成NF₃(§ 11.3.5)同时有黄绿色火焰。在氯气中燃烧，由于条件不同，可形成若干产物：NH₄Cl、NH₂Cl、NHCl₂、NCl₃、NCl₃·NH₃、N₂和极少量的N₂H₄。形成氯胺NH₂Cl的反应，在城市和家庭用水的净化系统中是重要的²⁶。氨和其他非金属及其卤化物或氧化物的反应是相当复杂的，且形成种类繁多的化合物，其中有些在其他章节中论述

(§ 12.3.3, § 12.3.5, § 12.3.7, § 15.2.7)。NH₃和红热的碳反应形成NH₄CN和H₂；和磷反应产生PH₃和N₂；和硫反应产生H₂S和N₄S₄。在高温下金属与NH₃反应常形成氮化物(§ 11.3.1)，特别重要的是在室温下有氧(空气)存在时对Cu的侵蚀，由于这个原因，在运输液氨或氨气时，不能使用金属Cu和它的合金作为管道和阀门。潮湿的NH₃-空气混合物以及被空气饱和的NH₃水溶液，对铜和黄铜的腐蚀也是迅速的。由于相同的理由，应当避免与Ni以及与聚氯乙烯塑料接触。

液氨作为一种溶剂^{28-30,30a}

液氨是人们最熟悉的，研究得最充分的非水离子化溶剂。液氨最突出的性质，是它的溶解碱金属形成鲜艳颜色的能力，形成含有溶剂化电子的导电溶液和令人感兴趣的物理性质，这些溶液的综合利用早已讨论过(§ 4.2.6)。除了这些值得注意的溶液外，液氨化学的许多方面可利用与水溶液中有关反应的相似性而将其分类。我们主要依次研究溶解度关系、复分解反应、酸-碱反应、两性现象、溶剂化物和溶剂解、氧化还原反应以及非正常氧化态化合物的制备。比较液氨的物理性质(表11.2)与H₂O的物理性质(表14.8)可知：NH₃有较低的熔点、沸点、密度、粘度、介电常数和电导率。这至少

²⁸ W.L.Jolly and C.J.Hallada, Liquid ammonia, Chap.1 in T.C. Waddington(ed.), *Non Aqueous Solvent Systems*, pp.1-45, Academic Press, London, 1965.

²⁹ G.W.A.Fowles, Inorganic reactions in liquid ammonia, Chap. 7, in C.B.Colburn(ed.), *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, pp. 522-76, Elsevier, Amsterdam, 1966.

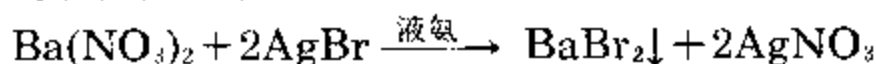
³⁰ J.J.Lagowski and G.A.Moczygemba, Liquid ammonia, Chap. 7 in J.J.Lagowski(ed.), *The Chemistry of Non aqueous Solvents*, Vol.2, pp. 320-71, Academic Press, 1967.

^{30a} D. Nicholls, *Inorganic Chemistry in Liquid Ammonia: Topics in Inorganic and General Chemistry*, Monograph 17, Elsevier, Amsterdam, 1979. 238pp.

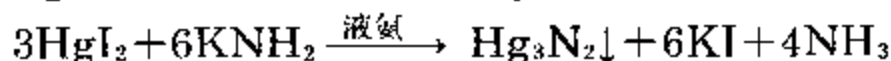
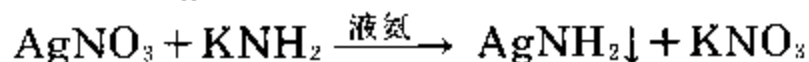
在某种程度上是由于 NH_3 中氢键较弱,并且这种键不能形成交联网络,因为每个 NH_3 分子仅有一对孤对电子,而水分子有两对。 -50°C 时液氨自身离解常数约为 $10^{-33}\text{mol}^{-2}\cdot\text{L}^{-2}$ 。

大多数铵盐像许多硝酸盐、亚硝酸盐、氰化物和硫氰酸盐那样易溶于液氨。卤化物的溶解度从氟化物到碘化物趋于增加,高价离子的溶解度一般是低的,这表明(如像在水溶液体系那样)晶格能和熵效应超过溶剂化能。氢键形成率也影响溶解度。 25°C 时一些代表性的(以克·(100克溶剂) $^{-1}$ 来表示)溶解度如下: NH_4OAc 253.2, NH_4NO_3 389.6, LiNO_3 243.7, NaNO_3 97.6, KNO_3 10.4, NaF 0.35, NaCl 3.0, NaBr 138.0, NaI 161.9, NaSCN 205.5。尤其是当用每10mol NH_3 所溶解的溶质的摩尔数表示时,其中一些化合物的溶解度惊人的高。例如 NH_4NO_3 8.3, LiNO_3 6.1, NaSCN 4.3。在 25°C 或其他温度下更多的数据可参考文献³¹。

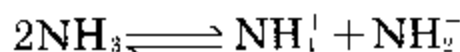
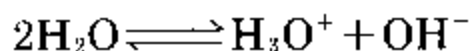
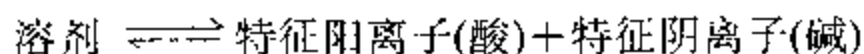
由于溶解度关系不同,在液氨中的复分解反应有时与水溶液体系中的复分解反应是反向的。例如,由于 AgBr 在液氨中形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子,因而易溶于液氨,而 BaBr_2 则不能溶解,并会从液氨中沉淀出来:



和从水溶液中沉淀 AgOH 及难溶氧化物的类似反应为:

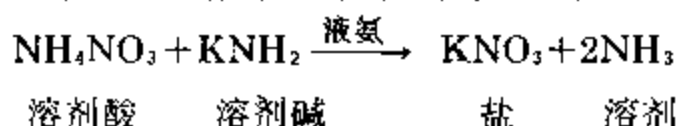


可根据溶剂的特征阳离子和阴离子来考虑许多溶剂体系中的酸-碱反应(也可看§17.2.3)。

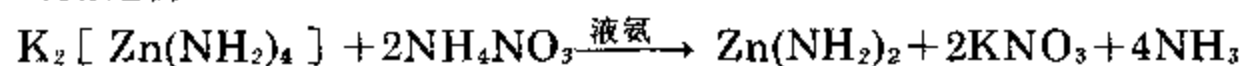


³¹ K. Jones, Nitrogen, Chap.19 in *Comprehensive Inorganic Chemistry* Vol.2, pp. 147-388, Pergamon Press, Oxford, 1973.

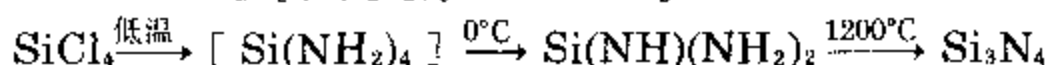
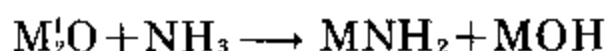
据此把 NH_4^+ 盐当作液氨中的溶剂酸, 氨化物当作液氨中的溶剂碱, 可利用电导法、电位法或用有色指示剂, 如酚酞, 进行中和反应:



此外还观察到两性行为。例如 $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ 难溶于液氨(与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 难溶于 H_2O 类似), 但当加溶剂碱 KNH_2 后, $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ 由于形成 $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ 而溶于液氨, 继而被 NH_4^+ 盐(溶剂酸)分解, 同时沉出氨化物。



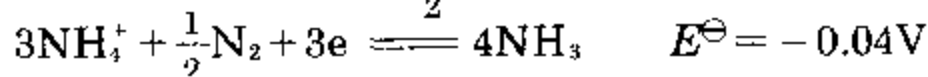
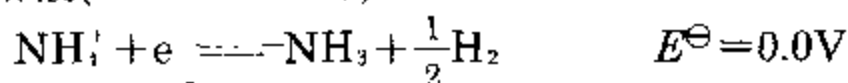
由液氨溶液制取的溶剂化物大概不如从水溶液体系中沉淀出的水合物普遍, 但已知有大量的氨合物, 并且对它们的研究形成了配位化合物的Werner(维尔纳)理论的基础。可是经常发生溶剂解(氨解, 参看水解)²⁹, 例如:



氨化物是许多种能形成大量配合物的配位体之一, 最近已对金属和非金属的氨化物作了多方面的评述^{31a}。

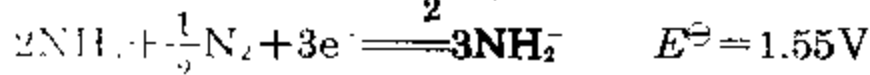
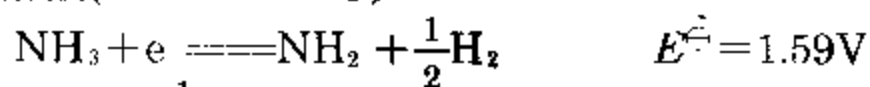
特别有启发的是氧化还原反应。如果在液氨中所有热力学允许的反应在动力学上是迅速的, 则这个溶剂中不存在比 N_2 更强的氧化剂以及比 H_2 更强的还原剂。溶液在 25°C 时有关的电位数值如下²⁸:

酸性溶液($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4^+$)

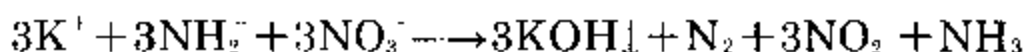


^{31a} M.F.Lappert, P.P.Power, A.R.Sanger, and R.C.Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1980, 847pp.(approximately 3000 references).

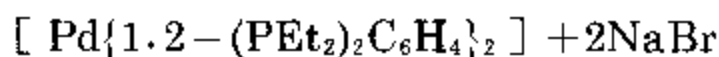
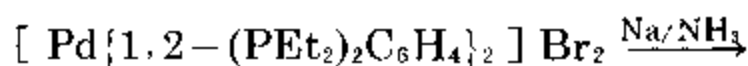
碱性溶液(1mol·L⁻¹ NH₃)



显然, 仅仅对应于0.04V的电位范围, 热力学上稳定的物种是极少的。但氢电对和氮电对通常都有大约1V的“超电位”, 以致在酸性溶液中, 溶液的实际电位范围是从+1.0V到-1.0V。与酸性溶液中的情况类似, 在碱性溶液中, 实际电位范围由2.6V到0.6V。因此用极强的还原剂(如碱金属)以及用极强的氧化剂(如高锰酸盐、超氧化物和臭氧化物 § 14.1.5), 在液氨中可能起作用。由于类似的理由, 在酸性溶液中, NO₃⁻离子对于NH₃实际上是惰性的, 但在碱性溶液中缓慢放出N₂:

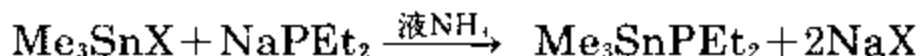
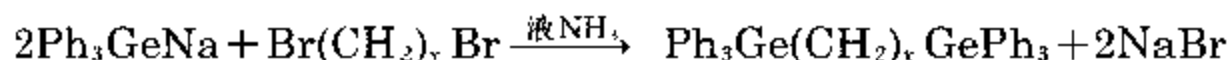


利用液氨制备元素的低氧化态化合物, 可用下例说明: 有过量CN⁻存在时, 用Na/Hg作还原剂, 逐步还原K₂[Ni(CN)₄], 首先形成暗红色Ni⁺的二聚配合物K₄[Ni₂(CN)₆], 此化合物可被进一步还原, 形成黄色Ni⁰配合物K₄[Ni(CN)₄]。对应的配合物[Pd(CN)₄]⁻和[Pt(CN)₄]⁻用类似的方法也可制得, 然而在这些体系中无证据证明有M⁺二聚物。已制得Pd⁰的二叔膦配合物:

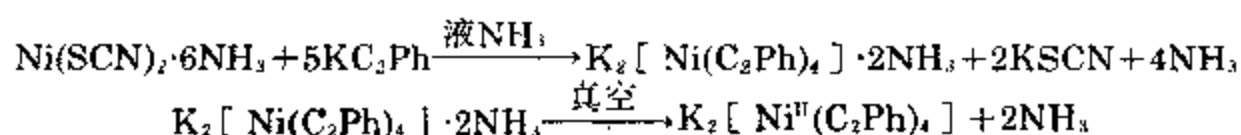


[Co^{III}(CN)₆]³⁻形成浅黄色配合物[Co^I(CN)₄]³⁻和棕紫色配合物[Co₂⁰(CN)₈]⁴⁻(与二聚羰基合物[Co₂(CO)₈]对照)。

液氨也广泛用作制备化合物的介质, 这些化合物在水溶液中不稳定, 例如:



向碱金属的液氨溶液中通C₂H₂或C₂HR, 制得碱金属的乙炔化物M₂C₂、MCCH和MCCR。这些化合物可用于合成大量过渡元素的乙炔化物³²。例如:



其他的例子有橙红色的 $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{H})_6]$ 、淡红色的 $\text{Na}_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{Me})_4]$ 、暗绿色的 $\text{Na}_4[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{Me})_6]$ 、橙色的 $\text{K}_4[\text{Ni}^0(\text{C}_2\text{H})_4]$ 、黄色的 $\text{K}_6[\text{Ni}_2^{\text{I}}(\text{C}_2\text{Ph})_6]$ 。这些化合物易爆炸，然而 Cu^{I} 和 Zn^{II} 的类似化合物如黄色的 $\text{Na}[\text{Cu}(\text{C}_2\text{Me})_2]$ 、无色的 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H})_3]$ 和无色的 $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4]$ 却无爆炸性。

11.3.3 氮的其他氢化物

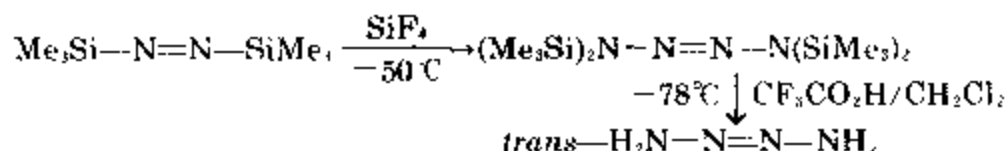
氮和氢至少形成七种氢化物：氨(§ 11.3.2)、联氨 N_2H_4 、叠氮酸 HN_3 、叠氮化铵 NH_4N_3 (即 N_4H_4)、叠氮化铍 $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$ (即 N_5H_5)以及不稳定的二氮烯(偶氮) N_2H_2 和四氮烯($\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ ，即 N_4H_4)^{*}。未知有氢化铵(NH_5)，羟胺 $\text{NH}_2(\text{OH})$ 在结构和性质上与氨 $\text{NH}_3(\text{H})$ 和联氨 $\text{NH}_2(\text{NH}_2)$ 都密切相关，在本节讨论此化合物也是合适的。

联氨(肼)

无水联氨为无色发烟液体，并带有微弱氨的气味，可检测的浓度为70—80ppm。它的许多物理性质(表11.3)与水十分相近(表14.8)，和 NH_3 (表11.2)、 H_2O_2 (表14.11)的性质进行比较也是有启

^{*} R. Nast and coworkers; 详细的参考文献和结果的摘要见参考文献29的568—71页。

① 只是在最近才对最后两个氢化物加以说明(见 *Ann. Rept.* 73A, 146—147, 1976的参考文献)。 N_2H_2 在 -196°C 时是极不稳定的黄色固体，可利用取代的碱金属酰肼(例如 $\text{H}_2\text{NN}(\text{Ar})\text{Li}$)的热分解制得反式异构体 $\text{HN}=\text{NH}$ 。对顺式异构体还没有说明，但已制得不稳定的异二氮烯 $\text{H}_2\text{N}=\text{N}$ (单线态)^{32a}。四氮烯比较稳定，高于 0°C 才分解，或通过歧化反应变为 N_2 和 N_2H_4 (75%)，或通过异构化作用变为叠氮化铵(15%)。通过下面的低温反应步骤可制得四氮烯：



^{32a} N. Wiberg, G. Fischer, and H. Bachhuber, Diazene and other dinitrogen hydrides: heats of formation, dissociation energies, appearance potentials, and proton affinities, *Z. Naturforsch.* 34b, 1385—90(1979) and references therein.

发性的,而且氢键的影响是明显的。

表 11.3 联氨的一些物理和热力学性质

熔点/ $^{\circ}\text{C}$	2.0	相对介电常数(25 $^{\circ}\text{C}$) ϵ_r	51.7
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	113.5	$\kappa(25^{\circ}\text{C})/\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sim 2.5 \times 10^{-8}$
密度(5 $^{\circ}\text{C}$ 时固体) $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.146	$\Delta H^{\ominus}_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	148.635
密度(25 $^{\circ}\text{C}$ 时的液体) $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.00	$\Delta H^{\ominus}_f(25^{\circ}\text{C})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	50.6
粘度(25 $^{\circ}\text{C}$)/cP	0.9	$\Delta G^{\ominus}_f(25^{\circ}\text{C})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	149.2
折光率 n_D^{20}	1.470	$S^{\ominus}_f(25^{\circ}\text{C})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	121.2

在气相可能有四种构象异构体(图11.4),但大的偶极矩($6.17 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$)显然排除交错反式构象,而且电子衍射数据(和红外光谱)表明,歪扭构象有一个与重叠构象位置成 90° --- 95° 的旋转角。

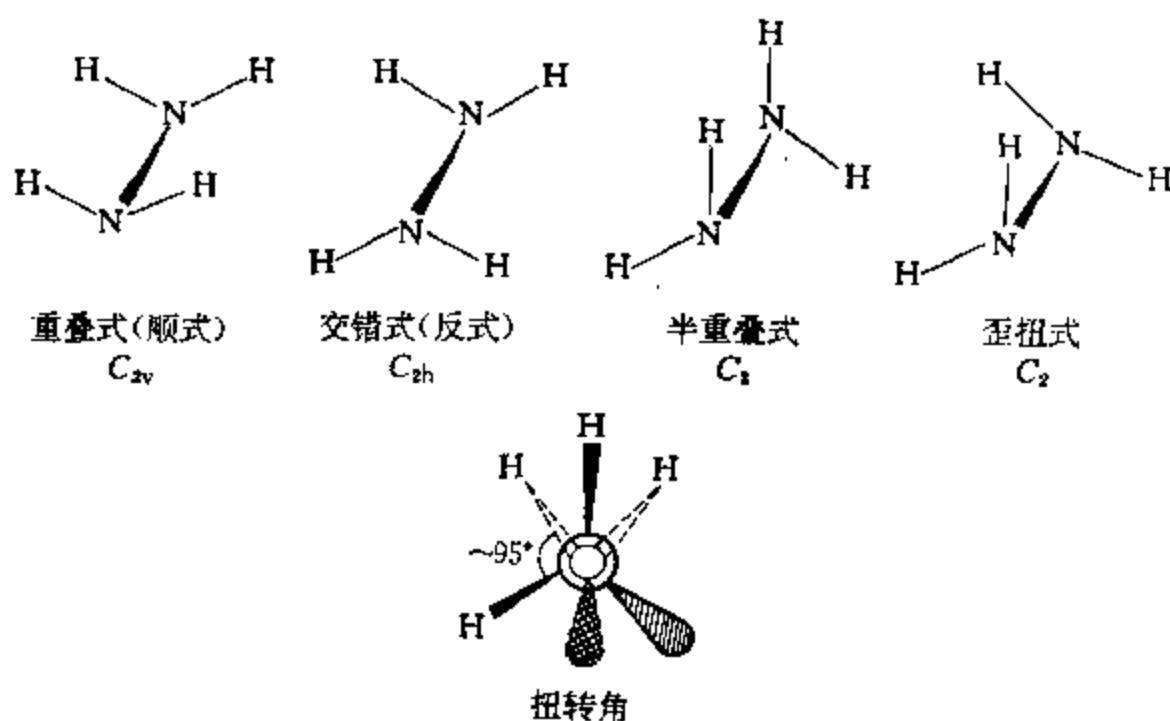
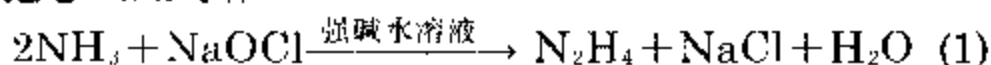


图 11.4 具有角锥N的 N_2H_4 的可能构象

联氨采取歪扭式, $\text{N}-\text{N}$ 145pm, $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 108° , 扭转角约 95° , 如下方的图解所示

最有用的制备联氨方法仍是以1907年F·Raschig介绍的流程为基础: 即当有明胶或动物胶存在时, 氨与次氯酸钠的碱性溶液

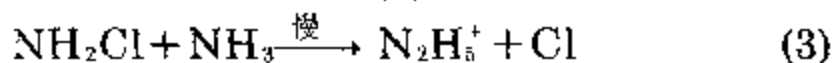
反应,可把总反应写作:



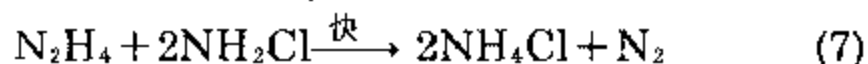
但此反应分两个主要步骤进行。首先迅速形成氯胺,甚至在低温下反应也很完全:



然后氯胺进一步通过以下两种途径形成联氨 N_2H_4 ;利用 NH_3 缓慢的亲核反应(3),随后又迅速中和(4);或预先迅速形成氯氨化物离子(5),紧接着利用 NH_3 的缓慢亲核反应(6):

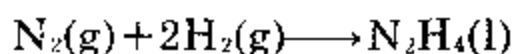


此外,还有更快的和氯胺有关的反应存在,这个反应不是我们所期望的,因为它破坏所产生的联氨:



微量重金属离子如 Cu^{II} 可加速此反应。明胶的用途是通过螯合(隐蔽)金属离子而抑制反应(7),可能明胶也可以一种未被完全了解的方式加速氨和氯胺二者形成联氨的反应。 N_2H_4 的工业制备和应用总结在“联氨的工业生产和用途”专栏中。

尽管 N_2H_4 的吸热性质及其正的自由焓,室温下纯的 N_2H_4 及其水溶液除了分解作用之外,具有动力学稳定性。

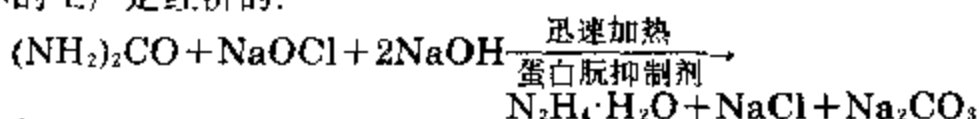


$$\Delta H_f^\ominus = 50.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta G_f^\ominus = 149.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

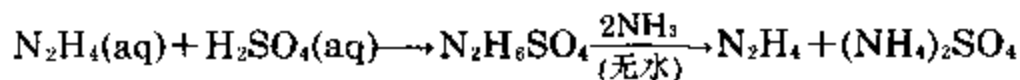
联氨的工业生产和用途

联氨通常用连续方法而制得,此法是以Raschig反应为基础。氨和次氯酸钠(30:1)的水溶液在冷却状态下和明胶溶液混合,然后在一定压力下、 150°C 时迅速通过反应器(停留时间1秒)。结果次氯酸盐转化60%,形成0.5%(质量)的 N_2H_4 溶液。分级除去过量的 NH_3 和水蒸气,最后蒸馏溶液,可得纯联氨水合物 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (熔点 -51.7°C 、沸点 118.5°C 、 21°C 时密度为 $1.0305 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。Olin Mathieson对此过程加以修改,由 $\text{NH}_3 + \text{NaOCl}$ (3:1)预先形成 NH_2Cl ,然后

注入无水 NH_3 到比值大约为30:1的比率;同时增加反应器的温度和压力²³。用尿素代替过程中的 NH_3 的另一个工业路线与Raschig氏反应十分相似,此路线对较小的工厂是经济的:



联氨水合物含有64%(质量)的 N_2H_4 ,且比纯化合物好,这不仅是因为它比较便宜,而且也由于它的熔点更低,避免了固化问题。无水 N_2H_4 可在有脱水剂如固体 NaOH 或 KOH 存在时,蒸馏浓水溶液而获得。或者用稀 H_2SO_4 从稀的水溶液中沉出硫酸肼,然后用液氨处理沉淀,则释放出联氨:



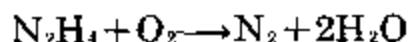
难于获得联氨的产量数字,部分原因是由于无水 N_2H_4 应用范围广,以及它的甲基衍生物作为火箭燃料,美国年产量看来很可能超过10 000吨,英国、联邦德国和日本的年产量各为2 000吨。

N_2H_4 及其甲基衍生物 MeNHNH_2 和 Me_2NNH_2 主要的非商业用途是作为导弹、宇宙飞船、月球飞行等的火箭燃料。例如阿波罗登月舱着陆时的减速和回程发射的动力,是利用液体 N_2O_4 对 MeNHNH_2 和 Me_2NNH_2 1:1混合物的氧化作用。着陆大约需要3吨燃料和4.5吨氧化剂,再发射大约需要此量的1/3,所用的其他氧化剂有 O_2 、 H_2O_2 、 HNO_3 甚至 F_2 。

在美国联氨主要的商业用途是作为发泡剂(~10%)、农药(~5%)、药物(~2%)以及处理锅炉用水(这方面的用途日益增长)。在其他国家,特别是那些有比较小的导弹和空间项目的国家,上述这些用途消耗所生产联氨的比例更大。

N_2H_4 的水溶液是通用的有吸引力的还原剂,并长时间用于制造银(和铜)镜、将许多元素(如铂系金属)从其化合物的溶液中沉淀出来,以及其他分析方面的应用。目前主要的用途是处理高压锅炉用水,大约在1945年首先在德国介绍这种用途,而美国是在1951年。大多数发电站和其他大的蒸汽锅炉设备现在使用 N_2H_4 而不是先前的 Na_2SO_3 ,因为有以下优点:

(a) N_2H_4 完全和水互混并与溶解的 O_2 反应只产生 N_2 和 H_2O :



(b) N_2H_4 不会使溶解的固体量增加(与 Na_2SO_3 作比较),因为 N_2H_4 本身

²³ L. A. Raphaelian, Hydrazine and its derivatives, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd edn., pp. 164—96, 1966.

和所有它的反应物及分解产物都是挥发性的。

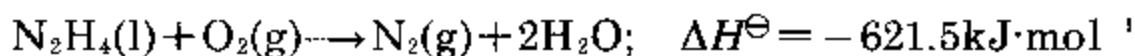
(c) 这些产物是碱性(像 N_2H_4)或中性,而绝不是酸性。

(d) N_2H_4 是腐蚀抑制剂(将 Fe_2O_3 还原为坚固而有粘附性的 Fe_3O_4),因此可用于备用和闲置锅炉。

由于 N_2H_4 和 O_2 具有相同的摩尔质量,用 $1\text{kgN}_2\text{H}_4$ 可除去 1kg 所溶解的 O_2 (而 Na_2SO_3 要 8kg)。在锅炉给水中通常 O_2 的浓度约 0.01ppm ,即使考虑到超过两倍, $1\text{kgN}_2\text{H}_4$ 也足够处理 $50\,000$ 吨锅炉给水(大约相应于每小时 500 吨流速的 4 天的供水量)。

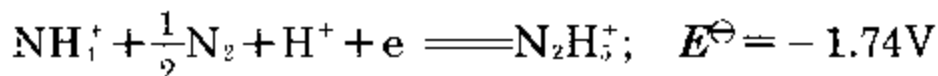
在生物活性材料、染料中间体及其他的有机衍生物的合成过程中,联氨及其衍生物有重要的用途。例如异烟肼($\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONHNH}_2$)是一种抗结核菌药,马来酰肼($\text{NHCOCH}=\text{CHCONH}$)和 β -羟基乙烯联氨($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHNH}_2$)是植物生长调节剂,1,4-二苯基半卡巴肼(PhNHCONHNHPh)是杀虫剂,其他的衍生物都是除藻剂和杀真菌剂。和醛反应形成酰肼($\text{RCH}=\text{NNH}_2$)和连氮($\text{RCH}=\text{NN}=\text{CHR}$),在有机化学中对此已充分的了解,如同在合成杂环化合物时应用联氨及其衍生物那样。

当点燃时, N_2H_4 在空气中迅速而完全燃烧并放出大量热(见“联氨的工业生产和用途”专栏):

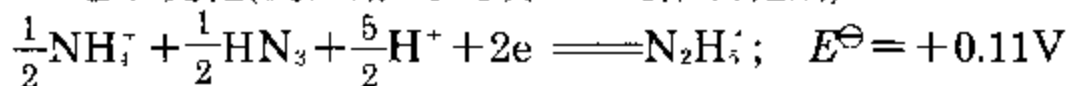


在溶液中, N_2H_4 可被许多氧化剂(包括 O_2)氧化,由于 N_2H_4 能发生多种化学反应,它可作为通用还原剂。 N_2H_4 的还原能力取决于它是发生1-,2-还是4-电子氧化作用,还与是在酸性或是碱性溶液中有关。在酸性溶液中代表性的例子如下^①:

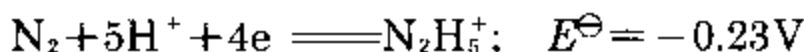
1-电子变化(例如用 Fe^{III} 、 Ce^{IV} 或 MnO_4^- 作氧化剂):



2-电子变化(例如用 H_2O_2 或 HNO_2 作氧化剂):

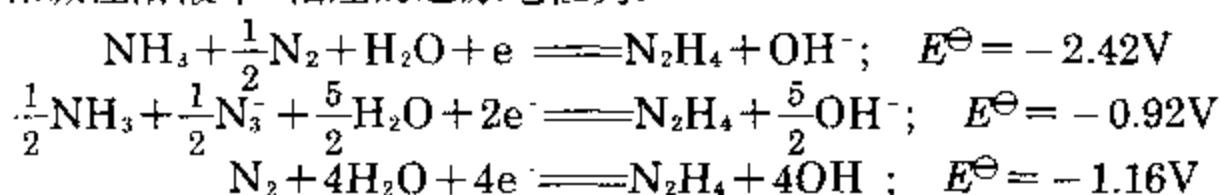


4-电子变化(例如用 IO_3^- 或 I_2 作氧化剂):

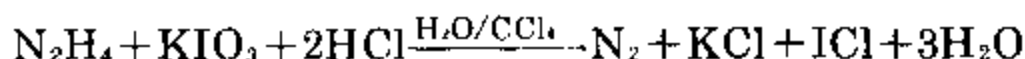


① 标准电极电位及其应用在后面专栏中进行讨论。通常把半反应写作: (氧化态) + $n\text{e}$ = (还原态)。由于在单位活度时 $\Delta G^\ominus = -nE^\ominus F$, 则 E^\ominus 为负值时,反应将自发地向所写反应的逆方向进行,即联氨被所列的试剂氧化。

在碱性溶液中,相应的还原电位为:

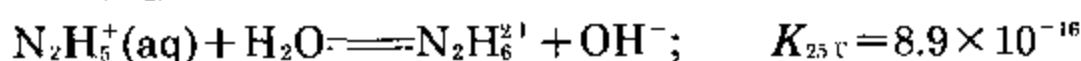
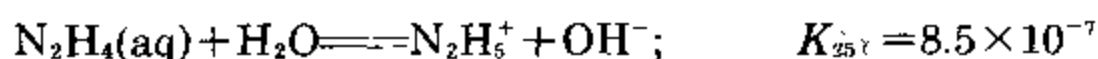


酸化的 N_2H_4 变成 N_2 的4-电子氧化反应,通过应用富集同位素 ^{15}N 的 N_2H_4 ,表明每个 N_2 分子的两个N原子,皆来源于同一个 N_2H_4 分子。这个反应也是在稀的水溶液中分析测定 N_2H_4 的最普遍使用方法的基础:



IO_3^- 离子首先被还原为 I_2 , I_2 接着被补充的 IO_3^- 氧化为 ICl ;利用 CCl_4 相中 I_2 颜色的完全消失来测定终点。

正如所料,在水溶液中 N_2H_4 的碱性比氨还弱些:



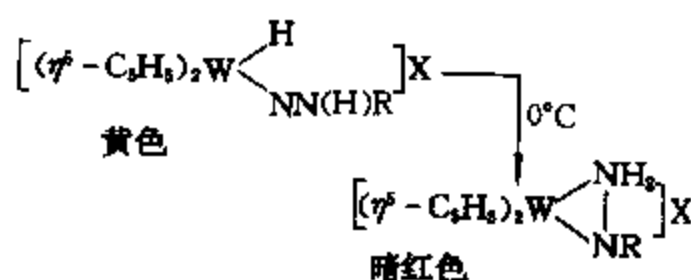
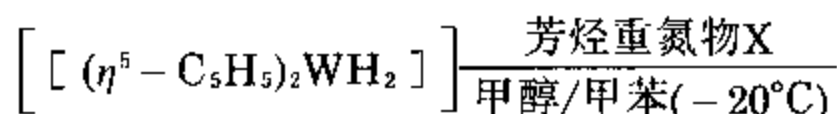
水合物 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是以H键合的分子加合物,它不能离解为离子。已知有两系列的盐,例如 $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 和 $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ (注意 $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ 和乙烷是等电子的)。氢键常影响晶体结构,这种影响在 $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ 中特别显著。 $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ 的结构与 CdI_2 相似为层状晶格,但其结构更松散一些,氟离子不是紧密堆积³⁴。 N_2H_4 与硫酸形成三种盐, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n = \frac{1}{2}, 1, 2$),即 $[\text{N}_2\text{H}_5]_2\text{SO}_4$ 、 $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$ 和 $[\text{N}_2\text{H}_6][\text{HSO}_4]_2$ 。

用浓HX溶液使二氮配合物质子化,并通过配位体交换制得Mo和W的酰胍基(2-)配合物^{34a}。例如已对数十种通式为 $[\text{MX}_2(\text{NNH}_2)\text{L}_3]$ 和 $\text{trans}-[\text{MX}(\text{NNH}_2)\text{L}_4]$ 的配合物作了

³⁴ Ref. 21, pp. 309--10, 645.

^{34a} J. Chatt, A. J. Pearman, and R. L. Richards, Hydrazido (2-)- complexes of molybdenum and tungsten formed from dinitrogen complexes by protonation and ligand exchange, *JCS Dalton* 1978, 1766—76.

描述, $M = Mo$, $X =$ 卤素; $L =$ 磷或杂环N给予体。用类似的方法在硼硅酸盐玻璃容器中, 用 $HF/MeOH$ 处理 $cis-[W(N_2)_2(PMePh)_4]$ 时, 形成 $trans-[WF(NNH_2)(PMePh)_4][BF_4]$ 。已证实在化合物中如暗红色的 $[W(\eta^5-C_5H_5)_2(\eta^2-H_2NNPh)][BF_4]$ ^{34b}, 有苯基酰肼基(1-)配位体的侧基配位作用。这些化合物通过先形成黄色 η^1 -芳基酰肼基(2-)钨的氢化物配合物, 然后在高于 $-20^\circ C$ 时迅速异构化而制得($X = BF_4, PF_6$):



在这些反应中, $R = Ph, p-MeOC_6H_4, p-MeC_6H_4$, 或 $p-FC_6H_4$ 其他的成键方式有异二氮烯(即 $M \leftarrow N = NMe_2$ 而不是 $M = N \cdots NMe_2$)^{34c} 以及桥连二亚氨基($M \equiv N - N = M$)^{34d}。

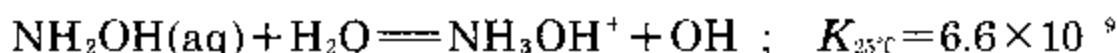
羟胺

^{34b} J. A. Carroll, D. Sutton, M. Cowie, and M. D. Gauthier, Side-on coordination of a phenylhydrazido ligand: synthesis and X-ray structure determination of $[(\eta^5-C_5H_5)_2W(\eta^2-H_2NNPh)][BF_4]$, *JCS Chem. Comm.* 1979, 1058-9.

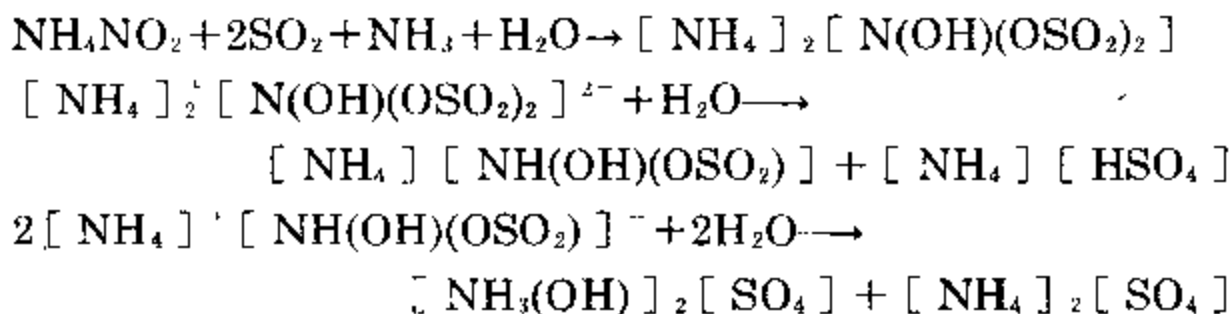
^{34c} J. R. Dilworth, J. Zubieta, and J. R. Hyde, Preparation and crystal structure of $[Mo_3S_8(NNMe_2)_2]^{2-}$, a trinuclear sulfido-bridged molybdenum anion with coordinated isodiazene ligands, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 365-7(1982).

^{34d} M. R. Churchill and H. J. Wasserman, Crystal structure of $[Ta(=CHCMe_3)(CH_2CMe_3)(PMe_3)_2]_2(\mu-N_2)$, a molecule with a dinitrogen ligand behaving as a diimido group in a $Ta=NN=Ta$ bridge, *Inorg. Chem.* **20**, 2899-904(1981).

无水羟胺 NH_2OH 为无色、对热不稳定的吸湿化合物, 通常使用其水溶液或它的一种盐。纯化合物(熔点 32.05°C , 33°C 时密度为 $1.204\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)有很高的相对介电常数(77.63—77.85), 在 47.2°C 时蒸气压为 10mmHg 。可以把羟胺当作是一个H被电负性较强的 NH_2 基取代的水, 或看作是一个H被OH取代的 NH_3 。羟胺水溶液的碱性比氨或联氨弱:

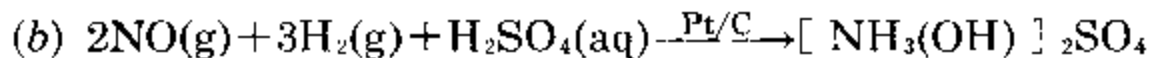
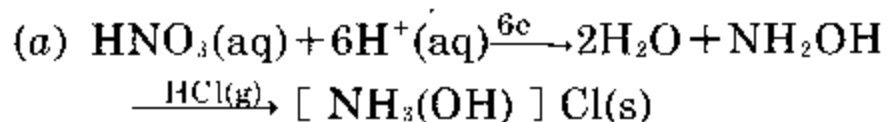


羟胺可通过许多反应而制得, 如亚硝酸盐、硝酸或NO的还原反应, 或硝基烷烃的酸解等。用普通的Raschig法合成, 在 0°C 时用 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_2$ 还原 NH_4NO_2 的水溶液, 产生羟酰胺基·N,N-二硫酸盐阴离子, 然后此阴离子逐步水解为硫酸羟胺:

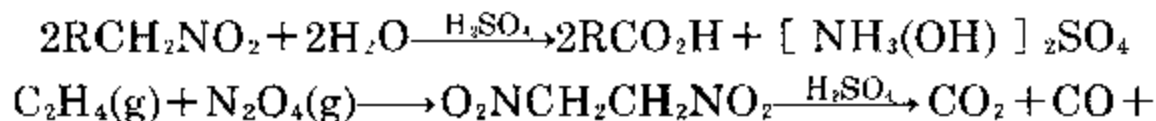


通过离子交换得到 NH_2OH 水溶液, 或利用液氨进行氨解而得无水化合物; 过滤除去难溶的硫酸铵, 并减小压力除去过量的 NH_3 而留下固体 NH_2OH 。

可通过下面两种方法之一制取羟胺盐: (a) 当有 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$ 存在时, 用汞齐化的铅电极电解还原硝酸水溶液, 或(b)利用Pt/木炭催化剂在酸性溶液中进行一氧化氮的氢化作用:

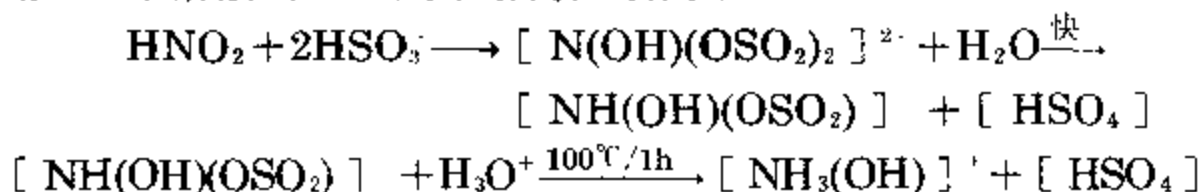


利用强无机酸回馏, 伯硝基烷烃剧烈地水解, 也可制得硫酸羟胺, 虽然机理不清楚, 但在工业上也是可行的:

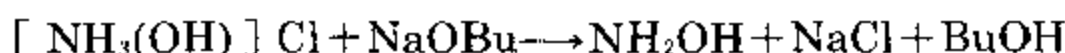




常用的实验室法是用酸式亚硫酸盐,在小心控制的条件下,还原亚硝酸或其钾盐的水溶液。首先形成羟酰胺二硫酸盐,虽然它在碱性溶液中稳定,但在酸性溶液中迅速水解为单硫酸盐,然后在100°C用HCl水溶液处理1h则水解为羟铵离子:



无水 NH_2OH 可用 NaOBu 处理氯化羟铵在丁醇中的悬浮体而制得:



过滤除去 NaCl ,加 Et_2O 并冷却,则析出 NH_2OH 。

NH_2OH 以两种构象异构体(顺式和反式)和大量中间的歪扭构象形式存在,如图11.5所示。在晶体中,氢键似乎有利于以反式

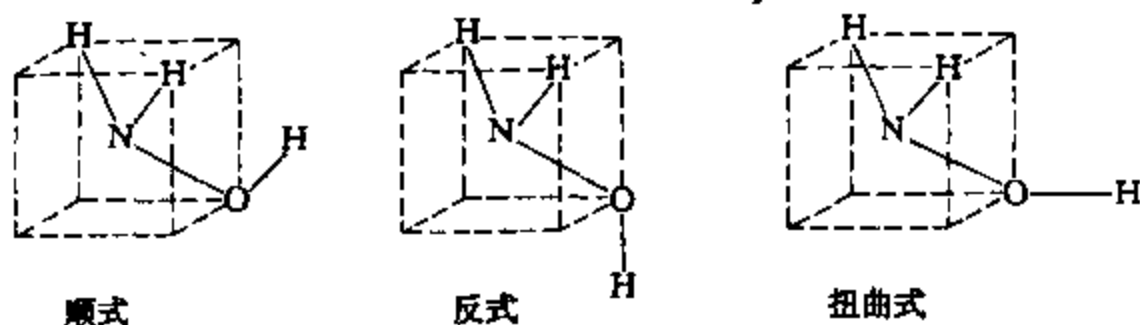


图 11.5 NH_2OH 的构型

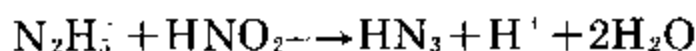
构象堆积。 $\text{N}-\text{O}$ 距离为147pm,这与其以单键形式表达一致。高于室温时,由于内部的氧化还原反应而分解(有时发生爆炸)为 N_2 、 NH_3 、 N_2O 和 H_2O 的复杂混合物。 NH_2OH 的水溶液十分稳定,特别是在酸性溶液中,此时 NH_2OH 质子化形成 $[\text{NH}_3(\text{OH})]^+$ 。这种溶液可作为氧化剂,尤其是当酸化时,但更普遍的是将其作为还原剂,例如作为胶片显影剂的抗氧化剂、单体稳定剂以及在丙烯纤维染色过程中将 Cu^{II} 还原为 Cu^{I} 。将 H_2O_2 和 N_2H_4 的氧化还原化

学进行比较也是有益的(参考文献31中的272—293页)。在适宜条件下(例如以硫酸盐的形式吸附在硅胶上), NH_2OH 能和 N_2O 、 NO 以及 N_2O_4 反应,因而在燃烧分析中用作吸收剂,由于 NH_2OH 能和醛类和酮类形成肟,其另一个重要用途是用以制取己内酰胺,此化合物是生产聚酰胺纤维如尼龙的重要中间体。

硫酸羟基酰胺的大量化学反应将在讨论其他 $\text{H}-\text{N}-\text{O}-\text{S}$ 化合物时再讨论(§ 15.2.7)。

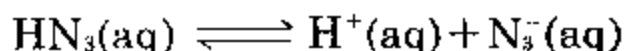
叠氮酸

1890年由T. Curtius用亚硝酸氧化含水肼首先制得 HN_3 的水溶液:



也可用其他氧化剂如硝酸、过氧化氢、过氧二硫酸盐、氯酸盐和过氧钒酰离子。无水 HN_3 具有极强的爆炸性,甚至认为其稀溶液具有潜在危险。小心把 H_2SO_4 加到 NaN_3 中可制得纯 HN_3 。 HN_3 是无色液体或气体(熔点 -80°C ,估计沸点 35.7°C , 0°C 时密度为 $1.126\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。它的标准生成焓和生成自由能皆为正值,并且数值大,这就使得它的固有的不稳定性显得突出。 $\Delta H_f^\circ(1,298\text{K})$ 为 $269.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta G_f^\circ(1,298\text{K})$ 为 $327.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 HN_3 有令人厌恶、具有强烈刺激的气味,且是一种致死的(虽然是不积累的)毒药。在空气中甚至当浓度小于1ppm时也是危险的。正如所预期的16价电子物种那样,在气相中三个N原子是在同一直线上, $\text{H}-\text{N}-\text{N}$ 角为 112° ,两个 $\text{N}-\text{N}$ 距离明显不同, $\text{HN}-\text{N}_2$ 为 124pm ,而 HN_2-N 为 113pm 。有机叠氮化物(如 MeN_3)两个 $\text{N}-\text{N}$ 距离也有类似的差异。在离子型叠氮化物中(§ 11.3.1), N_3^- 离子中的两个 $\text{N}-\text{N}$ 键是直线形并且对称($\text{N}-\text{N}$ 距离都是 116pm)。作为16电子物种与 CO_2 是等电子的(同时与氰代氮化物 $\text{N}\equiv\text{C}\text{N}^{2-}$ 、氰酸根离子 $\text{N}\equiv\text{C}\text{O}^-$ 、雷酸根离子 CNO^- 以及硝酸根离子 NO_3^- 相对照)。

HN_3 的水溶液的酸性与醋酸相近:

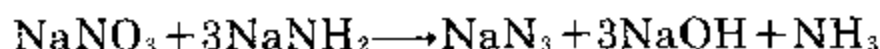


298K时

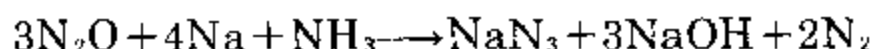
$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}, \quad pK_a = 4.77$$

已对大量的金属叠氮化物作了描述 (§ 11.3.1), 用 NaN_3 或 HN_3 水溶液通过简单的复分解, 很易制得非金属的共价衍生物^{35,36}, 在这些化合物中, N_3 基相当于拟卤素 (§ 8.8), 并且确实已知有不稳定的化合物 FN_3 、 ClN_3 、 BrN_3 、 IN_3 和 NCN_3 , 可是未分离出氮的可能的同素异形体, 如像 N_3-N_3 (和 Cl_2 类似) 和 $\text{N}(\text{N}_3)_3$ (和 NCl_3 类似)。然而确证有更复杂的杂环化合物如氰尿叠氮化物 $\{\text{—NC}(\text{N}_3)\text{—}\}_3$, *B.B.B*-三叠氮基环硼氮烷 $\{\text{—NB}(\text{N}_3)\text{—}\}_3$ 和叠氮基磷氮烯的衍生物 $\{\text{—NP}(\text{N}_3)_2\text{—}\}_3$ 。

大多数制取 HN_3 及其衍生物的方法, 都要用 NaN_3 , 因为它相当稳定, 而且在市场上可以买到。 NaN_3 可利用以下方法制备: 在 175°C 时把 NaNO_3 粉末加到熔化的 NaNH_2 中, 或在 190°C 向此熔融的氮化物中通 N_2O :



后一反应应用液氨作为溶剂大规模进行生产; 而改用 Na/NH_3 , 则无需分离 NaNH_2 :



无机叠氮化物的主要用途取决于重金属叠氮化物的爆炸性, 特别是 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, 由于它的可靠性 (尤其是在潮湿条件下) 而广泛地用作引爆剂。可由 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaN_3 在水溶液中的复分解来制取 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 。

11.3.4 含氮物种之间的热力学关系

氮在其化合物中至少存在十种不同的氧化态, 从 -3 到 $+5$, 这势必造成一些热力学和机理方面的问题, 需要作系统论述。例如在

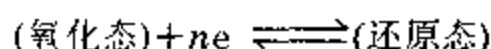
³⁵ Ref.31, pp.276—93.

³⁶ A.D.Yoffe, The inorganic azides, Chap.2 in C.B.Colburn(ed.), *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vol.1, pp. 72—149, Elsevier, Amsterdam, 1966.

些化合物中,氮以一种以上氧化态存在,如 $[\text{N}^{\text{III}}\text{H}_4]^+[\text{N}^{\text{III}}\text{O}_2]^-$,
 $[\text{N}^{\text{III}}\text{H}_4]^+[\text{N}^{\text{V}}\text{O}_3]^-$, $[\text{N}_2^{\text{III}}\text{H}_5]^+[\text{N}^{\text{V}}\text{O}_3]^-$, $[\text{N}^{\text{III}}\text{H}_4]^+$
 $[\text{N}_3^{\text{I,II}}]^-$ 等等。此外,我们已知 (§ 11.3.2) 在适宜条件下 O_2 可将
 NH_3 氧化而形成 N_2 、 NO 或 NO_2 ,而用 OCI 氧化 NH_3 产生 N_2H_4 (§ 11.
 3.3)。用合适的试剂可将 N_2H_4 氧化为 N_2 或 HN_3 (在 HN_3 中N的平均氧
 化数为 $-\frac{1}{3}$)。通过各种含氮的氢化物和氧化物的标准还原电位,可精
 确表示它们之间的热力学关系,采用每个物种的“当量伏特”概念,又
 可以图表示(见“标准电极电位和当量伏特”专栏)。

标准还原电位和当量伏特

在形式上经常用两个或更多的“半反应”的总和来表示化学反应。在“半
 反应”中,电子从一个物种转移到另一个物种。按惯例这几乎总是表示平衡状
 态,且正向反应是还原反应(得电子):



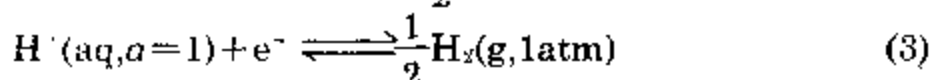
上述平衡状态的电化学还原电位(E ,单位: V)可由下式而得:

$$E = E^\ominus - \frac{2.3026RT}{nF} \lg \frac{a(\text{还原态})}{a(\text{氧化态})} \quad (1)$$

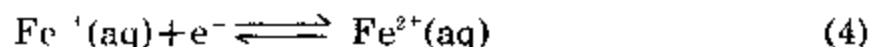
E^\ominus ——单位活度 a 时的标准还原电位, R ——气体常数, T ——绝对温度, F ——
 法拉第常数($96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), 2.3026是把自然对数转换为以10为底对数所需
 要的常数。在298.15K(25℃)时,系数 $2.3026RT/F$ 数值为0.05916V,用浓度代
 替活度,则可近似表示为:

$$E = E^\ominus - \frac{0.05916}{n} \lg \frac{[\text{还原态}]}{[\text{氧化态}]} \quad (2)$$

根据惯例,把半反应(3)的 E^\ominus 作为0,即 $E^\ominus(\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2) = 0.0\text{V}$;

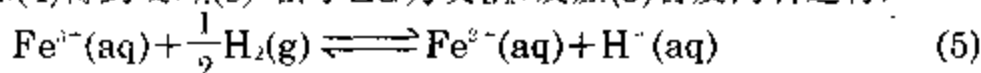


我们已知 $\Delta G = -nEF$,于是半反应的标准自由能变化为 $\Delta G^\ominus = -nE^\ominus F$,例如:



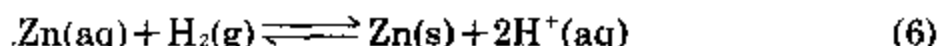
$$E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}, \quad \Delta G^\ominus = -74.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

联结半反应(3)和(4)得到反应(5),由于 ΔG 为负值,反应(5)自发向右进行:



$$E^\ominus = 0.771\text{V}, \quad \Delta G^\ominus = -74.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

又如 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{V}$,则反应(6)自发朝相反方向进行:



$$E^{\ominus} = -0.763\text{V}, \quad \Delta G^{\ominus} = +147.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (注意系数 } n \text{ 为 } 2\text{)}.$$

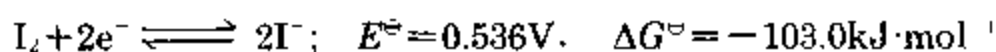
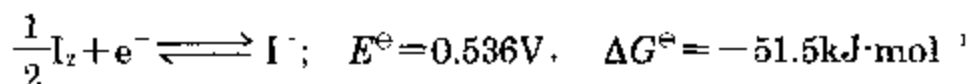
总之, 在pH值为0时, 如果 $E^{\ominus} > 0$, 则反应自发地从左向右进行, 若 $E^{\ominus} < 0$, 则自发地朝相反方向进行。在其他的氢离子浓度时, 表示氢电极电位的方程式(2)为:

$$E = 0.05916 \lg \frac{\{p_{\text{H}_2}/\text{atm}\}^{1/2}}{\{[\text{H}^+(\text{aq})]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\}} \quad \text{V}$$

通常任何半反应的电位随所涉及物种的浓度而变化, 根据奈斯特方程式(7):

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.05916}{n} \lg Q \quad (7)$$

Q 的形式与平衡常数相同, 但它是反应物和产物的实际活度的函数, 而不是平衡状态时活度的函数。同时要注意: 电位与半反应的系数无关, 而自由能 ΔG 与系数成正比, 例如:



必须记着, 当加、减半反应时, 不应当加、减对应的 E^{\ominus} 值, 而是加、减 nE^{\ominus} (我们将在后面再讨论这个问题)。

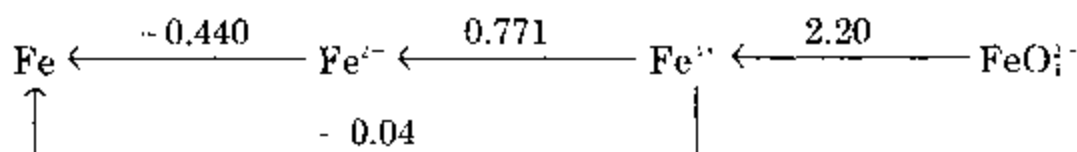
许多书籍和手册给出标准还原电位表³⁷, 本教科书中自始至终大量引用这些数据。现在几乎所有的表皆用上面所使用的IUPAC符号规定, 不过一些较早的美国书籍(令人遗憾的是还包括早期经典的关于这个问题的教科书³⁸)使用相反的符号。当标准还原电位从最负到最正按顺序列成表时, 最强的还原剂是在表的顶部。原则上, 一个还原剂应当能还原表中位于其下的所有氧化剂, 而氧化剂是按氧化能力增加的次序排列, 并且一个给定的氧化剂, 应当能氧化表中位于其上方的所有还原剂。这种表是总结概括大量预言性知识的一个十分简洁的方式。例如, 有100个独立的还原电位的表, 能计算

³⁷ G. Charlot, A. Collumeau, and M. J. Marchon, *Selected Constants: Oxidation-Reduction Potentials of Inorganic Substances in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 1971, 73pp. G. Milazzo and S. Carroll, *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley, New York, 1978, 421pp.

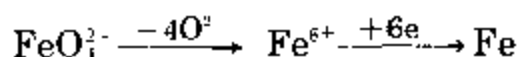
³⁸ W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potential in Aqueous Solutions*, 2nd edn., Prentice Hall, New York, 1952, 392pp.

100×99/2=4950个反应的自由能变化,并能指出反应方向,按此方向在适宜条件下(包括可能使用催化剂)能够发生一个假定的反应。

当一种元素能以若干氧化态存在时,通过图解法表示不同的还原电位和在标准状态下对应的半反应,有时是方便的。例如在酸性溶液中:



注意 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.04\text{V}$, 此数值对应于 $\{(2 \times (-0.44) + 0.77)\}/3$ 。因为在计算过程中使用 nE^\ominus 数值(而不是 E^\ominus)。这便于给物种的“当量伏特”下定义: 一个化合物或离子的当量伏特是指与某元素有关的物种, 在其标准状态下的还原电位乘以该元素在这个化合物中的氧化态(包括其符号)。元素的氧化态指当将其化合物(离子)中所有其他原子以“正常”离子形式去掉时, 为了重新获得电中性, 必须加到这个元素原子上的电子数。例如, 在 FeO_4^{2-} 中 Fe 的氧化态为 +6:



由此可见, 在上面的例子中, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的当量伏特分别为 -0.88V 和 -0.11V , 而 FeO_4^{2-} 为 $+5.49\text{V}$ {即 $2 \times (-0.44) + 0.77 + (3 \times 2.20)$ }, 这就使 $E^\ominus(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}) = +0.91\text{V}$ 。

本节以氮为例, 用图解说明元素氧化还原化学的许多不同的概念。其他元素的标准电极电位, 以及当量伏特对氧化态的关系曲线在以后各章中介绍。

表11.4给出酸性溶液中的标准还原电位, 图11.6用图解法表示这些数值, 在此图中也有在碱性溶液中对应的电位数据。将此还原电位乘以相应的氧化态, 即转换为当量伏特。图11.7画出当量伏特对氧化态的关系曲线, 此图特别重要, 因为它能给出元素氧化还原化学一个直观形象化的表示。它是根据“当量伏特”的定义, 任何电对的还原电位, 是连接两点的直线的斜率; 正的斜率越大, 氧化态的氧化能力越强; 负的斜率越大, 还原态的还原能力越强。可连接任意一对点。例如在酸性溶液中 N_2H_4 是一个比 H_2 强的还原剂(连接线的斜率是 -0.23V), 而 NH_2OH 是比 H_2 更强的还原剂(斜率为 -1.87V)。对比起来, 电对 $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3\text{OH}^+$ 的还原能力实际

表 11.4 在酸性溶液中含氮物种^(a)的标准还原电位
(pH=0, 298K)

电 对	E^\ominus/V	对应的半反应
N_2/HN_3	-3.09	$\frac{3}{2}N_2 + H^+(aq) + e^- \rightarrow HN_3(aq)$
$N_2/N_2H_5^+$	-0.23	$N_2 + 5H^+ + 4e^- \rightarrow N_2H_5^+$
$H_2N_2O_2/NH_2OH$	+0.387	$H_2N_2O_2 + 6H^+ + 4e^- \rightarrow 2NH_2OH$
HN_3/NH_4^+	+0.695	$HN_3 + 11H^+ + 8e^- \rightarrow 3NH_4^+$
$NO/H_2N_2O_2$	+0.712	$2NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2N_2O_2$
NO_3^-/N_2O_4	+0.803	$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O_4 + 2H_2O$
$HNO_2/H_2N_2O_2$	+0.86	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2N_2O_2 + 2H_2O$
NO_3^-/HNO_2	+0.94	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$
NO_3^-/NO	+0.957	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$
HNO_2/NO	+0.983	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO + 2H_2O$
N_2O_4/NO	+1.035	$N_2O_4 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2NO + 2H_2O$
N_2O_4/HNO_2	+1.065	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HNO_2$
$N_2H_5^+/NH_4^+$	+1.275	$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e^- \rightarrow 2NH_4^+$
HNO_2/N_2O	+1.29	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow N_2O + 3H_2O$
NH_2OH^+/NH_4^+	+1.35	$NH_2OH^+ + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NH_4^+ + H_2O$
$NH_2OH^+/N_2H_5^+$	+1.42	$2NH_2OH^+ + 4H^+ + 2e^- \rightarrow N_2H_5^+ + 2H_2O$
HN_3/NH_4^+	+1.96	$HN_3 + 3H^+ + 2e^- \rightarrow NH_4^+ + N_2$
$H_2N_2O_2/N_2$	+2.65	$H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2 + 2H_2O$

(a) 列在此表中的所有半反应, 在其左边只有氧化态物种、 H^+ 和 e^- 。其他的如像 N_2 , NH_2OH 为 $-1.87V$ (即 $N_2 + 2H_2O + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2NH_2OH$) 通过适当的组合, 很易计算出来(例如在此情况下为 $N_2/N_2H_5^+ - NH_2OH^+/N_2H_5^+$)。有简单的加电子反应, 如 NO^+/NO , $E^\ominus = +1.46V$ (即 $NO^+ + e^- \rightarrow NO$) 以及比较复杂的加电子反应, 如 $NO_3^-, NO/NO_2$, $E^\ominus = +0.49V$ (即 $NO_3^- + NO + e^- \rightarrow 2NO_2$) 等等。

上和 H_2 的相同(斜率为 $-0.05V$)。

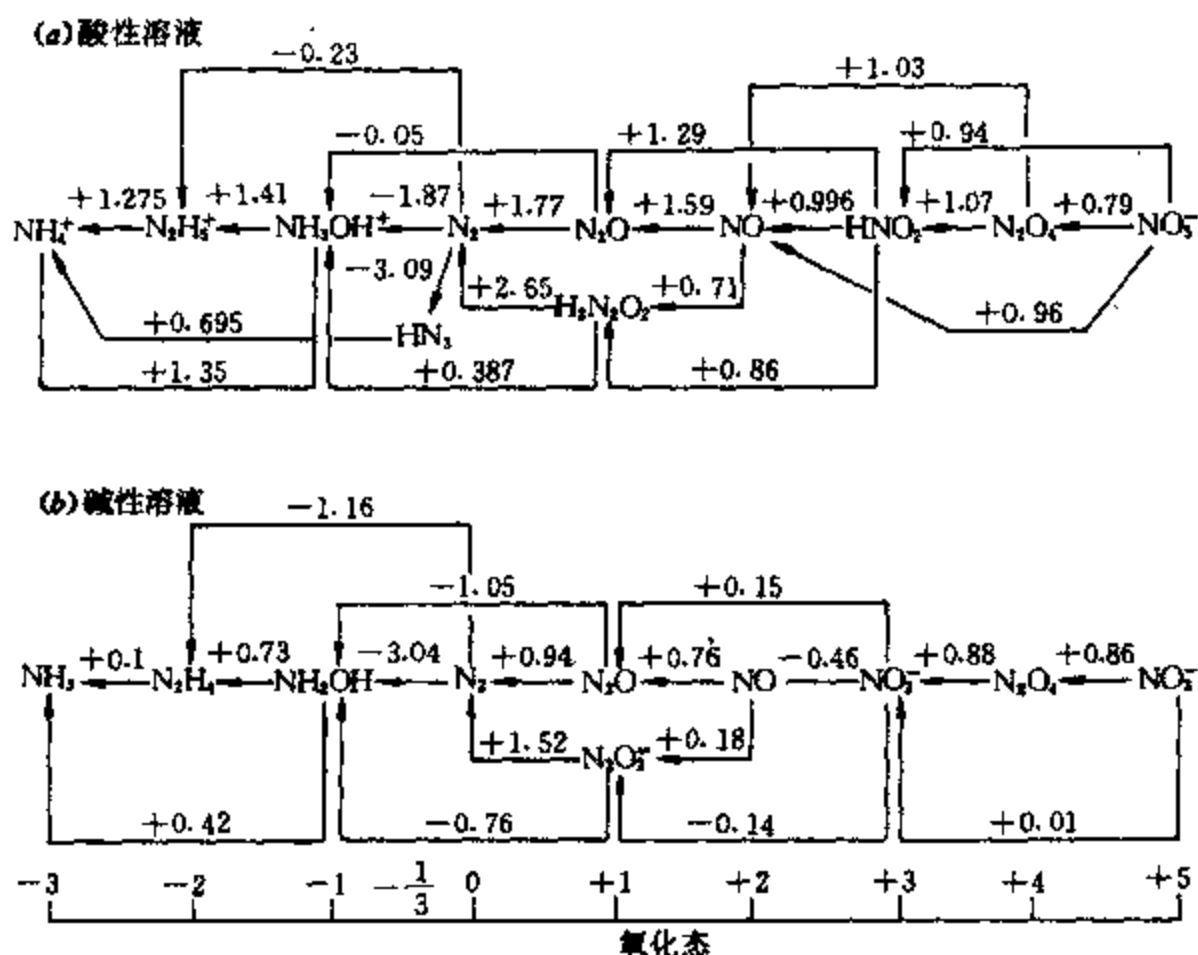


图 11.6 氮的电位图(标准还原电位以伏特表示)
(a) 在酸性溶液中pH=0, (b) 在碱性溶液中pH=14.

也可由此得出,在伏特-当量图中,当三个(或更多)氧化态几乎位于同一直线上时,它们趋于形成平衡混合物而不是完全反应(以达到热力学平衡、动力学上无阻碍为条件)。这是由于连接一些点的斜率几乎是相同的,以致不同电对的 E° (以及 ΔG°)是相同的,因此在这些物种之间,自由能的变化近似为0,并维持平衡状态。伏特-当量图实际上是自由能与氧化态的关系曲线图(如图11.7中右侧所示)。

从上述一般原理可得出另外两点:

(a) 如果某元素的化合物位于连接以较高和较低氧化态存在的两个化合物的直线之上,它将趋于歧化为一个较高的和一个较低的氧化态,即歧化反应伴随着自由能的降低,如果在动力学上无

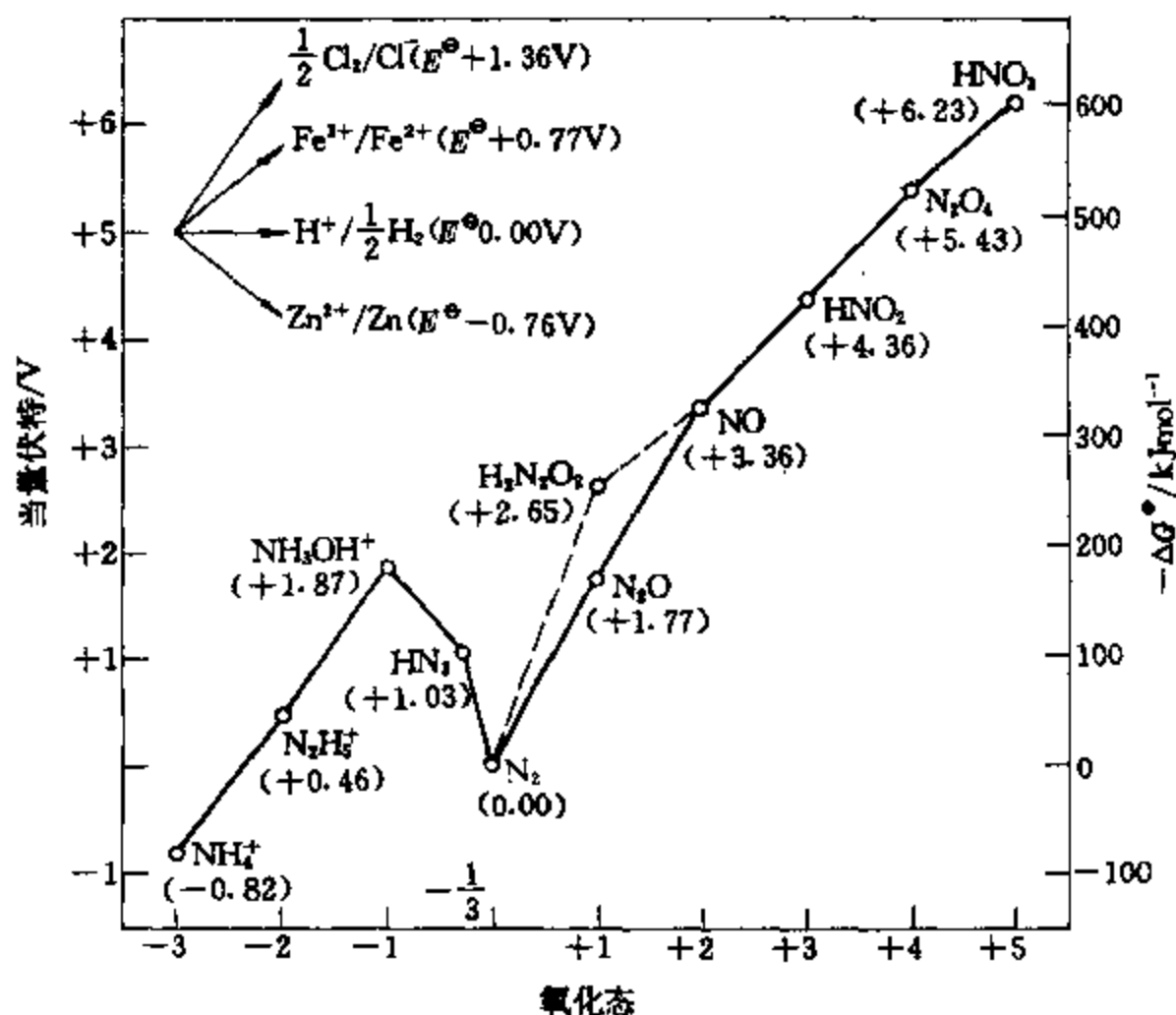
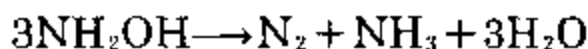
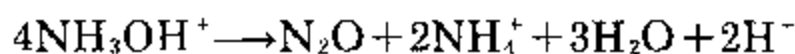


图 11.7 酸性溶液中, 含N的各种化合物或离子的当量伏特与氧化态曲线图
除了用每摩尔N原子和每摩尔 N_2 之外, 把 N_2 的 $-\Delta G^\ominus$ 值作为标准(零), 用(氧化态) $+ne \rightarrow$ (还原态)方向的反应来表示。为了比较, 图中还包括一些普通的氧化剂和还原剂相对应的斜率

障碍, 反应将趋于自发地进行。例如, 在酸性溶液中(慢)和碱性溶液中(快)羟胺的歧化反应:



(b) 相反, 如果某元素的化合物位于连接以该元素较高氧化态和较低氧化态存在的两个化合物的直线之下, 则这两个化合物通过反歧化反应形成一种化合物。一个特别重要的例子是通过 $\text{N}_2^{+}\text{H}_5^+$ 和 HN^{+}O_2 (§ 11.3.3)反应生成 $\text{HN}_3^{1/3}$ 。要注意在酸性溶液中 HN_3 的还原电位(-3.09V)比任何其他还原剂更负, 因此在这样

的介质中,利用还原 N_2 或氮的任何化合物来合成 HN_3 ,在热力学上是不可能的,除非还原剂本身含有N(如像联氨)。

在碱性溶液中,得到一组不同的氧化还原平衡,而且必须应用一组不同的还原电位,如下所示。

例如:	E°/V
$N_2 + 4H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_2OH + 2OH^-$	-3.04
$N_2 + 4H_2O + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_4 + 4OH^-$	-1.16
$N_2O + 5H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2NH_2OH + 4OH^-$	-1.05
$N_2O_2^{2-} + 6H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2NH_2OH + 6OH^-$	-0.73
$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	+0.01
$N_2H_4 + 4H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_4^+ + 4OH^-$	+0.11
$2NH_2OH + 2e^- \rightleftharpoons N_2H_4 + 2OH^-$	+0.73

图11.6概括得更加完全。应用这些数据,推导在碱性溶液中当量伏特与氧化态的关系图,并且与在酸性溶液中的图11.7作比较,对我们是有益的。

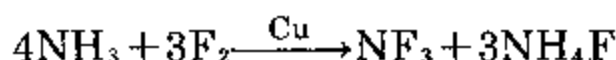
11.3.5 氮的卤化物及有关化合物³¹

1811年P.L.Dulong制得 NCl_3 (在研究 NCl_3 的性质时,他失去了三个手指和一只眼睛),但令人费解的是,在制得极不稳定的 NCl_3 115年之后,直到1928年才制得氮的最稳定的二元卤化物 NF_3 。纯 NBr_3 甚至在 $-100^\circ C$ 时也爆炸。直到1975年才分离出纯 NBr_3 ³⁹, NI_3 尚未制得,可是爆炸性加合物 $NI_3 \cdot NH_3$ 在1813年由B.Courtois首先制得,并且已知一些其他的氮合物。总计现在有5种氮的二元氟化物(NF_3 , N_2F_4 , *cis*-和*trans*- N_2F_2 以及 N_3F),本节将讨论这些氟化物以及各种混合卤化物、卤素氢化物和含氧卤化物。

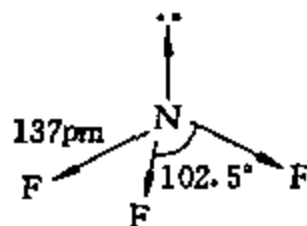
NF_3 首先由德国Otto Ruff小组利用电解 NH_4F/HF 熔融物而制得,这个方法仍在大量地应用。另一个可采用的方法是在金属

³⁹ J.Lander, J.Knackmuss, and K.-U.Thiedemann, Preparation and isolation of NBr_3 and NBr_2I , *Z.Naturforsch.* **B30**, 464-5(1975).

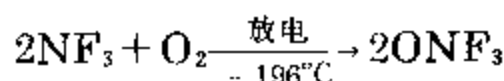
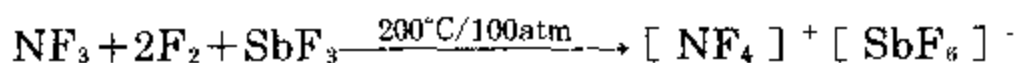
Cu催化剂上控制NH₃的氟化:



NF₃是无色无臭的稳定气体(熔点-206.8°C、沸点-129.0°C、 $\Delta G_{298}^\circ = -83.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。NF₃分子是角锥形, F—N—F角为102.5°, 但其偶极矩($0.78 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$) 仅仅是NH₃($4.9 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$)的六分之一, 大概是因为N—F键矩作用与孤对电子矩方向相反。



NF₃气体是很不活泼的(如同CF₄), 不受水、稀酸或稀碱的影响。当升高温度时NF₃作为氟化剂, 在连续反应器中与Cu、As、Sb或Bi反应产生N₂F₄(2NF₃ + 2Cu → N₂F₄ + 2CuF)。也许正像预期的那样, NF₃作为配位体的倾向极小, 可是已知有NF₄⁺^{39a}和出人意料稳定的等电子物种ONF₃(熔点-160°C、沸点-87.6°C):

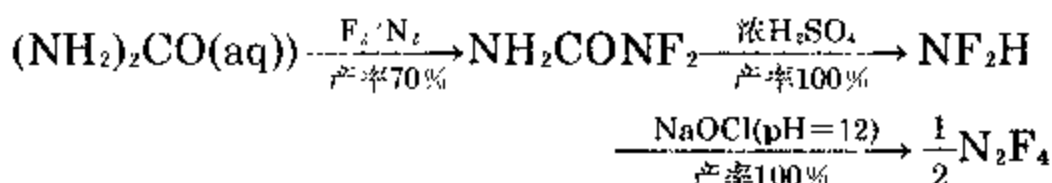


1966年两个研究小组分别发现了ONF₃。虽然它与BF₃、CF₄、NF₃是等电子的, 但由于短的N—O键距(115.8pm), 这意味着某种多重键合, 和相当长的N—F键距(143.1pm)而使人产生极大的兴趣。同样, 还假定在Cs[OCF₃]⁻中的类似离子[OCF₃]⁻, 其C和O之间

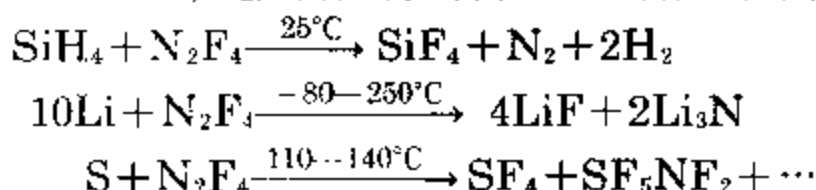
^{39a} K.O.Christe, C.H.Schack, and R.D.Wilson, Synthesis and characterization of (NF₄)₂SnF₆ and (NF₄)₂SnF₅, *Inorg. Chem.*16,849—54(1977), and references therein. See also K.O.Christe, R.D.Wilson, and I.R.Goldberg, Formation and decomposition mechanism of NF₄⁺ salts, *Inorg. Chem.*18,2572—7(1979). K.O.Christe, R.D.Wilson and C.J.Schack, Synthesis and properties of NF₄⁺SO₃F⁻, *Inorg. Chem.*19, 3046—9(1980).

有部分双重键, C和F之间有强极性键^{39b}。

四氟化二氮 N_2F_4 是氟化联氨的类似物, 显然它以交错式(反式) C_{2h} 和歪扭式 C_2 两种构型存在。1957年发现 N_2F_4 , 现在通过 NF_3 部分脱氟(见上)或用碱金属次氯酸盐定量氧化 NF_2H 来制取 N_2F_4 :



N_2F_4 为无色活泼气体(熔点 $-164.5^\circ C$ 、沸点 $-73^\circ C$ 、 $\Delta G^\circ = +81.2 kJ \cdot mol^{-1}$), 它可作许多物质的强氟化剂, 例如:

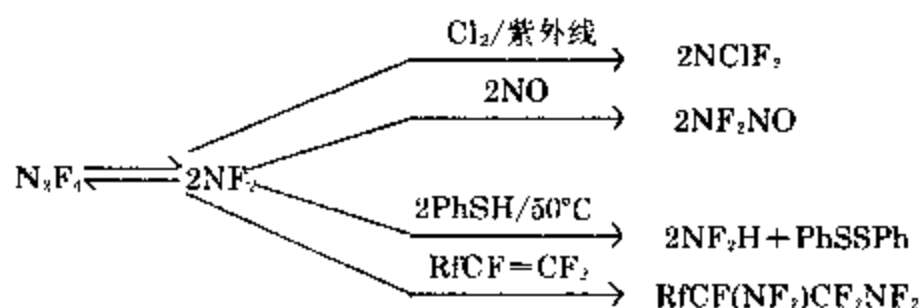


N_2F_4 和强的氟离子受体如 AsF_5 形成加合物, 此加合物可用像盐一样的式子表示, 如 $[N_2F_3]^+ [AsF_5]^-$ 。然而最使人感兴趣的性质是在室温或高于室温时, 它能离解产生 NF_2 自由基。例如, 当 N_2F_4 在较低压力下, 由热的气体冻结时所形成的固体为暗蓝色, 而当其在中等压力下, 由冷的气体冻结时, 则得到无色固体。在 $150^\circ C$ 时离解反应 $N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$ 的平衡常数 $K = 0.03 atm$, 离解焓为 $83.2 kJ \cdot mol^{-1}$ ⁴⁰。这种离解作用能解释 N_2F_4 化学的许多反应⁴¹, 这使人想起 N_2O_4 的性质(§ 11.3.6), 但在 N_2H_4 化学中是没有的:

^{39b} K.O.Christe, E.C.Curtis, and C.J.Schack, The CF_3O anion: vibrational spectrum of an unusual CF_3 compound, *Spectrochim. Acta* **31A**, 1035—8(1975).

⁴⁰ F.H.Johnson and C.B.Colburn, The tetrafluorohydrazine-difluoroamino radical equilibrium, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3043—7 (1961).

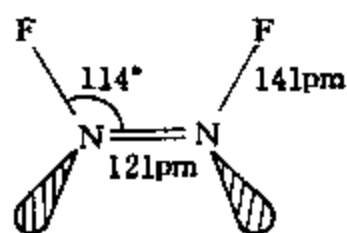
⁴¹ C.L.Baumgardner and E.L.Lawton, Photofluoroamination and atomic fluorine reactions, *Acc. Chem. Res.* **7**, 14—20(1974).



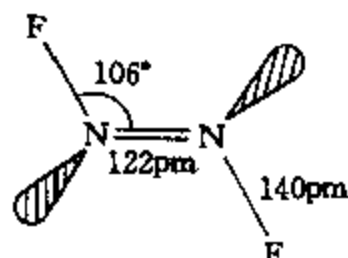
二氟化二氮(N_2F_2)1952年作为叠氮化物 N_3F 热分解产物首次被鉴别,当电解 $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ 时以及 NF_3 和 Hg 反应,或在 Cu 反应器中用 NF_3 的反应,可产生少量 N_2F_2 。 NaN_3 的氟化作用在小规模时可得高的产率,但最好的制备 N_2F_2 的方法,是通过如下的反应步骤:



所有这些方法得到的是顺式和反式异构体的混合物;它们是热互变的,但通过低温分馏可将它们分离。反式在热力学上不如顺式稳定,但它可以储存在玻璃容器中,而顺式在两周内完全反应产生 SiF_4 和 N_2O 。可通过低温下 N_2F_4 与 AlCl_3 或 MCl_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sn}$) 反应,形成不含顺式的反式- N_2F_2 。在 $70-100^\circ\text{C}$ 时,反式- N_2F_2 的热异构化作用产生含有约90%顺式- N_2F_2 ($\Delta H_{\text{异构化}} = 12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的混合物。用 AsF_5 通过选择配位作用,可获得纯的顺式- N_2F_2 ;只有顺式- N_2F_2 在室温下反应产生 $[\text{N}_2\text{F}]^+[\text{AsF}_6]^-$,当这个产物用 NaF/HF 处理时,产生纯的顺式- N_2F_2 。 N_2F_2 的一些特性列于下表:



顺式-平面, C_{2v}



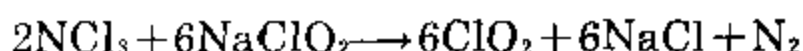
反式-平面, C_{2h}

已知一些氮的混合卤化物和氢卤化物,但它们往往不稳定,难于分离出纯态,而且人们对这些化合物的兴趣很小。这两类化合物

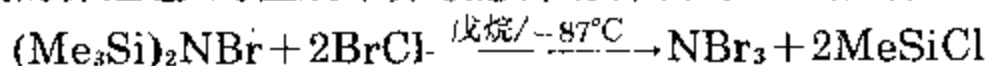
异构体	熔点/°C	沸点/°C	$\Delta H_f^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	μ/D
<i>cis</i> - N_2F_2	< -195	-105.7	69.5	0.18
<i>trans</i> - N_2F_2	-172	-111.4	82.0	0.00

的例子有 NClF_2 、 NCl_2F 、 NBrF_2 、 NF_2H 、 NCl_2H 和 NClH_2 ³¹。

最熟悉的化合物 NCl_3 是挥发性的且易爆炸的浓稠液体(熔点 -40°C 、沸点 70°C 、 $d(20^\circ\text{C})1.65\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 μ 为0.6D), 其物理性质常与 CCl_4 相似(§ 8.5)。作为一种稀薄气体, 它的危险性较小。实际上在工业生产中它大规模地用于面粉的漂白和杀菌; 目前在pH为4时电解 NH_4Cl 的酸性溶液来制取 NCl_3 , 并用空气流把气体产物带出电解槽而直接使用。 NCl_3 在湿气中易水解, 在碱性溶液中用于制取 ClO_2 :



通过用 BrCl 低温溴化双(三甲基甲硅烷基)溴胺, 终于制得难以捉摸的深红色、对温度十分敏感并易挥发的 NBr_3 固体:



-87°C 时在 CH_2Cl_2 溶液中, NBr_3 立刻与 NH_3 反应形成暗紫色 NBrH_2 固体, 在类似的条件下和 I_2 反应, 形成红棕色 NBr_2I 固体。

还未分离出纯的 NI_3 , 但最近已阐明著名的对震动敏感的 NI_3 和 NH_3 加合物结构, 这在技术上是相当精湛的成果⁴²。它不同于易挥发的、可溶的分子固体 NCl_3 , 难挥发且难溶的化合物 $[\text{NI}_3\cdot\text{NH}_3]_n$ 具有聚合结构, 在此结构中四面体 NI_4 单元以角连为无限

⁴² J.Jander, Recent chemistry and structure investigation of NI_3 , NBr_3 , NCl_3 and related compounds, *Adv.Inorg. Chem. Radiochem.* 19, 1-63(1976).

长的 $\cdots\text{N}-\text{I}-\text{N}-\text{I}-\text{N}-$ 链(215pm和230pm), 如图11.8所示。这些链又通过 $\text{I}-\text{I}$ 相互作用(336pm)在 c 方向连成片, 另外每个 NI_4 单元的一个 I 也松弛地连在一个 NH_3 上(253pm), 该 NH_3 在片和四面体之间的空隙中, 此结构与链状硅酸盐中连结的 SiO_4 单元类似。更有趣的特点是存在直线型或几乎是直线型组合 $\text{N}(1)-\text{I}(1')-\text{N}(1')$ 、 $\text{N}(1)-\text{I}(2)-\text{N}(2)$ 和 $\text{N}(1)-\text{I}(3)-\text{I}(2)$, 邻近的链), 这意味着多卤化物和氙卤化物一样, 有3中心4电子键(图3.6)的特征(§ 18.3.2)。

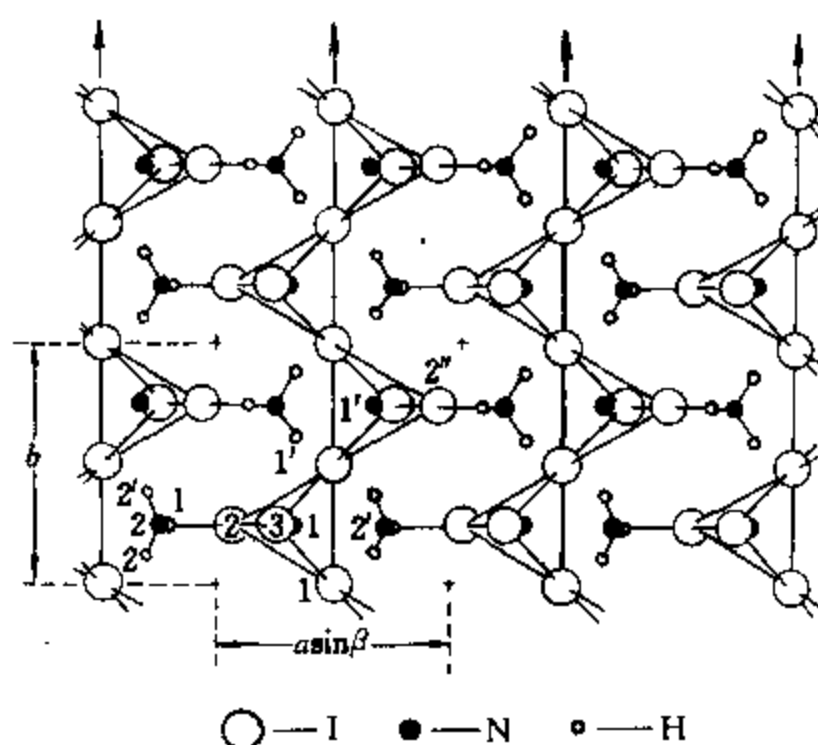
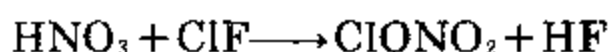
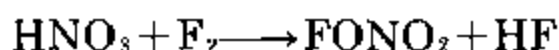


图 11.8 投射在(001)平面的 $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ 聚合结构

(a) NI_4 四面体链包括 $\text{I}(1)-\text{I}(1')$, (b) 通过沿着 c 轴的链之间的 $\text{I}(3)-\text{I}(2)$ (相邻链)连接(336pm)成的链构成片(垂直于纸面)。 (c) $[\text{NI}_4]$ 稍变形, 其中 $\text{N}(1)-\text{I}(1)$ 和 $\text{N}(1)-\text{I}(1')$ 为230pm, $\text{N}(1)-\text{I}(2)$ 和 $\text{N}(1)-\text{I}(3)$ 约215pm。 (d) NH_3 连接为 $\text{I}(2)-\text{N}(2)$ 253pm。 (e) 直线形 $\text{N}-\text{I}-\text{N}$ 组合为 $\text{N}(1)-\text{I}(1')-\text{N}(1')$ 和 $\text{N}(1)-\text{I}(2)-\text{N}(2)$ 以及 $\text{N}(1)-\text{I}(3)-\text{I}(2)$ 相邻的链, 根据这些对称性表明在四面体内和四面体之间 $\text{N}-\text{I}$ 连接并没有差别

氮形成两系列氧卤化物——亚硝酰卤化物 XNO 和硝酰卤化物 XNO_2 , 此外还有两个卤素硝酸盐 FONO_2 (沸点 -46°C)和 ClONO_2 (沸点 22.3°C), 但它们不含有 $\text{N}-\text{X}$ 键, 可把它们看作是硝

酸的十分活泼的衍生物,由 HNO_3 通过直接卤化作用,可制得这两种化合物:



亚硝酰卤化物都是活泼气体,为弯曲形分子,可用 X_2 直接卤化 NO 而制得,也可用 AgF_2 卤化 NO 制取 FNO 。比较方便的制取 ClNO 的方法,是在潮湿 KCl 上通 N_2O_4 :

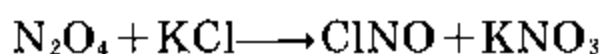
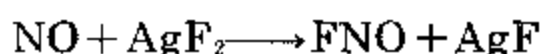
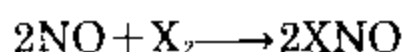


表11.5列出了亚硝酰卤化物的某些物理性质。 FNO 为无色、 ClNO 为橙黄色,而 BrNO 为红色。这些化合物虽然一般不如母体卤素活泼,但仍然是十分活泼的试剂。例如, FNO 氟化许多金属($n\text{FNO} + \text{M} \longrightarrow \text{MF}_n + n\text{NO}$),并和许多氟化物反应形成似盐型加合物,如 NOAsF_6 、 NOVF_6 和 NOBF_4 。

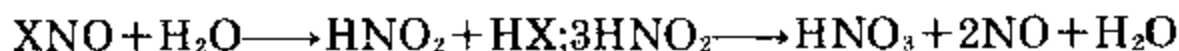
表 11.5 XNO 的某些物理性质^(a)

性 质	FNO	ClNO	BrNO
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-132.5	-59.6	-56
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-59.9	-6.4	~ 0
ΔH_f° (298K)/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-66.5	+51.7	+82.2
ΔG_f° (298K)/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-51.1	+66.0	+82.4
X—N—O角	110°	113°	117°
N—O距离/pm	113	114	115
N—X距离/pm	152	198	214
偶极矩/ μ/D	1.81	0.42	—

(a) BrNO 可逆地离解为 NO 和 Br ,室温及1atm下离解度大约为7%。高温下 ClNO 等有类似的可逆离解作用。

ClNO 和 FNO 类似,可用作离子化溶剂来制备配合物,如

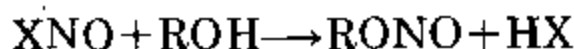
NOAlCl_4 、 NOFeCl_4 、 NOSbCl_6 和 $(\text{NO})_2\text{SnCl}_6$ ⁴³。XNO 的水溶液是对金属特别强的溶剂(如同王水 HNO_3/HCl)，由于最初形成的 HNO_2 反应产生 HNO_3 ：



碱溶液含有类似的混合物：



但是和醇的反应，停止在亚硝酸盐阶段：



硝酰氟化物和氯化物 XNO_2 ，如同它的亚硝酰类似物，都是活泼气体；它们皆为平面形，和等电子的硝酸根 NO_3^- 类似。表 11.6 列出了 XNO_2 的一些物理性质。利用 F_2 和 NO_2 或 NaNO_2 直接反应，或在 300°C 时用 CoF_3 氟化 NO_2 可制得 FNO_2 。ClNO₂ 不能用 NO_2 的直接氯化来制取，但在 0°C 时，通过无水硝酸和氯代硫酸反应，可方便地以高产率合成 ClNO₂：

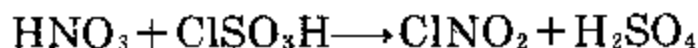


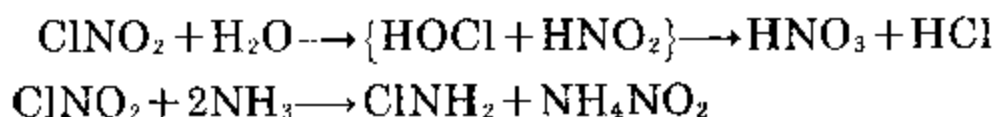
表 11.6 XNO_2 的某些物理性质

性 质	FNO_2	ClNO_2	性 质	FNO_2	ClNO_2
熔点/ $^\circ\text{C}$	166	-145	X—N—O 角	118°	115°
沸点/ $^\circ\text{C}$	72.5	-15.9	N—O 距离/pm	123	120
ΔH_f° (298K) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-80	+13	N—X 距离/pm	135	184
ΔG_f° (298K) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	37.2	+54.4	偶极矩/D	0.47	0.42

XNO_2 的反应常常与 XNO 的反应类似；例如 FNO_2 可迅速氟化许多金属，并和非金属氟化物反应产生硝酰“盐”，如 NO_2BF_4 、 NO_2PF_6 。

⁴³ V. Gutmann(ed.), in *Halogen Chemistry*, Vol. 2, p. 399. Academic Press, London, 1967; and V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Nonaqueous Solutions*, Springer-Verlag, New York, 1968.

等等, 同样 ClNO_2 在液氯中和许多氯化物反应生成配合物如 NO_2SbCl_6 。 ClNO_2 水解生成硝酸和氢氯酸的水溶液, 而在液氨中氨解生成氯胺和亚硝酸铵:



11.3.6 氮的氧化物

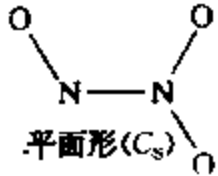
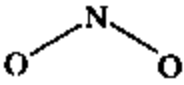
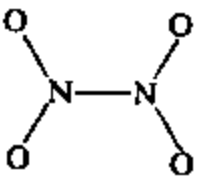
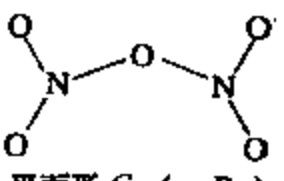
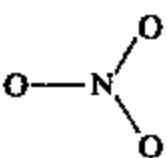
在众多的元素中间, 氮是唯一的能形成多达7种氧化物分子的元素, 其中三种是顺磁性的, 并且所有的氮的氧化物在热力学上都是不稳定的, 可分解为 N_2 和 O_2 。此外, 证明有短暂的易消失的物种, 如亚硝酰叠氮化物 N_3NO 和硝酰叠氮化物 N_3NO_2 , 但低于室温即迅速分解⁴⁴, 此处对它们不作进一步研究。对三种氮的氧化物(N_2O 、 NO 和 NO_2)的认识已有200多年的历史, 事实上它们是属于首批被分离和鉴定的气体化合物之列 (18世纪70年代J. Priestley和其他人的工作)。 N_2O (笑气、麻醉剂)和 NO_2 (辛辣的腐蚀性气体)的生理作用, 早期就为人们所知, 由汽车排出的“ NO_x ”气体的环境污染问题, 以及作为光化学烟雾的一个组分, 在所有工业国家是众所周知的⁴⁵。在硝酸 (§ 11.3.7)和硝酸盐肥料的工业生产中, NO 和 NO_2 也是重要的。最近 N_2O_4 已广泛用作空间飞行火箭燃料中的氧化剂 (§ 11.3.3)。

氮的氧化物的举例说明Dalton倍比定律方面起重要的作用, 该定律在1803—1808年期间逐渐导致有系统的阐述他的原子理论, 并且在成键理论中对这些化合物仍然提出一些吸引人的问题。表11.7概括总结了它们的化学式、分子结构及物理状态, 并在下面几节依次讨论每种化合物。

⁴⁴ M. P. Doyle, J. J. Maciejko, and S. C. Busman, Reaction between azide and nitronium ions. Formation and decomposition of nitryl azide. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 952—3(1973).

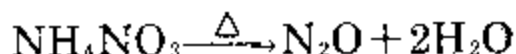
⁴⁵ S. D. Lee(ed.), *Nitrogen Oxides and their Effects on Health*, Ann Arbor Publishers. Michigan, 1980, 382pp.

表 11.7 氮的氧化物

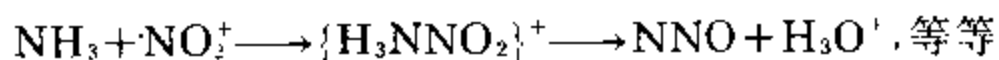
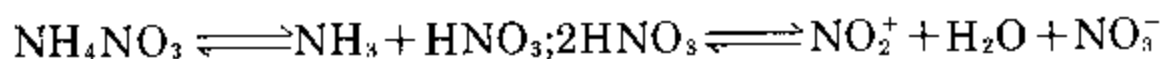
化学式	名 称	结 构	说 明
N_2O	一氧化二氮 (氧化亚氮)	$N—N—O$ 直线形($C_{\infty v}$)	无色气体(沸点 $-88.5^{\circ}C$)(与等电子的 CO_2 、 NO_2^- 、 N_3 作比较)
NO	一氧化氮	$N—O$	无色顺磁性气体(沸点 $-151.8^{\circ}C$)。纯 NO 液态和固态也是无色的
N_2O_3	三氧化二氮	 平面形(C_s)	蓝色固体(熔点 $-100.7^{\circ}C$)。在气相可逆地离解为 NO 和 NO_2
NO_2	二氧化氮	 平面形(C_{2v})	棕色顺磁性气体。可逆地二聚为 N_2O_4
N_2O_4	四氧化二氮	 平面形 D_{2h} $[NO_2]^+ [NO_2]^-$	无色液体(熔点 $-11.2^{\circ}C$)。在气相可逆地离解为 NO_2
N_2O_5	五氧化二氮	 平面形 C_{2v} ($\sim D_{2h}$)	无色离子型固体。 $32.4^{\circ}C$ 升华变为不稳定的分子气体 ($N—O—N$ 角约 180°)
NO_3	三氧化氮	 平面形(D_{3h})	不稳定的顺磁性原子团

一氧化二氮 N_2O

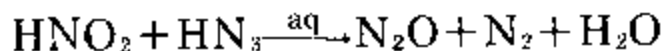
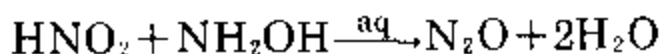
在大约 $250^{\circ}C$ 时小心地使熔融的 NH_4NO_3 热分解,可制得一氧化二氮:



虽然此反应有总的化学计量脱水作用,但它比这个反应式更复杂,并且涉及 N^{III} 和 N^I 之间的相互氧化还原反应。这根据图11.7的当量伏特曲线图可立刻解释说明,该图也可解释为什么 NO 和 N_2 作为副产物而同时形成。其反应历程可能是 NH_4NO_3 离解为 NH_3 和 HNO_3 ,接着通过 HNO_3 的自动质子迁移作用产生重要的中间物 NO_2^+ :



按照这个反应历程,由 $^{15}NH_4NO_3$ 可制得 ^{15}NNO ,由 $NH_4^{15}NO_3$ 可制得 $N^{15}NO$ 。此外有两种可采用的制备 N_2O 的路线:用羟胺或叠氮酸还原亚硝酸水溶液:



也可利用硝酰胺 H_2NNO_2 或连二次硝酸 $H_2N_2O_2$ (二者的实验式皆为 $N_2O \cdot H_2O$)的热分解。这些反应的历程以及其他含有 N 的简单无机化合物的反应已有评述^{44b}。虽然可用这种方法制取 N_2O ,但未把 N_2O 看作是连二次硝酸的酸酐,因为 N_2O 溶于水时不能形成 $H_2N_2O_2$ (这与 CO 不能作为甲酸酸酐的情况类似)。

氧化亚氮是一种中等不活泼的气体,为线形不对称分子,如所预期的16电子三原子物种一样。根据轨道力能学排除 $N-O-N$ 对称结构。表11.8给出 N_2O 的某些物理性质。由此可见 $N-N$ 和 $N-O$ 距离都短,最近计算得到键级 $N-N$ 为2.73、 $N-O$ 为1.61⁴⁵。 N_2O

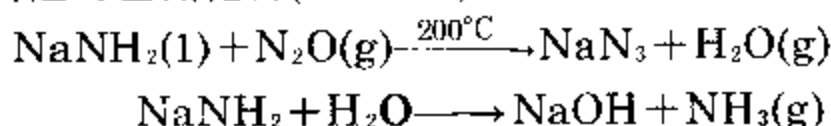
^{44b} G. Stedman, Reaction mechanisms of inorganic nitrogen compounds, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **22**, 114--70(1979).

⁴⁵ K. Jug, Bond order orbitals and eigenvalues, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6581--6(1978).

表 11.8 N₂O的某些物理性质

熔点/°C	90.86	偶极矩/D	0.166
沸点/°C	-88.48	N—N距离/pm	112.6
ΔH_f° (298K) /kJ·mol ⁻¹	82.0	N—O距离/pm	118.6
ΔG_f° (298K) /kJ·mol ⁻¹	104.2		

在热力学上是不稳定的,当加热到高于600°C时,通过较弱键的分解作用($\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$)而离解。可是反应比写出的简单方程式要复杂得多,并且过程包括“禁阻”的单重态—三重态转变,在这种转变中电子的自旋没有保持不变⁴⁶。过程的活化能高($\sim 250\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。室温下N₂O较不活泼,例如它不能和卤素、碱金属甚至臭氧反应。在较高温度时反应性明显增强,和H₂反应形成N₂和H₂O;和许多其他的非金属(以及某些金属)反应形成氧化物,并且N₂O气体可助燃。也许N₂O最值得注意的反应是和熔融的碱金属氮化物形成叠氮化物,与NaNH₂的反应是工业生产NaN₃的方法,并由此制备所有其他的叠氮化物(§ 11.3.3):



也注意到N₂O(像N₂本身)也可作为配体,从水合配合物 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 中取代水⁴⁷:

⁴⁶ I. R. Beattie, Nitrous Oxide, Section 24 in *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 8, pp. 189-215, Supplement 2, *Nitrogen* (Part 2), Longmans, London, 1967.

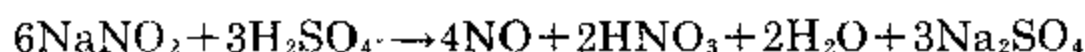
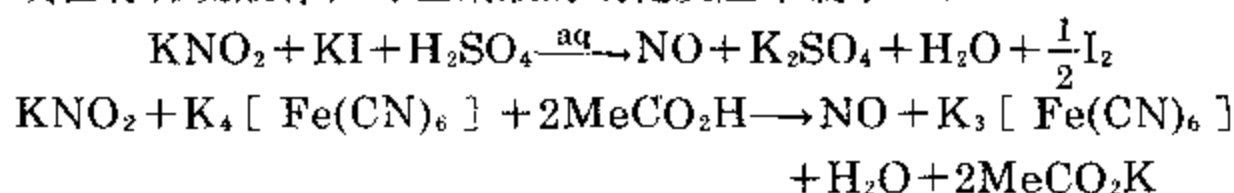
⁴⁷ J.N. Armor and H. Taube, Formation and reactions of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2\text{O})]^{2+}$, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6874—6(1969). A.A. Diamantis and G.J. Sparrow, Nitrous oxide complexes: the isolation of pentammine (dinitrogen oxide) ruthenium(II) tetrafluoroborate, *JCS Chem. Comm.* 1970, 819—20. J.N. Armor and H. Taube Evidence of a binuclear nitrous oxide complex of ruthenium, *JCS Chem. Comm.* 1971, 287—8.

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + \text{N}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2\text{O})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2\text{O})]^{2+}$ 的生成常数 K 为 $7.0 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N})]^{2+}$ 的生成常数 K 为 $3.3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ 。

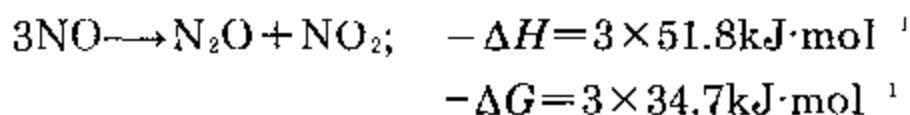
尽管 N_2O 的化学反应是吸引人的, 但记着以下几点是有好处的, 它的最大的工业应用是作为火箭推进剂和“搅打起泡”冰淇淋的充气剂, 这是依靠在压力下 N_2O 在植物油中的溶解度, 以及它在低浓度时无毒性、无味道。 N_2O 也大量用作麻醉剂。

一氧化氮 NO

一氧化氮是已知最简单的、对热不稳定的奇电子分子, 因此对它的电子结构和反应化学进行了很彻底的研究⁴⁸。在硝酸生产过程中, NO 是中间产物, 在工业上它是利用氨的催化氧化而制得。在实验室中是用碘化物或亚铁氰化物轻度还原酸化的亚硝酸盐溶液, 或在有稀硫酸存在时亚硝酸的歧化反应来制取 NO:



干燥的 NO 气体可用 Cr(III) 氧化物直接还原亚硝酸盐和硝酸盐的固体混合物来制取 ($3\text{KNO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{NO} + 2\text{K}_2\text{CrO}_4$), 但现在是更方便地从钢瓶得到 NO。一氧化氮是无色、单分子顺磁性气体, 其熔沸点皆低 (见表 11.9)。NO 在热力学上是不稳定的, 在高温时 ($1100\text{—}1200^\circ\text{C}$) 分解为氮和氧, 实际上这不利于由 N_2 和 O_2 直接合成 NO。在高压及温和的温度下 ($\sim 50^\circ\text{C}$), NO 迅速发生歧化反应:

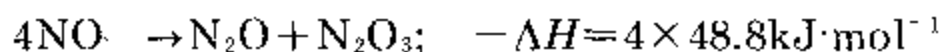


然而, 当用沸石吸收 NO 气体时, 歧化反应的方向则不同:

⁴⁸ Ref.31, pp. 323—5.

表 11.9 NO的某些物理性质

熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-163.6	偶极矩/D	0.15
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-151.8	N—O距离/pm	115
$\Delta H^{\circ}(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	90.2	电离能/eV	9.23
$\Delta G^{\circ}(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	86.6	电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	890.6



$$-\Delta G = 4 \times 25.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在NO中成键分子轨道的描述与 N_2 或CO的(图8.20)类似,但在 π^* 反键轨道的一个轨道上多了一个电子。键级由3显著地降到约2.5⁽¹⁾,这也是造成N—O原子间距离(115pm)是在三重键合的 NO^+ (106pm)和典型的双重键合的NO物种($\sim 120\text{pm}$)的数值之间的原因。这也解释了NO分子很低的电离能(9.25eV,而 N_2 为15.6eV,CO为14.0eV, O_2 为12.1eV)。同样,NO很难聚合为二聚物,这与在整个分子中未成对电子的几何分布及二聚为 $\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$ 时总的键级不改变($2 \times 2.5 = 5$)这两种因素有关。当NO冷凝为液体时,发生部分二聚作用,顺式比反式更稳定。纯NO液体是无色的,而不是有时所说的蓝色:蓝色样品是由于含有微量有强烈显色的 N_2O_3 而引起的^{48a},纯的晶状NO也是无色(而不是蓝色)^{48a},根据弱的缔合作用成为二聚体,可最好地解释X-射线衍

(1) 例如最近得出⁴⁹:

物种	总键级	σ_b	π_v	π_v
N_2	3.000	1.000	1.000	1.000
NO	2.417	0.982	0.966	0.469
NO^+	2.929	0.977	0.976	0.976
CO	2.760	0.908	0.926	0.926

^{48a} J. Mason, Textbook errors, 122. The nitric oxide dimer—blue with rectangular molecules? *J. Chem. Educ.* **52**, 445—7(1975).

射数据。二聚物似乎可能是顺式-(C_{2v})结构⁴⁹, 而不是曾经受欢迎的矩形(C_{2h})结构^{49a}, 即:



在两种结构中不论哪一种情况, 每种二聚物有两种可能的取向, 并且在它们之间的任意无序, 是造成晶体的剩余熵($6.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 二聚物)的原因。最近⁵⁰, 已对不对称的二聚物 $\text{O}=\text{N}-\text{O}=\text{N}$ 进行说明; 当在有极性分子如HCl或 SO_2 , 或者路易斯酸如 BX_3 、 SiF_4 、 SnCl_4 或 TiCl_4 存在时冷凝NO, 则得到红色不对称的二聚物种。

人们已对NO与原子、自由基和其他的顺磁性物种的反应进行了很多研究, 前面已提到它和原子N和原子O的化学发光反应 (§ 11.2.4)。NO和分子 O_2 迅速反应形成棕色 NO_2 , 如果在空气中制备NO, 则 NO_2 成为制备反应的正常产物。其氧化反应符合罕见的三级反应动力学, 而且实际上是这种反应的经典例子 (M. Bodenstein, 1918)。这个反应有负的温度系数也是异常的, 即在较高温度下反应速率逐渐变慢。例如, 与室温时相比, 200°C 时的反应速率下降到原来的 $1/2$ 。这可通过下述假定来说明: 即假设反应历

⁴⁹ W. N. Lipscomb, F. E. Wang, W. R. May, and E. L. Lippert, Comments on the structures of 1,2-dichloroethane and of N_2O_2 , *Acta Cryst.* 14, 1100—01(1961).

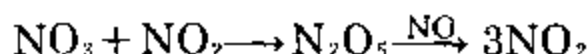
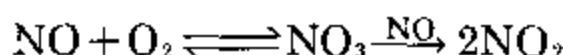
^{49a} W. J. Dulmage, E. A. Meyers, and W. N. Lipscomb, On the crystal and molecular structure of N_2O_2 , *Acta Cryst.* 6, 760—4(1953).

⁵⁰ J. R. Olsen and J. Laane, Characterization of the asymmetric nitric oxide dimer $\text{O}=\text{N}-\text{O}=\text{N}$ by resonance Raman and infrared spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6948—55(1978).

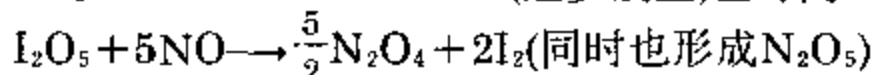
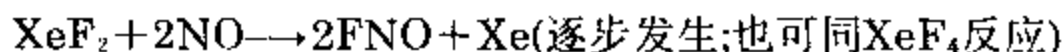
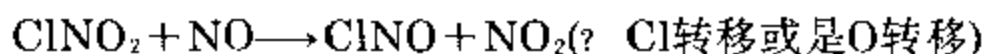
程包括最初的不稳定的二聚物形成反应的平衡, 然后此二聚物和氧反应:



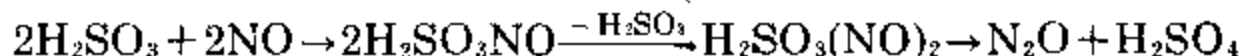
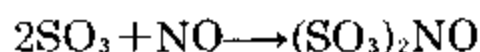
由于 N_2O_2 平衡浓度随温度的升高而迅速降低, 可解释反应速率减小。可是也提出过其他可能的反应历程, 例如⁴⁸:



一氧化氮与卤素反应形成 XNO (§ 11.3.5)。一些其他的易进行的反应列在下面:



NO 和硫化物、多硫化物、硫的氧化物以及硫的含氧酸反应是复杂的, 而且产物明显地与反应条件有关。例如:

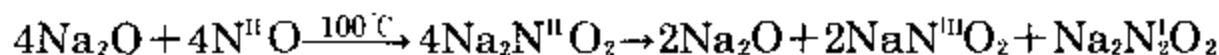


自由基阴离子

NO

白色结晶

在碱性条件下, 歧化反应起主要作用, 例如 NO 和 Na_2O 反应, 首先形成次硝酸盐(II), 然后歧化为对应的亚硝酸盐(III)和连二次硝酸盐(I):



和碱金属氢氧化物反应, 除了有亚硝酸盐生成外, 还形成 N_2O 和 N_2 :



一氧化氮的配合物: NO 易和许多过渡金属化合物反应形成

亚硝酰配合物,而且在其他的含有氧—氮物种的反应中也经常形成这类配合物。经典的例子是对硝酸盐进行定性试验时,所形成的“棕色环”配合物 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ 、Roussin红和黑色盐(§ 25.3.4)以及亚硝基五氰合铁(III)酸钠 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。已对一氧化氮的配合物作了广泛的讨论⁵¹⁻⁵⁵,此处仅需概述其突出的特征。可采用多种方法制取亚硝酰配合物,(见“NO配合物的合成方法”专栏)。大多数亚硝酰配合物有鲜艳的颜色——深红、棕、紫乃至黑色。除了对这些配合物的结构和化学键的兴趣之外,目前更大的兴趣在于它们可能用作各种化学反应的均相催化剂。

NO显示种类繁多的配位几何结构(直线形、弯曲形、双桥形和三桥形),并且在相同的配合物中有时有一种以上的几何形状。NO比CO多一个电子,并经常作为三电子给予体,通过以下等电子化合物种可很好地说明,在这些化合物中,CO逐步被NO取代,并使中心金属原子序数相应减小而得到均衡:

$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}]$	$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$	$[\text{MnCO}(\text{NO})_3]$	$[\text{Cr}(\text{NO})_4]$
-25°C(熔点)	-11°C(熔点)	+18.4°C(熔点)	+27°C(熔点)	高于室温分解
(无色)	(红色)	(深红色)	(暗绿色)	(红黑色)

⁵¹ B. F. G. Johnson and J. A. McCleverty, Nitric oxide compounds of transition metals, *Progr. Inorg. Chem.* **7**, 277—359(1966).

⁵² W. P. Griffith, Organometallic nitrosyls. *Adv. Organometallic Chem.* **7**, 211—39(1968).

⁵³ J. H. Enemark and R. D. Feltham, Principles of structure, bonding, and reactivity for metal nitrosyl complexes, *Coord. Chem. Revs.* **13**, 339—406(1974).

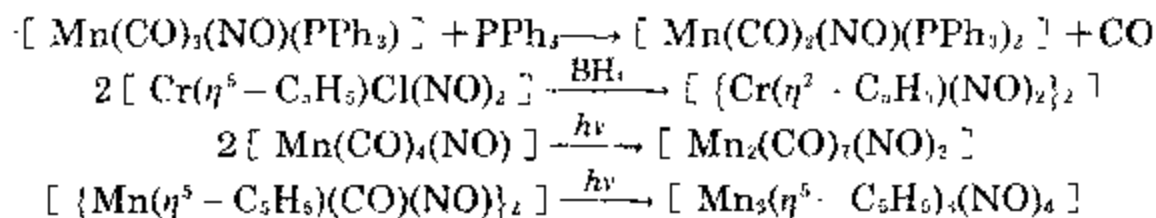
⁵⁴ K. G. Caulton, Synthetic methods in transition metal nitrosyl chemistry, *Coord. Chem. Revs.* **14**, 317—55(1975).

⁵⁵ J. A. McCleverty, The reactions of nitric oxide coordinated to transition metals, *Chem. Rev.* **79**, 53—76(1979).

⁵⁶ R. Eisenberg and C. D. Meyer, The coordination chemistry of nitric oxide, *Acc. Chem. Res.* **8**, 26—34(1975).

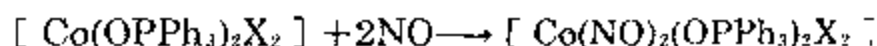
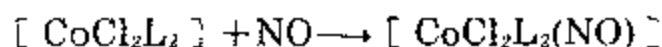
NO配合物的合成方法⁵⁴

常常把NO的配位化学和CO的配位化学作对比,但是羰基合物经常是在高温高压下,利用有CO参加的反应来制备。这种方法对亚硝酰配合物不可行,这是由于NO的热力学不稳定性,在这样的条件下倾向于歧化或分解。亚硝酰配合物有时通过预先存在的NO配合物的转变而制得。例如通过配位体的取代、氧化加成、还原消去或缩合(还原缩合、热缩合或光分解缩合)。典型的例子如下:



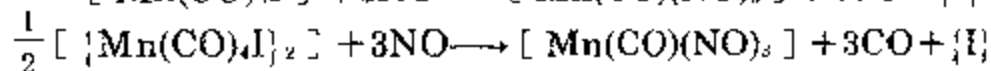
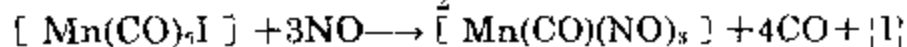
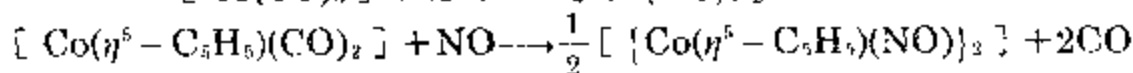
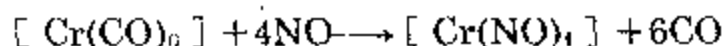
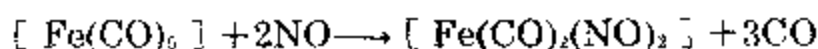
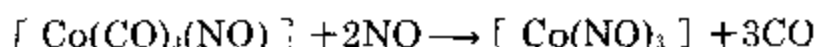
增加已配位的NO分子数的合成方法可分为十几种类型,其中只有前三种应用游离NO气体。

1. NO对配位不饱和配合物的加成作用:

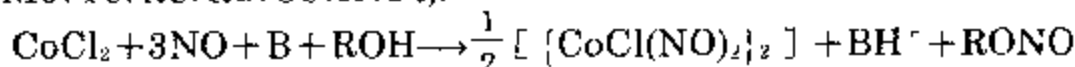


2. 置换反应(配位体取代反应)

在此类反应中,经常是2个NO取代3个CO,或者1个NO取代2个CO同时形成金属-金属键,或者1个NO取代CO和1个卤原子:



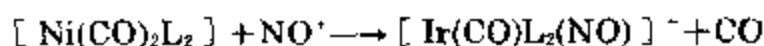
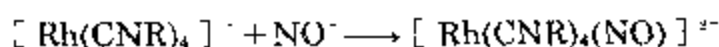
3. 还原性的亚硝酰化作用(参看 $\text{MF}_6 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}^+ + \text{MF}_6^-$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{Tc}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$):

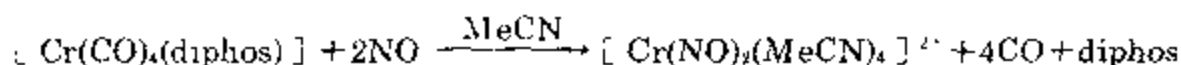


反应式中的B为质子接受体,如醇盐(酚盐)或胺。

4. NO⁻的加成或置换反应:

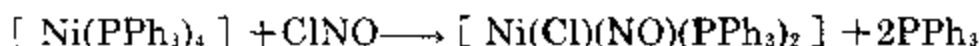
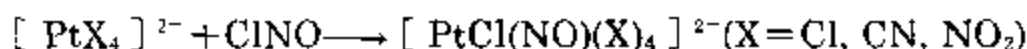
此法是在MeOH或MeCN中应用NOBF₄, NOPF₆或NO[HSO₄],例如:





5. XNO的氧化加成

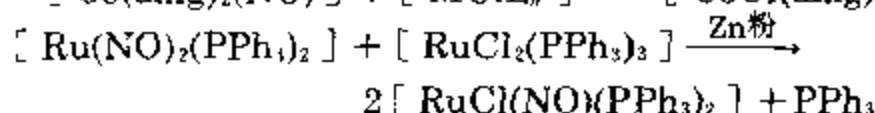
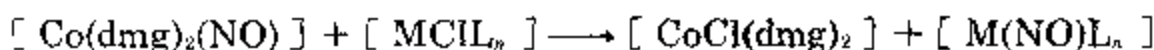
用XNO和配位不饱和或饱和的配合物反应:



6. 金属氢化物配合物和*N*-亚硝基酰胺例如*N*-甲基-*N*-亚硝基脲的反应:



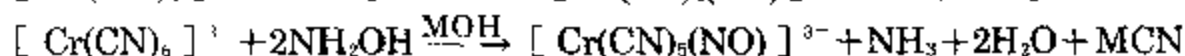
7. 已配位的NO的转移(特别是从二甲基乙二肟(dmg)配合物):



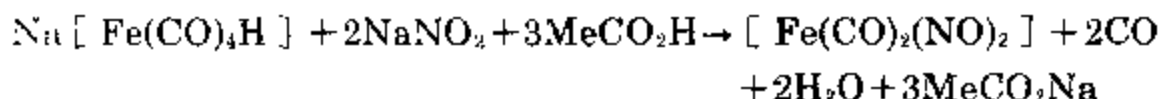
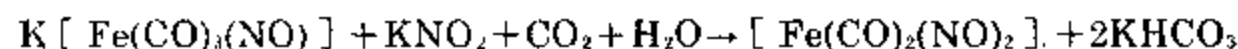
8. 在碱性溶液中利用 NH_2OH (特别是对氰基配合物)其净转变可认为是NO取代CN或X,反应通常可表示为:



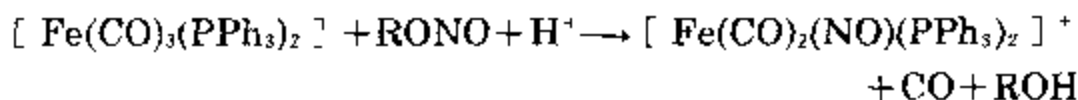
例如:



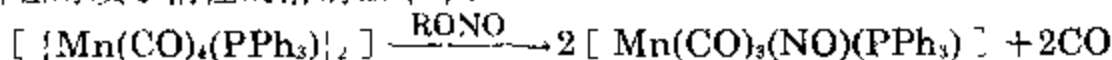
9. 应用酸化的亚硝酸盐(即 $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O}$),例如:



10. 应用酸化的亚硝酸酯 RONO ,即 $\text{RONO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{ROH}$,例如:

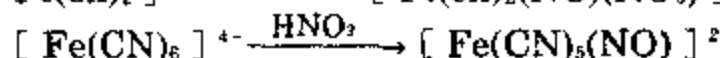
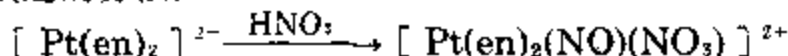


或者在对质子惰性的溶剂如苯中:

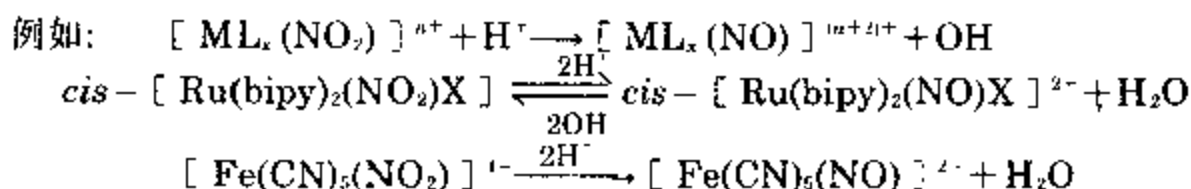


11. 应用浓硝酸(即 $2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$)

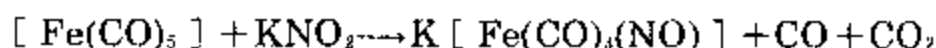
一些这类反应本质上是引起 $\text{NO}^+/\text{NO}_3^-$ 对配位不饱和的金属中心的氧化加成,或 NO^+ 取代其他的配位体——这是制备“硝普盐”即一亚硝基五氰合铁(II)酸根的受欢迎的方法:



12. 从配位的NO₂中除去氧化物离子, 即:



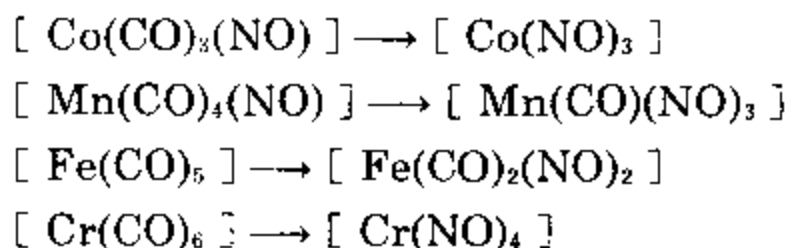
13. 氧原子的除去:



已设计出许多改进这些合成路线的方法, 而且这个领域仍在活跃的发展中。

关于NO对过渡金属的配位反应最近已有评述^{54a}。

由于相同的原因2个NO可取代3个CO, 例如:



在这些化合物以及类似的化合物中, M—N—O基团是直线形或接近直线形, M—N和N—O距离皆短, N—O红外伸展通常的数值出现在1650—1900cm⁻¹区域内。在这种化合物中的键合有时可表示如下: 先由NO转移一个电子到金属, 然后NO⁺作为“2电子σ给予体, 2电子π接受体”配位于被还原的中心金属, 这和CO类似(图8.21)。虽然这种形式上的描述在强调NO⁺、CO和CN⁻的配位过程的类似性和趋势时有好处, 但不要将电子就据此“定案”。因为这样会错误地导致认为: 这些共价配合物中有明显的电荷分离, 且许多金属处于别扭的低氧化态, 如[Cr(NO)₄]中的Cr(-IV)、[Mn(CO)(NO)₃]中的Mn(-III)等等, 这些都是不可令人接受的。许多物理方法(如光电子能谱分析、Mössbauer谱等)都证明电荷分布是十分均匀的, 并且按照分子轨道能级图来研究直线形NO配合物的趋势正不断增长。这种研究方法认为: 几乎中性的NO借助于σ轨道和π轨道对称, 把3个电子贡献给成键体系^{55a}。

^{55a} H. W. Chen and W. L. Jolly, An XPS study of the relative π-acceptor abilities of the nitrosyl and carbonyl ligands. *Inorg. Chem.* 18, 2548—51(1979).

{M—N·O}基团名义上是直线形的化合物,往往具有稍弯曲的配位几何构型,经常遇到的M—N—O键角为 165° — 180° 。但是现在已知另一组化合物,其M—N—O键角接近 120° 。第一个例子是 $[\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe})_2]$,此化合物1962年问世⁵⁶,可是推敲其结构有些问题。第二个例子是在1968年当得知阳离子配合物 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ 有一个键角为 124° (图11.9)时发现的⁵⁷,自那时以来,已知键角在 120° — 140° 范围内的有若干其他化合物(见后面表11.10)。相近的配合物 $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$,其中CO配体已被第二个NO分子取代,有趣的是该配合物有直线形和弯曲形两种情况;正如在图11.9中所看到的,非直线形配位作用伴随Ru—N和N—O距离的加长,这和这些键的减弱相一致。值得注意的是,这些化合物的N—O红外伸展数值与那些直线配位的NO(1650 — 1900cm^{-1})相比,往往出现在较低的波数(1525 —

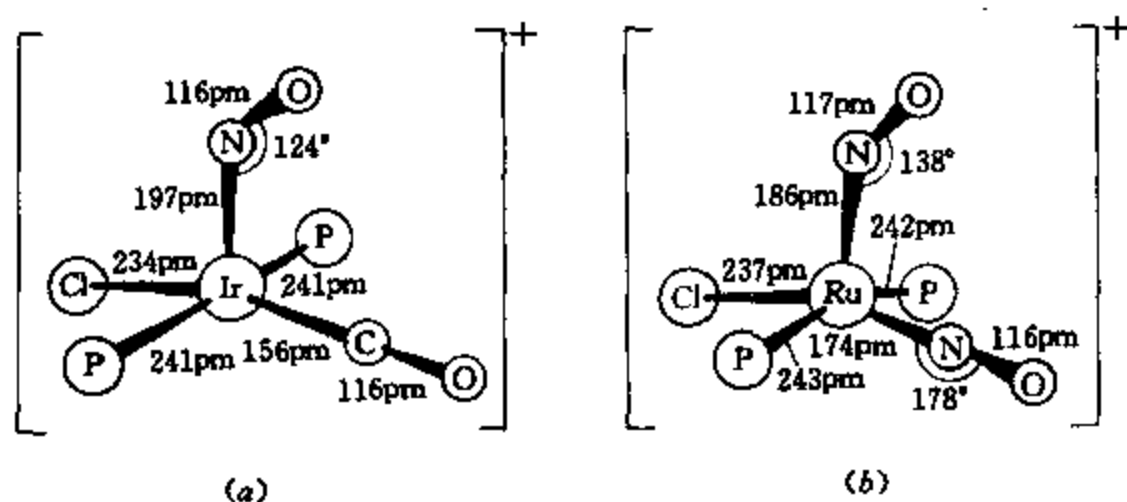


图 11.9 含有弯曲NO基团的配合物, (a) $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$,
(b) $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$, 后一配合物还有一个直线形配位的NO基团
此图只表示围绕金属的配位几何形状, 并且为了清楚起见, 略去苯基

⁵⁶ P. R. H. Alderman, P. G. Owston, and J. M. Rowe. The crystal structure of $[\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe})_2]$, *J. Chem. Soc.* 668—73(1962).

⁵⁷ D. J. Hodgson and J. A. Ibers, The crystal and molecular structure of $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, *Inorg. Chem.* 7, 2345—52(1968); see also *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4486—8(1968).

表 11.10 NO的“直线形”和“弯曲形”配位的某些实例

化 合 物	M -N- O角	$\nu(\text{N}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$
直线形		
$[\text{Co}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	176°	1630
$[\text{Cr}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{NO})]^-$	171°, 166°	1823, 1715
$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	174°	1700
$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$	178°	1661
$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{mnt})_2]$	180°	1867
$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{mnt})_2]^-$	165°	1645
$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$	170°	1690
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	178°	1935
$[\text{Co}(\text{diars})(\text{NO})]^+$	179°	1852
$[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{NO})(\text{PMePh}_2)_2]$	165°	1735, 1630
$\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	180°	1893
$[\text{RuH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_4]$	176°	1645
$[\text{Ru}(\text{diphos})_2(\text{NO})]$	174°	1673
$[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$	177°	1750
$[\text{IrH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$	175°	1715
弯曲形		
$[\text{CoCl}(\text{en})_2(\text{NO})]\text{ClO}_4^-$	124°	1611
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^+$	119°	1610
$[\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]^{\text{aq}}$	~135°	1626
$[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$	125°	1620
$[\text{Ir}(\text{Cl})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$	123°	1560
$[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$	124°	1680
$[\text{Ir}(\text{CO})\text{I}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	124°	1720
$[\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{I}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$	120°	1525
直线和弯曲形		
$[\text{RuCl}(\text{NO})_4(\text{PPh}_3)_2]^-$	178°, 138°	1845, 1687
$[\text{Os}(\text{NO})_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)_2]^+$	~180°, 127°	1842, 1632
$[\text{Ir}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]^+$	~180°, 129°	1763, 1631

注: mnt=顺丁烯二硫代酸根

diars=1,2-双(二甲基膦基)苯

diphos=1,2-双(二苯膦基)乙烷

(a) 由于晶体的孪晶作用,数值不精确(见参考文献56)。

1690 cm^{-1})。在这种体系中,可把中性NO当作1电子给予体,如同在类似的(弯曲形)亚硝酰卤化物XNO中那样,没有必要把配体当作NO-2电子给予体。这意味着NO的其他电子对基本上是位于N的非键轨道(近似说成是 sp^2 杂化),而不是像在直线形3电子给予体形式中那样给予金属(图11.10)。与此一致,通常观察到NO和较后的过渡元素的非直线形配位作用,这些元素的低能级轨道早已被填满,而NO和较前的过渡元素趋于发生直线形配位作用,这些元素更易接纳由配体提供的较多数目的电子。然而力能学经常最终要平衡,因此还必须考虑其他因素。图11.11示出由两个等电子配合物所提供的好例子:尽管在周期表中Co和Ir在同一族, $[\text{Co}(\text{diars})_2(\text{NO})]^+$ 有一个直线形NO在赤道上与三角双锥体的Co原子配位,而 $[\text{IrCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 有一个弯曲的NO,垂直地与四方锥形的Ir原子配位。实际上配合物阳离子 $[\text{Ir}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ 在直线形和弯曲形NO配位方式之间易达到平衡状态(在 CH_2Cl_2 或 MeCN 溶液中),用合适的相反的阴离子可结晶出直线形-NO(浅棕)或弯曲形-NO(红棕)异构体^{57a}。表11.10中列

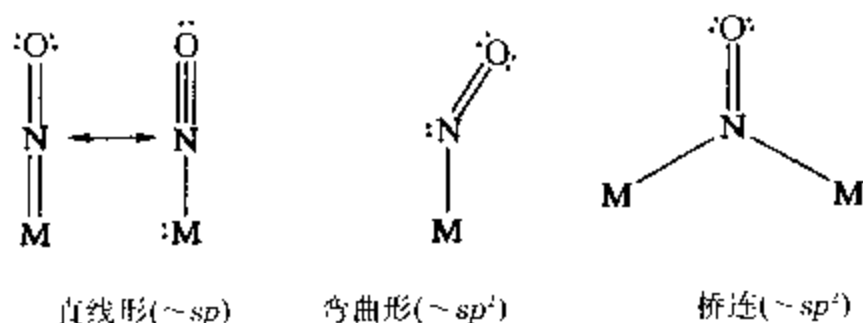


图 11.10 直线形、弯曲形和成桥NO配合物的键合示意图。

注意:应当由中心金属取走一对电子到N原子上而成键,从而创造一个空的配位点,这可能是这种配合物有催化活性的重要因素⁵⁸⁻⁶⁰。

^{57a} M.W.Schoonover, E.C.Baker, and R.Eisenberg, Ligand dynamics of $[\text{Ir}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$. A facile linear bent nitrosyl equilibrium, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1880—2(1979).

⁵⁸ J.P.Coilman, N.W.Hoffman, and D.E.Morris, Oxidative addition and catalysis of olefin hydrogenation by $[\text{Rh}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5659—60(1969).

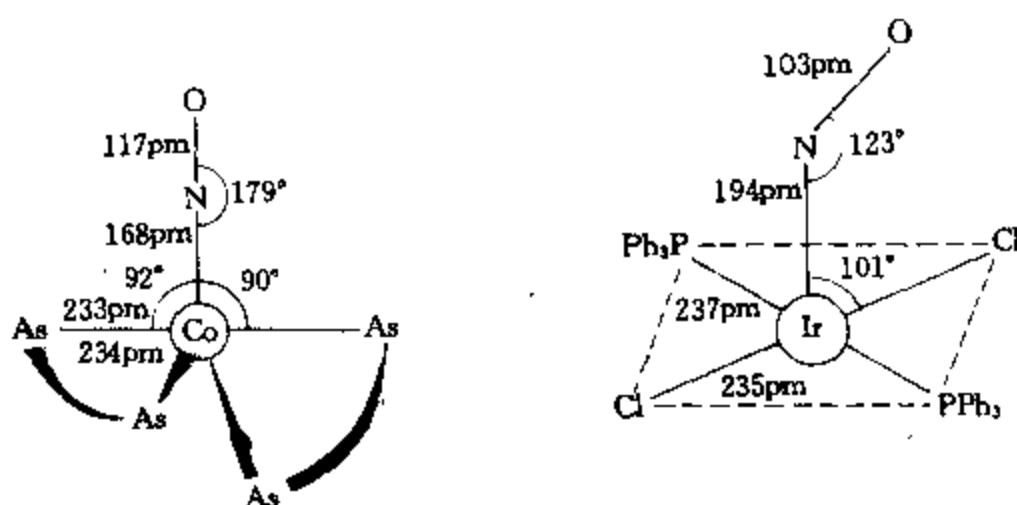


图 11.11 $[\text{Co}(\text{diars})(\text{NO})]^+$ 和 $[\text{IrCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)]$ 配位几何构型的比较, $\text{diars} = 1,2$ -双(二甲肼基)苯

出了有两种配位几何构型的更多的例子。

如同CO, 在2个或3个金属原子之间一氧化氮也可以作为成桥配位体。例如图 11.12 中的Cr和Mn的配合物。在 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\mu_2\text{-NO})\}_2]$ 中, 直线形终端NO的红外光谱带在 1672cm^{-1} 处, 而双桥NO的振动降到 1505cm^{-1} 。在这两种几何构型中, 可把NO当作3电子给予体, 因此Cr—Cr键使每一个Cr原子周围成为18电子构型。在 $[\text{Mn}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_2\text{-NO})_3]$

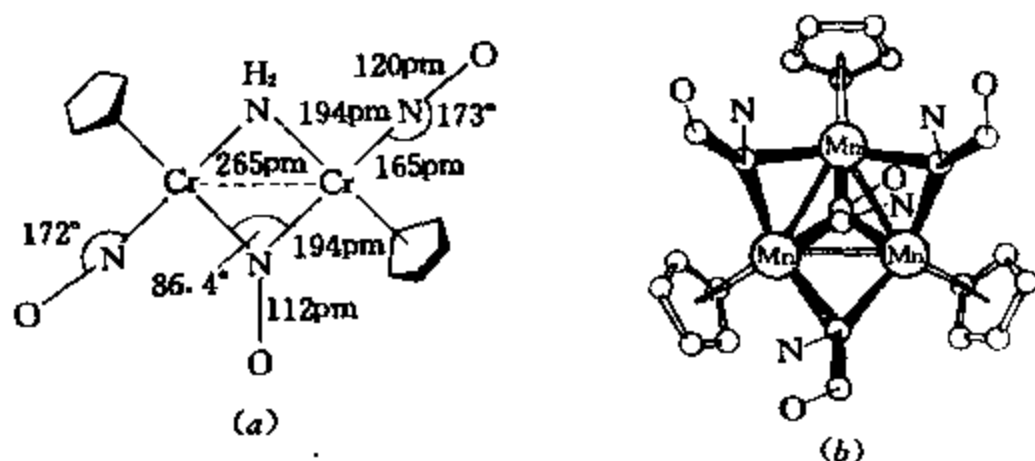


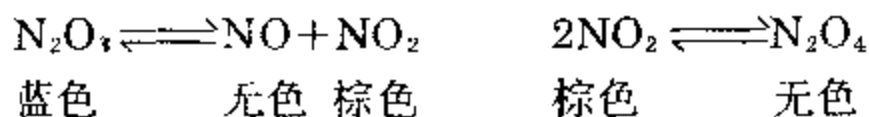
图 11.12 多核亚硝酰配合物的结构, (a) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})\}_2(\mu_2\text{-NH}_2)(\mu\text{-NO})]$ 有直线末端和双桥连NO; (b) $[\text{Mn}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_2\text{-NO})_2(\mu_3\text{-NO})]$ 有双桥和三重桥连NO, 分子具有假想的 C_3 对称性, Mn—Mn 平均距离为 250pm (在 $247\text{—}257\text{pm}$ 范围内)

$(\mu_3-\text{NO})_3$ 中, 3个Mn形成一个等边三角形, 此三角形的每个边是通过一个NO基桥连(ν 1543, 1481 cm^{-1}); 第四个NO垂直于 Mn_3 平面, 并桥连全部3个Mn形成一个三角锥形; N—O拉伸振动移向更低的波数(1328 cm^{-1})。此外, 如果每个金属原子和它的两个邻近的金属原子形成Mn—Mn键, 并且每个NO都是一个3电子给予体, 则每个金属原子都有18个价电子。

NO有大量已经制得并鉴定的配合物, 与此相反, 对硫代亚硝酰基配体(NS)所形成的配合物, 正像它本身作为自由配体一样, 实际上了解得很少。第一个这种配合物 $[\text{Mo}(\text{NS})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3]$ 是在回馏加热MeCN的条件下, 用硫磺处理 $[\text{MoN}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3]$ 而制得, 它是一个橙红色对空气稳定的晶体。后经研究知M—N—S角为172.1°^{58a}。最近用 $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ 和 $\text{Na}[\text{Cr}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ 反应制得 $[\text{Cr}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NS})]$ 。并发现NS基团基本上采取直线配位, Cr—N—S角为176.8°^{58b}。

三氧化二氮 N_2O_3

纯的 N_2O_3 只能在低温下获得, 因为高于其熔点(−100.1°C), 它越易按下列平衡离解:



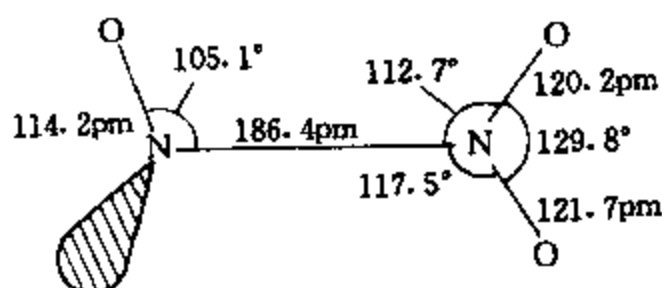
N_2O_3 固体为浅蓝色; 在低温下为深蓝色液体, 但在较高温度时, 由

^{58a} J. Chatt and J. R. Dilworth, Thionitrosyl complexes of molybdenum. *JCS Chem. Comm.* 1974, 508; crystal structure by M. B. Hursthouse and M. Montevalli quoted by J. Chatt in *Pure Appl. Chem.* **49**, 815–26(1977). See also M. W. Bishop, J. Chatt, and J. R. Dilworth, Thionitrosyl complexes of Mo, Re, and Os. *JCS Dalton* 1979, 1–5.

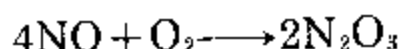
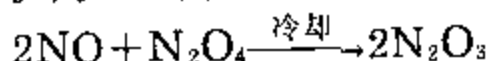
^{58b} T. J. Greenough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, and J. Trotter, Thionitrosyl ligand; X-ray molecular structure of dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)thionitrosylchromium, *JCS Chem. Comm.* 1978, 1036–7.

于有 NO_2 存在,其颜色逐渐消失并变为浅绿色。这种离解作用也使精确测定该化合物的物理性质受到限制。 25°C 时在气相中的离解平衡,可用下面的热力学数据来说明:

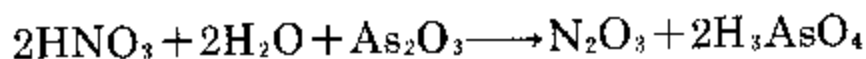
$\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}); \Delta H^\ominus = 40.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta G^\ominus = -1.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S^\ominus = 139 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 平衡常数 $K(25^\circ\text{C}) = 1.91 \text{ atm}$ 。 N_2O_3 分子是平面形 C_s 对称结构。结构数据在图中;这些数据由低温下气体的微波光谱得到的,长的(弱的) $\text{N}-\text{N}$ 键是值得注意的(对照联氨中 $\text{N}-\text{N}$ 键长 145 pm ,图11.4), N_2O_3 与 N_2O_4 相似。



制取 N_2O_3 的最好方法,是在 -20°C 冷凝等摩尔的 NO 和 NO_2 ,或为了就地合成 NO_2 ,向 NO 中加适量的 O_2 :

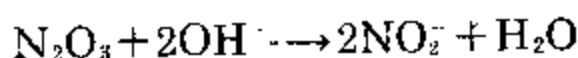
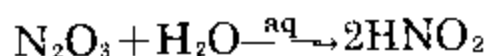


也可在 70°C 时用 As_2O_3 还原1:1的 HNO_3 ,或用 SO_2 还原发烟 HNO_3 ,接着通过水解来制备 N_2O_3 :



然而这些方法都不能生成完全无水产物,并且证明脱水是困难的。

对 N_2O_3 化学活性的研究,由于它大量离解为活泼的 NO 和 NO_2 而复杂化。和水反应时 N_2O_3 作为亚硝酸形式上的酸酐,在碱性溶液中它基本上定量地转变为亚硝酸盐:



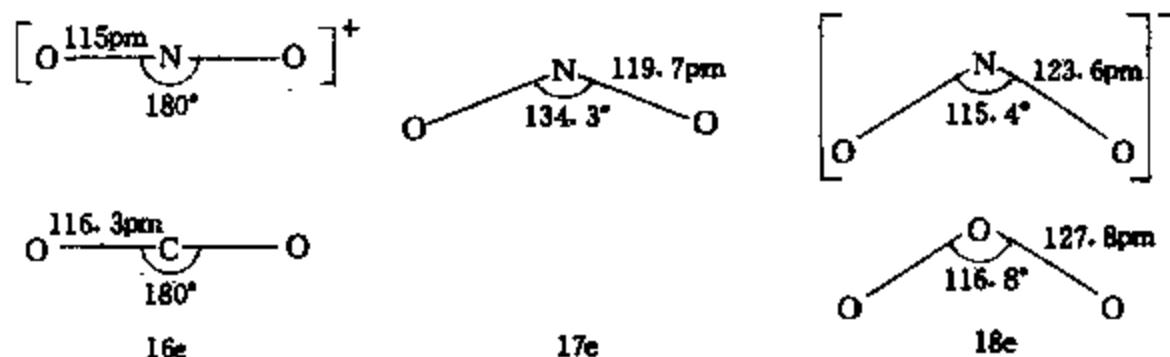
和浓酸反应可制取亚硝酰盐,如 $\text{NO}[\text{HSO}_4]$ 、 $\text{NO}[\text{HSeO}_4]$ 、

NO[ClO₄]和NO[BF₄]等,例如:



二氧化氮NO₂和四氧化二氮N₂O₄

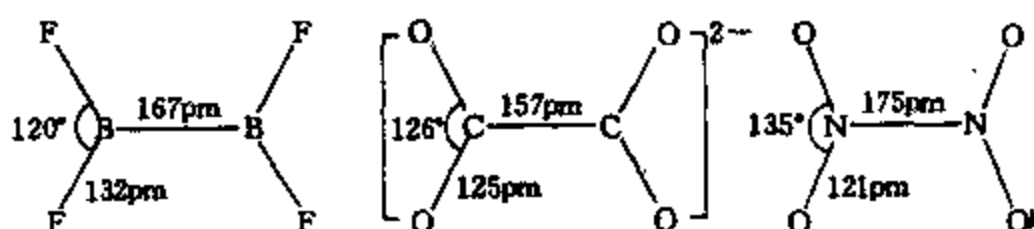
虽然可以常常测定平衡混合物中各个物种“分子”的物理性质,但由于 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 很易达到平衡状态,因而在温度从-10°C到+140°C的范围内,不可能研究纯的单独的化合物,当温度低于凝固点(-11.2°C)时,固体完全由N₂O₄分子组成,但在-11.2°C时的液体中含有0.01%NO₂。在沸点温度(21.5°C)下液体含有0.1%NO₂。但在此温度下气体更大量的离解,并含有15.9%的NO₂。在135°C时NO₂的含量为99%。离解作用的增强和NO₂含量的增加,而使棕色迅速加深,并且顺磁性增强;25°C时N₂O₄离解的热力学数据为: $\Delta H^\ominus = 57.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G^\ominus = 4.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ominus = 175.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。NO₂中未成对电子比NO中的未成对电子似乎更定域在N原子上,这可以解释NO₂易发生二聚作用。NO₂也易电离;通过失去一个电子(9.91eV)形成硝酰阳离子NO₂⁺(与CO₂等电子),或获得一个电子形成亚硝酸根离子NO₂⁻(与O₃等电子)。随着价电子数由16增加到18,键角明显地缩小,而N—O距离增大。



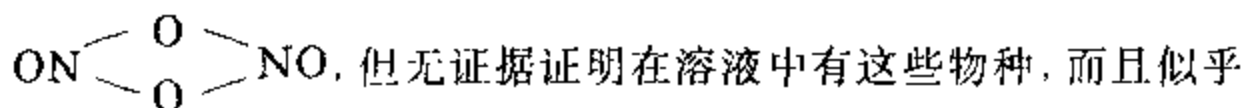
气相N₂O₄结构为平面形(D_{2h}),有一个相当长的N—N键。这些特征在接近熔点的单斜晶体和低温下更稳定的立方晶体中都仍然存在。下面的示意图中,有单斜型以及它的等电子物种B₂F₄和草

(1) 气相的数据是类似的,但在立方晶体中(圆括号中的数据)有明显的收缩。N—N 175 pm(164 pm), N—O 118 pm(117 pm), O—N—O角133.7°(126°)。此外,对从低温基质中分离出的游离N₂O₄,在液氮温度下(-196°C)红外光谱研究,可以用扭曲的(非平面的)O₂N—NO₂分子来解释,在液氮温度(-269°C)时的类似实验,可用不稳定的氧桥连物种ONONO₂来解释。

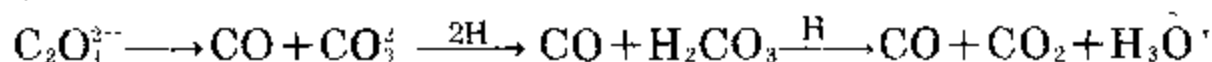
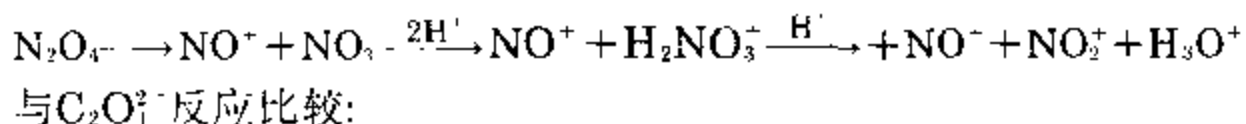
酸根离子 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的数据。键角和端键距离的趋势是清楚的,但在 N_2O_4 中长的中心键与其他两个分子不一致,在 B_2F_4 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 中 $\text{B}-\text{B}$ 距离和 $\text{C}-\text{C}$ 距离是正常的。然而在 B_2Cl_4 中 $\text{B}-\text{B}$ 键也长(175pm)。



除了 N_2O_4 正常地均裂离解为 2NO_2 外, N_2O_4 有时好像是发生非均裂反应: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{NO}_2^-$ 。而且在介电常数高的介质中, N_2O_4 常常似乎按照 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$ 平衡而发生离解。往往认为这是由于在液体 N_2O_4 中有O桥连物种如 ONONO_2 甚至



没有必要产生这些物种,因为草酸根离子也发生类似反应:

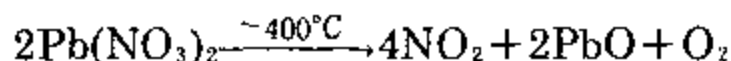


纯 N_2O_4 无明显离解为离子的趋势,并且液体的电导率极低($1.3 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 0°C 时), N_2O_4 的物理性质总结在表11.11中:

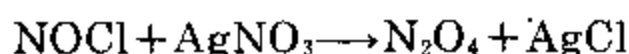
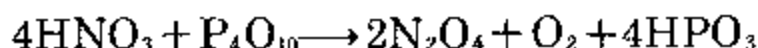
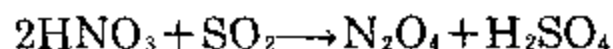
表 11.11 N_2O_4 的某些物理性质

熔点/ $^\circ\text{C}$	-11.2	密度(-195°C), $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.979(s)
沸点/ $^\circ\text{C}$	+21.15	密度(0°C), $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.1927(l)
ΔH_f° (298K), $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	9.16	粘度(0°C), cP	52.7
ΔG_f° (298K), $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	97.83	电导率(0°C), $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	1.3×10^{-13}
S_f° (298K), $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	304.2	相对介电常数 ϵ_r	2.42

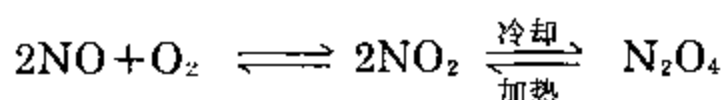
制取 N_2O_4 最好的方法,是先使严格干燥的 $Pb(NO_3)_2$ 在钢制反应容器中热分解,然后将流出的气体冷凝再分级蒸馏:



其他制备 N_2O_4 的方法(这些方法或者较慢或较贵)有:硝酸和 SO_2 或 P_4O_{10} 的反应,以及氯化亚硝酰和 $AgNO_3$ 的反应:

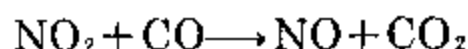
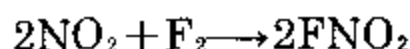
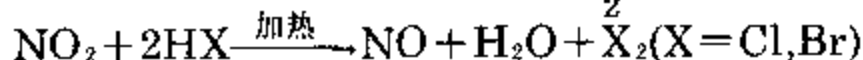
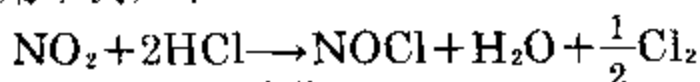
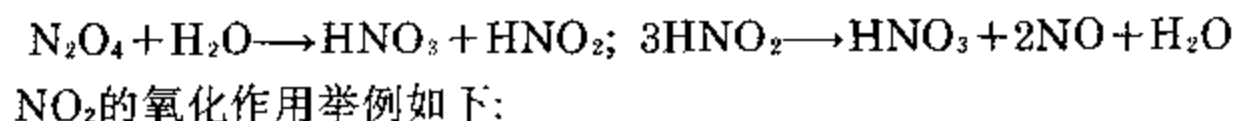


当 NO 和氧反应时也形成 N_2O_4 :



上述平衡限制了能研究 N_2O_4 和 NO_2 反应的温度范围,因为高于室温时, N_2O_4 大量离解为 NO_2 ,在 $140^\circ C$ 以前实际上离解完全,而 NO_2 分解为 NO 和 O_2 的反应在 $150^\circ C$ 以上才显著,并在大约 $600^\circ C$ 时则完全分解。

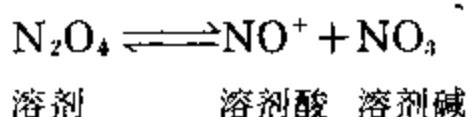
N_2O_4/NO_2 与水反应形成硝酸,因而潮湿的气体具有强的腐蚀性:



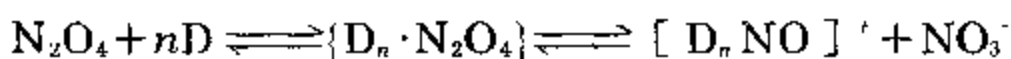
对 N_2O_4 作为非水溶剂体系已作了大量而广泛的研究⁶⁹,它的

⁶⁹ C.C.Addison, Chemistry in liquid dinitrogen tetroxide, in G.Jander, H.Spandau, and C.C.Addison(eds.), *Chemistry in Non-aqueous Ionizing Solvents*, Vol.3, Part1, pp.1--78, Pergamon Press, London, 1967. C.C.Addison, Dinitrogen tetroxide, nitric acid, and their mixtures as media for inorganic reactions, *Chem. Rev.*80, 21--39 (1980).

唯一独特的应用是制取无水金属硝酸盐和硝酸基配合物 (§ 11.3.7). 按照与液氨中 (§ 11.3.2) 情况相似的自身电离平衡, 能合理地说明液体 N_2O_4 的许多化学问题:

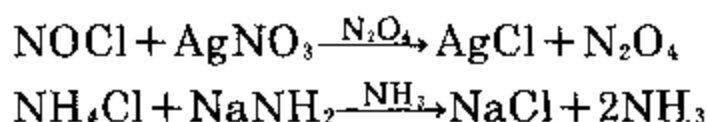


正如上面所提到的, 在纯 N_2O_4 中上述平衡没有实际证据, 但 N_2O_4 液体与一高介电常数的溶剂如硝基甲烷 ($\epsilon_r = 37$) 混合时, 其电导率显著增大。此外与给予体溶剂 (用 D 表示) 如 $MeCO_2Et$ 、 Et_2O 、 Me_2SO 或 Et_2NNO (二乙基亚硝酸胺) 混合时, 也有类似现象:

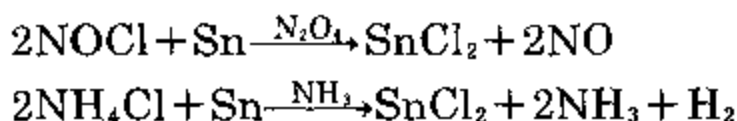


现将具有代表性的溶剂体系反应, 以及液氨溶剂体系中的类似反应概括如下:

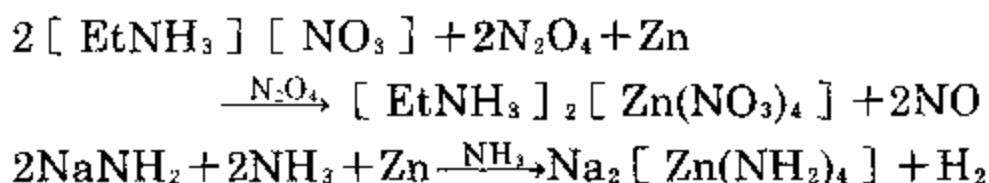
“中和作用”



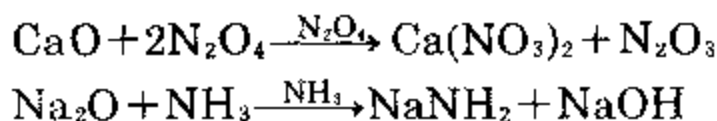
“酸”



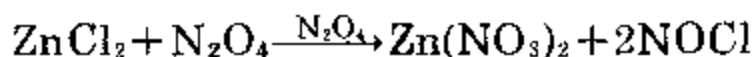
“碱/两性现象”



“溶剂分解”

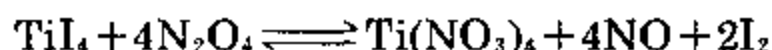


同样

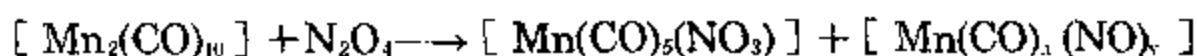


这类反应提供一个极好的制取无水硝酸盐的方法, 特别是当用金属溴化物或碘化物时, 由于亚硝酸酰卤化物分解, 这就防止可能形成

亚硝酰化合物, 例如:



许多羰合物反应与之类似, 例如:



在这些不同的反应中常常形成溶剂化物, 例如:



这些溶剂化物中, 某些可能含有未离解的溶剂分子 N_2O_4 , 但结构研究已揭示这种“溶剂化物”实际上常常是亚硝酰离子硝酸基配合物。例如 $[\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4]$ 已证明⁶⁰实际上是 $[\text{NO}]^+ [\text{Sc}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ 。与之类似, X-射线结晶学揭示⁶¹ $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4]$ 是 $[\text{NO}]^+ [\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]_2^- [\text{NO}_3]^-$ 。在此化合物中, 有3个 NO^+ 基十分接近未配位的硝酸根离子, 形成化学计量 $[\text{N}_4\text{O}_6]^{2-}$ 的结构单元(同时参看图11.21)。

与 N_2O_4 趋向于表现为 NO^+NO_3^- 的许多反应相比, 以另一种非均裂离解为 $\text{NO}_2^+\text{NO}_2^-$ 为基础的反应只有很少的资料。但 N_2O_4 与强路易斯酸 BF_3 反应, 形成稳定的白色化学计量配合物 $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{BF}_3$ 和 $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{BF}_3$, 并有大量证据指出它们的组成分别为 $[\text{NO}_2]^+ [\text{ON OBF}_3]^-$ 和 $[\text{NO}_2]^+ [\text{F}_3\text{BONOBF}_3]^-$ ⁶²。相近的加合物 $\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BF}_3$

⁶⁰ C.C.Addison, A.J.Greenwood, M.J.Haley, and N.Logan, Novel coordination numbers in scandium (III) and yttrium(III) nitrate complexes, X-ray crystal structures of $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$ and $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$, *JCS Chem. Comm.* 1978, 580—1.

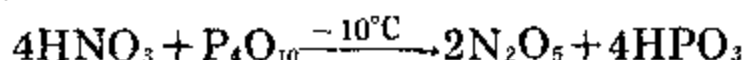
⁶¹ L.J.Blackwell, E.K.Nunn and S.C.Wallwork, Crystal structure of anhydrous nitrates and their complexes. Part VII.1.5 dinitrogen tetroxide solvate of iron(III) nitrate, *JCS Dalton* 1975, 2068—72.

⁶² R.W.Sprague A.B.Garrett, and H.H.Sisler, Reactions of some oxides of nitrogen with boron trifluoride, *J.Am. Chem. Soc.* 82,1059—64(1960).

和 $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{BF}_3$, 可类似地用 $[\text{NO}]^+[\text{F}_3\text{BONOBF}_3]$ 和 $[\text{NO}_2]^+[\text{O}_2\text{NOBF}_3]$ 表示。

五氧化二氮 N_2O_5 和三氧化氮 NO_3

N_2O_5 是硝酸的酸酐, 可通过在低温下用 P_4O_{10} 小心地使浓硝酸脱水而制得。在此条件下所制得的 N_2O_5 为极易潮解、对光敏感的无色晶状固体:

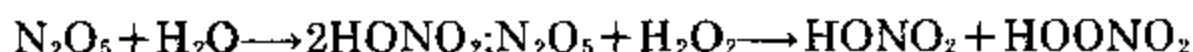


在 7.5°C 时此固体的蒸气压为 100mmHg , 在 32.4°C 时升华(101kPa)。但高于室温时固态和气态 N_2O_5 对热皆不稳定。 25°C 时的热力学数据如下:

	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{晶态})$	-43.1	113.8	178.2
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{气态})$	11.3	115.1	355.6

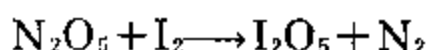
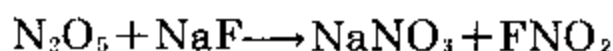
X-射线衍射研究证明, 固体 N_2O_5 是由一系列直线形 NO_2^+ 离子($\text{N}-\text{O}$ 115.4pm)和平面形 NO_3^- ($\text{N}-\text{O}$ 124pm)组成。在气相和溶液(CCl_4 、 CHCl_3 、 OPCl_3)中, N_2O_5 为分子, 其结构还未完全确定, 可能是 $\text{O}_2\text{N}-\text{O}-\text{NO}_2$, 其中心 $\text{N}-\text{O}-\text{N}$ 角接近 180° , 通过迅速骤冷 N_2O_5 气体到 -180°C , 也可得到 N_2O_5 分子型固体。但当加热到 -70°C 时, N_2O_5 分子型固体迅速恢复到比较稳定的离子型[参看离子型和共价型的 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (§ 6.7.1)、 AlCl_3 (§ 7.3.2)、 PCl_5 (§ 12.3.3)、 PBr_5 (§ 12.3.3)等等]。

N_2O_5 易水合形成 HNO_3 , 而与 H_2O_2 反应除形成 HNO_3 外, 还形成副产物过硝酸:

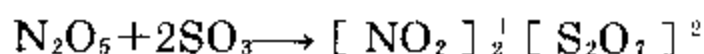
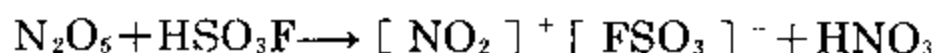
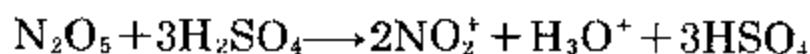


N_2O_5 作为许多金属、非金属以及有机物质的氧化剂, 可与它们发生猛烈反应, 例如:

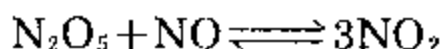
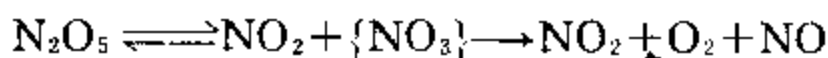




与 N_2O_4 类似, N_2O_5 在强的无水酸如 HNO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 HSO_3F 和 HClO_4 中离解为离子, 这给硝鎓离子提供了一个方便的来源, 并由此制取硝鎓盐。例如:



以气相存在的 N_2O_5 按一级速率定律分解, 可根据下面的反应过程来解释: N_2O_5 离解反应达平衡后, 接着极快地发生如下反应:



短暂的、顺磁性物种 $\{\text{NO}_3\}$ 的浓度可以足够高, 能把它的吸收光谱记录下来, 建立了 NO_3 作为独立的化学物种的确证。它还与 N_2O_5 催化使 O_3 分解的几个气相反应有牵连。由于环境方面的原因, 这些反应现在是令人感兴趣的重要课题。 NO_3 可能有对称平面结构(像 NO_3^-), 但至今未分离出纯的 NO_3 。

11.3.7 氮的含氧酸、含氧酸根离子和含氧酸盐

氮形成许多含氧酸, 可是有些在游离状态是不稳定的, 并且已知仅存在于水溶液中或以盐的形式存在。表11.12概括了主要物种, 其中最稳定的是硝酸。硝酸及其盐是化学工业主要产品。

连二次硝酸和连二次硝酸盐⁶³

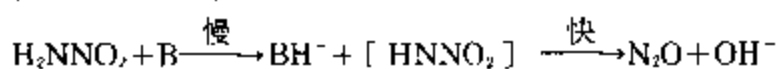
从乙醚中结晶出来的连二次硝酸为无色晶体, 此晶体易分解(受热爆炸)。其结构还未确定, 但分子量表明是化学式 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$; 即 $\text{HON}=\text{NOH}$, 这和该化合物被 H_2SO_4 分解形成 N_2O 以及当被还原时形成联氨一致。在乙醚溶液中, 用无水 HCl 处理 $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 可得游离酸。连二次硝酸为二元弱酸 $\text{p}K_1=6.9$ 、 $\text{p}K_2=11.6$, pH

⁶³ M. N. Hughes, Hyponitrites, *Q. Rev.* **22**, 1--13(1968).

表 11.12 氮的含氧酸及其有关物种

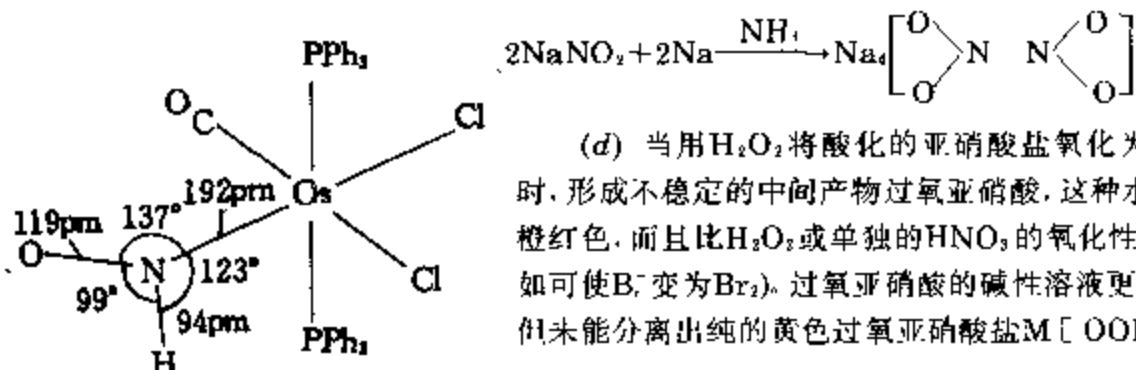
化学式	名 称	注 释
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	连二次硝酸	弱酸, $\text{HON}=\text{NOH}$, 与硝酰胺 $\text{H}_2\text{N}-\text{NO}^{(2)}$ 是异构体, 已知有连二次硝酸盐
$\{\text{HNO}\}$	次硝酸	反应中间产物 ⁽⁹⁾ , 已知有其盐
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$	氧化连二次硝酸	已知在水溶液中存在, 还以盐的形式存在, 例如 Angelis 盐 $\text{Na}_2[\text{ON}=\text{NO}_2]$
$\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	连二亚硝酸	有爆炸性, 已知其钠盐 $\text{Na}_4[\text{O}_2\text{NNO}_2]$ ⁽¹⁰⁾
HNO_2	亚硝酸	不稳定的弱酸, HONO , 已知其盐(亚硝酸盐)稳定。
HOONO	过氧亚硝酸	不稳定, 与硝酸是异构体, 某些盐更稳定 ⁽¹⁰⁾ 。
HNO_3	硝酸	稳定的强酸 HONO_2 ; 已知其许多稳定的盐(硝酸盐)
HNO_4	过氧硝酸	不稳定, 爆炸性晶体 HOONO_2 , 已知无固体盐(有所谓“原硝酸盐” NO_3^+ , 是指未知的原硝酸 H_3NO_4 的盐)。

(a) 硝酰胺的结构如右图所示, 在 NH_2 和 NNO_2 之间的双面夹角为 52° 。硝酰胺为弱酸 $\text{p}K = 6.6$ ($K_1 = 2.6 \times 10^{-7}$), 通过碱催化历程分解为 N_2O 和 H_2O :



(b) 最近通过把 HCl 加到 $[\text{Os}^{\text{I}}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 中制得 HNO 稳定的配合物; 配位体是已成键的 N , 它基本上和 $[\text{Os}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ 基共平面^(8a)。

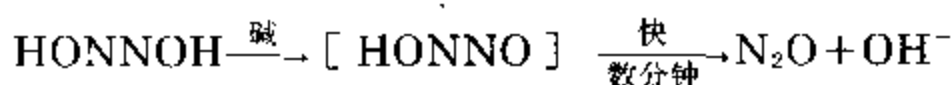
(c) 利用 Na 在液态 NH_3 中还原亚硝酸钠, 可得深黄色次硝酸钠固体, 即:



(d) 当用 H_2O_2 将酸化的亚硝酸盐氧化为硝酸盐时, 形成不稳定的中间产物过氧亚硝酸, 这种水溶液为橙红色, 而且比 H_2O_2 或单独的 HNO_3 的氧化性还强(例如可使 Br^- 变为 Br_2)。过氧亚硝酸的碱性溶液更为稳定, 但未能分离出纯的黄色过氧亚硝酸盐 $\text{M}[\text{OONO}]$ 。

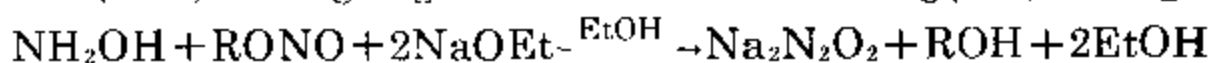
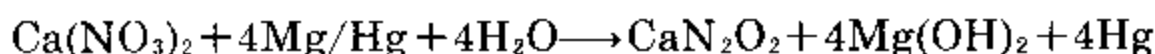
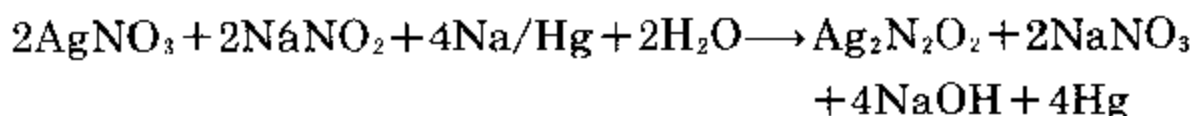
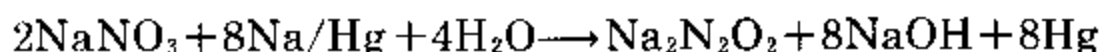
^(8a) R. D. Wilson and J. A. Ibers, Coordinated nitrosyl hydride: structural and spectroscopic study of $[\text{Os}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{HNO})(\text{PPh}_3)_2]$, *Inorg. Chem.* 18, 336-43(1979).

在4—14之间. 由于通过酸式—连二次硝酸根离子的碱催化分解, 其水溶液不稳定:

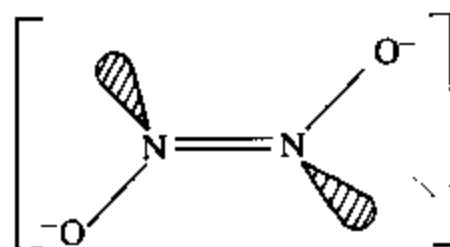


在较高酸度(较低pH)时, 分解较慢($t_{1/2}$ 为数日或数周), 而且途径复杂。

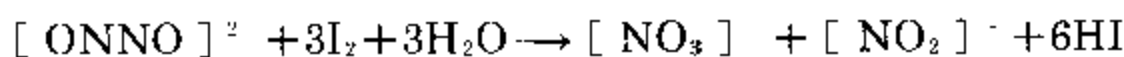
可通过许多方法来制取连二次硝酸盐, 但产率低, 其中最常用的方法, 是用钠(或镁)汞齐还原亚硝酸盐水溶液, 以及在NaOEt/EtOH中有机亚硝酸盐与羟胺的缩合作用:



振动光谱表明, 在上面的盐中连二次硝酸根离子具有反式-(C_{2h})构型:

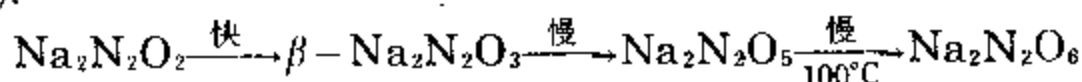


虽然在某些条件下连二次硝酸盐可被还原, 但根据所用的制取方法可知, 通常它对还原剂是稳定的, 更经常的是连二次硝酸盐本身作为还原剂而被氧化, 例如和碘的反应, 此反应在分析上是有用的:



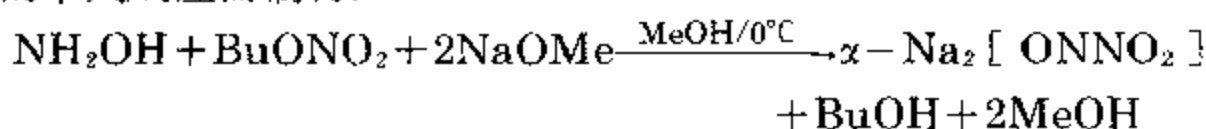
连二次硝酸的氧化作用对现在的环境也有很大的影响, 因为在氮循环的一个重要步骤即氨氧化为亚硝酸盐的过程中 (§ 12.2.1) 涉及到它。尤其可能是从氨经过羟胺和连二次硝酸氧化到亚硝酸盐(或 N_2O)。

用液体 N_2O_4 使连二次硝酸盐逐步氧化, 形成 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_x$ ($x=3$ —6):

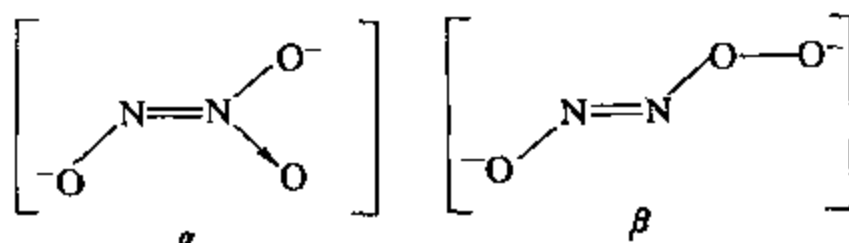




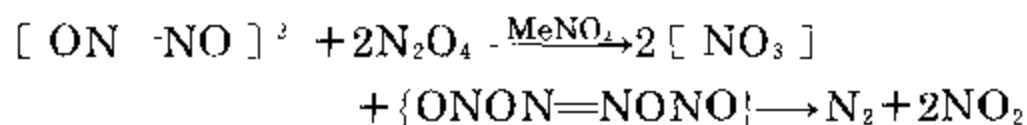
$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ 的 α -异构体(即氧化连二次硝酸钠)可通过在冷的甲醇中的下列反应而制得:



由振动光谱推断 α -异构体的结构(如下所示),它与 β -异构体不同,后者的特点是具有O—O键合:



和在液体 N_2O_4 中连二次硝酸钠的逐步氧化相比,在高介电常数的惰性溶剂如硝基甲烷中,其氧化为硝酸根离子的反应进行得很快:



最近发现在成桥或螯合形式中,连二次硝酸根离子可作为双齿配位体。例如通过X射线结晶学研究,已解决了关于亚硝酰五氨合钴(III)配合物的黑色和红色异构体性质的争论。经研究表明,黑色氯化物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_2$ 含有一个单核八面体的 $\text{Co}(\text{III})$ 阳离子,并且带有一个直线形 $\text{Co}-\text{N}-\text{O}$ 基团;而以硝酸盐-溴化物混合形式存在的红色异构体是双核结构,并带一个桥连顺式连二次硝酸根基团,如图11.13所示⁸⁴。由于空间的原因,可能采取顺式构型,因为这是允许通过 ONNO 基桥连两个 $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\}$,而在它们之间无空间阻碍的唯一构型。对空气敏感黄色结晶配合物

⁸⁴ B.F.Hoskins, F.D.Whillans, D.H.Dale, and D.C.Hodgkin, The structure of the red nitrosylpenta-aminecobalt(III) cation, *JCS Chem. Comm*, 1969, 69—70.

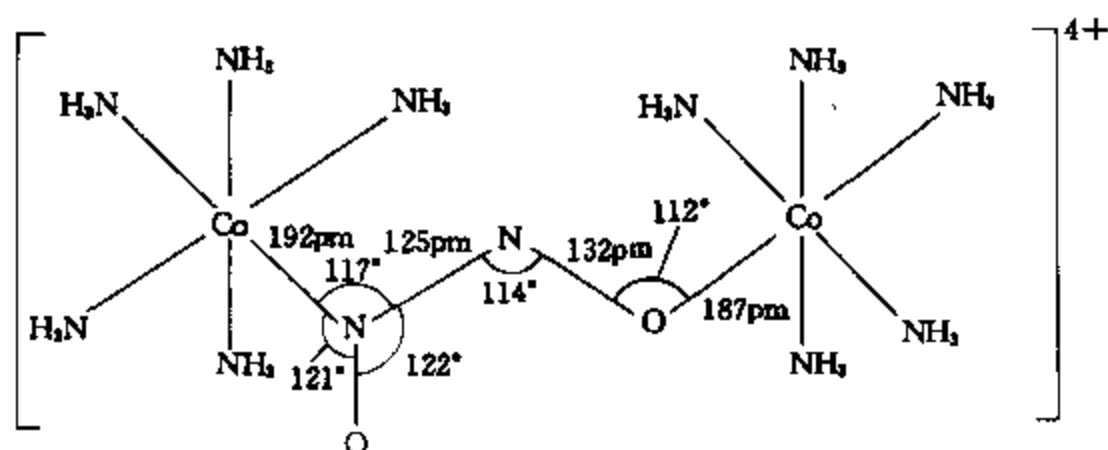


图 11.13 红色异构体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]_2(\text{Br})_2(\text{NO}_3)_{1.5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中双核阳离子结构 $\text{Co}-\text{NH}_3$ 平均距离为 $194 \pm 2 \text{ pm}$, 平均键角为 $90^\circ \pm 4^\circ$

$[\text{Pt}(\text{O}_2\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ 为螯合形式, 它可由 NO 与 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ 或 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ 作用而制得⁶⁵。此化合物不是双亚硝酰构型 (20 电子 Pt 物种), 而是具有 (18 电子)

如图 11.14 所示的结构。在这些配合物中, 顺式构型的存在引起人们思考, 在简单的连二次硝酸盐中, 顺式 $-\text{[ON-NO]}^{2-}$ 是否也能存在。结果看来像是用 NO 与 Na/NH_3 反应所制得的“碱金属亚硝酰” MNO^- 一样;

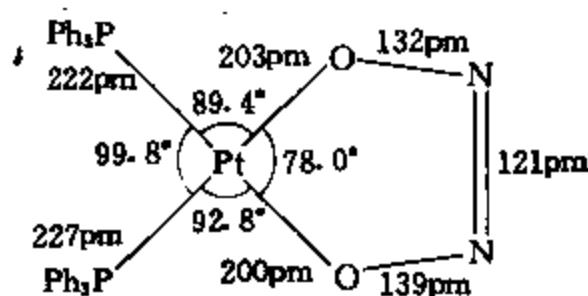


图 11.14 平面正方形铂的配合物 $[\text{Pt}(\text{O}_2\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ 的结构。结构中有顺式螯合 ONNO 基和短的 $\text{N}-\text{N}$ 距离

根据红外数据认为它们并不是 $\text{M}^+[\text{NO}]^-$, 也许确实含有顺式-连二次硝酸根离子。因而它们不是 HNO 的盐, 而常假定这是放出 N_2O 气体反应的中间产物, 而 N_2O 气体是众所周知的。通过原子 H 或 HI 与 NO 反应可制得 HNO , 它分解为 N_2O 和 H_2O 。正如

⁶⁵ S. Bhaduri, B. F. G. Johnson, A. Pickard, P. R. Raithby, G. M. Sheldrick, and C. I. Zuccaro, Nitrosyl coupling in transition-metal complexes: the molecular structure of $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{O}_2)]$, *JCS Chem. Comm.* 1977, 354—5.

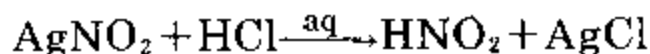
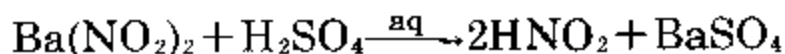
所预期的,其分子是弯曲的(H—N=O角 109°)。

亚硝酸和亚硝酸盐

未分离出纯的亚硝酸 HNO_2 ,但它是众所周知的水溶液中的重要试剂,并在气相平衡中作为一个组分被研究。酸化冷的亚硝酸盐溶液可迅速得到游离酸的水溶液,但甚至在室温下歧化反应也是显著的:

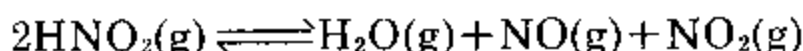


亚硝酸是颇弱的酸, 18°C 时 $\text{p}K_a$ 为 3.35, 在 25°C 时其强度在醋酸(4.75)和氯乙酸(2.85)二者之间, 与甲酸(3.75)和对氨基苯磺酸(3.23)很接近。不含盐的 HNO_2 水溶液可选用能形成难溶盐的试剂相化合而制得, 例如:



若溶液中有盐存在也无关紧要时, 更有用的制法是在低于 0°C 时用盐酸酸化 NaNO_2 即可。

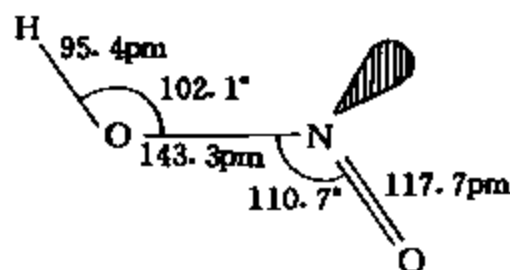
混合等摩尔 H_2O 、 NO 和 NO_2 , 在气相可建立形成 HNO_2 反应的平衡体系:



$$\Delta H^\circ(298\text{K}) = 38\text{kJ}/(2\text{mol HNO}_2)$$

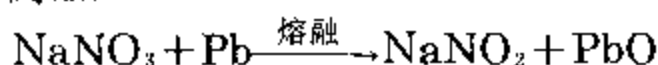
$$K_p(298\text{K}) = 8.0 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} (7.9\text{atm})$$

微波光谱表明, 气体化合物主要具有已标出尺寸的反式平面(C_s)构型, 两个N—O距离有显著的差别。尽管中间键形式上有单键特性, 旋转位垒为 $45.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。红外数据显示室温下反式比顺式更稳定, ΔG° 相差约 $2.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

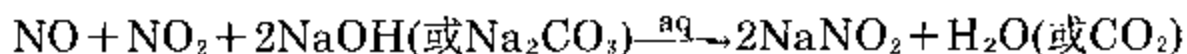


亚硝酸盐通常是在缓慢升高温度时, 用C、Fe或Pb将硝酸盐轻

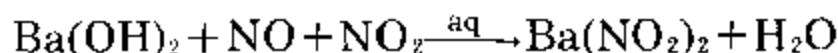
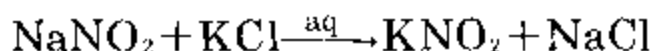
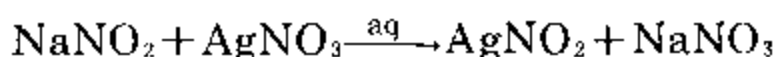
度还原而制得, 例如:



在工业上不纯的 NaNO_2 是用强碱或碳酸盐水溶液吸收“亚硝烟”, 然后把产物结晶而制得:

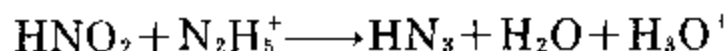


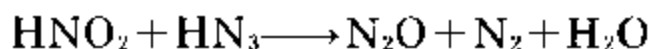
利用复分解反应可制得微溶的 AgNO_2 。单纯改变反应物可生产其他可溶的亚硝酸盐, 例如:



许多稳定的金属亚硝酸盐(Li 、 Na 、 K 、 Cs 、 Ag 、 Tl 、 NH_4 、 Ba)含有弯曲的 $[\text{O}-\text{N}-\text{O}]^-$ 阴离子(表11.1), 其 $\text{N}-\text{O}$ 距离在113—123pm之间, $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 键角为 $116^\circ-132^\circ$ 。碱性较弱的金属亚硝酸盐如 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Hg}(\text{II})$ 常常有鲜艳的颜色, 且可能基本上为共价结合。各种亚硝酸盐的溶解度($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$, 25°C)相差很大, 例如 AgNO_2 为0.41, NaNO_2 (吸湿)为85.5, KNO_2 (潮解)为314。亚硝酸盐的热稳定性也相差很大, 例如碱金属亚硝酸盐熔化而不分解(熔点: NaNO_2 284°C , KNO_2 441°C), 而 $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ 当加热到高于 220°C 时即分解, AgNO_2 高于 140°C 分解, $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ 高于 75°C 也分解。这种趋势是含氧酸盐的通性(§ 17.2.8)。 NH_4NO_2 能爆炸性分解。

对亚硝酸和亚硝酸盐的水溶液化学已进行了大量的研究, 表11.4已给出涉及这些物种的还原电位, 这可作为它们的氧化还原反应有用的总结。用高锰酸盐可定量地把亚硝酸盐氧化为硝酸盐, 此反应用于滴定分析。亚硝酸盐(以及 HNO_2)易被 SO_2 还原为 NO 和 N_2O , 被 $\text{Sn}(\text{II})$ 还原为 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 被 H_2S 还原为 NH_3 。亚硝酸与铍盐反应产生叠氮化物, 此化合物进一步和 HNO_2 反应:

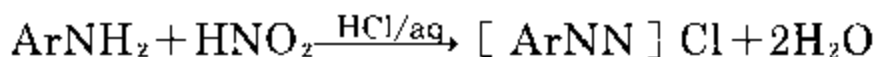




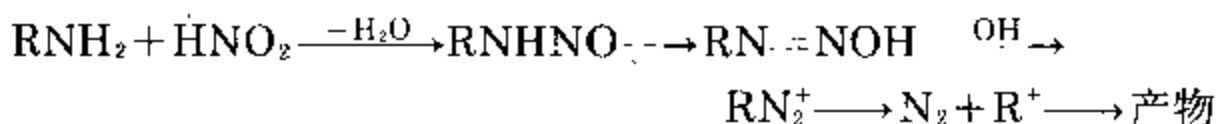
后一反应是极罕见的,在此反应中,同时有以四种不同氧化态存在的N元素。应用富集 ^{15}N 试剂证明 HNO_2 所有的N定量地变成 N_2O 中的 N^{66} 。



NaNO_2 有弱毒性(允许剂量极限每日约100mg/kg体重;即对人类4--8克/天)。它常用于处理肉类。 NaNO_2 大量地用于工业合成羟胺以及在酸性溶液中芳伯胺的重氮化作用:



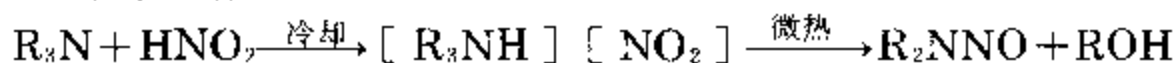
所形成的重氮试剂经历各种不同的化学反应,包括那些制造重氮染料和医药的重要反应。用脂肪伯胺时,反应的历程则不同,此时定量地放出 N_2 并得到醇:



一般认为有中间产物碳镡离子,但仍有若干费解的细节⁶⁷。脂肪仲胺形成亚硝酸胺而不放出 N_2 :



脂肪叔胺在冷却下反应形成亚硝酸盐,当受热时,所形成的亚硝酸盐分解为亚硝酸胺和醇:

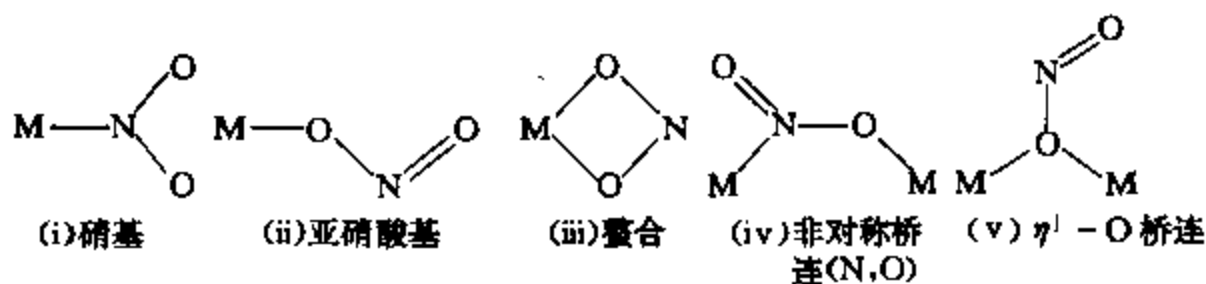


除了在有机合成方面的一般应用之外,应用 $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ 经过不同的反应还提供了把 ^{15}N 引进有机化合物的主要方法。

亚硝酸根离子 NO_2^- 是一个通用的配位体,至少能以五种不同的方式配位(i)~(v):

⁶⁶ K. Clusius and H. Knopf, Reactions with ^{15}N . Part 22. The decomposition of azide with nitrous acid and the formation of azide from nitrous oxide and sodium amide, *Chem. Ber.* **89**, 681—5(1956).

⁶⁷ C. J. Collins, Reactions of primary aliphatic amines with nitrous acid, *Acc. Chem. Res.* **4**, 315—22(1971).



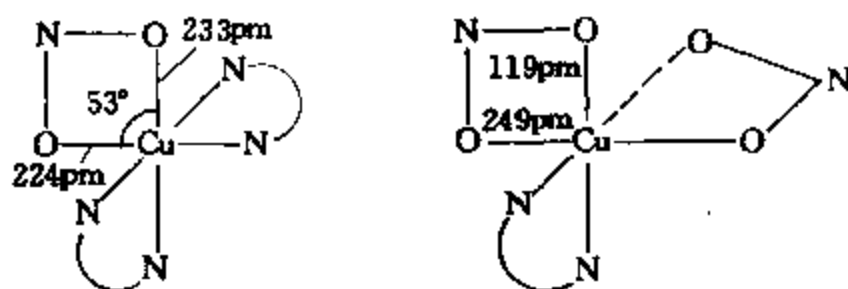
硝基-亚硝酸基异构现象(i,ii), 于1894—1899年由S. M. Jörgensen发现, 在著名的A. Werner实验中进行过大量研究 (§ 19.3), 异构体通常有极不相同的颜色, 例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ 为黄色, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ 为红色, 以亚硝酸基形式存在的异构体稳定性较弱, 并倾向于异构化为硝基形式。增加压力也可引起异构化, 因为硝基形式有较高的密度。例如在126°C应用20kbar的压力可引起异构化, 把紫色的亚硝酸基配合物 $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{ONO})_2]$ 转变为红色的硝基配合物 $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]$ 。所以在大气压力下当从室温加热配合物时, 可由硝基形式逆向转变为亚硝酸基形式⁶⁸。对Co(III)配合物用加热的方法可诱发亚硝酸基到硝基的异构化作用, 以及用光化学法诱发硝基到亚硝酸基异构化作用。X-射线研究证明, 在分子内部通过 NO_2 基在它本身平面内的旋转, 来实现上述两种异构化作用, 或许经过7配位的Co作中间体^{68a}。与之类似, $[\text{M}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)的碱催化由亚硝酸基到硝基的异构化作用是在分子内部发生, 配位的 ONO^- 与 H_2^{18}O , $^{18}\text{OH}^-$ 或“游离的” N^{18}O_2 之间

⁶⁸ J. R. Ferraro and L. Fabbrizzi, Effect of pressure on the nitro-nitrito linkage isomerism in solid $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]$, *Inorg. Chim. Acta* **26**, L15—L17(1978).

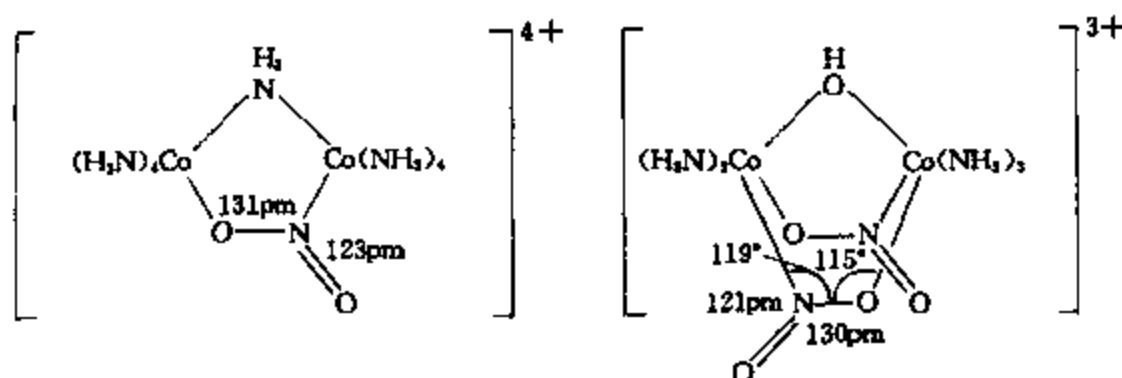
^{68a} I. Grenthe and E. Nordin, Nitrito-nitro linkage isomerization in the solid state. Part 1. X-ray crystallographic studies of *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})(\text{ONO})]\text{X}$ and $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})(\text{NO}_2)]\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{I}$), *Inorg. Chem.* **18**, 1109—16(1979). Part 2. A comparative study of the structures of nitrito- and nitro-pentaamminecobalt(III) dichloride, *Inorg. Chem.* **18**, 1869—74(1979).

无 ^{18}O 交换^{68b}。然而将特殊标记的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(^{17}\text{ONO})]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ON}^{17}\text{O})]^{2+}$ 用精细的 ^{17}O NMR研究证实,在亚硝酸基配位体中,自发地发生分子内部的O到O交换,其速率和自发的O到N异构化作用速率不相上下^{68c}。

在硝基配合物中N—O距离典型值为124pm,而在亚硝酸基配合物中终端N—O(121pm)距离比内部N—O(M)的距离($\sim 129\text{pm}$)短一些。在双齿螯合形式(iii)中,两个M—O距离也许是十分相近如像在 $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{O}_2\text{N})]\text{NO}_3$ 中,或极不相同如像在 $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{O}_2\text{N})_2]\text{NO}_3$ 中:



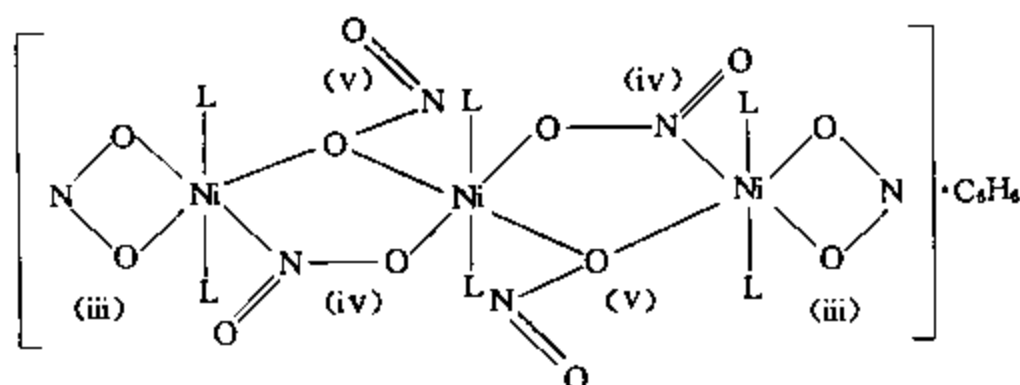
不对称桥连方式(iv)的例子是:



^{68b} W. G. Jackson, G. A. Lawrence, P. A. Lay, and A. N. Sargeson. Base-catalysed nitrito to nitro linkage isomerization of cobalt(III), rhodium(III), and iridium(III)pentaammine complexes. *Inorg. Chem.* **19**, 904—10(1980).

^{68c} W. G. Jackson, G. A. Lawrence, P. A. Lay, and A. M. Sargeson, Oxygen-17 nmr study of linkage isomerization in nitritopentaamminecobalt(III): Evidence for intramolecular oxygen exchange, *JCS Chem. Comm.* 1982, 70—2.

氧桥连方式(v)不普遍,但在下面的中心对称三聚Ni的配合物以及有关的化合物中,(v)、(iii)和(iv)同时存在⁶⁹。



在某些配合物如 $\text{Rb}_3\text{Ni}(\text{NO}_2)_5$ 中可能存在第六种(对称桥连)方式 $\text{M}-\text{O}-\text{N}-\text{O}-\text{M}$, 但还未完全证实。也可能存在非对称的桥连方式, 这种方式具有金属原子的反式构型, 即 $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{M}$ [与 (iv)比较]。

硝酸和硝酸盐

硝酸是现代化学工业中三大重要酸之一, 自从13世纪炼丹术时代以来, 便知它是许多金属的腐蚀性溶剂^{70,71}。现在制造硝酸全是通过氨的催化氧化以加速NO的生成, 而不产生热力学上更有利的产物 N_2 或 N_2O (§ 11.3.2)。然而NO进一步被氧化为 NO_2 , 用 H_2O 吸收气体形成 HNO_3 的浓的水溶液。大量生产则需要所有反应条

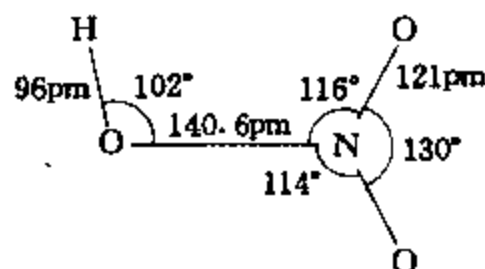
⁶⁹ D.M.L.Goodgame, M.A.Hitchman, D.F.Marsham, P.Phavan-antha, and D.Rogers, The crystal structure of $[\text{Ni}(\beta\text{-picoline})_2(\text{NO}_2)_2]_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$: a linear trimer with a novel nitrite bridge, *Chem. Comm.* 1969, 1383-4; see also *J.Chem. Soc. A*, 1971, 159-264.

⁷⁰ J.W.Mellor, Nitric acid—history and occurrence, in *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 8, pp. 558-8, Longmans, Green, London, 1928.

⁷¹ T. K. Derry and T. I. Williams, *A Short History of Technology from the Earliest Times to AD 1900*, Oxford University Press, Oxford, 1960, 782pp.

件的最佳化,并且现代的生产是以复杂的热力学相互作用、现代催化技术、先进的反应器设计,以及化工过程各方面的控制(见“硝酸的生产和用途”专栏)为基础。现在仅美国年产量就超过700万吨,其中大部分用于生产硝酸盐,并将其用于肥料、炸药以及其他方面。

通过用全玻璃无润滑脂的设备,在黑暗的条件下,有 P_4O_{10} 或无水 H_2SO_4 存在时,低压蒸馏硝酸的浓水溶液,可获得无水 HNO_3 。气相 HNO_3 分子是平面形,其大小(由微波光谱得出)已



在右图中标明。 HNO_3 的显著特征是:在N—O距离上有不同, NO_2 基不能自由旋转,基平面与含H原子的面倾斜 2° 。固态结构也基本相同,但所列举的数据不可靠。表11.13列出了 HNO_3 的物理性质。尽管在热力学上十分稳定(就元素而言),但仅能获得纯 HNO_3 固体,在气相和液相 HNO_3 自发分解为 NO_2 ,在日光下分解更迅速(这可以说明当酸放置时出现褐色的原因):

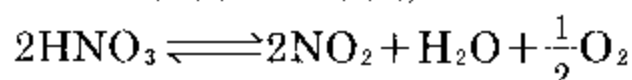


表 11.13 25℃时无水液态 HNO_3 的某些物理性质

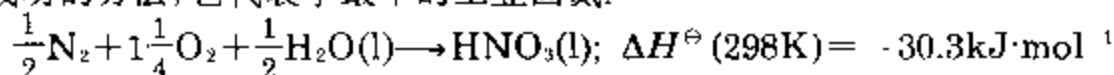
熔点/℃	-41.6	蒸气压/mmHg	57
沸点/℃	82.6	密度/g cm ⁻³	1.504
ΔH°_f /kJ·mol ⁻¹	-174.1	粘度/cP	7.46
ΔG°_f /kJ·mol ⁻¹	-80.8	电导率/ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (20℃)	3.72×10
S° /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	155.6	相对介电常数(14℃)	50+10

硝酸的生产和用途^{72,73}

1900年以前,大规模生产硝酸完全是以浓硫酸与 $NaNO_3$ 和 KNO_3 反应

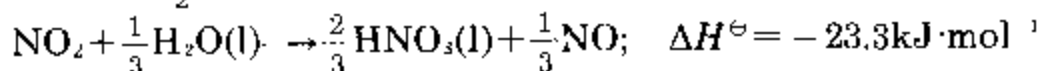
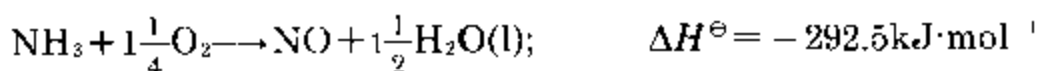
⁷² S.Strelzoff and D.J.Newman, Nitric acid, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd edn., Vol.13, pp 796—814, 1967.(See also 3rd edn., Vol.15, pp.853—871,1981).

为基础。1903年挪威的E. Birkeland和S. Eyde设计出直接从 N_2 和 O_2 制取硝酸的成功的方法,它代表了最早的工业固氮:

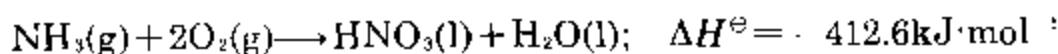


总反应是放热的,但需要用电弧炉生产,即使用比较便宜的水力发电,也使制法十分昂贵。活化能势垒很大,虽然在经济上是令人遗憾的,但事实上它对生命是最重要的,因为假使没有这个势垒,则空气中所有的氧将迅速消耗掉,而海洋将变成硝酸及其盐的稀溶液。[在 $25^\circ C$ 时 HNO_3 (液)稀释为 HNO_3 (水溶液)放出 $33.3kJ \cdot mol^{-1}$ 的热量]。

现代制取硝酸的工艺过程是靠在热的Pt上使 NH_3 发生催化氧化,形成NO而优先于其他在热力学上更有利的产物。1901年W. Ostwald(1909年获诺贝尔奖)首先系统地研究了上述反应,到1908年,在德国靠近波恩的一个化工厂日产硝酸3吨。不过生产上重要的发展是依靠Haber-Bosch法 (§ 11.3.2)合成氨的经济可用性,所发生的反应及 $25^\circ C$ 时每摩尔N原子的焓变为:

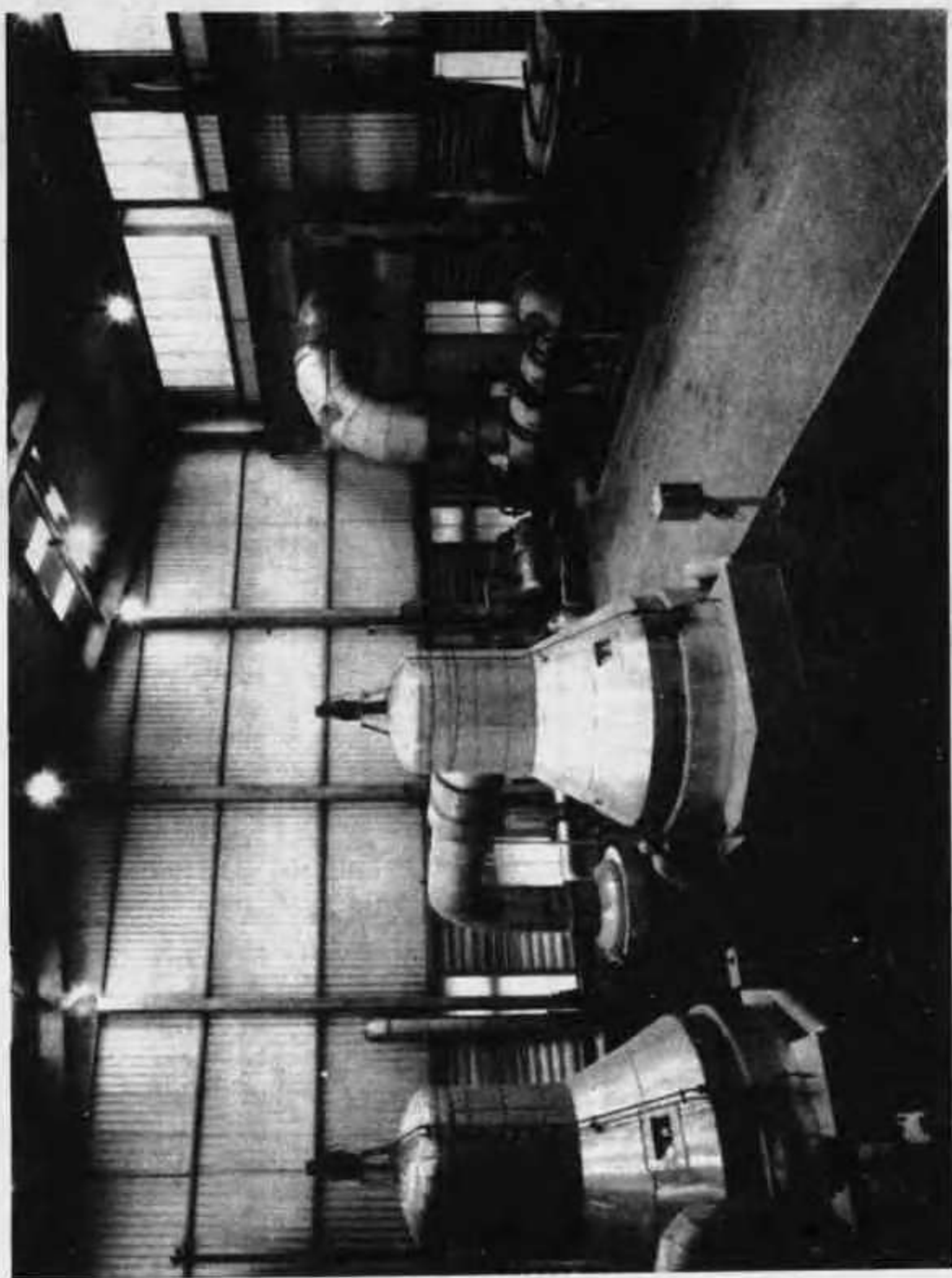


第二、第三个反应式同乘以 $3/2$,然后把三个反应式相加则得:

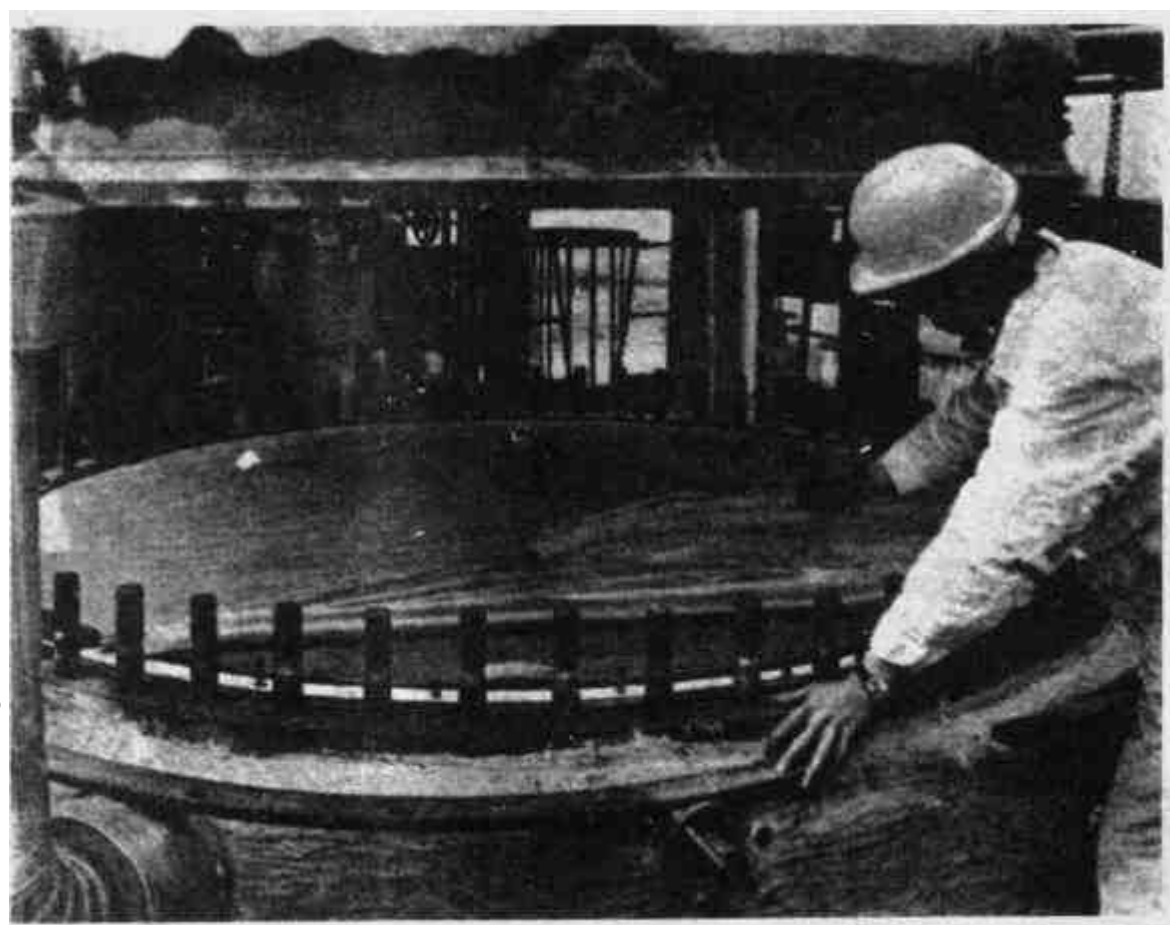


在典型的工业设备中,把空气和10%(体积) NH_3 的混合物在约 $850^\circ C$ 、5个大气压下十分迅速地通过一系列的网(Pt, 10%Rh);为了将不希望的副反应减到最低程度,气体混合物与催化剂接触时间限制在 $\sim 1ms$,转化效率大约为96%(是已知的效率最高的工业催化反应之一);然后使流出的气体通过吸收塔,在大约 $40^\circ C$ 时产生浓度为60%的硝酸水溶液。图片11.2(a)为一个工厂的两个燃烧锅炉装置。此工厂每天生产60%的硝酸520吨。图片11.2(b)为另一个工厂中的Pt/Rh催化剂网层。将Pt与Rh形成合金,可减少在操作条件下催化剂中铂金属的损失,铂的损失随着压力的升高趋于增加。在大气压力下生产每吨 HNO_3 大约损失50–100mg,在10个大气压下损失为每吨250mg,虽然这不是成本的主要部分,但由于这个原因,英国每年将损失大约0.5吨的Pt,而美国每年损失的Pt是此量的两倍多。

在最现代化的氨燃烧工厂,通过蒸馏将生产的60%硝酸水溶液浓缩,但由于在最高沸点有恒沸物($122^\circ C$)形成,使 HNO_3 浓度只能达到68.5%(质量)。用浓 H_2SO_4 逆流脱水或由浓 $Mg(NO_3)_2$ 溶液中蒸馏可使其进一步浓缩到98%。另一个方法是由氨氧化后用理论量的空气和水,在 $70^\circ C$ 和50个大气压下,对

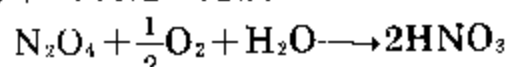


图片 11.2(a) 英国ICI伯灵翰(Billingham)第10号硝酸工厂中的两个燃烧炉/锅炉



图片 11.2(b) 英国润翰(Rainham), 托马斯氮(Thames Nitrogen)的氨氧化工厂中的Pt/Rh催化剂网。六个网已被卷回, 而露出紧靠着它们下面的一叠网

N_2O_4 进行4小时以上的末级氧化, 可直接得到99%的纯 HNO_3 :



硝酸最大的用途是制取硝酸铵 NH_4NO_3 肥料, 约占用硝酸总产量的80%。许多工厂具有生产2 000吨/H或更多的能力, 必须重视生产容易运输的 NH_4NO_3 (例如使其变成直径大约为3mm的颗粒); 通常加入大约1%的“调节剂”来改善贮存和运输性质。 NH_4NO_3 对热不稳定, 分解时能发生爆炸。由于这个原因, 中和阶段的温度限制在140℃, 并且严格控制pH值。许多无机物如氯化物、铬酸盐、次磷酸盐、硫代硫酸盐以及粉末状的金属(如Cu、Zn、Hg)可加速 NH_4NO_3 的分解。在中和时也必须严格除去有机物(油、纸、纤维、木屑等等)。因为这些物质的氧化释放额外的热量。实际上, 自50年代中期以来, 将燃料油和 NH_4NO_3 粉末混合在采矿和采石场施工中大量用作直接炸药。现在用于此目的的 NH_4NO_3 占产量的15%。

大约5% - 10%的HNO₃用于制取环己酮, 这是制己二酸和ε-己内酰胺的原料, 它们分别是尼龙-6,6和尼龙-6的单体。另外5%—10%的HNO₃用于其他的有机硝化反应形成硝化甘油、硝化纤维素、三硝基甲苯以及大量其他的有机中间体。次要的用途(仍然消耗大量的酸)包括不锈钢的酸浸洗、金属的酸洗以及用作火箭燃料中的氧化剂。在欧洲处理磷酸盐矿石过程中有时用硝酸, 形成硝基磷酸盐肥料, 其理想的化学方程式为:



另一个重要的用途是制取硝酸盐(非NH₄NO₃)而用于炸药、火箭燃料以及烟火制造, 典型的例子有:

炸药: 黑色火药、KNO₃/S/C粉(经常用Si粉增加其效力)

白色烟剂: ZnO/CaSi₂/KNO₃/C₂Cl₆

燃烧剂: Al/NaNO₃/甲基丙烯酸甲酯/苯

局部热源: Al/Fe₂O₃/Ba(NO₃)₂; Mg/Sr(NO₃)₂/SrC₂O₄/聚硫橡胶

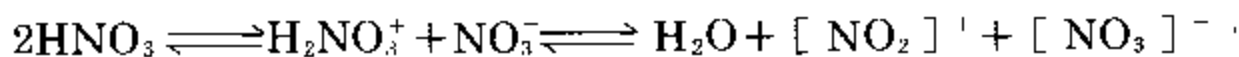
照相闪光灯: Mg/NaNO₃

照明弹(照明可长达10分钟): Mg/NaNO₃/CaC₂O₄/聚氯乙烯/清漆;

Ti/NaNO₃/熟炼过的亚麻油。

有色照明弹: Mg/Sr(NO₃)₂/氯化橡胶(红); Mg/Ba(NO₃)₂/氯化橡胶(绿)。

此外, 液体HNO₃发生自身离子化离解, 其离解程度比任何其他名义上共价的纯液体(参看BF₃·2H₂O § 6.7.1)都大; 最初发生自动质子迁移, 继而迅速失去水, 而H₂O又能和更多的HNO₃分子反应:



这些平衡状态引起各物种之间N原子的迅速交换, 并且在HNO₃、[NO₂]⁺和[NO₃]⁻的加权平衡位置仅能看见一个单一的¹⁵NNMR信号。这些平衡也是造成“纯”(化学计量)液体高电导率的原因(表11.13), 并且在硝酸以及它的非水溶液的化学反应中也是一个重要的因素。

HNO₃-H₂O相图表明有两种水合物。HNO₃·H₂O熔

点 -37.68°C 和 $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 熔点 -18.47°C 。从硝酸的 $6\text{--}16\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液中, 可把半水合物 $2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 萃取到苯或甲苯中, 并已知有二聚体水合物 $2\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 可是还不能把它们结晶出来。正如所料, 两种水合物的晶状结构受氢键控制, 例如一水合物是 $[\text{H}_3\text{O}]^+ [\text{NO}_3]^-$, 图11.15表示的结构中的皱纹层, 包括锥形 $[\text{H}_3\text{O}]^+$, 用氢键与 $[\text{NO}_3]^-$ 平面结合, 致使每个离子有三个氢键。三水合物形成更复杂的三维氢键键合的骨架结构(也可参看下面酸式硝酸盐的结构)。

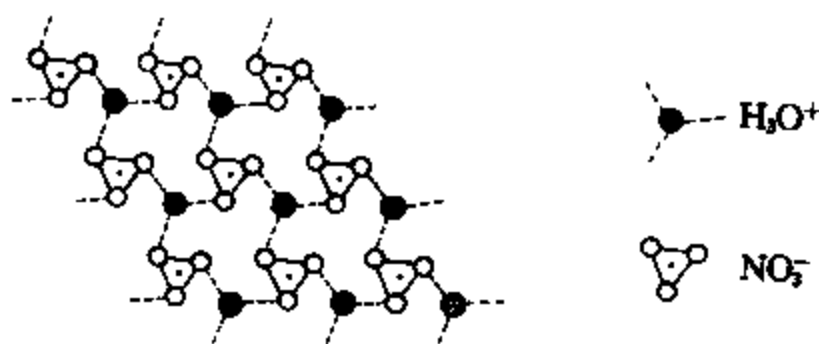
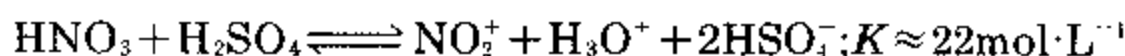


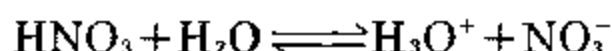
图 11.15 硝酸一水合物的皱纹层状结构, 此图表示出
锥体 H_3O^+ 与 NO_3^- 平面用氢键结合

硝酸的溶液化学是十分多变的, 其氧化还原数据列于表11.4和图11.7中。在稀溶液中($<2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 硝酸大量地离解为离子, 并在它和金属、氧化物、碳酸盐等等的反应中表现为强酸。较浓的水溶液是强氧化剂, 除了 Au 、 Pt 、 Rh 和 Ir 以外, 能侵蚀大多数金属。可是有些金属在较低浓度下反应变成钝态, 可能因为形成氧化物薄膜(例如 Al 、 Cr 、 Fe 、 Cu)。王水(浓盐酸和浓硝酸按体积大约为 $3:1$ 的混合物)更具有腐蚀性, 由于形成游离的 Cl_2 和 ClNO 以及有较强配合能力的 Cl^- , 长期以来已知它能溶解金和铂两种金属而得名。在浓硫酸中硝酸化学是由亚硝鎓离子的存在所控制:



这样的溶液在重有机化工中广泛地用于芳族硝化。

曾研究过用无水硝酸作为非水离子化溶剂, 如果不产生 NO_2^+ 或 NO_3^- 离子⁷³, 盐类在其中就会相当难溶。向硝酸中加水, 最初因抑制前面已提到的自动质子迁移反应会使其电导率减小。例如, 在 -10°C 、 1kg HNO_3 中加水 1.75 摩尔(82.8% N_2O_5)时, 电导率由 $3.67 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 减小到最小值 $1.08 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。再加水电导率又升高, 这是由于根据酸、碱平衡:



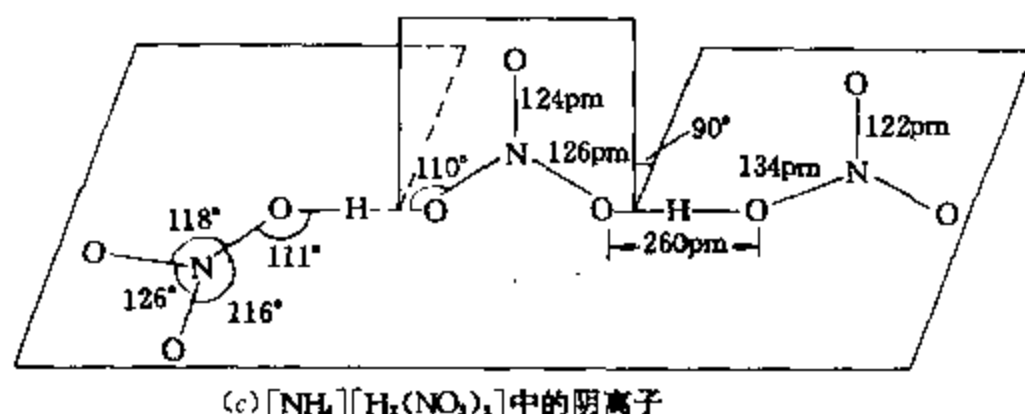
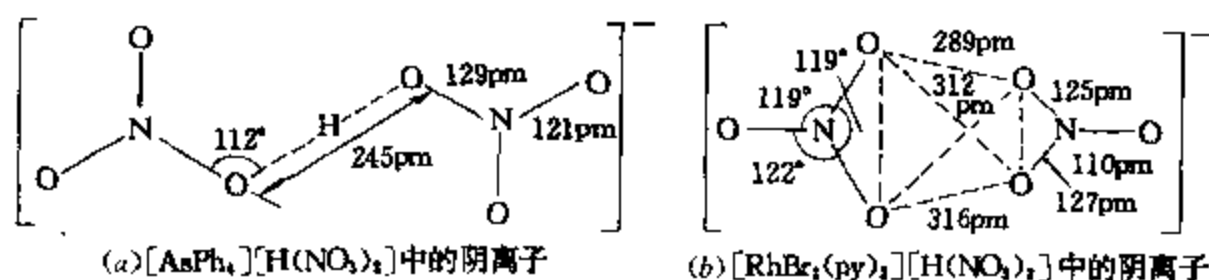
增加了水合氢离子。在无水 HNO_3 中, Raman光谱和电导率的测定表明, N_2O_4 几乎完全电离形成 NO^+ 和 NO_3^- 。这样的溶液无证据表明有 N_2O_4 、 NO_2^+ 或 NO_2 物种⁶⁹。 N_2O_5 也极易溶于无水硝酸, 并完全电离为 $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$ 。

硝酸盐可通过酸的适当中和作用而制得, 可是有时它是从水溶液中结晶出来的水合物。无水硝酸盐和硝基配合物最好的制法常常是用含有 N_2O_4 的给予体溶剂 (§ 11.3.6)。液体 N_2O_5 和金属氧化物及氯化物的反应也可制取无水硝酸盐, 例如:



许多硝酸盐是主要的商业物资, 都放在适当的金属标题下(如 NaNO_3 、 KNO_3 、 NH_4NO_3 等)论述。此外, 已知各种化学式为 $\text{M}[\text{H}(\text{NO}_3)_2]$ 和 $\text{M}[\text{H}_2(\text{NO}_3)_3]$ 的二硝酸一氢盐和三硝酸二氢盐, M 为大的阳离子如 K Rb Cs NH_4 或 AsPh_4 。在 $[\text{AsPh}_4][\text{H}(\text{NO}_3)_2]$ 中, 两个同一平面的 NO_3^- 由一个短的氢键键合, 如下图(a)所示, 而 $[\text{trans-RhBr}_2(\text{py})_4][\text{H}(\text{NO}_3)_2]$ 以4个氧原子组成的稍变形的四面体为特征, 在四面体中 H 原子的位置不清楚(结构b)。 $[\text{NH}_4][\text{H}_2(\text{NO}_3)_3]$ 中有一个更大的氢键体系, 在该体系中由一个 NO_3^- 离子以直角对称的方式把两个在同一平面的 HNO_3 分子桥连在一起, 如图(c)所示。

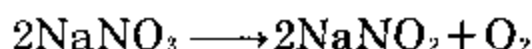
⁷³ W.H.Lee, Nitric acid, Chap. 4 in J.J.Lagowski(ed.), *The Chemistry of Non-aqueous Solvents*, Vol.2, pp. 151—89, Academic Press, New York, 1967.



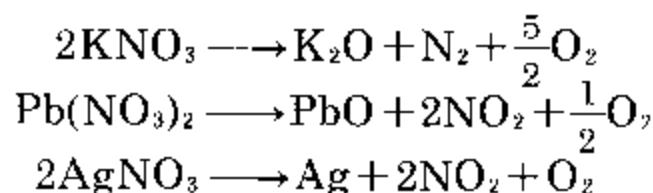
如同其他的含氧酸盐那样,硝酸盐的热稳定性随金属的碱性而显著变化,且热分解产物也各不相同⁷⁴。例如IA族和IIA族金属的硝酸盐由于它们的热稳定性和低熔点(特别是混合物)可用作熔融的盐浴。代表性的熔点数值和分解温度(分解出的 O_2 的压力达到1atm时的温度 T_d)如下:

M	Li	Na	K	Rb	Cs	Ag	Tl
MNO_3 的熔点/ $^{\circ}\text{C}$	255	307	333	310	414	212	206
$T_d/^{\circ}\text{C}$	474	525	533	548	584	—	—

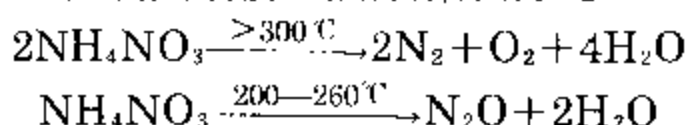
如果硝酸盐在所用温度下是不稳定的,则热分解产物或是亚硝酸盐或是氧化物(如果氧化物也不稳定则热分解产物为金属):



⁷⁴ B.O.Field and C.J.Hardy, Inorganic nitrates and nitrate compounds. *Q.Rev.*18, 361—88(1964).



正如前面几节中所指出的, NH_4NO_3 在高温下或使用引爆剂时能猛烈爆炸, 但也可控制其缓慢地热分解形成 N_2O :



有机物或其他能还原的物质存在, 也显著影响硝酸盐的热稳定性, KNO_3 用于火药已有若干世纪的历史 (§ 15.1.1)。

硝酸根基像亚硝酸根基是通用的配位体, 已知有许多配位方式的硝酸基配合物⁷⁵。“非配位的” NO_3^- 离子(与 BF_3 、 BO_3^{3-} 、 CO_3^{2-} 等为等电子体)为平面形, 其 $\text{N}-\text{O}$ 距离接近 122 pm; 在 AgNO_3 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 中 $\text{N}-\text{O}$ 距离分别增加到 126 pm 和 127 pm。最常见的配位方式是对称双齿配位(图 11.16(a)), 可是也有非对称双齿配位(b), 在极限情况下, 也有单齿配位(c)。成桥方式有顺式—顺式构型(d)(以及反式—反式类似物), 此外还有一个 O 原子桥连 2 个甚至 3 个金属原子的几何构型(e), (f)。有时同一化合物有一个以上的配位方式。

在有 1—6 个硝酸根离子配位于中心金属的配合物中, 已观察到对称双齿配位(a), 例如 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ 、 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ 、 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{OPMe}_3)_2]$ 、 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$, 其中 6 个配位氧原子几乎是有规则的八面体形(图 11.17(a))。 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{bipy})_2]$ 、 $[\text{Ti}(\text{NO}_3)_4]$ 、 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$ 和 $[\text{Sn}(\text{NO}_3)_4]$ 中存在围绕金属的十二面体配位; $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ 中 5 个双齿硝酸根基为三角双锥形, 使铈的配位数为 10(图 11.17(b))。

⁷⁵ C. C. Addison, N. Logan, S. C. Wallwork, and C. D. Garner, Structural aspects of coordinated nitrate groups, *Q. Rev.* 25, 289—322 (1971).

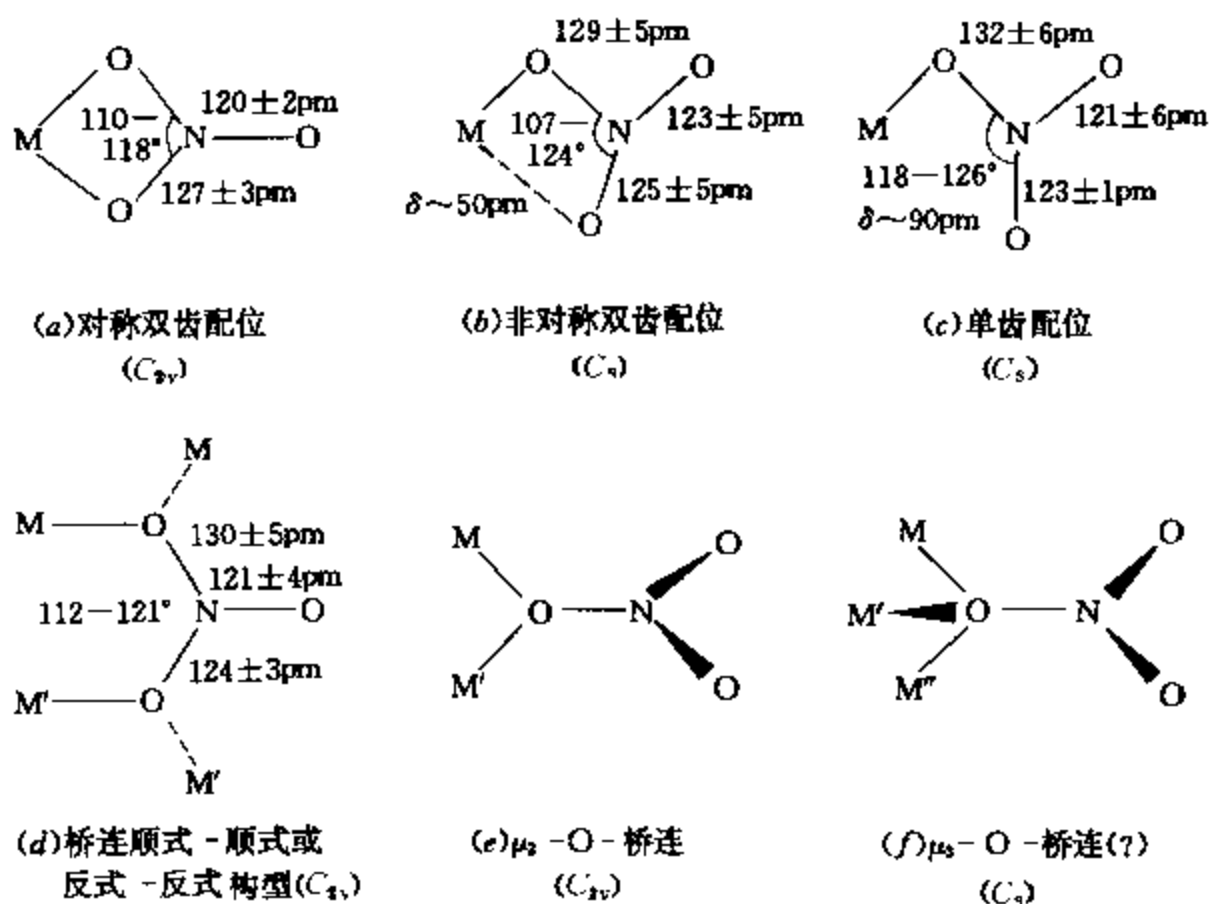


图 11.16 硝酸根基的配位几何构型。图中表示出原子间距离和角度, 更多的结构细节在参考文献75中可查到

$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 和 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 以及许多镧系元素和铀酰 $[\text{UO}_2]^{2+}$ 配合物, 其形状接近正二十面体形配位(图6.1), 由12个O原子围绕金属。因此中心金属大小似乎不一定是主要因素。

注意到在高自旋 d^7 配合物 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 中(图11.17(c))为非对称双齿配位(图11.16(b)), 在 $[\text{SnMe}_2(\text{NO}_3)_2]$ 以及某些 Cu^{II} 的化学式为 $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ 的配合物中, 也是非对称双齿配位, L为 MeCN 、 H_2O 、 py 或 $2\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N}$ (α -吡考啉)。 $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 为单齿配位的例子(见图11.18), 属于单齿配位的例子还有 $\text{cis-}[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{OSMe}_2)_2]$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{NO}_3)]$ 、 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 、 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 以及某些 Cu^{II} 配合物如 $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$, L为吡啶N-氧化物或1,4-二氮杂环庚烷。在这些高度配位的后

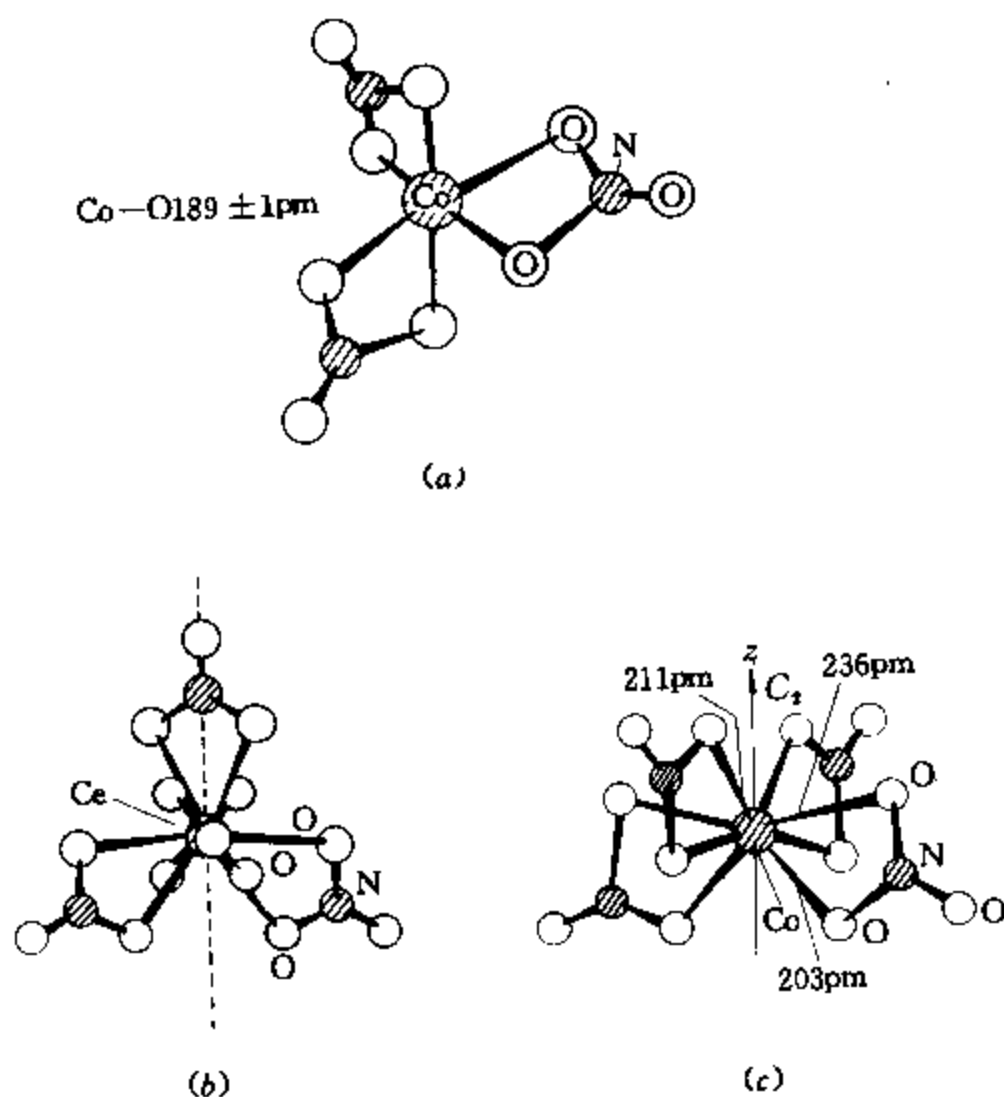


图 11.17 (a) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, (b) $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, (c) $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^-$ 的结构

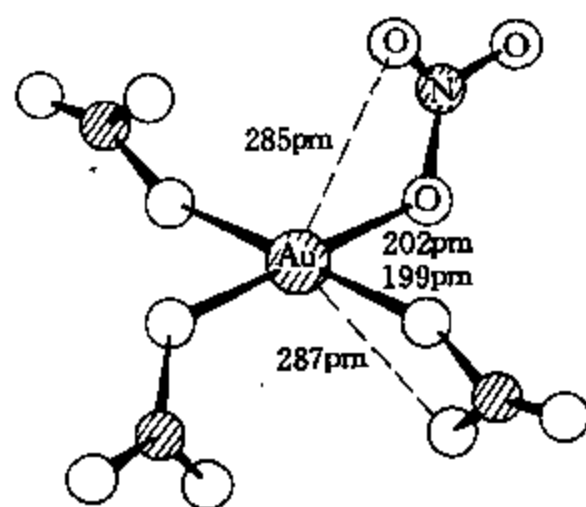


图 11.18 $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ 的结构

过渡金属配合物中,看来是由于位阻效应和配位位置的有限利用率,把每个硝酸根基限制在一个配位位置上。当有较多的配位位置可利用时,如像在 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 和 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 中,或当其配位体体积较小时,如像在 $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ 中,L为 H_2O 、 MeCN 或 MeNO_2 ,硝酸根基则变为双齿桥连(图11.16方式(d))。双齿桥连的例子还有 $\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$,在此配合物中形成更大的桥连硝酸根基的网络,如图11.19所示。有单个氧原子桥连方式(e)出现在 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{py})_2]$ py, 中(图11.20),在 $[\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6]$ 中

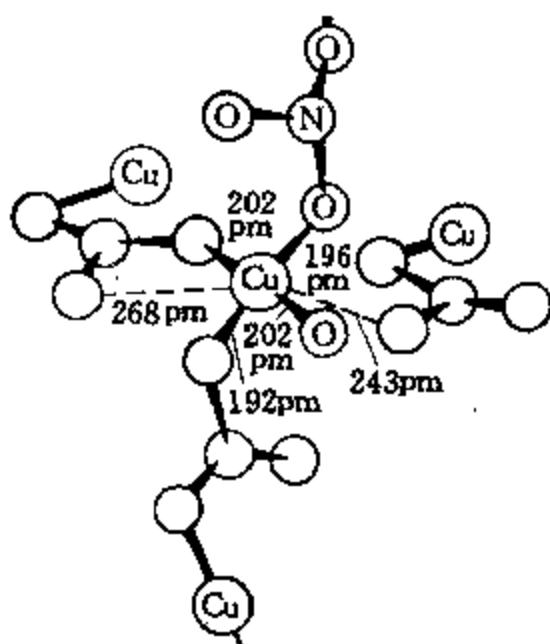


图 11.19 $\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的结构

可能有三重桥(f),不过这种结构有些不可靠,有待更精确些。最后已证明⁶¹独特的化学式为 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4]$ 的黄色溶剂化物实际上是 $[\text{N}_4\text{O}_6]^{2+}[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 。每个阴离子有4个对称的双齿配体 NO_3 基,其中配位O原子位于三角十二面体的角上,像通常在四硝酸根基物种中所遇到的一样($\text{N}-\text{O}$, 120 pm, $\text{N}-\text{O}(\text{Fe})$ 127 pm; $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 角 113.4° , $\text{O}-\text{Fe}-\text{O}$ 角 60.0°)。 $[\text{N}_4\text{O}_6]^{2+}$ 阳离子是由3个NO基以241到278 pm(图11.21)的距离围绕着中心平面形的硝酸根基($\text{N}-\text{O}$ 123 pm)构成;在NO基中原子间距离是很短的

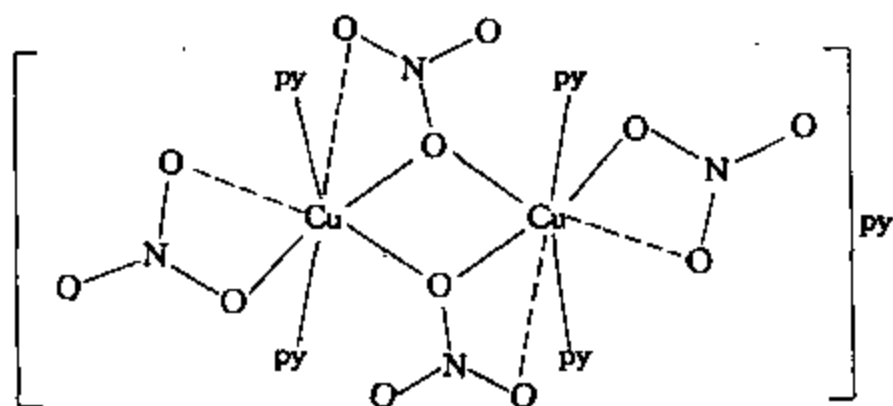


图 11.20 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4(\text{py})_2] \text{py}$ 的中心对称二聚物示意图, 两个桥连硝酸根基分别通过单个O原子与2个Cu原子配位; 二聚物在每个Cu上还有一个不对称双齿硝酸根基

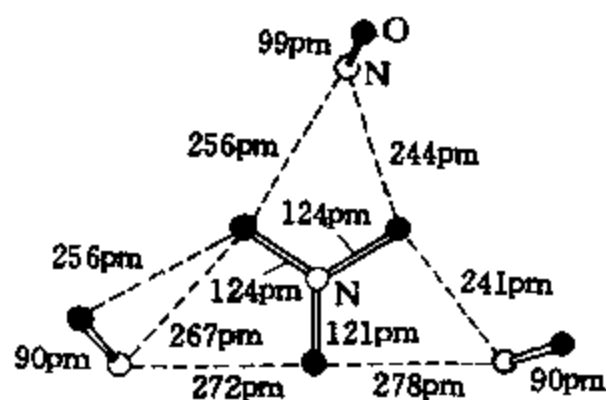


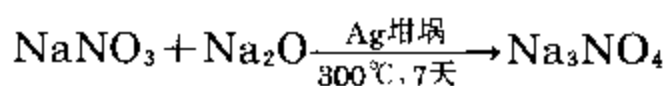
图 11.21 $[\text{N}_4\text{O}_6]^+$ 阳离子结构

(90—99pm), 这意味着是 NO^+ , 而它们到中心 NO_3 基的距离稍小于N和O的van der Waals半径的总和。

正(原)硝酸盐 MNO_4

没有和正磷酸 H_3PO_4 (§ 12.3.6)相似的游离酸 H_3NO_4 , 但最近通过在高温下的直接反应而制得了碱金属正硝酸盐 Na_3NO_4 和 K_3NO_4 , 例如⁷⁶:

⁷⁶ M. Jansen, Crystal structure of Na_3NO_4 , *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 18, 698(1979). For prep. see M. Jansen, *ibid.* 16, 534(1977).



此化合物为白色晶体,对大气潮气和 CO_2 十分敏感:



X-射线结构分析证明: NO_4^{3-} 离子为规则 T_d 对称构型, N—O 距离 (139pm) 出人意料的小。这表明显著的极性相互作用叠加在 N—O 单键上, 因为 N 的 d_π 轨道能量太高, 以致不能对多重共价键有真正的贡献。这进一步表明在解释它与等电子的含氧酸根离子 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 中原子间距短的事实时, 也不必要援引 $d_\pi - p_\pi$ 相互作用来说明。