

下 册 目 录

第三部分 过渡元素的化学

第十九章	过渡元素导论.....	1
第二十章	过渡金属络合物的电子结构.....	35
第二十一章	经典络合物组份和结构.....	113
第二十二章	π -接受体(π -酸)配位基络合物.....	196
第二十三章	过渡金属的有机金属化合物.....	256
第二十四章	均相催化反应中的有机金属化合物.....	309
第二十五章	第一过渡系元素.....	353
第二十六章	第二和第三过渡系元素.....	517
第二十七章	镧系元素; 铈和钇.....	700
第二十八章	锕系元素.....	729

附录: 能级图

一般文献

第十九章 过渡元素导论

本章的目的是把过渡元素作为一类, 对其有关的几个论题提供简短的一般讨论, 而不是讨论这一类元素中任何一个或一组元素。当然, 这些论题中有一些, 如磁性或旋光性, 实际上还有更大的普遍性, 但是因为把它们放在过渡元素中特别恰当, 所以也在这里讨论。

电子结构

19-1. 过渡元素的定义和一般特性

过渡元素可以严格地定义为: 具有部份充填的 d 或 f 壳层的元素。我们这里采用稍稍更广一点的定义。把那些在其任何一个常见的氧化态具有部份充填的 d 或 f 壳层的元素也包括在内。这就意味着我们把货币金属 Cu, Ag 和 Au 作为过渡金属了, 因为 Cu^{II} 具有 $3d^9$ 组态, Ag^{II} 具有 $4d^9$ 组态, Au^{III} 具有 $5d^8$ 组态。从纯化学的观点看, 把这些元素作为过渡元素也是合适的, 因为它们的化学行为大体上与其它过渡元素是十分相似的。

按照上述的广义的定义, 我们发现, 一直计算到原子序数为 104 的最重的元素, 现在共有 56 个过渡元素。显然, 所有已知元素中大多数是过渡元素所有这些过渡元素都具有某些共同的性质:

1. 都是金属。
2. 它们差不多都是硬度大, 强度大, 高熔点和高沸点的金属, 具有良好的导热性和导电性。简单说, 它们都是我们常见的“典型

的”金属。

3. 它们彼此之间并且和其它金属元素形成合金。

4. 它们当中的许多元素,具有足以使其在无机酸中溶解的高的电正性,但是也有少数是惰性的,即它们具有很低的电极电势,以致不被单一的酸所溶解。

5. 除很少数例外,它们都表现出变价,而且它们的离子及其化合物至少在某一个氧化态是有颜色的。

6. 因为有部份充填的壳层,它们总是要形成一些顺磁性化合物。

这些为数众多的过渡元素又分成三个大组: (a), 主过渡元素或 d 区元素, (b), 镧系元素和 (c), 锕系元素。

主过渡组或 d 区元素只包括那些具有部份充填的 d 壳层的元素。所以外层电子组态为 $4s^2 3d^1$ 的元素钪是其中最轻的一个。随后连着八个元素: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 和 Cu 在自由原子的基态(除 Cu 外)或者在某一个或更多的化学上重要的离子(除 Sc 外)中都具有部份充填的 $3d$ 壳层。这一组元素叫做第一过渡系。锌的组态是 $3d^{10} 4s^2$, 它不形成有 $3d$ 电子电离掉的化合物, 以后的九个元素也不发生这样的电离。直到具有基态外电子组态为 $5s^2 4d^1$ 的钇我们才遇到下一个过渡元素。随后的八个元素: Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd 和 Ag 在其自由元素(除 Ag 外)中或在某一个或更多的化学上重要的离子中(除 Y 外)都具有部份充填的 $4d$ 壳层。这一组九个元素构成第二过渡系。

此后的一系列元素在化学上重要的条件下都决无 d 壳层的空位, 直到具有基态外电子组态为 $6s^2 5d^1$ 的元素镧为止。现在如果再重复前面我们已经两次看到过的模型的话, 那么随后的八个元素就将增加 $5d$ 电子, 但不会全部充满 $5d$ 壳层。然而, 这种情况并未发生, 现在 $4f$ 壳层比 $5d$ 壳层变得稍稍更稳定一点, 以下的十四

个元素,电子就进入 $4f$ 壳层,一直到镱,使其充满为止。所以镱的外电子组态为 $4f^{14}5d^16s^2$ 。因为 La 和 Lu 具有部份充填的 d 壳层而没有其它部份充填的壳层,可能会认为这两个元素应当划归 d -区元素。但是由于化学上的原因,对它们这样分类是不好的,因为从 La ($Z=57$) 到 Lu ($Z=71$) 所有这十五个元素具有非常相似的化学和物理性质,其中镧在某种意义上是个典型;因此,把这些元素称为镧系元素,而且它们的化学将在第 27 章另外研究。因为 Y 的性质和镧系的性质极相似,Sc 的性质与镧系大致相似,而它们与那些公认的 d -区元素的性质非常不同,所以我们也把它们放在第 27 章中去处理。

于是为了实用的目的,第三过渡系由具有基态外电子组态 $6s^2 5d^2$ 的铪开始,并包括元素 Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 和 Au, 它们在某一个或更多的化学上重要的氧化态或除 Au 外的中性原子都具有部份充填的 $5d$ 壳层。

在金之后是汞,继续一直往下经过惰性气体氙以及放射性元素 Fr 和 Ra 之后,我们遇到铷,它的外电子组态为 $7s^2 6d^1$ 。这里由于情况与镧相似,我们可能期望以后的元素电子将进入 $5f$ 轨道,产生类似镧系的 15 个元素的系列。但是实际发生的情况并不这样简单。虽然在镧之后 $4f$ 轨道就明显地变得比 $5d$ 轨道更有利于以下元素的电子进占,但是到后来, $5f$ 和 $6d$ 轨道的能量显然没有这样大的差别。因此,在铷以后的元素和它们的离子,电子就可以进入 $5f$ 或 $6d$ 轨道或者同时进入两者。因为看来似乎在 Ac 的组态上再加上四、五个电子以后, $5f$ 轨道就确实变得比 $6d$ 更稳定了,而且因为在大约从铷开始就表现出大致相似的化学行为,所以实际上已经把从 Ac 开始的 15 个元素称作镧系元素。

在电子结构上,这三类过渡元素有一个重要的区别。对 d -区元素,部份充填的壳层是 d 壳层, $3d$ 、 $4d$ 、或 $5d$ 。这些 d 轨道是充分

地凸出在原子或离子外面的，所以占据这些轨道的电子强烈地被原子或离子周围的环境所影响，而且反过来也能给环境以很强烈的影响。所以具有部份充填的 d 壳层的离子的许多性质都随其所具有的 d 电子的数目和排列而灵敏地改变。与此相反，镧系元素的 $4f$ 轨道却相当深地埋藏在原子和离子内部。占据这些轨道的电子被处在外面轨道 ($5s, 5p$) 上的电子大大地从环境隔开了。因此， $4f$ 电子和原子或离子的环境之间的相互作用只有较小的化学意义。这就是为什么所有的镧系元素的化学性质那样相似，而一个系列的 d -区元素的化学性质看起来就反常和无规则的变化。因为 $5f$ 轨道既不像 $4f$ 轨道那样充分地被遮盖，也不像 d -区元素的 d 轨道那样暴露在外，所以镧系元素的行为界于上述两种类型之间。

19-2. 在周期表中的位置

图 19-1 定性地表示了在中性原子中原子轨道能量随原子序数的变化。必须认识到，在一个多电子原子(譬如说具有 20 个或更多电子的原子)中，所有每个能级的能量都或多或少地与其它各能级的占据情况有关。因此图形是相当复杂的。

我们看到，对于氢，每个主壳层的所有亚层都是等能量的。当我们进行到更复杂的原子时，这些不同的亚层： s, p, d, f, g 等就分裂开了，并且同时下降到较低能量。这个能量的下降是由于在一个给定轨道中的电子所受到的所有其它电子对于核电荷对该电子的作用的屏蔽，尚不足以抵消随着原子序数增加所引起的有效核电荷的稳步增加对该电子的作用。换句话说，核电荷对每个电子的作用都被其它电子非理想地屏蔽着。在原子中，一个电子的能量由 (19-1) 式给出：

$$E = -\frac{2\pi^2\mu e^4(Z^*)^2}{n^2h^2} \quad (19-1)$$

其中 Z^* 是有效核电荷，电子能量随 Z^* 增加而下降。

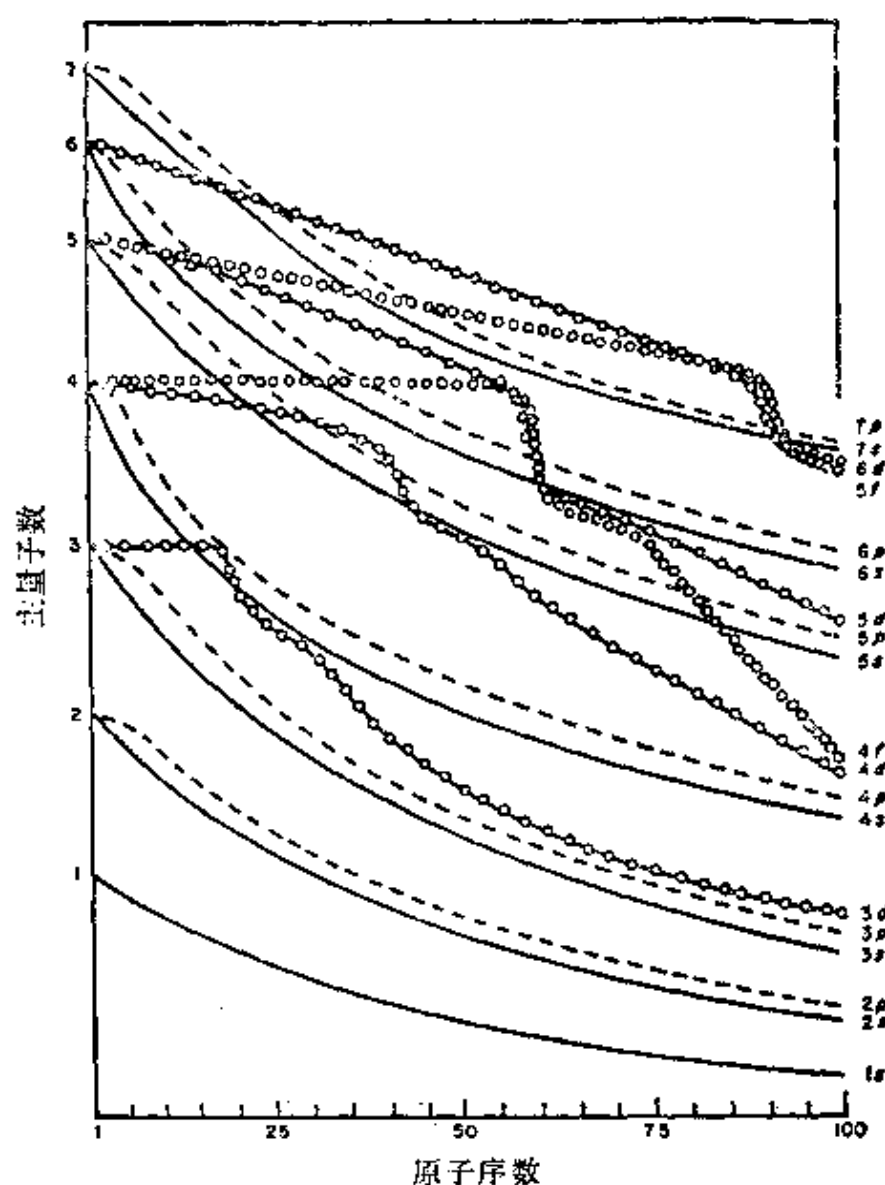


图 19-1 中性原子中随着原子序数增加, 原子轨道能量的变化
(能量值不是严格按比例的)

然而图形如此复杂的原因是所有的亚层的能量并不是都以平行的方式下降, 而是以有些不规则的方式变化。这是由于同一主壳层的几个亚层被内电子中心屏蔽的程度不同。

从图 19-1 我们看到在全部已知的原子中, $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 和 $3p$ 能级都是以这同一个顺序增加能量。因此, 在整个这一系列轨道被充填的那些原子(由 H 到 Ar)中, 电子就以这个次序充填。但是当这一系列轨道被充填的时候, 那些能量更高的、还是未充填的轨

道的能量、就由于这头 18 个电子的屏蔽作用,而受到不同的影响。特别是 $3d$ 能级,它对氩实心的穿透很小,直到氩($Z=18$),它的能量几乎没有下降,而 $4s$ 和 $4p$ 能级,特别是 $4s$ 能级,穿透氩实心相当多,因而能量下降也相当多。于是当加入两个电子到氩组态上,给出钾和钙时,它们就进入 $4s$ 轨道,这时 $4s$ 轨道能量降到 $3d$ 轨道之下。随着这两个电子的加入,核电荷也增加两个单位。因为 $3d$ 轨道很强地穿透在 $4s$ 轨道上的电子密度,净的结果是对于 $3d$ 轨道,有效核电荷相当迅速地增加,现在它们的能量下降到 $4p$ 轨道之下许多,而接近 $4s$ 轨道。因此下一个电子进入 $3d$ 壳层,于是钪具有 $[\text{Ar}]4s^23d^1$ 组态。这个 $3d$ 电子屏蔽 $4p$ 能级比屏蔽其余的 $3d$ 轨道更有效,所以 $3d$ 轨道仍然是最低可用的轨道,下一个电子仍然进入 $3d$ 轨道而给出 Ti, 它的组态是 $[\text{Ar}]4s^23d^2$ 。这个过程以相似的方式继续下去,一直到整个 $3d$ 壳层被充满为止。所以 Zn 的组态为 $[\text{Ar}]4s^23d^{10}$, 现在 $4p$ 轨道就成为最低可用的轨道了,以后的六个元素电子就充填它们。

在电子组态为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$ 的元素氩之后,相同顺序的情况又重复。由于屏蔽变化的方式,本来在单电子原子中将是下一个最稳定能级的 $4d$ 能级现在能量比 $5s$ 和 $5p$ 轨道能量高了,所以后面两个电子进入 $5s$ 轨道,给出碱金属 Rb 和碱土金属 Sr 但是 $4d$ 轨道被 $5s$ 电子的屏蔽很少,所以 $4d$ 轨道强烈地受到核电荷增加两单位的影响,而能量激烈下降,变得比 $5p$ 轨道更稳定,所以下一个加入的电子成为一个 $4d$ 电子。因此下一个元素 Y 是第二过渡系的头一个成员。这个过渡系在 Ag 完成,它的组态是 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$, 这以后加入 6 个 $5p$ 电子形成下一个惰性气体 Xe。

Xe($Z=54$)以后,下一个可用的轨道是 $6s$ 和 $6p$ 轨道。 $4f$ 轨道很少穿透 Xe 实心,以致几乎没有得到一点稳定性,而有较大穿透的 $6s$ 和 $6p$ 能级则获得了显著的稳定性。因而后两个加入的电

子是 $6s$ 电子, 于是又给出一个碱金属 Cs 和一个碱土元素 Ba。然而 $6s$ 壳层几乎不屏蔽 $4f$ 轨道, 使得 $4f$ 轨道很强烈地受到有效核电荷增加的影响, 因而能量大大下降。但是同时 $5d$ 能级的能量也急剧下降, 正像前面由于电子加入 ns 能级使 $(n-1)d$ 能级下降一样。最后, 在 Ba 的情况是 $6s$, $5d$ 和 $4f$ 能级都具有大约相同的能量。在元素镧中, 下一个进入的电子进入一个 $5d$ 轨道, 但是随后的元素铈, 组态为 $6s^2 4f^2$ 。整个以后 12 个元素, 电子都连续进入 $4f$ 轨道。甚至在 Ce, 这些 f 轨道可能实质上就比 $5d$ 轨道稳定了。无疑, 当我们达到具有组态 $6s^2 4f^{14}$ 的元素镱时, 这些 $4f$ 轨道是比 $5d$ 轨道稳定的。现在当 $6s$ 和 $4f$ 壳层充满后, 下一个最低的能级无疑是 $5d$ 能级了, 并且从组态为 $6s^2 4f^{14} 5d^1$ 的镱开始, 一直到组态为 $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$ 的汞, 加入 10 个 $5d$ 电子。化学上, 各有一个 $5d$ 电子的镱和镱彼此非常相似, 而在它们中间, 组态为 $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$ 的所有元素都具有介于镱和镱之间的化学性质。所以这 15 个元素被作为一类即镱系的成员。由组态为 $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^2 6s^2$ 的铪到金是第三过渡系的成员。

在汞之后的六个元素, 电子进入 $6p$ 轨道, 一直到下一个惰性气体氙。氙的组态是 $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$ 。 $5f$ 轨道由于它相对的非穿透性, 能量下降比 $7s$ 和 $7p$ 轨道慢得多, 因而氙实心外面的两个电子加到 $7s$ 能级上, 又形成一个碱金属和一个碱土金属, 即 Fr $[\text{Rn}] 7s^1$ 和 Ra, $[\text{Rn}] 7s^2$ 。但是又与周期表上一行的情况相似, $5f$ 和 $6d$ 轨道很强烈地穿透 $7s$ 轨道, 因此它们比 $7s$ 轨道稳定得多下一个加入的电子将进入它们。当我们讨论到镧和随后的元素时, 似乎 $6d$ 和 $5f$ 轨道的能量一时保持非常相似, 以致准确的组态要由在 19-3 节中所讨论的一类电子间相互作用力来决定。在镱的情况, 组态是不确定的, 它的基态是 $[\text{Rn}] 7s^2 6d^3$, $[\text{Rn}] 7s^2 6d^2 5f^1$, $[\text{Rn}] 7s^2 6d^1 5f^2$ 或 $[\text{Rn}] 7s^2 5f^3$ 中的一个。这四个组态在能量上无

疑差别很小,而且为了化学的目的,哪一个实际上的基态组态的问题并不很重要。下一个元素铀具有确定的组态 $[Rn]7s^25f^36d^1$, 而且此后的元素都相信其组态为 $[Rn]7s^25f^n6d^1$ 。重要的一点是在镧附近, $6d$ 和 $5f$ 能级实际上能量是相同的, 而以后 $5f$ 能级可能就慢慢地变得更稳定了。

19-3. 原子和离子的电子组态

在这一节中,我们将更仔细地考查决定过渡金属原子和离子的电子组态的因素。上一节的讨论不是完全正确或准确的,因为那里只考虑了一个给定的电子被这个原子中其它电子的屏蔽。一个电子不仅可以以这种间接的方式帮助决定另一个电子占据的轨道,而且也可以因电子之间的直接相互作用来帮助决定。正如在 3-3 节比较详细说明过的,正是这些直接的相互作用造成了由相同的组态而导出的不同的状态之间的能量差别。在两个轨道间的能量差与电子-电子相互作用的能量差不多或低于后者时,单单由考虑轨道能量顺序来推断电子组态是不可能的。这时问题需要更深入的分析。

电子之间相互作用超过轨道能量差的一个最明显和最重要的例子是半充满壳层的“特殊稳定性”。在第一过渡系和镧系中有这样的例子,特别是在下面的系列中带框的位置最明显:

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

	Sm	Eu	Gd	Tb
6s	2	2	2	2
5d	0	0	1	0
4f	6	7	7	9

半充满的壳层所具有的交换能比由它两边的电子组态的能量

内推而得的能量大得多。因此有一股推动力使得或者像 Cr 和 Cu 那样能“从外面拉来”一个电子或者把一个多余的电子推给另一个能量相近的壳层以达到或保持半充满的排列。在这些半充满的壳层中, 所有的电子自旋都是平行的, 给出自旋的最大多重性。

在第二过渡系中, 不规则性变得更复杂, 正如下面 Y 到 Cd 的系列所表明的那样。这里不可能做出简单的分析; 核—电子和电

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

子—电子作用力都在决定这些组态中起作用。虽然充满 4d 壳层的优势在系列的末端是明显的, 而且 Nb 和 Mo 也表现了半充满壳层的优势, 但是 Tc 的情况表明这个优势并不是整个地控制了这个系列。

也应当指出, 电子间的作用力和总核电荷的变化在决定离子的组态中起主要的作用。我们不能因为 4s 轨道在 3d 轨道之前被占据就说它总是更稳定。如果是这样, 我们就应当期望第一过渡系元素由失去 3d 电子而电离, 然而事实上它们电离是首先失去 4s 电子。因此, 是由所有的作用力——核—电子吸引力, 一个电子被另一个电子的屏蔽, 电子之间的排斥和交换力——的净的效应来决定一个电子的稳定性。而且不幸的是在许多情况下, 这些作用力的相互作用和它们对于核电荷和电子数目变化的依赖关系现在还不能简单地描述出来。

化学物质的磁性

19-4. 磁性在过渡元素化学中的重要性

大部份过渡元素的化合物是顺磁性的, 而且很多我们对于过

渡金属化学的了解是从磁的数据中得来的。因此在详细地讨论它们的化学之前,由化学的观点,来阐明磁学的重要事实和原理是必要的。

宏观物质的全部磁性质最终决定于亚原子粒子即电子和核子的电性质。因为核子和核所引起的磁效应是电子的磁效应的大约 10^{-3} 倍,它们通常对于有直接化学意义的磁现象没有可以检测出的效应(但这并不是说化学现象对于核的磁性没有重要的效应,正是这样的效应造成了核磁共振谱,它对于化学家是极有用的工具)。因此我们将集中全部注意于电子的性质和由此而来的物质的磁性。我们将看到,在宏观物质的磁性和它的各种组份原子和离子中的未成对电子的数目与分布之间有直接的和常常是灵敏的关系。

定性地说,有几类磁性;每一类磁性的特征收集在表 19-1 中。下一节我们首先讨论顺磁性。一个顺磁性物质以正比于场强乘场梯度的力被吸引向磁场。顺磁性通常是由于物质中存在着具有未

表 19-1 磁行为的主要类型

类型	χ_M 的符号	χ_M 的大小 ^a (cgs单位)	χ_M 对 H 的关系	来 源
抗 磁 性	-	$1-500 \times 10^{-6}$	无关	电子电荷
顺 磁 性	+	$0-10^{-2}$	无关	单个原子上的电子的自旋和轨道运动
铁 磁 性	+	$10^{-2}-10^6$	有关	单个原子的磁矩的协
反铁磁性	+	$0-10^{-2}$	可能有关	同的相互作用

a. 假定分子量或离子量在 50—1000 范围。 χ_M 如 19-8 节所阐明,是每摩尔物质的磁化率。

成对电子的离子、原子或分子引起的。这些离子、原子或分子当没有外磁场存在时,都各自具有确定的顺磁磁矩。一个抗磁性物质被磁场排斥。所有的物质在一定程度上都具有这个性质。抗磁性

行为是由磁场诱导产生的小磁矩引起的，但在没有外磁场时它并不存在。这样诱导产生的磁矩与外磁场方向相反，所以造成排斥。最后，磁行为还有更复杂的形式，已知的如铁磁性和反铁磁性。还有其它的就不在这里讨论了。

19-5. 顺磁矩的来源

电子以两种方式决定物质的磁性。第一，每个电子本身实际上就是一个磁子。由波动力学产生以前的观点，电子可以被认为是一个荷负电的绕其轴自旋的小球。那么由完全经典的考虑，一个电荷的自旋就产生一个磁矩。第二，一个电子绕核在一个闭合的途径上运动，按照波动力学产生以前的关于原子的图象，也要产生一个磁矩，正象在一个金属线圈中流动的电流一样。任何单个原子或离子的磁性都来自这两种磁性(电子固有的自旋磁矩和由于电子绕核运动的轨道磁矩)的某种组合。当然，这些物理图象不能太认真地接受下来，因为它们在波动力学中没有地位，也不能提供定量地正确计算的基础。但是它们有助于建立定性上有用的概念。

原子、离子和分子的磁矩通常以称为波尔磁子的单位表示，缩写为 B. M.。波尔磁子以基本常数的形式定义为：

$$1 \text{ B. M. } = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (19-2)$$

其中 e 是电子电荷， h 是普朗克常数， m 是电子质量， c 是光速。但是这并不是一个单电子的磁矩。由于量子理论的某些特征，这个关系要稍稍更复杂一点。

按照波动力学，一个单电子的磁矩 μ_s 由下面方程给出：

$$\mu_s (\text{B. M.}) = g \sqrt{s(s+1)} \quad (19-3)$$

其中 s 是自旋量子数的绝对值， g 是旋磁比，即通常所熟悉的“ g 因子”。量 $\sqrt{s(s+1)}$ 是电子的角动量值，因此 g 正像它的名称所指

出的,是磁矩对角动量的比率。对自由电子, g 的值为 2.00023, 对于大多数目的, 可以当作是 2.00。由方程 19-3, 我们可以计算出一个电子的自旋磁矩为:

$$\mu_s = 2\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ B. M. (即玻尔磁子)}$$

因此任何一个含有一个未成对电子的原子, 离子或分子(例如 H, Cu^{2+} , ClO_2)只是由于电子自旋, 都应具有 1.73 玻尔磁子的磁矩。下面我们将看到, 这个数值还可能由于轨道的贡献而增加或减少。

过渡金属离子含有一个, 两个, 三个……直至七个未成对电子。如 3-3 节所指出的, 离子作为整体的自旋量子数, S 是各个电子的自旋量子数 $\left(S = \frac{1}{2}\right)$ 的总和。例如 Mn(II) 离子有五个未成对电子, $S = 5\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{5}{2}$; 而 Gd(III) 离子有七个未成对电子, $S = 7\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{7}{2}$ 。因此, 对于任何原子或离子, 只要知道了总的自旋量子数 S , 我们可以应用方程 19-3, 以 S 代替 s 来计算仅仅由电子自旋而来的磁矩, 即所谓“只考虑自旋”的磁矩。对所有可能

表 19-2 各种未成对电子数的“只考虑自旋”的磁矩

未成对电子数	S	μ_s (B. M.)
1	$\frac{1}{2}$	1.73
2	1	2.83
3	$\frac{3}{2}$	3.87
4	2	4.90
5	$\frac{5}{2}$	5.92
6	3	6.93
7	$\frac{7}{2}$	7.94

的实际情况,结果总结于表 19-2

在上面选择的两个例子,即 Mn^{II} 和 Gd^{III} 中,磁矩的观测值和表 19-2 中的只考虑自旋的值很好的一致。但是,一般地说,实验值与只考虑自旋的值不同,通常是要更大一些,这是由于电子的轨道运动也要对磁矩做出贡献。准确计算轨道运动对磁矩的贡献的理论很复杂,我们这里只是给出这个问题的初浅的和实用的说明。对于少数特殊情况的更为详细的讨论可以在本书以后的几处找到。

对于 Mn^{II} , Fe^{III} , Gd^{III} 和其它基态是 S 态的离子,即使在自由离子中也没有轨道角动量。因此它们不可能有任何对磁矩的轨道贡献。只考虑自旋的公式就可以准确地应用*。然而一般说来,过渡金属离子在其基态时, D 和 F 态是最常见的,是具有轨道角动量的。波动力学表明,对于这样的离子,如果轨道运动对磁矩有重要的贡献,磁矩将由下式给出:

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (19-4)$$

其中 L 表示离子的轨道角动量量子数。

表 19-3 列出了第一过渡系的常见离子的实测磁矩和 μ_S , μ_{S+L} 的计算值。可以看到, μ 的实测值常常超过 μ_S , 但很少高达 μ_{S+L} 值。这是由于在金属离子的化合物中,金属离子周围其它原子,离子和分子的电场限制了电子的轨道运动,所以轨道角动量,和轨道磁矩被整个地或部分地“冻结”了。在某些情况下,例如八面体环境中的 d^3 和 d^8 , 四面体环境中的 d^7 , 按照最简单的道理,可以期望在基态时轨道角动量的冻结是完全的。但是这样的体系仍然与只考虑自旋的行为有偏离。然而当考虑到自旋-轨道耦合的效应时,发现轨道角动量由体系的第一激发态混入基态。在第 25-F-3

* 因为某些高级的效应和也部分地因为金属-配位体键的共价性,有时也看到与只考虑自旋的磁矩有微小的差别(即差十分之几个玻尔磁子)。

表 19-3 各种过渡金属离子的磁矩的理论值和实验值(B. M.)

离 子	基态量子数		光谱学符号	μ_S	μ_{S+L}	测定的磁矩
	S	L				
V^{4+}	$\frac{1}{2}$	2	2D	1.73	3.00	1.7—1.8
Cu^{2+}	$\frac{1}{2}$	2	2D	1.73	3.00	1.7—2.2
V^{3+}	1	3	3F	2.83	4.47	2.6—2.8
Ni^{2+}	1	3	3F	2.83	4.47	2.8—4.0
Cr^{3+}	$\frac{3}{2}$	3	4F	3.87	5.20	~3.8
Co^{2+}	$\frac{3}{2}$	3	4F	3.87	5.20	4.1—5.2
Fe^{2+}	2	2	6D	4.90	5.48	5.1—5.5
Co^{3+}	2	2	6D	4.90	5.48	~5.4
Mn^{2+}	$\frac{5}{2}$	0	6S	5.92	5.92	~5.9
Fe^{3+}	$\frac{5}{2}$	0	6S	5.92	5.92	~5.9

节中对 d^7 离子 Co^{II} , 定量地讨论了这个现象。在一个八面体环境中的 d^3 离子的情况下, 轨道的贡献与自旋的贡献是相反的, 因此观测到的磁矩比只考虑自旋的数值稍低, 正如 Cr^{III} 的情况那样。

最后, 值得注意的是在许多含有未成对电子的体系以及少数不含未成对电子的体系(例如 CrO_4^{2-})中, 由于在磁场的影响下, 体系的基态和高能量的激发态的偶合, 可能出现与温度无关的弱的顺磁性。这个与温度无关的顺磁性(TIP)与抗磁性相似, 不是来自于分子中任何磁偶极的存在, 而是当物质被放置于磁场中诱导产生的。在它与温度无关和它的数量级, 即每摩尔 $0-500 \times 10^{-6}$ cgs 单位(参见表 19-1.), 也和抗磁性相似。在解释含有未成对电子的离子的顺磁性行为时, 常常把它忽略, 但是在要求精确性的工作中, 不应当忽视它。无疑, 测量磁化率时, 只作抗磁性校正(见下一节), 而确知该体系发生了 TIP 又不作 TIP 校正是不合理的。

19-6. 抗磁性

抗磁性是所有各种形式的物质所共有的一种性质。所有的物质至少都含有一些在闭合壳层上的电子。在闭合壳层上,各个电子的电子-自旋磁矩和轨道磁矩彼此抵消,所以没有净的磁矩。然而,当把一个原子或分子置于磁场中时,一个正比于磁场强度的小磁矩就被诱导产生。电子自旋与这个诱导磁矩无关;它们仍然是反平行的成对牢固地偶合在一起。但是轨道平面被稍微扭斜,因而产生出一个与所用磁场反向的小的净轨道磁矩。就是因为这个反向的磁矩,抗磁性物质受到从磁场中向外排斥的作用。

甚至具有永久磁矩的一个原子,当放入一个磁场中时,仅仅只要这个原子有一个或更多的电子闭合壳层,就会有与顺磁性反向的抗磁性行为发生。因此,测量的净的顺磁性要比真正的顺磁性稍低,因为后者有一部分已被抗磁性“抵消”。

因为抗磁性通常比顺磁性低几个数量级,所以含有未成对电子的物质几乎总是具有净的顺磁性。当然,一个顺磁性离子在一个抗磁性溶剂(例如水)中的很稀的溶液,因为其中抗磁性物种对顺磁性物种的比率很大,因而可能是抗磁性的。抗磁性的另一个重要特征是它的大小不随温度变化。这是因为诱导的磁矩只依赖于在闭合壳层中的轨道的大小和形状,而这些是与温度无关的。

19-7. 磁化率

对磁矩的测量值的恰当的解释可以得到化学上有用的信息。但是,磁矩并不是直接测量的,而是测量一个材料的磁化率,由此可以计算其中的顺磁性离子或原子的磁矩。

磁化率是以如下方式定义的。如果把一个样品放在强度为 H 的磁场中,在物质内部的磁通量 B 由下式给出:

$$B = H + 4\pi I \quad (19-5)$$

I 称为磁化强度。比率 B/H 称为该物质的磁导率,它由下式给

出:

$$B/H = 1 + 4\pi(I/H) = 1 + 4\pi\kappa \quad (19-6)$$

κ 称为单位体积的磁化率, 或简称体积磁化率。方程(19-6)的物理意义是容易理解的。磁导率 B/H 是通过样品内部的磁力线的密度与没有样品存在时在相同区域里磁力线的密度之比。因此真空的体积磁化率定义为零, 因为真空的 $B/H = 1$ 。抗磁性物质的磁化率为负值, 因为由诱导偶极而来的磁力线抵消了一些所用磁场的磁力线。对于顺磁性物质, 在物质内部的磁通量大于流过真空的磁通量, 因此顺磁性物质具有正的磁化率。

测量磁化率有多种方法, 所有这些方法都有赖于当把样品放置于一个非均匀的磁场中, 对作用于样品上的力的测量。顺磁性愈大的物体, 愈强地被拉向强磁场部份。

19-8. 由磁化率计算磁矩

在重量的基础上讨论磁化率通常比基于体积的讨论更方便些。因此应用以下关系:

$$\kappa/d = \kappa \quad (19-7a)$$

$$M\kappa = \kappa_M \quad (19-7b)$$

在这些方程式中 d 是密度(克·厘米⁻³), M 是分子量。 κ 称为克磁化率而 κ_M 叫做摩尔磁化率。当由测量体积磁化率 κ 而得到一个 κ_M 时, 它可以对抗磁性的贡献和 TIP 作出校正从而给出“校正的”摩尔磁化率 $\kappa_M^{\text{校正}}$, 这是在做出关于电子结构的结论时, 最有用的数量。

派勒居里 Pierre Curie 在他的经典的研究中表明, 顺磁磁化率反比于温度并且常常服从或近似地服从简单方程式

$$\kappa_M^{\text{校正}} = C/T \quad (19-8)$$

这里 T 表示绝对温度, C 是一个物质的特性常数并且通常称为居

里常数。方程(19-8)称为居里定律^{*}。

现在, 在理论的基础上也正是期望有这样一个方程。样品被放置于其中的磁场倾向于把顺磁性原子或离子的磁矩平行取向排列; 同时, 热运动又倾向于搅乱这些各个磁矩的取向。情况完全相似于含有电偶极的物质在电极化时的情况。对后者, 学生由通常的物理化学课程可能已经熟悉了。应用简单的统计处理, 我们得到下面的方程, 它表明含有磁矩各为 μ (以 B. M. 为单位) 的独立原子、离子或分子的物质的摩尔磁化率如何随温度改变:

$$\chi_M^{\text{正}} = \frac{N\mu^2/3k}{T} \quad (19-9)$$

其中 N 是阿佛加德罗常数, k 是玻兹曼常数。由方程(19-8)和(19-9):

$$C = \mu^2/3k \quad (19-10)$$

在任何给定的温度

$$\mu = \sqrt{3k/N} \cdot \sqrt{\chi_M^{\text{正}} T} \quad (19-11)$$

当算出 $\sqrt{3k/N}$ 的数值后, 变成

$$\mu = 2.84 \sqrt{\chi_M^{\text{正}} T} \quad (19-12)$$

因此, 总括起来说, 我们首先直接测量一个物质的体积磁化率, 由此计算出 χ_M , 在精确的工作中还对抗磁性和 TIP 作校正。由这个校正的摩尔磁化率和测量的温度, 由方程(19-12), 我们就能计算产生顺磁性的离子、原子或分子的磁矩。

由方程(19-8), 我们希望假如对一个物质在几个温度下测定 χ_M , 并用 $\chi_M^{\text{正}}$ 值的倒数对 T 作图, 就会得到通过原点的斜率为 C 的直线。虽然有许多物质在实验误差范围内表现出这个行为, 也有另外许多物质, 它们的这条直线并不通过原点, 而是像图 19-2

* 实际上居里定律原来是基于 χ 的, 这就是说抗磁性和 TIP 的效应被忽略了, 但是它的意义和有用是在考虑了这些效应之后才增强起来的。

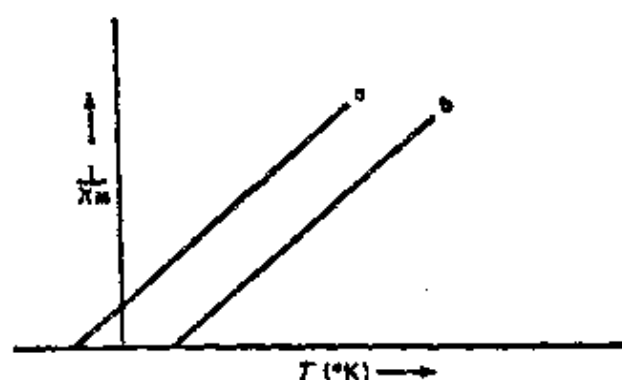


图 19-2 某些偏离居里定律但能符合居里-威斯定律的情况

中的某一种情况：(a)与 T 轴相交于低于 $0K$ 的温度，(b)与 T 轴相交于高于 $0K$ 的温度。虽然，这样的一条直线可以由 Curie 方程稍作改进来描述，

$$\chi_M^{\text{修正}} = \frac{C}{T - \theta} \quad (19-13)$$

这里 θ 是直线与 T 轴相交的温度。这个方程所表示的内容就是居里-威斯(Curie-Weiss)定律，而 θ 称为 Weiss 常数。实际上如果我们假定一个固体的各种离子、原子和分子中的偶极并不是在得到方程(19-9)时所假定的那样，是完全独立的，而是其中每一个偶极的取向就像受作用于它的外场的影响一样，也受到它周围相邻的其它偶极的影响，就可以得到这样的方程。因此，威斯常数可以认为是包括了离子间或分子间的相互作用，因而我们可以用下述方程代替方程(19-12)来计算磁矩，以消除这个外来的影响。

$$\mu = 2.84 \sqrt{\chi_M^{\text{修正}}(T - \theta)} \quad (19-14)$$

不幸，也有那样的情况，磁行为表现得服从居里-威斯方程，但是没有能够做这样简单解释的威斯常数。在这样的情况下应用方程(19-14)常常是十分错误的。在居里定律不能正确地符合实验数据和居里-威斯定律的适用性有怀疑(即使它可能符合数据)的情况下，最好的办法是应用居里定律，例如用方程(19-12)，算出一个在给定温度下的磁矩并称之为有效磁矩 $\mu_{\text{有效}}$ 。在这种情况下，无论如

何不能把未加论证的推断用来联系实验所得的可靠事实。

19-9. 铁磁性和反铁磁性

除了我们已经讨论过的服从居里或居里-威斯定律和磁化率不依赖场强的简单顺磁性以外, 还有其它形式的顺磁性。那里对于温度和场强的关系是错综复杂的。它们当中两个最重要的是铁磁性和反铁磁性。我们并不打算从现象上或理论上去详细阐明铁磁性和反铁磁性, 但是使学生认识它们的主要特征是重要的。图 19-3 比较了(a)简单顺磁性。(b)铁磁性。(c)反铁磁性三者的磁化率对温度的定性的依赖关系。当然(a)正是居里定律的一个粗略图形。在(b)中应当注意到在某个被称为居里温度的 T_c 处, 图形是不连续的。在高于居里温度时, 物质服从居里或居里-威斯定律; 这就是说它是简单顺磁性物质。然而在低于居里温度时, 磁化率以一种不同的方式随温度变化并且也与场强有关。对于反铁磁性, 也有一个特征温度 T_N , 称为奈耳 (Néel) 温度。在 T_N 之上物质具有简单顺磁性的行为, 但是在 T_N 以下, 磁化率随温度降低而下降。

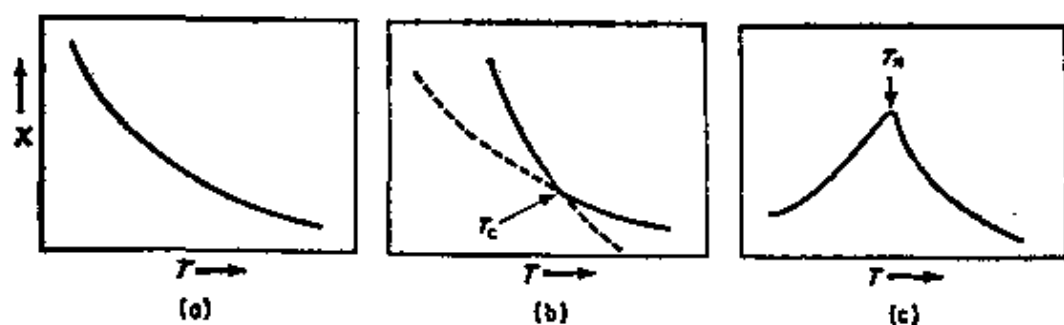


图 19-3 磁化率对温度的定性依赖关系示意图 (a) 简单顺磁性。
(b) 铁磁性。(c) 反铁磁性。

铁磁性和反铁磁性物质在低于其居里或奈耳点以下的这些特性是由于离子间的相互作用, 这个作用在居里或奈耳温度时具有与热能差不多的大小, 当温度进一步降低就逐渐变得比热能更大。在反铁磁性的情况下, 在晶格上离子的磁矩倾向于把它们自己排

列起来以致彼此互相抵消。在奈耳温度以上,热运动阻止了很有效的这种排列,而相互作用仅仅以威斯常数的形式表现出来。然而,低于奈耳温度时,这个反平行的排列变得有效了而且磁化率下降。在铁磁性物质中,各个离子的磁矩倾向于使它们自己彼此平行排列因而相互加强。在居里温度以上,热能或多或少地能够搅乱这个定向排列;然而低于 T_c 时,这个定向排列的趋势变成控制性的,因而磁化率随温度下降的增加比如果离子的磁矩是彼此无关时的增加要迅速得多。

大概甚至在我们通常认为是简单顺磁性的物质中也有一些离子间的相互作用,但是弱。因而它们也必有某个温度,但很低,在低于这个温度时取决于这个相互作用的符号而表现出铁磁性或反铁磁性行为。为什么在某些物质中这样的相互作用那样强,以至它们的居里或奈耳温度近于甚至高于室温这个问题还是个没有完全解决的问题。这里只要说明在许多情况下确实磁的相互作用不可能是直接的偶极-偶极相互作用,而是偶极通过在氧化物,硫化物,卤化物以及类似化合物中的插入原子的电子被偶合起来的偶极组之间的相互作用就够了。

通常当磁单元彼此被机械地分离开来,铁磁性或反铁磁性的相互作用就下降。因此,一个固体的磁行为表现出离子间偶合的效应,而同一物质的溶液就可能没有这样的相互作用。这包括固溶体在内;例如 K_2OsCl_6 有 $\leq 10\%$ 摩尔左右是处于抗磁性的,它在 300K 时 $\mu_{有效}$ 为每个 Os 原子 1.44 玻尔磁子,而同晶型的 K_2PtCl_6 在同一温度, $\mu_{有效}$ 就上升到 1.94 玻尔磁子,因为排除了在 Os^{IV} 离子之间通过插入的氯原子的反铁磁性偶合。

有一类很有趣的特殊情况,其中反铁磁性的偶合发生在一个多核络合物中被联在一起的少数(譬如二、三个)顺磁性离子之间。当然,这样的相互作用就相当于初步的键的形成,而且当它们变得

足够强时,就导致具有成对的电子自旋的状态即成键的状态,这个状态很稳定,以至物质在常温下完全是反铁磁性的。然而在有些情况下,如二聚的 Cu^{II} 的羧酸盐的情况(见 25-H-3 节),未成对电子之间的相互作用能相对于室温下的热能是小的,化合物保持顺磁性。但是 $\mu_{\text{有效}}$ 低于游离的离子并且显著地随降低温度而下降。例如 Cu^{II} 的 $\mu_{\text{有效}}$ 在 300°K 时,通常是 1.8—1.9 玻尔磁子,但是在 $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中是 ~ 1.4 玻尔磁子而且在较低温度时降至更低的数值。大概在 0K 或近于 0K 时,那里热能变得不能利用了,磁矩将变为零。

19-10. 电子自旋共振, esr

电子自旋共振现象开辟了一个由磁的测量来推测对于在化学上重要的分子的电子结构特征的新兴的领域。因为对它的严格的理解要求广泛的波动力学知识,而这是超出本书范围的,所以我们这里仅仅给出一个简短的和启发性的说明,目的在于引起对可能得到的各类有用的结果的注意。

当含有一个或更多未成对电子的分子或离子被放置于一个磁场中就可以观察到电子自旋共振现象。在含有处于 S 态 ($L=0$) 的单一的未成对电子的一个分子中,磁场的效应是除去自旋的简并性,即使得电子在 M_s 值为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 时的能量不同。如果经典地把电子想像为一个小磁子放置于一个大的磁子的磁场中,这个效应是容易理解的。当它的磁场与这个较大的磁场一致时(图 19-4a),势能增加;而相反排列时(图 19-4b),降低势能。定量计算表明,这两种电子自旋排列的能量差等于 $g\beta H$, 其中 g 就是我们前面讨论过的旋磁比, β 是玻尔磁子, H 是磁场强度。在热平衡时,较低能量状态的电子比高能量状态的电子稍多一点。因此,应当用频率 ν 为 $h\nu = g\beta H$ 的辐射作用于体系时,由于吸收辐射向高能

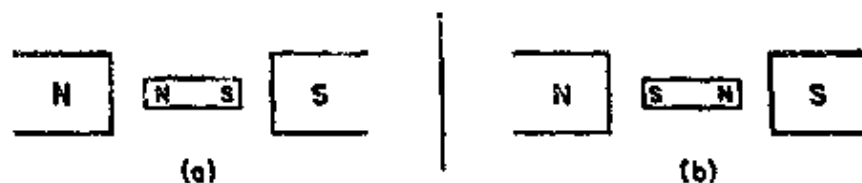


图 19-4 一个小磁子(例如一个电子)在一个较大的磁场中的两种排列。(a), 不利的排列。(b), 有利的排列

量状态的迁移比放出辐射向低能量状态的迁移多, 将有净的吸收。由扫描一个振子的频率(在微波区), ν 作为最大吸收频率被观察到。由此可以计算出 g 值。在这个简单情况, g 将为 2.00, 但是在另外的情况下观察到更复杂的行为。由这个附加的复杂性常常可以得到电子结构的详细知识。现在简短地叙述比较复杂行为的三个主要类型和它们的意义。

1. 观察到的 g 值偏离 2.00 的情况常常发生。这个偏离可以认为是由于轨道对磁矩的贡献所引起的。并且由 esr 测量提供的很精确的数据, 这些轨道贡献可以被很精确地计算出来。应用这些知识常常可以得到轨道的占有情况, 杂化程度等的很详细的知识。

在有些物质中, 有两个(或更多)相同的离子处于不同的化学环境或对于晶轴有不同的定向。在宏观-磁化率测定时, 只能测定两种离子的平均磁性质, 但是在 esr 测量中它们的细微差别也将引起它们的共振频率的可以检测出来的差别。

2. 对小的定向的单晶进行测量时, 常常可以观察到磁的各向异性现象。各向异性现象的意思是 g 值, 因而共振频率按照晶体对外磁场 H 的方向的定向不同而变化。在任何特定方向上的 g 值可以表示为由相互垂直的三个能量分量 g_x, g_y, g_z 合成的张量。有许多情况这些能量分量中有两个是相等的, 而两个独立的 g 值称为 $g_{||}$ 和 g_{\perp} ; $g_{||}$ 是在唯一方向的值, 而 g_{\perp} 是在垂直于这个方向的平面上任何方向上的值。由张量的性质, 得到对所有方向平均的

g 值 g_{av} , 由下式给出:

$$g_{av}^2 = \frac{1}{3}(g_x^2 + g_y^2 + g_z^2) = \frac{1}{3}(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2) \quad (19-15)$$

因此, 虽然用通常的方法对一个粉末样品所作的宏观磁化率测量只能提供 g_{av} 的值而不能给出关于个别的 g_x, g_y, g_z 或 g_{\parallel} 和 g_{\perp} 的值, 但是应用一个小单晶的相对说简单的 esr 测量就可以提供各向异性的详细知识。各向异性现象的测定可以而且已经由对很大的单晶进行宏观磁化率测量来进行。但是由于实验问题是很艰巨的, 而且结果相对来说准确度低。各向异性现象的数据通常可以给出关于在络合物中金属-配位体键合情况的详细信息。

3. 常常发生原子核的小磁场造成 esr 谱线的分裂(精细结构)。由这个分裂的大小可以得到关于特定原子的特定轨道中未成对电子的“电子密度”的半定量知识。

最后, esr 测量比宏观磁化率测量的一个另外的大优点和一个缺点应当指出。esr 测量是极灵敏的。在最适宜的条件(线宽、仪器灵敏度、信号-噪声比)下, 可以达到每升 10^{-12} 顺磁性物种, 而宏观磁化率测量通常仅当在样品中净的顺磁性大大超过抗磁性和当可用的数量相对地大 (≥ 100 毫克) 时, 才能做到准确。因此, esr 可以被用于研究微量样品或含有很低浓度的顺磁性物种(离子或自由基)的较大样品。esr 方法的一个常有的缺点是要在很低的温度下进行, 譬如液氮或者甚至液氦的温度, 以充分降低自旋-晶格松弛效应, 使谱线能够观察到。在许多情况下, 特别是对含有偶数电子的顺磁性离子的情况, 在任何条件下观测共振都很少成功。还有, 进行 esr 测量的设备是昂贵和复杂的, 而且光谱的解释要求相当的技能。宏观磁化率测量的优点是只要顺磁性离子有足够的浓度存在, 它就总可以进行并且得到顺磁性离子的磁矩的一些概念。除了特殊情况和特殊的目的以外, esr 测量决不能代

替宏观磁化率测量。宏观磁化率测量仍就是化学家在他们努力了解过渡金属化合物的电子结构中的最有价值和最常用的工具之一。

19-11. 金属-金属键和金属原子簇

大约在最近十年之内已经了解到和证实了过渡金属彼此之间有形成同核或异核的化学键的明显趋势。现在有大量的含有这样的键的分子和离子单元,并且将在以后各章中详细讨论,但是在这里我们以与后面的详细介绍相互参照的方式给出一个总的概论。

从结构上可以把含有金属-金属(M—M)键的化合物分成两大类:(1)只有两中心键,但也可能是多重键¹的化合物。(2)含有三个或三个以上相同或不同的金属原子按多边形或多面体形排列,在有些情况下还有很大程度的成键电子离域化^{2,3}。在这样的金属原子簇化合物*中一些主要的多面体排列已在第一章1-8节叙述和解释了。简单总结起来,最常见的是等边三角形,八面体和四面体,但是三角双锥,正方锥形也已发现。一个到现在为止仅在金的络合物中发现的很少有的情况⁴是包含一个若干金属原子围绕一个中心金属原子的多面体,这个中心金属原子与每一个周围的

1 F. A. Cotton, *Rev. pure Appl. Chem.*, 1967, 17, 25; *Accounts Chem. Res.*, 1969, 2, 240.

2 B. R. Penfold, *Perspectives in Structural Chemistry*, J. D. Dunitz and J. A. Ibers, eds., Vol. 2, Wiley, 1968, P. 71.

3 M. C. Baird, *progr. Inorg. Chem.*, 1968, 9, 1; D. L. Kepert and K. Vrieze in *Halogen Chemistry*, Vol. 3, V. Gutmann, ed., Academic Press, 1967, p. 1; R. O. Johnston, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1970, 13, 471; P. Chini, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1968, 2, 31. * 名词“葡萄核”也已被用来描述这类化合物。

4 (a) M. Mcpartlin, R. Mason and L. Malatesta, *Chem. Comm.*, 1969, 334;

(b) V. G. Albano *et al.*, *Chem. Comm.*, 1970, 1210.

原子成键。一个典型例子是 $\text{Au}_{11}\text{I}_3(\text{PR}_3)_7$, 它含有 Au_{11} 原子簇, 在其中 10 个金原子围绕一个中心金原子, 而每一个周围的金原子和一个碘或 PR_3 结合(图 26-1-2)。

必须强调金属原子簇这个名称是专为⁶ $\text{M}-\text{M}$ 键强得足以对生成热作出相当贡献的体系提出来的。这样的物质是非经典的或非-维尔纳(werner)络合物。当然, 在维尔纳提出他的配位理论以前, 许多多核络合物就已经知道了, 而在此后发现得更多。在这样的络合物中, 每个金属原子与它们自己的一组配位体相互作用, 有些配位体是它们共享的, 但是金属原子和其它金属原子之间没有相互作用或只有微弱的作用。在许多这些情况中, 相互作用对磁性有明显的效应但是没有在热力学上有意义的 $\text{M}-\text{M}$ 键发生。这些经典的多核络合物既不要求一个新的术语也不要求任何新的概念来描述它, 而且它们不应当被称为(但是, 不幸有时被称为)是原子簇化合物。不奇怪, 存在着中间情况, 这里 $\text{M}-\text{M}$ 相互作用是微弱的, 但是不能说完全对“键”这个名称毫无意义。

如果充分了解分子的结构, 金属-金属键存在的最确切的指示是由分子结构提供的。在如像 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 或 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 这样的情况, 其中金属原子彼此相邻, 而且没有搭桥的基团。金属-金属键的存在是不证自明的。更普遍地说, 金属原子之间的短的距离甚至在存在桥基时也是存在键的指示, 但是距离的标准必须小心地应用, 因为可能有大的变化。例如, 在 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ 中必定有一个 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键, 因为这个二聚体具有相邻的 Mo 原子而且没有桥基; $\text{Mo}-\text{Mo}$ 距离是 3.22\AA 。另一方面在 MoO_2 中也假定有 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键, Mo 原子处在由氧原子对搭起桥来的链上, 交替的 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 距离为 2.50\AA 和 3.10\AA ; 2.50\AA 被认为是相应于键, 而

⁶ J. A. Bertrand, F. A. Cotton and W. A. Dollase, *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 1166.

后者不是,但就是后者也比 $[h^5-C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ 中的键距短。

无疑,在给定的一对金属原子之间,一个给定多重性的键的长度是氧化态,加合的配位体的性质和分子结构的其它方面的一个灵敏的函数,而应用原子间距离来推断金属-金属键的存在和强度需要小心。

另一类常常引用来表明金属-金属键存在的证据是磁矩比该类的孤立的金属离子所期望值的降低(甚至降到零)。这个降低被假定为由于在金属-金属间相互作用电子自旋成对。因为磁化率相对说是容易测量的,所以这个间接的标准常常应用,但是实际上如果要避免错误的结论,就需要最大的细心谨慎,正如下面的观察所表明的。

(1) 在处理具有偶数电子的离子时,自旋的成对常常可能是由于孤立离子周围环境的变形或不规则性引起的,它使轨道分裂开成另一种简并性。这种可能性对于较重的过渡元素是特别切合的,因为这里离子内的自旋成对最容易。

(2) 离子间的自旋成对可能通过插入的阴离子的相互作用而发生。在双核络合物中这种情况的好的例子由 $[(EtOCS_2)_2MoO]_2O$ 和 $[(RuCl_5)_2O]^{4-}$ 提供了。两者都含有线性的 $M-O-M$ 基团,正如在二十六章中相应的部分所详细描述。一个更复杂的情况是 RuO_2 。这个化合物具有金红石结构(图2-3)。每一个 Ru^{IV} 离子处于氧离子的正八面体的中心,而每一个氧离子被三个 Ru^{IV} 离子所共享。因此,没有在钌离子之间的定域的双中心相互作用,也没有相当长的 $Ru-Ru$ 距离,似乎与某种强的直接的金属-金属相互作用相一致。但是这个含有八面体配位的 d^4 离子的化合物是完全抗磁性的。这里最恰当的解释是实际上广泛的分子轨道的形成和由于金属和氧轨道的广泛的重叠导致能带的形成。另一方面, MoO_2 具有畸变的金红石结构,其中如已经指出过

的 $\text{Mo}^{\text{IV}}(d^2)$ 离子被成对地拉在一起。这个化合物也是完全抗磁性的，但是这里电子自旋的成对即使不全部至少部分地是由于金属—金属成键。这里要强调的一点是仅仅由磁数据，这两类情况的区别不可能被鉴别出来，而磁性质可能已被用来作为提出在两个化合物中的直接金属—金属相互作用的基础，可是只在它们之中的一个才必然发生这个相互作用。

(3) 在较重的过渡元素中，自旋-轨道偶合常数的高的数值常常在没有金属—金属键时导致至很低的磁化率，这样的物质在二十六章讨论。

双核体系的 M—M 相互作用可以从很强的和多重性的到弱的甚至完全排斥的作用过渡的两个典型表示于图 19-5。其中第一个是共面的双八面体，其中几个配位原子决定了具有一个共有平面的两个八面体。由第 VI 族金属 Cr , Mo 和 W 形成的 $\text{M}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 离子说明了在其中 M—M 相互作用可以由考虑结构参数来估计的情况¹；从 $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 的磁性质和光谱性质我们已经知道在这个体系

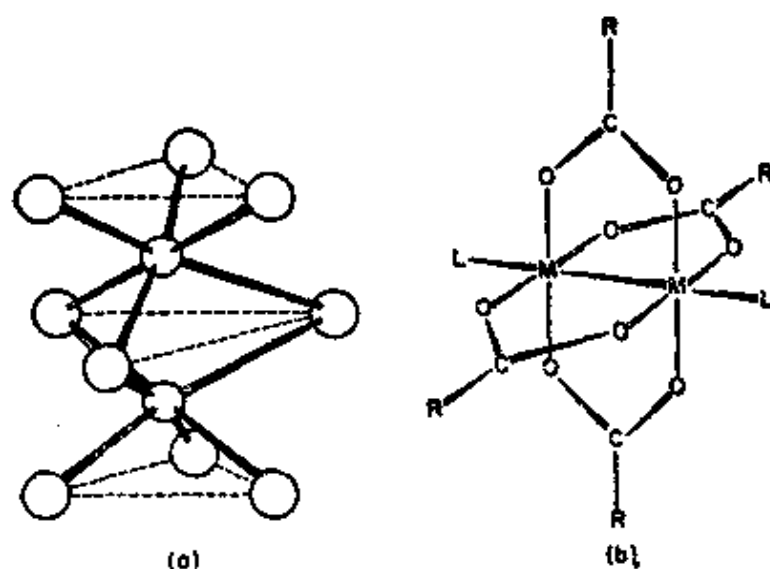


图 19-5 M—M 相互作用强烈成键到净排斥的整个范围都可以观察到的两个典型结构

(a) 共面的双八面体 (b) 羧基-桥式双核分子

中没有 $M-M$ 键存在。 Cr^{3+} 离子具有高自旋的 d^3 组态, 其磁性质和光谱性质完全是这个离子在孤立的八面体络合物中的典型性质; 如果在金属原子之间没有吸引的相互作用就必然在所包含的距离上有净的排斥, 这一点很清楚地在结构中表现出来; 铬原子从它们的八面体的中心被移动, 使得它们彼此之间距离更远, 而且各种不同的角度和 $Cr-Cl$ 距离也反映了这个排斥力。 $Cr-Cl-Cr$ 角度超过一个理想的共面的双八面体(这就是两个理想的八面体由一个公共面联合起来)中的值, $Cl_{\text{上}}-Cr-Cl_{\text{下}}$ 角 $< 90^\circ$ 而 $Cl_{\text{左}}-Cr-Cl_{\text{右}}$ 角 $> 90^\circ$ 和 $Cl_{\text{上}}-Cr$ 距离比 $Cl_{\text{左}}-Cr$ 距离大。

在 $W_2Cl_9^{3-}$ 中, 它不含有未成对电子, 结构本身就提供了强的 $W-W$ 键存在的证明。 W 原子从它的八面体中心显著地被移向彼此靠近以及各种不同的角度和 $W-Cl$ 距离等都反映了由于这个强的 $W-W$ 键所造成的压缩。 $Mo_2Cl_9^{3-}$ 离子的磁性质、光谱性质和结构性质表明只有中等强度的 $M-M$ 键。

在四羧基桥式单元, 图 19-5b 中, $M-M$ 距离依照 $M-M$ 相互作用的强度仍然有相当大的伸缩。在 $Cu_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2$ 的情况, 只有自旋的弱的反铁磁性偶合; $Cu-Cu$ 距离很大, $\sim 2.65\text{\AA}$ 。在另一个极端我们有 $Mo_2(O_2CCF_3)_4$, 其中有一个很强的(四重的) $Mo-Mo$ 键而距离仅为 2.109\AA 。

有利于 $M-M$ 成键的因素 最重要的简单因素似乎是低的表观氧化态。绝大部分含有 $M-M$ 键的物种都有表观氧化态为 II 或更低的金属原子。这个因素的重要性可能与 $M-M$ 轨道的重叠对于轨道大小的依赖性有关。为了在不至引起实心之间太大的排斥作用的距离上得到金属价壳层轨道的充分重叠, 表观电荷必须低, 才能允许价层轨道膨胀。

第二个因素是价层的构型和金属-配位体成键体系的匹配。例如一个强的、四重的 $Re-Re$ 键存在于 $Re_2Cl_9^{3-}$ 和一些有关的

双核铈络合物中, 虽然有较高的表现氧化数(+3), 但因为电子组态对于强的(四重)成键是最适宜的。

显然, 在价壳层中有太多的电子将妨碍 M—M 多重键和金属原子簇的形成, 因为电子就象进入成键轨道一样, 也必定要进占反键轨道, 即使可能产生好的轨道重叠也是如此。因此, 在低价的卤化物和硫、硒、碲化物中只是前面的几族, 即 Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc 和 Re 的 M—M 成键的化合物是常见的。然而, 对于 Mn 族, Fe 族, Co 族和 Ni 族的金属, 当存在 CO 基或其它能够从反键轨道中拉走的电子的基团时, 金属原子簇也能广泛地形成。因此多核的金属羰基化合物构成最大的一类有 M—M 键的化合物。

M—M 键合的分子轨道描述 在某些情况下 M—M 键合可以用 $2c-2e$ 键准确地描述。显然所有孤立的 M—M 单键, 例如在 $(OC)_5Mn-Mn(CO)_5$ 中, 可以这样描述, 而且甚至在少数原子簇, 如象在 $Os_3(CO)_{12}$ 中的三角形键或在 $Mo_6X_8^{4+}$ 中的八面体键, 也可以满意地处理为 $2c-2e$ M—M 键的集合。然而有许多情况要构成这样一个图象是极麻烦的, 因为这时必须引用于许多正则形式的共振杂化。由于这个以及其它的原因, 讨论在这些化合物中键合最普遍的和统一的基础是一组对于所研究问题的对称性合适的分子轨道。为了阐明这点我们在这里叙述两个例子。

三核的 $Re_3Cl_3L_3$ 具有如图 19-6 所表示的结构, 它将说明离域分子轨道如何被用来处理在原子簇中的键合。最简单的途径是认为围绕每个金属原子有一组五个配位体原子近似地位于一个八面体的五个顶点。如果由每个金属原子的价壳层(由五个 d , 一个 s , 三个 p 轨道组成) 为形成这些化学键留下一组适当的轨道, 还将剩下四个未用的原子轨道或原子轨道的组合。如果我们进一步假设它们是纯的或近于纯的 d 轨道, 则应用必要的理论以定性的决定它们如何相互作用产生在整个这一组铼原子上离域分子

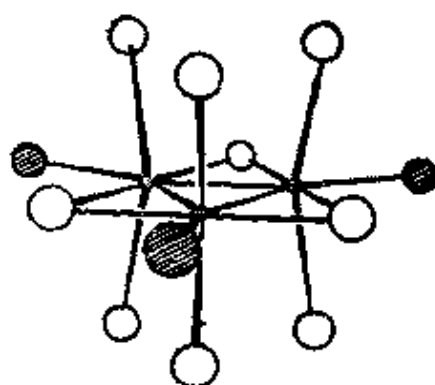


图 19-6 $\text{Re}_3\text{X}_6\text{L}_3$ 的结构。小圆圈代表铼原子，画线的圆圈代表 L 基，大的白圈代表 X 基

轨道并无困难。

分子轨道的近似的顺序表示于图 19-7。有四个成键分子轨道，其中两个(e' , e'')是二重简并的，因此合在一起，成键轨道可以容纳 12 个电子。在扣除形成金属—配位体键所需之后，每个铼原子在其价轨道中还有四个电子，于是，成键轨道成为全部占据的。因此这个原子簇是抗磁性的和最大 M—M 键合的。

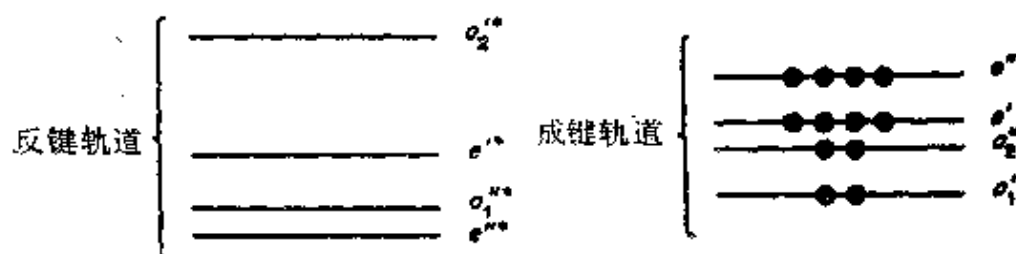


图 19-7 在 $\text{Re}_3\text{X}_6\text{L}_3$ 单元的 Re_3 簇中对于 M—M 键合的分子轨道能量的定性顺序

因为有六个电子对分布在 Re_3 三角形的三个 Re—Re 棱上，或者说每个 Re—Re 相互作用有两对电子，分子轨道图象形式上等价于把每个 Re—Re 键描述为由一个 σ 键和一个垂直于 Re_3 平面的 π 键组成的双键。

其它原子簇中，键合的相似的分子轨道处理已被描述了。在很多情况下程序和结果比这里的复杂，并且还有一些不同结果的

争论⁶, 但是这个基本的途径是普遍接受的。

另一个为什么在整个簇上以分子轨道非定域化的形式对键合的描述比定域键体系优越的原因是有些原子簇可以被氧化和还原而保持它们的整体性和对称性。例如, 我们有氧化还原系列:



这样的过程以分子轨道的形式可最方便的理解。在所引用的特例中, 分子轨道模型所提出的结果^{6b} 具有非简并的轨道作为最高充满的轨道。因此, 这里所叙述的三个络离子应当具有 0, 1 和 0 个未成对电子, 这是和实验一致的。

为了阐明对非常强的多重 M—M 键的处理⁷, 我们考虑如 $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$ 和 $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ 这样的络离子。它们的结构如图 19-8 所示。M—M 键是很短的 (Re—Re, $\sim 2.24 \text{ \AA}$, Mo—Mo, $\sim 2.13 \text{ \AA}$) 并且两个 MX_4 单元具有相互重叠方位。在扣除了净电荷和 M—X 键

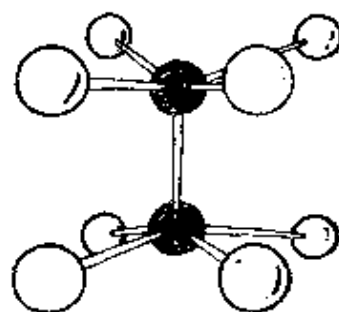


图 19-8 如 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 和 $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ 的 $\text{M}_2\text{X}_8^{n-}$ 单元的结构

之后, 每个金属原子还剩四个 d (或主要是 d) 轨道和四个电子。这些轨道中一个具有 σ 性质, 两个形成具有 π 性质的简并的一对, 而第四个对于 ReCl_4 基团的共有的四重轴具有 δ 性质。因而, 对两个这样的基团, 互相作用形成一个 σ , 两个 π 和一个 δ 成键轨道

- 6 (a) L. D. Crossway, D. P. Olsen and G. H. Duffey *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 73; (b) F. A. Cotton and T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 10; (c) M. L. Robin and N. A. Kuebler, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 978; S. F. A. Kettle, *Theor. Chim. Acta*, 1965, **8**, 211; 1966, **4**, 150; *J. Chem. Soc., A*, 1967, 314.
- 7 F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 334; F. A. Cotton and C. B. Harris, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 924.

(当然和相应于各自的反键轨道)是可能的。这四个成键轨道被四对电子占据而形成四重键。 δ 组份限制旋转正好有利于相互重叠的构型: 对这个构型 δ 重叠是最大的, 而对相互交错的构型变成零, 如图 19-9 所示。

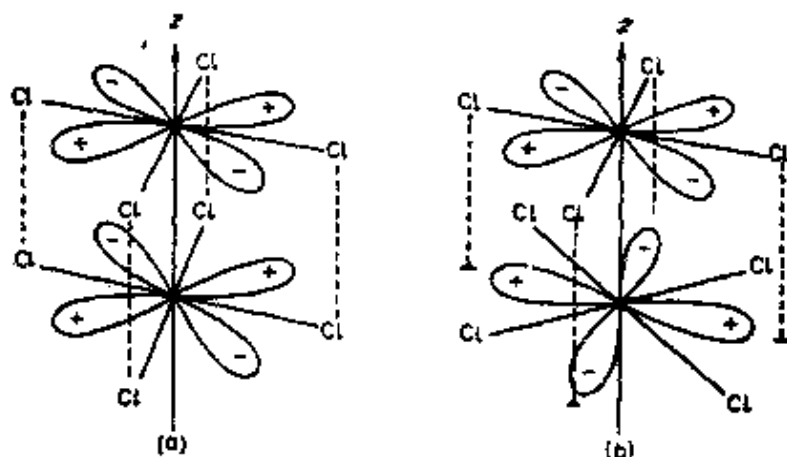


图 19-9 表示 δ 重叠如何依赖于旋转角度的示意图

(a) 具有最大重叠的相互重叠构型

(b) 重叠为零的相互交错构型

除了上述的成键(σ, π, δ)和反键的($\sigma^*, \pi^*, \delta^*$)轨道之外, 还有两个 σ 型的近似于非键的轨道, 即 $\sigma_n(1), \sigma_n(2)$, 沿四重轴有最大分布但是从两个铼原子向外凸出。对于 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 基于半定量分子轨道理论⁷的一个简单能级图(为了简洁省去所有主要是与 $\text{Re}-\text{Cl}$ 成键有关的分子轨道)在图 19-10 中给出。

杂核 M—M 键 过渡金属, 特别是在它们的羰基化合物中, 形成许多与非过渡金属或非金属的键。这对元素 Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Au, Tl, Ge, Sn 和 Pb 是特别现实的。这些键几乎都是 $2c-2e$ 键, 它们并不要求特殊解释。然而也有性质比较复杂的混合金属原子簇形成。例如三角双锥的 Sn_2Pt_3 单元和四面体的 Ge_2Co_2 单元。

含 M—M 键的物种的详细讨论指南 关于各个 M—M 键合的化合物的直接的讨论主要可在以下各处找到:

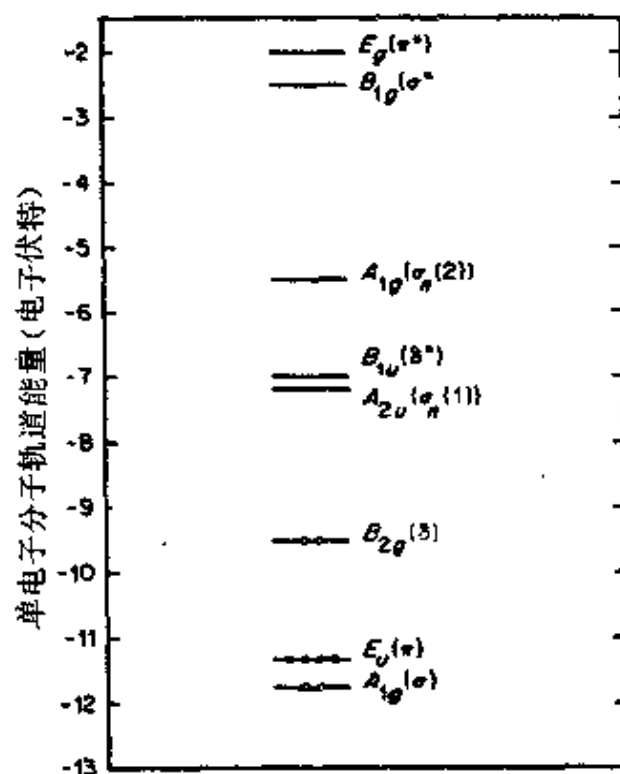


图 19-10 在 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 中, Re—Re 键合的 MO 的能级图

- (1) 多核金属羰基化合物: 22-3 节。
- (2) 在 Nb, Ta, Mo, W 这些元素的化学里的 Nb, Ta, Mo, W 的簇化合物: 第二十六章。
- (3) 在 Tc, Re, Mo, Cr, Ru 和 Rh 化学里的具有四重和其它多重 M—M 键的物种: 第二十五和第二十六章。

补充读物

Specialist periodical Reports, The Chemical Society, London: *Spectroscopic properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, Vol. 1, 1968 (包括 esr); *Electronic Structure and Magnetism of Inorganic Compounds*, Vol. 1, 1971; *Inorganic Chemistry of Transition Elements*. Vol. 1, 1972.

Atkins, P. W. and M. C. R. Symons, *The Structure of Inorganic Radicals*, Elsevier, 1967.

- Ayscough, P. B., *Electron Spin Resonance in Chemistry*, Methuen, 1967.
- Bersohn, M., and J. C. Baird, *Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*, Benjamin, 1966.
- Carrington, A., and A. D. McLachlan, *Introduction to Electron paramagnetic Resonance*, Benjamin, 1967.
- Figgis, B. N., and J. Lewis, *Progr. Inorg. Chem.*, 1964, **6**, 37 (关于过渡元素磁化学的理论和实验结果两方面的广泛讨论)。
- Earnshaw, A., *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, 1968
- Figgis, B. N., and J. Lewis, *Technique of Inorganic Chemistry*, H. B. Jonassen and A. Weissberger, eds., Volume IV, Interscience-Wiley, 1965 (磁化学实验技术的详细导论)。
- Goodenough, J. B., *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience-Wiley, 1963 (主要讨论连续阵列, 如金属氧化物的磁性)
- Hill, H. A. O., and P. Day, eds., *Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience-Wiley, 1968 [包括有关于电子顺磁共振的优秀文章(E. König 著)和主要应用于过渡元素的其它形式的光谱学)
- Hochstrasser, R. M., *J. Chem. Educ.*, 1965, **42**, 154 (当电子间相互作用能和轨道能量差大致相似时, 详细的但是非数学地讨论了电子组态)。
- König, E., Landoldt-Bornstein, Vol. 2, *Magnetic properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds*, Springer, 1966 (数据的综合编辑)
- McGarvey, B. R., *Transition Metal Chemistry*, 1966, **3**, 89 (esr 谱)
- McMillan, J. A., *Electron paramagnetism*, Reinhold, 1968.
- Mulay, L. N., *Magnetic Susceptibility*, Interscience-Wiley, 1963 (关于实验方法的优秀报道)
- Nyholm, R. S., and M. L. Tobe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1963, **5**, 1 (关于过渡金属化合物中氧化态稳定性的一般讨论)。
- Pake, G. E., *Paramagnetic Resonance*, W. A. Benjamin, Inc., 1962 (一篇好的导论, 并对过渡金属离子给予了应有的注意)。
- (刘祁涛译)

第二十章 过渡金属络合物的电子结构

绪 论

20-1. 几种理论的沿革

由于维尔纳(Werner)和他的同时代人的研究, 和随后的路易斯(Lewis)和赛德格威克(Sidgwick)关于电子对键合的概念, 导致这样的概念: 配位体是能够以某种方式将电子对给予金属离子或其它接受体, 因而形成所谓配位键的基团。在络合物中, 这个键合的门径被泡令(pauling)所推广, 并发展成为金属—配位体键合的价键理论。这个理论在整个 30 年代和 40 年代在化学家中间实际上是占统治地位的。但是, 在 50 年代被配位场理论所补充。配位场理论是 1930 到 1940 年间被物理学家主要是范弗莱克(J. H. Van Vleck)和他的学生们发展起来和在 50 年代初期被几位理论化学家重新发掘出来。我们现在的配位场理论是从叫做晶体场理论的纯静电场理论中发展出来的, 后者在 1929 年首先由培特(H. Bethe)提出。

晶体场理论, CFT, 正如我们将要看到的, 把金属和配位体之间的作用当作纯静电问题处理, 其中配位体原子被看作点电荷(或点偶极)。在相反的极端, 是金属—配位体相互作用可以描述为配位体和金属轨道重叠而形成分子轨道。虽然这两个方法确实应用了不同的物理描写, 而且, 至少在表面上它们的数学形式很不相同, 但是, 正如(范弗莱克)早就指出过的, 它们之间有一个很密切的基本关系, 因为两者都明确地和严格地应用了络合物的对称性。近来, 这个关系被进一步探究了, 而 CFT 已经被描述为一个“算

符-等价”形式¹。

用 CFT 处理的基本困难在于它不考虑金属-配位体键的部份共价性,因此在简单 CFT 中,对直接从共价性而来的无论什么效应和现象都完全说明不了。另一方面, CFT 提供了一个非常简单和容易的方法来定量地处理络合物电子结构的许多问题。相反, MO 理论不能以这样容易的方式提供定量的结果。然而已经发展了一类改进的 CFT, 其中某些参数可以经验地改进以允许有共价的效应,但并不明确地引入共价性到 CFT 的理论形式中去。这种改进的 CFT 常常称为配位场理论, LFT。然而 LFT 有时也用来表示从静电 CFT 理论到 MO 理论中间的各级理论。在这一章中,我们将在后一个意义上使用 LFT 这个名词。并且我们引入“改正的晶体场理论”, ACFT (Adjusted Crystal field theory), 来专指在其中某些参数经验地变化以允许共价性但又不明确引入共价性的那种 CFT 形式。

配位场理论在上面所指的术语的意义上,可以定义为关于离子的内轨道被它的化学环境分裂的根源和后果的理论。在这方面通常感兴趣的内轨道是部份充填的轨道,即 d 和 f 轨道。然而我们将只限于对 d 轨道的讨论。在很大程度上, LFT 的这两个部份,即分裂的根源和分裂的后果,可以分别考虑。这一点有重要的意义:由于 d 轨道分裂的存在所引起的许多现象,即使还没有关于为什么会分裂的准确解释可用,也可以(从实际效果上去)理解。当然,所有 d 轨道分裂的后果的精确严格的讨论都不可能和关于使分裂发生的作用力的讨论分开。

我们将由概述 CFT 形式开始。然而当阅读 20-2 节时,极为重要的是,读者要记住这是缺乏物理意义的纯理想形式,因为配位

1 J. S. Griffith, *J. Chem. Phys.*, 1964, 41, 516.

原子不是几何点。相反，它们是和金属原子本身有大致相同大小和结构的实体。但是 CFT 形式实际上是配位场理论的历史原本，它提供了有用的结果。并且熟悉它对于阅读文献是绝对必要的。

静电的晶体场理论, CFT

20-2. d 轨道被静电场的分裂

让我们考虑一个金属离子 M^{n+} ，它处于一个八面体配置的点电荷的中心，如图20-1所示。我们假设这个金属离子在闭合壳层之外有一个 d 电子；这样一个离子可能是 Ti^{III} , V^{IV} 等。在自由离子中，这个 d 电子进入五个 d 轨道中任何一个都必定有相同的几率，因为它们都是等价的。然而，现在这些 d 轨道不是所有都等价了。有一些 d 轨道集中在比较靠近负离子的空间区域，而电子显然将优先占据那些尽可能远离负电荷的轨道。由考察 d 轨道的空间形状（见图 20-2）并把它们与图 20-1 比较，我们发现 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 两个轨道具有强烈集中在电荷近旁的凸出部份，而 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 轨道所有的凸出部份在电荷与电荷之间。还可以发现，在后一组的三个轨道

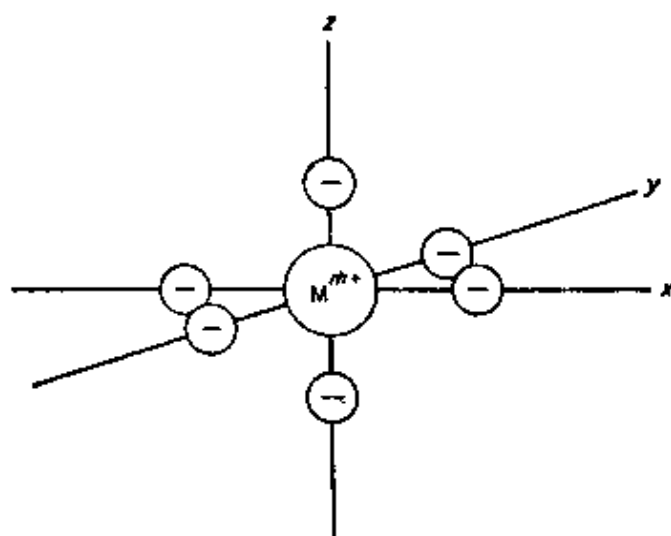


图 20-1 以直角坐标系为参考，表明围绕一个中心 M^{n+} 离子，六个负电荷的八面体排列的示意图

即 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 中, 每一个对于电子都是同等有利的, 这三个轨道在八面体络合物中具有完全等价的环境。两个相对说来不利的轨道 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 也是等价的; 这一点从图 20-2 看是不明显的, 但是

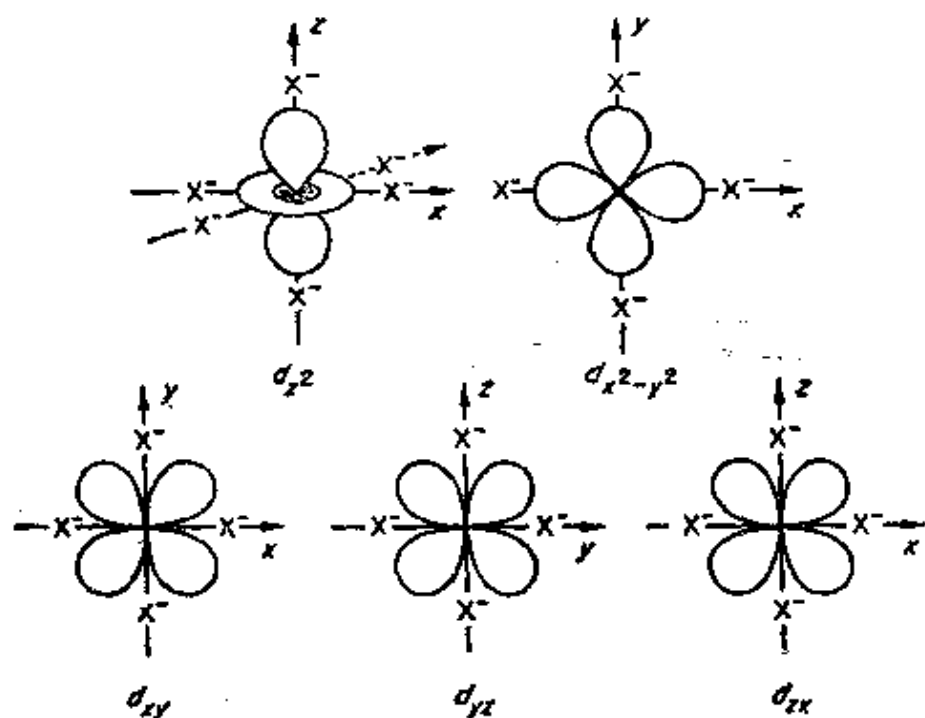


图 20-2 相对于一组六个以八面体排列的负电荷, 在五个 d 轨道中电子密度分布的示意图。(参考图 20-1)

图 20-3 表明了为什么是这样。如图所示, d_{z^2} 轨道可以化为两个轨道 $d_{z^2-x^2}$ 和 $d_{z^2-y^2}$ 的线性组合, 后者的每一个都显然与 $d_{x^2-y^2}$ 轨道等价。但是重要的是这两个轨道并不独立存在。把 d_{z^2} 轨道以这种方式分解, 仅仅是为了形象地使读者理解相对于电荷的八面

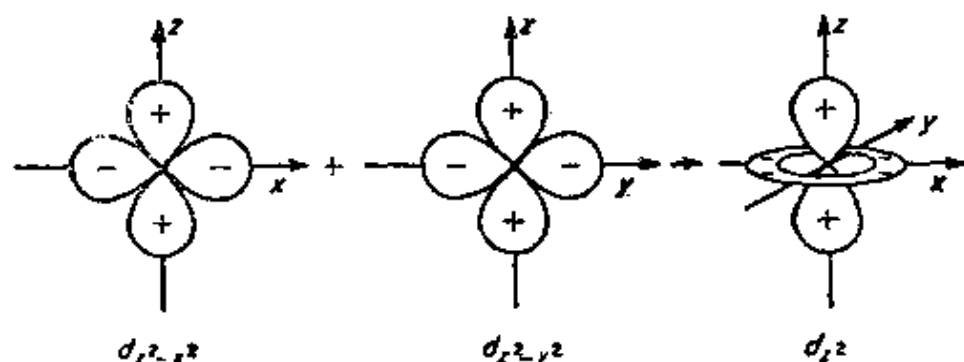


图 20-3 $d_{z^2-x^2}$ 和 $d_{z^2-y^2}$ 轨道组合成 d_{z^2} 轨道的示意图

体分布时, $d_{x^2-y^2}$ 与 d_{z^2} 等价。直接的, 虽然不是简单的数学论证, 可以用来严格地证明这一点。

因此, 在六个负电荷的八面体环境中, 金属离子有两类 d 轨道: 一类是三个彼此等价的, 按习惯记为 t_{2g} (有时记为 d_e 或 γ_5) 的轨道和另一类两个彼此等价的习惯记为 e_g (有时记为 d_γ 或 γ_3) 的轨道; 而且 e_g 轨道的能量比 t_{2g} 高。这些结果可以表示在一个能级图中, 如图 20-4a 所示。

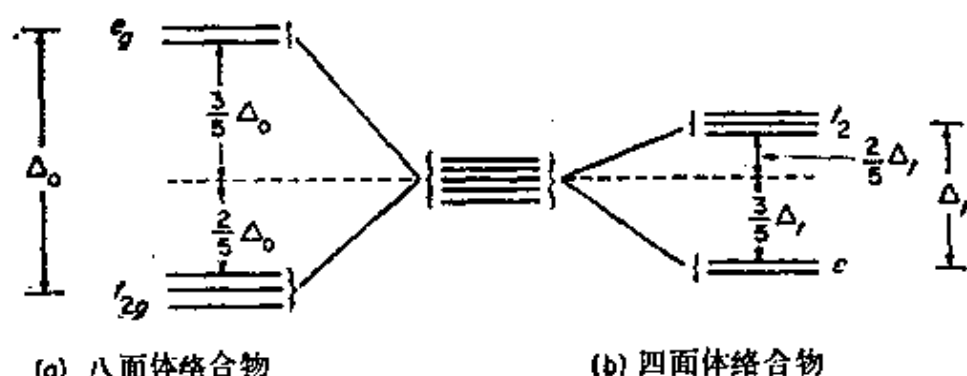


图 20-4 表示一组 d 轨道被八面体和四面体静电场分裂的能级图

在图 20-4a 中可以看到, 我们把 e_g 和 t_{2g} 轨道之间的能量差表示为 Δ_o , 其中下标 o 代表八面体。现在来解释图 20-4a 的另一个特点, 即 e_g 能级高于未分裂的 d 轨道 $\frac{3}{5}\Delta_o$, 而 t_{2g} 能级低于未分裂 d 轨道 $\frac{2}{5}\Delta_o$ 。我们假设一个阳离子含有拾个 d 电子, 每个 d 轨道中两个电子。首先把它放在一个空心球的中心, 这个球的半径等于 $M-X$ 核间距离, 而总电量 $6e$ 是均匀地铺开在球面上的。在这样的球对称的环境下, d 轨道保持五重简并*。体系的总能量, 即金属离子和荷电的球能量具有定值。现在假定, 把球面上的总电荷集中在六个间断的点电荷上, 每一个的电量为 e , 并且每一

* 当然, 当荷电的球包围离子时, 离子的所有轨道的轨道能量都要大大升高, 但升高的数值不等。

个点位于八面体的一个顶点，但仍在球面上。当金属离子只包含球对称的电子壳层时，仅仅在这个球面上以这种方式重新分布点电荷不能改变体系的总能量，但是我们已经看到，作为这个重新分布的结果，在 e_g 轨道上的电子现在具有比 t_{2g} 轨道高的能量，因而必然有四个 e_g 电子能量总的增加等于六个 t_{2g} 电子能量总的降低。这就意味着每个 e_g 轨道能量的升高是每个 t_{2g} 轨道能量降低的 $\frac{6}{4}$ 倍，这就相当于图形上所表示的 $\frac{3}{5}:\frac{2}{5}$ 的比例。

这个分裂的模型，即所有轨道能量变化的代数和为零，叫做这一组能级的“重心守恒”。对于作用力是纯静电力和被分裂的这一组能级的能量可以容易地从其它可能发生相互作用的能级组中分离出来的任何分裂模型，这个重心规则都是普遍适用的。

由相类似的推理方式可以表明，围绕一个离子的处于四面体的顶点的四个点电荷造成 d 壳层的分裂如图 20-4b 所示。在这个情况下， d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 轨道比 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道较不稳定。如果考虑到 d 轨道的空间性质并注意到四个负电荷的四面体排列，如图 20-5 所画的那样，这是可以定性地估计到的。如果在八面体和四面体情况中阳离子，阴离子和阳离子-阴离子距离是相同的，则可以证明：

$$\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$$

换句话说，其它条件大致相同时，在四面体络合物中的晶体场分裂将大约为八面体络合物的一半。

上面的结果是假设离子配位体如 F^- ， Cl^- 或 CN^- 等可以用

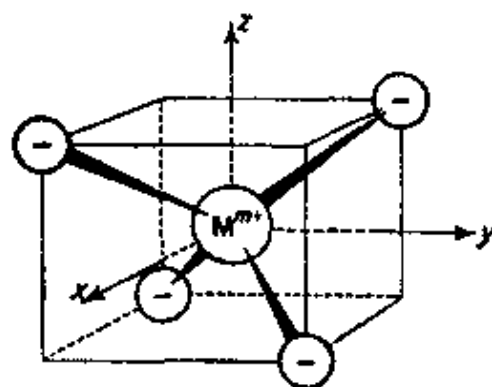
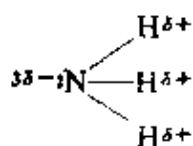
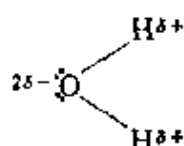


图 20-5 相对于鉴别 d 轨道时所使用的坐标轴，表明四面体排列的四个负电荷围绕一个阳离子 M^{m+} 的示意图

负的点电荷表示而得到的。中性的但又是偶极子的配位体（例如 20-I 和 20-II）用其负端接近金属离子。实际上在正的金属离子



(20-I)



(20-II)

的场中，这样的配位体进一步被极化。因此，在像六氨合物这样的络合物中，金属离子被六个以其负端最靠近金属离子的偶极子所包围，这样的排列与六个阴离子的排列对于 d 轨道具有相同的一般效果。因此，所有上述结果对于含有中性的极性配位体的络合物都是正确的。

其次，我们考虑在向四边形畸变的八面体络合物和平面络合物中 d 轨道分裂的模型。我们从一个八面体络合物 MX_6 开始，从中我们慢慢地撤去两个成反式的配位体。假定这两个配位体是在 z -轴上的两个。一旦当这两个配位体到金属离子的距离变得比其它四个配位体大时，立刻就在 d 轨道中间出现新的能量差别。首先， e_g 轨道的简并性就丧失了， d_{z^2} 轨道变得比 $d_{x^2-y^2}$ 轨道更稳定些。这是由于在 z -轴上的配位体对 d_{z^2} 电子的直接排斥效应比对 $d_{x^2-y^2}$ 电子大得多。同时 t_{2g} 轨道的三重简并性也失掉了。随着在 z -轴上配位体的远离， d_{yz} 和 d_{zx} 轨道保持彼此等价，但是它们变得比 d_{xy} 轨道更稳定一些，因为它们的分布造成它们对于沿 z -轴的电荷比 d_{xy} 轨道更敏感。因此对于所考虑的一个微小的四边形畸变，我们可以画出能级图如图 20-6 所示。显然，对于相反类型的四边形畸变，即两个反式的配位体比其它四个配位体更靠近金属离子，则分裂组份的相对能量将颠倒过来。

如图 20-6 所示，一般说来，四边形畸变可以变得这样大，以致 d_{z^2} 轨道的能量降至 d_{xy} 轨道之下。对某一个特殊情况，这种情形

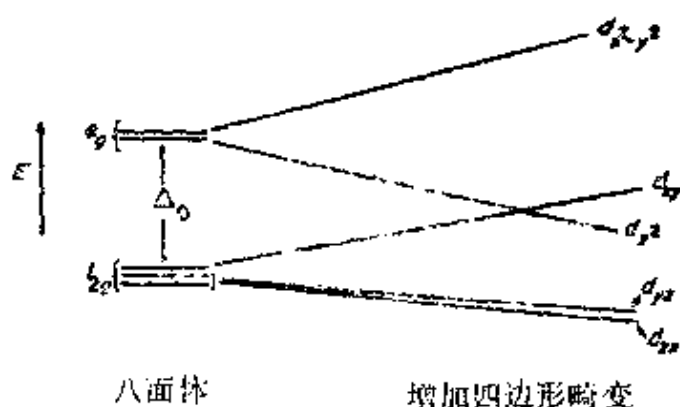


图 20-6 随着由八面体排列的配位体中拉走两个在 z -轴上的反位的配位体而逐渐变形, d 轨道进一步分裂的能级图

(甚至当两个反式配位体被完全除去,以致得到一个正方形的四配位络合物的极限情况)是否实际发生,决定于有关金属离子和配位体的定量的性质。应用适合于 Co^{II} , Ni^{II} 和 Cu^{II} 的正方形络合物的参数定量计算,导致如图 20-7 所示的能级图,其中 d_{x^2} 轨道已经下降得比 d_{xz} 轨道低得多,以致接近于 (d_{yz}, d_{zx}) 这一对轨道的能量。如图 20-6 所指出的, d_{x^2} 甚至可能下降到 (d_{xz}, d_{yz}) 能级之下,而且事实上,实验结果表明在某些情况确实如此(例如 PtCl_4^{2-})。

对于配位体的正方角锥(*spy*)配置,分裂图与正方形配置定性上是相似的,因为从一个八面体中仅仅除去一个 z -轴上的配位

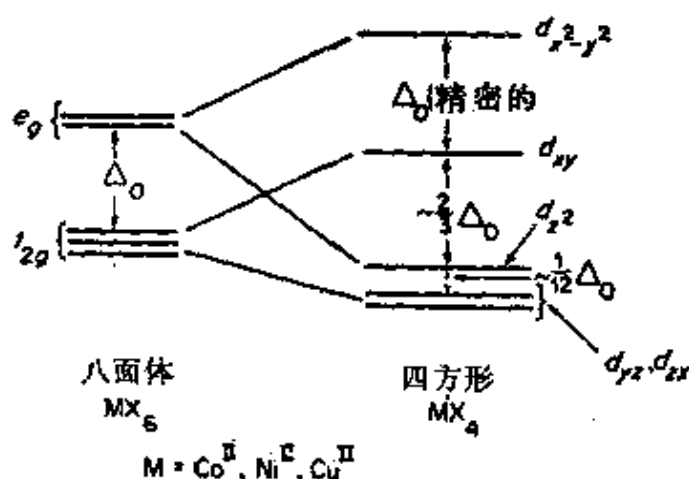


图 20-7 第一过渡系某些金属离子的相应的八面体和正方形络合物的近似能级图

体所引起的扰动与除去或部份除去 z -轴上的两个配位体在定性上是相同的。因此,图 20-6(还有图 20-7,虽然不是定量地)可以用于这个情况。

三角双锥络合物 一个离子在三角双锥(tbp)配位体场中的 d 轨道分裂图也可以由静电的讨论推出。 tbp 具有 D_{3h} 对称性。把三重轴当作 z -轴,我们首先把 d 轨道分成三组,每一组对于配位体的位置有不同的空间关系:(1) d_z^2 ; (2) $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$; (3) d_{xz}, d_{yz} 。后两组中的每一对实际上是等价的,虽然这一点可能不是一看就立刻明白。

d_z^2 轨道的所有突出部份都处于配位体的区域,因而在这个轨道中的一个电子是很不稳定的。 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道的所有突出部份都处于配位体之间,因而应当是相对稳定的轨道。在一个 d_{xy} 或 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上的电子是远离 z -轴上的配位体的,但是是接近 xy 平面上的配位体的,因此在这些轨道上的一个电子应当比在 d_z^2 轨道上的电子稳定,但是比 d_{xz} 或 d_{yz} 上的不稳定。所以,当垂直方向和水平方向上的配位体都是相同的或相似的并且距金属离子有大致相同的距离时,作为定性的预测, d 轨道分裂的模型应如图 20-8 所示。

由前面的定性讨论不可能估计出这两个分裂的相对大小;然而定量的处理^{2,3}和实验数据两者都指出,一般说来 δ_2 是 δ_1 的 2—3 倍。例如对 $TiX_3(NR_3)_2$ ($X=Cl$ 或 Br) 分子, $\delta_1 \approx 5500$ 厘米⁻¹ 和 $\delta_2 \approx 9000$ 厘米⁻¹。

轨道分裂的一些后果及应用

现在我们已经按照 CFT 的形式表明了 d 轨道如何被八面体、

2 C. A. L. Becker, D. W. Meek and T. M. Dunn, *J. phys. Chem.*, 1968, 72, 3588.

3 J. S. Wood, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1582. 及所引参考文献。

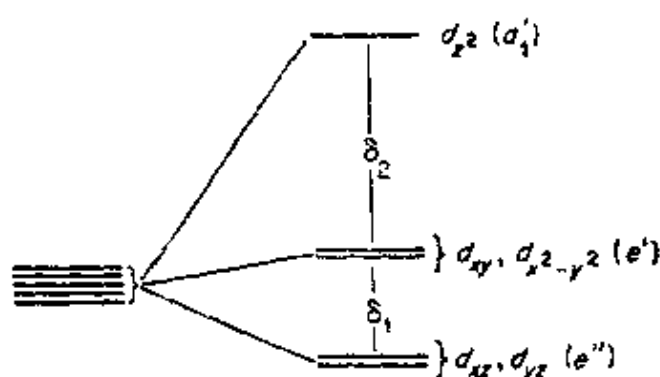


图 20-8 在三角双锥晶体场中 d 轨道的分裂模型

四面体以及其它排列的配位体所分裂。不管所涉及的模型的人为性, 定性地说, 这些分裂被正确地推测出来了这是事实。我们现在来考察这个分裂所造成的某些重要的后果。在这之后, 再转回来讨论这个分裂的原因的更确切的解释。

20-3. 由晶体场理论看磁性质

在研究过渡金属络合物的磁性时, 我们首先要知道有多少未成对电子存在。现在我们将考察这个性质如何用在上一节所描述的轨道分裂的道理来理解。

如果有一组 n 个或更少的电子进占一组 n 个简并轨道, 它们将在这些轨道中分散开并给出 n 个不成对的自旋, 这是一个普遍的规律。这就是洪特第一规律或者叫最大多重性规律。它意味着电子成对是一个不利的过程; 为了使电子成对发生必须消耗能量。如果两个电子不仅要自旋成对而且要放在同一个轨道里, 能量上就更不利, 因为电子被迫占有同一个空间区域增加了电子间的静电排斥。现在假设在某些想像的分子中有两个能量间隔为 ΔE 的轨道和有两个电子进占这两个轨道。参看图 20-9, 我们看到, 当我们每个轨道放一个电子时, 它们的自旋将保持平行而其总能量将为 $(2E_0 + \Delta E)$ 。如果我们把两个电子都放入能量较低的一个轨道, 它们的自旋将偶合起来以满足排斥原理, 而总能量将是 $(2E_0 + P)$, 这里 P 表示使两个电子在同一轨道中成对所需要的能量。

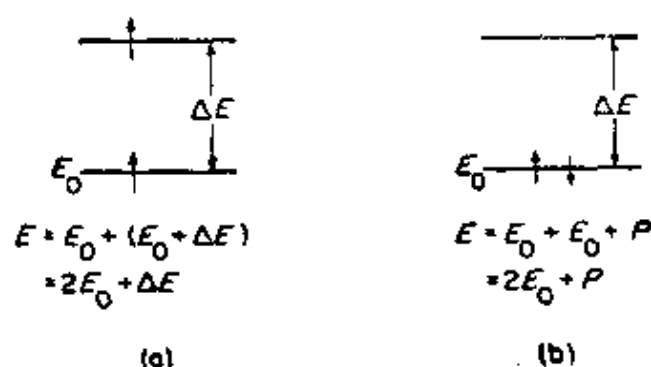


图 20-9 一个假想的两轨道体系。图形表明两个电子的两种可能的分布及其总能量

因此,这个体系在其基态将有(a)分布还是(b)分布,就取决于 ΔE 是比 P 大还是比 P 小,如果 $\Delta E < P$,三重态(a)将更稳定;如果 $\Delta E > P$,则单重态(b)更稳定。

八面体络合物 我们首先利用以前从 CFT 推得的 d 轨道分裂图把上述类型的论断用于八面体络合物。正如图 20-10 所表明的,我们可以放一个、两个和三个电子到 d 轨道中去,而关于它们如何占据这些轨道,没有任何疑问。它们当然进入比较稳定的 t_{2g}

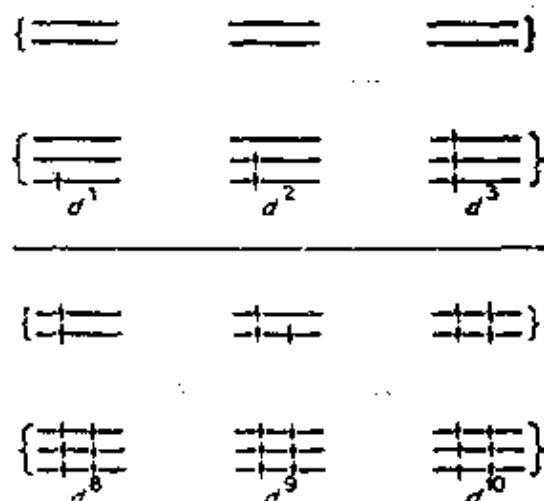


图 20-10 具有 d 组态为 $d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10}$ 的八面体络合物中, d 轨道的唯一的基态占据图象

轨道并且自旋全部平行,而且不管由 Δ 大小来度量的晶体场的强度如何,这都是对的。对于具有八个,九个和十个 d 电子的离子,

也只有一种轨道占据的方式以给出最低能量(见图 20-10)。对于剩下的 d^4, d^5, d^6 和 d^7 组态, 每一种情况都有两种可能性存在, 而哪一种状态代表基态的问题只能由 Δ_0 和平均成对能 P 的值相比较来回答。每种情况下的两个构型和它们的能量的简单表示式一起在图 20-11 中示出。具有最大可能的未成对电子数的构型叫做高自旋构型, 而具有最小数目未成对电子的构型叫低自旋或自旋成对构型。这些构型可以由应用类似于在自由原子的电子构型中所使用的符号书写出来, 我们列出每个被占据轨道或轨道组, 利用一个右上标表明存在的电子数。例如 d^3 离子在八面体场中的基态是 t_{2g}^3 , d^5 离子在八面体场中两种可能的状态是 t_{2g}^5 和 $t_{2g}^3 e_g^2$ 。这个符号在图 2-11 中进一步以图解说明。能量是以未分裂构型的能量(离子在相同总电荷的球壳中的能量)为参考, 把每个 t_{2g} 电子的能量计为 $-\frac{2}{5}\Delta_0$, 每个 e_g 电子计为 $+\frac{3}{5}\Delta_0$ 和把每一对电子占据同一轨道时的能量计为 P , 这样简单地加合而得的。

对于高自旋和低自旋状态都是可能的这四种情况, 由图

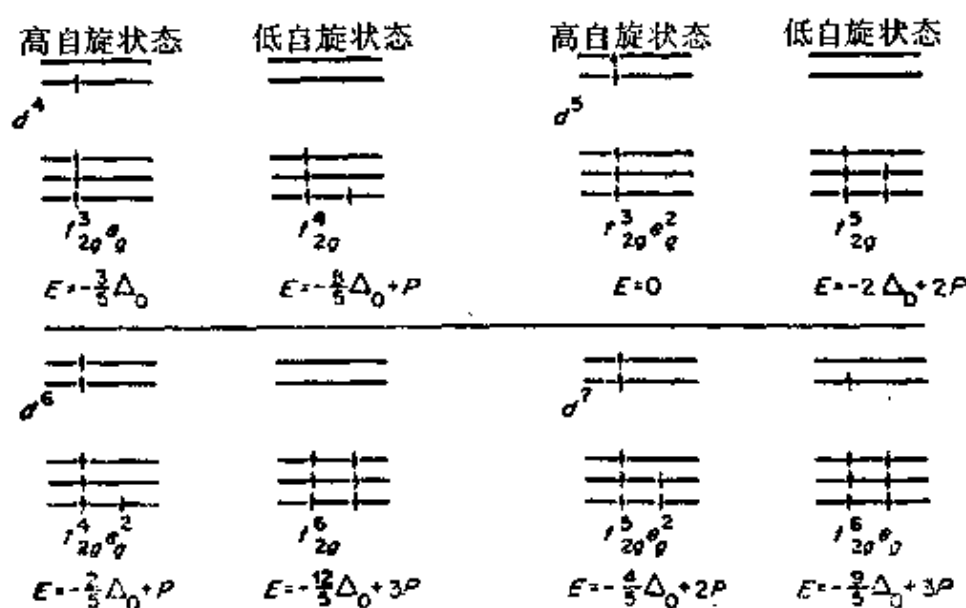


图 20-11 在八面体场中 d^4, d^5, d^6, d^7 离子可能的高自旋和低自旋基态示意图, 包括写出其构型的符号和能量表示式。(说明在正文)

20-11 所给出的能量方程式, 我们都可以得到对于当高自旋状态和低自旋状态具有相等能量时, Δ_0 和 P 之间关系的如下表示式:

$$\Delta_0 = P$$

这个关系式在所有的情况都是相同的, 并且意味着在八面体静电场中任何离子的自旋状态直接决定于由分裂能 Δ_0 来度量的场的大小是大于还是小于在这个特殊离子中的平均成对能 P 。对于 d^4, d^5, d^6 或 d^7 类型的一个特定的离子, 晶体场越强, 电子就越是尽可能挤入比较稳定的 t_{2g} 轨道; 而在较弱的晶体场中, 这里 $P > \Delta_0$, 电子将保持在整个这组 d 轨道中分散开 (就像在自由离子中一样)。对于其它类型的离子, 即 d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 和 d^{10} , 不论晶体场的强度如何变化, 不成对电子数总是和自由离子中一样的。

对于第一过渡系的有关离子, 平均成对能已经由光谱数据作

表 20-1 某些过渡金属离子的晶体场分裂能 Δ_0 和
平均电子成对能 P (能量单位为厘米⁻¹)

组 态	离 子	P^a	配位体	Δ	自旋状态	
					推测的	观测的
d^4	Cr^{2+}	23,500	$6\text{H}_2\text{O}$	13,900	高	高
	Mn^{3+}	28,000	$6\text{H}_2\text{O}$	21,000	高	高
d^5	Mn^{2+}	25,500	$6\text{H}_2\text{O}$	7,800	高	高
	Fe^{3+}	30,000	$6\text{H}_2\text{O}$	13,700	高	高
d^6	Fe^{2+}	17,600	$6\text{H}_2\text{O}$	10,400	高	高
			6CN^-	33,000	低	低
	Co^{3+}	21,000	6F^- 6NH_3	13,000 23,000	高 低	高 低
d^7	Co^{2+}	22,500	$6\text{H}_2\text{O}$	9,300	高	高

a. 以后将看到, 由于所谓电子云伸展效应 (nephelauxetic effect) 在络合物中这些能量可能比自由离子低20%, 然而可以看到, 即使它们降低了这个数量, 正确的自旋状态仍就被推测出来了。

出了近似的理论估计。在表 20-1 中, 这些能量和某些络合物的 Δ_0 值(由下一节描述的方法得来的)一起列出。可以看到, 上面所述的理论在所有的情况下, 都得出正确的推测。进一步还可以注意到, 对一切给定的配位体, 平均成对能由一个金属离子到另一个金属离子, 就像 Δ_0 值变化一样, 是不规则地改变的。因此, 如表 20-1 所示, d^5 体系应在其高自旋状态特别稳定, 而 d^6 体系应以低自旋状态特别稳定。这些推测与实验事实很好地符合。

更详细的磁性质如轨道贡献, 磁矩的反常的温度依赖关系和磁的各向异性也可应用 CFT 计算或者更好地用 ACFT 计算, 而所得结果通常是很好的近似。它们不是完美无缺的, 因为这个理论的基本假设——金属离子和其环境之间的相互作用是由其最近邻的粒子所提供的纯静电的微扰——并非完全正确。

四面体络合物 已经发现, 对 d^1, d^2, d^7, d^8 和 d^9 的情况只有高自旋状态是可能的, 而对 d^3, d^4, d^5 和 d^6 组态高自旋和低自旋状态两者原则上都是可能的。低自旋状态的存在要求 $\Delta_t > P$ 。因为 Δ_t 值仅为 Δ_0 值的大约一半, 因此可以预期具有 d^3, d^4, d^5 和 d^6 组态的第一过渡系离子的低自旋四面体络合物是罕见的或没有的。到现在为止, 还没有发现其存在, 并且似乎没有什么希望发现它们。

正方形和向四边形畸变的八面体络合物 这两种情况可以放在一起考虑, 因为如前面指出的, 它们当中的一种情况可以并入另一种情况中去。

作为一个例子, 让我们考虑八面体环境中的 d^8 体系, 环境随后遭到四边形畸变。我们已经看到过(图 20-6)随着沿 z -轴的静电场的下降, 如何使 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道分裂开来。我们也已经看到如果四边形畸变, 也就是两个 z -轴的配位体对于静电势的贡献与其它四个配位体的贡献之间的差别, 变得足够大的话, d_{z^2} 轨道的

能量可能下降到 d_{xy} 轨道之下。在两种情况下, 两个最不稳定的轨道都不再是简并的, 而是分裂开某个能量 Q , 现在四边形畸变的 d^8 络合物是高自旋还是低自旋的问题就决定于成对能 P 是大于还是小于能量 Q 。图 20-12a 表示“弱”的四边形畸变, 也就是次最高能量的 d 轨道还是 d_{z^2} 轨道的情况。

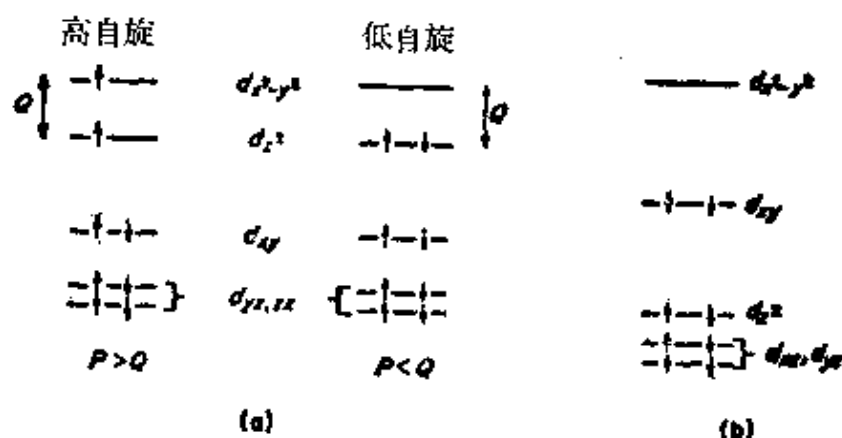


图 20-12 在一个四边形畸变的八面体场中, d^8 体系(例如 Ni^{2+})的可能的高自旋与低自旋基态的能级图

(a) 弱四边形畸变

(b) 强畸变或正方形场

图 20-12b 表示出对于强的四边形畸变的八面体, 或者说一个正方形的四配位络合物极限情况(与图 20-7 比较)的一个可能的能级排列和对于 d^8 离子占据这些能级的低自旋形式。由于最高和次最高轨道之间大的能量间隔, 实际上常常出现的 d^8 离子, 例如 Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Rh^I , Ir^I 和 Au^{III} 的电子成对能达到这个数值而给出高自旋构型是不可能的。而所有这些离子的正方形络合物都是抗磁性的(配位体有未成对电子除外)。相似地, 对于在正方形络合物中的 d^7 离子, 就像某些 Co^{II} 络合物所提供的例证那样, 只有具有一个未成对电子的低自旋状态能够发生, 并且这与观察相一致。

五配位络合物 我们将只考虑两个规则的几何构型: spy 与 tbp 。然而应该强调, 实际上这种极限的几何形状的畸变是常有

的。研究过的情况绝大多数是对 $\text{Co}^{\text{II}}(d^7)$ 和 $\text{Ni}^{\text{II}}(d^8)$ 进行的。有关数据的一些评论是有用的⁴。

spy 应用相似于图 20-7 的图, 我们首先得到的结论是只有两个较大的分裂可能大到足以导致自旋成对。因此 d^2 和 d^3 组态总

表 20-2 某些高自旋的和低自旋的 *tbp* 络合物

高 自 旋				
d^n	组态和基态	未成对 电子数	例 子 ^{a, b}	
			化 学 式	观测的磁矩 (B. M. 25°C)
d^2	$e^*{}^2(^3A_2')$	2	$\text{VCl}_3(\text{NMe}_3)_2$	2.76
d^3	$e^*{}^2e'(^4E')$	3	$\text{CrCl}_3(\text{NMe}_3)_2$	3.88
d^4	$e^*{}^2e'^2(^5A_1')$	4	$\text{Cr}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}^+$	4.85
d^5	$e^*{}^2e'^2a_1(^5A_1')$	5	$[(\text{MeSalam})_2\text{Mn}]_2$	~5.9
d^6	$e^*{}^3e'^2a_1(^5E')$	4	$\text{Fe}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}^+$	5.34
d^7	$e^*{}^4e'^2a_1(^4A_2')$	3	$\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}^+$ $[(\text{MeSalam})_2\text{Co}]_2^c$	4.43
d^8	$e^*{}^4e'^3a_1(^3E')$	2	$\text{Ni}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}^+$	3.42
低 自 旋				
d^n	组 态	未成对 电子数	例 子 ^{a, b}	
			化 学 式	观测的磁矩 (B. M. 25°C)
d^3	$e^*{}^3(^2E')$	1	无	
d^4	$e^*{}^4(^1A_1')$	0	无	
d^5	$e^*{}^4e'(^2E')$	1 或 3	无	
	或 $e^*{}^3e'^2(^3A_2')$			
d^6	$e^*{}^4e'^2(^3A_2')$	2	无	
d^7	$e^*{}^4e'^3(^1E')$	1	无	
d^8	$e^*{}^4e'^4(^1A_1')$	0	$[\text{Co}(\text{CNCH}_3)_6]^+$ $[\text{Ni}(\text{TAP})\text{CN}]^+$	抗磁性 抗磁性

a. 仅只是第一过渡系络合物。

b. $\text{Me}_6\text{tren} = (\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$; $\text{TAP} = (\text{Me}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{As}$; $\text{Me Salam} = N$ -甲基水杨醛亚胺基离子。

c. 只有高自旋化合物的报导。

是高自旋的; d^4-d^8 组态可以是高自旋的也可以是低自旋的, 决定于这两个较大的分裂的大小。实验数据相对说是缺乏的, 因为许多关于五配位的工作是对多齿配位体做的, 它们倾向于 tbp 构型。对于在 $[M(OER_3)_4(ClO_4)]^+$ ($E=P$ 或 As) 型络合物中的 d^6 , d^7 , d^8 组态, 自旋状态是高的, 然而对其它具有 spy 几何构型的几乎所有配位体配置, 至少大体上都是低自旋状态。

Tbp . 由轨道分裂图(图 20-8), 其中 δ_1 是小的, 与 Δ_1 值差不多, 而 δ_2 是大的, 与 Δ_0 值差不多, 于是我们做出如下推论:

d^2 络合物必定是高自旋的;

d^3 , d^4 络合物多半是高自旋的, 因为 δ_1 不大可能超过自旋成对能;

d^5-d^8 络合物可能是高自旋也可能是低自旋构型, 这取决于 δ_2 是大于还是小于平均自旋成对能。这些可能性与一些例子总结于表 20-2。

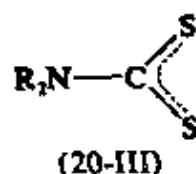
高自旋和低自旋的相互转变 我们可以想到临界的轨道分裂的存在, 其大小与 P 值差不多, 所以高自旋状态与低自旋状态具有差不多相同的能量。

即使这样的情况不是经常发生, 但已有数个情况得到很好的证明⁵。铁(III)离子(d^5)的含有氮羧酸根配位体(20-III)的某些络合物是首先被发现的(由 Cambi 及其同事于 1931—1933 发现)并且在近年来被广泛地研究了^{5,6}。

4 L. Sacconi, *pure Appl. Chem.*, 1968, 17, 97; *J. Chem. Soc (A)*, 1970, 248; M. Ciampolini, *Structure and Bonding*, 1969, 6, 52.

5 E. K. Barefield, D. H. Busch and S. M. Nelson, *Quart. Rev.*, 1968, 22, 457; R. L. Martin and A. H. White, *Transition Metal Chemistry*, Vol. 4, R. L. Carlin, ed., Marcel Dekker, Inc., 1968, P. 113.

6 A. H. Ewald, R. L. Martin, E. Sinn and A. H. White, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1837.



在随后马上就要进行的对这些体系以及少数其它体系的讨论中, 将要应用一种来源于电子构型的状态的符号(例如 $t_{2g}^3 e_g^2$ 构型的 ${}^6A_{1g}$ 态)在对这个符号作出解释之前就要应用。目前关于这个符号只需要理解左上标是表示的状态的自旋多重性。

三氨荒酸铁(III)分子 $\text{Fe}(\text{dtc})_3$ 的六个硫配位原子具有三角形畸变的八面体构型; 但是作为一级近似, 由于八面体对称性的三角形畸变引起的分裂可以忽略, 按照理想的 O_h 对称性来表示轨道和状态。在这个基础上高自旋和低自旋构型的基态分别是 ${}^6A_{1g}$ ($t_{2g}^3 e_g^2$) 和 ${}^2T_{2g}$ (t_{2g}^5), 对大多数 R 基, ${}^2T_{2g}$ 态比 ${}^6A_{1g}$ 态能量低数百厘米 $^{-1}$, 所以在低温时, 有效磁矩 $\mu_{\text{有效}}$ 倾向于 $\sim 2.1 \text{ B.M.}$, 这是 t_{2g}^5 构型的特征。随着温度的升高, 分子开始增加高自旋状态, 并且平均有效磁矩上升, 按照一个 S 形曲线似乎趋向一个渐近的极限。当然这个极限值必定小于一个纯的高自旋络合物的 $\mu_{\text{有效}}$, 因为决不可能加热会激发全部分子到高自旋状态。对于低自旋状态和高自旋状态之间的能量差 ΔE 在 $50-250 \text{ 厘米}^{-1}$ 以内的一个典型情况

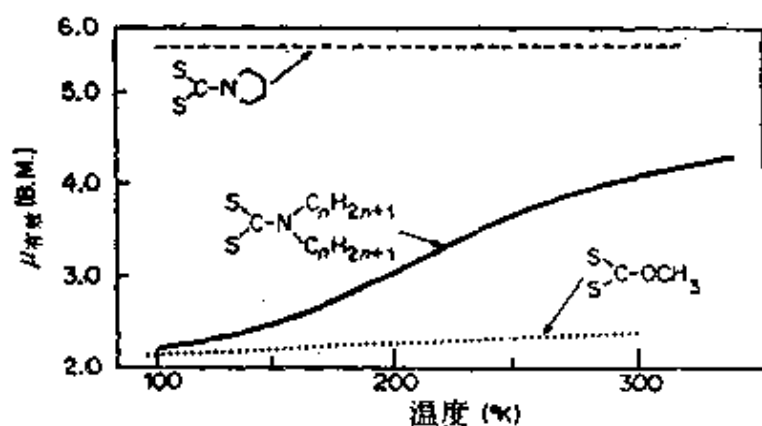


图 20-13 对某些 FeL_3 络合物 $\mu_{\text{有效}}$ 随温度的变化。其中 L 是氨荒酸盐或黄原酸盐

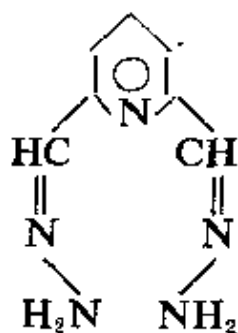
的这种行为如图 20-13 所示；这是严格的能量范围，因为从 100K 到室温，热能由 $\sim 70 \text{ 厘米}^{-1}$ 变到 $\sim 200 \text{ 厘米}^{-1}$ 。如果 ΔE 变得大于 $\sim 29 \text{ 千焦/摩尔}$ ($>$ 在测定的最高温度下的 RT 的 10 倍)，高自旋激发状态的由于加热所造成的增加就是可以忽略或近于可以忽略的了。并且就观察到与温度无关的低自旋行为。这就是当 R, R' 基是环己基或当 NRR' 被 OR 基取代 (给出黄原酸盐而不是氮荒酸盐) 时的情况。相反, NRR' 被吡咯烷所取代时, 造成高自旋状态变得能量比低自旋状态低大大多于 RT 的一个数量, 因而我们得到简单的与温度无关的高自旋行为。

应当注意, 以上讨论的自旋互相转变的行为在溶液中相对说是简单的 (在形式上它与任何通常的异构体间的化学平衡 $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ 没有任何区别), 但是在固态中它变得要复杂得多, 由考虑分子在两个状态之间的一个简单的玻兹曼分布, 只能近似地符合实验结果。然而, 当引入两个交叉状态与更高的状态之间的相互作用, 特别是考虑到因为电子从 e_g 轨道 (它是反键轨道, 见 20-14 和 20-17 节) 迁移到非键的 t_2 轨道时要显著影响键强, 所以振动对于两个状态的总自由能的贡献将不同这一事实而对理论进行改善之后, 可以定量地符合实验结果。各种其它方法 (例如莫兹堡谱, 核磁共振, 红外和电子光谱) 都已被用来研究这些体系, 并且对它们的行为的一个很详细的和通常是满意的理解已经得到⁵。在其它的 d^5 情况中, 已经研究过的是各种变性肌球蛋白 (metmyoglobin) 络合物。

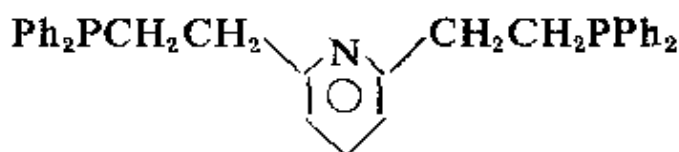
对于 d^6 体系, 已经观察到的包含 ${}^5T_{2g}(t_2^4e^2)$ 和 ${}^1A_{1g}(t_2^6)$ 状态的互相转变现象主要是如 $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ 这样的 Fe^{II} 络合物, 水合 Co^{III} 离子和在某些混合氧化物中的 Co^{III} 。仅仅对少数铁(II)化合物, 特别是 $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ 做过很详细的研究。

一些 Co^{II} 络合物提供了在 d^7 体系中的互相转变平衡的例子,

这里涉及的是 ${}^4T_1(t_2^6e^2)$ 和 ${}^2E(t_2^6e)$ 状态。对于大约十多个 $[\text{CoL}_2]\text{X}_2$ 型的络合物(其中 L 是一个 2,6-吡啶二醛二腙型的三齿配位体 (20-IV) 或者与它密切有关的配位体), 具有 2E 基态, 而 4T_1 态仅仅只高几百厘米⁻¹。最近, 络合物 $\text{Co}[\text{三-(2-吡啶基)胺}]_2$ 高氯酸盐已证明具有相似的情况⁷。



(20-IV)



(20-V)

除去八面体络合物发生的自旋互相转变的平衡外, 对于 5- 配位的 Co^{II} 和 Ni^{II} 络合物 $\text{M}(\text{PpyP})\text{X}_2$, 其中 PpyP 是 (20-V), 而 $\text{M}=\text{Co}$, $\text{X}=\text{Br}$ 或 I , 和 $\text{M}=\text{Ni}$, $\text{X}=\text{Cl}$, 的几个例子也已经知道了⁸。

电子吸收光谱*

20-4. 八面体和四面体络合物

d^1 和 d^9 体系 首先让我们考虑最简单的情况, 具有 d^1 组态的一个离子处在一个八面体场的中心, 例如在 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中的 Ti^{III} 离子。这个 d 电子将占据一个 t_{2g} 轨道。在频率 ν 等于 Δ_0/h 的光的照射下, 这样一个离子就可能捕获一个辐射的量子并将此

7 P. E. B. Barnard *et al.*, *Chem. Comm.*, 1970, 520.

8 S. M. Nelson and W. J. S. Kelly, *Chem. Comm.*, 1968, 436; 1969, 94.

* 这里只讨论 $d-d$ 跃迁或晶体场跃迁, 电荷转移跃迁的讨论需要分子轨道描述, 推迟到 20-18 节。

能量转化为电子由 t_{2g} 到 e_g 轨道的激发能，这里 h 是普朗克常数而 Δ_0 是 t_{2g} 和 e_g 轨道之间的能量差。由这个过程所产生的吸收带发现于六水合钛(III)离子的可见光谱如图 20-14 所示，这并且是引起它的紫色的原因。这个吸收带的三个特性：位置、强度和宽度是重要的。

在讨论吸收带的位置和 d 轨道的分裂的关系时，在光谱中的频率单位和轨道的能量单位两者都使用厘米倒数或波数(缩写为 厘米^{-1}) 这个相同的单位是方便和通常实行的。应用这个习惯，我们看到，图 20-14 的光谱告诉我们，在 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中 Δ_0 是 20,000 厘米^{-1} 。因为每一千焦是 83.7 厘米^{-1} ，这就意味着分裂能是 ~ 240

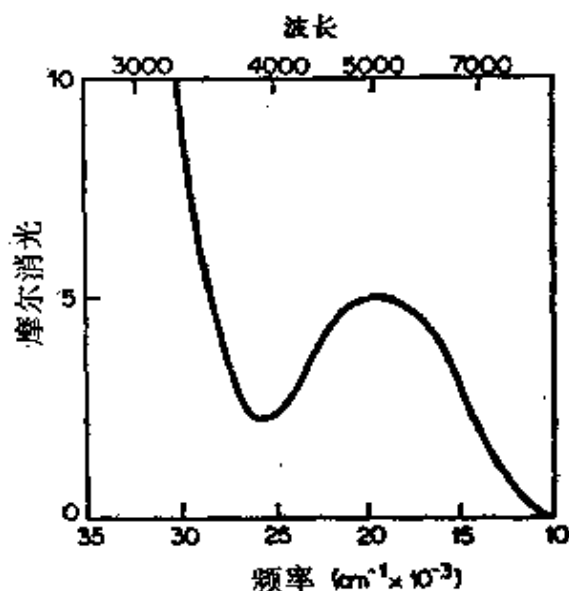


图 20-14 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的可见吸收光谱

千焦/摩尔，这是与通常的化学键能的数值差不多的。一般说，我们将看到，晶体场理论使我们能够从可见光谱中的吸收带频率计算出 d 电子的不同状态间的能量间隔。现在这个情况是最简单的，即观察到的频率是和 d 轨道分裂相同的。

现在来讨论 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子的这个吸收带的强度。我们注意到它和许多体系所发现的吸收带相比较是非常弱的。原因是电子从一个中心对称的轨道跃迁到另一个也是中心对称的轨道，而按照量子力学的规律，所有这类的跃迁都称做“禁戒的”。“允许的”单电子跃迁的强度在其吸收峰的摩尔消光约为 10^4 。如果晶体场理论的假设，即金属离子的电子在基态和激发态两者都是占据的完全纯的 d 轨道而且与离子的周围环境没有除纯库仑作用以外的其它作用，是完全正确的话，这个吸收带的强度将准确为零。由

于假设不是完全正确(20-6节将要讨论)所以它才有一个小的强度。我们也注意到这个吸收带具有几千厘米⁻¹的宽度,而不是在频率正好等于 Δ_0 处的一条尖锐的线。这也是一个普遍的现象,我们下面将详细讨论。

对于 d^9 离子的 $d-d$ 光谱的解释也可以像我们对 d^1 离子所作的一样简单。这是空穴理论(见3-3节)的另一个应用,按照这个理论,一个 d^{10-n} 组态除了能量项的符号变化外,在晶体场中具有与 d^n 组态相同的行为。前者在其 d 壳层中具有的空穴数与后者所具有的电子数相同。按照空穴理论(这个理论在静电晶体场的极限范围内是完全严格的),在 d 壳层中的 n 个空穴可以当作 n 个正电子处理,所有我们从静电场所推得的 d 能级分裂,除了模型将颠倒过来而外,对一个正电子都将是定量地相同的,因为在一个电子的静电最不稳定的区域恰恰是正电子静电最稳定的区域,相反也对。因此,我们可以认为在八面体环境中的 Cu^{II} 离子是一个在八面体场中的单正电子的离子并且推断在基态时,这个正电子将占据一个 e_g 轨道,它可以由辐射提供的能量 Δ_0 而被激发到一个 t_{2g} 轨道。

然而实验发现, Cu^{II} 离子在水溶液中的吸收带并不是一个简单的对称型的吸收带,而是由几个近于重叠起来的吸收带组成的。细心的读者可能已经注意到 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子的吸收带也并不完全是一个很简单的对称的吸收带。在两个情况下这些复杂情况都来源于八面体环境的畸变,这是姜-泰勒(Jahn-Teller)理论的要求。我们将在20-10节中讨论这个理论。

d^2-d^8 离子; 能级图 为了解释含有多于一个少于九个电子的金属离子的络合物的光谱,我们必须使用一种能级图,它是建立在自由的(未络合的)离子中有关的 d^n 组态的鲁塞尔-桑德尔(Russell-Saunders)状态的基础上的。可以表明,正像一组五个

d 轨道被其周围配位体的静电场分裂而给出两组或更多的较低简并性的能级组一样, 一个 d^n 组态的各种 R-S 状态也是如此。一个给定 L 的状态, 不管它是由哪个 d^n 组态来的, 在一个八面体场或四面体场中所导致的组份的数目和类型都是相同的。这些事实总结在表 20-3 中, 在晶体场中离子状态的名称是穆利肯 (Mulliken) 符号; 它们来源于群论, 但是它们可以简单地当作一些符号, 在这些符号中主体字母具有下列定义: A 和 B 表示非简并性, E 表示二重简并性而 T 表示三重简并性。像对自由离子状态的字母符号 (即 S, P, D 等) 一样, 也可以用左上标来表示自旋多重性。

表 20-3 在八面体和四面体静电场中, 鲁塞尔-桑德尔状态的分裂

自由离子状态	在晶体场中的状态
S	A_1
P	T_1
D	$E + T_2$
F	$A_2 + T_1 + T_2$
G	$A_1 + E + T_1 + T_2$
H	$E + 2T_1 + T_2$

虽然一个给定的自由离子状态在八面体和四面体场中被分裂而给出的状态在数量和类型上是相同的, 但是能量的模型是相互颠倒的。这和我们已经讲过的 d^1 的情况下所得的结果是很相似的 (图 20-4)。

关于晶体场状态的能量计算方法的讨论超出本书的范围。对于无机化学家为了应用这些图并不必要知道能级图是如何得到的, 当然, 懂得恰当地解释它们是必要的。为此我们将比较详细地考查几个能级图以阐明它的解释。其它的图将在各个过渡元素化学的讨论中随后引入。为了读者的方便在附录中给出了全部的能级图, 在书的正文中用的图一般只是定性地表明相对能量, 而在附

1

1



1

1

- 1

晶体场的强度。但是如果同一名称的状态有两个或两个以上时, 则它们的能量线一般地表现出弯曲。这是由于这样的状态之间就像它们与晶体场作用一样, 彼此也相互作用。

重要的是指出, 在这个图中一个三重态在整个表示出来的强场中都处于最低处, 而且因为它的斜率和其它状态一样陡, 所以不论晶体场能够变得多么强, 它们将仍然是最低状态。这和我们基于 d 轨道的简单分裂图所已经得到的结论是完全一致的, 它表明在一个八面体场中不管场可能多么强, 两个 d 电子的自旋总是平行的。

为了应用这个能级图来推测或解释 d^2 离子的八面体络合物, 例如 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子的光谱, 我们首先注意有一个量子力学的选择定则禁止不同自旋多重性的状态之间的跃迁。这就意味着在目前的情况下只有三个跃迁, 即由 3T_1 基态到三个三重的激发态 3T_2 , 3A_2 和 ${}^3T_1(P)$ 能够发生。实际上, 自旋禁戒的跃迁, 由于弱的自旋-轨道相互作用也很弱地发生, 但是比自旋-允许的跃迁要弱几个数量级并且通常并不被注意。

$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子的实验研究正好表现出三个吸收带, 其能量大约为 17,000, 25,000 和 38,000 厘米^{-1} 。应用一个类似于图 20-15 的能级图, 在其中自由离子状态的能量分裂被调节准确地适合于 V^{III} , 我们发现在 $\Delta_0 = 21,500 \text{厘米}^{-1}$ 时, 这三个跃迁预期在 17,300, 25,500 和 38,600 厘米^{-1} 处, 与观察很好地一致。对于第一过渡系金属在其正常氧化态时的高自旋络合物, 这种程度的定量一致或接近这样的情况并不是总能达到的, 除非应用可调节的 CFT(ACFT) 处理, 在这个处理中自由离子状态的实际能量要有些改变, 其原因将在 20-16 节中阐明。

其次我们考查在八面体场中的 d^8 离子的能级图(图 20-16), 除了由自由离子的 1D 状态而来的最低的单重态以外, 我们的注意

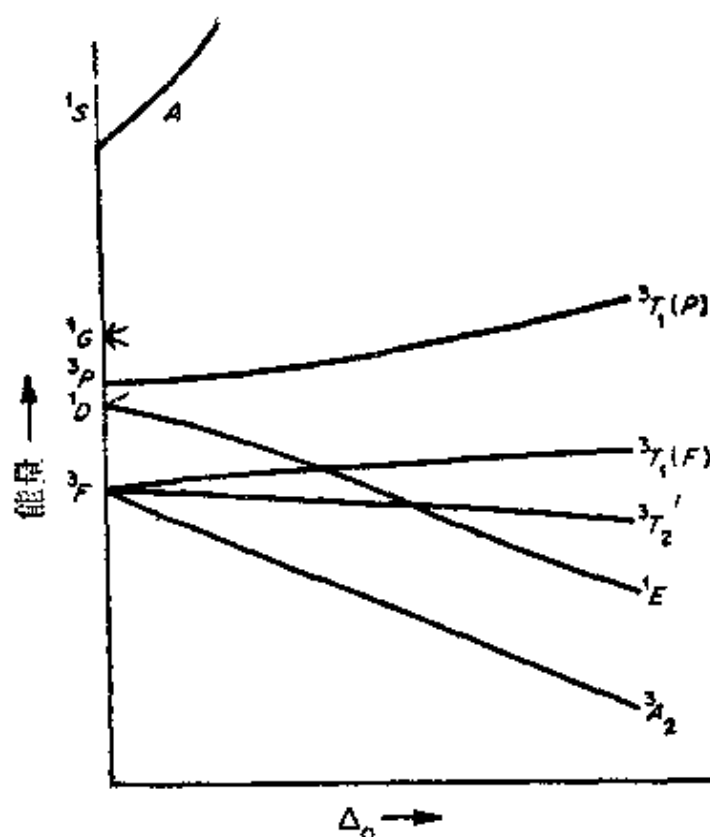


图 20-16 在八面体场中 d^8 离子的部分能级图, 只表示三重态和一个最低的单重态

力只局限于三重态。这就表明对这个体系不管晶体场多强, 基态总是一个自旋三重态, 这是和我们以前由考虑八个电子在五个 d 轨道中的分布所做出的结论相一致的结果。比较对 d^2 和 d^8 情况由 F^3 基态所得到的三个组份的排列, 我们注意到模型是彼此颠倒的, 这是空穴理论对于 d^2-d^{10-2} 组态的一个表示, 它与我们以前考查过的 d^1-d^{10-1} 的例子是基本相似的。

对于在四面体晶体场中的 d^n 体系可以画出相似的能级图。这些能级图与体系在八面体场中的能级图之间有一个重要的关系, 我们已经看到过 d 轨道在四面体场中的分裂模型正好是 d 轨道在八面体场中分裂模型的颠倒。在四面体场中和在八面体场中 d^n 体系的能级图之间存在一个相似的颠倒关系。在四面体场中每个 R-S 状态被分裂而导致的那些组分在能量顺序上是与在八面体场

中的顺序相反的。更进一步,正如在单电子的情况一样,当其它所有因素,如金属配位体距离,不变时,金属离子和配位体之间纯的静电作用在四面体情况下所产生的分裂只有八面体情况的4/9。

最后,因为从八面体场变到四面体场和由 d^n 变到 d^{10-n} 组态分裂模型颠倒的组合效应,这些 d^n 体系的能级图之间有相当广泛的定性的相似性,当我们在八面体场中的 d^n 过渡到在四面体场中的 d^n 时, R-S 状态的所有分裂都被颠倒过来。但是当从一个八面体(四面体)场中的 d^n 组态变到一个八面体(四面体)场中的 d^{10-n} 组态时又发生相同的颠倒。这些关系再联系到对自由离子 d^n 和 d^{10-n} 体系的 R-S 状态在数目,类型和相对(虽然无疑不是绝对)能量上是相同的,这就意味着各对组态-环境组合在晶体场中具有定性相同的能级图,而各对与另外的各对之间的区别仅在于各个自由离子状态分裂图形的颠倒。这些关系在表 20-4 中列出。

从前面能对能级图的描述和解释,显然可以应用它从观测的光谱带来决定在络合物中的 Δ_o 和 Δ_t , 在 d^2 和 d^8 体系的能级图中可以注意到有三个自旋允许的吸光带,它们的位置都取决于一个参数 Δ_o 或 Δ_t , 因此在这些情况下理论的内部自洽性可以核对。

表 20-4 在八面体和四面体晶体场中各个 d^n 组态的能级图之间的关系

八面体 d^1	和四面体 d^9	——颠倒——	八面体 d^9	和四面体 d^1
八面体 d^2	四面体 d^8	←——颠倒——→	八面体 d^8	四面体 d^2
八面体 d^3	四面体 d^7	←——颠倒——→	八面体 d^7	四面体 d^3
八面体 d^4	四面体 d^6	←——颠倒——→	八面体 d^6	四面体 d^4
八面体 d^5		←——相同——→		四面体 d^5

a. “颠倒”的含意是,从每一个自由离子状态而来的能级顺序颠倒,而不是说能级图整个颠倒过来。

* 这仅仅是近似正确,因为 3F 和 3P 状态之间的间隔在络合物中和在自由离子中不是相同的,因而这个间隔就变成除了 Δ 之外,由实验决定的第二个参数。在 20-12 节我们将回来讨论这一点。

关于 Δ 值的大小对于金属离子的价态和原子序数, 配位壳层的对称性和配位体的性质的依赖关系可以做出某些概括。对于含有高自旋的金属离子的八面体络合物, 由大量体系积累的数据, 可以作出如下推断:

1. 对第一过渡体系的络合物, 其 Δ_0 值对二价离子是 7500—12,500 厘米⁻¹, 对三价离子是 14,000—25,000 厘米⁻¹。

2. 对于同族同价态的金属离子的相应的络合物, 其 Δ_0 值从第一过渡系到第二过渡系增加 25—50%, 由第二过渡系到第三过渡系大约也增加 25—50%, 这已由络合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 和 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 Δ_0 值很好地说明了, 它们的 Δ_0 值各为 23,000、34,000、和 41,000 厘米⁻¹。

3. 和理论的预测一致, 对于除配位壳层几何形状不同外, 其它差别最小的络合物, 其 Δ_i 值大约为 Δ_0 值的 40—50%。

4. Δ 值对于配位体本身的依赖关系遵循一个称为光谱化学序列的有规则的顺序, 现在我们就来阐明它。

20-5. 光谱化学序列

由含有各种金属离子和各种配位体的大量络合物的光谱实验研究发现, 配位体按照它造成 d 轨道分裂的能力可以排成一个序列。对于比较常见的配位体, 这个序列是: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \sim \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{py} \sim \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy} < o\text{-phen} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$ 。这个序列的意思是这样的, 对于两个含有相同金属离子而配位体不同的络合物, 不管具体的金属离子是那个, 其 d 轨道的分裂, 因而其可见吸收带的相对频率, 都可以由上述的序列推测。当然我们不能期望这样一个简单的和有用的规律能够无条件的应用。在应用它时, 必须记住以下限制:

1. 这个序列是建立在常见氧化态金属离子的数据的基础上的, 因为金属在一个稀有的高氧化态或低氧化态时的金属-配位体

相互作用的性质可能在某些方面与它在正常氧化态时的作用有所不同，在稀有氧化态的络合物中，明显搅乱这个序列的情况可能发生。

2. 甚至金属离子在其正常氧化态时，在序列中相邻的或接近相邻的成员之间颠倒顺序的情况也有时发现。

20-6. 以Mn(II)为例，对谱线的强度和宽度的进一步说明

图 20-17 表示出在 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中的八面体配位的 Mn^{2+} 和在 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 离子中的四面体配位的 Mn^{2+} 的光谱。我们首先考察 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的光谱，其它八面体配位的 Mn^{2+} 络合物的光谱是十分相似的⁹。最明显的特征是(a)，吸收带很弱，(b)，吸收带数目大，(c)，吸收带的宽度变化大和有一个确实是极窄的吸收带。光谱的所有这些主要特征都容易由配位场理论解释。

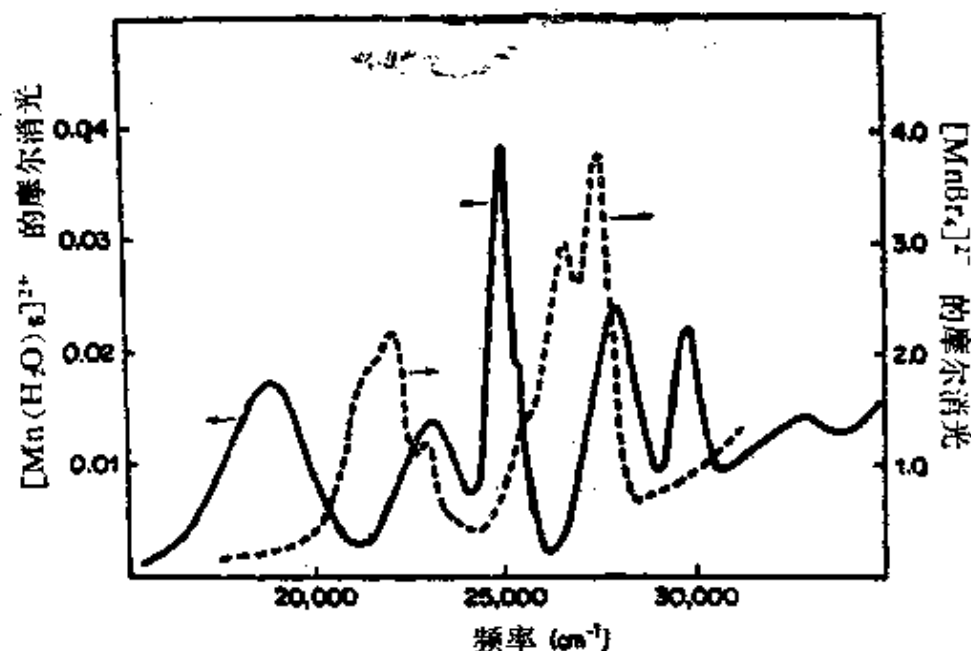


图 20-17 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子(—, 摩尔吸收标度在左侧)和 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 离子(---, 摩尔吸收标度在右侧)的d-d吸收光谱

9 J. J. Foster and N. S. Gill, *J. Chem. Soc., A* 1968, 2625.

在 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 光谱中的吸收带比通常发现的 $d-d$ 晶体场跃迁(参看图 20-14)要弱 10^2 倍还多。这个离子具有很淡的颜色以及其它的 Mn^{II} 的盐和络合物(其中 Mn^{II} 是在八面体环境中)也都有很淡的粉色,而粉末状的固体常常呈白色,就是因为它们的吸收带非常弱。吸收带很弱的原因是很简单的。在弱的八面体场中的 d^5 体系的基态在每个 d 轨道中有一个电子并且自旋平行,造成一个自旋六重态。这相当于未被配位场分裂的自由离子的 6S 基态。然而这是唯一可能的六重态, $t_{2g}^3 e_g^2$ 电子分布的每一种可能的变化都要产生两个或四个自旋成对,因而造成四重态或两重态。因此 d^5 体系的所有激发态都有与基态不同的自旋多重性,而向这些激发态的跃迁是自旋禁戒的。因为弱的自旋-轨道相互作用,这样的跃迁不是完全没有,但是只给出很弱的吸收带。这样自旋禁戒的跃迁所给出的吸收带通常大约比与其相似的,但是自旋允许的跃迁要弱 ~ 100 倍。

为了理解自旋禁戒的吸收带的数目和宽度,我们必须参看一个能级图。图 20-18 表明一个简化了的 d^5 体系的能级图,在其中所有自旋两重态均被省去。这些两重态大多有很高的能量,并且从六重基态向它们的跃迁是双重自旋禁戒的,因而从未观察到过。由图形看,有四个自由离子的 R-S 状态,它们都是四重态,并且表明了它们随配位场强度变化的分裂。可以由把 Δ 取值大约 8600 cm^{-1} 而适合 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的观察到的吸收带,这由图形上竖直的破折线所标明。图形表明在计算该图形所用的近似的程度上,由 4G 项而来的 4E 和 4A_1 状态是简并的。正如在 $\sim 25,000 \text{ cm}^{-1}$ 的谱峰上的小肩峰所表明的那样,这是很接近的但不是精确的。

还可以注意到有三个状态,即来自 4F 的 4A_2 状态,来自 4D 的 4E 状态和来自 4G 的 ($^4E_1, ^4A_1$) 状态,其能量与配位场的强度无关。这种情况,它在上部的与基态有相同自旋多重性的状态中决不会发

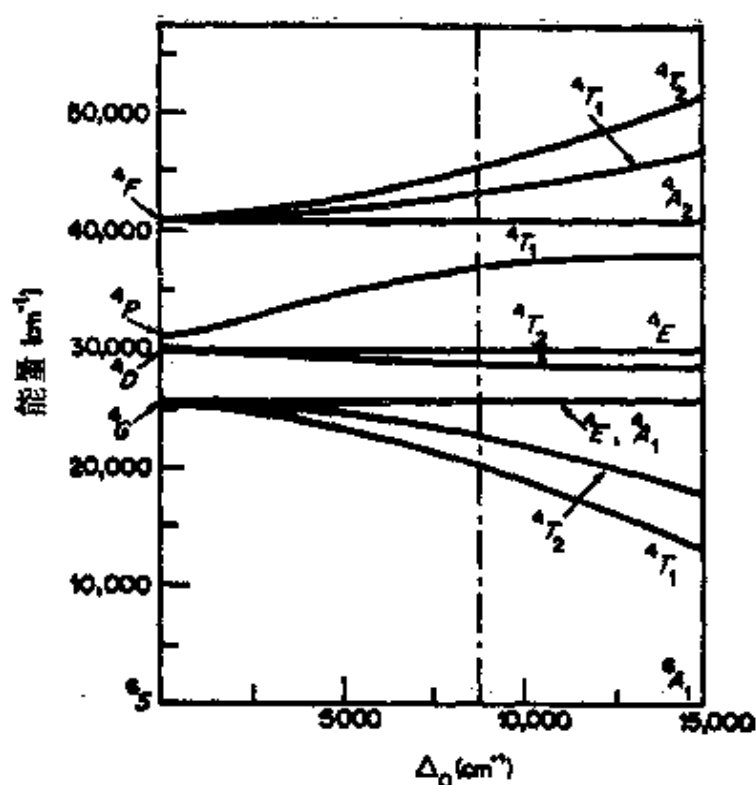


图 20-18 仅仅表示出 5S 状态与四重态的 Mn^{II} 离子的能级图。在 $\Delta=0$ 时的R-S状态的能量间隔是适合 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 离子的能量间隔(不是真正的自由 Mn^{2+} 离子),而竖直的线(---)是对 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 的 Δ 值(8600 厘米 $^{-1}$)

生,使得电子间排斥参数的降低能够非常容易准确测定。

理论上的考虑表明 $d-d$ 跃迁光谱带的宽度应当与较高状态相对于基态的陡度成比例,在目前情况下,基态能量与配位场强度无关,这就意味着带宽应与如图 20-18 所看到的,各个较高状态谱线的斜率成比例。把 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 的光谱与能级图相比较,表明完全满足这个预期的结果。最窄的谱带在 $\sim 25,000$ 和 $\sim 29,500$ 厘米 $^{-1}$,它们相应于向较高的斜率为零的状态迁移。其它较宽的谱线的宽度也是与较高状态的能量线的斜率成比例。

为什么谱带宽度与斜率成比例的原因容易以一种定性的方式来理解。由于配位原子来回振动,晶体场的强度 Δ 也围绕相应于配位体平衡位置的一个平均强度来回摆动。现在,如果基态和激发

态之间的能量分离是 Δ 的一个灵敏的函数,那么相应于在振动过程中,金属—配位体距离变化范围内,能量差的变化将相当大;另一方面,如果两个状态间的能量分离对于 Δ 是相当不灵敏的,那么在整个振动范围内就只能包含一个窄的能量区间。图 20-19 说明了这个讨论。

Mn^{II} 的四面体络合物是黄绿色的,并且颜色比八面体络合物强。一个典型的光谱表示于图 20-17。首先可以看到,摩尔吸收的值在 1.0—4.0 范围,而对于八面体的 Mn^{II} 络合物(见图 20-17),是在 0.01—0.04 的范围。四面体络合物的吸收强度比八面体络合物大约增加 100 倍完全是典型的。关于这一点的原因尚不完全确切地了解。但部分地被认为是由于在四面体环境中金属 p 轨道与 d 轨道的混合,而这个混合由于金属 d 轨道和在四面体络合物中的配位体轨道的重叠而被促进了。

在图 20-17 中也可以看到,有六个吸收带分成两组,每组三个吸收带,正如 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 所有的那样。但是这里更要靠近得多。因为对于四面体络合物 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$, Δ 值比 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的 Δ 值要小,这是预料之中的。由能级图(20-18)可以看到,在较低能量的一组中,能量最高的谱带应当是相应到与场强无关的 (${}^4E_g, {}^4A_g$) 能级的跃迁,而且这个谱带似乎应是很窄的,虽然它部分地被这组中其它两个谱带重叠上了。

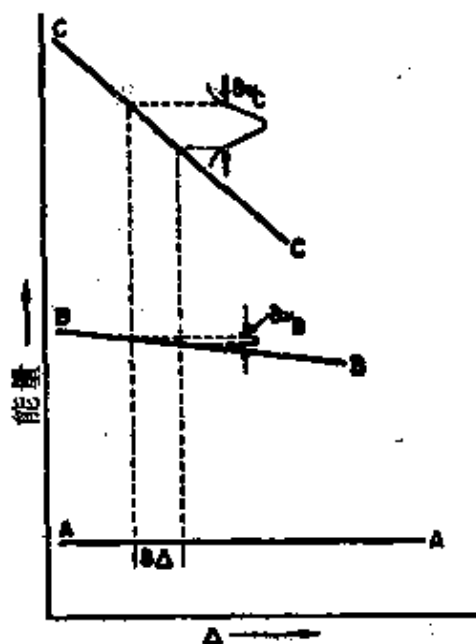


图 20-19 表明谱带宽度如何与较高能量状态相对于基态的斜率的关系的示意图。A—A 给出基态的能量, B—B 和 C—C 是两个较高状态的能量,它是配位场强 Δ 的函数。 $\delta\Delta$ 表示由于配位体振动 Δ 变化的范围,而 $\delta\nu_B$ 和 $\delta\nu_C$ 是由于跃迁 $A \rightarrow B$ 和 $A \rightarrow C$ 所得的谱带的宽度

旋 光 性

最重要的具有旋光性的无机化合物或者至少在近年来最充分研究过的旋光性无机化合物是含有两个或三个螯合环的过渡金属络合物。过渡金属络合物在旋光性的研究中特别重要是由于两个原因。第一,有几个过渡金属离子,特别是 Co^{III} , Cr^{III} , Rh^{III} , Ir^{III} 和 Pt^{IV} 给出在动力学上非常惰性的络合物,可以分离出它们的光学异构体而且其外消旋速度非常慢,以致可以方便地进行光谱研究。第二,旋光性的详细研究,作为一个起点就要求对所研究的化合物的能级和电子光谱有一个相当清楚的了解,并且如果化合物在可见区有容易观察到的吸收带,则大大有助于研究,而所要求的这两个性质都只有过渡金属化合物才具备。

20-7. 基本原理和定义

当而且仅当一个分子具有不能和它的镜象重合的结构时,才能期望这个分子具有旋光性。这样的分子称为不对称分子或手型(Chiral)分子。Chiral一词来自希腊语“手”,用来强调不能重合的镜象或对映体之间的左、右手式的关系。

手征性(Chirality)存在的一般条件,过去已经详细叙述过(1-6节)。简单说,一个不对称分子或手型分子或者是没有对称元素,或者是至多只有适当的对称轴。

$\text{M}(\text{双齿配位体})_3$ 型和顺式- $\text{M}(\text{双齿配位体})_2\text{X}_2$ 型的六配位螯合物,各有 D_3 和 C_2 对称性,满足这个条件而且是“不对称中心”就是金属离子本身的最常见的情况。

观察旋光性的最简单的方法无疑是已经熟悉的。它是观察平面偏振单色光在穿过一个含有两个对映体分子之一或数量上一个超过另一个的溶液时,偏振面的旋转。

为了更充分地了解这个现象以及其它与此密切有关的现象, 必须比较详细地研究平面偏振光的性质。当我们沿传播方向观察时, 一束平面偏振光表现出具有它的电矢量, 它就像以光的频率限制在一个平面上振动的正弦波。也有限制在一个垂直的平面上振动的磁矢量, 但我们对它不特别感兴趣。

把一束平面偏振光看作是具有相等振幅和相同周相的两个共端点的右圆偏光束和左圆偏光束的合成是有用的。一个圆偏振光束是一个其电矢量在每一个周期中围绕传播方向匀速地旋转 2π 的偏振光。图 20-20 表明两个这样的相反方向的圆偏振光束如何给出一个平面偏振光束。这里要指出, 两个圆偏振组份的最重要的性质是它们彼此是对映体, 就是说, 它们一个是另一个的不能重合的镜象。正像由两个分离的不对称半圆, 譬如 $A(+)$, $A(-)$ 和 $B(+)$, $B(-)$ 组成的分子 AB , (例如非对映体立体异构体 $A(+)$ $B(+)$ 和 $A(-)$ $B(+)$) 是一些不同的物质、具有数值上不同的物理性质一样, 两个圆偏振光束与一个不对称分子的一个给定的对映体之间的物理作用也将是定量上不同的。两个重要的差别是 (1), 左圆偏振光和右圆偏振光的折射指数 n_l 和 n_r 不同。(2), 摩尔吸收 ϵ_l 和 ϵ_r 不同。

只要折射指数不同, 则偏振平面的旋转就可以解释如图 20-

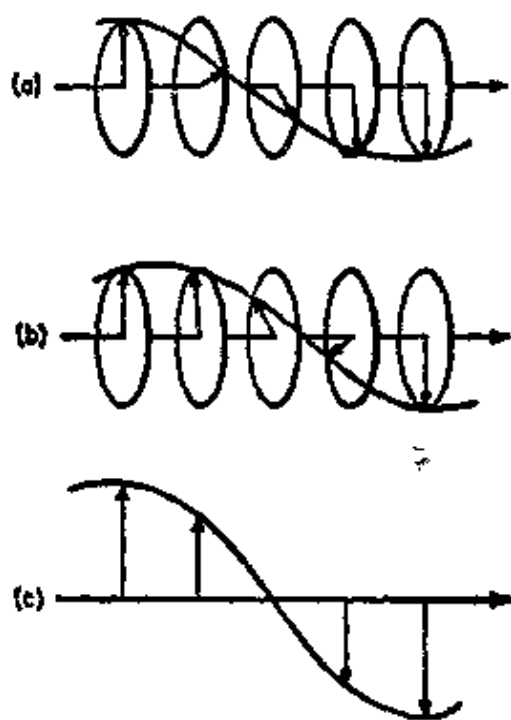


图 20-20 (a) 右-圆偏振光。(b) 左-圆偏振光。(c) 由(a)、(b)所得的平面偏振光。水平的箭头给出传播方向, 垂直于这个方向的箭头表示电矢量的瞬时空间方向。(摘自 S. F. Mason, *Chem. in Britain*, 1965, 245.)

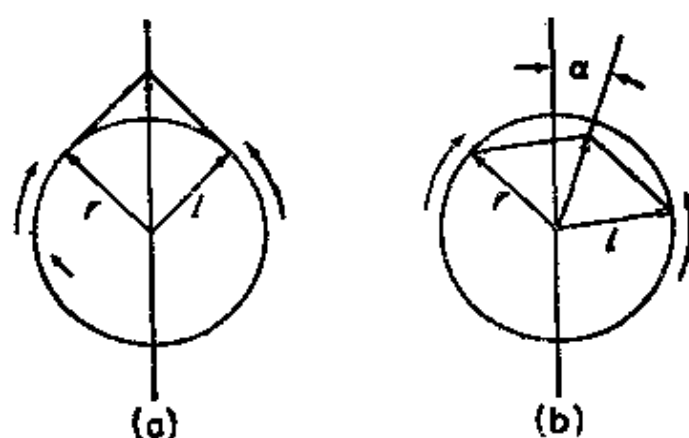


图 20-21 (a) 沿着两个圆偏振光束的两个矢量 r 和 l 及其位于垂直平面上的合矢量的传播方向上所作的瞬时观察。(b) 如果 $n_l > n_r$, 光 l 相对于光 r 减慢, 于是造成合矢量的平面旋转 α 角

21. 因为一个圆偏振组份相对于另一个圆偏振组份减速就能看出具有这个净的效应。

实际上, 同时存在 e_l 和 e_r 的差别就意味着转动了的“平面”不再是严格的平面。这可由图 20-22 看出; 因为两个组份电矢量在穿过光活性介质之后, 一个转动着的电矢量在长度上不是精确地等于另一个, 它们的合成描述一个椭圆, 它的长轴决定了旋转了的

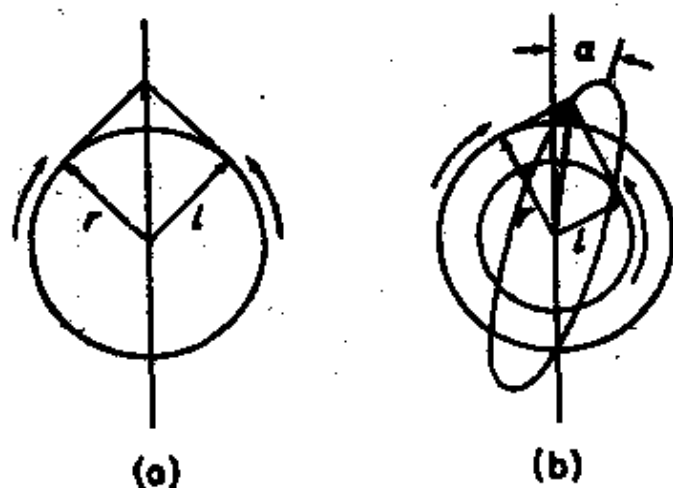


图 20-22 (a), 同图 20-21(a)。(b), 如果 $n_l > n_r$ 而且 $e_l > e_r$, 则矢量 r 和 l 将受到定性上如图所示的影响, 并且它们将给出一个其轨迹为所示椭圆的合矢量。注: 在这里为使图形清楚起见, 量 $e_l - e_r$ 是大大夸大了的

光束的“平面”，其短轴等于绝对值差 $|\epsilon_i - \epsilon_r|$ 。这个差值通常很小，所以说转动“这个平面”是一个很好的近似；然而它可以被检测出来并且构成了圆振二向色性现象(Circular dichroism)。最重要的是旋光性和圆振二向色性两者都依赖于波长，特别是依赖于处于“不对称中心”的原子或离子的电子吸收带区域里的波长。并且在一个给定的波长，一个对映体的 $n_i - n_r$ 和 $\epsilon_i - \epsilon_r$ 值与另一个对映体的值是相等、反号的。图 20-23 说明了在 λ_0 有极大值的一个吸收带区域内，一对对映体的 $n_i - n_r$ 和 $\epsilon_i - \epsilon_r$ 随波长的变化。

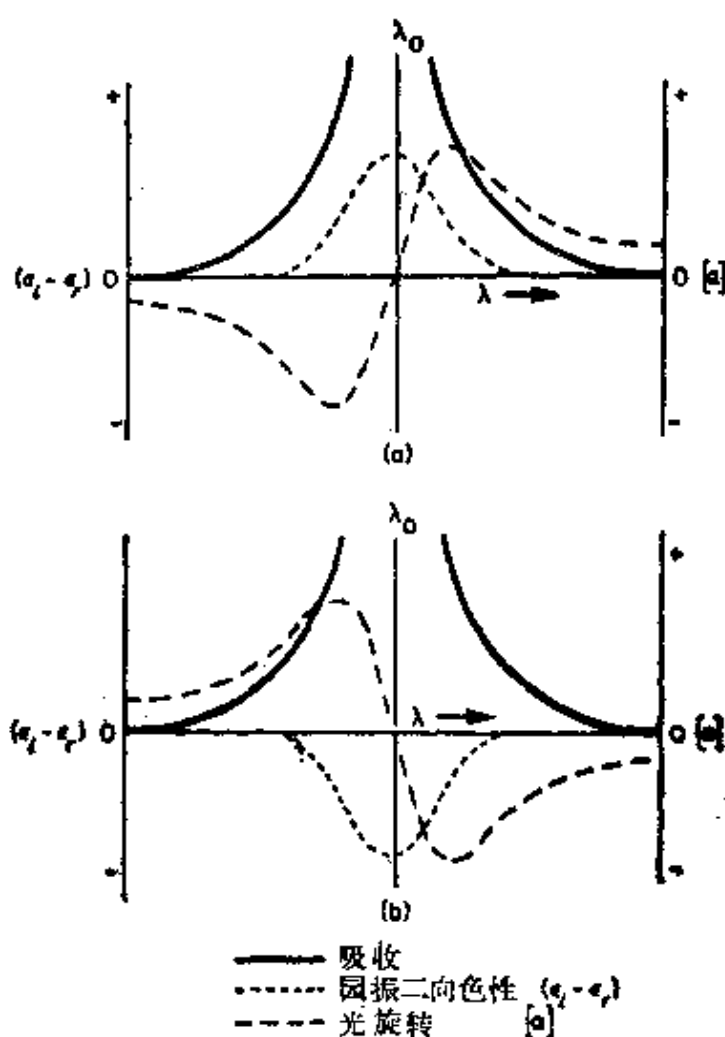


图 20-23 由在 λ_0 有吸收峰的不对称化合物给出的科顿效应。它们表现为圆振二向色性 $\epsilon_i - \epsilon_r$ 和旋光色散现象 $[\alpha]$ 。(假定在这个吸收带附近不存在其它的吸收带)

(a) 正科顿效应 (b) 负科顿效应

旋转角度随波长的变化称为旋光色散现象ORD(Optical rotatory dispersion)。这个现象和圆振二向色性CD以及随之引入的旋转光的椭圆性,所有这些加在一起称为戈登效应,以表示对法国物理学家阿米埃,科顿(Aime' Cotton)的纪念,在1895年他在这些现象对波长的依赖关系方面进行了开拓性的工作。

20-8. 应用

今天无机化学家研究戈登效应应有两个主要目的。第一,它们可以以完全经验的方式用来建立有关的不对称分子的构型的联系并由此追踪某些反应的立体过程。其次,为了用光谱法测定分子的绝对构型,理论和实验工作都正在努力进行以建立普遍可靠的标准。

在总结这些领域的结果之前,最好先叙述已经很好地研究过的旋光性络合物的类型。这些表示于图20-24。不幸,由于符号和使用这些符号的理由繁多,这些分子的手征性的标记非常混乱。在图20-24中也定义了由IUPAC(国际纯化学和应用化学协会)委员会推荐的(但尚未采用)绝对手征性的符号。我们这里采用这个符号。

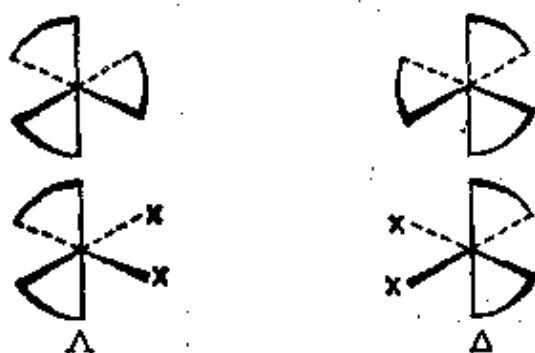


图 20-24 旋光性螯合分子的主要类型及 IUPAC 命名法(IUPAC Bulletin NO. 33, 68 页, 1968)

在作出构型之间的经验联系中,应用 ORD 和 CD 数据的重要性日见增加。基本概念是简单的,就是当分子具有相同的绝对手征性时,在相似分子中相似性质的电子跃迁应当有相同符号的

CD 和 ORD 效应。结果的主要不可靠性是由于在电子跃迁上和分子本身的结构上的“相似性”方面缺乏准确满意的标准。作为一个例证，我们用一个在其中所要求的相似性显然存在的情况。图 20-25 示出 $(+)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 和 $(+)[\text{Co}(l\text{-pn})_3]^{3+}$ 的 CD 曲线，其中 $(+)$ 号表示它们是在钠的 D 线处具有 $[\alpha]$ 为正值的对映体。显然，这两个络离子必有相同的绝对构型。 $(+)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 离子的绝对构型已经借助于反常 X-光散射测定为 Λ 。

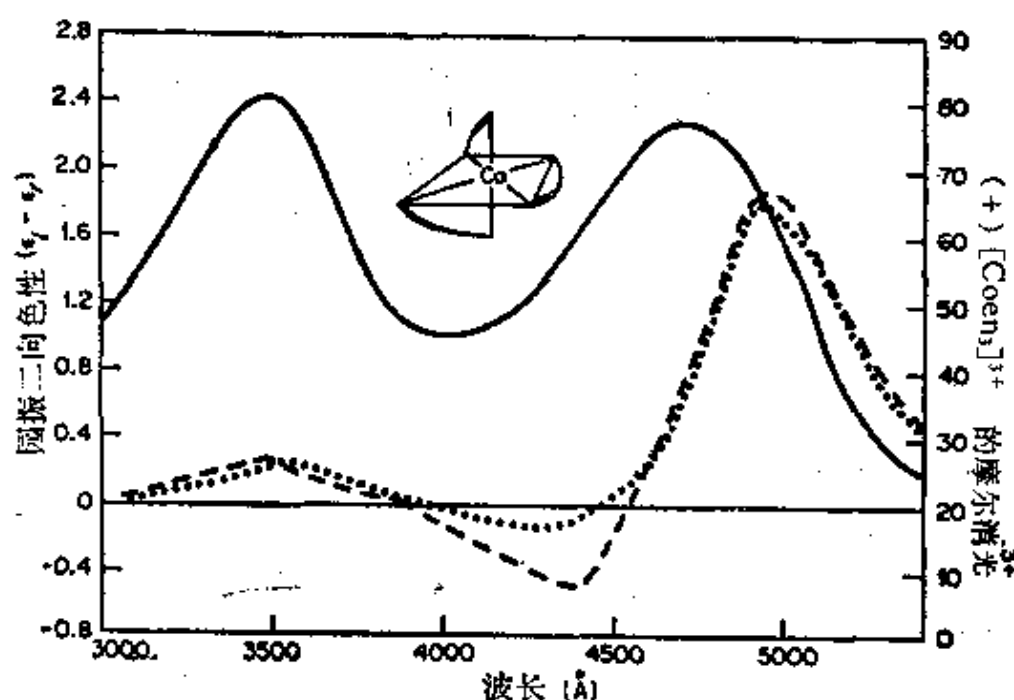


图 20-25 (a), $(+)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的可见吸收光谱(—)。(b), $(+)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的圆振二向色性(·····)。(c), $(+)[\text{Co}(l\text{-pn})_3]^{3+}$ 的圆振二向色性(---)。摩尔吸收标度在右边，CD 标度在左边。 $(+)[\text{Co}(l\text{-pn})_3]^{3+}$ 的吸收光谱实际上和 $(+)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 是相同的。小图表示由反常 X-光散射所测定的 $(+)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的绝对构型(Λ)

决不要认为在钠的 D 线(或其它任何单一的波长)有相同的旋转方向本身就能够作为具有相同绝对构型的标准。这样的关系常常失败，以致使这样的“标准”没有用处。例如 $(+)[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ 和 $(-)[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})\text{Cl}]^+$ 就具有相同的构型。

当处理 $d-d$ 跃迁时，在 CD 或 ORD 效应的符号和绝对构型

之间建立普遍的、非经验的关系的试探,迄今尚未取得成功。

当配位体本身具有在紫外区的电子跃迁,并且在络合物中保持下来并可辨明与自由配位体是同一形式的情况下,有一个可靠的方法由观测 ORD 或更好由 CD 数据直接决定绝对构型而不用已知构型的任何参考化合物。¹⁰⁻¹²这是基于下述事实,当两个或三个这样的配位体在络合物中彼此很靠近时,它们各自的电偶极跃迁矩可以产生激子分裂。详细分析表明,分裂带的每个组份的圆振二向色性将具有不同的符号,并且这个符号可以由绝对构型以与数值的准确性无关的一种讨论来推测。

适合于这个处理的配位体的类型是联吡啶和二氮杂菲,它们具有强的近紫外跃迁。在 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 的情况下,这个方法的正确性已被绝对构型的 X-光晶体结构测定所证实¹³。

法拉第(Faraday)效应¹⁴ 所有的物质当放置于在偏振光的传播方向上有一定分量的磁场中时,都能使光的偏振平面转动和表现出 ORD 和 CD 效应。这些效应总称为法拉第效应,它们与通常的光学活性和科顿效应是类似的,但是它们的解释和应用于化学是比较复杂和较少进展,并且只是在最近才有了得到公认的详细研究。到现在为止涉及到非过渡金属的络合物和有机化合物的工作和关于过渡金属络合物的工作大约是等量的,所以在这里而不是在别处来陈述这个问题纯粹是为了方便地把它与前面对自然旋光性的讨论放在一起。

10 A. J. McCaffery, S. F. Mason and B. J. Norman, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1428.

11 I. Hanazaki and Nagakura, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 654.

12 B. Bosnich, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2379.

13 D. H. Templeton, A. Zalkin and T. Ueki, *Acta Cryst.*, 1966, 21, A, 154.

14 P. N. Schatz and A. J. McCaffery, *Quart. Rev.*, 1969, 23, 552.

因为所有的物质，包括溶剂、池窗等等都表现出法拉第效应，一般说来，只有通过所研究络合物的电子吸收带测量磁圆振二向色性(magnetic circular dichroism) (MCD)才能得到可以解释的结果。这个工作可以用通常习惯测量 CD 的装置把样品池用一个小的超导螺线管包围起来来实现。

MCD 光谱主要是在检验和证明轨道允许的电子跃迁，如电荷迁移吸收带（见 20-18 节）的分配上是有用的。篇幅所限，不能在这里叙述它的理论基础，但一个例证就可能足以说明方法在适当情况下是有用的。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 离子在可见区和紫外区有三个电荷迁移吸收带，如图 20-26 所示。

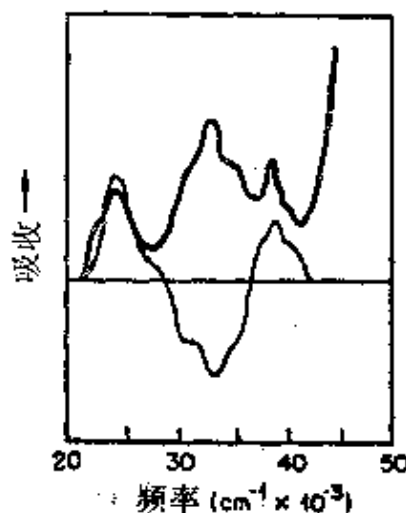


图 20-26 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在电荷迁移吸收带区域的吸收光谱(粗线)和 MCD 光谱(细线)

理论表明它们全部都必定包含由配位体的 t_{1u} 和 t_{2u} 对称性的轨道到 t_{2g} 对称性的金属空 d 轨道的跃迁。但是理论不能直接确切表明哪一个跃迁是哪一个吸收带。然而理论可以证明一个 $t_{1u} \rightarrow t_{2g}$ 跃迁应当具有正的 MCD 效应，而一个 $t_{2u} \rightarrow t_{2g}$ 跃迁应当有负的 MCD 效应。从观测的 MCD 光谱(图 20-26)就明白了 $t_{2u} \rightarrow t_{2g}$ 跃迁是在两个 $t_{1u} \rightarrow t_{2g}$ 跃迁的中间。在顺利的情况下，MCD 效应的形状和/或大小可以显示出一个跃迁是否包含着一个简并的激发态。

内轨道分裂的结构和热力学效应

前面我们讨论了配位体的静电效应如何造成 d 电子优先分裂

在某些空间区域(即某些轨道)。现在我们将简单地考查由于环境造成的 d 电子非对称分布反过来对环境的作用。

20-9. 离子半径

我们首先讨论在一系列相同电荷的离子中 d 轨道的分裂对于离子半径随原子序数变化的效应。我们用第一过渡系的二价离子的八面体半径作为一例。图 20-27 表示出实验值的图形。 Cr^{2+} 和 Cu^{2+} 的点用圆圈表示, 因为由于后面将要讨论的姜-泰勒效应, 使得不可能得到这些离子的正八面体环境, 因此使得它们的“正八

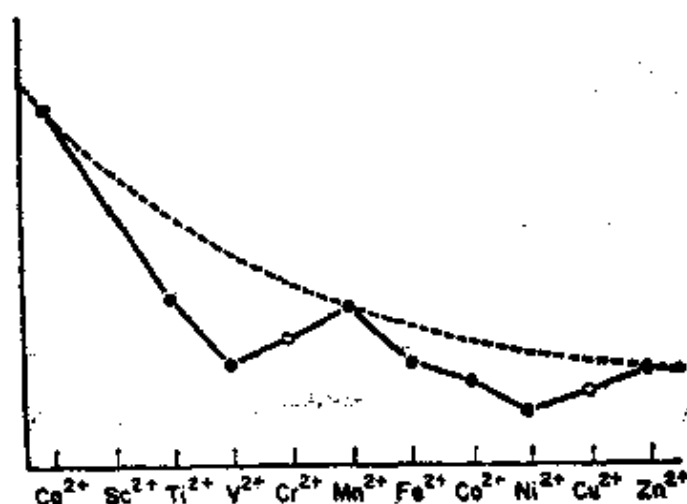


图 20-27 第一过渡系二价离子的相对离子半径。虚线是正文中所阐明的理论曲线

面体”半径有些不可靠。通过电子组态各为 $t_{2g}^0 e_g^0$, $t_{2g}^3 e_g^2$ 和 $t_{2g}^6 e_g^4$ 的 Ca^{2+} , Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 离子三个点的平滑曲线也画出来了。在这三个情况下, 围绕金属离子的 d 电子密度分布是球形的, 因为所有的 d 轨道或是全空的或是相等地被占据的。由于一个 d 电子对另一个 d 电子的屏蔽不是理想的, 所以离子半径逐渐缩小。由图形可看到, 其它离子的半径都低于由通过 Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} 的曲线所推测的数值。这是由于在这些离子中 d 电子并非均匀地(即球形地)围绕核分布, 我们下面就阐明这一点。

Ti^{2+} 离子具有 t_{2g}^2 组态。这意味着两个 d 电子的负电荷集中

在远离金属-配位体键轴的区域。因此比起如果它们是围绕金属核对称分布时的效应来，这两个电子在荷正电的金属离子与荷负电的配位体之间只提供了非常小的屏蔽；所以配位原子比起 d 电子球形分布的情况来，被拉得更靠近了。于是在效果上，金属离子的半径就比假想的等电子的球形离子要小了。对 V^{2+} ，因为有三个 t_{2g} 电子，比起三个球形对称的 d 电子来，在金属离子和配位体之间提供的屏蔽更小得多，所以在更大的程度上有相同的效应。然而对 Cr^{2+} 和 Mn^{2+} ，组态为 $t_{2g}^3 e_g^1$ 和 $t_{2g}^3 e_g^2$ ，当电子再加入到 V^{2+} 的 t_{2g}^3 组态上去时，是加到主要集中在金属和配位体中间的轨道上去。这些 e_g 电子提供了比球形分布的电子大得多的屏蔽，实际上这个效应之大使得半径增加了。在这个序列的后一半，结果以相同的顺序被重复。加入 Mn^{2+} 的球形的 $t_{2g}^3 e_g^2$ 组态上去的头三个电子进入 t_{2g} 轨道，它们的屏蔽能力很低，因此半径很快地下降。从具有组态为 $t_{2g}^6 e_g^2$ 的 Ni^{2+} 继续下去到 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} ，电子加入到 e_g 轨道上去，它们的屏蔽能力非常高，故半径停止下降并且实际上表现出小的增加。对三价离子，对其它过渡系离子和在四面体环境中的离子都可以预期相似的效应，虽然在这些情况下可以证明与上述相似的推测的实验数据比较少。

20-10. 姜-泰勒 (Jahn-Teller) 效应

1937 年姜-泰勒证明了一个颇为有名的理论。这个理论说，任何处于一个简并的电子状态的非线型分子体系都是不稳定的，并且将遭到某种畸变降低其对称性和分裂简并态。虽然它可能使人感到有点抽象，但这个简单的理论在理解某些过渡金属离子的结构化学上有很大的实际意义。为了说明这一点，我们从 Cu^{2+} 离子开始。假定这个离子处于配位体组成的八面体的中心。如 20-4 节所示，这个离子可以想像为具有一个在 e_g 轨道上的空穴，因此离子的电子状态是简并的 E_g 状态。按照姜-泰勒理论，则在平衡时，

八面体不可能保持理想情况而必然以某种方式变成畸变的八面体。

对于这个变形的动力学的原因实际上很容易由简单的物理推理来理解。我们假定两个 e_g 轨道中 $d_{x^2-y^2}$ 轨道是双重占据的，而 d_{z^2} 轨道只是单重占据。这就必然意味着在 xy 平面上的四个负电荷或偶极子的负端所受到的对于 Cu^{2+} 静电引力的屏蔽比两个 z 轴上的负电荷要大。当然这两个 z 轴上的配位体就要被拉得比其它四个配位体更靠近一些。相反地，如果 d_{z^2} 轨道是双重占据的，而 $d_{x^2-y^2}$ 轨道只是单重占据，则 xy 平面上的四个配位体就要被拉得比 z 轴上的两个配位体更靠近阳离子。也可能未成对的电子是在 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道的线性组合的一个轨道上，这种情况下所造成的畸变可能是上面所讨论的简单畸变的某种有关的组合。这些简单的考虑促使注意到关于姜-泰勒理论的作用的一些事实：

1. 理论只是推测到对于简并态畸变必然发生。它并不给出畸变的几何性质或畸变的程度。

2. 为了做出关于畸变的性质和大小的推测，必须把整个络合物的能量作为畸变的所有可能的类型和程度的函数加以详细的计算。然后具有最低总能量的构型可以被推测为平衡构型。但是这样的预先计算是极为烦杂的而且很少被尝试过。

3. 关于畸变的性质有一个普遍的限制，即如果未畸变的构型有一个对称中心，则畸变后的平衡构型也必须有。

为了更好地考查在上面第二点指出的能量问题，我们考查当发生八面体沿其 z 轴伸长这个类型的小畸变时， d 轨道的能量将如何发生变化。这个效应表示于图 20-28 中。为了清楚起见，这个图中各个分裂未按比例画。由于畸变引起的两个分裂比 Δ_0 小得多，而且由于下面要指出的原因， δ_2 比 δ_1 小得多。也应当注意到，每个分裂也要服从重心规则。两个 e_g 轨道的分裂是一个的上

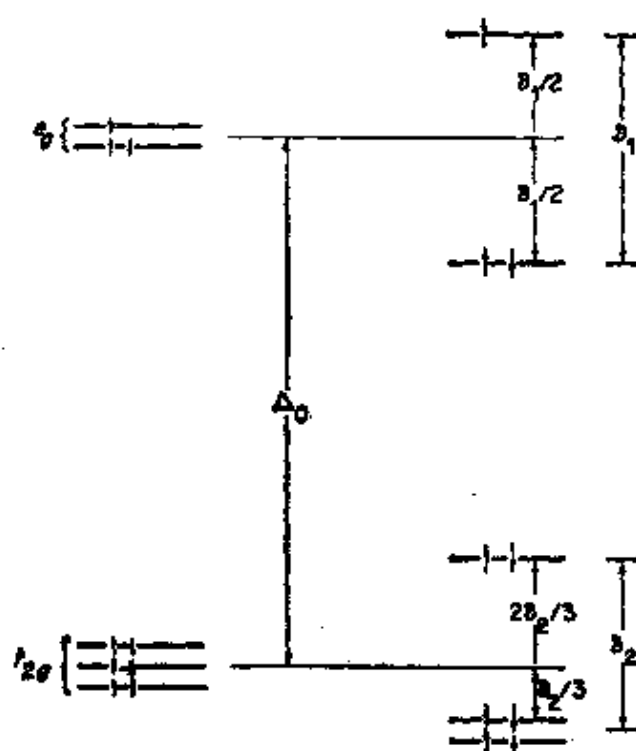


图 20-28 由于八面体沿着一个轴拉长而造成分裂的示意图。各种分裂没有按同一比例画。 δ_1, δ_2 相对于 Δ_o , 比图形上画的要小得多

升与另一个的下降相等; t_{2g} 轨道的分裂是双重简并的一对轨道下降的值只是单重简并轨道上升值的一半。对 d^9 的情况可以看到, 对 t_{2g} 电子没有净的能量变化, 因为四个电子降低 $\delta_2/3$, 而两个电子升高了 $2\delta_2/3$ 能量。然而对于 e_g 电子则出现净的稳定化, 因为一个电子的能量升高 $\delta_1/2$ 但有两个电子下降同一数量的能量; 因此电子能量净的下降 $\delta_1/2$ 。就是这个稳定化提供了畸变的推动力。

由图 20-28 容易看到, 对于 $t_{2g}^6 e_g^1$ 和 $t_{2g}^6 e_g^3$ 两个组态, 八面体的畸变将造成稳定化; 因此正如姜-泰勒理论也可以直接做到的一样, 我们预测具有这些组态的离子的络合物可以期望有畸变; 而具有 $t_{2g}^6, t_{2g}^6 e_g^2$ 或 $t_{2g}^6 e_g^4$ 组态的离子就没有畸变。此外, 由过去的讨论, 具有 $t_{2g}^3 e_g^1$ 组态的高自旋 d^4 离子可以遭到畸变也应是显然的。某些具有这些组态而遭到畸变的实际例子是:

$t_{2g}^3 e_g^1$: 高自旋 Cr^{II} 和 Mn^{III}

$t_{2g}^6 e_g^1$: 低自旋 Co^{3+} 和 Ni^{3+}

$t_{2g}^6 e_g^3$: Cu^{2+}

对于低自旋 Co^{3+} 没有满意的结构数据可用, 但是其它四个情况有充分的数据表明畸变发生, 而且是采取八面体沿一个轴拉长的形式。实际上, 在一些 Cu^{2+} 的化合物中围绕铜离子的八面体畸变极大, 以致配位最好认为是正方形的, 而且确实 Cu^{2+} 形成许多正方形的络合物。在第二十五章中讨论这些元素的化学时, 将要专门说明这几个离子的化合物中的畸变。

也可以指出, 姜-泰勒理论除用于基态之外也可以用于激发态, 虽然在这时的效应是一个复杂的动力学效应, 因为电子激发态的短寿命不允许达到络合物的稳定的平衡构型。为了说明对于激发态的效应, 我们可以考虑 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 离子。第一个离子具有一个激发态组态 e_g^1 。单一的 e_g 电子的存在造成激发态分裂, 而且正是这一点说明了如图 20-14 所看到的 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的吸收带的宽阔平坦的形状。在 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 两者中, 基态具有 $t_{2g}^4 e_g^2$ 组态, 而具有相同数目未成对电子的激发态组态为 $t_{2g}^3 e_g^3$ 。因此, 这些离子的激发态受到姜-泰勒效应分裂成为两个组份, 而且在它们的吸收光谱中很明显地表现出来, 对于 $[\text{CoF}_6]^{3-}$, 如图 20-29 所示。

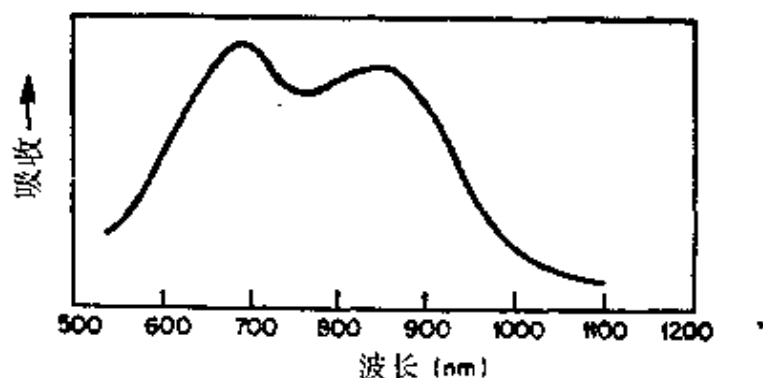


图 20-29 在 $\text{K}_2\text{Na}[\text{CoF}_6]$ 中 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 的吸收光谱。图形表明由于组态为 $t_{2g}^3 e_g^3$ 的激发态的姜-泰勒畸变而发生的分裂

姜-泰勒畸变也可以由一个八面体配位的离子中的 t_{2g} 轨道上有 1, 2, 4 或 5 个电子存在而造成。这可以由参看图 20-28 的下部分来理解。如果存在一个 t_{2g} 电子, 由于拉长一个轴的畸变将造成 $\delta_2/3$ 的稳定化。沿着一个轴压缩的畸变所产生的分裂正好与图 20-28 所表示的对于拉长时的分裂相反, 因此造成的稳定化为它的二倍, 即 $2\delta_2/3$ 。对于 t_{2g}^4 的情况, 显然可以作出相同的推测。对 t_{2g}^5 组态, 因为 δ_2 比电子成对能小得多, 我们有充分的理由认为电子成对不会发生, 所以拉长的畸变是较好的, 因为它提供的总稳定化能为:

$$2 \times \delta_2/3 = 2\delta_2/3.$$

而压缩的畸变给出的净的稳定化能只有:

$$2\delta_2/3 - \delta_2/3 = \delta_2/3.$$

对于 t_{2g}^5 的情况, 则压缩可能造成较大的稳定化。

然而这些对于部分充填的 t_{2g} 壳层的姜-泰勒效应的推测几乎没有实验证实。这主要是由于理论上推测的效应比部分充填的 e_g 轨道的效应要小得多。根据图 20-28, 理论表明对一个给定的畸变量, δ_2 比 δ_1 要小得多。因此在部分占据的 t_{2g} 轨道的情况下, 作为畸变推动力的稳定化能显然不足以造成能清楚观测到的畸变。由 CFT 的观点, 关系式 $\delta_2 \ll \delta_1$ 是容易理解的。因为 e_g 轨道正好指向配位体, 所以在 e_g 轨道上存在一个电子就会造成比在 t_{2g} 轨道上电子非均匀分布时要大得多的金属-配位体距离不相等, 因为 t_{2g} 轨道上的电子是集中在金属-配位体键的中间, 它们对于金属-配位体距离的效应就小得多(参见 20·9 节对于离子半径的讨论。)

根据后面给出的分子轨道理论, $\delta_2 \ll \delta_1$ 的原因也是很简单的。 e_g 轨道对于金属-配位体 σ 键是反键轨道, 因此在这些轨道中电子占据情况的变化将强烈地影响金属-配位体键强。另一方面,

t_{2g} 轨道对于金属—配位体 σ 键是非键轨道。虽然对于金属—配位体 π 键来说,它们可以具有反键或成键的性质,但是由于 σ 键通常远比 π 键重要,所以在 t_{2g} 轨道上电子占据情况的变化对于金属—配位体键强只有小得多的影响。

20-11. 晶体场分裂的热力学效应

在 20-2 节中我们已经了解到一个离子的 d 轨道在八面体场中被分裂成为两组轨道,一组三个比不存在分裂时更稳定的轨道(能量降低 $2\Delta_0/5$)和一组两个更不稳定的轨道(能量升高 $3\Delta_0/5$)。因此,例如一个 d^2 离子的每一个电子都具有 $2\Delta_0/5$ 的稳定化,从而给出 $4\Delta_0/5$ 的总稳定化。从 20-4 节注意到, Δ_0 值对于二价和三价的第一过渡系离子大约在 $10,000$ 和 $20,000 \text{ 厘米}^{-1}$ 左右,这个“额外的”稳定化能(额外的意思是指如果金属离子的 d 壳层和离子的其它壳层一样,是对称的,这个稳定化就将不存在)对二价和三价离子将分别为 ~ 100 和 200 千焦/摩。当然,由于这些配位场稳定化能(LFSE)是和大多数化学变化的能量同一数量级的,因此它们在过渡金属化合物的热力学性质中将起重要的作用。

我们首先讨论高自旋的八面体络合物。每一个 t_{2g} 电子表示稳定性增加(即能量降低) $2\Delta_0/5$, 而每一个 e_g 电子表示稳定性降低 $3\Delta_0/5$ 。因此,对于任意组态 $t_{2g}^p e_g^q$, 净的稳定化为 $(2p/5 - 3q/5)\Delta_0$ 。对于从 d^0 — d^{10} 的所有离子,应用这个式子所得的结果*汇集在表 20-5。因为对任何指定的一个络合物, Δ_0 的大小可以从光谱得到,所以可以和热力学测量无关地独立测定这些晶体场稳定化能,并且由此来考察它们在过渡金属化合物的热力学中所起的作用。

水合能, 束缚能和晶格能 作为第一个例子,我们讨论第一过

* 由分子轨道理论也得到相同的结果,是稍难一点。因此,不管用以得到轨道分裂的是 CFT 模型还是其它模型,LFSE 的概念总是正确的。(参见 F. A. Cotton, *J. Chem. Educ.*, 1964, 41, 466)。

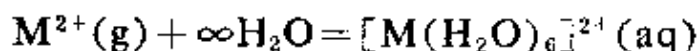
表 20-5 八面体和四面体配位的高自旋离子的
配位场稳定化能 LFSE

d 电子数	稳 定 化 能		差 (八面体—四面体) ^a
	八面体	四面体	
1, 6	$2\Delta_o/5$	$3\Delta_t/5$	$\Delta_o/10$
2, 7 ^a	$4\Delta_o/5$	$6\Delta_t/5$	$2\Delta_o/10$
3, 8	$6\Delta_o/5$	$4\Delta_t/5$	$8\Delta_o/10$
4, 9	$3\Delta_o/5$	$2\Delta_t/5$	$4\Delta_o/10$
0, 5, 10	0	0	0

a. 对于 d^2 和 d^7 离子, 由于组态相互作用的效应用这种方法得到的图象和上面给出的数值不是很准确的。

b. 假设 $\Delta_t = 2\Delta_o$ 。

渡系二价离子的水合热。这些水合热是指过程:



的能量, 它们可以由热力学循环来计算。计算的能量在图20-30中用实心的圆点表示。从图形上可以看到, 有一条通过 Ca^{2+} (d^0), Mn^{2+} (d^5) 和 Zn^{2+} (d^{10}) 三个离子的近于直线的平滑曲线, 而这三个离子是没有 LFSE 的。其它的所有离子都位于这条线的上方。当从每一实测的水合能中减去 LFSE, 得到的数值用圆圈

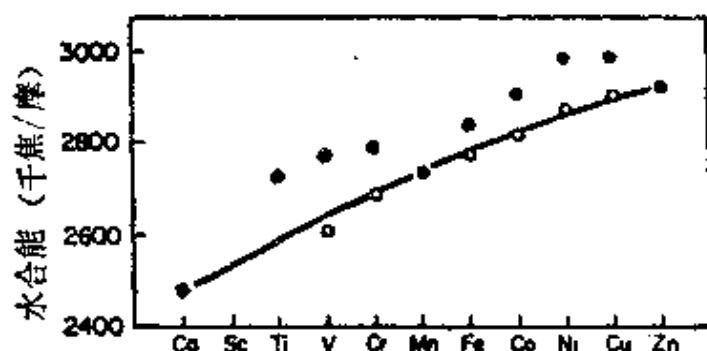


图 20-30 某些二价金属离子的水合能。实心圆是实验得到的水合能。空心圆是用 LFSE 校正后的能量

表示, 这些点就落到平滑曲线上。另一方面, 可以从图 20-30 计算出 LFSE 值并且可用以计算 Δ_o 值。光谱和热力学两种方法计算

的 Δ_0 的一致, 证明了 d 轨道分裂概念的基本正确性。

晶体场分裂的这些热力学后果的另两个例子表示于图 20-31

和图 20-32。在图 20-31 中, 用从钙到锌的金属二氯化物的晶格能对原子序数作图。它们又一次决定了一条有两个极大值和在 Mn 有极小值的曲线。和前面一样, 所有具有 LFSE 的离子都位于通过没有 LFSE 的三个离子的平滑曲线的上方。

对于二价和三价金属的其它卤化物和硫属化物

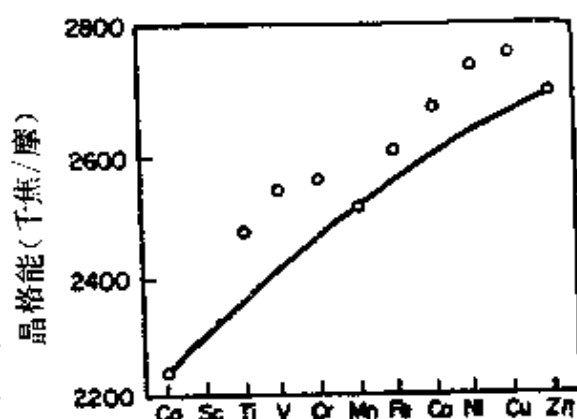


图 20-31 元素 Ca 到 Zn 的二氯化物的晶格能

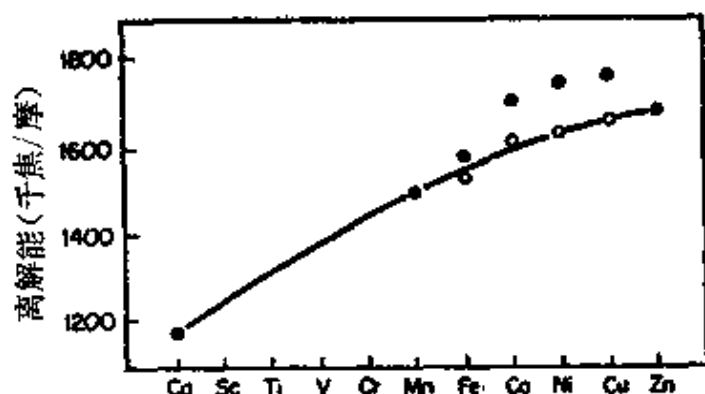
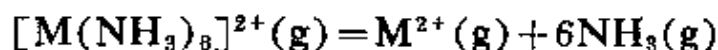
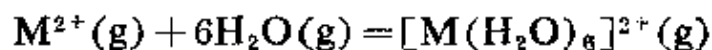


图 20-32 某些二价金属离子六氨合物的离解能。实心圆是总能量。空心圆是总能量减去由光谱得到的 Δ_0 值计算的配位场稳定化能

(Chalcomides) 的晶格能, 得到相似的图形。图 20-32 画出了由热力学循环计算的某些二价金属的六氨合物离子的气相离解能。这些能量是对于过程:



的能量。因此等于平均的 $M-NH_3$ 键能的六倍。上面讨论的水合能并不具有这个非常简单的解释。因为除了过程:



的能量减去六个水分子的蒸发热之外，还包括六水合离子进一步水合的能量。虽然六氨合物离解的数据有限，但是它们表现了与水合能和晶格能相同的趋势，并且如图 20-32 中空心圆圈所表示的，与平滑曲线的偏离在实验误差范围内与光谱计算的 LFSE 相等。

从图 20-30 到 20-32 的所有三张图中都可以注意到，校正以后的能量将落在或大致落在上面的由 Ca^{2+} 通过 Mn^{2+} 到 Zn^{2+} 的平滑曲线是随着原子序数增加而上升的。这是预料之中的，因为处于平滑曲线上的(实际的或假想的)球形离子的半径由 Ca^{2+} 到 Zn^{2+} 下降，如图 20-27 所示。离子半径的逐渐下降，自然地导致阳离子和配位体阴离子或偶极子之间静电作用能逐渐增加。在图 20-32 中表现得最清楚的一个特别重要的情况是在解释这一系列中不同离子之间能量差别时起决定作用的 LFSE 仅仅构成金属离子和配位体结合的总能量的一小部份(5—10%)。换句话说，LFSE 虽然在许多方面很重要，但是它总不是在络合物中结合能的主要来源。

络合物的形成常数 对于从 Mn 到 Zn 的二价金属离子和含有以氮为配位原子的配位体的类似络合物的形成，平衡常数按下述金属离子顺序： $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 变化是相当普遍的观测结果。对于这个有时称为欧文-威廉(Irving-William)顺序的序列，偶尔有例外可以归因于在强晶体场中自旋成对的发生。当然，自旋成对要以另外的方式影响相对能量。上述稳定常数顺序的普遍性通过 LFSE 得到了一种自然的解释。因为稳定常数的大小与标准自由能变化的反对数成比例，上述的顺序也是对于形成反应的 $-\Delta G^\circ$ 值的顺序。形成反应的标准自由能与反应的焓有以下关系：

$$-\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ$$

并且有根据相信上面的离子序列中,络合物形成的熵变大体为常量。因此,我们得到上述形成常数的顺序也是形成反应的 $-\Delta H^\circ$ 值的顺序这个结论。事实上,在几个情况下 ΔH° 值的直接测定已经表明这个结论是正确的。

在水溶液中络合物的形成包含着水分子被配位体的取代。如果所考虑的金属离子是具有配位场稳定化的,例如 Fe^{2+} ,这个稳定化在络合物中将比在水合物中大,因为在光谱化学序列中含氮的配位体是在 H_2O 之后(见20-5节)。然而对于 Mn^{2+} ,在水合离子或络合物中都没有LFSE,因此络合并不造成稳定化增加。所以 Fe^{2+} 离子由于和配位体结合就比 Mn^{2+} 获利多,并因而表现出与配位体较大的亲合力。相似地,两个都具有晶体场稳定化能的离子,也是从配位体和从水两者都得到较大稳定化能的那一个离子在水被配位体取代中获得较大的稳定化增加。因此,一般说来在稳定性序列中,离子的顺序遵循它们的晶体场稳定化能的顺序。

八面体配位与四面体配位 最后,在这一节中我们讨论一个在性质上是结构的但是直接依赖于LFSE的现象,即对各种金属离子的八面体络合物和四面体络合物的相对稳定性的变化。应当清楚地认识到,由一个给定金属离子的四面体络合物到同一离子的八面体络合物,例如由方程:



所表示的变化的 ΔH° 这个能量,四面体络合物和八面体络合物的LFSE的差别只对它有小的贡献。金属—配位体键能,配位体的极化能,水合能以及其它贡献都起更大的作用,而对一个特定的金属M, ΔH° 的计算是困难的也是现在尚未解决的问题。然而,如果对一系列原子序数规则增加的金属离子,譬如 Mn^{2+} , Fe^{2+} , ... Cu^{2+} , Zn^{2+} 离子发生一个这类的反应(实际地或假想地作为热力学循环的一个阶段),假定除LFSE的差别之外,其它各种因素对

于 ΔH° 的贡献都是一样地变化是合理的。因而尽管在每一个个别情况下, LFSE 总是整个 ΔH° 中的一小部份, 但是在对于讨论由一个金属离子到另一个金属离子的这样一个反应的平衡常数之不规则变化时, 就可能期望它起决定性的作用。有两个实测数据证实了这个期望的例子。

对于上述的反应 20-1, 假想地在气相中实行, 其焓变已由在序列 $\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \dots, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ 中金属 M 的热力学数据计算出来了。同时, 由 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 $[\text{MCl}_4]^{2-}$ 离子的光谱, Δ_0 和 Δ_1 已算出, 并且算出了两个 LFSE 的差值。图 20-33 表示出这两组数量的比较。显然, 即使还存在某些定量上的不符, 但定性上的关系是非常密切的。定量上的不符合很可能是由于 ΔH 值的不准确性造成的, 因为它们作为几个过程独立测定的焓的代数和而得到的。焓的变化和 LFSE 差的变化在定性上的精确一致证实了正是 LFSE 的变化大体上说明了定性的稳定性关系这个结论。譬如

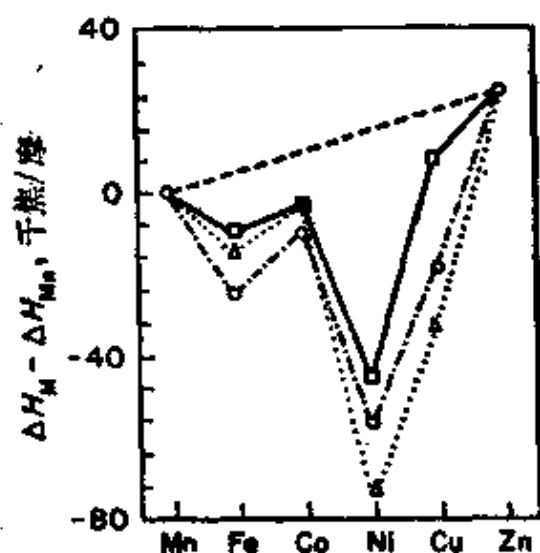


图 20-33 反应 20-1 的焓变。(表示为各个金属的 ΔH 与 Mn^{2+} 化合物的 ΔH 之差)。方块和圆圈是由热力学数据以不同方式得到的“实验”值, 而三角是由 LFSE 差计算的值。在每一情况下, ΔH 值都相对于由 $\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ 两点所连直线所指明的内插值作图 [Inorg. Chem., 1964, 3, 9.]

Co^{II} 的四面体络合物相对说是稳定的而 Ni^{II} 的四面体络合物就不稳定。

LFSE 在决定立体化学上的重要性的第二个例证是具有尖晶石或反尖晶石结构的混合的金属氧化物中的位置选择问题。这些结构已在 2-2 节中描述过了，但是发生倒反的尖晶石的原因没有给出。倒反发生的每一个情况都可以给出一个基于 LFSE 的解释。例如 NiAl_2O_4 是倒反的，那就是 Ni^{2+} 离子占据了八面体空位而一半铝离子占据四面体空位。不能单单因为 Ni^{2+} 在八面体环境中的 LFSE 比在四面体中大得多就推断说这个倒反必然要发生，因为还有其它的能量差别抗拒 Ni^{2+} 离子和 Al^{3+} 离子的位置交换。但是，可以说 Ni^{2+} 是最适合于参与这样的倒反的离子而且如果真要是倒反发生了就必然发生于 NiAl_2O_4 。相反对于 FeAl_2O_4 ，LFSE 的差别仍然要求 Fe^{2+} 选择八面体位置，但是倒反并不发生。如表 20-5 所示，由于选择位置所赢得的能量比起 Ni^{2+} 来可能是较小的一个数量级。

LFSE 在决定位置选择中的作用的另一个例子是由氧化物 Fe_3O_4 ， Mn_3O_4 ， Co_3O_4 系列提供的。其中只有第一个是倒反的。在这三个化合物中，除了 LFSE 的差别之外，所有与倒反有关的能量变化都应当是相似的。正是这个 LFSE 的差别有利于 Fe_3O_4 中的倒反，而不利於其它二者中的倒反。转移一个 d^5 的 Fe^{3+} 离子，LFSE 没有变化，但是把一个高自旋的 $d^6\text{Fe}^{2+}$ 离子由四面体孔穴转移到八面体孔穴中去就造成 LFSE 的净的增加。对于 Mn_3O_4 ，转移一个 d^5 的 Mn^{2+} 离子，LFSE 无变化，但是把一个 d^4 的 Mn^{3+} 离子从八面体转移到四面体的孔穴中去就要降低 LFSE，所以使 Mn_3O_4 倒反的过程是不利的。对 Co_3O_4 ，把 Co^{2+} 离子迁移到八面体孔穴中去只是 LFSE 稍稍有利一点，但是把一个低自旋的 $d^8\text{Co}^{3+}$ 离子从一个八面体孔穴迁移到四面体孔穴去，它就可能变成

高自旋的,就此造成 LFSE 的很大的净的下降,甚至比 Mn_2O_4 的情况还要多,所以我们不能期望有倒反现象。

改进 CFT 以容许共价性

20-12. 金属—配位体轨道重叠的实验证明

电子自旋共振谱 可能在我们所有的实验证明中最直接的就是电子自旋共振(esr)数据。电子自旋共振的性质已在 19-10 节简短地描述过了。在许多情况下已经发现对于定域于一个特定的

金属原子上的一组 d 电子,所期望的单一吸收带被观察到的一个复杂的亚带(Sub-bands)型式所代替。对于 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 的典型情况如图 20-34 所示。被称为精细结构的亚带的形状已经由以下的假定而得到满意的解释。即假定一

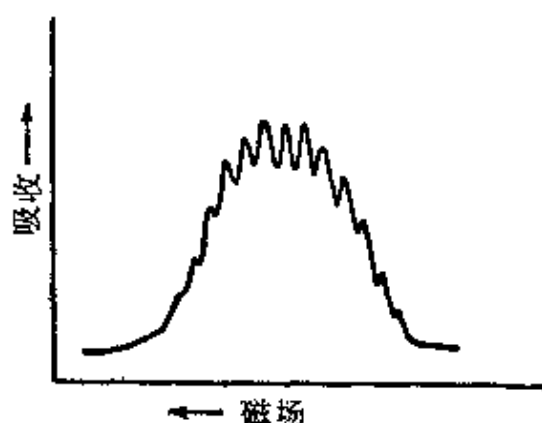


图 20-34 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 离子的 esr 谱。图谱是应用一个与 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 单晶(其中含有 0.5% Ir^{IV} 取代 Pt^{IV})中的络离子的一个 $\text{Cl}-\text{Ir}-\text{Cl}$ 轴取向相一致的磁场而得到的

定的铱轨道和周围的氯离子的某些轨道有一定范围的重叠,使得单个的未成对电子不是完全定域

在金属原子上而是大约有 5% 定域于每个 Cl^- 离子。精细结构是由氯离子的核磁矩造成的,而且精细分裂是和未成对电子占据这些氯离子的轨道的百分数成比例的。因此,电子只有 70% 是一个“铱(IV)的 $4d$ 电子”而不是在静电晶体场理论中假定的 100%。另一个相似的例子是 $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子。这个离子当用具有核自旋的 ^{13}C 富集(^{12}C 没有核自旋),其 esr 表现出明显的精细结构,表明未成对电子大大地离域到 CN^- 离子的碳原子上去了。还有若干其它例子。

核磁共振谱 与刚才叙述的这一类 esr 实验密切有关的是核磁共振(nmr)实验。在这种实验中发现配位体里的原子的核共振受到未成对电子的影响,而这种影响只有假定电子自旋密度由金属轨道迁移到配位原子的轨道才能解释。例如,在三(乙酰丙酮)钒(III) (图 20-35)中的环质子 H_a 的共振频率与可以比较的抗磁性化合物譬如 Al^{III} 的类似物相比较,从它的位置上大大地移动了。为了说明移动的量,必须假设在晶体场处理中形式上限制在 t_{2g} 金属轨道上的未成对电子的自旋密度实际上移动进入配位体的 π 电子体系已达相当程度,并且终于进入氢原子的 $1s$ 轨道。大概对于这个现象的最广泛和最详细的研究是对 Ni^{II} 的氨基萘酮亚胺类(aminotropone imines)络合物(见 25-G-4 节)进行的。甚至对 MF_6^{2-} 八面体,这里我们当然应当期望金属—配位体键无论在哪里都是静电键,但是氟的核磁共振谱表明金属离子 d 电子的自旋密度有 2—5% 离域化。

“ $d-d$ ”跃迁的强度 关于金属离子轨道与配位体轨道重叠和

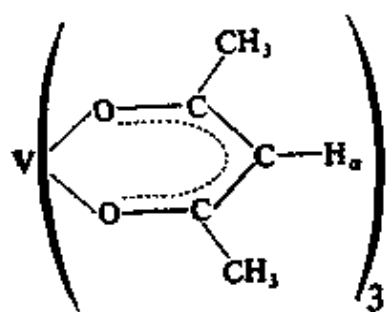


图 20-35 三(乙酰丙酮)钒(III),表明环氢(H_a),它的核磁共振频率受到 V^{III} 离子上未成对电子的强烈影响

所造成的金属离子的“ d 轨道”不是纯的金属离子 d 轨道的另一个指示是由“ $d-d$ ”跃迁的光吸收带强度给出的。如果晶体场近似是理想的,那么使得吸收能够得到强度的机理就只有 d 轨道波函数和络离子的振动波函数的相互作用以及在对称中心的那些络合物(例如四面体络合物)中的 d 轨道和其它金属离子轨道的混

合。然而，无疑在有些情况下这两个过程不足以说明所观察到的强度，而必须假定有作为提高强度的有力机理的附加的重叠过程和金属 d 轨道与各种配位体原子轨道的混合在很大的程度上发生才行。

电子云伸展(nephelauxetic)效应¹⁵。如 20-4 节所指出，如果假定在络离子中的各种 $R-S$ 状态之间的分离与在自由的气态离子中是完全相同的(保留 Δ 作为仅有的可变参数)，则计算的含有二至八个 d 电子的过渡金属离子的能级图与实验数据的符合是不好的。在有些情况下矛盾十分明显。当假定 $R-S$ 状态之间的分离在络离子中比在自由离子中小，则符合程度常常可以改善。现在这些状态之间的分离被归因于在 d^n 组态中 d 电子之间的排斥，所以状态的能量间隔减小就暗示了在络合物中 d 电子云伸展了，因而增加 d 电子间的平均距离和降低电子间的排斥。现在普遍认为这个 d 电子云伸展的发生至少部份地是由于金属离子 d 轨道与配位体原子轨道相重叠，由此提供了 d 电子可能和实现从金属离子一定程度上“逃逸”出去的途径。配位体使 d 电子云伸展的效应已经命名为电子云伸展(这个词来自希腊语，意思是“云伸展”)效应。并且已经发现常见的配位体可以按其造成电子云伸展的能力的顺序排列起来。这个顺序类似于光谱化学序列，大体上是与金属离子无关的。这个顺序的一部份是： $F^- < H_2O < NH_3 < 草酸根 < 乙二胺 < -NCS^- < Cl^- \sim CN^- < Br^- < I^-$ 。

电子云伸展效应的大小可以方便地用电子云伸展比率来表示。这是金属离子在一个络合物中与在气态离子中的一个给定的电子间排斥参数的比率。有时可以计算反映不同量的 σ 和 π 共价性的不同轨道的不同的 β 值(例如一个八面体络合物的 e_g 轨道和

15 C. K. Jørgensen, *progr. Inorg. Chem.*, 1962, 4, 23; *Helv. Chim. Acta*, 1967, 21, 131.

t_{2g} 轨道)。因此从自旋禁止的 $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$ 或 $e_g \rightarrow e_g$ 跃迁可以得到 $\beta(t_{2g}, t_{2g})$ 或 β_π 和 $\beta(e_g, e_g)$ 或 β_σ 值, 而通常的 $t_{2g} \rightarrow e_g$ 跃迁给出 $\beta(t_{2g}, e_g)$ 或 $\beta_{\sigma,\pi}$ 值。因为最常见的配位体参与 σ 键比 π 键多, 一般说来 β 值的顺序是 $\beta_\pi > \beta_{\sigma,\pi} > \beta_\sigma$ 。证明这一点的有代表性的例子是 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\beta_\pi = 0.91$, $\beta_{\sigma,\pi} = 0.79$; $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\beta_{\sigma,\pi} = 0.85$, $\beta_\sigma = 0.77$ 。

反铁磁性偶合 关于在通常描述为“离子性”化合物中的金属离子 d 轨道和配位体轨道间有重叠的另一个证明是来自对于例如氧化物 MnO , FeO , CoO 和 NiO 中所观察到的反铁磁性的详细考察。我们已经讲过, (19-9 节) 一个反铁磁性物质是一种在高温时遵从居里或居里-威斯定律, 但在某个一定的温度(Néel 温度) 以下则表现出随着温度继续下降, 磁化率不是升高而是下降的物质。中子衍射研究已经确切地证实了这个效应不是由于在个别离子内电子自旋的成对, 而是由于一半离子的磁矩以与另一半离子的磁矩相反方向排列成线的趋势。这种反平行的排列(在其中被一个与之共线的氧离子分隔开的最近邻的金属离子具有相反的磁矩) 不可能仅仅由一个磁偶极对另一个磁偶极的跨过插入的氧离子的直接效应来解释。因为它们之间的距离对于说明所观察到的效应来说是太大了。所以氧离子被假定以下述方式参与了这个效应。让我们考虑一个 $\text{M}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{M}^{2+}$ 排列, 其中每个金属离子具有一个未成对电子。氧离子也有占据 π 轨道的电子对。如果金属离子的一个含有未成对电子的 d 轨道与氧离子的一个 π 轨道重叠, 氧离子的一个电子就要运动, 以部份地占据 d 轨道。然而这时它的自旋, 由于排斥原理, 必须与 d 电子相反。另一个 π 电子的自旋就平行于第一个金属离子的 d 电子的自旋。假如氧离子的这第二个电子是在一定程度上进入已经包含着金属离子的未成对电子的第二个金属离子的 d 轨道, 则 d 电子的自旋将与进入的 π 电子

自旋相反,因而与第一个金属离子的 d 电子自旋相反。由于氧离子的干与(这个干与只有当金属 d 电子和氧 π 电子之间有一定的,但不一定很大程度的重叠时才发生)净的结果是我们从一个在其中两个金属离子 d 电子可以独立地自由取向其自旋的体系得到一个在其中它们以自旋反平行的方式偶合在一起的体系。如果这后一状态在低温时较前者有稍低的能量,那么随着温度降低,整个金属氧化物晶格就倾向于变成它,并且展现出抗铁磁性。这就是简化形式的现在普遍接受的对许多“离子性盐”、氧化物和硫属化物中的抗铁磁性行为的解释。它的关键性的假设就是这些物质实际上并非完全离子性的,而是包含了一定程度的金属 d 轨道与阴离子轨道的重叠。

20-13. 离子模型的理论上的缺陷

显然,正如已经指出过的那样, CFT 模型不能具有任何物理价值,因为即使在纯静电的意义上,它也并不打算表明配位体的实际状况。然而,如果我们表明了配位体的现实情况(这就是说把它看作一个有限的负电荷的球,而在球心有一个正电荷)但是在现实的配位原子和金属离子的 d 电子之间仍然只考虑库仑力,自然就会出现这将会得到什么样结果的问题。这个问题已经被定量地研究过了¹⁶,其结果我们现在将总结为一个简化的、定性的形式。图 20-36 示意地表示出在一个络合物中金属离子 d 轨道与配位原子的电子云和核之间的空间位置关系。

在图 20-36 中占据叶瓣指向配位体原子的 A 和 A' 的轨道的电子将受到配位体的核的正电荷(或在较重的原子中是实心的净正电荷)强烈作用,于是抵消了它所穿透进去的配位体的电子云对

16 W. H. Kleiner, *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 1784; A. J. Freeman and R. E. Watson, *Phys. Rev.*, 1960, 120, 1254. 所有学习配位场理论的要求严格的学生都应当阅读后一篇文章。

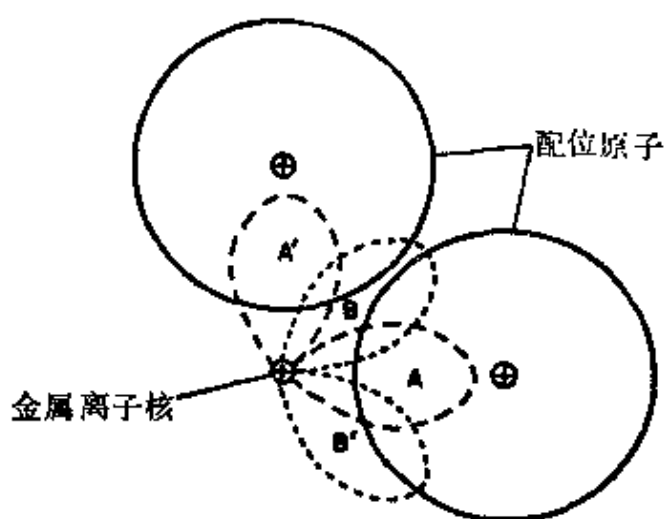


图 20-36 表示出一个 e_g 类型金属轨道的两个叶瓣 A, A', 一个 t_{2g} 类型的金属轨道的两个叶瓣 B, B' 和两个配位原子的络合物的部分图。图中也画出了包括了配位原子的大部分电子云的球

它的排斥效应。另一方面，占据在图 20-36 中叶瓣指向配位原子中间的 B 和 B' 的轨道的电子所受到的配位体电子云的排斥与 A 中的电子大致相同，但受到配位体核的吸引作用较小。因此，与在点电荷模型中所得到的 B 轨道中的电子必然比 A 轨道中电子稳定得多的结论不同，我们的结论是：稳定的差别或者是 B 稍为更有利一点或者是甚至 A 稍有利一点。应用对于金属和配位原子的现实的（即哈特利-福克）轨道的实际计算，表明这个结论是定量地正确的。

20-14 改进的晶体场理论 ACFT(也称配位场理论)

我们已经强调指出，晶体场理论的中心假设，即金属离子与其周围的配位原子之间以纯静电的方式相互作用而不混合其轨道或共享电子，决不是严格正确的。问题是虽然我们不完全采用它的假设，但是否仍然可以用晶体场理论（或许加以一些改进和调整）作为进行推论和计算的形式。对这个问题的回答是：只要重叠的程度不太大，回答就是肯定的，而经验表明对于大多数金属在其正常氧化态下的络合物，重叠是小的，足以使用这种方法易于处

理。把晶体场理论进行改进,使其考虑到中等程度的轨道重叠,我们就称其为改进的晶体场理论,虽然配位场理论这个术语也常常用来表示这种特殊形式的 CFT。当重叠很大(这种情况可能发生在含有反常氧化态金属的络合物中),我们就必须应用在下一节中将加以略述的分子轨道理论。

对于使简单晶体场理论能够容许轨道重叠而做的最直接的改进,是把所有所用的电子之间作用的参数都当作变量而不是取它在自由离子中的值。这些参数中有决定性的重要意义的有三个,即自旋-轨道偶合常数 λ , 和电子间排斥参数,它可能是斯莱脱积分 F_n 或者通常更方便的是用被称为腊卡(Racah)参数的 B 和 C 的线性组合。

自旋-轨道偶合常数在决定许多离子在其络合物中的详细的磁学性质(例如某些真正的磁矩对于只考虑自旋的磁矩的偏离和某些矩磁的固有的温度依赖关系)中起着重要的作用。全部研究表明,在通常的络合物中 λ 的值为自由离子中的 70-85%。由简单地应用这些较小的 λ 值就有可能得到晶体场理论的推测与实验观察之间的很好的一致。

腊卡参数是一个原子的各种 R-S 状态间的能量间隔的量度。通常相同自旋多重性的状态之间的能量差别只是 B 的倍数,而不同多重性的状态之间的能量差别则可表示为 B 的倍数和 C 的倍数之和。为了说明它们的用途,让我们讨论在某些四面体的镍(II)络合物中出现的 d^8 (两个正电子)体系。作为在四面体场中的 2-正电子体系定性地具有与已经表示在图 20-30 中的八面体场中的 2-电子体系相同的能级图。由 ${}^3T_1(F)$ 基态到 ${}^3T_1(P)$ 态的跃迁的能量 ν_3 的近似计算给出结果为:

$$\nu_3 = (E_P - E_F) + \frac{3}{5}\Delta_t$$

在络合物 $[\text{NiX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) 中, 被观察到的跃迁是在 $\sim 14,000 \text{ 厘米}^{-1}$ 。如果我们假设在这些络合物中的能量差 ($E_P - E_F$) 具有与自由离子中相同的数值, 要说明这个结果是完全不可能的。在自由离子中, ($E_P - E_F$) 大约是 $16,000 \text{ 厘米}^{-1}$, 大于 ν_3 。消除这个矛盾的唯一办法是假定 ($E_P - E_F$) 缩小到自由离子的值的 70%。现在理论上把 ($E_P - E_F$) 表示为 $15B$, 这就等于说 Ni^{2+} 离子在络合物中的腊卡参数的值 B' 是在自由离子中的值 B 的 70%。相似地, 已经发现从 ${}^3T_1(F)$ 基态到激发的单重态的几个跃迁所观察的能量都要求它们与基态的能量间隔要降低到自由离子的大约 70%。这就暗示了 Racah 参数 C 也要下降大约和 B 相同的数量。事实上 $B'/B \approx C'/C \approx 0.7$, 这是一个普遍的规律。

此外, 对一系列具有不同配位体的类似络合物, B'/B 比率将是如电子云伸展序列所要求的顺序。

因此在配位场理论中为了计算能级图和/或磁行为的细节, 我们按和晶体场理论相同的形式进行, 只是不采用自由离子的 λ, B, C 的值而是代之以较小一些的数值或是把它留作由实验观测来计算的参数。这样做就把简单静电理论所有的计算上和概念上的优越性都保留下来了, 而又以一种间接的、明显人为的方式默认了一定的轨道重叠的后果。我们也应当记住, 重叠还有另外的后果, 例如电子离域化。

分子轨道理论

20-15. 定性的原理

分子轨道是以发生原子轨道的重叠为前提的, 这个重叠需要对称性允许, 而重叠的程度由轨道的空间性质决定。所有各种程度的重叠, 包括静电的情况都在它的范围之内。

对一个特定类型的络合物进行分子轨道处理时, 首先的任务就是从问题固有的对称性要求, 判断哪些轨道之间重叠是可能的, 哪些是不可能的。这一点由应用群论的某些原理可以十分精巧而系统地完成, 但是这种讨论超出了本书讨论的范围。我们将简单地表示出对八面体络合物所得到的结果, 形象地阐明这些结果。可以说对于实验无机化学家, 还是这种形象的表示比数学的细节重要得多, 因为它可以提供使键合形象化和具体地思考键合问题的基础。

我们这里应用的分子轨道是 LCAO 型的, 我们将要应用八面体络合物的构成分子轨道的方法采取以下步骤:

1. 考虑金属离子的九个价壳层轨道。其中六个—— d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s , p_x , p_y 和 p_z 具有指向金属—配位体键方向的叶瓣(即适合于 σ 键合的), 而三个, 即 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 其指向只适合于 π 键合。

2. 我们先假设六个配位体每个具有一个 σ 轨道。这些个别的 σ 轨道必需组合成六个“对称”轨道, 使得所组合成的每一个轨道能与适合 σ 键合的六个金属离子轨道中的一个有效地重叠。然后每一个金属轨道和与它对称性匹配的一个配位体体系的轨道组合给出一个成键轨道和一个反键轨道。

3. 如果配位体也具有 π 轨道, 它们也必须组合构成“对称”轨道, 使得能有效地与金属离子的 π 轨道重叠, 然后由这个重叠形成成键的和反键的分子轨道。

无 π 键的络合物 六个对称轨道形象地表示在图 20-37 中, 图中用代数式子表明它们是个别配位体 σ 轨道的归一化了的线性组合, 并且把它们和对称性匹配的金属离子轨道并列。在图 20-37 的左边是这些轨道的对称性符号 A_{1g} , E_g 和 T_{1u} 。这些符号来源于群论, 它表明金属轨道、配位体体系的对称性匹配的轨道以及这两者重叠而得的分子轨道所属的对称性类别。它们很普遍地用作为

一种方便的符号,但是它们也含有信息。符号 A_{1g} 总是表示具有分子体系最高对称性的单一的轨道。 E_g 表示空间定向不同的一对等价的轨道。 T_{1u} 代表空间定向不同的一组三个轨道。脚标 g 和 u 用来表明轨道是中心对称的(g 来源于德文 *gerade*, 意思是“偶”)或是中心反对称的(u 来源于德文 *ungerade*, 意思是“奇”)。

得到分子轨道的最后步骤是让每一个金属轨道与和它匹配的配位体体系的对称轨道相重叠。照例要考虑两种组合,一个是在其中匹配的轨道以最大的正重叠相结合,于是给出一个成键的分子轨道;另一个是在其中它们以最大的负重叠相结合,给出相应的反键分子轨道。图 20-38 以 p_z 和 Σ_g 这一对轨道为例阐明了这一过程。由能量的观点,这些结果可以用通常的 MO 能级图(见第 3-8 节)来表示,如图 20-38 右部。要注意在那里并没有假定 p_z 和

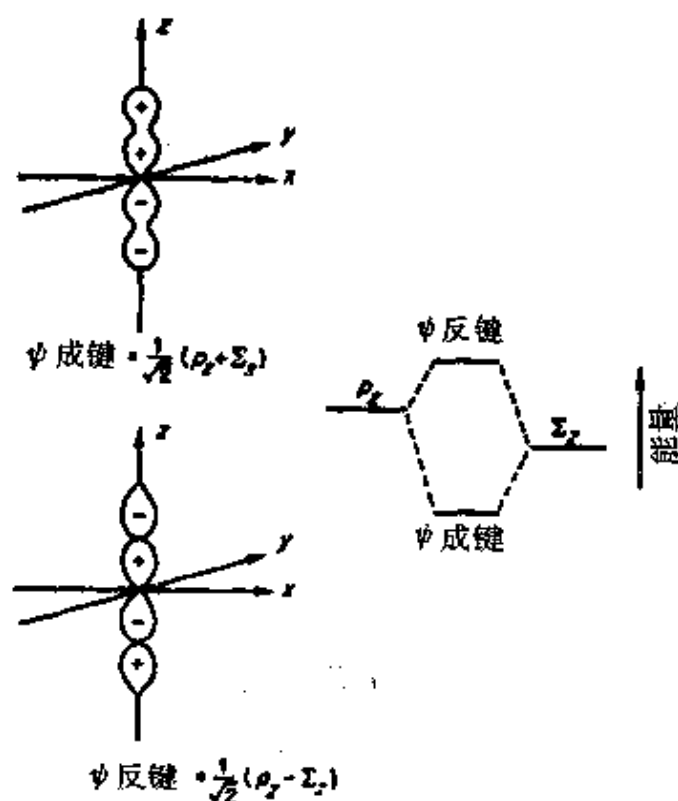


图 20-38 左边是 T_{1u} 组的 z 组分的成键和反键分子轨道的轨道图象。右边是表明各种轨道的能量如何相互关联的能级图

Σ_g 轨道具有相同的能量, 因为一般说来它们并不相等。作为第一个近似, 成键和反键分子轨道的能量各在参与组合的轨道的平均能量的上方和下方相等距离的地方。

以完全相同的方法, 其它的金属离子轨道与匹配的配位体体系的对称轨道组合, 形成成键的和反键的MO。相同对称性类别的分子轨道——它们除了空间定向不同以外是等价的——具有相同的能量; 但是不同对称性类别的分子轨道一般说不具有相同的能量, 因为它们不是等价的。当所有 σ 相互作用都考虑时所得到的能级图表示于图 20-39。这里我们只用对称性符号来命名轨道, 用星号表明分子轨道是反键的。应当注意, 在图 20-39 中也给出了适合于形成 π 键而不适合于形成 σ 键的三个金属离子 d 轨道, 它们的对称性符号是 T_{2g} , 图形表明它们的能量保持不变, 因为我们现在认为配位体没有能够与它们相互作用的 π 轨道。

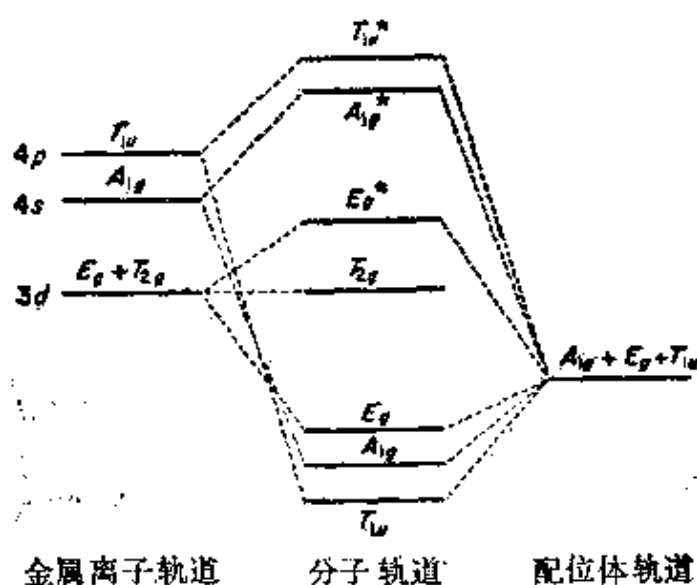


图 20-39 对于第一过渡系金属离子与六个无 π 轨道的配位体形成的八面体络合物的定性的分子轨道能级图

这个能级图中有些关系特别值得注意。一般说, 如果一个分子轨道在能量上与一个构成它的原子轨道比另一个构成它的原子轨道更接近得多, 则它具有第一个原子轨道的性质就比第二个原

子轨道多得多。在这个基础上,图 20-39 就暗示了六个 σ 成键轨道(三个 T_{1g} , A_{1g} 和两个 E_g 轨道)具有的配位体轨道的性质要比金属轨道的性质多。因此可以说占据这些轨道的电子主要是“配位体电子”而不是“金属电子”,虽然它们也有一定程度的金属离子性质加入。相反,占据任何反键分子轨道的电子都被认为主要是金属电子。当如上所述,没有配位体 π 轨道时,任何在 T_{2g} 轨道的电子都将是纯粹的金属电子。

现在我们注意 MO 图的中央部分,在这里我们看到 T_{2g} 轨道和能量稍高的 E_g^* 轨道。后者,如上所述,主要是金属离子 d 轨道性质,虽然也有一些配位体轨道性质混合进去。定性地说,这不正是和我们由晶体场理论的静电讨论相同的情形吗?确实是这样。并且它是和我们由改进的晶体场理论所得到的同样的结果,在那里我们考虑到轨道重叠的发生在某种程度上破坏了金属离子 d 轨道的“纯粹性”。

具有 π 键的络合物 如果配位体具有已充填的或未充填的 π 轨道,则考虑它们与 $T_{2g}d$ 轨道,即 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 轨道的相互作用是必要的。最简单的情况是每一个配位体有一对相互垂直的 π 轨道,总共 $6 \times 2 = 12$ 个。由群论可知这些 π 轨道可以组合成对称性为 T_{1g}, T_{2g}, T_{1u} 和 T_{2u} 的四个三重简并的组。 T_{1g} 和 T_{2u} 类的轨道将严格保持非键。(我们根据金属—配位体相互作用来应用成键、非键、反键这些术语,而不管轨道在关于多原子配位体内部的原子之间的键合性质)。这是由于金属离子没有具有这样对称性的可以与之作用的轨道。 T_{1u} 组可以与金属离子 p 轨道作用。(p 轨道本身就是一组具有 T_{1u} 对称性的轨道)并且在定量的讨论中必须考虑这一点。但是在定性的讨论中我们可以认为 p 轨道已经为 σ 键所用,就不必考虑由 T_{1u} 轨道而来的 π 键了,因而它们在性质上是非键的。于是剩下的就只有 T_{2g} 组的对称轨道与金属离子 T_{2g} ,

d 轨道的重叠了。

配位体的 π 轨道可以是如 Cl^- 离中的简单的 $p\pi$ 轨道，如磷或胂中的简单的 $d\pi$ 轨道也可以是一个多原子配位如 CO , CN^- 或吡啶中的分子轨道。当它们是简单的 $p\pi$ 或 $d\pi$ 轨道时，它们为了与金属离子轨道重叠，如何组合以形成适当的对称轨道是容易想见的。对于 $p\pi$ 轨道，这已在图 20-40 中说明。

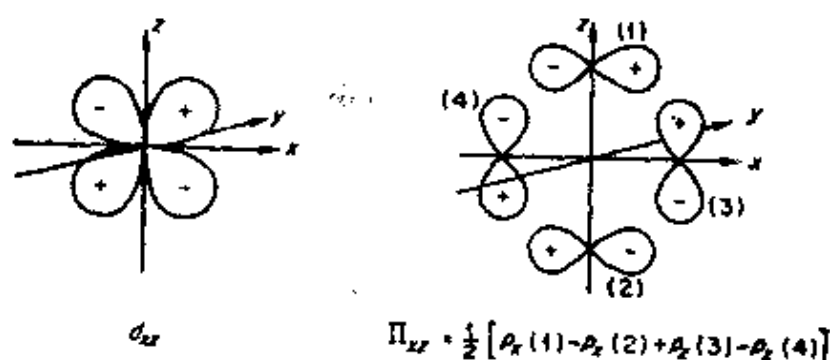


图 20-40 右边是由配位体 p 轨道组成的对称轨道，它具有能与表示在左边的金属 d_{xz} 轨道最佳相互作用的合适的对称性。还有类似的对称轨道 π_{xy} 和 π_{yz} ，它们相似地与金属离子的 d_{xy} , d_{yz} 轨道相关

现在必须考虑由 T_{2g} 型分子轨道构成的 π 键对于能级的效应。这个效应依赖于配位体 π 轨道的能量与金属 T_{2g} 能量的相对关系和配位体 π 轨道是充满的还是空的。首先我们考虑比金属 T_{2g} 轨道能量高的空的 π 轨道的情况。这个情况发现于例如配位体是磷或胂的络合物。如图 20-41a 所示，这个 π 相互作用的净结

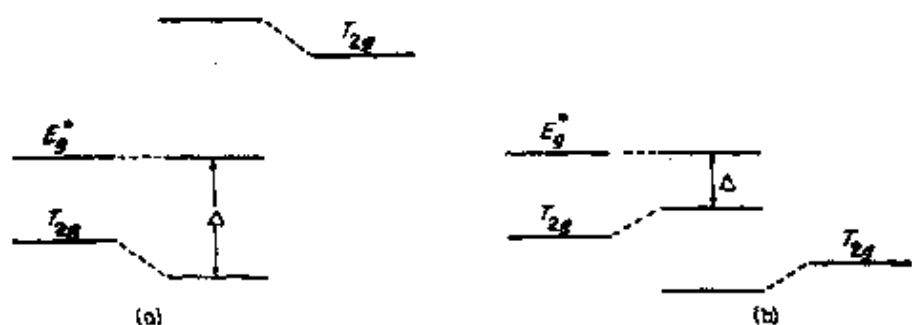


图 20-41 表明 π 相互作用影响 Δ 值的能级图

(a) 配位体具有比金属 T_{2g} 轨道能量高的 π 轨道

(b) 配位体具有比金属 T_{2g} 轨道能量低的 π 轨道

果是相对于金属的 E_g^* 轨道, 使金属的 T_{2g} 轨道更趋稳定(当然, 它在这个过程中也获得了一些配位体轨道性质)。实际上, π 相互作用使得络合物的 Δ 值比假若只有 σ 相互作用时要大。

第二个重要的情况是配位体只有能量比金属 T_{2g} 轨道低的充满的 π 轨道。如图 20-41b 所示, 这里的相互作用使得相对于 E_g^* 轨道, T_{2g} 轨道变得不稳定, 因而降低 Δ 值。大概这就是金属离子在其正常氧化态, 特别是在较低氧化态时所形成的以氧和氟为配位原子的络合物的情况。

还有些重要的情况, 其中配位体有空的和充满的两种 π 轨道。在有些配位体, 如 Cl^- , Br^- , I^- 离子中, 这两种类型的 π 轨道没有

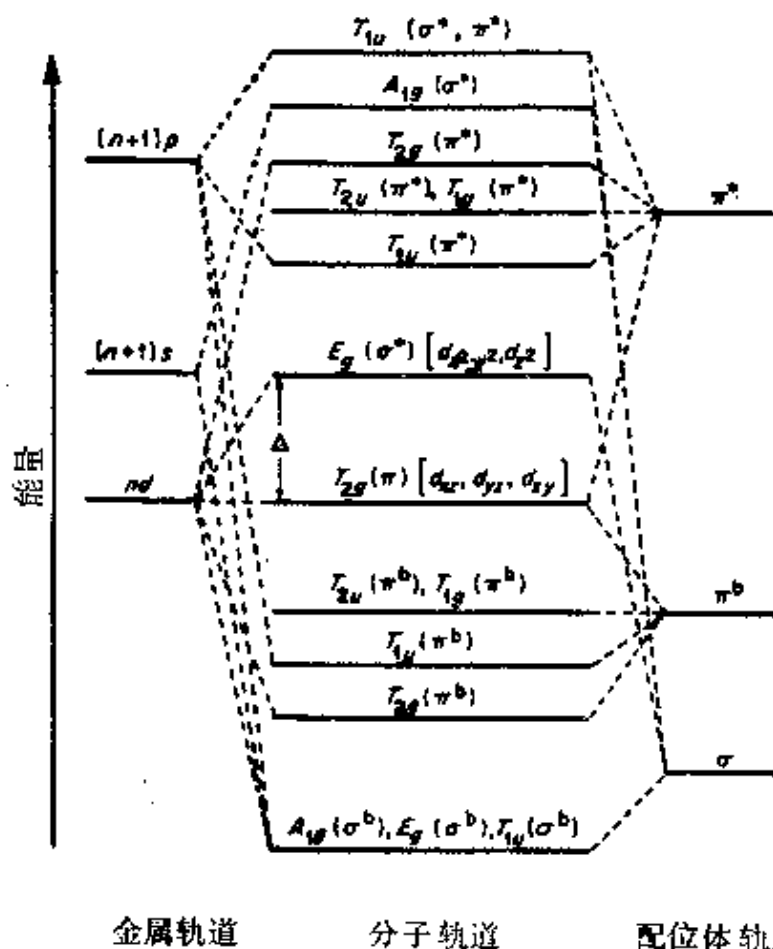


图 20-42 对一个 $\text{M}(\text{CO})_6$ 或 $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ 化合物的定性的分子轨道图。(摘自 H. B. Gray and N. A. Beach, *J. Amer. Chem. Soc.* 1963, 85, 2922.)

直接的相互关系,前者是外层的 d 轨道,后者是价层的 p 轨道;在另一些配位体如 CO , CN^- 和吡啶中,空的和充满的 π 轨道是反键和成键的 $p\pi$ 轨道。在这样的情况下,净的效应是这两种类型的配位体 π 轨道与金属 T_{2g} 轨道的相互作用之间竞争的结果,而不容易做出简单的推测。图 20-42 是对于八面体的金属氰基和羰基络合物的轨道能级图,它是建立在重叠的某些粗略计算和与吸收光谱相比较的基础上的。虽然它只有定性的价值并且甚至在定性的意义上也不完全正确,但是许多工作者或许认为它对于第 VI 族的六羰基化物和 Fe^{II} , Ru^{II} 和 Os^{II} 的氰基络合物是完全正确的。然而有些分子轨道的能量顺序完全有可能由于金属轨道能量大的变化(例如由金属的正常氧化态过渡到反常的高价态或低价态)而变化。

20-16. 定量计算

近年来用了很大努力来设计和试验不用很烦的计算而得到定量的分子轨道能级图的方案。事实上所有这些工作都用了 LCAO 近似以及假定分子轨道的能量可以由重叠的大小来估计。这个一般的途径被称为推广的休克尔计算或者叫做伍尔夫塞博格-亥姆霍兹(Wolfsberg-Helmholz)计算。依赖于如何选择某些起始参数(轨道能量,径向波函数,联系重叠和能量的比例因子)的数值;依赖于包括在计算中的轨道和重叠的数目和依赖于为了使最后结果是“自洽的”而在计算中允许起始参数变化的做法不同,有一些细节上的变化。所谓自洽就是在计算的最后一个循环中所用的参数数值是与在该循环中被计算得的电子分布相一致的。现在概述方法的主要步骤和为了掌握细节对任一程序做一些说明。

1. 把配位体轨道组合成对称性合适的组合轨道。这些组合的一般性质已经在 20-15 节中指出过了。虽然给定的一组配位体轨道的组合形式是由对称性要求而严格固定的,但是在配位体轨

道的选择上还是有某些不同。

2. 计算重叠。首先计算金属轨道和各别配位体轨道间的重叠,计算中宁可用最优可用的波函数,即哈特利或哈特利-福克型波函数,虽然对于较重的金属原子还没有可用的这类波函数。然后,由应用配位体轨道的对称性合适的组合的表示式计算所谓群重叠。这些群重叠是配位体轨道组合作为一个整体与一个金属轨道或几个金属轨道所给出的非零重叠。在有些计算中也考虑配位体轨道彼此之间的重叠。

3. 计算金属轨道和配位体轨道组合的能量。这是一个复杂的和不严格的过程,在不同的工作者手中有许多变化。对于金属轨道和配位体轨道两者,能量都随原子的电离状态而变化,而且确定其间的关系是必要的,因此随着反复循环计算(见第6步)中电荷分布的变化,能量可以适当地再分配。然而轨道能量随电离状态变化的速率难于准确估计,因为在一个分子中它的变化小于在自由原子中的变化。但是在许多计算中所用的变化就是在自由原子中的变化。这个工作可以这样来完成,即使得与观察的光谱带符合,但是这样做,基态的电子分布就相当不现实了,明显地高估了它的共价性。

4. 计算 $\int \psi_i \mathcal{H} \Sigma_i d\tau$ 型的积分,其中 ψ_i 和 Σ_i 各表示一个金属轨道和一个具有相同对称性的配位体轨道组合。计算中假定这些积分与相应的重叠积分和参与重叠的轨道的平均能量之乘积成比例,并乘以一个比例常数。这个常数通常取 2.00,但在有些情况下已经指出,它可能要随轨道类型(即 σ 或 π)变化,而且多半由于金属不同也要改变。

5. 选择一个起始的电荷分布,计算轨道能量和相互作用能并解久期方程式以给出分子轨道的能量和组成(即金属和配位体轨

道的系数)。起始电荷分布这样选择,使得金属离子只带一个小的电荷,譬如约+0.5,因为经验表明不管金属的表观氧化态如何,计算的最后一个循环(见下一步)将导致金属只有小的净电荷。

6. 应用前一步的结果,电子被分配入分子轨道并且用穆利肯的“密度分析”(population analysis)方法,计算每个原子上的净电荷,如果结果与起始采用的电荷分布不同,则用新的电荷分布(或者用这个值与原始值的折中)重复第5步和第6步。如果假定的和计算的电荷分布之间发现不符合,就再来一次,进行第5和第6步的另一次循环。这个办法反复进行,一直达到差别可以忽略。

上面概述的程序相对说是快的和容易的,并且所得的结果在光谱的解释中是有帮助的。这样得到的能级图对于粗略定性的讨论键合问题是有价值的,但是对于由这个程序所得到的细节和能级的精确顺序一般必须谨慎。

已经有了一些进行更严格的计算的尝试,在这些计算中第4步的近似被更严格的各种相互作用的积分所代替。讨论这些计算所需要的量子力学在本书中讲是不合适的。因此读者为了学习进一步的知识可以参阅文献¹⁷。

20-17. 某些其它类型络合物的分子轨道图

络合物的其它两种主要类型,四面体和正方形也常常在分子轨道理论的骨架里讨论了。四面体的物种可以粗分为两大类:(1)氧代物种(Oxo Species),其中金属的表观氧化数是高的(≥ 6)而且其中必有很广泛的 π 键。例子(包括某些已经争论了长时期的)有 MnO_4^- , MnO_4^{2-} , CrO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-} ; (2)金属离子处于较低氧化态,例如+2或+3,和配位体是卤素离子,胺-N原子或 RO^- 离子的络合物。可以定性地用于许多第二种类型络合物的轨道图形在

17. J. P. Dahl and C. J. Ballhausen, *Adv. Quantum Chem.*, 1968, 4, 170.

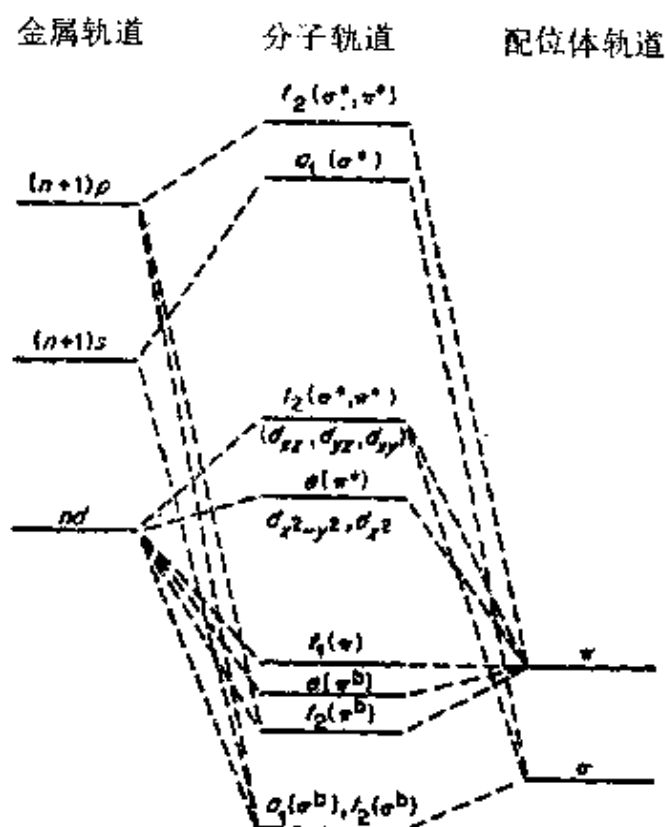


图 20-43 可以用于许多处于较低氧化态的过渡金属四面体络合物的分子轨道图

图 20-43 中给出。

对于许多正方形络合物, MO 图的一般形式如图 20-44 所示。

对于如像 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ 和 $\text{M}(\text{CO})_6$ 化合物这样的物质, 分子轨道途径已经广泛地应用了, 但是把它们留到二十二章和二十三章讨论更合适些, 在那里充分地讨论这样的化合物。

二维的光谱化学序列 如图 20-42 所示, e_g 和 t_{2g} 轨道之间能量分离的程度不仅依赖于 σ 键合时 e_g 轨道能量上升多少而且依赖于 π 相互作用对 t_{2g} 轨道的影响有多大。因此可以想像一个二维的图, 在其中一个轴按配位体使 e_g 轨道成反键的趋势排列(σ 参数只能是正值), 另一个轴则按配位体移动 t_{2g} 轨道(向上或向下)的能力排列(π 参数可能为正也可能为负)。实现这个概念的第一

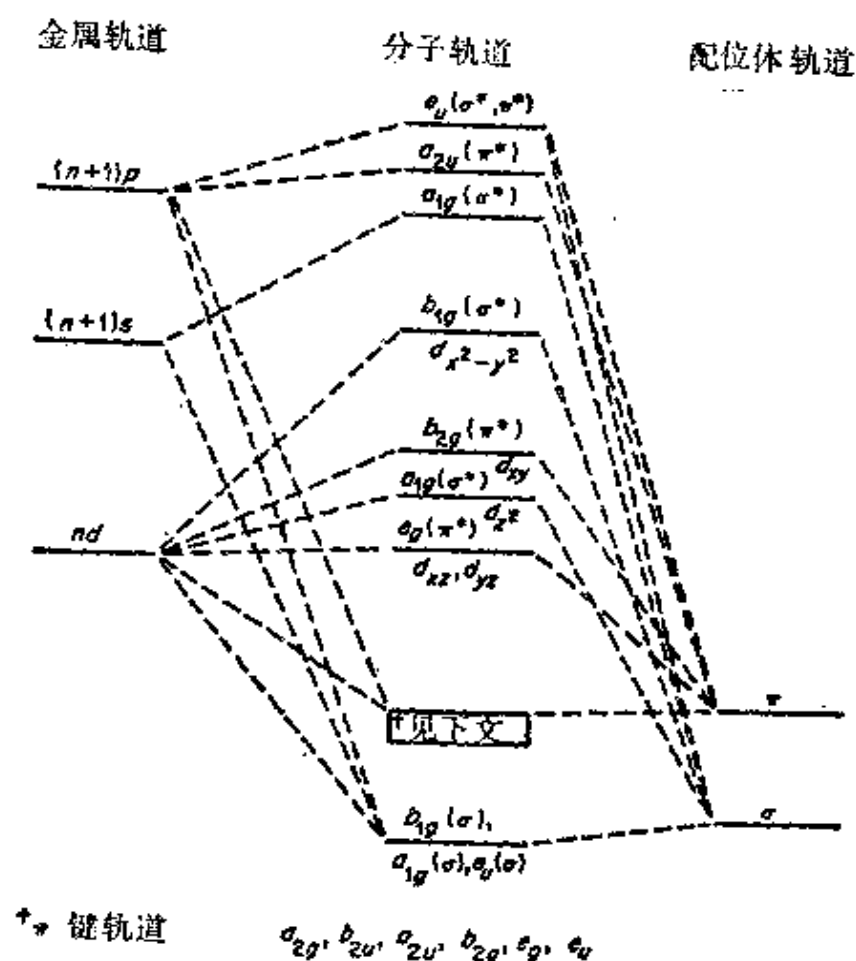


图 20-44 正方形 ML_4 络合物的一个定性分子轨道图, 这里的排列对于 $PtCl_4^{2-}$ 应是完全正确的

个尝试是由 McClure¹⁸ 进行的。他发展了一种理论形式, 把取代的八面体络合物(例如反式 CoA_4B_2) 中吸收带的分裂情况表示成 σ_A , σ_B , π_A 和 π_B 的函数。已经有了一些进一步的努力来发展这个方案¹⁹, 但是为了有足够准确的包括所有重要配位体的分裂数据, 需要更广泛的低温偏振晶体光谱研究。麦克留尔(Mc Clure)原先提出的定性的顺序表示于图 20-45。必须指出, CO 的位置似乎很可疑, 因为大量的别的证明暗示在 M-CO 键的性质中有强

18. D. S. McClure in *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*, S. Kirschner, ed., McMillan Company, 1961.

19. L. Dubicki and R. L. Martin, *Austral. J. Chem.*, 1969, 22, 839.

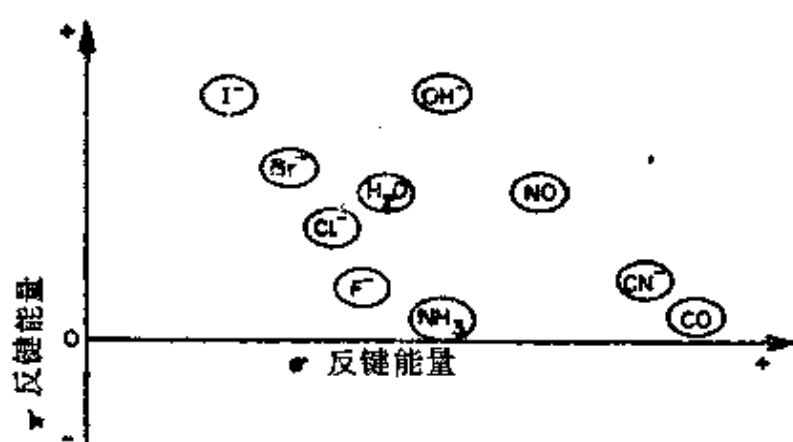


图 20-45 McClure 提出的一些配位体的定性的
二维光谱化学序列

烈的 π 相互作用(这在图形上是负值)。

即使是在定性的形式上的二维序列的概念在强调 d 轨道分裂的双重根源方面也是有价值的。

20-18. 电荷迁移光谱

到现在为止(20-4 至 20-6 节) 我们已经讨论过的只是电子在主要是金属 d 轨道性质的轨道之间的跃迁。因此, 络合物中的电荷分布在基态和激发态是大致相同的。还有另一类重要的跃迁, 其中电子由主要集中在配位体的分子轨道向主要集中在金属原子的分子轨道运动或者反过来。在这种情况下, 基态和激发态的电荷分布大不相同(至少我们直观地想像是这样), 因此它们被称为电荷迁移跃迁。

不言而喻, 有两大类电荷迁移跃迁: 配位体到金属 ($L \rightarrow M$) 和金属到配位体 ($M \rightarrow L$)。一般说对前者的了解更多一些。在大多数情况下, 电荷迁移(CT)过程能量比 $d-d$ 跃迁高, 所以它们通常处于可见光谱的极基端或者在紫外区。还有, 几乎所有观察到的 CT 跃迁都是充分允许的(即 $\Delta S = 0$ 的 $g \longleftrightarrow u$ 跃迁), 所以 CT 带是强带。消光系数典型的是 10^3 — 10^4 或者更大。当然有许多禁止的 CT 跃迁给出弱带; 但是它们很少被观察到, 因为被强的 CT 吸

收带盖住了。

八面体络合物中的 $L \rightarrow M$ 跃迁 系统研究过的和属于了解得最清楚的头一个 CT 光谱是在六卤络合物中的 $L \rightarrow M$ 跃迁。图 20-46 示出了这种络合物的部分 MO 图, 并且指出了期望的四个跃迁类型。实际上, 表示出的每一个跃迁都是一组跃迁, 因为激发态的轨道构型(在许多情况下基态组态也是如此)给出能量相近但不相等的几个不同状态。

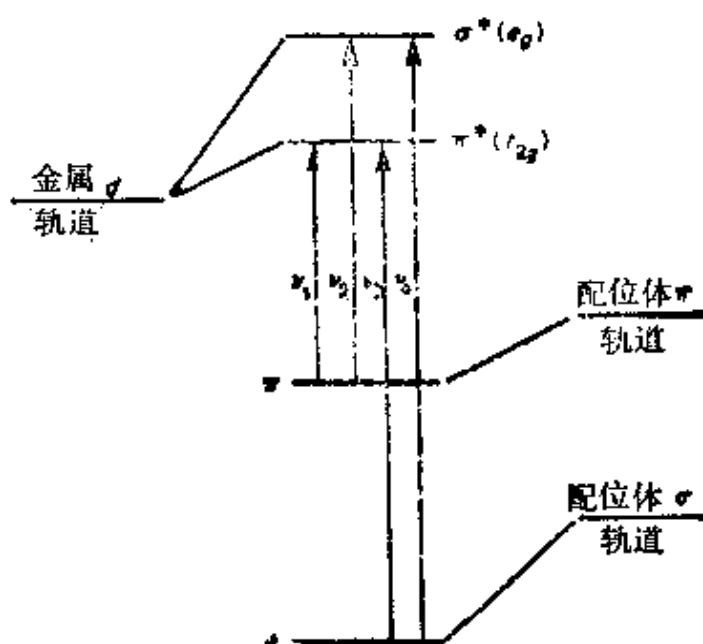


图 20-46 八面体 MX_6 络合物的部分 MO 图, 示出了 $L \rightarrow M$ 电荷移动的几个主要类别

ν_1 类型的跃迁显然是最低能量的。其次, 因为所包含的 π 和 π^* 轨道两者都近似于非键的, 它们将不随由于配位体振动所引起的 $M-L$ 距离改变而有大的变化。因此按照已经对 $d-d$ 跃迁应用过的同样讨论(20-6节), 这些跃迁的吸收带相对说是窄的。第三个有助于鉴别 ν_1 带的因素是当 $\pi^*(t_{2g})$ 轨道已充满的时候, 即在 d^8 络合物中, 它将消失。表 20-6 指出如何观察在各种络合物中被归因于 ν_1 类的跃迁。在这些吸收带中有两个趋势支持把这些跃迁归因于 $L \rightarrow M$ 性质。对一个给定的金属离子(例如 Os^{4+}), 它们的能量按

表 20-6 在某些六卤络合物中的 $L \rightarrow M$ CT 跃迁 ($\text{厘米}^{-1} \times 10^{-3}$)^{a, b}.

d^n	络合物	ν_1 组 ^c	ν_2 组	ν_4 组
$4d^4$	RuCl_6^{2-}	17.0—24.5 (0.65—3.0)	36.0—41.0 (12—18)	—
$4d^5$	RuCl_6^{3-}	25.5—32.5 (0.60—2.1)	43.6(16)	—
$5d^4$	OsCl_6^{2-}	24.0—30.0 (1.0—8.0)	47.0(20)	—
	OsBr_6^{2-}	17.0—25.0 (1.6—7.5)	35.0—41.0 (10—15)	—
	OsI_6^{2-}	11.5—18.5 (2.5—6.0)	27.0—35.5 (8.0—9.2)	44.6(41)
$5d^6$	PtBr_6^{2-}	—	27.0—33.0 (7.0—18)	44.2(70)
	PtI_6^{2-}	—	20.0—30.0 (8.0—13)	40.0—43.5 (40—60)

a. 数据和分配取自 C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.*, 1959, 2, 309; *Adv. Chem. Phys.*, 1963, 5, 33.

b. 括号里的数值是摩尔消光系数 ($\times 10^{-4}$)

c. 带的半宽度是 400—1000 厘米^{-1}

MCl_6 , MBr_6 , MI_6 的顺序下降, 这是卤素原子降低电离势(即较容易氧化)的顺序。随着金属的氧化态增加(例如 RuCl_6^{3-} , RuCl_6^{2-}), 它的轨道应当更深的埋在内部, 因而跃迁应成为较低能量。

在 t_{2g} 络合物(例如 PtX_6^{2-} 型的络合物)中 ν_2 类型的跃迁应当给出最低能量的 CT 带。因为跃迁是由一个主要是非键的能级到明显的反键能级, 吸收带应是相当宽的。分配给 ν_2 组的跃迁全部都具有半宽度 2000—4000 厘米^{-1} 。这些吸收带随卤素的改变和金属氧化态的改变在能量上的变化仍然是对 $L \rightarrow M$ 跃迁所希望的情况。

ν_4 组的跃迁全部都期望是宽的和弱的并且没有观察到。在少数情况下观测到了 ν_4 跃迁, 但在许多情况下它们必定是处于超出观察范围的位置。

四面体络合物中的 $L \rightarrow M$ 跃迁 对于四卤络合物, 例如

NiX_4^{2-} , CoX_4^{2-} 和 MnX_4^{2-} 离子, 可以观察到强的 $\text{L} \rightarrow \text{M}$ CT 光谱, 并且可以和对八面体 MX_6^{3-} 络合物大致相同的方式分配²⁰。

当然, CT 光谱不像 $d-d$ 光谱只限于过渡金属络合物。例如 HgCl_4^{2-} , HgBr_4^{2-} 和 HgI_4^{2-} 络合物系列在 43,700, 40,000 和 31,000 厘米⁻¹ 有吸收, 它们可以被归于 $\text{L} \rightarrow \text{M}$ 跃迁。

M \rightarrow L 跃迁 这个类型的跃迁只有当配位体具有低能量的空轨道而金属离子具有高于配位体最高充满轨道的充满轨道时才有可能。最好的例子是由含有 CO, CN 或芳香胺(例如吡啶, 联吡啶或二氮杂菲)为配位体的络合物提供的。

在八面体的金属羰基化物 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 和 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的情况下, 前者在 35,800 和 44,500 厘米⁻¹ 和后者在 35,000 和 43,000 厘米⁻¹ 的两个强带似乎有理由分配给由金属-配位体 π 键作用的成键部分(主要是金属)到反键部分(主要是配位体)的跃迁。

对于 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, 在 32,000, 35,200 和 37,600 厘米⁻¹ 有三个中到强的吸收带, 它们已经被分配给三类充满的 d 轨道, d_{xy} , d_{z^2} 和 (d_{xz}, d_{yz}) 到这组 CN 基的 π^* 轨道形成的最低能量轨道的跃迁²²。

补充读物

Ballhausen, C. J., *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, 1962 (是无机化学家学习 LFT 的定量处理的一本好书; 本书也评论了实验数据)。

Cotton, F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd ed., Wiley, 1971 (第九章讨论 LFT 的对称性基础。)(有中译本)

Dieke, G. H., *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience-Wiley, 1968 (应用 CFT 于镧系离子的络合物光

20 P. Day and C. K. Jørgensen, *J. Chem. Soc.* 1964, 6226.

21 H. B. Gray and N. A. Beach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, 2923.

22 H. B. Gray and C. J. Ballhausen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, 260.

谱)。

Dunitz, J. D., and L. E. Orgel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1960, 2, 1 (电子结构对分子结构的效应)。

Dunn, T. M., *Modern Coordination Chemistry*, J. Lewis and R. G. Wilkins, eds., Interscience, 1960, p. 229 (LFT 的概述)。

Ferguson, J., *Progr. Inorg. Chem.*, 1970, 12, 159 (关于第一过渡系络合物 $d-d$ 光谱的实验数据和分配的评论)。

Figgis, B. N., *Introduction to Ligand Field*, Wiley, 1966 (是关于数学化的 LFT 的一个好的导论)。

George, P., and D. S. McClure, *Progr. Inorg. Chem.*, 1959, 1, 38 (晶体场分裂对化合物的热力学性质的效应)。

Griffith, J. S., *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University press, 1961 (深入的数学处理)。

Jørgensen, C. K. *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North Holland, 1971.

Jørgensen, C. K., *Progr. Inorg. Chem.*, 1970, 12, 101 (是作者关于分析和关联 CT 光谱方面非常精巧的方法的一个很好的概述)

Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publishing Co., 1968 (半定量的导论)。

McClure, D. S., *Solid State Phys.*, 1959, 9, 399.

Orgel, L. E., *An Introduction to Transition Metal Chemistry, Ligand Field Theory*, 2nd ed., Methuen and John Wiley, 1966 (关于 LFT 的一本优秀的非数学的导论)。

Owen, J., and J. H. M. Thornley, *Reports of progress in physics*, 1966, 29, 675 (关于过渡金属络合物的晶体场理论和分子轨道理论的一个深刻的评论)。

Schläfer, H. L., and G. Gliemann, *Basic principles of Ligand Field Theory*, Wiley-Interscience, 1969 (定量的导论, 但是参考文献只收集到大约 1965 年)。

Theissing, H. H., and P. J. Caplan, *Spectroscopic Calculations for a Multielectron Ion*, Interscience-Wiley, 1966 (Cr^{3+} 离子的能级和光谱的完全无遗的讨论)。(刘祁涛译)

第二十一章 经典络合物组份 和结构

21-1. 绪言

这里使用“经典络合物”这个名词是由于缺乏更好的名词。在很大的程度上我们是指那些可以用(1), 一组具有分离的电子密度的配位体和(2), 一个具有完全确定的氧化数的金属离子来描述的络合物。一般说来, 经典络合物是维尔纳(Werner)在奠定配位化学的基础时所研究的那种类型的络合物, 而不包括其它具有更复杂行为的络合物。

这里(只到二十二章), 我们特别是要排除那种金属—配位体键是高度共价性和/或多重性, 因而即使不是完全废弃也使得表观氧化数变得模糊起来了的络合物, 那种本身既可给出电子又能接受电子的配位体它们自己的氧化态就是不确切的, 因而造成很难给金属原子一个确切的氧化数。这类配位体的一个典型例子是1, 2-二硫烯炔类的配位体 (见 22-16 节)。许多其它的配位体如 NO, CO, CN^- 和各种膦, 也能改变它们对于一个给定金属原子的给予体和接受体行为之间的平衡。因此, 分配给被这样的配位体所包围的金属原子的氧化数的物理意义就变得含糊了。即使通常选取一个氧化数还没有困难的情况也是如此。

一个非常令人信服的例子是 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 这一对离子, 铁原子的表观氧化态显然是各为 +3 和 +2。但是穆斯堡谱和 esr 谱的详细研究结合键的 MO 处理指出¹, 属于金属原子的有

1. R. G. Shulman and S. Sugano, *J. Chem. phys.*, 1965, **42**, 39.

效电荷在两种情况下实际上是相同的。换句话说,把这两个络离子的电荷数差 1 归于金属原子不仅是不准确的而且完全是虚假的。是在配位体上而不是在金属上电子密度不同。

在这里除了排除那些在其中配位体的氧化-还原性质与金属一样重要的络合物(这样的配位体已被 Jørgensen 恰当地称为非纯粹的(non-innocent)配位体)外,我们还要排除那些金属-金属键显得重要的络合物(对于这些络合物的讨论见 19-11 节)以及有机金属化合物(在二十三章和二十四章中充分讨论它们)。

当然,“经典的”与“非经典的”络合物和纯粹的与非纯粹的配位体之间的界线,在逻辑上和历史上都不是完全确定的。毕竟维尔纳及其同时代的人也研究过氰基和膦络合物,而吡啶虽不如氨那样纯粹但比氰基又要纯粹多了。

我们想在本章讨论的“经典络合物”与我们将要在二十二章中讨论的络合物的另一种方法(虽然也不是严格的方法是用金属原子的表观氧化数来区分。大体上经典络合物是金属氧化数为+2, +3 或+4 的络合物,而在非经典络合物中金属原子倾向于低(+1, 0 甚至负的)表观氧化数。

总起来看,在过渡金属的“经典”络合物中出现的配位体通常也可以出现在非过渡金属的络合物中,但是像 CO, NO, 二硫烯烃和 CN^- 这样的配位体则很少与非过渡金属形成络合物。

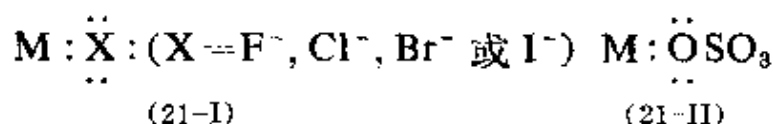
21-2. 配位体的类型

这里所包括的配位体并不全都专属于过渡金属络合物。把它们放在这里讨论是由于那些即使与非过渡金属有关的配位体,也是对于过渡金属络合物有它们最大的重要性。

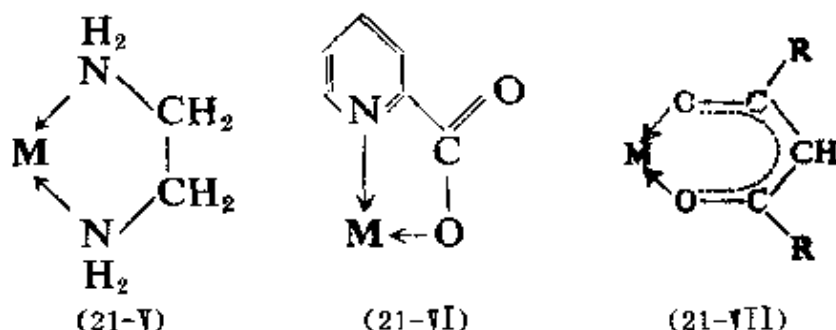
最重要的“经典”配位体有卤离子 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , 各种含氧酸阴离子,如 NO_3^- , NO_2^- , RCO_2^- , SO_4^{2-} 和配位原子通常是 N, O 的中性分子,例如 NH_3 , RNH_2 , H_2O , MeOH , R_3PO , R_2SO 和

CH₃CN。

这些配位体所能起的最简单的作用是作为一个阳离子的电子对给予体。这可由(21-I)到(21-IV)说明*。



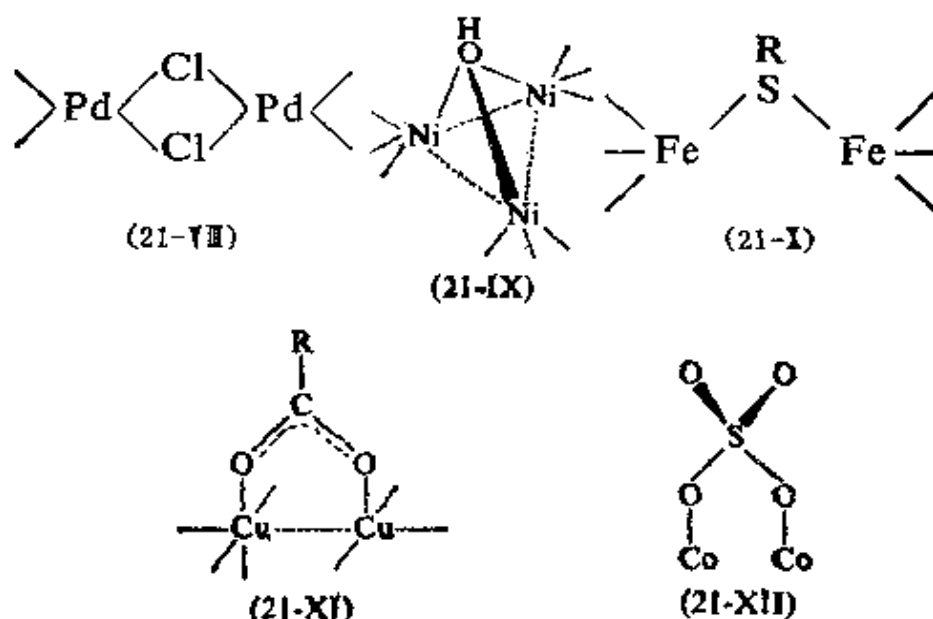
在一个复杂的配位体中有两个或更多这样的给予体，其中有些由于结构上允许，可以同时与同一金属原子成键。(21-V) 到 (21-VII) 例举了几个重要的给予体基团来说明这一点。这样的配位体叫做多齿配位体 (polydentate ligands) 或又叫做螯合配位体 (Chelating ligands)，它们将在 21-3 节中详细讨论。



配位体的另一个重要作用是作为桥基。在许多情况下它们起单齿的成桥的配位体的作用。这就是说只有一个配位体原子与不同的金属原子形成两个(或者甚至三个)键。对于如卤素离子这样的单原子配位体和只含有一个可能的给予体原子的配位体，当然这种单齿的成桥形式是唯一的可能性。几个例子表示于(21-VIII)到(21-X)。具有多于一个原子可以是电子给予体的配位体，常常

* 原书缺(21-III)，(21-III)系译者根据原文意图补入。

起双齿的成桥配位体的作用。例子见(21-XI)和(21-XII)。



在下面几节中, 将比较详细地讨论配位体的各种结构上的和化学性质上的类型。

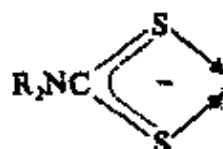
21-3. 多齿配位体概述

对每种“齿数”(“denticity”)举几个多齿配位体的基本类型的重要例子。

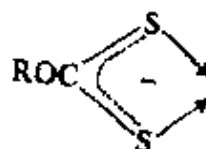
双齿配位体 这种配位体很多²。它们可以按所形成的螯合环的大小进行分类。下面列出一些比较重要的:

四元环:

氮肟酸根, R_2dtc :

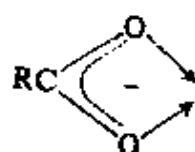


磺原酸根:



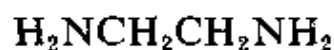
2 参考 C. M. Harris and S. E. Livingstone, in *Chelating Agents and Metal Chelates*, F. P. Dwyer and D. P. Mellor, eds., Academic Press, 1964, p. 95.

羧酸根:



五元环:

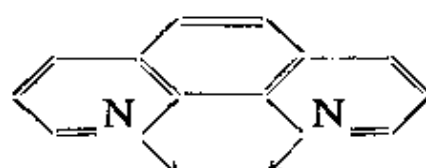
乙二胺, en:



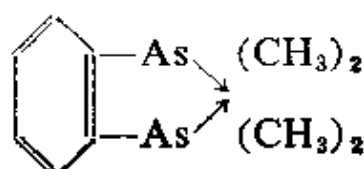
2, 2' 联吡啶, bipy:



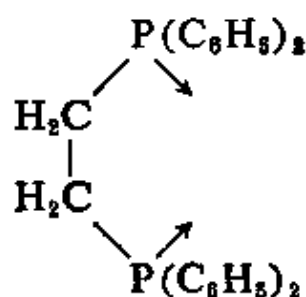
1, 10 二氮杂菲, phen:



磷-苯撑双(二甲基砷), diars:

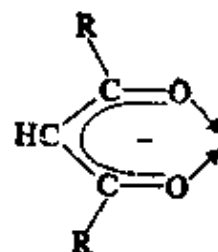


1, 2-双(二苯基磷基)乙烷, diphos:

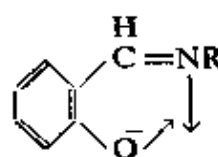


六元环:

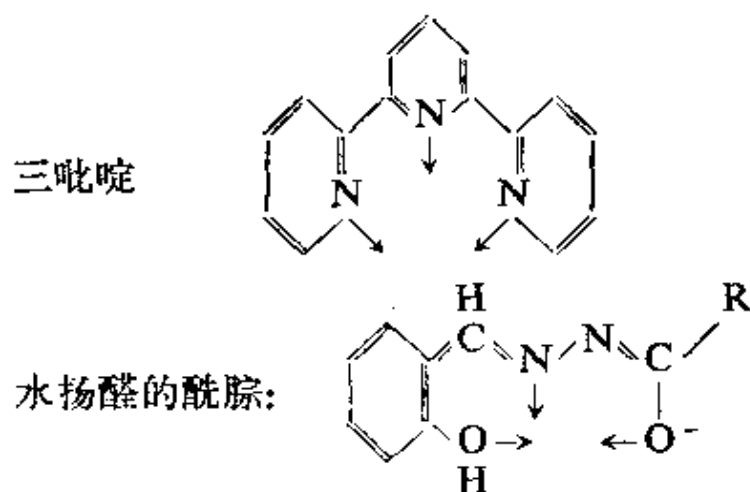
β -二酮, 例如乙酰丙酮, acac⁻:



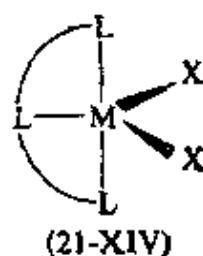
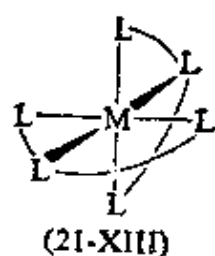
水杨醛亚胺 (Salicylaldiminato), Sal⁻:



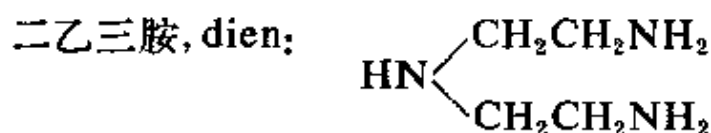
三齿配位体 有些是强制共平面的。例如:



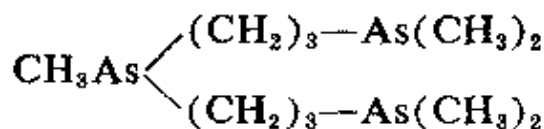
以及许多相似的配位体, 其中为了维持 π 共轭, 强烈地倾向于共平面性。这样的配位体必然形成(21-XIII)或(21-XIV)型的络合物。



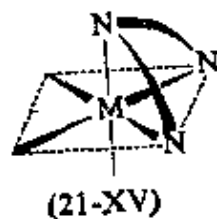
也有许多容易弯曲的三齿配位体, 例如



双(3-二甲基砷基丙基)甲基砷, triars:



它们的子午线式的配位(21-XIII, XIV)和砷式的配位(21-XV)有大致相等的可能性。



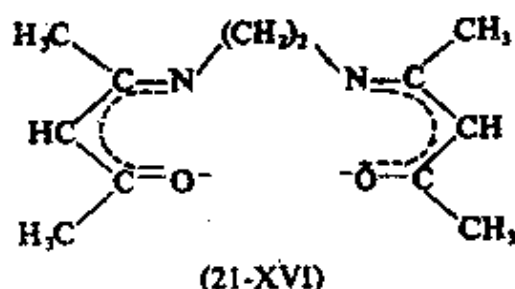
四齿配位体 有三种主要类型。

无支链的开链配位体:

三乙四胺, trien;



由 acac 衍生而得的西佛碱(Schiff base); 例如(21-XVI):

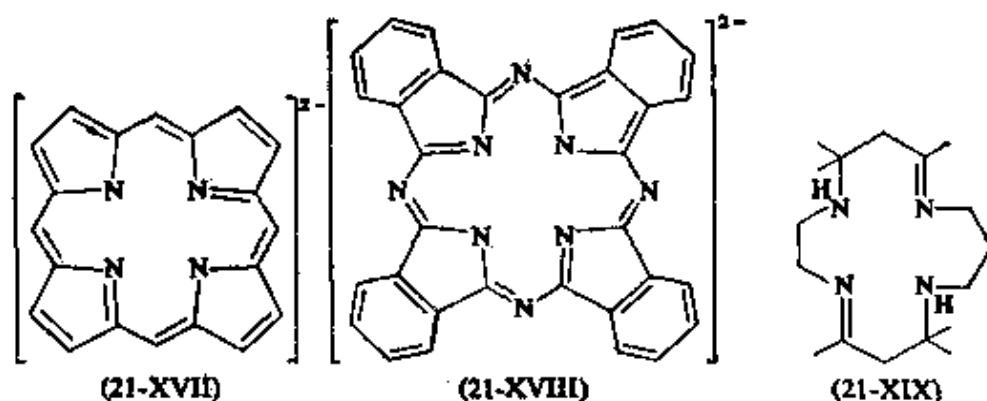


大环配位体 正如下面所举的例子中那样, 这些配位体几乎都是强制共平面的, 虽然也有一些要起皱折。关于这类配位体的进一步讨论在 21-4 节进行。

卟啉, (21-XVII)的取代产物。

酞花青, (21-XVIII)

西佛碱, 例如(21-XIX)



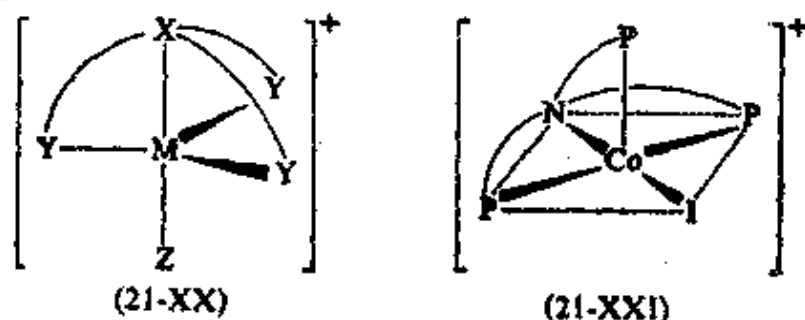
三脚架式配位体 这是些 $\text{X}(\text{---Y})_3$ 型的配位体, 其中 X 是 N, P 或 As, Y 基是 R_2N , R_2P , R_2As , R_3S 或 RSe , 而与其相连的链——是 $(\text{CH}_2)_2$, $(\text{CH}_2)_3$ 或邻苯撑。某些常见的例子是:



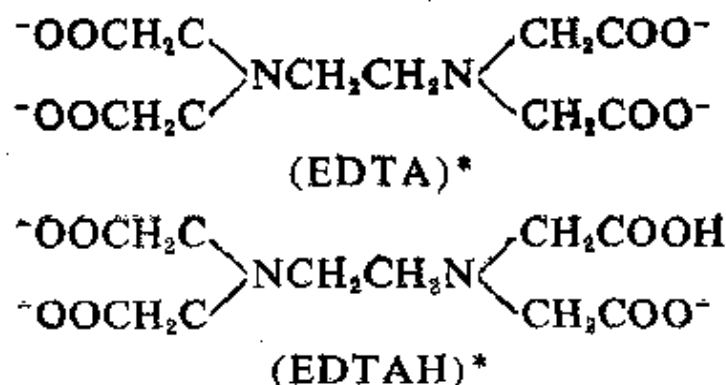
tren

$N[CH_2CH_2N(CH_2)_2]_3$	Me ₆ tren
$N(CH_2CH_2P(C_6H_5)_2)_3$	TPN
$P[o-C_6H_4P(C_6H_5)_2]_3$	QP
$N(CH_2CH_2SCH_3)_3$	TSN
$As[o-C_6H_4As(C_6H_5)_2]_3$	QAS

三脚架式配位体特别被用来促使二价金属离子的三角双锥络合物的形成，如(21-XX)所示，但它们并不总是给出这个结果。例如，Ni(TPN)I₂ 是三角双锥状的，但是 Co(TPN)I₂ 是正方角锥状的 (21-XXI)。



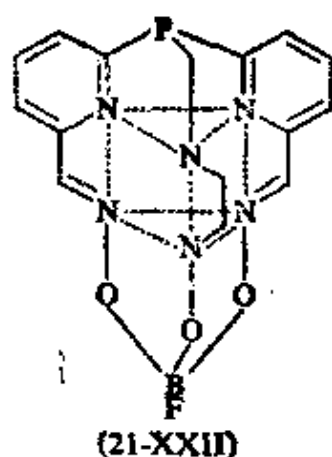
五齿和六齿配位体 大概了解得最清楚的六齿配位体是乙二胺四乙酸根，EDTA⁴⁻，它也可以是五齿的配位体，如EDTAH³⁻。



此外就是吞并型的(annexed)配位体(21-XXII)，它是专为产生三角棱柱的配位而设计的^{2a}。

2a J. E. Parks, B. E. Wagner and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2472.

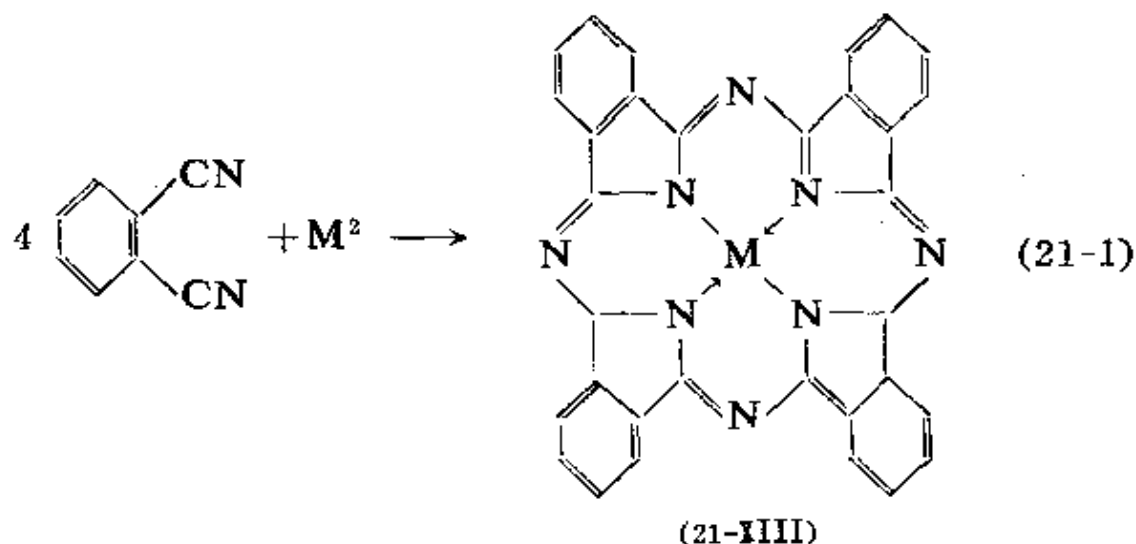
* 原书结构式印刷有错误。——译者注



21-4. 大环配位体

这是些其结构使得三个或更多的给予体原子能与一个金属离子相接触的大环。最常见的给予体原子是氮原子,但氧原子,硫原子或它们混合的一组也是可以的。给出一组四个完全共平面的氮原子的大环³是已经最广泛研究过的,这部分地是因为它们与天然发生的体系³如叶啉和咕啉(corrins)(25-F-1 节)有关。

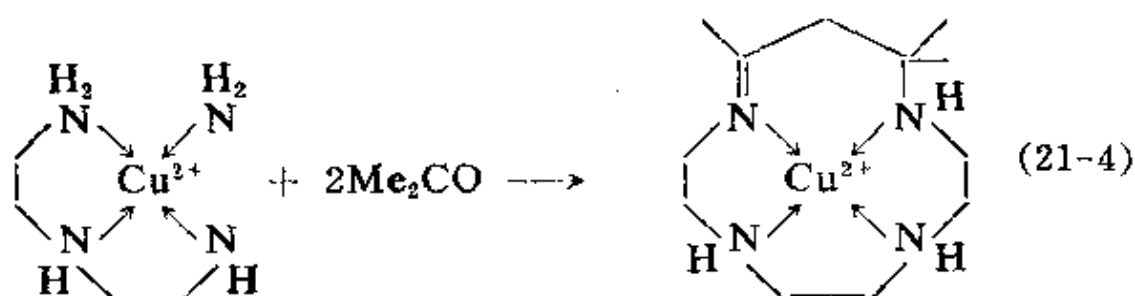
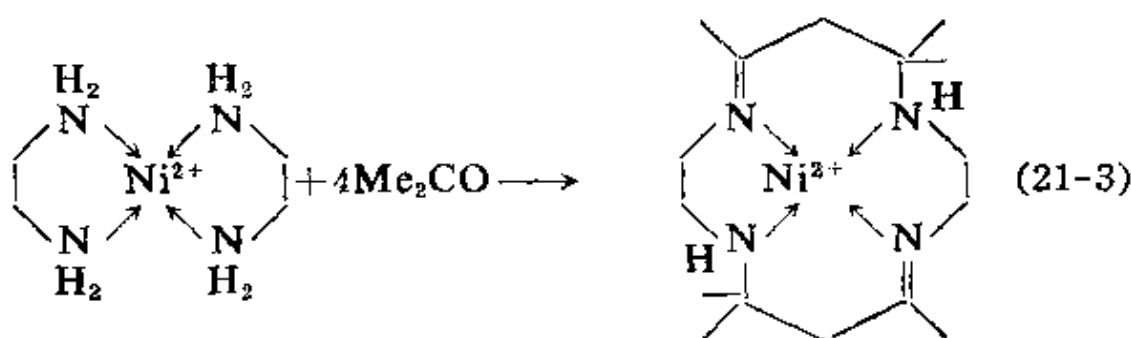
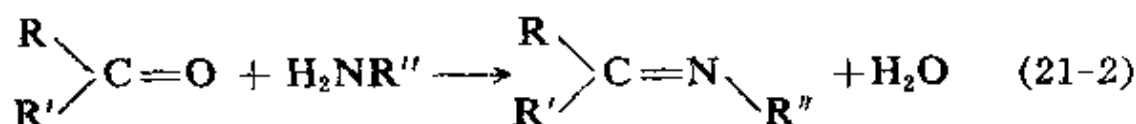
酞花青是合成的大环四胺中最老的几类之一。它们由吞并型的反应(21-1)来制备,在其中金属离子起一个模板(template)的



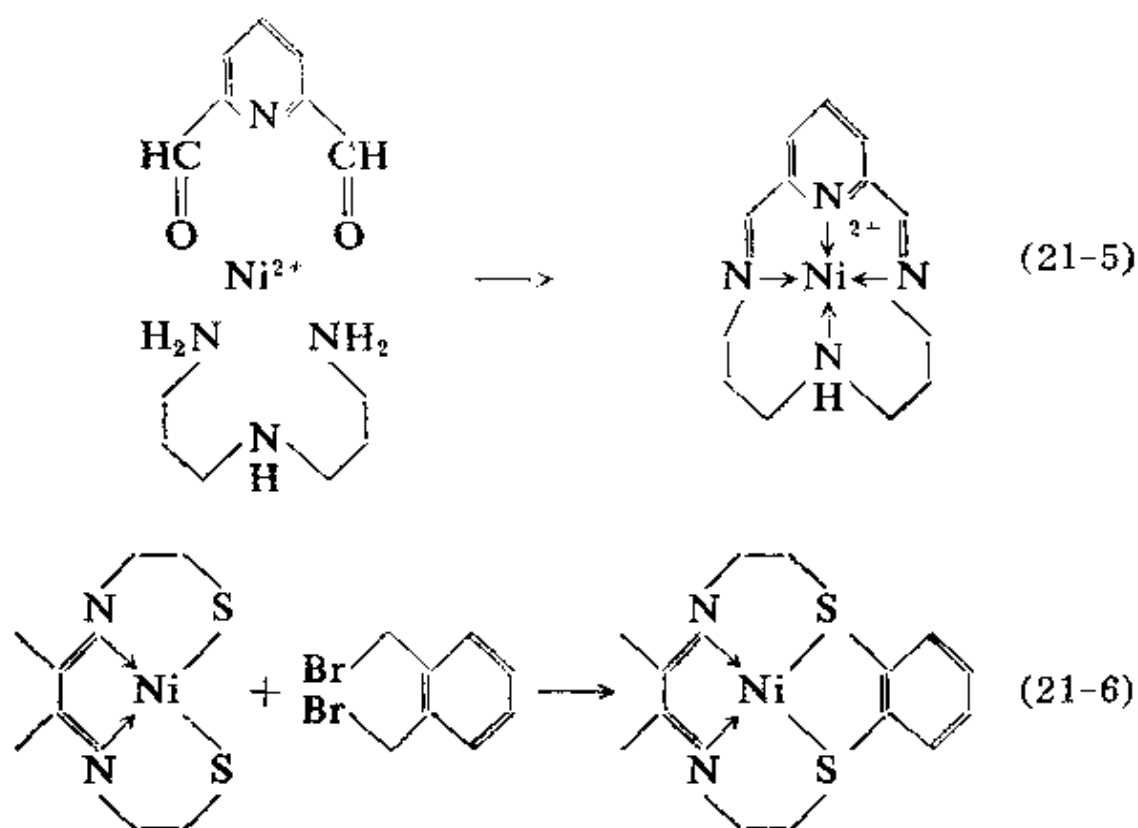
3 D. St. C. Black and E. Markham, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1965, **15**, 109.

重要作用。这些络合物,如(21-XXIII),以具有额外的热稳定性为特征,它在真空中约 500°C 左右升华。它们是一类重要的商品染料。它们通常在极性溶剂中是不溶的,但是磺化衍生物可溶。共轭 π 体系给出了明显的环电流,这可用于 nmr 谱的研究中⁴。

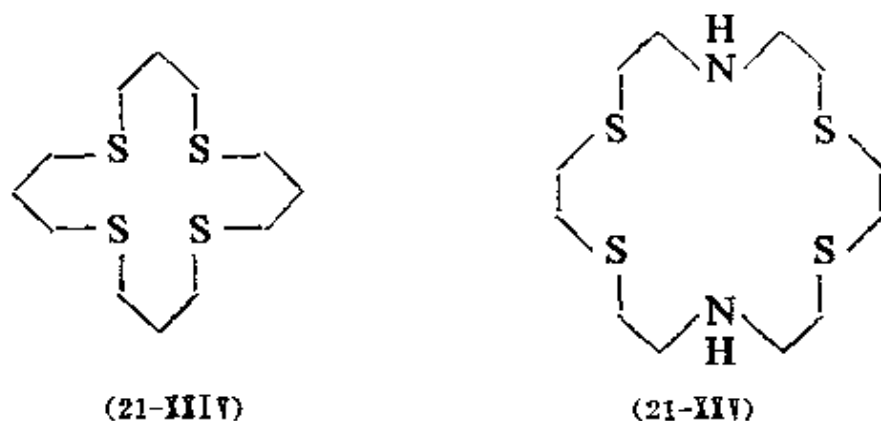
一大类含氮的大环⁵可以由西佛碱缩合反应(21-2)来制造,常常(但不是必须)用一个金属离子作为模板,和接着氢化以得到饱和体系以免由于反应(21-2)逆转而发生水解的降解作用。某些有代表性的制备反应如(21-3)至(21-6)。



- 4 J. N. Esposito, L. E. Sutton and M. E. Kenney, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1116.
5 N. F. Curtis, *Coordination Chem. Rev.*, 1968, 3, 3; D. H. Busch, *Helv. Chim. Acta, Fasc. Extraordinarius*, Alfred Werner Commemoration Volume, 1967.



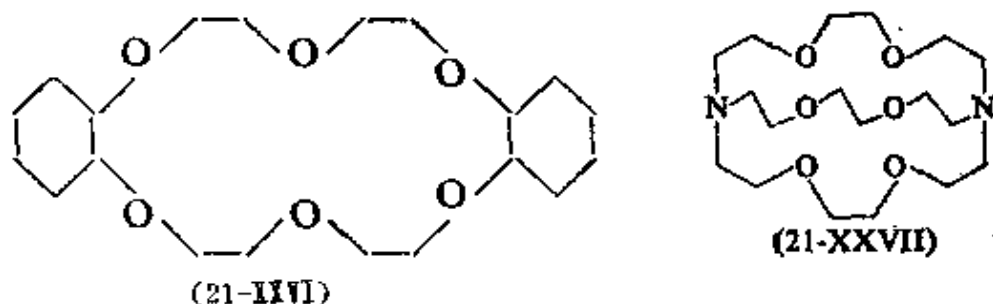
以常用的有机反应⁶可以制备大环(21-XXIV)和(21-XXV),然后可用以形成络合物。



聚醚大环虽然主要是用于碱金属和碱土金属离子而发展起来(见 6-6 节),但放到这里讲是合适的。它们主要有两类:(1)单环

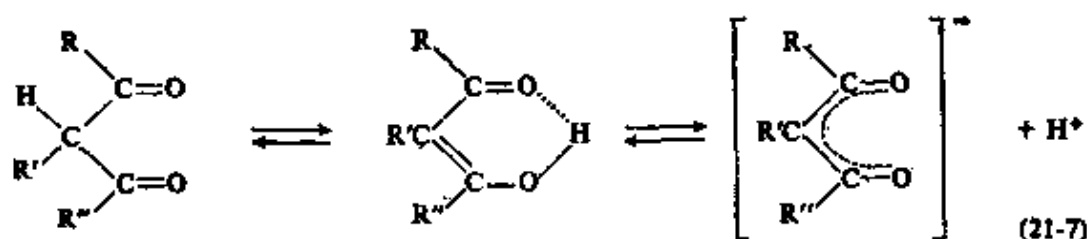
⁶ W. Rosen and D. A. Busch, *Chem. Comm.*, 1969, 148; D. St. C. Black and I. A. McLean, *Chem. Comm.*, 1968, 1004.

分子⁷, 如(21-XXVI)和(2)双环分子⁸, 如(21-XXVII)。这些化合物对于碱金属和碱土金属是非常强的螯合剂, 并且给出少见的配位几何构型⁸。它们与其它金属离子的络合物到目前为止还没有详细的报告。



21-5. 对多齿配位体的某些别的观察

β -酮烯醇络合物¹⁰。 β -二酮具有烯醇化后形成稳定的阴离子的性质, 如(21-7)所示。这些 β -酮烯醇阴离子与许多金属离子形



成很稳定的螯合物。这样的配位体中最常见的是乙酰丙酮离子, acac^- , 其中 $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ 和 $\text{R}'=\text{H}$ 。 β -酮烯醇离子通常缩写为二酮(diketo)。

在二酮络合物中最常见的是化学计量为 $\text{M}(\text{二酮})_3$ 和 $\text{M}(\text{二酮})_2$ 的两类。前者全部都有以六个氧原子的八面体配置为基础的

7 C. J. Pederson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7017; 1970, **92**, 386, 391.

8 J. M. Lehn, J. P. Sauvage and B. Dietrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2916.

9 D. Bright and M. R. Truter, *Nature*, 1970, **225**, 176.

10 J. P. Fackler, Jr., *Progr. Inorg. Chem.*, 1966, **7**, 361.

结构。因此,三螯合分子实际上具有 D_3 对称性并作为两个对映体存在。当有不对称的二酮配位体(即 $R \neq R''$ 的二酮)时,几何异构体也存在,如(21-XXVIII)所表明。这样的化合物在三-螯合物的外消旋机理的研究中是重要的。这将在 21-17 节中详细讨论。

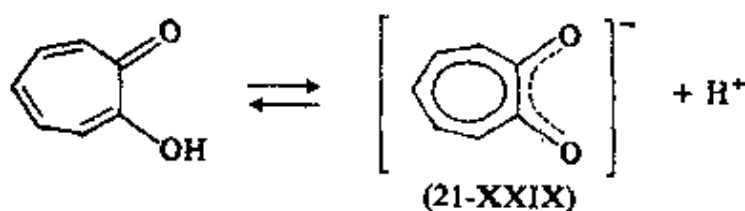


组成为 $M(\text{二酮})_2$ 的物质几乎都是齐聚物,当 R 基体积很大,例如是 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 时,是例外。因此,例如 $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 的乙酰丙酮络合物分别是三聚的,四聚的和三聚的(其结构和进一步的讨论见第二十五章相应的各节)。但是含有 $R-R''=$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 的 β -二酮络合物是单体。这些事实表明在 $M(\text{二酮})_2$ 分子中 M 原子是配位不饱和的¹¹;它们倾向于配位数六(或至少为五)并且由氧原子的共享来达到这样的配位数(通常是六)。庞大的 R 基团的存在在空间上妨碍了这个齐聚作用。当存在着像 H_2O , ROH 或 py 这样的好的给予体时,金属原子将由结合这样的给予体将其配位数由四增加至五或六。因此,形成反式- $M(\text{二酮})_2\text{L}_{1,2}$ 型的络合物而不是齐聚物。

草酚酮络合物¹² (Tropolonato complexes) 一个类似于 β -二酮络合物的体系是由草酚酮及其阴离子(21-XXIX)提供的。草酚酮阴离子形成许多络合物,它们与类似的 β -二酮的络合物明显相似,虽然也常有重大区别。

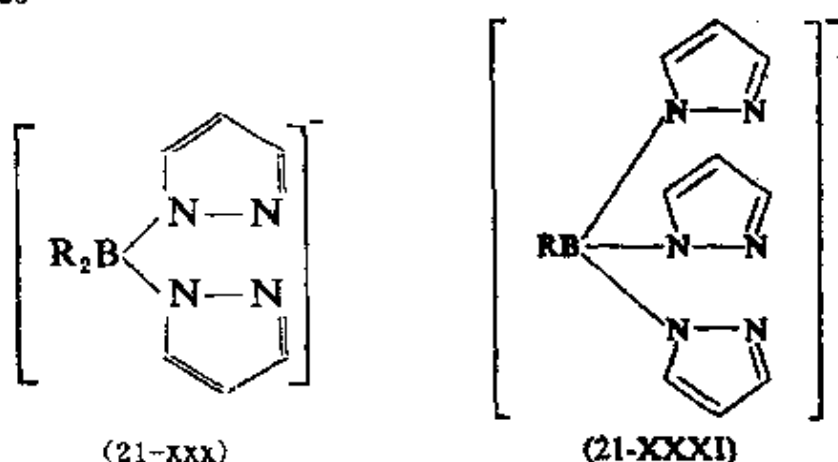
11 D. P. Graddon, *Coordination Chem. Rev.*, 1969, 4, 1.

12 E. L. Muetterties and C. M. Wright, *Quart. Rev.*, 1967, 21, 109.



应当指出，草酚酮离子形成一个五员螯合环，而且其“啮” (bite)，即O到O之间的距离比 β -二酮离子小。这就导致在三草酚酮络合物中氧原子配置的八面体有很大的畸变。所以在 $\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_5)_3^{13}$ 中，O—Fe—O环角只有 78° ，并且整个构型被绕三重轴扭曲，倾向于一个更像棱柱的结构。上部的Fe—O键被扭动了仅仅 40° ，而下部的扭动了 60° 。

聚吡唑基硼酸根配位体¹⁴ (polypyrazolylborate Ligands)
(21-XXX) 和 (21-XXXI) 型的阴离子配位体相对说是容易制备的而且具有某些有趣的和反常的性质。R基可以是H或烷基而吡唑环也可能带有取代基。二吡唑基阴离子， R_2Bpz_2^- ，与 β -二酮离子具有形式上的相似性，并且和它一样形成 $(\text{R}_2\text{Bpz}_2)_2\text{M}$ 型的络合物。然而因为 R_2Bpz_2^- 配位体有大得多的空间要求，这样的化合物总是单体的。也是由于空间阻碍的原故，三络合物，即 $(\text{R}_2\text{Bpz}_2)_3\text{M}$ 还未发现。

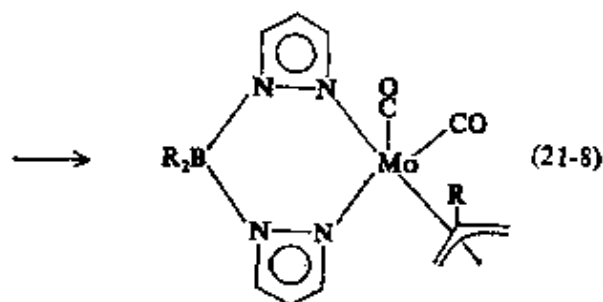
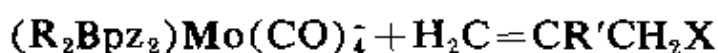


13 T. A. Hamor and O. J. Watkin, *Chem. Comm.*, 1969, 440.

14 S. Trofimenko, *Accounts Chem. Res.*, 1971, 4, 17.

RBpz_3^- 配位体给出一些反常的络合物。这些配位体是已知的唯一的三角形的三齿负一价配位体。它们与二价和三价金属离子形成三角形畸变的八面体络合物 $(\text{RBpz}_3)_2\text{M}^{0,+1}$, 它们当中许多都特别稳定。至少在一定程度上, RBpz_3^- 与环戊二烯基阴离子 C_5H_5^- 之间可以类比; 两者都是六电子的负一价配位体。有些单 RBpz_3^- 络合物与半夹心状络合物 $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}_x$ (见 23-2 节) 有很大的相似性。

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ 与 R_2Bpz_2^- 和 RBpz_3^- 反应给出阴离子 $[(\text{R}_2\text{Bpz}_2)\text{Mo}(\text{CO})_4]^-$ 和 $[(\text{RBpz}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$, 它们然后形成一些有趣的但目前还未充分研究过的衍生物。一个更为少见的反应是(21-8)。



在这些化合物中当 $\text{R}=\text{H}$ 时, 对空气是稳定的并能抵抗各种亲核试剂的进攻。这是异常的, 因为 Mo 原子是具有仅仅 16 个电子的价层电子构型。化合物 $(\text{HBpz}_3)\text{Mo}(\text{CO})_2$ (烯丙基) 也是很稳定的。在这个化合物中究竟具有三齿的 HBpz_3 配位体因而是 18-电子构型, 还是具有双齿的 HBpz_3 配位体和 16-电子构型还不清楚。

吡唑基硼酸根配位体在设计反常的和有用的配位化合物方面还有许多尚待深入研究的的应用。

整合环的构象 在许多场合把螯合环示意地表示为全部原子都共平面的螯合环的简单图形是正确的。当然, 在有些情况下, 螯

如 β -二酮络合物, 这确实是真实的。然而也清楚知道环常常有皱折, 并且因此许多螯合物的相对稳定性及某些光谱性质的了解只有仔细地考虑到环构象的效应才可能做到¹⁵。这可以由研究譬如由乙二胺形成的五员环的重要情况来阐明。

图 21-1, 表示观察有皱折的环的三种方式和用 λ 和 δ 符号来鉴别绝对构型。如图形所清楚表明的, 螯合环事实上只有一个 C_2 轴对称元素, 因此它必然是手征性的(见 1-6 节), 一个给定的环的两种形式互为对映体。当对映体形态的这个根源与螯合环围绕金

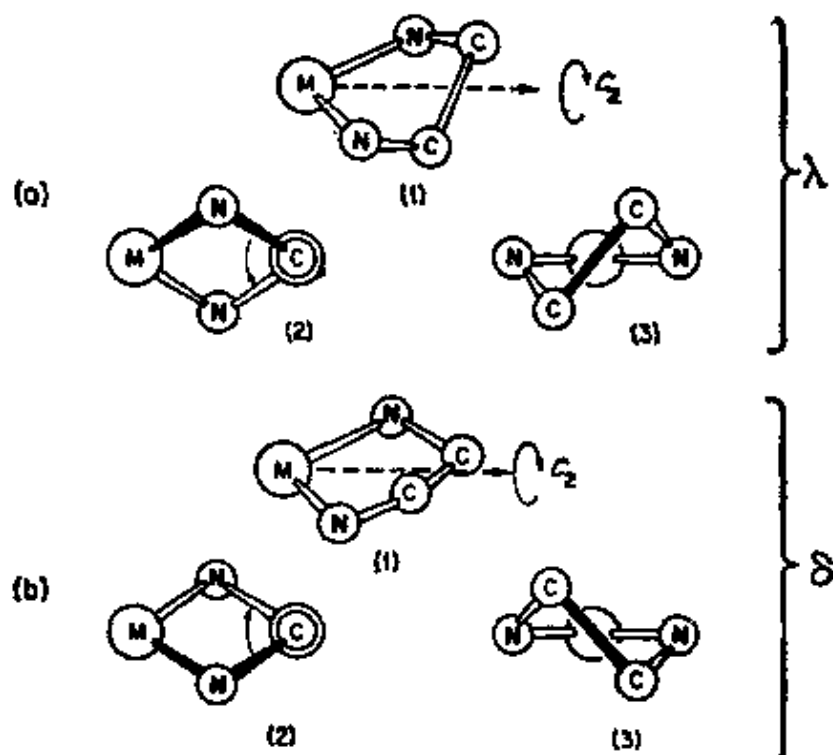


图 21-1 图形表明观察乙二胺螯合环的皱折的不同方式, 定义了绝对构型 λ 和 δ 。(摘自参考文献 15)

属原子定向的两种对映体结构方式(Λ 和 Δ)相结合, 如图 21-2,

15 为了找到详细的讨论和文献请参见 C. J. Hawkins. *Absolute Configuration of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, 1971, 第 3 章和 J. K. Beattie, *Accounts Chem. Res.*, 1971, 4, 253. 要注意在这两篇文章中所用符号有些不同。



图 21-2 三-螯合的八面体络合物(实际对称性: D_3)的图形

一些非对映立体异构分子就成为可能的了,按类有以下八种:

$$\begin{array}{ll}
 \Lambda(\delta\delta\delta) & \Delta(\lambda\lambda\lambda) \\
 \Lambda(\delta\delta\lambda) & \Delta(\lambda\lambda\delta) \\
 \Lambda(\delta\lambda\lambda) & \Delta(\lambda\delta\delta) \\
 \Lambda(\lambda\lambda\lambda) & \Delta(\delta\delta\delta)
 \end{array}$$

图形表明如何按螺旋的拧动方式定义绝对构型 Λ 和 Δ 。这里两列的排列是使每一条横线上都是一对对映体。在下面的讨论中我们将只讲述 Λ 序列的成员。当然,在 Δ 序列的相应的成员中,相似的能量关系必定存在。

四个非对映体的立体异构体的相对稳定性已被广泛地研究过。首先,容易理解这些非对映的立体异构体原则上必然有不同的稳定性,因为在每一个情况下环与环之间的非键的(排斥)作用不相同。图 21-3,表示出在络合物中任意两个环的这些差别。无论用什么样的合理的势能函数来计算排斥能,得到的降低稳定性的顺序都是:

$$\Lambda(\delta\delta\delta) > \Lambda(\delta\delta\lambda) > \Lambda(\delta\lambda\lambda) > \Lambda(\lambda\lambda\lambda)$$

但这并不是实际的顺序,因为非对映体立体异构体之间的焓差相当小(2-3 千焦/摩),熵因素也必须考虑。熵倾向于 $\delta\delta\lambda$ 和 $\delta\lambda\lambda$ 结构,因为它们的几率三倍于 $\delta\delta\delta$ 和 $\lambda\lambda\lambda$ 结构。因此相对稳定性的最好的估计(实际上是和全部实验数据一致的)就变成:

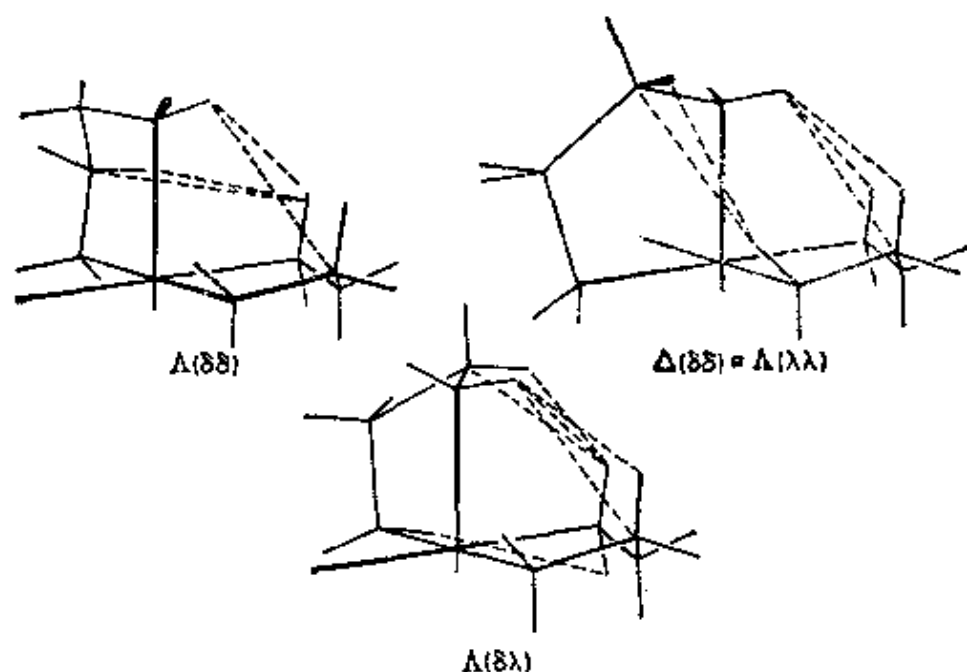


图 21-3 图形表明在八面体形的乙二胺络合物中, 在环构象的三个不同对子之间所存在的相互排斥作用的不同配置。虚线表示重要的排斥作用(摘自 C. J. Hawkins, 参考文献 15.)

$$\Lambda(\delta\delta\lambda) > \Lambda(\delta\delta\delta) \approx \Lambda(\delta\lambda\lambda) \gg \Lambda(\lambda\lambda\lambda)$$

在化合物晶体中, $\Delta(\delta\delta\delta)$ 异构体(或它的对映体)是最常见的, 但其它三种也已被发现。这些结晶学的结果可能并不能对于内在的相对稳定性提供什么证明, 因为氢键和其它分子间的相互作用容易超过小的内在的能量差别。

从 Ru^{II} , Pt^{IV} , Ni^{II} , Rh^{III} , Ir^{III} 和 Co^{III} 的 $[\text{M}(\text{en})_3]^{n+}$ 型络合物溶液的 nmr 研究¹⁶ 已提供了最有用的数据和普遍的结论。看来似乎上面提出的稳定性顺序是正确的, 并且环的转化是很迅速的。实验和理论两者都提出了环转化的能垒仅有约 25 千焦/摩。因此每一个总的形式(Λ 或 Δ) 中的四个非对映体立体异构体是处于不稳定的平衡之中。上述类型的分析的一个有趣的和重要的应用是用已知绝对构型的取代的乙二胺配位体来决定绝对的 Λ 或 Δ 构型。

16 见例如 J. L. Sudmeier and G. L. Blackmer. *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2010.

这已由 $[\text{Co}(l\text{-pn})_3]^{3+}$ 异构体很好地说明了。 $l\text{-pn}$ ($\text{pn}=1,2\text{-二氨基丙烷}, \text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{---CH}_2\text{NH}_2$) 的绝对构型是已知的。从这个三-络合物中的环向排斥考虑也可以期望(如图 21-3 所指出) pn 螯合环将总是采取把 CH_3 基放在一个“赤道”(equatorial)位置的构象。因此可以无疑地期望一个 $l\text{-pn}$ 环具有如图 21-4 所示的 δ 构象。注意, 由于具有(轴向的 CH_3 基的极端不利, 只能期望有两种三-螯合物出现, 即 $\Lambda(\delta\delta\delta)$ 和 $\Delta(\delta\delta\delta)$ 。但是由对 en 环已经进行过的论证, Λ 异构体要更稳定 5—10 千焦/摩。因此, 我们预测最稳定的 $[\text{Co}(l\text{-pn})_3]^{3+}$ 异构体必定具有围绕金属离子的 Λ 绝对构型。

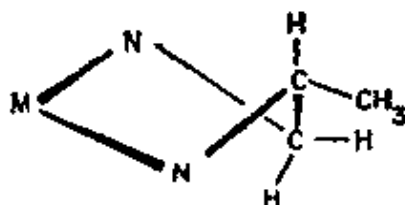
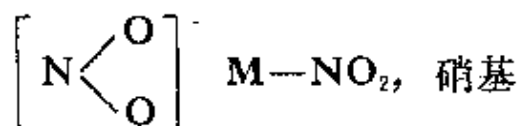


图 21-4 对于一个 $\text{M}(l\text{-pn})$ 螯合环的绝对构型和期望的构象(即具有一个“赤道”位置的 CH_3 基)

事实上, 最稳定的 $[\text{Co}(l\text{-pn})_3]^{3+}$ 异构体是在钠-D 线具有 + 旋转的异构体, 而且如图 20-25 所示, 它与 $(+)\text{[Coen}_3\text{]}^{3+}$ 具有相同的圆振二向色性光谱, 因而也具有相同的绝对构型。后者的绝对构型已经测定, 它确实是 Λ 。因此基于构象分析所得的结论是正确的。

两可的(Ambidentate)配位体 有些配位体具有两个或两个以上的不同的给予体位置, 但是每次只有一个给予体与一个金属原子结合¹⁷。某些重要的或常见的这类配位体有:



17 J. L. Burmeister, *Coordination Chem. Rev.*, 1966, 1, 205; A. H. Norburg and A. I. P. Sinha, *Quart. Rev.*, 1970, 24, 69.

$M-ON=O$ 亚硝酸基

CN^- : 氰基(MCN)和异氰基(MNC)

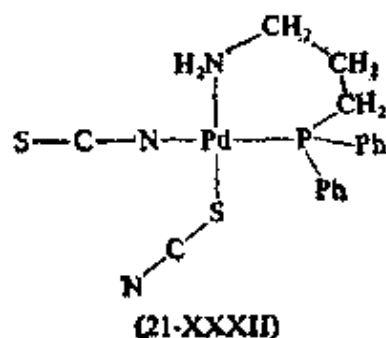
NCS^- : 硫氰根(MSCN)和异硫氰根(MNCS)还有类似的 MOCN, MNCO 和 MSeCN 和 MNCS₂ 可能存在。

R_2SO : S 成键或 O 成键。

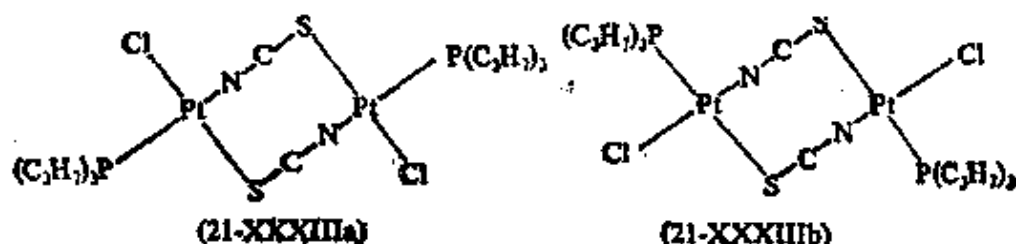
在少数情况下,两可配位体给出键合异构体 (Linkage isomers), 这就是说在络合物中仅仅是一个或更多的两可配位体与中心离子连结的方式不同。乔根生 (S. M. Jørgensen) 在 1894 年发现的一个例子是 $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ 的硝基和亚硝基异构体。在这里和显然在所有其它情况下硝基异构体都更稳定。然而, NO_2^- 可能引起许多进一步的复杂性, 因为几种另外的 (双齿的和桥式的) 连接模型可能发生 (见 21-8 节)。

NCS^- 离子常常形成键合异构体。对一个给定的金属, SCN^- 的键合的稳定形式至少明显地依赖于三个因素: (1) 金属在周期表中的位置及其氧化态; (2) 其它的也结合在金属上的配位体的性质 (简单给予体还是 π -酸给予体); (3) 络合物溶于其中的溶剂的性质。常常发生这种情况: 这三个因素的平衡造成两种异构体构型的能量太接近, 以致无法分离。

(21-XXXII) 和 (21-XXXIII a, b) 描述了硫氰酸根离子的两可性



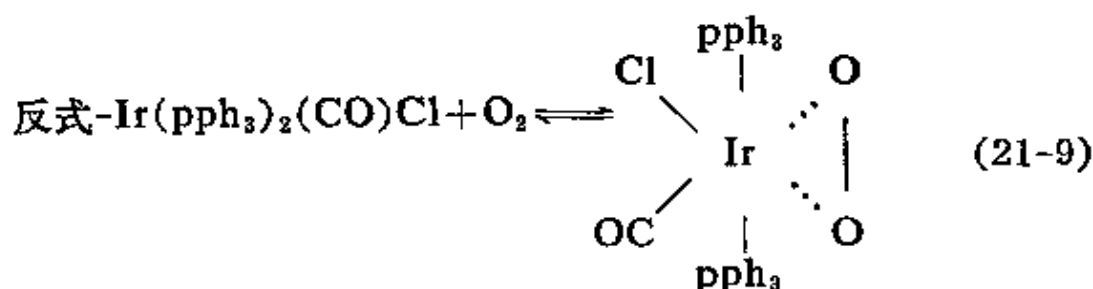
质的最新的例子¹⁸。后者是含有桥式的 SCN 基的键合异构现象。



21-6. 双氧配位体

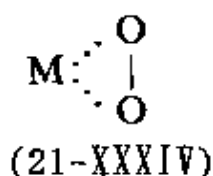
虽然氧化是分子氧与过渡金属之间最常见的反应方式，这就是氧从金属(或者有时是从配位体体系)夺取电子，但是近年来已经认识到，在适当的情况下，氧分子(我们称它为双氧, dioxygen)可以成为一个配位体。双氧与一个络合物反应使得双氧原样地结合上去就称为氧合作用(Oxygenation)，以与氧化作用相区别，在氧化作用中， O_2 不复存在。

氧合反应通常是可逆的，虽然不是绝对如此。这就是说在增加温度和/或降低氧的分压时，双氧配位体由于离解或转移到别的接受体(它可以被氧化)上去而失去。可逆氧合的过程在生命过程中起着重要的作用。在了解得最清楚的例子中有高等动物的血红蛋白和肌红蛋白分子；它们将在 25-E-7 节中讨论。最近已经报告了合成的有输氧作用的钴铬合物，但是其中氧是如何与钴结合的这个问题还未确切地解决。这些将在 25-F-7 节中讨论。



18 G. R. Clark, G. J. Palenik and D. W. Meek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1077; U. A. Gregory *et al.*, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 2770; R. L. Burmeister, R. L. Hassell and R. J. Phelan, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 2030.

在这里我们主要讨论 1963 年开始出现的一类化合物。它们是由 Vaska¹⁹ 发现的反应(21-9)制得的。如反应式所指出, 这个反应是可逆的。在此之后, Fe, Ru, Rh, Ir, Ni, Pd 和 Pt 的抗磁性双氧络合物已被制备出来²⁰。在所有这些已用 X-射线研究过的



络合物中, 金属原子和双氧配位体都形成等腰三角形 (21-XXXIV), 而 O—O 距离变化很大, 由 1.31 Å 到 1.63 Å, 如表示在图 21-5 中的结构所说明。这个变化似乎依赖于金属原子上的电子密度, 而这个电子密度又显著地依赖于其它存在的配位体。此外, 在 O—O 键长与反应的可逆性程度之间有密切的关系: 具有最长的 O—O

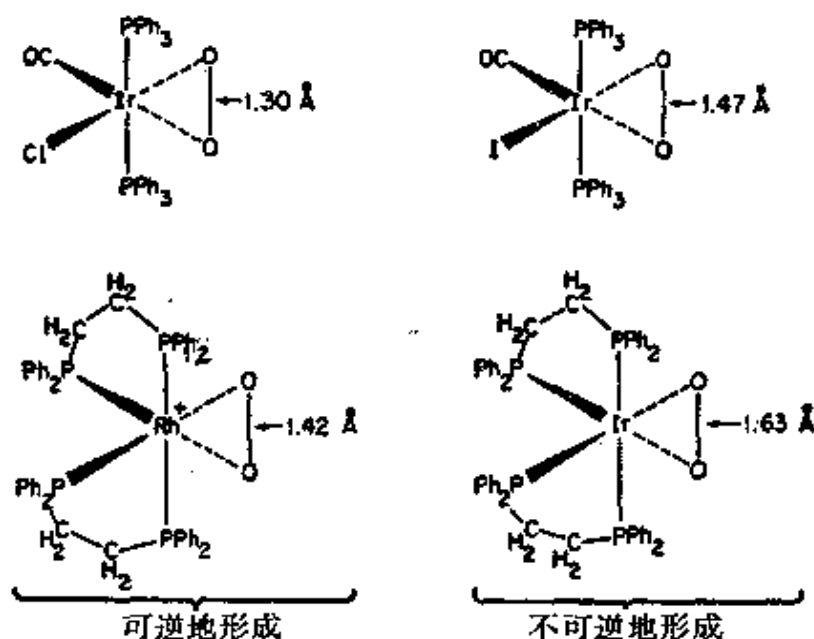


图 21-5 四个有代表性的双氧络合物。它们说明了 O—O 距离与它们的形成反应的可逆性之间的关系

19 L. Vaska, *Science*, 1963, 140, 809.

20 见 R. W. Horn, E. Weissberger and J. P. Collman, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2367.

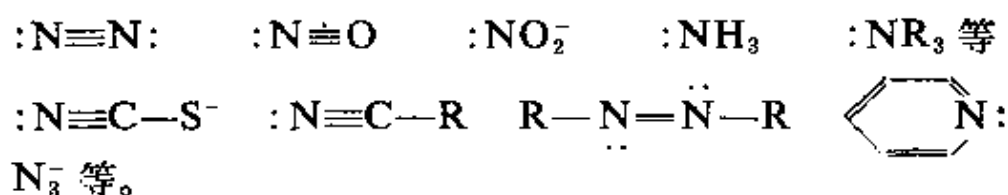
键长的化合物不可逆地形成。

金属—双氧键的性质还不完全了解²¹。无疑,氧原子的 σ 和 π 轨道都起了一定作用。在最不可逆地形成的络合物(即那些具有最长的O—O键的络合物)中,电子结构多半可以相当准确地描写为一组三个单键,即两个M—O键和一个O—O键。但这可能是一个过份简单的图象,因为在 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ 这个不可逆地形成的化合物中,电子光谱的结果暗示有大约1.4个电子迁移到 O_2 上。至少在形式上双氧络合物的形成可以被看作是氧化加成反应(见第24-A-1节)。

双氧络合物的形成提供了如像 SO_2 和有机的不饱和化合物这些物质的催化氧化的途径。这些反应将在24-A-4节讨论。

21-7. 氮配位体

在许多配位体中以氮原子为给予体原子。其中部分是:



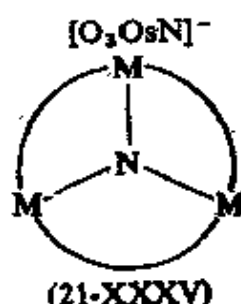
它在如 $\text{R}-\text{N}=\text{M}$, $\text{N}\equiv\text{M}$ 和 $\text{M}\cdots\text{N}\cdots\text{M}$ 这样的基团中,与金属原子形成重键。

在通常的情况下(例如在 RCN , O_2N^- , SCN^- , R_3N 中),N原子主要是一个 σ 电子给予体,并不需要进一步讨论。 N_2 和 NO 的情况在下一章中与 CO 和其它有关的配位体一起讨论。下面讨论N原子(或氮离子)和少数其它特殊情况。

氮离子 N^{3-} 离子在既是强的 π 给予体又是一个 σ 给予体方面与氧离子相似,因此在它与高价态金属的化合物中发生广泛的

21 C. D. Cook *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1904; A. Nakamura *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6052; L. Vaska *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6672.

从配位体到金属的电荷迁移是预料中的。它可以作为端基配位体 ($M \equiv N$), 也可作为线型的桥式配位体 ($M \equiv N \equiv M$) 和三桥配位

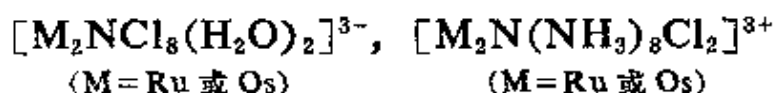


体 (21-XXXV)。端基的氮离子配位体²² 发生于 Re^V , Os^{VI} 和 Os^{VIII} 的化合物, 例如:



进一步的讨论可以在第二十六章这些金属的条目下找到。形式上 $M-N$ 键应当是三重键。这些键非常短 (在 $Cl_2(Ph_3P)_2ReN$ 中 $Re-N=1.60\text{\AA}$; 在 $[Cl_5OsN]^{2-}$ 中 $Os-N=1.61\text{\AA}$) 而且 $M-N$ 键的伸缩频率相当高, 即 $950-1180 \text{ 厘米}^{-1}$ 。

桥式的氮离子配位体已经在若干双核的 $Ru(IV)$ 和 $Os(IV)$ 络合中发现²³, 例如:



桥在所有的情况下都似乎是线型的和对称的。对于 $[Ru_2NCl_8(H_2O)_2]^{3-}$, X-射线研究证明了这一点, 而且证明 $Ru-N$ 距离为 1.72\AA 。如 (21-XXXV) 中的三桥氮配位体是相当少见的, 但是在如 $[Ir_3N(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ 这样的络离子中发现了。

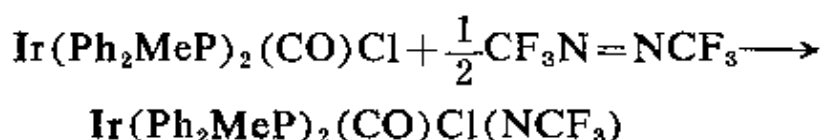
亚氨基络合物 第一芳基胺可以和某些 $M=O$ 基缩合 (差不多就像它和酮基在形成所谓西佛碱时一样) 形成 $M=NR$ 基。这

22 D. Bright and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 709.

23 M. Ciechanowicz and A. C. Skapski, *Chem. Comm.*, 1969, 674; M. J. Cleare and W. P. Griffith, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1117.

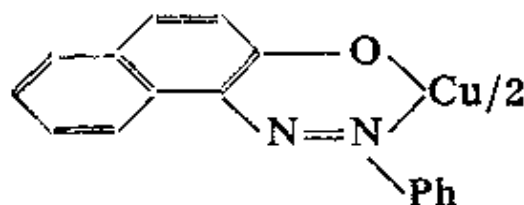
个基也可由其它方法制得。这些表观的双键是非常短的²², 在一系列 $\text{ReCl}_3(\text{PR}'_3)_2\text{NR}$ 化合物(其中 $\text{R} = \text{芳基或 CH}_3$)中, 是 $1.69\text{--}1.71\text{\AA}$ 。在亚胺基络合物中的表观双键和在氮离子的三键的键距与键序之间不存在简单的关系, 显然是因为有一些强制的立体因素。例如在五配位的络合物 $\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 中的表观三重键 $\text{Re}\equiv\text{N}(1.60\text{\AA})$ 比在一些亚氨基络合物中的表观双键短; 但是在六配位的氮离子络合物 $\text{ReNCl}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$ 中, 表观三重键是 1.79\AA 。这可能是²² 在后一情况下 Re 原子周围过于拥挤的原故。

RN 配位体常被称为氮烯(nitrene), 正如 $\text{RR}'\text{C}$ 配位体可以被认为是碳烯(Carbene)一样(23-8节)。除了 $\text{M}=\text{O}$ 与 H_2NR 的反应以外, 也还有其它合成氮烯络合物的路线²⁴ 例如:



$\text{N}=\text{N}$ 键的断裂可能被电负性的 CF_3 基所促进, 因为正如下面要讲的, 偶氮化合物作为配位体时, 常常要保持它们的整体性。

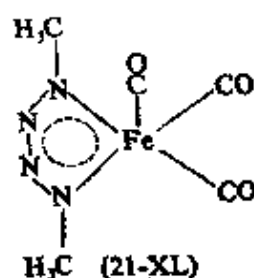
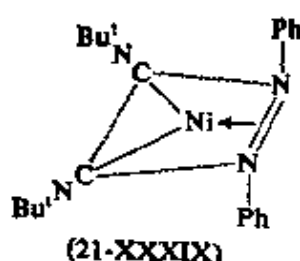
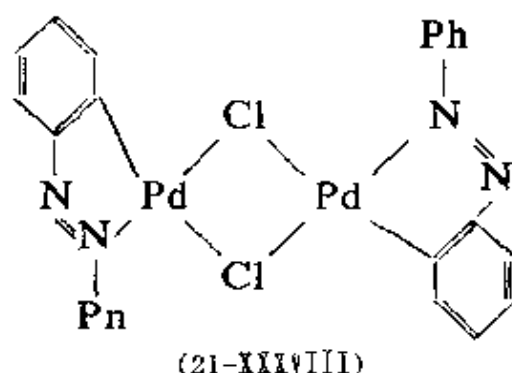
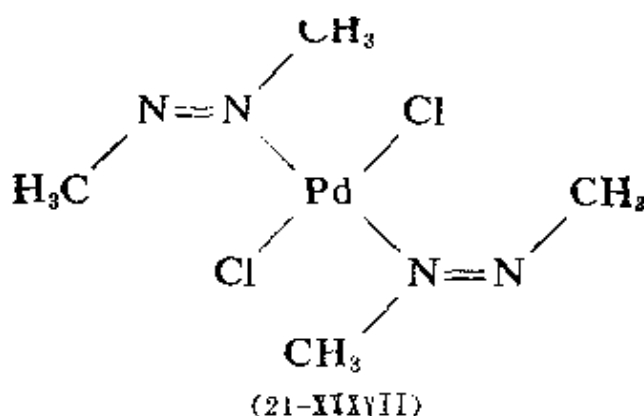
其它的氮给予体 偶氮化合物, $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$, 具有 σ 和 π 电子两者, 特别的地方是应用它们的 σ 孤对电子²⁵, 如(21-XXXVI)和(21-XXXVII) 中那样。配位的偶氮基在由许多偶氮染料形成的络合物中和在与苯基形成金属—碳键, 如化合物(21-XXXVIII), 中起着重要的作用。也见 24-A-4 节。



(21-XXXVI)

24 J. Ashley Smith *et. al.*, *Chem. Comm.*, 1969, 409.

25 A. L. Balch and D. Petridis, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2247.



只在最近才报告了偶氮配位体通过 π 电子配位的第一个确切的例子(21-XXXIX)²⁶。

化合物(21-XL)²⁷ 提供了既是 π -给予作用又是氮的链接的少有的例子。因为 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 基是标准的四电子接受体,可以假设 N_2 链给出两个 π 电子和两个 σ 电子。短的 $\text{Fe}-\text{N}$ 距离(1.83\AA)表明 $\text{N}-\text{Fe}$ 的相当大的多重性。

21-8. 含氧阴离子配位体;结构的红外判据

含有氧给予体原子的最重要的配位体中许多是含氧酸阴离

26 R. S. Dickson *et. al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4636.

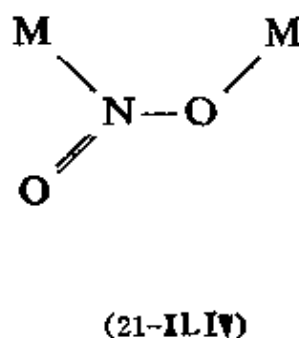
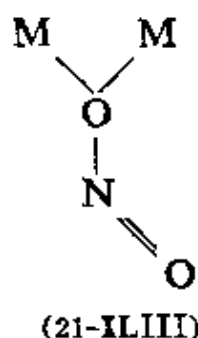
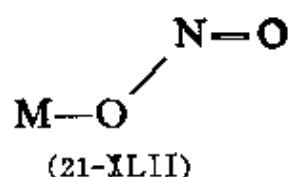
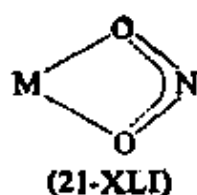
27 R. J. Doedens, *Chem. Comm.*, 1968, 1271.

子, 如 NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- 。因为这些配位体全都可以以两种以上方式结合, 络合物常常是结构上多变的。我们已经讲过(21-5节), NO_2^- 是两可配位体; 此外, 它还可以是一个桥式配位体。虽然其余所列出的含氧阴离子中没有一个是两可配位体, 但它们全都可以或是单齿或是双齿的配位体, 并且全都可以成桥。在任何给定的络合物中, 一个这样的配位体在结构上所起的作用, 通常至少部份地可以由应用红外光谱弄清楚, 因此在讨论每个这些配位体时, 要扼要地讲述红外光谱的结构判据。通常的红外判据是指 $\text{X}-\text{O}$ 伸缩带的数目和位置, 虽然有时也进行更精细的振动分析²⁸。

亚硝酸根离子 这个离子除了作为一个硝基配位体 (即作为一个 N -给予体) 之外, 已经知道它至少可以起四种别的作用, 如(21-XLI)至(21-XLV)所示。这些结构中有三个, 即(21-XLI), (21-XLIII)和(21-XLIV), 已在同一化合物中发现²⁹。亚硝酸根离子本身具有低的对称性(C_{2v}), 它的三个振动方式, 对称的 $\text{N}-\text{O}$ 伸缩 ν_s , 反对称的 $\text{N}-\text{O}$ 伸缩 ν_{as} , 和弯曲的 δ , 全都是红外活性的。因此, 带的数目不能因为配位作用而改变而应用红外光谱来推断结构必须依赖于对频率位移的解释。 δ 振动对于配位的几何构型相当不灵敏, 但是 ν_s 和 ν_{as} 有特征的位移常常能够可靠地区别硝基和亚硝基结构。对于硝基络合物两个频率是相似的, 典型的数值是 ν_s 为 $1300-1340 \text{ 厘米}^{-1}$, ν_{as} 为 $1360-1430 \text{ 厘米}^{-1}$ 。这与在硝基中的两个 $\text{N}-\text{O}$ 键序相符合。对于亚硝基键合, 两个 $\text{N}-\text{O}$ 具有很不相同的强度(如(21-XLII) 所示)并且两个 $\text{N}-\text{O}$ 伸缩频率的典型数值是: $\text{N}=\text{O}$ 为 $1400-1500 \text{ 厘米}^{-1}$; $\text{N}-\text{O}$ 为 $1000-1100 \text{ 厘米}^{-1}$ 。

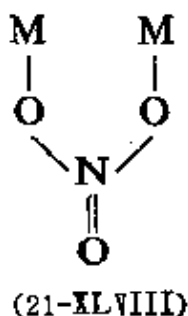
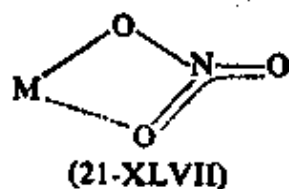
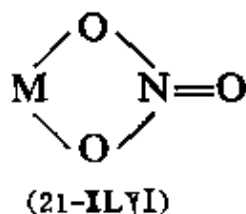
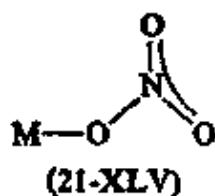
28 K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd edn. Wiley-Interscience, 1970.

29 D. M. L. Goodgame, M. A. Hitchman and D. F. Marsham, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 259.



米⁻¹。区分各种桥式结构之间和区分结构(21-XLII)与(21-XLIII), (21-XLIV) 的判据: 正如所预料的, 是比较含糊的³⁰。红外和 X-射线的研究结果表明, 桥式的几何结构(21-XLIV)是比(21-XLIII)更常见的。

硝酸根离子 这个离子已知具有四种结构作用, 如(21-XLV)到(21-XLVIII)。大量的硝酸根络合物已被研究过³¹。对称的双齿结构(21-XLVI)似乎是明显占优势的, 其次是单齿形式(21-XLV)



30 文献 28 第 163 页

31 C. C. Addison *et al.*, *Quart. Rev.*, 1971, 25, 289.

自由硝酸根离子具有比较高的对称性(D_{3h}), 因此它的红外光谱是很简单的。总对称的N—O伸缩方式是无红外活性的, 但是双重简并的N—O伸缩方式在 ~ 1390 厘米 $^{-1}$ 给出一个强带。还有两个红外活性的变形方式, (其中一个为双重简并的)在830厘米 $^{-1}$ 和720 厘米 $^{-1}$ 。当硝酸根以表示在(21-XLV), (21-XLVI) 或 (21-XLVIII)中任何一种方式配位时, 它的有效对称性下降为 C_{2v} 。这就造成简并性分裂, 并且所有六个振动方式都是红外活性的。因此区别离子的和配位的硝酸根是容易的。

由于配位的硝酸根离子的两种最常见的形式具有相同的有效对称性, 因而有相同数目的红外活性的振动方式, 区别它们的判据必须建立在带的位置上而不是带的数目的基础上。实际上情况非常复杂, 没有完全直接的判据。这是由于频率的排列不仅决定于配位的几何结构而且决定于配位的强度。虽然可以推测对于(21-XLVI), 未配位的N=O基团应当在比(21-XLV)的任何吸收带频率都高的位置给出一个吸收带, 但是当双齿配位基与金属结合而发生的极化比单齿配位基弱时, 就不一定如此了。

所有的已配位的硝酸根的振动方式在拉曼光谱中也都是活性的, 并且似乎由于N—O伸缩引起的拉曼带的相对强度和它们的去极化比率一起可能成为普遍有效的判据³¹。

羧酸根离子 讨论只限于其中最重要的乙酸根离子; 其它羧酸根离子的行为是相似的。在“离子的”乙酸根或在水溶液中, “自由的” CH_3CO_2^- 离子具有频率分别为 ~ 1415 厘米 $^{-1}$ 和 ~ 1570 厘米 $^{-1}$ 的对称的和反对称的C—O伸缩振动方式。这些频率可以有 ± 20 厘米 $^{-1}$ 的变化。因为即使对于自由离子对称性也是低的, 并且它给出两个红外活性的吸收带, 所以对于配位方式的证明必然是由带的位置而不是带的数目得到。当羧基是单齿的, 那么C—O键之一应当具有增强的双键性质和给出高频率的吸收带。这样的

吸收带在 $1590-1650 \text{ 厘米}^{-1}$ 被观察到了并且被认为是单齿配位的判据。

对称的双齿配位（如在 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3]$ 中）和对称的桥式配位（如在 $\text{M}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{L}_2$ 和 $\text{M}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\text{L}_3$ 型分子中），C—O 键仍然保持是等价的，它们对于频率的效应不易推测。事实上还没有发现区分这些情况的判据。一般地说，重键带出现在 $1400-1550 \text{ 厘米}^{-1}$ 之间，多重性被认为是由于结合在同一个金属原子上的 CH_3CO_2 基之间的偶合所至。

硫酸根离子 这个配位体可以是单齿的，双齿-螯合的或双齿桥式的，并且红外光谱通常可以很好地区分这些情况。

自由的硫酸根离子为正四面体结构，具有 T_d 对称性。当它作为单齿配位体时，配位的氧原子不再与其它三个氧原子等价，有效

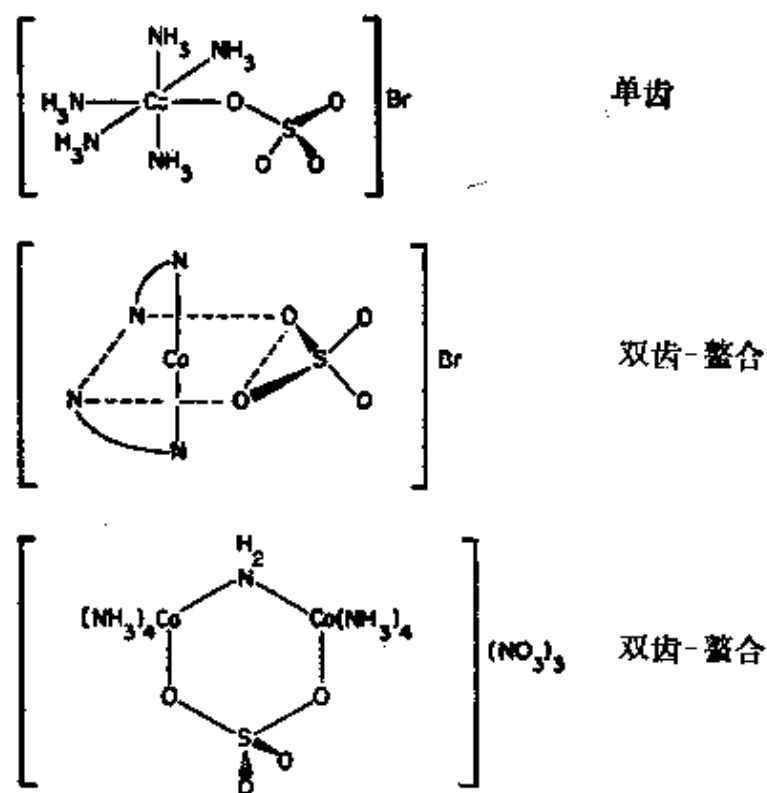


图 21-6 硫酸根离子作为配位体的三种结构作用的例子

对称性降低为 C_{3v} 。由于 $M-O-S$ 键通常是弯的,实际的对称性可能更低,但是这个对于 C_{3v} 的扰动没有对红外光谱的可以测量的影响。当两个氧原子成为配位的氧原子(或者与同一个金属离子或者与不同的金属离子配位)对称性都进一步降低为 C_{2v} 。在图 21-6 中的化合物提供了每个这些结构情况的例子。

用红外光谱来区别未配位的,单齿的和双齿的 SO_4^{2-} 是很简单的。表 21-1 总结了在三种情况下 $S-O$ 伸缩方式的选择规律。可以看到,在红外区,未配位的 SO_4^{2-} 应当有一个,单齿的 SO_4^{2-} 有三个和双齿的 SO_4^{2-} 有四个 $S-O$ 伸缩带。要注意,双齿离子的四个吸收带不论是螯合还是桥式的都可以期望出现。

在图 21-7 中这些推论与实验做了比较。可以看出,除了在未配位的 SO_4^{2-} 离子的光谱中 ν_1 表现得弱以外,一致性是很好的。这

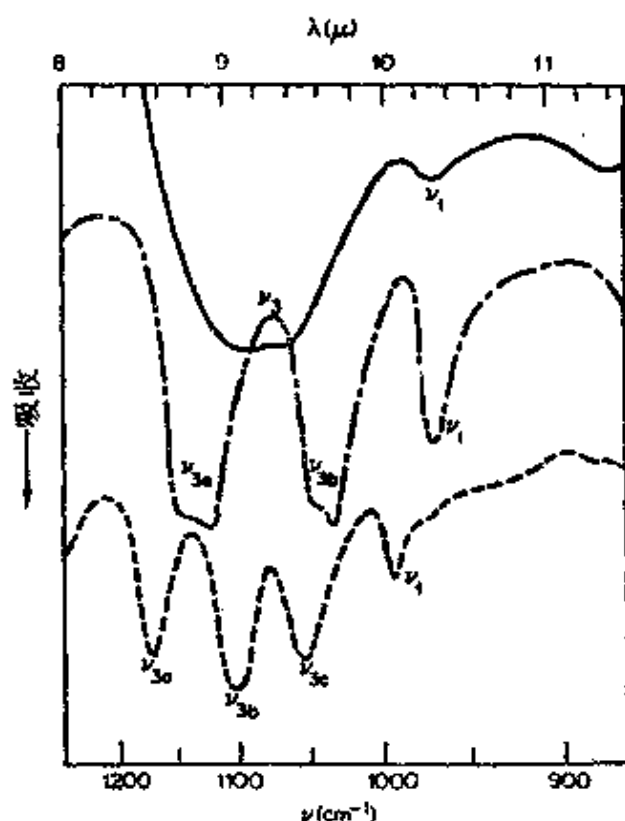


图 21-7 $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ (—); $[Co(NH_3)_6SO_4]Br$ (— · — · —); $[(NH_3)_4Co(\mu-NH_2)(\mu-SO_4)Co(NH_3)_4](NO_3)_4$ (·····) 的红外光谱。(摘自 K. Nakamoto, 参考文献 28)

表 21-1 SO_4^{2-} 的伸缩方式的类型与活性之间的关系

SO_4^{2-} 的状态	有效对称性	振动方式的类型和活性*(R=拉曼; I=红外)	
未配位	T_d	$\nu_1(A_1R)$ ↓	$\nu_3(T_2, I, R)$ ↓ $\nu_{3a}(A_1, I, R)$ $\nu_{3b}(E, I, R)$
单齿	C_{3v}	$\nu_1(A_1I, R)$ ↓	$\nu_{3a}(A_1, I, R)$ $\nu_{3b}(E, I, R)$
双齿	C_{2v}	$\nu_1(A_1, I, R)$	$\nu_{3a}(A_1, I, R)$ $\nu_{3b}(B_1, I, R)$ $\nu_{3c}(B_2, I, R)$

* ν_2 和 ν_4 未列出, 因为它们是 O—S—O 的弯曲方式。还要注意所画的箭头只有粗略定性的意义, 因为所有相同对称性的方式在较高对称性上都有混合的“亲缘”关系。

是由于在晶体中 SO_4^{2-} 与其近邻的非键的相互作用扰动了 T_d 对称性; 相同的环境效应造成了 ν_3 带很宽。

虽然基于吸收带的数目不能区分桥式的和螯合的硫酸根, 但是似乎前者的吸收带较后者的频率低, 典型的数值是:

桥式	螯合式
1160—1200	1210—1240
~1110	1090—1176
~1130	995—1075
960—1000	930—1000

高氯酸根离子 如以前所指出的, 高氯酸根相对说很少有成为配位体的趋势, 并常常用作不配位的阴离子。但 X-射线结晶学证实了有 ClO_4^- 配位的情况。例子有: $(\text{CH}_3)_3\text{SnClO}_4^{32}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2^{33}$ 和 $\text{Co}(\text{Ph}_2\text{MeAsO}_4)_4(\text{ClO}_4)_2^{34}$ 。高氯酸根离子和硫酸根离子一样, 具有 T_d 对称性, 因此它的光谱对于

32 H. C. Clark and R. J. O'Brien, *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 740.

33 F. A. Cotton and D. L. Weaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 4189.

34 P. Pauling, G. B. Robertson and G. A. Rodley, *Nature*, 1965, 205, 73.

配位变化的依赖关系定性上是与对硫酸根离子的讨论相同的。

ClO_4^- 离子的特征带，即三重简并的 $\text{Cl}-\text{O}$ 伸缩振动方式发生于约 1110 厘米^{-1} 并通常作为一个很宽的吸收带被观察到。在约 980 厘米^{-1} 常常发现的一个弱带是由于红外禁止的总体对称的伸缩频率引起的。它就像硫酸根离子的情况一样，由于不对称的环境的扰动可以获得一个小的强度。在上面所述的后两种化合物中含有单齿的 ClO_4^- ，有三个吸收带，大约在 1120 厘米^{-1} ， 1040 厘米^{-1} 和 920 厘米^{-1} 处，与对于 C_{3v} 对称性所期望的相一致。

在含有双齿桥式的高氯酸根的化合物，如 $(\text{CH}_3)_3\text{SnClO}_4$ 中，它具有无限的 $-\text{Sn}-\text{ClO}_4-\text{Sn}-\text{ClO}_4-$ 链，有四个 $\text{Cl}-\text{O}$ 伸缩带，位于 $\sim 1200\text{ 厘米}^{-1}$ ， 1100 厘米^{-1} ， 1000 厘米^{-1} 和 900 厘米^{-1} 。还没有双齿螯合的高氯酸根螯合物报告。

络离子在水溶液中的稳定性

21-9. 水合离子

从根本上说，金属离子在水中的简单溶解就已经是被络合了——它们已经形成了水合离子。我们习惯称之为络合物形成的过程实际上是一组配位体取代另一组配位体（它们恰好是水分子）的过程。因此在水溶液中络离子的形成和稳定性的讨论，合乎逻辑的应从水合离子本身开始。

由热力学循环，可以计算气态金属离子投入水中的焓变，其结果为 $2 \times 10^2 - 4 \times 10^3$ 千焦/摩（见表 21-2）。这表明相互作用实际上是很强的。弄清楚每个金属离子以直接的金属—氧键结合多少个水分子，对于了解在水溶液中金属离子的行为是重要的。换句话说，如果我们把水合离子当作一个水络合物 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$ ，然后再进一步地和比较松弛地溶剂化，我们希望知道配位数 x 也想知

道 x 个水分子围绕金属离子排列的方式。各种经典的测量——例如离子淌度, 表观水合半径, 水合熵等——都不能给出这种详细的信息。因为它们不能明确地区分直接键合在金属上的水分子(即在内配位界的 x 个水分子)和由氢键比较弱的结合在内界水分子上的附加的水分子。但是在许多情况下有回答这个问题的办法, 在很大程度上这些办法要依赖于现代物理和现代理论的发展。这里将讨论少数例证。

对于过渡金属离子, 光谱, 还有磁性(但程度较小)都依赖于它们的环境的构成和对称性。作为一个良好的但不是一个很典型的例子, Co^{II} 离子已知形成八面体和四面体两种络合物。因此, 我们可能假设水合离子或者是具有八面体对称性的 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 或者是具有四面体对称性的 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 。已经发现 Co^{II} 在它与非配位的阴离子如 ClO_4^- 或 NO_3^- 所成的盐的粉红色水溶液中的光谱和磁性与通常的八面体配位的 Co^{II} 的性质非常相似, 并且与如像 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等水合盐中的 Co^{II} 的光谱和磁性实际上一致, 后者已由 X-射线研究证实八面体的 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子确实存在。作为补充, 我们已知许多深绿色、兰色或紫红色的四面体 Co^{II} 络合物, 如 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{Br})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Py}_2\text{CoCl}_2]$, 它们的光谱和磁性和水溶液中的 Co^{II} 的光谱和磁性完全不同。因此几乎无可怀疑地可以说未络合的 Co^{II} 的水溶液主要是³⁵含有八面体的 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子, 当然它还要进一步水合。对于许多其它的过渡金属离子, 可以举出相似的证明。对于全部第一过渡系的二价和三价正离子, 确实水合离子是八面体的 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 或 $3+$ 离子, 虽然 Cr^{II} , Mn^{III} 和 Cu^{II} 的水合离子由于姜-泰勒效应(见 20-11 节)八面体有一定的畸变。

35 但是也有小量的四面体的 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 见 T. J. Swift, *Inorg. Chem.* 1964, 3, 526.

关于第二和第三过渡系的水合离子的情报很少而且不那么确实。可能许多都是八面体配位的但是更高的配位数可能发生。

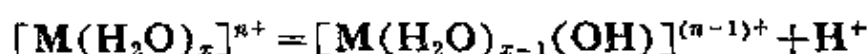
对于不具有部分充填的 d 壳层的离子还缺乏上述类型的证实，因为这些离子没有直接与配位界性质相关的光谱和磁性。因此，虽然 nmr 和其它松弛技术现在已经提供了一些信息，但我们对于许多这样的离子的水合状态还无把握。应当指出，即使很确定的水合离子的存在是毫无疑义的时候，一个水分子在配位界里度过的时间的平均值，即所谓平均停留时间(mean residence time)也有很大区别。 Cr^{III} 和 Rh^{III} 的这个时间是那样长，以至 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 在通常水中的溶液与 ^{18}O 富集的水混合时，为了完成富集的溶剂水与配位水之间的平衡需要许多个小时。由测量 Cr^{III} 和 Ph^{III} 溶液中有多少水分子不立刻与加入的富集水交换，证明这两个离子的水配位数为六。但是这样的情况是少有的。大多数其它的水合离子要远为活性得多，类似的平衡发生得太快，以致不允许进行相同类型的测量。这个特殊的速率问题仅仅是 21-14 节中要更充分讨论的若干问题之一。

表 21-2 某些离子的水合焓*(千焦/摩)

H^+	-1091	Ca^{2+}	-1577	Cd^{2+}	-1807
Li^+	-519	Sr^{2+}	-1443	Hg^{2+}	-1824
Na^+	-406	Ba^{2+}	-1305	Sn^{2+}	-1552
K^+	-322	Cr^{2+}	-1904	Pb^{2+}	-1481
Rb^+	-293	Mn^{2+}	-1841	Al^{3+}	-4665
Cs^+	-264	Fe^{2+}	-1946	Fe^{3+}	-4430
Ag^+	-473	Co^{2+}	-1996	F^-	-515
Tl^+	-326	Ni^{2+}	-2105	Cl^-	-381
Be^{2+}	-2494	Cu^{2+}	-2100	Br^-	-347
Mg^{2+}	-1921	Zn^{2+}	-2046	I^-	-305

* 绝对数值是基于把 H^+ 定为 -1091 ± 10 千焦/摩(参考 H. F. Halliwell and S. C. Nyburg, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, 59, 1126). 每个数值可能至少有 10 千焦/摩的不准确性, 其中 n 是离子的电荷。

水合离子全部都或多或少是具有酸性的；这就是说它们以下述方式离解：

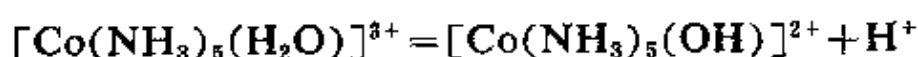


$$K_A = \frac{[H^+][M(H_2O)_{x-1}(OH)]}{[M(H_2O)_x]}$$

酸性变化很大，如以下的 K_A 值所表明：

在 $[M(H_2O)_6]^{n+}$ 中的 M	K_A
Al^{III}	1.12×10^{-5}
Cr^{III}	1.26×10^{-4}
Fe^{III}	6.3×10^{-3}

在其它的络合物中，配位的水分子也以相同的方式离解，例如：



$$K \approx 10^{-5.7}$$



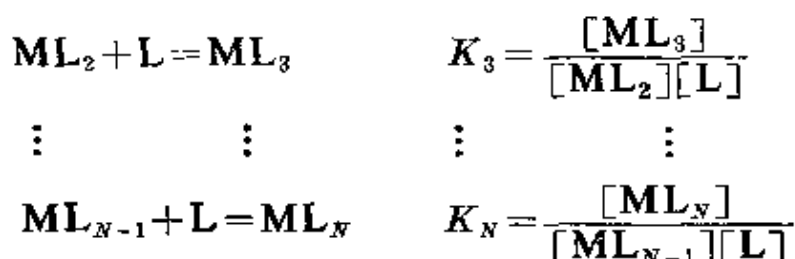
$$K \approx 10^{-2}$$

21-10. 络合物的逐级形成

一个物种的热力学稳定性是在一定条件下，当体系达到平衡时，这个物种由别的物种形成的程度或转变为别的物种的程度的度量。而动力学的稳定性是指导至达成平衡的转变速度。在这一节和以后几节中我们讨论热力学稳定性问题，这就是已经建立起来的平衡的性质问题。动力学问题在 21-12 节以后讨论。

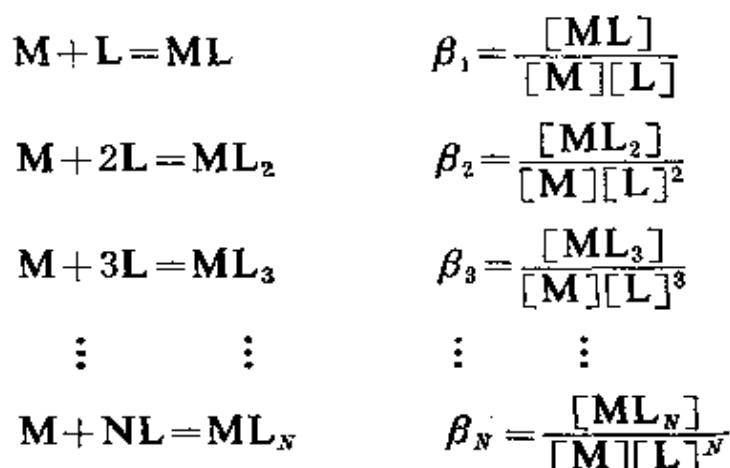
如果在含有金属离子 M 和单齿配位体 L 的溶液中，只形成可溶性的单核络合物，在平衡时，体系可由下述方程及平衡常数描述：





有 N 个这样的平衡，其中 N 表示金属离子 M 对于配位体 L 的最大配位数。 N 因配位体不同可能变化。例如 Al^{3+} 形成 AlCl_4^- 和 AlF_6^{3-} ； Co^{2+} 形成 CoCl_4^{2-} 和 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 作为所示配位体的最高配位数络合物。

另一种表示平衡关系的方式如下：



因为在这样一个体系中只能有 N 个独立的平衡，显然 K_i 与 β_i 必定有关系。这个关系实际上相当明显。例如考虑对于 β_3 的表示式，让我们分子分母都乘以 $[\text{ML}][\text{ML}_2]$ ，然后稍微重排一下：

$$\begin{aligned}
\beta_3 &= \frac{[\text{ML}_3]}{[\text{M}][\text{L}]^3} \cdot \frac{[\text{ML}][\text{ML}_2]}{[\text{ML}][\text{ML}_2]} \\
&= \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \cdot \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}][\text{L}]} \cdot \frac{[\text{ML}_3]}{[\text{ML}_2][\text{L}]} \\
&= K_1 K_2 K_3
\end{aligned}$$

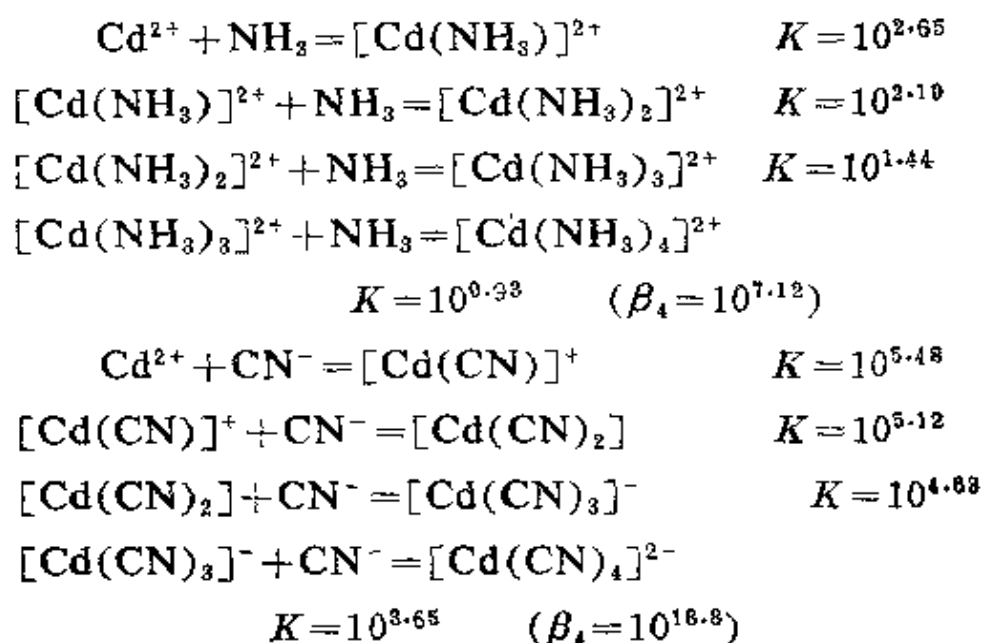
不难看出这类关系是完全普遍的，即

$$\beta_k = K_1 K_2 K_3 \cdots K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i$$

K_i 称为逐级形成常数(或逐级稳定常数), 而 β_i 称为总形成常数(或总稳定常数); 在一定的情况下两者各有其方便之处。

在全部上述的平衡中我们写金属离子时都没有标出电荷或水合程度。不写电荷显然无关紧要, 无论电荷大小如何, 平衡都可以如上所表述。不写水分子是一种习惯, 通常是方便和无害的, 但是当有需要时就必须考虑水分子, 譬如在下一节讨论螯合效应时就是这样。

除只有少数例外, 在任何一个体系中 K_i 的数值通常都是逐渐缓慢下降。这个情况可由 $\text{Cd}^{2+}-\text{NH}_3$ 体系(其中配位体是不荷电的)和 $\text{Cd}^{2+}-\text{CN}^-$ 体系(其中配位体是荷电的)的数据*来说明。



因此, 当配位体加入到金属离子溶液中时, ML 比这一系列中其它任何一个络合物都更快的首先形成。随着继续加入配位体, ML_2 浓度逐渐上升, 而 ML 浓度下降, 以后 ML_3 又变成占优势的, ML 和 ML_2 变得不重要了, 一直下去直到配位体浓度很高时, 几乎全部形成 ML_n 。这种关系方便地表示在图 21-8 这样的图形上。

* $\text{Cd}-\text{NH}_3$ 的常数是在 $2\text{ M NH}_4\text{NO}_3$ 中测定的; $\text{Cd}-\text{CN}^-$ 的常数是在 3 M NaClO_4 中测定的。

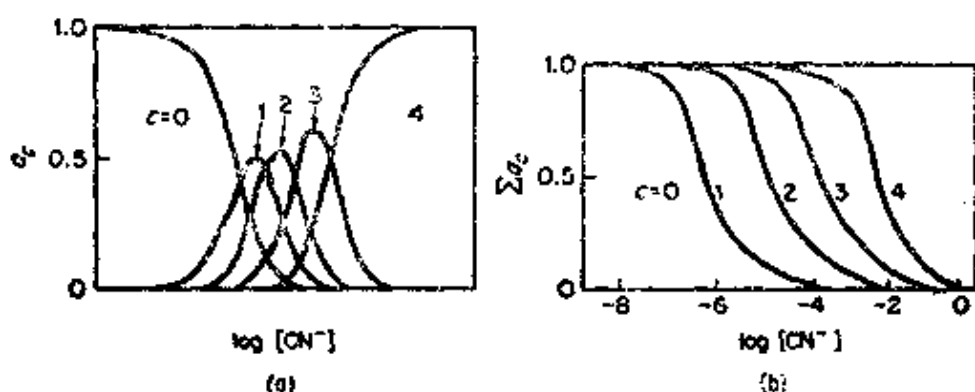


图 21-8 各种络合物 $[\text{Cd}(\text{CN})_c]^{(4-2c)+}$ 的比例随配位体浓度改变的图形

$$\alpha_c = [\text{Cd}(\text{CN})_c] / \text{总 Cd}, \quad \Sigma \alpha_c = \sum_{c=0}^4 [\text{Cd}(\text{CN})_c]$$

(摘自 F. J. C. Rossetti, *Modern Coordination Chemistry*, J. Lewis and R. G. Wilkins, eds., Interscience, 1960, p. 10)

只要金属—配位体键能随之改变只有微小的变化(这正是常见的情况)则 K_i 值随 i 增加逐渐下降就是预料之中的。例如下面要讨论的 $\text{Ni}^{2+}-\text{NH}_3$ 体系, 逐级反应: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_{i-1} + \text{NH}_3 = \text{Ni}(\text{NH}_3)_i$ 的焓全都在 16.7—18.0 千焦/摩的范围之内。

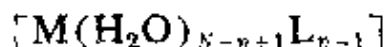
K_i 值随配位体数目增加而逐步下降有几个原因: (1)统计因素; (2)如果配位体比水分子体积大, 则随着配位体数目增加要增加立体阻碍; (3)库仑因素, 这主要是对荷电的配位体。统计因素可以用下述方法处理。假定在整个系列



中, 配位数是相同的, 这对 Ni^{2+} 的情况几乎是无疑的。



具有 n 个可能失去一个配位体的位置, 而 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{N-n+1}\text{L}_{n-1}]$ 则具有 $(N-n+1)$ 个可能获得一个配位体的位置。因此, 由



过渡到 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{N-n}\text{L}_n]$ 的相对几率与 $(N-n+1)/n$ 成比例。相似

地, 由 $[M(H_2O)_{N-n}L_n]$ 过渡到 $[M(H_2O)_{N-n-1}L_{n+1}]$ 的相对几率与 $(N-n)/(n+1)$ 成比例。因而单单在这些统计考虑的基础上, 我们期望:

$$K_{n+1}/K_n = \frac{N-n}{n+1} \cdot \frac{N-n+1}{n} = \frac{n(N-n)}{(n+1)(N-n+1)}$$

对于 $Ni^{2+}-NH_3$ 体系($N=6$), 表 21-3 表明了实验所得的各级常数的比值和由上式计算的逐级常数比值之间的比较。实验的比值总是比由统计所期望的值要小些, 这是典型的情况, 表明了其它的因素也是重要的。

表 21-3 $Ni^{2+}-NH_3$ 络合物形成常数的实验值和统计值的比较

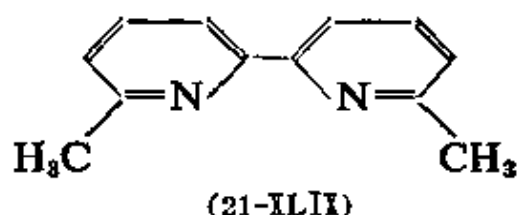
	实 验 值	统 计 值
K_2/K_1	0.28	0.417
K_3/K_2	0.31	0.533
K_4/K_3	0.29	0.562
K_5/K_4	0.36	0.533
K_6/K_5	0.2	0.417

有些情况下常数的实验值的比值不是保持不变或单调变化而是其中某一个特别大或特别小。这有几个原因: (1)在络合物序列的某个阶段配位数和杂化作用突然变化; (2)只在配位的一个一定的阶段起作用的特殊的立体效应; (3)在络合作用的一个一定的阶段, 金属离子的电子结构突然变化。现在这每一个原因都将举例说明。

汞(II)的卤素络合物的 K_3/K_2 值反常地低; HgX_2 是线型的而 $[HgX_4]^{2-}$ 是四面体的。大概从 HgX_2 过渡到 $[HgX_3]^-$ 时发生 sp 杂化到 sp^3 杂化的变化。Zn(II)的乙二胺络合物的 K_3/K_2 反常地小, 如果假定 $[Znen_2]^{2+}$ 是四面体, 这可认为是由 sp^3 杂化变到 sp^3d^2 杂化。对于 Ag^+-NH_3 体系, $K_2 > K_1$ 表明 $[Ag(NH_3)_2]^+$

可以得到线型的 sp 杂化的结构而 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_{3(或5)}]^+$ 就不行。

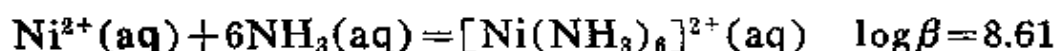
对于 6, 6'-二甲基-2, 2'-联吡啶(21- XLIX), 由于甲基与结合在金属上的别的配位体之间的立体障碍, 许多金属离子只形成二-或单-络合物。或者在有些情况下, 完全没有可以分离出来的络合物。而这些金属却能形成三-2, 2' 联吡啶络合物。



在 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 1, 10-二氮杂菲 (还有与 2, 2'-联吡啶) 的络合物系列中, K_3 大于 K_2 。这是由于三-络合物是抗磁性的 (即亚铁离子具有低自旋状态 t_{2g}^6), 而在单-或二-络合物中就像在水合离子中一样, 有四个未成对电子。因为 e_g 电子是反键电子, 加入第三个配位体, 由 $t_{2g}^4 e_g^2$ 变到 t_{2g}^6 造成焓变非常大。

21-11. 螯合效应

螯合效应这个术语是指含有螯合环的络合物体系与和它最相似的但不含或较少含环的体系比较, 稳定性增加。作为一个例子, 考虑下面的平衡常数:



有三个螯合环形成的 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 体系其稳定性约为无环形成时的 10^{10} 倍。虽然效应不总是像这样显著, 但这样的螯合效应是非常普遍的。

为了理解这个效应我们必须借助下列熟知的热力学关系式:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

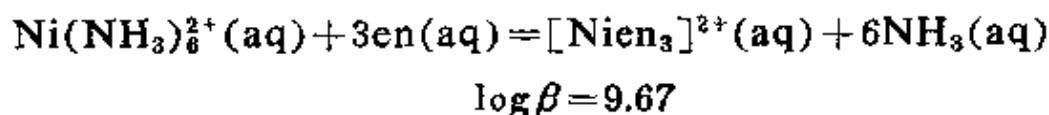
于是 β 随着 ΔG° 变得更负而增加。一个 ΔG° 的较大的负值可以由 ΔH° 的较大负值或 ΔS° 的较大正值得到。

作为一个很简单的例子, 考虑表示在表 21-4 中的反应和它们的有关的热力学数据³⁶。在这个例子中, 焓的差别在实验误差范围以内; 因此螯合效应可以完全归因于熵的差别。

表 21-4 说明纯粹基于熵的螯合效应的两个反应

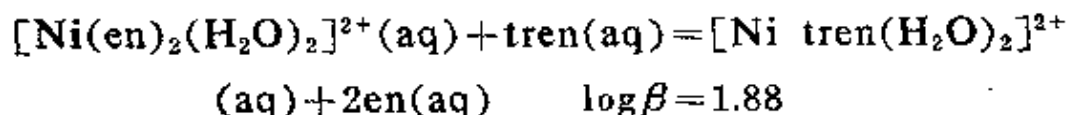
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) = [\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) \log \beta = 6.52$ $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{aq}) = [\text{Cden}_2]^{2+}(\text{aq}) \log \beta = 10.6$				
配位体	ΔH° (千焦/摩)	ΔS° (焦/摩·度)	$-T\Delta S^\circ$ (千焦/摩)	ΔG° (千焦/摩)
4CH ₃ NH ₂	-57.3	-67.3	20.1	-37.2
2en	-56.5	+14.1	-4.2	-60.7

在所引的头一个例子中, 焓稍微做出了一点有利的贡献, 但是螯合效应的主要来源仍然是熵。我们可以借助下述的置换反应来考查这个情况:

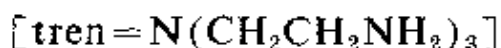


对于这个反应, 焓变是 -12.1 千焦/摩, 而 $-T\Delta S^\circ = -55.1$ 千焦/摩, 焓变很近似于 $[\text{Nien}_3]^{2+}$ 的 LFSE 增加所期望的值, 这个数值由光谱数据估计为 -11.5 千焦/摩, 因而大概可由此得到解释。

作为最后一个例子, 它说明虽然焓项是不利的但仍然存在螯合效应, 我们可以用反应:



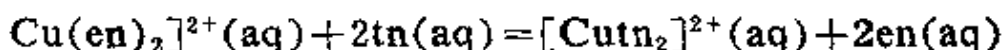
36 S. J. Ashcroft and C. T. Mortimer, *Thermochemistry of Transition Metal Complexes*, Academic Press, 1970 (一篇很好的评论、本书所用的全部数据均取自它)。



对这个反应, $\Delta H^\circ = +13.0$, $-T\Delta S^\circ = -23.7$, $-\Delta G^\circ = 10.7$ (单位全是千焦/摩)。正的焓变可以归于在 $\text{Ni} \cdot \text{tren}$ 中三个相互交织的螯合环的存在造成较大的立体障碍和当 N 是叔氮时比伯氮固有地形成较弱的 $\text{M}-\text{N}$ 键。但是由于熵的效应只是部分地被不利的焓变所抵消, 较多的螯合环(3 对 2)仍然导致较大的稳定性。

在上述三个情况下有较大熵增的主要原因大概都是未键合分子(配位体本身或水分子)的数目有净的增加。当六个 NH_3 取代六个 H_2O , 并不造成独立分子数的净的变化, 只有当三个 en 分子取代六个 H_2O 时才造成这个净的变化。考察这个问题的另一种比较形象的方法是想像一个整形的配位体, 其一端与金属离子相联接。另一端当然就不能离金属离子很远, 因而这另一端也与金属离子相联接的几率就比如果这另一端被其它的独立分子所代替时要大, 因为这个独立的分子有可能进入体积更大得多的溶液中去。

这后一个观点提供了对于螯合效应随环的大小增加而下降的一个解释, 正如下面 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 和 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2(\text{tn})$ 的铜络合物的数据所说明:



$$\log \beta = -2.86$$

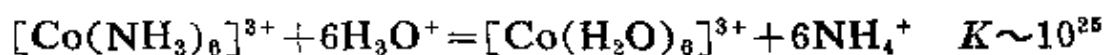
当然, 当其必须形成的环变得足够大时(七员环或者更大), 则螯合分子的另一端与另一个金属离子接触的可能性比之它仍然在第一个金属离子周围并形成环的可能性就更大了。

络离子反应的动力学和机理

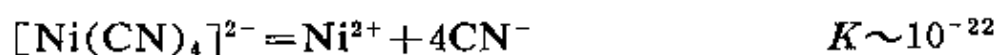
21-12. 引言

在许多种络合物的反应中, 配位界组成都发生变化。这里只包

括那些由金属离子和配位体形成的络合物，因为“未络合的”金属离子实际上是水合物。一个特定的络离子发生其配位界中一个或更多配位体被别的配位体取代的反應的能力称为它的活性(Lability)。这种反应进行得很快的络合物称为活性的络合物，而这种反应进行得很慢的或完全不进行的络合物称为惰性的络合物。重要的是要强调这两个词是指反应的速率，不要与稳定和不安定这两个词弄混了，后者指的是在平衡的条件下，络合物存在的热力学趋势。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 提供了这种区别的一个简单例子。它可以在酸性介质中存留数天，因为它是动力学惰性的或缺乏活性，虽然它是热力学不安定的，如下述平衡常数所示：



相反， $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 的稳定性是极高的，



但是 CN^- 离子与加到溶液中的同位素标记的 CN^- 离子间的交换速率快到通常技术测不出来。自然，在化学中热力学稳定性和动力学活性之间缺乏必然的关系这一点是普遍的，但是在这里了解这一点是特别重要的。

在第一过渡系中，实际上除 Co^{III} 和 Cr^{III} 以外，所有的八面体络合物通常都是活性的；这就是说，一般络合物与加入的配位体（包括 H_2O 在内）达到平衡是那样快，以至对通常的动力学的测量技术，平衡是立刻达成的。 Cr^{III} 和 Co^{III} 络合物中的配位体取代反应的半衰期在 25°C 时为数小时，数天甚至数星期的数量级，因此它们是进行详细的动力学和机理研究的方便的体系。后面将要讨论决定反应速率的大小的差别的一些因素。

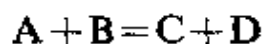
近年来对于配位体取代反应的详细的动力学研究给予了越来越多的注意，目的是弄清这些反应发生的详细机理。虽然大量的工作尚待进行，但是已经取得了某些重要的进展。能够进行研究

的体系的范围,取决于可用的实验技术。现在,实验技术可分为三大类;通常用它们来测量的反应速率由半衰期表示:

1. 静态法($t_{1/2} \geq 1$ 分钟)
2. 流动或快速混合技术($1 \text{ 分} \geq t_{1/2} \geq 10^{-3}$ 秒)
3. 松弛方法(Relaxation method)($t_{1/2} \leq 10^{-1}$ 秒)

作为术语“活性”和“惰性”的更为明确的定义,我们可以采用一个实用的定义(与 Taube 的定义稍有不同),若反应可以用静态法研究的络合物是惰性的,更快的反应则是活性的。静态法是经典的方法,在这个方法里是简单地把反应物注入一个容器而混合,而反应的速度靠观察某些物理的或化学的可观测量(例如光吸收,气体释放, pH, 同位素交换)随时间的变化来追踪。流动的和快速混合技术与静态法的主要区别在于能达到反应物的快速混合(在 10^{-3} 秒以内),但是也使用许多与在静态法中相同的观测技术。松弛法相对说是新兴的,而且它大大增加了可以进行研究的场合。它或是依赖于(a)在一个很短的时间里对一个平衡态产生一个单纯的扰动(通常是用温度或压力的突变来实现)和用分光光度计与快速电子记录装置的组合来追踪达到平衡的松弛过程,或是依赖于(b)用超声波或在磁场存在下的射频信号(即 nmr)产生连续的扰动。后一方法可以追踪非常快的反应,在许多情况下,按扩散过程已达极限的速率常数($\sim 10^{10}$ 秒 $^{-1}$)已由超声波方法测量了。

动力学研究的直接结果最好就是得到速率定律,这是表明一个反应的速度 v 在一定温度和给定的介质中,随反应物浓度变化的方程式。在速率定律中要出现一些常数, k_i 称为速率常数。例如对于反应



的速率定律可能是:

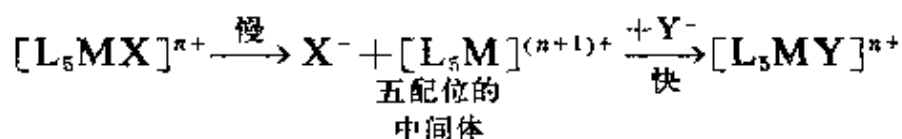
$$v = k_a[A] + k_{ab}[A][B] + k_{ab}[A][B][H^+]^{-1}$$

这就意味着反应以三条可以检测的途径发生，第一项是仅受 $[A]$ 影响，第二项受 $[A]$ 和 $[B]$ 的影响，而第三项还要依赖于 pH 。第三项表明当按这条途径时，不仅 $[A]$ 和 $[B]$ 而且 $[OH^-]$ （因为它与 $[H^+]$ 成反比关系）也参加到活化络合物中。

速率和机理研究的最终目的通常是正确地解释速率定律，以便决定反应的正确机理。所谓机理，我们的意思是关于实际上哪些单元组合起来形成活化络合物以及在此之前和/或之后发生了些什么步骤的详细说明*。

21-13. 配位体取代反应的可能的机理

对于这样的反应，有两个极端的机理可以考虑。第一个是 S_N1 机理，在这个机理中络合物离解，失去将要被取代的配位体，配位壳层上的空位然后被新的配位体占据。这个途径可以表示如下：



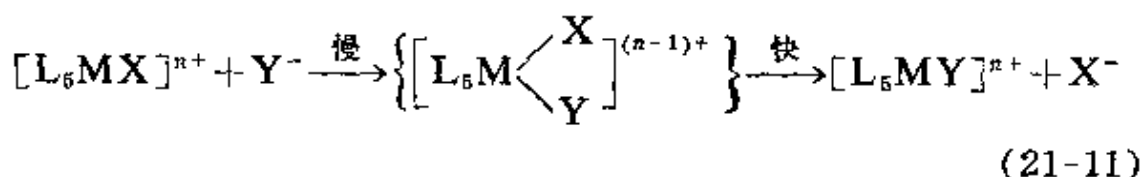
这里重要的特征是失掉 X^- 的第一步相对说进行缓慢，因此它就决定了全部过程进行的速率。换句话说，一旦这个五配位中间络合物形成了，则它与新的配位体 Y^- 的反应几乎是瞬时的。这样一个过程的速率定律是：

$$v = k[L_5MX] \quad (21-10)$$

当这个机理有效时，反应速率必然只与 $[L_5MX]^{n+}$ 的浓度成正比而与新配位体 Y^- 的浓度无关。符号 S_N1 表示单分子的、亲核的取代反应。另一种极端的配位体交换途径是 S_N2 机理。在这个情况下新配位体直接进攻原来的络合物，形成七配位的活化络合物，

* 在这里我们不想阐述在任何动力学和机理讨论中都必有的许多反应速率理论。少数给出的简短定义只是作为一些提示，或者是对今后的讨论特别重要的概念。缺乏对化学动力学的必要的基础的读者可以参考标准的物理化学教科书。

它然后排除被取代的配位体, 如下面的图象所示:



当这个机理有效时, 反应速率将与 $[L_5MX]^{n+}$ 的浓度和 Y^- 的浓度的乘积成比例。其速率定律为:

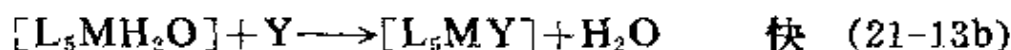
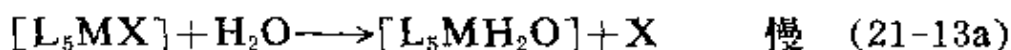
$$v = k[L_5MX][Y^-] \quad (21-12)$$

符号 S_N2 表示双分子的、亲核的、取代反应。

不幸, 这两个极端的机理确实只是极端, 而实际的机理很少这么简单。比较现实的是承认在键的断裂之前就有某种程度的键形成, 这就是说过渡态可能既不是真正的五配位的络合物也不是排除基和进入基都同时强结合的络合物。因此, 我们用 S_N1 和 S_N2 这些术语并不必然是指极端情况, 而只是描述近似于这些极端的机理。

更麻烦的是, 一个(21-10)或(21-12)型的速率定律并不能证明反应是按 S_N1 或 S_N2 机理进行(即使是近似的)。说明这一点的三个最重要的情况是(1)溶剂干扰。(2)离子对形成。(3)共轭碱形成。

(1) 溶剂干扰 络合物的许多反应已在水中被研究过, 水本身是一个配位体而且它是以高的, 实际上不变的浓度 ($\sim 55.5M$) 存在的。因此, 即使反应的实际过程是



速率定律(21-10)也可能被观测到。更进一步说, 单从速率定律, 我们不可能辨别(21-13a)和(21-13b)是按 S_N1 还是按 S_N2 型过程进行的。

(2) 离子对形成 当反应的络合物是一个阳离子, 而进入基

是一个阴离子，特别是当其中一个或两者具有高电荷时，离子对（或者也被称为外界络合物）将在一定程度上形成，

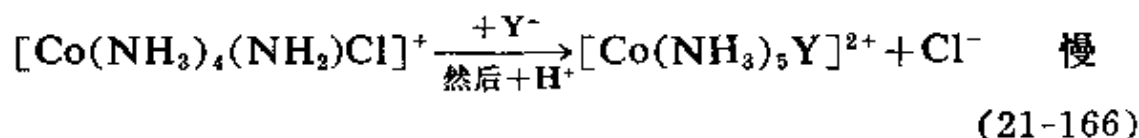
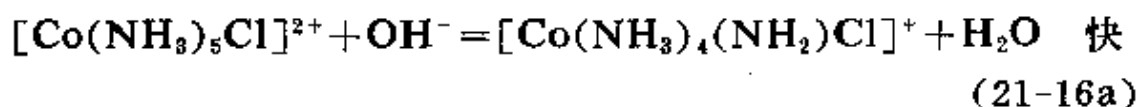


其平衡常数为 K 。这些平衡常数可以从理论上计算或者由与没有这样的反应的体系的测量相比较来计算，它们通常是在 0.1—20 的范围。现在如果 $[L_5MX]^{n+}$ 和 Y^{m-} 能够以相当的速度进行反应的唯一途径包括离子对的预先形成，那么速率定律可能*是

$$v = k' K [L_5MX][Y] = k'' [L_5MX][Y] \quad (21-15)$$

但只是动力学的观测，将得到(21-12)型的速率定律，只有由附加的实验我们才能分辨反应实际上是一个在方程(21-11)意义上的 S_N2 型还是包含了离子对的形成。即使表明了包含离子对形成（这常常是可以决定的），离子对如何把它本身转化成产物仍然没有回答，因为 S_N1 , S_N2 或者溶剂参予的过程全都可能发生。

(3) 共轭碱形成 每当发现速率定律中含有 $[OH^-]$ 时，就有一个问题，即 OH^- 是真正进攻金属给出一个在(21-11)意义上的 S_N2 反应呢还是它出现在速率定律中是因为它首先迅速地起由配位体除去一个质子的作用形成共轭碱(CB)，这个共轭碱随后再作用，如下面的顺序：



* 严格说，这样的过程的速度应由下述方程给出：

$$v = \frac{k' K [L_5MX][Y]}{1 + K[Y]}$$

当 $K[Y] \ll 1$ 时，它就还原为方程(21-15)。因此，如果 $[Y]$ 可以做到足够大（如 $\sim 1M$ ）和如果 K 超过 ~ 0.1 ，仔细的测量可能提供动力学证明来反对简单的双分子机理。这样的实验在水溶液中不是经常可能的，但在某些非水溶剂中（ K 可能变大）它们是普遍可行的。

在(21-16b)以 S_N1 机理进行时, 由(21-16a)和(21-16b)所表示的总的机理就称为 S_N1CB 机理。当然, 当没有可以质子化的氢原子可用时(或者已知(21-16a)那样的过程太慢时)在速率定律中出现 $[OH^-]$ 就可能是代表了一个可靠的 S_N2 过程。

在这里可以指出, 速率定律常常写成具有 $[H^+]^{-n}$ 项, 就像上面假想的反应 $A+B=C+D$ 的速率定律的第三项。应当认识到这就等价于 $[OH^-]^n$, 而速率常数具有不同的数值, 因为

$$k[H^+]^{-n} = k'K_w[OH^-]^n$$

21-14. 来自水合离子的水交换和络合物形成

我们关于这个题目的知识大都依赖于松弛测量的结果。因为差不多所有的反应都是很快的。作为一个重要的特殊情况, 我们首先考虑水合离子与溶剂水交换水分子的速率。除了 $Cr(H_2O)_6^{3+}$ (半衰期 $\sim 3.5 \times 10^5$ 秒和活化能 112 千焦/摩) 和 $Rh(H_2O)_6^{3+}$ (它

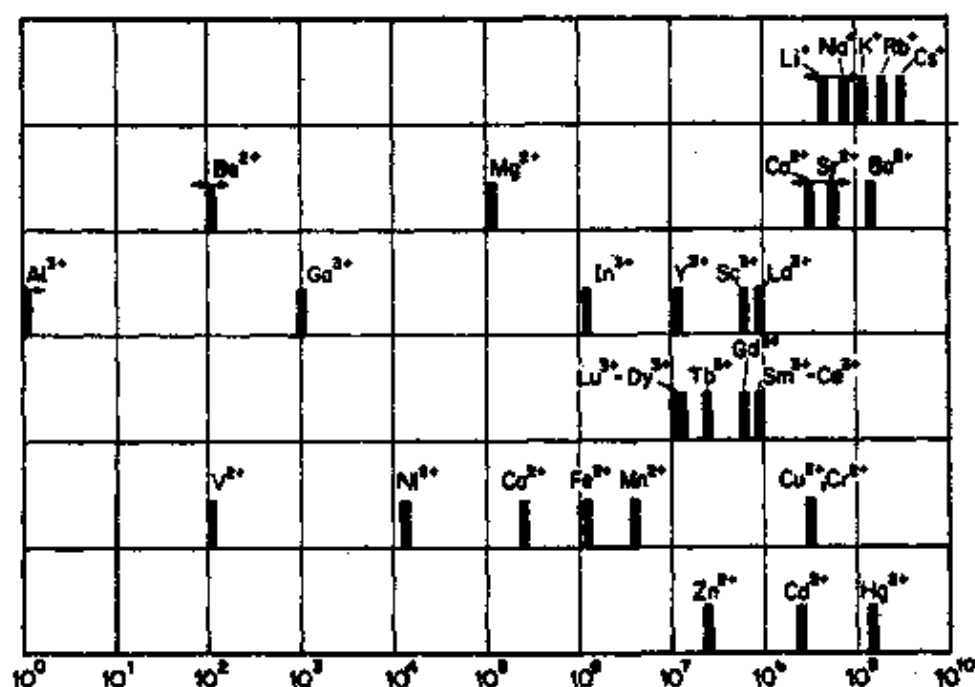


图 21-9 各种水合离子的内界水取代的特征速率常数(摘自 M. Eigen, *Pure Appl. Chem.*, 1963, 6, 105)

更慢, $E_{\text{活}} \approx 137$ 千焦/摩)以外, 这些反应全是很快的, 如图 21-9 所示。由图可见, 虽然它们全都“很快”, 但是也有大约 10 个数量级的范围。因此这些数据就提供了一个很好的基础, 来解决影响不同金属离子的相似络合物的反应速率的因素问题。

首先, 由研究碱金属离子和碱土离子可以看到离子的大小和电荷的影响。在每一族内, 交换速率随着离子大小增加而增加, 而对差不多大小的 M^+ 和 M^{2+} 离子, 较低电荷者交换要快得多。因为 $M-OH_2$ 键强应当随金属离子的电荷增加而增加, 随金属离子的大小增大而下降, 这些关系就提出了交换反应的过渡态是由打断一个现存的 $M-OH_2$ 键来达到的可能性要比形成一个新键来达到的可能性大得多; 这就是说, 机理主要是离解的机理。

继续看图 21-9 可以发现, 其它的系列, 即(Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}), (Sc^{3+} , Y^{3+})和(Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+})也服从半径规律。但是有些情况下, 两个离子有差不多相同的大小但不服从电荷规律, 即较高电荷的离子交换得更快。这样的例外被认为是由于配位数的不同, 但这并非十分肯定的。

还应指出, 二价过渡金属离子并不是很好地服从电荷和半径规律。这里至少包含有两个附加的因素。就 Cu^{2+} 来说, 配位多面体并非正八面体, 而是两个键比其它四个键要长得多和弱得多(见 25-H-4 节)。由于这种原因, 于是交换速率增加了。其次, 对大多数过渡金属离子, 配位体交换反应的速率要受由于在反应物和过渡态中配位作用的变化而引起的 d 电子能量变化的影响。这常常是增加活化能, 因而降低速率。但是效应的大小并不是单调地与原子序数相关; 而是如二十章所阐明的, 由一个离子到另一个离子不规则的变化。

水合离子与一个配位体结合形成一个络合物的速率的广泛研究已经揭示了以下的值得注意的普遍规律:

(1) 对一个给定的离子, 速率很少依赖或不依赖(小于因子 10)配位体本身。

(2) 每个离子的速率实际上是和该离子的水交换速率相同, 通常大约慢 10 倍。

对于这些观测的唯一合理解释是形成反应分两步进行, 第一步是形成水合离子—配位体外界络合物, 紧跟着是从水合离子中, 以与水交换过程相同的方式排出 H_2O 。当用计算的离子对形成常数去除观测到的速率常数时, 得到一个非常接近于水交换速率常数的数值, 误差通常在计算离子对形成常数的不可靠性范围以内。这两个过程的活化能和活化熵, 本质上是相同的。

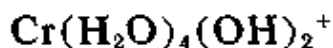
一个已被详细研究过的慢的络合物形成反应是方程 21-17:



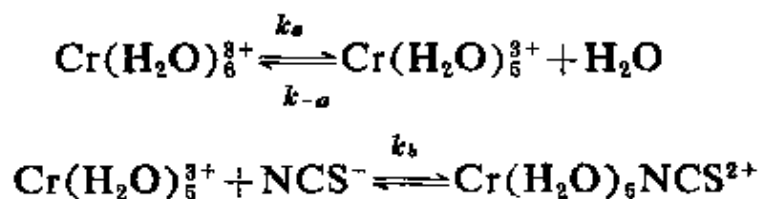
其速率定律为:

$$v = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}][\text{NCS}^-](k_1 + k_2[\text{H}^+]^{-1} + k_3[\text{H}^+]^{-2}) \quad (21-18)$$

由此得出结论, 有包含 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ 和



作为反应物的三条重要的途径。对 $[\text{NCS}^-]$ 的依赖本身并不能证明机理是 S_N2 , 因为途径

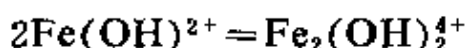


只要 $*k_{-a} \gg k_b[\text{NCS}^-]$, 也会要导致相同的速率定律(对第二项和第三项应用适当的氢氧根络合物)。事实上确实如此, 因为水交换

* 对于这个类型的反应序列, 这个众所周知的结果是在化学动力学教科书中证明了的。

速率大约比反应(21-17)快 25 倍。因此从纯数学的观点看, 速率定律不能区别是离解还是缔合的机理。但是也发现了在(21-18)中, 速率常数的相对值是 $k_3 > k_2 > k_1$ 。这个顺序与缔合过程是符合的, 但与离解过程不符。

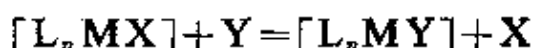
金属离子-水交换(或排除)过程也必定是许多金属离子水解聚合的初期的基本的速率决定步骤。例如反应:



速率常数在 25°C 时为 $4.5 \times 10^2 \text{ 摩}^{-1}\text{秒}^{-1}$, 考虑到反应物具有相同电荷的不利影响, 这与 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 的水交换速率, 即 $\sim 3 \times 10^4 \text{ 秒}^{-1}$, 是符合的。

21-15. 八面体络合物中的配位体取代反应

配位体取代反应的一般方程式为:



在水溶液中, Y 是 H_2O (或 OH^-) 的特殊情况尤其重要。看来, 很少有反应不是 X 首先被 H_2O 取代, 然后其它配位体 Y 由取代 H_2O 而进入络合物的。因此我们的讨论将几乎完全限于水合或水解反应。

$\text{Co}(\text{III})$ 氨络合物的水解速率与 pH 有关, 通常服从下述速率定律。

$$v = k_A[\text{L}_5\text{CoX}] + k_B[\text{L}_5\text{CoX}][\text{OH}^-] \quad (21-19)$$

通常 k_B (碱水解) 约为 k_A (酸水解) 的 10^4 倍。对这个速率定律的解释已经引起了大量的实验研究和讨论, 但是至今还没有提出一个完全的和普遍被接受的解释。在这里我们只能论及问题的少数主要方面。

酸水解 我们首先考虑 $k_A[\text{L}_5\text{CoX}]$ 项。因为进入的配位体是 H_2O , 它是以高的 ($\sim 55.5 M$) 和实际上不变的浓度存在的, 速率定律不能告诉我们对于 H_2O 的级数; 这就意味着要决定这机理是

缔合的(S_N1)还是离解的(S_N2)过程必须从别处入手。

那些含有 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]$ 的体系是属于最充分研究过的体系。有各种各样的数据,其中有些是倾向于主要是离解的机理,但是大概还是说问题尚未解决更可靠得多。为了说明已做的工作,可以讲以下几点:

(1) 速率随X本身的变化与络合物的热力学稳定性变化密切相关。这表明 $\text{Co}-\text{X}$ 键的打断至少在达到过渡态的问题上是重要的。

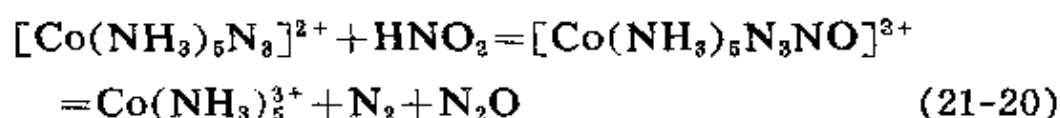
(2) 在X是羧酸根离子的一系列络合物中,不仅仅是较高速率与 RCOO^- 基较低碱性有关,而且在考虑了碱度效应之后,不存在R的大小增加的效应。对一个 S_N2 机理,增加R的大小应当降低速率,至少进攻发生在X的同侧是这样,虽然也不排斥在对侧的进攻。

(3) 当X是 H_2O 时,即对于水交换反应,速率对于压力的关系已经测定而活化作用的体积发现是每摩尔+1.2毫升。这个结果确定地排除了一个占优势的 S_N2 机理,但是也不与极端的 S_N1 机理良好一致,它与当新的 $\text{Co}-^*\text{OH}_2$ 键刚刚开始形成时,原来的 $\text{Co}-\text{OH}_2$ 键就伸长得很远了一个过渡状态最好地符合,那是一个离解为主的机理。

(4) 对于一个极端 S_N1 机理,将产生一个五配位的中间物 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$, 而它的行为与它的来源无关。在用 Hg^{2+} , Ag^+ 和 Tl^{3+} 离子帮助除去 Cl^- , Br^- 和 I^- (因为它们对这些卤素离子有高亲合势)的研究中,研究了产物中的 $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ 比率。对于一个真正的 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ 中间物,这个比率应大于1而且无论X本身如何,它不改变。当助阳离子是 Hg^{2+} 时,对所有三个 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 离子,这个比率都是 1.012,表明 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ 是作为中间产物存在的。但是以 Ag^+ 为助阳离子时,比率变化(1.009, 1.007, 1.010),表

明在这个情况下, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ 不是完全独立地存在的。对于 Ti^{3+} , 比率是 0.996, 0.993 和 1.003, 表明对于一个纯粹的离解机理有相当大的偏离。如果我们假定没有助阳离子存在, 则在过渡态键的打断将进行得不那么彻底, 这样就可能主张这些实验有利于 S_N2 机理, 但是在助水合作用中进入的水分子究竟是来自溶液本体还是来自助阳离子的配位层方面仍是还未解决的问题。因此, 像许多别的机理研究一样, 这个机理是难以解释的。

(5) 已经发现反应(21-20)是一个产生 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ 的方法, 其叠氮基是第六个配位体:

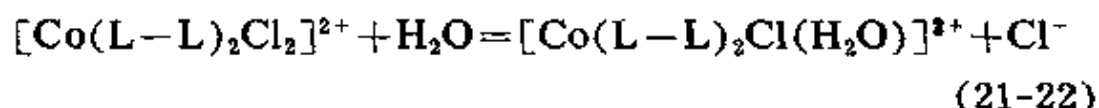


这个络合物与各种阴离子, 例如 Cl^- , Br^- , SCN^- , F^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- 以及与 H_2O 反应的相对速率已研究过。这些结果与在反应(21-21)中所得结果的一致性是很好的。



因此表明(21-21)也含有 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ 中间物或某种具有相似反应性的中间产物。由微观可逆性原理, 这个中间物也必定参加(21-21)的逆反应, 即参加水解反应本身。然而有别的实验表明通常的水合反应(例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2+}$ 的反应)不可能通过像 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ 氧化所产生的同样的中间产物进行。

对于反应(21-22), 其中 L—L 代表一个二齿的胺, 已经



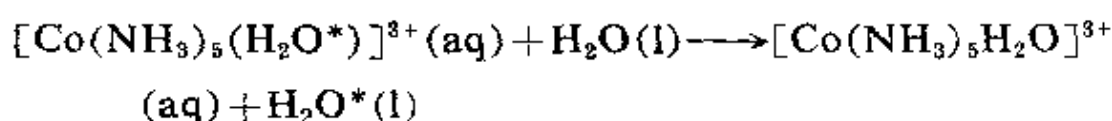
发现速率随配位体变大而增加, 结果与 S_N2 机理不符但与 S_N1 机理一致。

另一类已被广泛研究过的水解作用是反式- $\text{Co}^{\text{III}}\text{en}_2\text{AX}$ 的水解作用, 其中排除的基团是 X^- 。速率和产物的立体化学(顺式还

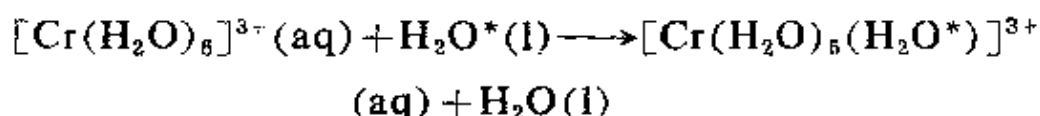
是反式)已经作为A的函数测定了,并且已经建立起某些有益的关系。当A是 NH_3 或 NO_2^- 时,数据表明是 S_N2 ,而当A是 OH^- , Cl^- , N_3^- ,和 NCS^- 时,要求 S_N1 机理。在这些情况下机理的确定强烈地依赖于对中间产物或活化络合物的立体化学可能性进行详细讨论,因此机理的确定虽然是可靠的,但性质上是间接的。

综上所述,虽然在八面体络合物中的取代反应大部分似乎本质上是按离解的途径进行的,但是可能有例外。

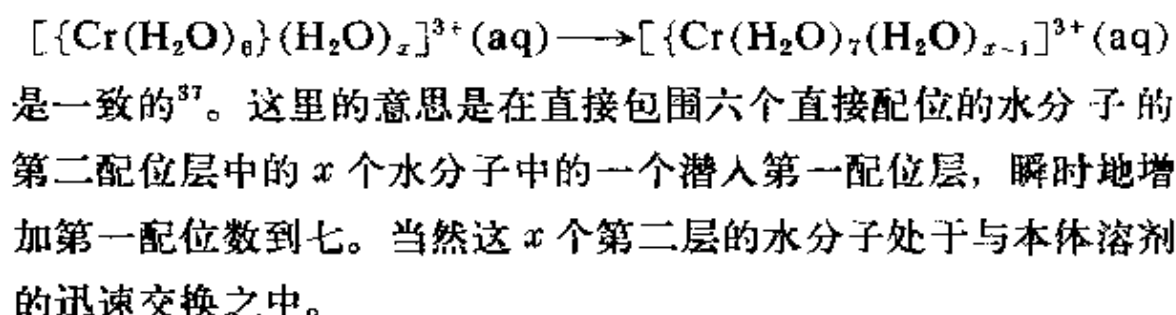
如已经指出过的,对于反应



活化体积 ΔV^* ,已发现为 $+1.2$ 厘米³摩⁻¹。对这个过程是以离解的机理发生这点有独立的证明,而正的 ΔV^* 是与此相符的。然而,对于水交换



ΔV^* 是 -9.3 厘米³摩⁻¹。这似乎与反应的离解模型完全不相容。但看来与把速率的控制步骤表示为



碱水解³⁸ 在碱水解的速率定律中,对于 $k_B[\text{ML}_5\text{X}][\text{OH}^-]$ 型的项的解释长期以来就存在争论。当然,它可以被解释为代表

37 D. R. Stranks and T. W. Swaddle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2783.

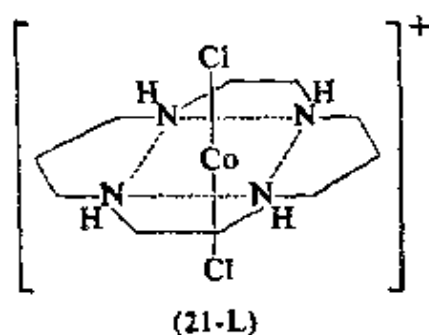
38 M. L. Tobe, *Accounts Chem. Res.*, 1970, 3, 377.

一个真正的 S_N2 过程, OH^- 对 Co^{III} 作亲核进攻。但是, 上面讨论过的 S_N1CB 机理的可能性也必须考虑。两者都有一些证明。自然, 可能对于不同的络合物机理是可以变化的。在八面体络合物的碱水解的研究中, 至今主要是对 Co^{III} 的络合物进行的。并且现在已相当地确证了其中占优势的机理是 S_N1CB 和一个可能是 *tbp* 几何构型的中间产物。以下的讨论将主要以 Co^{III} 络合物为中心。但应指出, 当金属不是 Co^{III} 时, 反应性模型还有机理都可能有很大变化。对这些其它体系的详细研究仍然还在进行。

首先可以指出, Co^{III} 络合物的碱水解通常比酸水解快得多, 即在方程(21-19)中 $k_B \gg k_A$ 。这本身就提供了反对简单 S_N2 机理的证明, 因此也就支持了 S_N1CB 机理, 因为没有理由期望 OH^- 是对金属进行亲电进攻的唯一可能。在平面正方形络合物的反应中(见后), 已经弄清楚, 它原来是对 Pt^{II} 的低劣的亲核试剂。

S_N1CB 机理的正确性可以由总过程的以下三个方面来检验: (1)反应络合物的酸碱行为。(2)五-配位中间产物的结构。(3)由一个胺基或者 H_2O 配位体失去质子而形成的亚胺基或羟基使这样的中间产物稳定化的能力。

当然, S_N1CB 机理要求反应的络合物在一个非排除的配位体上至少有一个可质子化的氢原子, 而且这个氢的反应速率比配位体取代的速率快。已经发现, 在许多发生迅速碱水解作用的络合物中, 质子交换的速率事实上比水解作用本身要快 10^5 倍[例如在 $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ 和 $Coen_2NH_3Cl^{2+}$ 中]。这样的观测与 S_N1CB 机理相一致, 但是并不能提供对它的肯定的证明。在络合物(21-L)的情况, 发现质子交换和碱水解的速率是差不多的。进一步还发现在产物中交换比反应物多而且这个附加的交换并不是随水解作用之后发生。因此结论是, 质子交换形成了碱水解作用一个主要部分。



已经有一些实验支持下述概念，即共轭碱以离解的方式反应产生一个活性的 5-配位中间产物，它的寿命对于使它的反应性与其来源无关是足够的；对于在有用的进入配位体中间辨别出它的特征模型也是足够的。有相当大的立体化学变化是比较简单的 Co^{III} 胺合物体系，例如 Coen_2AX ，的碱水解作用的共同特征。例

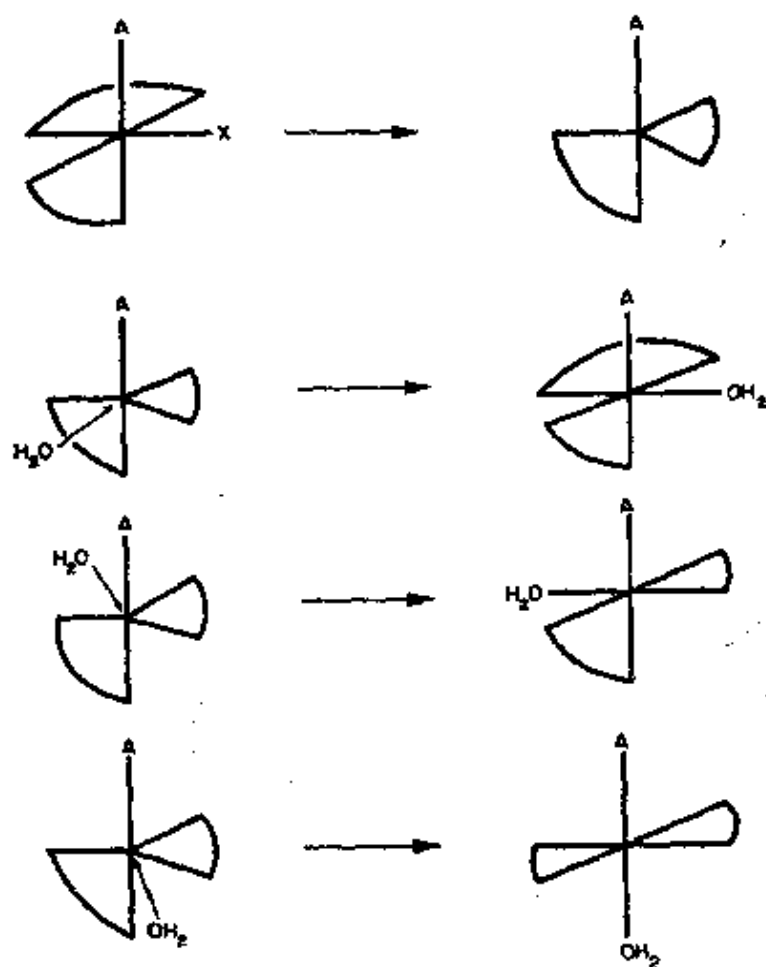
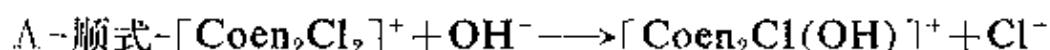


图 21-10 在 S_N1CB 机理的碱水解中，一个 tbp 中间产物如何产生三种异物体产物的示意图

如:



63% 反式

21% Δ -顺式

16% Δ -顺式

这类结果最好用一个 *tbp* 中间产物来解释, H_2O 对于它的进攻可以以几种方式发生, 每一种进攻导致这些异构体中的一个。一个可能的中间产物和对它的进攻路线表示于图 21-10。如 X 的失去留下一个正方角锥中间产物的话, 似乎完全保留立体化学更恰当。在(21-L)的情况, 大环配位体的坚固性有利于正方角锥中间产物的形成, 事实上反式构型在产物中充分地保留下来了。

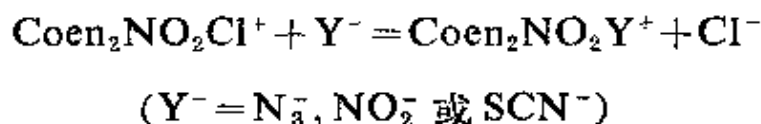
最后, 有一个为什么共轭碱那样容易离解而释放出配位体 X 的问题。考虑到配位的胺的非常低的酸性, 共轭碱的浓度是络合物总浓度的很小一部分。因此, 它的反应性比仅仅是比率 k_B/k_A 要远为更大。可以估计, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]^+$ 与 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 的水合作用速率之比必定大于 10^6 。共轭碱的两个特性被认为是对说明这个反应性有用的, 第一, 有明显的电荷效应。共轭碱比产生它的络合物少 1 个正电荷。虽然难以建立一个严格的论证, 但是靠电荷效应本身说明这个巨大的速率差别似乎是完全不可能的。已经提出了由于在基态的电子排斥和一个 π -键合对于五配位中间产物稳定性的贡献相结合, 氨化物配位体可以使排除基 X 活化, 如图 21-11 所示。但是也有些观测使一些工作者认为与这个解释相矛盾。所以为什么共轭碱是超活性的这个问题仍然没有



图 21-11 氨基激发另一个配位体 X 离解的示意图

解决。

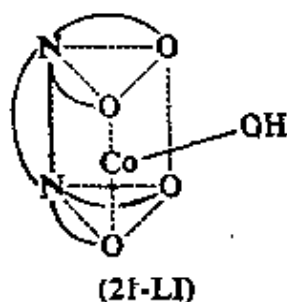
应当指出, 在非水溶剂中得到的一些结果也支持 S_N1CB 机理。在二甲基亚砜中, 下面类型的反应:



是慢的半衰期为数小时, 但是当有痕量的 OH^- 或吡啶加入, 则半衰期降低为数分钟。由于 $\text{Coen}_2\text{NO}_2\text{OH}^+$ 与 Y^- 的反应也是慢的, 所以把这个离子作为中间产物的 S_N2 机理就被排除了, 而一个真正的共轭碱机理在这里必定占优势。

对于共轭碱的更有趣的证实(虽然对于真正的水合作用究竟是 S_N1 还是 S_N2 并不影响)来自 OOH^- 在碱水解作用中的活性研究³⁹。因为 OOH^- 是一个比 OH^- 弱的碱, 但是对金属离子是一个比 OH^- 好的亲核试剂, 因此如果 OOH^- 的功能是由除去一个质子而形成共轭碱, 则由 OOH^- 的水解作用要比 OH^- 的进行得慢些, 但如果是在一个真正的 S_N2 过程中它进攻金属, 则水解就要进行得比 OH^- 快。实验数据是与前者一致的。

最后, 在没有可质子化的氢的络合物中, 按照 S_N1CB 机理, 不



应当观察到被碱的加速。通常确实如此(例如对于 2, 2'-联吡啶络

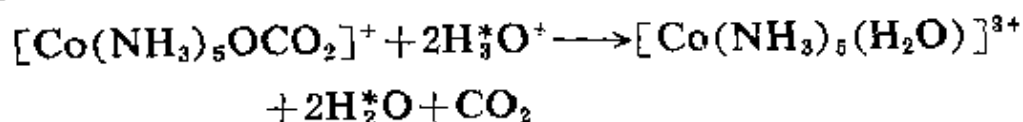
39 R. G. Pearson and D. N. Edgington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, 84, 4607.

合物), 但有少数情况, 仍然观察到对 OH^- 的一级反应。其中之一是 $\text{Co}(\text{EDTA})^-$ 被 OH^- 的水解作用。七-配位的中间产物(21-LI)形成已被提出, 因为也发现络合物一级地依赖于 OH^- 的消旋化, 但速率快于水解作用。七-配位的络离子可能又回复到 $\text{Co}(\text{EDTA})^-$ 而没有水解发生, 但是伴随着外消旋作用。

引入阴离子反应(Anation Reaction) 这是阴离子从配位界中取代 H_2O 的反应。一般说来, 由于离子对形成或者由于引入阴离子作用的速率比水交换慢所引起的复杂化, 区分 S_N1 和 S_N2 机理的尝试未获成功。为了避免离子对的问题, 可以用一个阴离子络合物, 而 $\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$ 已被证明是非常合适的。在一个经典的研究中⁴⁰, 已经表明反应(21-23)本质上以极端的 S_N1 机理进行, 其中间产物 $\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}$ 具有足够长的寿命以区别存在于溶液中的不同配位体。

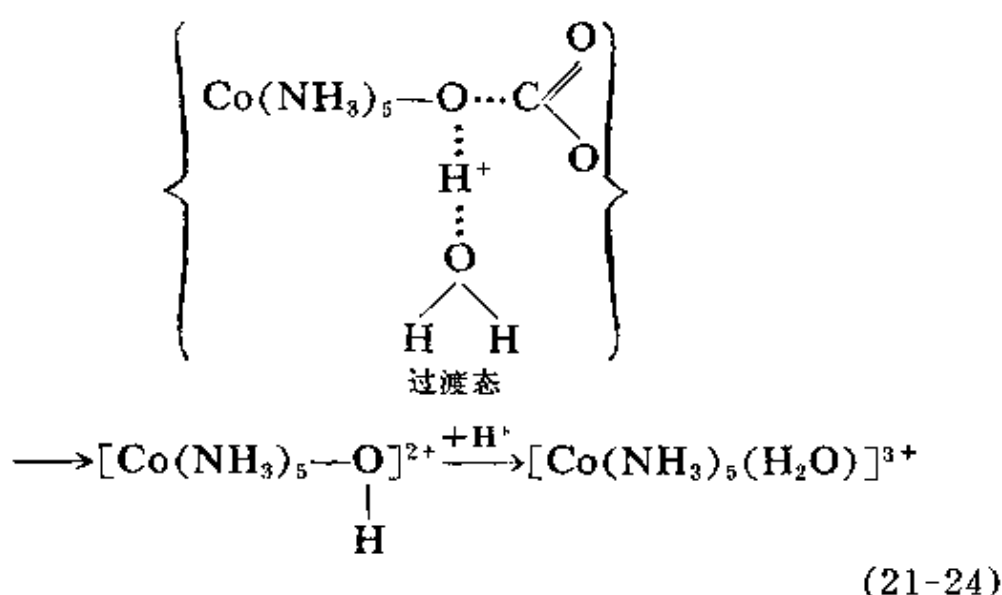


对于配位体的亲电子进攻 在有些反应中配位体的交换并不包含金属-配位体键的打断和重形成, 但是在配位体自身内部的键被打断和重形成。一个众所周知的情况是碳酸根络合物的水合作用。当应用同位素标记的水, H_2^*O 时, 发现没有 $^*\text{O}$ 在水合作用中进入配位界。

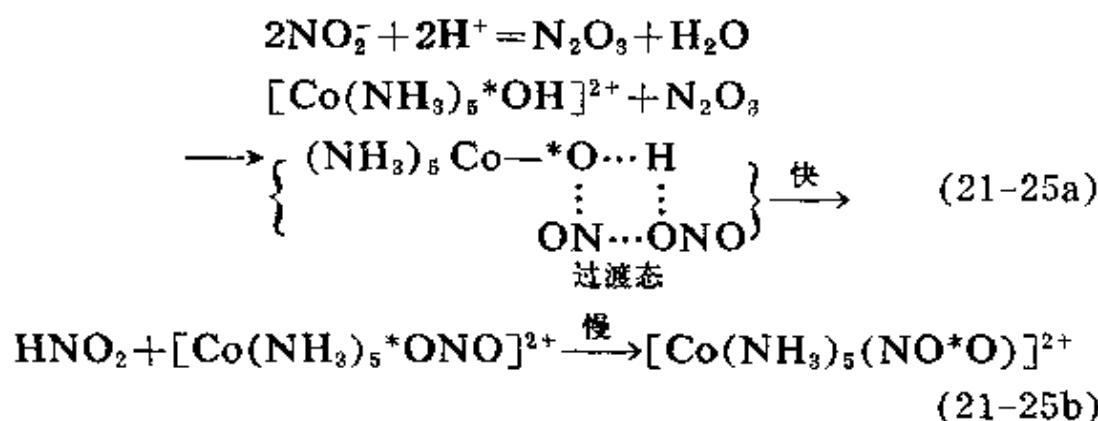


这个反应的最可能的途径是包括质子进攻键合在 Co 上的氧原子, 紧接着排除 CO_2 , 然后羟基络合物质子化(方程 21-24)。相似地, 在 NO_2^- 和五氨一水合钴(III)的反应中,

40 A. Haim and W. K. Wilmarth, *Inorg. Chem.*, 1962, 1, 573.



同位素标记的研究表明原先结合在 H_2O 中的氧转而结合在 NO_2^- 中。这个意外的结果已被下述反应序列(21-25)所解释

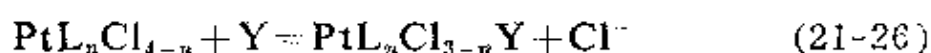


21-16. 在正方形络合物中的配位体取代反应

配位体取代反应的机理⁴¹ 对于正方形络合物，机理问题是比较简单的，因而了解得比较清楚。我们可以期望四配位的络合物比八面体络合物更容易由 S_N2 机理反应，对 Pt^{II} 络合物的广泛研究表明确实如此。

对于在水溶液中的(21-26)型反应，速率定律为(21-27)的普遍形式。相信第二项是相应于一个 Y 和络合物的真正的 S_N2 反

41 L. Cattalini, in *Inorganic Reaction Mechanisms*, J. O. Edwards, ed., Wiley-Inter-Science, 1970 (较老的评论和其后的杂志参考文章可以在这里找到。)



$$v = k[\text{PtL}_n\text{Cl}_{4-n}] + k'[\text{PtL}_n\text{Cl}_{4-n}][\text{Y}] \quad (21-27)$$

应；而第一项代表一个两步的途径，其中一个 Cl^- 首先被 H_2O 取代（可能是 S_N2 机理）作为决定速率的步骤，然后 H_2O 相对说较快地被 Y 取代。

已经发现，对于 $\text{L} = \text{NH}_3$ ， $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$ 的一系列四个络合物，反应(21-26)的速率只改变一个因子 2。这是一个异常地小的变化，因为 n 从零变到 3，络合物电荷由 -2 变到 $+1$ 。因为在这一个系列中 $\text{Pt}-\text{Cl}$ 键的打断应当变得更困难，但是 Pt 对亲核试剂的吸引应以同一顺序增加，速率实际上不变就表明对一个 S_N2 过程， $\text{Pt}-\text{Cl}$ 键的打断和 $\text{Pt}\cdots\text{OH}_2$ 键的形成有差不多的重要性。

图 21-12 给出正方形络合物取代反应的立体化学历程的一般表示。应当仔细注意，这个过程完全是立体有择的过程：顺式和反式的起始物质，各自仍导致顺式和反式的产物。三个中间构型中究竟哪一个具有足够的稳定性可以当作实际的中间产物而不只是活性络合物的相这个问题尚不清楚。由于起始的络合物具有一个空的价层轨道，可以用它来形成第五个 Pt -配位键（见 26-H-1 节对于可以分离的五-和六-配位 Pt^{II} 络合物的讨论），头一个中间构型需要考虑。

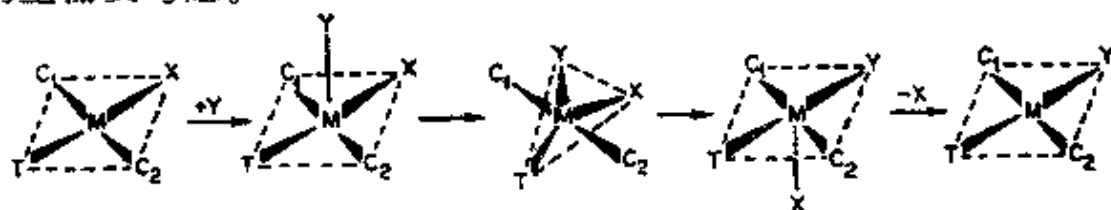


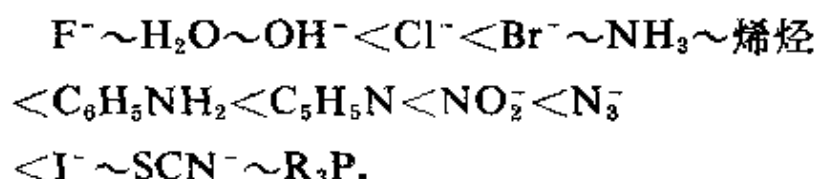
图 21-12 在一个平面络合物上的配位体取代反应的历程和三角双锥的五配位结构

有趣的是络合物系列 $[\text{MCl}(\text{邻甲苯基})(\text{PtEt}_3)_2]$ 与吡啶的反应速率随金属 M 的改变有很大的变化。对 Ni, Pd, 和 Pt 的相对速率为： $5 \times 10^6 : 10^5 : 1$ 。这似乎与这些金属离子增加其配位数由四

到六的难易相一致, 已从它们的一般化学行为推论到。

虽然证据尚不完全, 但似乎对于除 Pt^{II} 以外, 其它如 Ni^{II} , Pd^{II} , Rh^{I} , Ir^{I} 和 Au^{III} 的正方形络合的反应, S_N2 机理也是正确的。

对于 Pt^{II} 络合物的取代反应, 进入配位体的亲核强度顺序(即方程(21-27)中的速率常数 k' 的顺序)是:



这个对于 Pt^{II} 的亲核性顺序已经进行过很多讨论。

这个顺序与配位体的碱性顺序, 氧化-还原电位顺序或其它反应性形式的顺序都不相关。这个顺序对于许多物质具有惊人的一致性, 并且可以表示为类似于许多有机反应的那种线性自由能关系。我们首先定义数量 n^0 :

$$n^0 = \log(k'/k)$$

其中 k' 和 k 是当方程(21-26)中的络合物是反式- PtPy_2Cl_2 在 30°C 时的甲醇溶液时, 按方程(21-27)定义。然后我们写出:

$$\log k' = sn^0 + \log k$$

$\log k$ 是“内在反应性”, s 为“区别因子”, 它们都由一个反应络合物到另一个反应络合物变化, 但是 n^0 值实际上不随物质不同而变化。

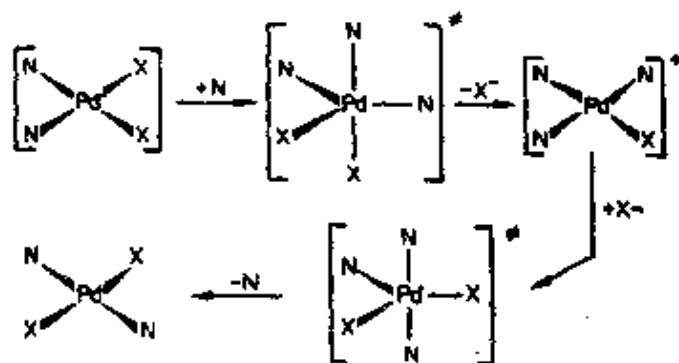
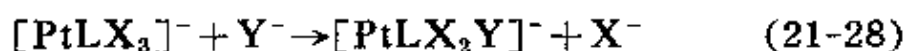


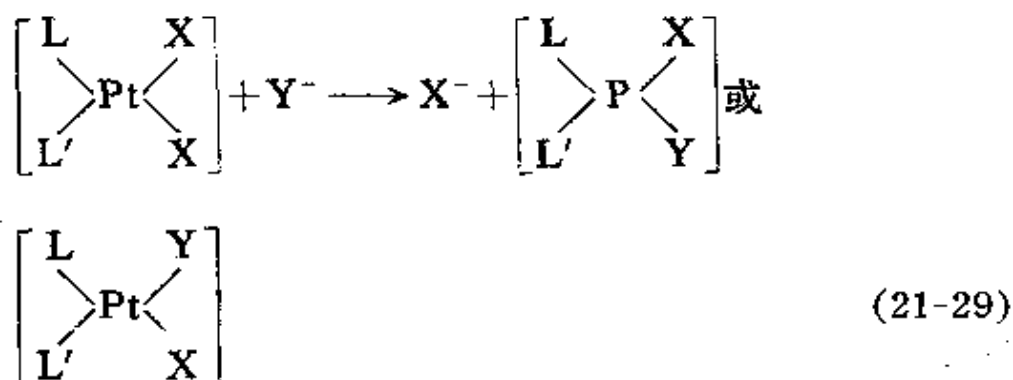
图 21-13 顺式- $[\text{Pd}(\text{胺})_2\text{X}_2]$ 络合物到相应的反式络合物的催化异构化的两步机理

很早以前就观察到在平面络合物中的顺-反异构化作用被痕量的自由配位体所催化。因为如上所述，一个单纯的取代反应是立体有择的和保持立体化学的，这个问题最好是根据图 21-13 所示的两步机理来解释。

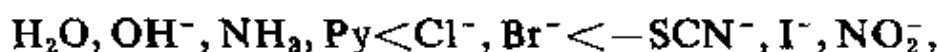
反位效应 这是正方形络合物中配位体取代反应的一个特殊性质。它在八面体络合物的反应中，除了 CO 或 NO 作为一个配位体或存在 M=O 或 M≡N 键（见例如 26-D-9 节）以外就不那么重要了。大部分工作是对 Pt^{II} 络合物所做的，因为它的数量多，变化多而且具有很适宜的反应速率。考虑一般的反应(21-28)：



在立体化学上，有两种可能的产物，即 Y 对于 L 具有顺式和反式定向的产物。已经观察到顺式和反式产物的比例明显地随配位体 L 变化。并且，在(21-29)型的反应中，可以制备出所列异构中的任意一个或两个。已经发现这两种类型的反应以及其它的反应



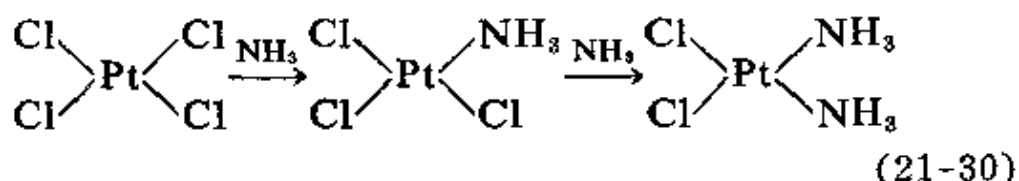
中，一个很广泛的配位体系列可以按它们促使与它们成反位位置上发生取代作用的能力，排成一个相同的顺序。这个现象就是已知的反位效应。增加反位影响的近似的顺序是：



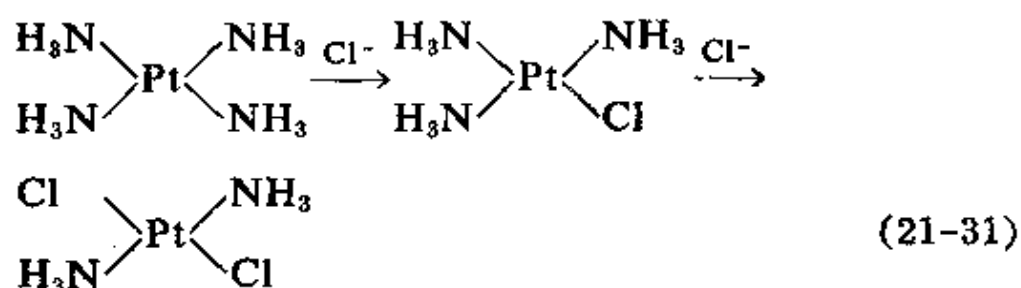
要强调的是这里反位效应完全是一个动力学现象，它是在一个正

方形或八面体形络合物中，一个配位基对于它的反式位置上的取代反应的速率的效应。

已经证明反位效应在解释已知的合成程序和设计新的合成程序方面是非常有用的。作为一个例子，我们可以讨论 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 的顺式和反式异构体的合成。顺式异构体是用氨处理 PtCl_4^{2-} 离子来实现的(反应 21-30)。由于



Cl^- 比 NH_3 有较大的反位定向影响， NH_3 进入 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$ 的取代作用很难在已经存在的 NH_3 的反位发生，因此对形成顺式异构体是有利的。反式异构体是用 Cl^- 处理 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 制得的(反应 21-31)。这里 Cl^- 的较大的反位定位影响造成第二个 Cl^- 进入到第一个 Cl^- 的反位，产生反位的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 。



关于反位效应的所有理论处理都必须正视以下事实：由于它是一个依赖于活化能的动力学现象，因而基态和活化络合物两者的稳定性都是有关的。活化能受二者之一的变化或两者同时变化的影响，在原则上都是可能的。

解释反位效应的最早尝试是格林培格(Grinberg)的所谓极化理论，它主要是关于基态的效应。这个理论假定的电荷分布如图 21-14。在金属离子上的最初的电荷诱导出在配位体 L 上的一个偶极，而它反过来又诱导出在金属上的偶极。在金属上的偶极的

方向是排斥反位配位体 X 的负电荷的。因而由于 L 的存在, 金属原子对 X 的吸引就较小。由这个理论可以期望 L 的反位效应大小和它的极化率有单调的关系, 在反位效应系列中对某些配位体, 如 H^- , $\text{I}^- > \text{Cl}^-$, 看到了这种关系。实际上这个理论认为反位效应可以归结为金属与被取代配位体的键的基态被削弱。

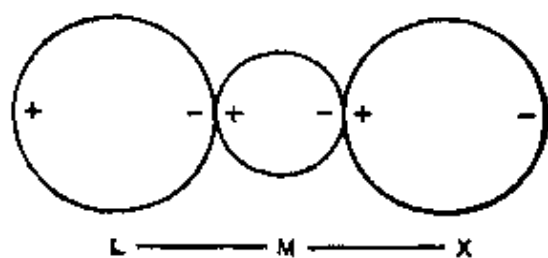


图 21-14 按照反位效应的极化理论所得的偶极分布

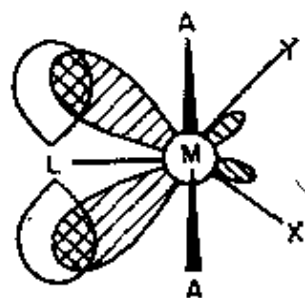


图 21-15 对 Y 取代反位- MA_2LX 中的 X 的反应, 假想的 $5p$ 五-配位活化络合物

反位效应的另一种理论, 特别是关于如磷, CO 和烯烃这些已知为强 π 酸的配位体的活性的理论已经建立起来了 (更详细的讨论见第二十二章和二十三章)。这个模型认为它们的效力主要是归属于它们稳定五-配位的过渡态或中间产物的能力。当然, 这个模型仅当反应是双分子反应才是适合的; 然而有很满意的证据表明即使不是全部反应都是如此, 也是绝大部分如此。图 21-15 表明一个配位体吸引金属的 $d\pi$ 电子密度到自己的空 π 或 π^* 轨道里来的能力怎么能够增加进入的配位体 Y 和排除出的配位体 X 同时与金属原子结合的过渡状态的稳定性。

最近, 已经有证据表明。即使在五-配位的活化络合物的稳定性是重要的情况下, 仍然有一个基态效应——反位键的削弱和极化⁴²。在阴离子 $\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_5^-$ 中, 与乙烯成反位的 $\text{Pt}-\text{Cl}$ 键比与乙烯成顺位的键稍长, Pt -反位 Cl 伸缩频率低于两个 Pt -顺位 Cl

42 J. P. Yesinowski and T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1097.

频率的平均值,核四极共振(nqr)谱表明反位的Cl原子是更为离子性的键合。这方面的研究者现在一致的意见似乎是这样,在反位效应被研究过的全部配位体中,都含有一定程度的基态键减弱和活化态的稳定化两种作用。对于氢离子或甲基可能是纯的基态键削弱的极端,对烯烃可能基态效应比起活化态稳定化来降为第二位的效应,虽然在这样的情况下两个效应的相对重要性仍然是一个需要探索和进一步研究的课题。

21-17. 三-螯合物的异构化作用和外消旋作用

已经讲过,三-螯合物以金属离子的旋光异构体 Λ 和 Δ 存在(图 21-2),并且当螯合的配位体是不对称的时候,(即当它们有不同的两端时)也有几何异构体——顺式和反式,如 (XXVIIIa, b) 所示。每个几何异构体都以对映体的形式存在,因此有四个不同的分子。

在具有对称的配位体的三络合物的情况,转化过程(对映体的相互转变)是相当有趣的。当金属离子是惰性型时,分离络合物常常是可能的。而外消旋过程可以用测量光旋转随时间的变化而追踪。外消旋作用的可能途径可以分为两大类:(1)没有键断裂,(2)有键断裂。

已经有两个没有键断裂的途径被广泛地讨论过了。一个是三角形的(或叫做 Bailar)弯曲,另一个是菱形的(或叫 Ray-Dutt)弯曲。它们表示于图 21-16(a)和(b)。

一端从金属原子上摘下来的最简单的离解的途径表示在图 21-16(c)——(f)。中间产物可能是五配位的,具有 *tbp* 或 *spy* 几何构型。而只有一端挂着的配位体可能占据一个轴向的或赤道的位置。在 *spy* 中间产物的情况,可能有一个溶剂分子暂时占据一个配位界的位置。

已经证明要确切地决定在一个特定的情况下各种途径中哪一

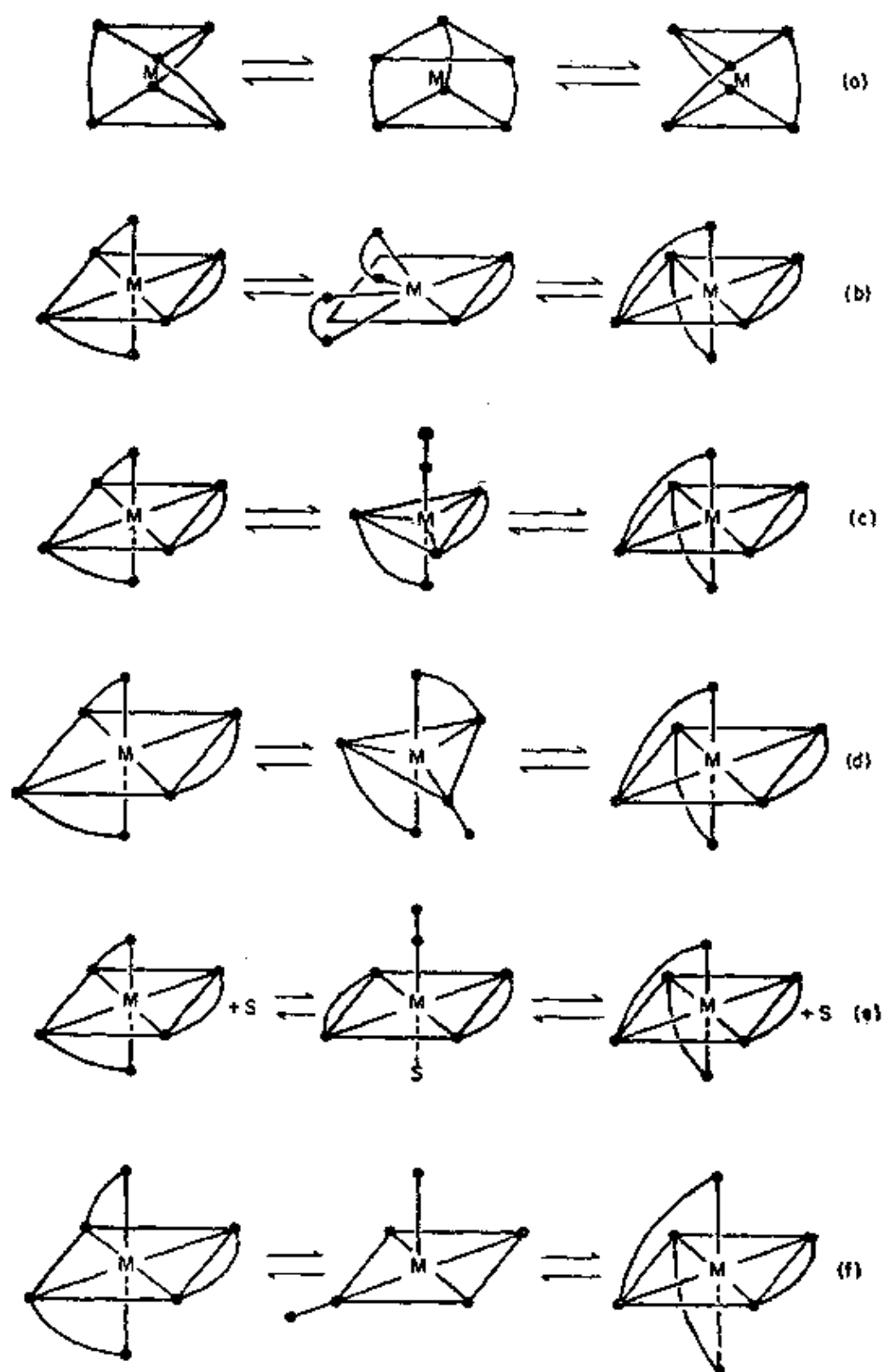


图 21-16 三螯合物分子内的外消旋作用的五种可能的模型。
 (a)三角形位移。(b)菱形位移。(c, d)具有三角双锥中间产物的途径。(e, f)具有四角锥中间产物的开环途径

个是主要的途径端极困难。最早研究的例子之一是 $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 。这个络合物的外消旋化多半是开环类型的机理，因为已经弄清楚全部草酸根氧原子与溶剂水交换的速率都比草酸根交换速率快，但是几乎与外消旋化的速率相等。

对 $\text{M}(\text{二酮})_3$ 络合物做了大量的工作，原因是应用不对称的二酮配位体，异构化和外消旋作用可以同时研究。因为异构化作用只能由离解的途径发生，常常可以利用细心设计的实验来得到异构化和外消旋化两者的知识^{43,44}。

为了说明这个工作，我们讨论在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 中测定的 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 体系的一些数据和推论⁴³。已经发现异构化作用和外消旋作用都是分子内的过程，而且以近似相同的速率发生，活化能在实验误差以内是相同的。因此，似乎两个过程具有相同的过渡态。这就排除了以弯曲机理为外消旋作用的主要途径的可能。并且，已知异构化作用主要是发生构型颠倒。这就对可以接受的途径提出了很大的限制。对各种离解途径的立体化学后果的详细讨论并把它们综合起来就导致如下的结论：对这个体系，主要的途径是通过一个 tbp 中间产物，而挂着一端的配位体在一个轴向的位置。

在活性更高得多的铝和镓的三-双酮络合物的情况，研究的技术更为复杂，因为不可能离析出(即使是部分地)分离的样品。对于这些活性的络合物最可能的机理似乎是某种弯曲过程和键断裂一起给出 spy 过渡态。

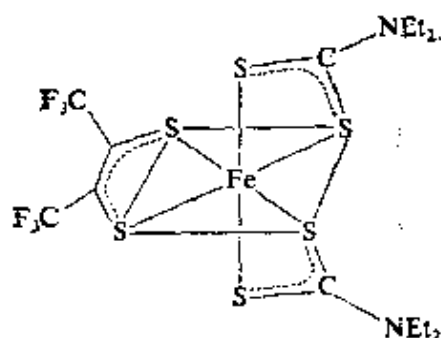
对于三角形弯曲机理的最好证明⁴⁵已经在混合配位体络合

43 J. G. Gordon, II, and R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5319.

44 J. R. Hutchison, J. G. Gordon, II, and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1004.

45 L. H. Pignolet, R. A. Lewis and R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 360.

物(21-LII)中得到。已经提出,在这个情况下弯曲机理的优越性在于下述事实,这个结构相当大的被扭曲,离开了硫原子的八面体



(21-LII)

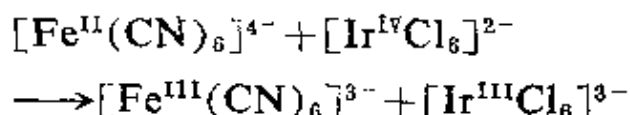
构型,而趋于三角棱柱形构型。过渡态是三角棱柱形的,所以比起如果络合物有完全正八面体的基态构型来,过渡态就在能量上更容易达到。

21-18. 电子转移反应

这种反应可分为两大类:(1)在电子转移反应中没有净的化学变化。(2)反应中有化学变化。前者称为电子-交换过程,它只能间接地由同位素标记或 nmr 方法跟踪,后者是通常的氧化-还原反应,可以由许多通常的化学和物理方法追踪。电子交换过程的重要性在于它特别适合于理论研究。

有两个已经建立起来的电子转移过程的一般机理。第一个称为外界机理 (outer-sphere mechanism), 在这个机理中每个络合物保持它自己充满的配位壳层,而电子必须经过这两个络合物。当然,这纯粹是形式的处理,我们并不是说“同一个”电子离开一个金属原子到另一个金属原子上去。在第二种机理,即内界机理(inner-sphere mechanism),两个络合物形成一个中间产物,它们至少共享一个配位体,即这个配位体同时属于两个配位壳层。

外界机理。当两个参与反应的络合物进行配位体交换反应比它们参与电子交换反应慢时,这个机理无疑是正确的。一个例子是反应:



其中两个反应物都是惰性的 (0.1M 溶液的水合作用的 $t_{1/2} > 1$ 分钟), 但是氧化-还原反应的速率常数在 25°C 时为 $\sim 10^5$ 升·摩⁻¹·秒⁻¹。

电子交换型的反应, 能量对反应坐标的图形是对称的, 如图 21-17 所示。活化能 $E_{\text{活化}}$ 由三部分组成: (1) 静电能 (同电荷离子的排斥), (2) 扭曲两个离子的配位壳层所要求的能量, (3) 改变两个离子周围的溶剂结构所要求的能量。已经有各种准确计算这每一项的尝试, 因此提供了电子交换反应的定量理论, 而且在一些例子中得到了相当的成功。但是我们这里只做定性的讨论。

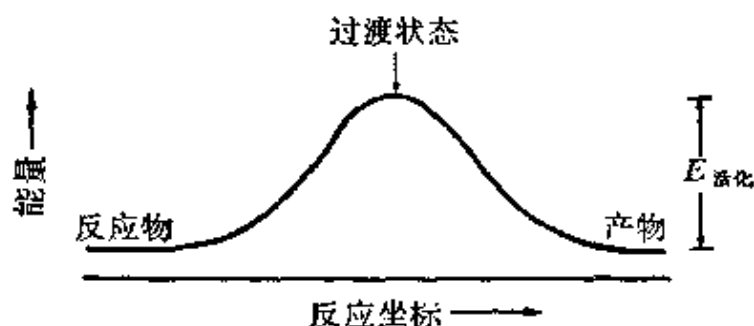


图 21-17 当反应物和产物相同时，电子交换反应的能量-反应坐标图

表 21-5 列出了一些相信是按外界机理进行的电子交换反应, 但是对 $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{III}}$ 反应, 可能是不正确的, 因为反应物之一 (即 Co^{II} 部分) 迅速地进行配位体取代反应。反应速率常数的范围非常大, 从 10^{-4} 直到大约接近扩散控制的极限 ($\sim 10^9$)。用上述对于活化能的第二种贡献来定性地说速率的变化是可能的。电子交换反应的过渡态是一个在其中每个离子都具有相同大小的状态。这是由于如果没有一个先于电子跳动的键长调整的过程, 其过渡状态必定要有高得多的能量。假定对 $\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}$ 交换, 电子跳动是在当两个离子都处于其正常组态时发生。这 将产生一个 M^{II} 络合

物其键长一直压缩到适合于 M^{III} 络合物的长度和一个 M^{III} 络合物其键长一直伸长到 M^{II} 络合物中的长度。这是能量的顶峰,随着键的再调整,交换对(即进行反应的这一对络合物)的能量下降到体系的初始能量。然而这个能量顶峰显然比如果反应离子首先调节其构型,使它们在半路上相遇,然后交换电子的那个顶峰要高。两个起反应的离子起始的大小差别越大则活化能越高。

表 21-5 具有外界机理的某些电子-交换反应的速率

反 应 物	速率常数(升·摩 ⁻¹ ·秒 ⁻¹)
$\left. \begin{array}{l} [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}, [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+} \\ [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-} \\ [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-} \\ [\text{W}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{W}(\text{CN})_6]^{4-} \\ [\text{IrCl}_6]^{2-}, [\text{IrCl}_6]^{3-} \\ [\text{Os}(\text{bipy})_3]^{2+}, [\text{Os}(\text{bipy})_3]^{3+} \\ [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \\ [\text{MnO}_4]^{-}, [\text{MnO}_4]^{2-} \\ [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}, [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} \\ [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \\ [\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}, [\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} \end{array} \right\}$	$>10^8(25^\circ\text{C})$ 二级, $\sim 10^5(25^\circ\text{C})$ 二级, $\sim 10^3(0^\circ\text{C})$ 二级, $\sim 10^{-4}(25^\circ\text{C})$

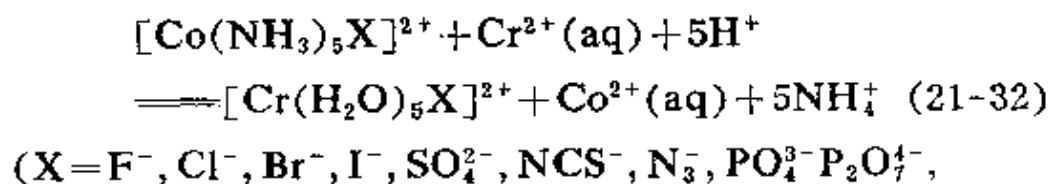
在表 21-5 的上部七个情况,两个离子差别仅在于对于金属—配位体作用方面近于非键的一个轨道上的一个电子(见二十章)。所以金属—配位体键的长度在两个参与反应的离子中实际上是相同的,而对于伸长和压缩键长的活化能的贡献应当小。对于 $\text{MnO}_4^- - \text{MnO}_4^{2-}$ 的情况,所涉及电子并不是在一个严格的非键轨道上。在慢的电子交换的三个情况下,金属—配位体键长有相当大的差别。但是在每个金属离子上的非交换电子中间也有自旋成对程度的变化。因为这也可能通过活化能或通过影响频率因子(在绝对反应速率理论的术语中是传递系数)而影响过程的速率,所以 $\text{Co}^{II} - \text{Co}^{III}$ 结果的意义是不完全清楚的。

V^{2+} 和 Cr^{2+} 两者都似乎由外界机理与取代反应是惰性的 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 进行反应这一点暗示了改变金属—配位体键距所需要的能量的重要性。但是 V^{2+} 反应较快, 尽管从氧化还原电位看 Cr^{2+} 更有利。这是可以理解的, 因为 $Cr^{II}(t_{2g}^3 e_g)$ 到 $Cr^{III}(t_{2g}^3)$ 的氧化需要键长更大的重新组织, 而 $V^{II}(t_{2g}^3)$ 到 $V^{III}(t_{2g}^3)$ 就小一些。但是速率的差别也可能是由于 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道与氧化剂轨道重叠的程度不同。

在两个不相同的离子之间的电子转移反应, 其中有自由能净的下降, 速率一般都高于可供比较的电子交换过程。换句话说, 有利于迅速电子转移的一个因素是总反应的热力学有利性。这个概括似乎不仅可以用于现在讨论的外界机理, 而且也可以用于即将讨论的内界机理。

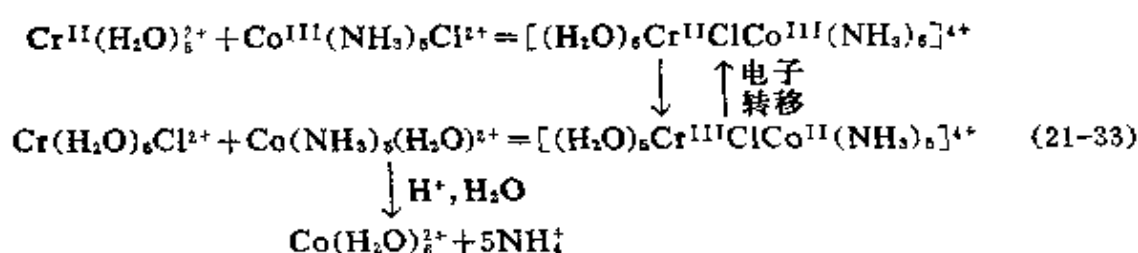
在若干情况下已经发现, 表 21-5 所列反应速率常数依赖于溶液中存在的阳离子的性质和浓度。通常的效应是随着阳离子浓度的增加速率而增加, 但是有些阳离子特别有效。一般的效应可以归结为离子对形成, 它然后降低静电作用对活化能的贡献。对于例如 $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ 和 $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$ 体系发现的有些特殊的效应, 比较难于确切的解释。 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 对于前者的效应被认为是由于它的高电荷大大促进了离子对的形成。没有证明阳离子参与了实际的电子迁移, 虽然在有些情况下这是可能的。

配位体成桥的或内界过程 配位体成桥的过渡状态已经被主要是 H. Taube 和他的学校所设计与完成的精巧实验证明了在许多反应中发生。他已证实了下述普遍的反应发生:



CH_3COO^- , $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$, 巴豆酸根, 琥珀酸根, 草酸根和马来酸根)。

这些实验的重要意义和成就在于下述事实。 Co^{III} 络合物不是活性的而 Cr^{II} 水合离子是活性的, 但是在产物中, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ 离子不是活性的而 Co^{II} 水合离子是活性的。已经发现 X 从 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 到 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ 的转移是定量的。这些事实的最合理的解释是如(21-33)所阐明的机理:



因为所有的 Cr^{III} 络离子, 包括 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$, 是取代反应惰性的。 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ 的定量产生必然意味着电子迁移 $\text{Cr}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$, 和 Cl^- 由 Co 到 Cr 的迁移是相互依赖作用的, 一个没有另一个就不能发生。假定形成双核的, 氯桥的中间产物似乎是解释这一点的唯一的化学上可信的办法。如上述的一般方程(21-32)所暗示的, 许多(虽不是全部)配位体可以形成桥。

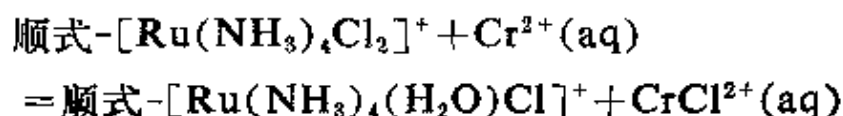
在 Cr^{2+} 和 CrX^{2+} 之间和 Cr^{2+} 和 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$ 之间的反应(它们是内界反应)中, 随着 X 按以下顺序变化, 速率下降: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 。如果“传导”转移的电子的能力是和桥基的极化力联系在一起的, 则这个顺序似乎是合理的, 并似乎这个顺序甚至可以认为是机理的判断。然而在 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$ 和 $\text{Eu}^{2+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$ 的反应中, 又发现了相反的顺序⁴⁶; $\text{Eu}^{2+}/\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}^{2+}$ 反应给出头一个反应顺序, 这表明这个顺序并不简单

46 H. Diebler and H. Taube, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 1029; J. P. Candlin, J. Halpern and D. L. Trimm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 1089.

地是所用的还原离子的函数⁴⁷。当然,这个顺序必定决定于具有不同X的过渡态的相对稳定性,并且已在这基础上解释了反应性顺序的变化⁴⁸。

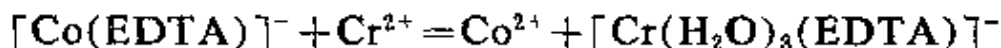
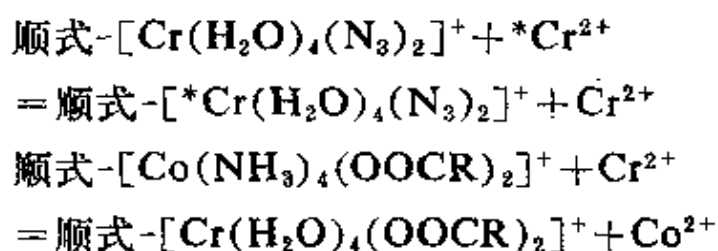
现在有若干情况,例如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$ 和 $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ 的反应,其中 $\text{X}=\text{F}^-$, CN^- , NO_3^- 和 NO_2^- 以及 Cr^{2+} 和 IrCl_6^{3-} 的反应⁴⁹,电子迁移由内界和外界两个途径发生。

如上所述,内界机理的证明通常是间接的,虽然很有说服力。在很少数情况,桥式中间产物的寿命允许直接观测它。所以对于反应:



桥式中间产物 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}-\text{Cl}-\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ 的参与已由直接的光谱测定所证明。测定也证明了这个中间产物的形成和电子迁移相对说是快的,所以这个中间产物是以 $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Cr}^{\text{III}}$ 的形式度过其大部分寿命,而这个形式的中间体的离解是速率决定步骤⁵⁰。

在有些情况下一个内界机理包含有多重桥。例如:



在最后一个例子中,EDTA 的三个氧原子显然都用作桥了。

在仔细考虑内界机理时,自然会出现一个问题:我们果真是

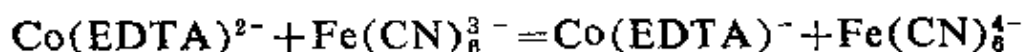
47 A. Adin and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 354.

48 A. Haim, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1475.

49 R. N. F. Thorneley and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 232.

50 W. G. Movius and R. G. Linck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 5395.

处理的桥促进的电子转移,还是过程可以认为是一个原子转移?例如在 $\text{Cr}^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ 反应中,净的效应可以简单地描述为 Cl 原子从 Co 转移到 Cr。但是没有实验方法来解决在这样简单的例子中的这个问题。另外的一些精心设计的观察至少否定了原子转移的概念作为一个普通的机理。这样,在具有两个桥基的反应中,有两个配位体转移但只有一个电子转移。相反,在各种 $\text{Pt}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{IV}}$ 交换中,有两个电子转移但只有一个配位体转移。甚至有一个例子,在其中电子由内界机理转移,但并没有伴同的配位体转移⁵¹。即



对于否定原子转移的概念作为一个正确的“内在”机理,也有一些间接的但很有说服力的论证。对于 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}^{2+}/\text{Cr}^{2+}$ 的情况已经做出了详细的总结⁵²。

由内界途径进行电子转移的准确的“内在”机理^{52,53} 也有一个难以捉摸的问题,这就是一旦桥式双核络合物形成了,电子密度怎样从还原剂移动到氧化剂的详细的概念问题。但是近来特别是由于各种有机配位体作为桥基的熟练运用,已有一些进展。基本上有两种类型的“内在”机理可以考虑:(1)“化学的”机理,其中一个电子转移到桥基上,于是把它还原成自由基阴离子,因而一个电子跳跃过程最终把电子输送给氧化剂的金属离子。(2)隧道机理。其中电子由量子力学隧道穿过由桥配位体构成的能垒而直接由还原剂到达氧化剂。

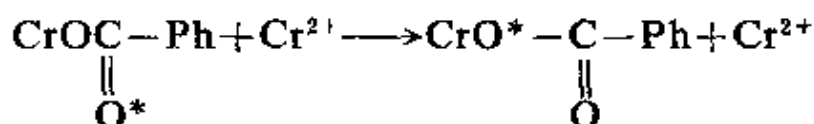
在应用有机的桥基来研究这个问题时,区别还原剂对于潜在

51 D. H. Huchital and R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1022.

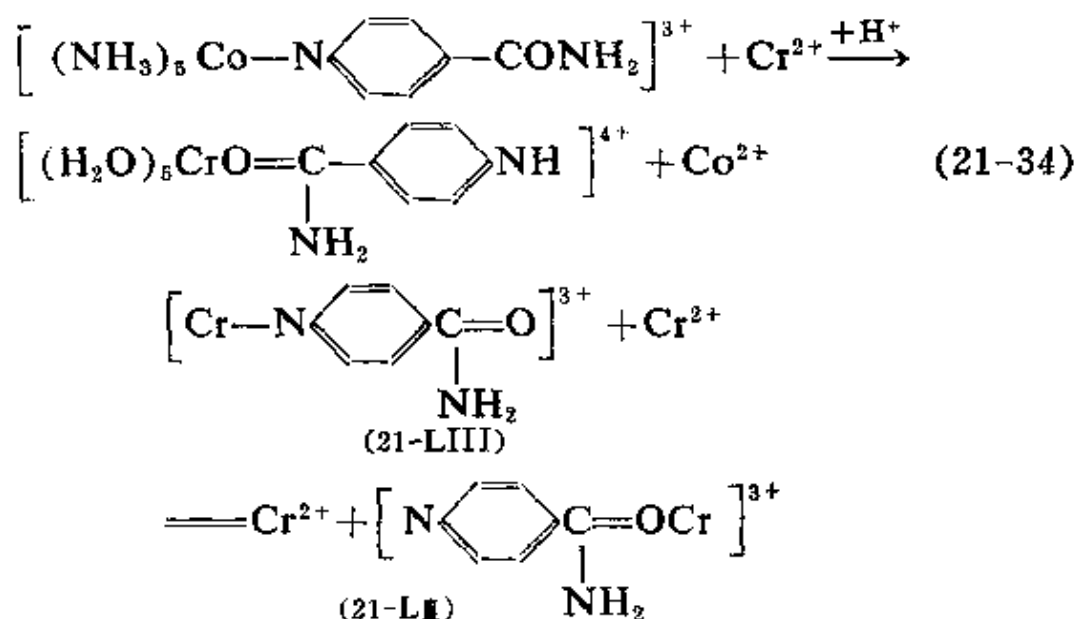
52 H. Taube and E. S. Gould, *Accounts Chem. Res.*, 1969, 2, 321.

53 J. Halpern and L. E. Orgel, *Discuss. Faraday Soc.*, 1960, 29, 32; P. V. Manning, R. C. Jarnagin and M. Silver, *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 265.

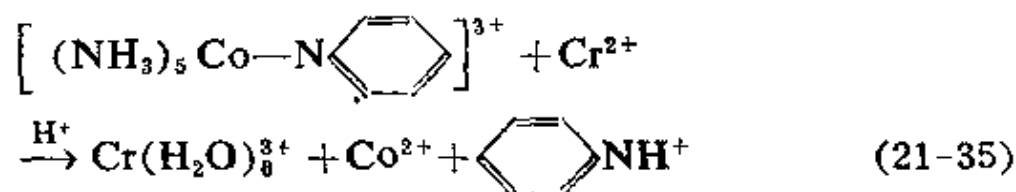
桥基的进攻是近邻进攻还是远方进攻的问题早就出现了。在苯甲酸根离子作为桥基的情况,进攻必定是在配位的羧基上,并且已有证据表明实际上是发生在羧基氧原子上。如下式所表明:



一个确定的远方进攻的例子由反应(21-34)提供了。这里证实远方进攻所要求的证据是比较费事的不是一看就可以理解的。仅仅是 Cr(III) 产物含有脘胺-键合的配位体这个事实并不能保证远方进攻是速率决定步骤。必须排除下述的可能性,即起初形成 (21-LIII), 然后被未反应的 Cr^{2+} 异构化, 如图解所示。



事实上,上述平衡只是很缓慢地建立,并且是趋于左方的(吡啶是比酰胺好的配位体)。此外,反应(21-35)进行得比反应(21-34)更慢得多,并且专由一个外界机理进行:



所有的铬都以 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 出现。因此,在对位-酰胺基配位体的

情况,直接的远方进攻是确实的。

下述的速率数据表明,在远方进攻中,化学的内在机理可能是有效的。头两对反应是内界反应,但是可能含有隧道作为内在机理。它们表明隧道通向 Co^{3+} 比通向 Cr^{3+} 快百万倍。最后一对反应的小的速率比强烈地暗示了速率主要是由桥配位体的还原决定的。这个速率只是第二级的依赖于连结在远端的金属离子。

总之,应当说,这里所讲的只是主要由 Taube 及其合作者对于内界反应的性质所作的广泛和精心研究的一个零碎的和粗浅的

反 应 物	速率比, Co/Cr
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}/\text{Cr}^{2+}$ $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}/\text{Cr}^{2+}$	$\sim 10^6$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}/\text{Cr}^{2+}$ $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}/\text{Cr}^{2+}$	$\sim 10^6$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\left(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CONH}_2\right)^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\left(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CONH}_2\right)^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	~ 10

介绍。为了得到深入的知识,必须读所引用的参考文献以及 Taube 最近的书(见读物目录)。

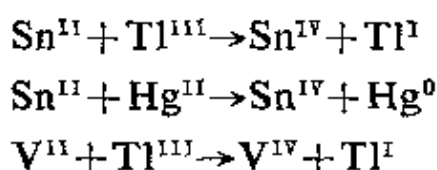
两电子转移和非补偿反应(Non-Complementary Reaction)

有些元素具有相差两个电子的两种稳定氧化态,但没有在两者之间的稳定氧化态。已经表明在这些情况中即使不是全部也是大部分是发生两电子转移。 $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{IV}}$ 体系(下面将要简短地讨论)和 $\text{Tl}^{\text{I}}-\text{Tl}^{\text{III}}$ 体系已经被相当详细讨论过。对于后者,在高氯酸盐水溶液中的速率定律为:

$$v = k_1[\text{Tl}^+][\text{Tl}^{3+}] + k_2[\text{Tl}^+][\text{TlOH}^{2+}].$$

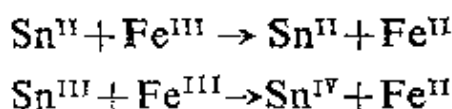
在其它阴离子存在下,发现了更为复杂的速率定律,表明两电子转移是通过各种 Tl^{3+} 络合物发生的。

有许多别的氧化-还原反应也似乎是由两电子转移进行的, 例如:



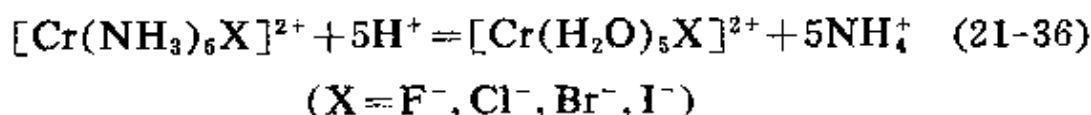
所有这些反应都是补偿反应, 这就是说在总的化学计量上是氧化剂得到两个电子, 还原剂失去两个电子。

非补偿型的反应一般说必定具有更复杂的和多步骤的机理, 因为三元的活化络合物是不可能的。因此, 例如 Sn^{II} 和 Fe^{III} 的反应是由两步机理进行:

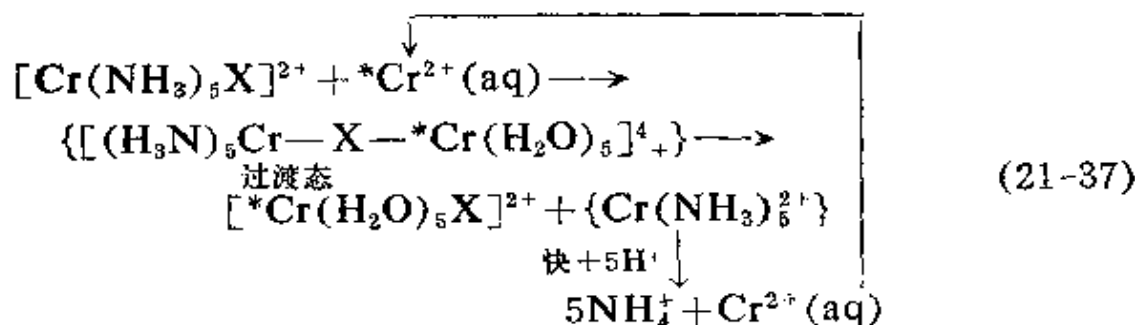


相似地, Tl^{III} 和 Fe^{II} 的反应包含一个中间产物 Tl^{II} 离子。

通过电子交换的配位体交换 当一个金属原子形成两个氧化态的阳离子, 其中一个给出活性的络合物, 另一个给出惰性的络合物时, 后者的取代反应可以被痕量的前者所加速。例如(21-36)型的反应, 它被痕量的 Cr^{2+} 加速。



鉴于 X 被 Cr^{III} 完全留下而 NH_3 全部失去, 反应必定以方程(21-37)所表示的方式发生:



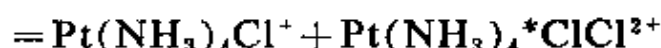
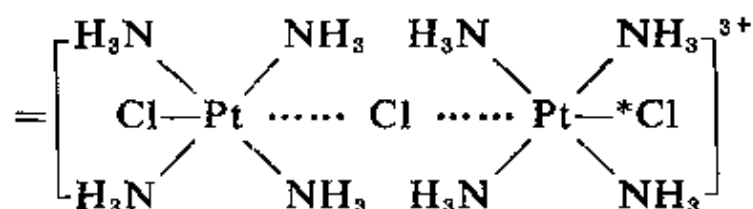
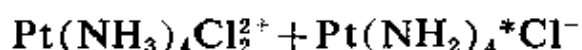
还有各种别的情况, 特别是 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+} - [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

交换, 其中 X 基的保留表明它们必定是在活化络合物中的桥。在卤素离子存在下, Fe^{3+} 被 Cr^{2+} 还原时, Cr(III) 也是以 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ 形式产生。相似情况在 $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{III}}$ 水溶液体系中也发现了, 而且在 $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{IV}}$ 体系中是很普遍的。

Pt^{II} 催化氯离子与 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ 交换, 其速率定律为:

$$v = k[\text{Pt}^{\text{II}}][\text{Pt}^{\text{IV}}][\text{Cl}^-]$$

为解释这个速率定律而提出的机理如下:



所提出的活化络合物或中间产物的结构是很有道理的, 完全可以与若干含有相等摩尔数的 Pt^{II} 和 Pt^{IV} 的化合物晶体的结构相比较 (见 27-H-1 节)。也有大量的动力学证据确证了这个机理⁵⁴。可能是由于外来的还原剂(痕量的其它金属离子, 有机物等)或由光化学方式所产生的痕量的 Pt^{II} 在许多 Pt^{IV} 络合物的反应中起作用。也已经知道, 痕量的其它金属, 特别是有数种氧化态的 Ir 能够催化 Pt^{IV} 的反应。

补充读物

关于特殊配位体的络合物的参考文献见第二十五章引言。

Bailar, J. C., Jr., ed., *The Chemistry of Coordination Compounds*, Reinhold, 1956.

54 R. R. Rettew and R. C. Johnson, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 1968.

- Basolo, F., and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions* 2nd edn., John Wiley, 1967.
- Benson, D., *Mechanisms of Inorganic Reactions in Solution*, McGraw-Hill, 1968.
- Chaberek, S., and A. E. Martell, *Sequestering Agents*, Wiley-Interscience, 1959.
- Clifford, A. F., *Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis*, Prentice-Hall, 1961 (有许多关于络合物形成和平衡的普通知识)
- Collman, J. P., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1965, 4, 132 (金属乙酰丙酮络合物的取代反应)。
- Dwyer, F. P., and D. P. Mellor, eds., *Chelating Agents and Metal Chelates*, Academic Press, 1964 (包括螯合物, 金属—配位体键的性质, 氧化还原电势, 生物化学中的螯合物等方面的文章)
- Edwards, J. O., *Inorganic Reaction Mechanisms*, Benjamin, 1964 (关于基本的动力学理论及其应用于取代, 电子转移, 自由基以及其它无机反应的一本优秀的导论)
- Edwards, J. O., ed., *Inorganic Reaction Mechanisms*, Vol. 13 of *Progr. Inorg. Chem.*, Interscience, 1970 (关于钴双核络合物, 快速反应, 过氧化物反应, 氧化还原过程, 电子转移以及正方形 d^8 络合物中的取代反应的有权威性的评论。)
- Eigen, M., and R. G. Wilkins, in *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Adv. in chem. Series, No. 49, p. 55, American Chemical Society (络合物形成研究的近况展望, 有关于络合物的各种快速反应的广泛的参考文献)
- Fronaeus, S., in *Technique of Inorganic Chemistry*, Vol. I, Interscience-Wiley, 1963 (稳定常数的测定方法)。
- Grinberg, A. A., *The Chemistry of Complex Compounds*, pergamon press, 1962 (俄国教科书的翻译本, 在经典络合物化学和历史背景方面是优秀的)
- Halpern, J., *Quart. Rev.*, 1961, 15, 207 (电子-转移反应)。
- Halpern, J., *J. Chem. Edu.*, 1968, 45, 372 (电子-转移反应)。
- Hill, H. A. O., and P. Day, *Physical Methods in Advanced Inorganic*

- Chemistry*, Interscience, 1968(包括许多有关络合物的材料)
- Hinton, J. F., and E. S. Amis, *Chem. Rev.*, 1971, **71**, 627(关于离子溶剂化数的一篇广泛的评论)。
- Hunt, J. P., *Coord. Chem. Rev.*, 1971, **7**, 1(应用 ^{17}O 的 H_2O 交换)。
- Hunt, J. P. *Metal Ions in Aqueous Solution*, Benjamin, 1963(水的结构和离子溶液, 包含络离子的平衡, 速率和机理以及氧化-还原反应)。
- Inorganic Reaction Mechanisms*, Vol. 1, Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London, 1971(这是关于该论题的一系列文献评论的第一卷)
- Lewis, J. and R. G. Wilkins, eds., *Modern Coordination Chemistry*, Interscience, 1960.
- Lincoln, S. F. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, **6**, 309(溶液中金属离子的溶剂配位数)
- McAuley, A., and J. Hill, *Quart. Rev.*, 1969, **23**, 18(电子-转移反应)。
- Perrin, D. D., *Organic Complexing Reagents*, Interscience-Wiley, 1964(关于有机配位体及其在分析中的应用的一个有用的展望)
- Ringbom, A., *Complexation in Analytical Chemistry*, Vol. 16, *Chemical Analysis*, Interscience-Wiley, 1963(基于络合物理论选择分析方法的精确的指南)
- Rossotti, F. J. C., and H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, 1961(非常严密的处理)
- Sillén, L. G. and A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special publication No. 17, Chemical Society, London, 1964; also Suppl. No. 1, Special publication No. 25, 1971(无机和有机配位体的金属络合物稳定常数的权威性的和精心的选编; 包括有用的定义和举例)。
- Sutin, N., *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 225(电子-转移反应)
- Sykes, A. G., *Chem. in Britain*, 1970, **6**, 159(氧化-还原反应)
- Sykes, A. G., *Kinetics of Inorganic Reactions*, Pergamon Press, 1966(一篇优秀的简短导论)
- Taube, H., *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution* Academic Press, 1970.

Wells, A.F., *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd edn., Oxford, University Press, 1962(一本权威性的书,附有包括络合物在内的结构方面的参考文献)(刘祁涛译)

第二十二章 π -接受体(π -酸)

配位基络合物

d 区过渡金属的一个特征就是它们能与一系列的中性分子, 例如一氧化碳, 异腈化物, 磷、砷、锑的衍生物或硫化物, 一氧化氮等生成络合物, 它们还能与具有离域 π 轨道的各种分子, 例如吡啶, 2, 2'-联吡啶, 1, 10-二氮杂菲, 以及含有 1, 2-二硫代酮基或 1, 2-二硫代烯基的某些配位体, 例如二硫代顺二丁烯腈基阴离子等生成络合物, 从二元分子化合物[如 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 或 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$]经过混合型[如 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PFe}(\text{CO})_4$]到络离子(如 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]^{3-}$, $[\text{Mo}(\text{CO})_6\text{I}]^-$, $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^+$, $[\text{VPhen}_3]^+$ 和 $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]_2^{2-}$)之间存在着多种多样的络合物。

在这一类的许多络合物中, 金属原子处于低(正, 零或负)的表现氧化态。在下面所讨论到的配位体有一种特性, 即它们能稳定低氧化态; 这种性质与它们具有能填充孤对电子的空 π 轨道有关。这些空轨道从已填满的金属轨道中接受电子密度而形成一种 π 键, 这种 π 键使 σ 键因孤对电子的给予而得到增强; 金属原子上的高电子密度——处于低氧化态所必须的——向配位体上离域。配位体接受电子密度(到低能级的 π 空轨道中去)的能力叫做 π -酸度, 酸度一词是沿用了路易斯的观念。

有许多不饱和的有机物分子和离子可以同低氧化态的过渡金属生成或多或少稳定的络合物, 但它们不是本章所要讨论的内容, 那些络合物被人们称为 π 络合物, 它们被安排在下一章中讨论。从结构的观点看来, π 酸络合物和 π 络合物在化学键方面有着本质的差别, 因此有必要把两者区别开来。本章所讨论的配位体是利用

σ 轨道向金属方面成键, 并且通过 π 轨道表现出它们的 π 酸度, 其节面包括 σ 键轴。而在 π 络合物中, 配位体的给予和反馈都通过配位体的 π 轨道的利用来完成的。因此, 就 π 络合物而论, 金属原子处于配位体分子平面之外, 而本章所讨论的 π 酸络合物的金属原子则处于直线型配位体的轴上或处于平面型配位体的平面之中。

从这一观点出发, 我们所知道的许多络合物(虽非全部)是计量的, 所以可用惰气模式来描述它们。要求金属原子所具有的价电子数加上配位体所贡献的 σ 电子对的数目等于紧邻着的那个惰气原子的电子数。

后面要介绍一种图象的方法, 它能简明地描述金属原子利用它的价轨道 nd , $(n+1)s$ 和 $(n+1)p$ 与配位体成键的趋势。同时, 它在设计新化合物, 特别在金属的羰基化合物, 亚硝酰基化合物和异腈基化合物以及它们的衍生物的络合物方面相当有用, 它是相当可靠的。对联吡啶和二硫代烯基型配位体言, 它是全部失败的, 即使在羰基化合物中也有许多例外, 例如 $V(CO)_6$ 以及稳定的 $[M(CO)_2(diphos)_2]^+$ ($M=Mo, W$) 离子。

虽然有时可以使金属同配位体直接化合, 但总的讲, 是通过间接的方法从其它的化合物来制备这些络合物的。 Ni 最活泼, 它能直接与 CO , CH_3PCl_2 以及 1,2-双(二乙基膦基)苯化合。 Co 和 Pd 能与上述配位体中的最后一个直接化合, 而金属 Fe, Co, Mo, W, Rh 和 Ru 可与 CO 化合, 但除 Ni 和 Fe 外, 从实用价值上讲, 这些反应太缓慢了。

一氧化碳络合物

最重要的 π -接受体配位基是一氧化碳。许多一氧化碳络合物具有值得重视的结构兴趣, 这如同它们在工业上, 催化和其它反

应中的重要性一样, 已知全部过渡金属至少各有一种类型的羰基衍生物, 以不太熟悉的 CS 作配位体的络合物例子只有少数几个, 其一就是反式- $\text{RhCl}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2$ (见 22-9 节)。

22-1. 单核金属羰基合物

最简单的金属羰基合物是 $\text{M}(\text{CO})_x$ 型。已知的某些化合物及其性质列于表 22-1 中。这类化合物都是憎水的, 它们不同程度

表 22-1 单核的二元金属羰基合物

化合物	颜色和状态	结 构 ^a	备 注
$\text{V}(\text{CO})_6$	黑色晶体; 70°C 分解; 真空中升华	八面体 ^b	在溶液中呈黄橙色; 顺磁性($1e^-$)
$\left. \begin{array}{l} \text{Cr}(\text{CO})_6 \\ \text{Mo}(\text{CO})_6 \\ \text{W}(\text{CO})_6 \end{array} \right\}$	无色晶体; 均在真空中升华	八面体 $\text{M}-\text{C}=1.92(4), \text{Cr}$ $2.06(2), \text{Mo}$ $2.06(4), \text{W}$	在空气中稳定; 180—200°C 时分解
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	黄色液体; 熔点 -20°C, 沸点 103°C	<i>tbp</i> , $\text{Fe}-\text{C}^d=1.810(3)$ (竖向) $1.833(2)$ (横向)	经紫外线作用而得 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$
$\text{Ru}(\text{CO})_5$	无色液体; 熔点 -22°C	<i>tbp</i> (红外法)	易挥发且难于制得纯物质
$\text{Os}(\text{CO})_5$	无色液体; 熔点 ~ -15°C	<i>tbp</i> (红外法)	易挥发且难于制得纯物质
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	无色液体; 熔点 -25°C, 沸点 43°C	四面体 $\text{Ni}-\text{C}=1.84(4)$	剧毒; 有霉味, 可燃, 易分解成金属

a. $\text{M}-\text{C}$ 键长的单位是 Å。括号中数字是对偏差的估计值, 它出现在最后一位有效数字上。

b. 这些结构并不肯定, 它们可能有某些畸变。

c. F. Calderazzo and F. L'Epplattenier, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1220. 这是第二次报导 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 或 $\text{Os}(\text{CO})_5$ 。

d. B. Beagley *et al.*, *Acta Cryst.* 1969, B, 25, 737.

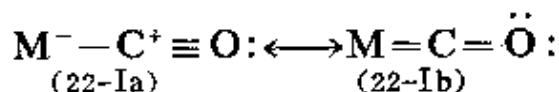
地溶于非极性溶剂中。

在所有情况中， $M-C-O$ 基总是直线型的。因此，八面体，三角双锥体 (tbp) 和四面体的结构分别具有严格的 O_h , D_{3h} 和 T_d 点群。

22-2. 直线型 $M-C-O$ 基中的键合作用

具有高原子化热 (~ 400 千焦·摩⁻¹) 的难熔金属与总的讲属惰性的 CO 分子能结合成稳定的分子化合物这种事实，从表观看来无疑是令人意外的，特别是还指出了 CO 分子作为一种个体被保留在生成的分子中，尤其是众所周知，CO 的单纯路易斯碱度 (给予能力) 是微不足道的。然而，有很多证据 (有些甚至是半定量的) 可以说明 $M-CO$ 键的多重性。

尽管可以用式 (22-Ia) 和 (22-Ib) 的共振杂化来表达键合作用，



但用分子轨道表达方式则更为详尽，图象化和确切。分子轨道的图象如下：首先是一个填满的碳 σ 轨道的配价重叠 (图 22-1a)，其次是一个填满的 $d\pi$ 或杂化 $dp\pi$ 金属轨道同 CO 的反键 $p\pi$ 空轨

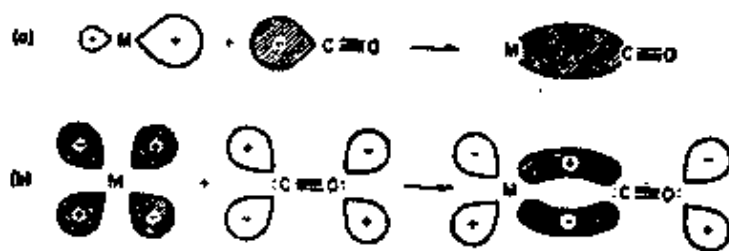


图 22-1 (a) 碳原子用一对未公用电子生成金属←碳 σ 键。(b) 金属→碳 π 键的生成。为了清晰起见，略去了 CO 的其它轨道。

道的配价重叠 (图 22-1b)。此键合机理是协同的，因为金属电子移入 CO 轨道将导致 CO 基本上是负的，从而通过碳的 σ 轨道增强其碱度；与此同时， σ 键电子移入金属造成了 CO 的正电性，从而

增强了 π 轨道的接受能力。那末, 会合到一点, σ 键的形式增强了 π 键, 反过来也同样得到增强。偶极矩的研究指出 $M-C$ 键的偶极矩很小, 近乎 $0.5D$, 可以认为它是十分接近电中性的。

能证实 $M-CO$ 键的多重性的主要物理依据是键长和振动光谱。根据前述的键合作用, 从 M 向 CO 的反馈给予程度若增强, 将使 $M-C$ 键变得更强, 而 $C\equiv O$ 键就变得弱一些。因此, 多重键将从被缩短的 $M-C$ 键和被伸长的 $C-O$ 键处得到证明 (与 $M-C$ 单键和 $C\equiv O$ 叁键作相应的比较)。有关 CO 键长的报导确实很少, 因为在(2-3)的键级范围内, CO 键长对键级的关系并不敏感, 如图 3-19(3-18 节)中所指出的那样。 $C-O$ 键长在 CO 本身分子中是 1.128\AA , 在金属羰基化合物中是 $\sim 1.15\text{\AA}$, 这表示沿着早先的方向只作了一个很少定量意义的位移, 差值甚小并且是一个不确切值 ($\sim 0.02\text{\AA}$)。对 $M-C$ 的距离而言, 在(1-2)的键级范围内, 它们之间的敏感程度是高的, 大概一个键级单位约变化 $0.3-0.4\text{\AA}$, 所以可期望从这方面的数据出发能很好地证明多重键。但采用这个判据去估算 $M-C$ 单键的键长是有困难的, 因为零价金属并不形成这一类键。

为了要估算金属-碳键缩短的程度¹, 我们测定了含有 $M-X$ 单键的同类分子中 $M-CO$ 键的键长。然后利用 X 的已知共价半径和已估算出的碳的单键共价半径 0.70\AA (由于使用了 s 成份较 sp^3 碳为高的 sp 杂化轨道而缩短了 $\sim 0.07\text{\AA}$), 去估算出这一类分子中 $M-CO$ 单键的长度, 并与实验值相比较。为适合于此目的而可加以使用的数据比较少, 但在图 22-2' 中指出的数据已是可用以说明此观点。

因为胺的 N 原子没有可利用于 π 键合的轨道, 所以我们把 Mo

1 F. A. Cotton and R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 314.

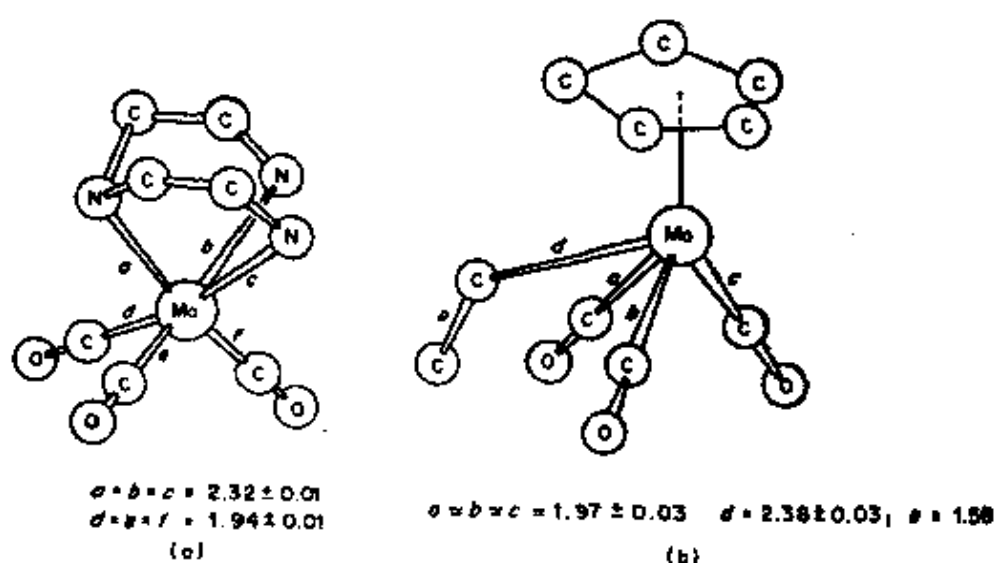


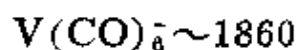
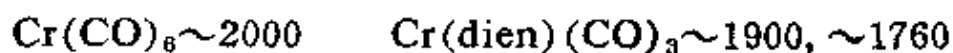
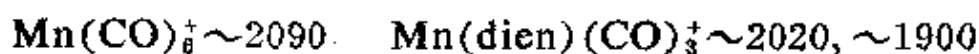
图 22-2 顺式- $\text{Mo}(\text{dien})(\text{CO})_3$ (a) 和 $h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_5$ (b) 的分子结构。(参考文献 1 和 R. Mason *et. al. Proc. Chem. Soc.* 1963, 273)。

$(\text{dien})(\text{CO})_3[\text{dien} = \text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$ 中 $\text{Mo}-\text{N}$ 平均键长作为一个 $\text{Mo}-\text{N}$ 单键的键长。当减去 $sp^3\text{N}$ 的共价半径 ($\sim 0.70\text{\AA}$), 再加上 $sp\text{C}$ 的共价半径 (也采用 0.70\AA), 那末 $\text{Mo}-\text{CO}$ 单键的键长将是 $2.32 \pm 0.02\text{\AA}$ 。但键长的实验值却是 $1.94 \pm 0.01\text{\AA}$, 这说明还存在着一一种 $\text{Mo}-\text{C}$ 之间的 π 键。同样, 在 $(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_5$ 中把 $\text{Mo}-\text{C}_2\text{H}_5$ 的距离减去 0.77 ($sp^3\text{C}$ 的半径), 加上 0.70 就得到单键长 $2.32 \pm 0.04\text{\AA}$ 。实验值是 $1.97 \pm 0.03\text{\AA}$; 它们之间的较大差异再一次指出必须考虑 π 键。在这两种情况中, 数值间的吻合是令人满意的, 从而加强了前述观点。

在 22-5 节中将充分地讨论金属羰基化合物的振动光谱以便更直接地指出 $\text{M}-\text{C}$ 多重键的存在和范围 (即使是半定量的)。研究 CO 的伸缩频率比 MC 的伸缩频率容易得多, 因为前者产生一个强的锐形谱带, 它能从分子的所有它种振动模式中区别出来。另一方面, MC 的伸缩频率恰与其它形式的振动 (例如 MCO 弯曲) 处于同一区域内, 因此不容易把纯粹的 MC 伸缩运动从所谓“ MC

伸缩模式”中区分出来。从 C—O 振动行为出发推论 M—C 的键级将依赖于 C 的价数是一个常数的假定，所以 M—C 键级的增加必导致 C—O 键级的等量减少；换言之，这将降低 CO 的振动频率。

直接比较羰基合物分子中 CO 的伸缩频率与 CO 分子本身的伸缩频率，可以得出某些有用的定性结论。CO 分子的伸缩频率是 2143 厘米^{-1} 。在中性的金属羰基合物分子中，端基 CO 的伸缩频率在 $2125\text{--}1850 \text{ 厘米}^{-1}$ 区域内，这表示 CO 的键级有所减少。尤其当 M—C 的反馈键合程度增加时 CO 的频率将移向更低值。假如有几个 CO 基被具有低的或可忽略的反馈接受能力的基团取代时，那些保留下来的 CO 基则必须从金属原子那里接受更大程度的 $d\pi$ 电子，以免金属原子积聚负电荷。因此， $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 的频率是 ~ 2100 ， ~ 2000 和 $\sim 1985 \text{ 厘米}^{-1}$ （其精确值将随物相和溶剂而变化），而当三个 CO 基被实际上没有反馈接受能力的胺基取代时，例如在 Cr 的同系物 $\text{Mo}(\text{dien})(\text{CO})_3$ （图 22-2a）中存在着频率为 ~ 1900 和 $\sim 1760 \text{ 厘米}^{-1}$ 的两种伸缩模式。同样，从 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 过渡到等电子的 $\text{V}(\text{CO})_6^+$ 时，必须从金属原子移走更多的负电荷，这就出现一个相应于 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 中 $\sim 2000 \text{ 厘米}^{-1}$ 谱带的 $\sim 1860 \text{ 厘米}^{-1}$ 谱带。其它等电子化合物也证实了这种趋向，它们的 CO 红外活性伸缩频率是： $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (~ 2060)； $\text{Co}(\text{CO})_4^+$ (~ 1890)； $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2+}$ (~ 1790)（阴离子将在 22-7 节中详细介绍）。反之，若放置一个正电荷在金属原子上，就会阻碍电子从金属移向 CO 的 π 轨道，势必造成 CO 频率的增加，这种效应在某些情况中早已观察到，下面是具有代表性的实例：



为了从振动频率得到M—C π 键的半定量估算值,首先必须进行CO伸缩模式的近似热力学分析,并由此导出CO基的力常数。这个方法将在22-5节中讨论。下面所介绍的方法也可以利用²。

对顺式-ML₃(CO)₃分子而言,例如顺式-Mo(dien)(CO)₃,每个CO基分享两个金属d π 轨道,并从轨道中取得与CO处于对应的配位体L的电子。而在六羰基化合物(L'=CO)中,每一个d π 轨道等分给六个配位体。由于存在着三个d π 轨道(见20-15节),而每一个轨道有一对电子,因此当d π 电子被完全利用时,每对M—C至少有1/2个 π 键。当L现今代表一个不能接受d π 电子的配位体,那末三个CO基中每一个都占有三对d π 电子的1/3。假如d π 电子完全进入反馈键,则每个M—C将有一个完全的 π 键。我们假定金属的d π 电子在任何情况下均完全参加,那末M—C的键级将从M(CO)₆中的1.5变为顺式-ML₃(CO)₃中的2.0,其中L是一种没有 π -接受轨道的配位体原子,例如脂肪胺的N原子。CO的键级在上述两种情况中则相应地为2.5与2.0。从有机物分子中CO基的数据出发,可估计到CO键级有0.5的变化,键力常数有 $\sim 3.4 \text{ md}/\text{\AA}$ 的变化。曾发现M(dien)(CO)₃分子中CO力常数是 $3.4 \pm 0.4 \text{ md}/\text{\AA}$,它低于相应的M(CO)₆分子。这些数据较好地阐明了在M—C π 键合作用中金属d π 电子在本质上是完全参与的。

可用以证实M—CO键多重性的其它数据还有羰基伸缩模式的强度³,金属—碳伸缩模式的频率⁴,配位体置换反应的平衡常

2 F. A. Cotton, *Helv. Chim. Acta*, Fasc. Extraordinarius, Alfred Werner Commemoration Volume, Verlag Helvetica Chimica Acta, Basle, 1967, P. 117.

3 D. J. Darensbourg and T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 959.

4 G. R. Dobson and L. W. Houk, *Inorg. Chim. Acta*, 1967, 1, 287; R. J. H. Clark and B. C. Crosse, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 224.

数⁵, 分子轨道计算⁶以及电子光谱⁷, 但它们用得并不广泛。

在探索 CO 伸缩频率与 M—CO 键的强度之间的定量关系时, 发现碳上的 σ 电子占有弱的反键分子轨道, 这一发现很重要。它们自身间的这些电子给予, 将导致 C \equiv O 键强有所增加。

就“直线型”M—C—O 基的真实线性来说, “直线型”一词还是适当的。除 M—C—O 基沿分子的三重或多重对称轴的置者外。它们或多或少有一些弯曲。一般呈 165—169° 的角度。这结果可简单地归因于 π 键在两个相互垂直方向的强度上稍有差异。

直线型 M—C—O 链上的 CO 基常命名为端基 CO, 以便与桥基 CO 相区别, 后者将在下一节中讨论。

22-3. 多核金属羰基合物

像在 19-5 节中所叙述的那样, 有一大类 M—M 键合的化合物 (特别是金属原子簇型化合物), 其中的配位体是一些强的 π -酸, 例如 CO, NO, PR₃ 以及某些有机基团。在这方面最重要的配位体就是 CO。能列入这一节标题下的化合物特别多, 因此只能讨论少许典型的, 特别重要的化合物。

表 22-2 中列出了某些相当典型的双核和多核的无取代基的中性金属羰基合物。在所有这些化合物中存在着 M—M 键, 并且在许多情况中兼有某种形式的桥基 CO。图 22-3 中指出了原子簇化合物的主要结构方式。

5 R. J. Angelici and C. M. Ingemanson, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 83.

6 N. A. Beach and H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 5713; K. G. Caulton and R. F. Fenske *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1273; A. F. Schreiner and T. L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 3366, 5947; M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave and H. B. Gray, *Bull. Soc. Chim. France*, 1969, 4223; D. A. Brown and R. M. Rawlinson, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 1530.

7 E. W. Abel et al., *J. Mol. Spectroscopy*, 1969, 30, 20; P. S. Braterman and A. P. Walker, *Discuss. Faraday soc.*, No. 47, 1969, 121.

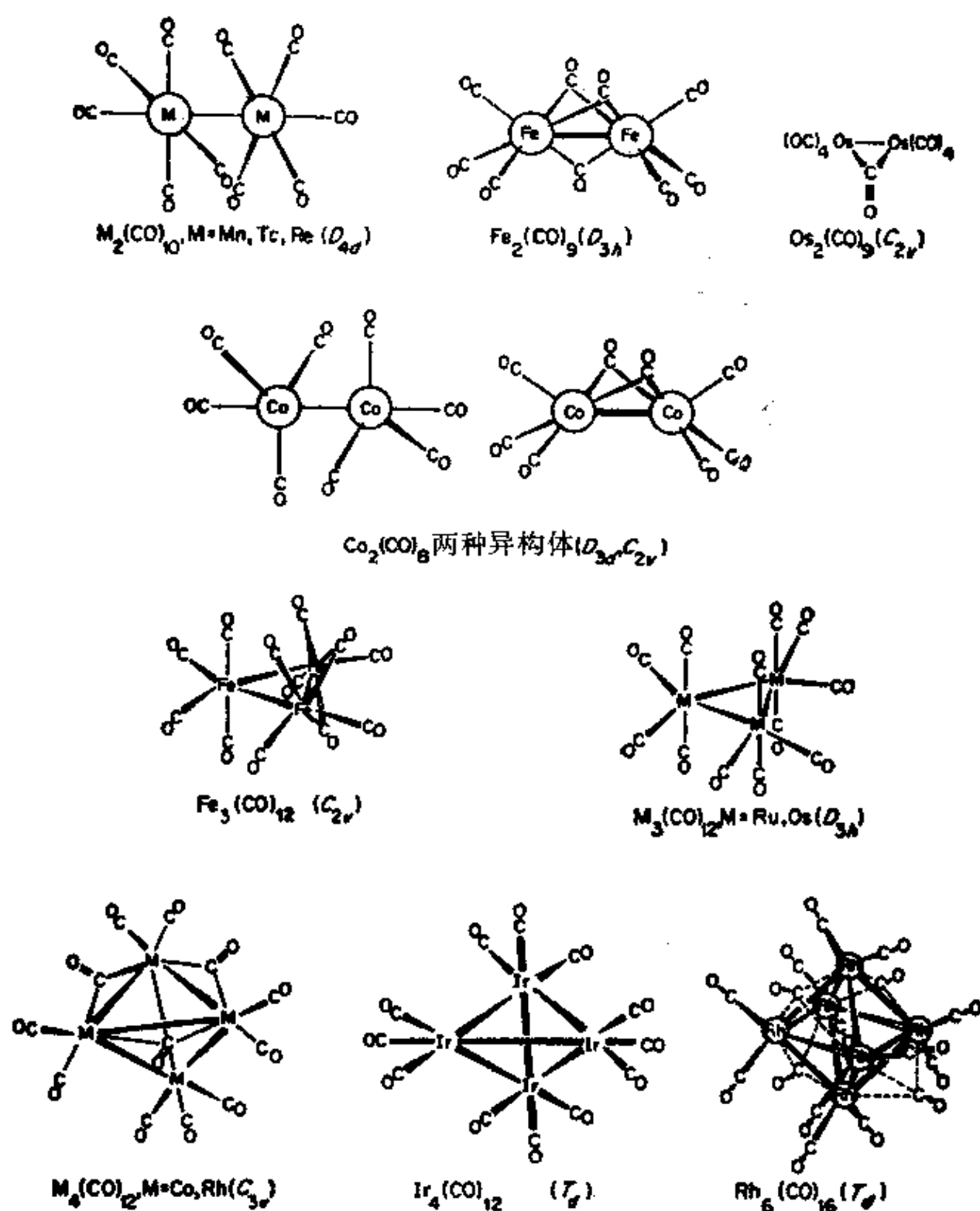


图 22-3 某些多核金属羰基合物的结构。 $Os_2(CO)_9$ 的详细结构尚未未知

表 22-2 无取代基的中性多核金属羰基合物

双 核		
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$
$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$		$[\text{Rh}_2(\text{CO})_8]^a$
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Os}_2(\text{CO})_9$	
$\text{ReMn}(\text{CO})_{10}$		
多 核		
	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}, \text{Co}_5(\text{CO})_{16}$
	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}, \text{Rh}_5(\text{CO})_{16}$
$[\text{Re}(\text{CO})_4]_3(\gamma)$	$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$
	$\text{M}_2\text{M}'(\text{CO})_{12}$	
	(M, M' = Fe, Ru, Os)	

a. 现在发现 $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ 只能在低温和 CO 的高压下与 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 平衡存在[R. Whyman, *Chem. Comm.* 1970, 1194], 这与有关它的离析问题的早期报导相矛盾。

由于晶体的畸变或孪生, 可以估计到测定 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 以及 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 的结构是相当困难的, 但对这些重要的化合物讲, 目前均已得到明确的结果。像图 22-3 中所指出的那样, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 与 Ru, Os 的同系物相比, 它有几种不同的结构⁸; 红外光谱指出这些结构物在溶液中通过不清楚的途径作了某种程度的重排⁹。在 20°K 的氩气氛中, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 的红外光谱行为与其晶体中存在的 C_{2v} 结构是相符的¹⁰。 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 和 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 的结构¹¹ 是相同的, 但不同于 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 。

在图 22-3 中可以看到所描述的各种结构, 其中 CO 基起着三种不同的结构作用。端基 CO 是早已讨论过的, 而两种主要形式的桥基 CO 则描述在图 22-4 中, 双桥形式类似于酮基。这是十分

8 C. H. Wei and L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 1351.

9 J. Knight and M. J. Mays, *Chem. Comm.*, 1970, 1006.

10 M. Poliakoff and J. J. Turner, *Chem. Comm.*, 1970, 1008.

11 C. H. Wei, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2384.

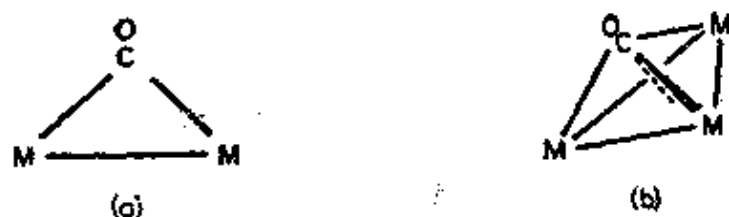
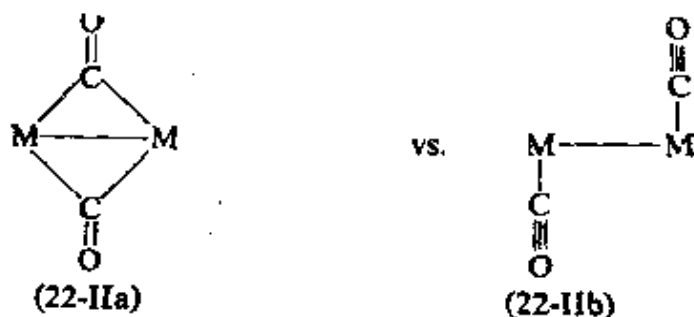


图 22-4 桥基 CO 的两种主要形式: (a)双桥 (“酮”式)。 (b)叁桥

常见的,显然还常常连接有一个 $M-M$ 键。这是预料到的,因为酮桥本身不能使金属原子足够靠拢在一起。例如在桥式 $Co_2(CO)_8$ 中欲添加另一个桥基 CO 以冀获得 $(OC)_3Co(\mu-CO)_3Co(CO)_3$, 但并未成功(或许在十分高压的 CO 情况下例外); 这所要增加的桥只有在 $Co-Co$ 键伸长的情况下才能加得进去,可见 $Co-Co$ 键对稳定性是多么重要。

如图(22-IIa)所示,桥基 CO 常成对地出现。任何一对桥基 CO 可通过非桥重排而变成有二个端基 CO 的互变体。(见图 22-IIb);



互变体的相对稳定性首先取决于金属原子的大小。金属原子愈大则愈优先选择非桥式结构。在某些基团中,非桥式结构的稳定性随基团的缩小而增加。表 22-2 和图 22-3 中已提供了很好的例子。 $Fe_3(CO)_{12}$ 有二个 CO 桥而 $Ru_3(CO)_{12}$ 和 $Os_3(CO)_{12}$ 却没有。还可以看到 $Co_4(CO)_{12}$ 和 $Rh_4(CO)_{12}$ 有三个 CO 桥,而 $Ir_4(CO)_{12}$ 却没有。最近报导¹²过 $Fe_2(CO)_8$ 中虽然有三个 CO 桥,但

12 J. R. Moss and W. A. G. Graham, *Chem. Comm.*, 1970, 835.

$\text{Os}_2(\text{CO})_8$ 中只有一个。在周期表中已概括了有关金属原子大小的周期性。可见大的 Mn 原子只形成非桥式的 $(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ 分子, 而双核的羰基钴 $(\text{Co}_2(\text{CO})_8)$ 则存在着桥式与非桥式结构的平衡混合物(见图 22-3), 它们之间的焓值差很小。

现在知道这一对结构形式(22-IIa \longleftrightarrow 22-IIb) 之间的互变速度十分快¹³, 它提供了非刚体的或不断变化行为的立体化学基础。

一般来讲, 双桥或“酮”式 CO 基是对称的(M—C 等距), 但在少数情况中也有不对称的, 例如 $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-14}$ 和 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3^{15}$ 。

羰基也可以桥连于三角形排列的三个金属原子之间(图 22-4b)。虽然相对来说不常遇到, 但也有一些已知的例子。图 22-3 提供了 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 这个例子, 还在图 22-5 中指出过另两个实例。

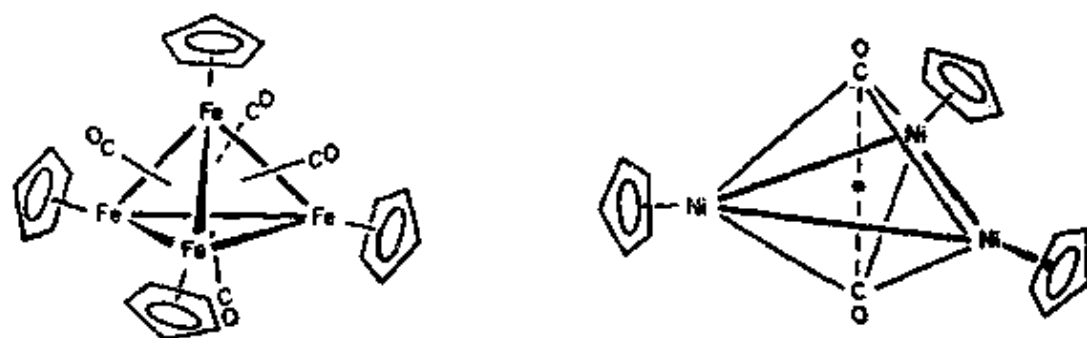


图 22-5 叁桥 CO 基的两个例子

成桥 CO 基的存在常可从金属羰基化合物的红外光谱中识别出来。以前已经知道在中性分子中 M—CO 端基的 CO 伸缩频率处于 1900—2150 厘米⁻¹ 的区域内。而与正常双键性质相应的“酮”式 CO 桥的 CO 伸缩频率一般降低到 1750—1850 厘米⁻¹ 的区域内。叁桥 CO 基具有更低的伸缩频率; 在中性分子中它们可在

13 J. G. Bullitt, F. A. Cotton and T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2155.

14 R. J. Doedens and L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4847.

15 D. J. Dahm and R. A. Jacobson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5106.

1620—1730 厘米⁻¹ 间变动。这些将在 22-5 节中进一步讨论。

下面是在金属原子簇的体心中含有一个碳原子的多核羰基化合物的几个例子。这些碳原子现在已没有原始的那种固定的含义了。这类化合物通常是利用在烷烃中回流简单的多核羰基化合物的办法来制备。两个典型的例子是 $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$ 和 $\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{C}$ ，它们的结构示于图 22-6 中。

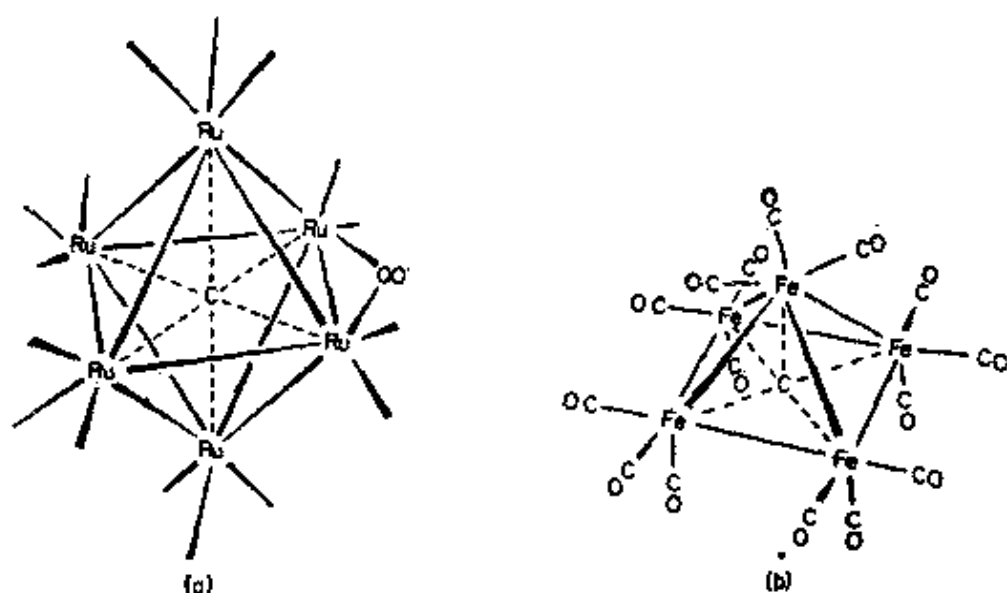


图 22-6 两种金属原子簇形羰基化合物分子的结构其中含有结合在一起的碳原子

(a) $\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{C}$ (为了清晰而略去 CO)。

(b) $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$ 。

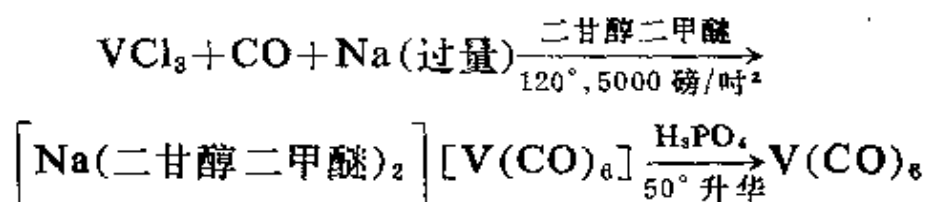
22-4. 金属羰基化合物的制备

只有对镍和铁来讲,使金属与一氧化碳直接反应是行得通的。镍粉在室温时就能反应,而铁需要提高温度与压力,才有一个适宜的反应速度。其它的所有羰基化合物都是通过金属化合物的还原来制备的。

在 250—300 大气压力和 120—200°C 时,通过下列反应可制得八羰基合二钴:

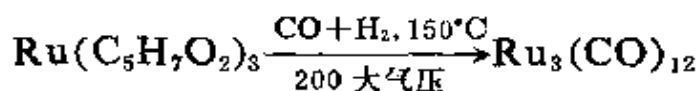


其它二元羰基合物可从金属卤化物出发制备。一般的方法是通常把它们悬浮在有机溶剂(如四氢呋喃)中,于200—300大气压力和高达300°C的温度下,在还原剂存在时与CO反应。采用过各种还原剂—电正性的金属(Na, Al, Mg),三烷基铝,二苯甲酮—钠(或铜)—基酮(Ph₂CONa)。反应的详细过程并不清楚,但在使用金属有机化合物作还原剂时,不稳定的过渡金属有机衍生物作为中间物生成这一点是可能的。钒的羰基合物很容易从下述反应得到:



某些羰基合物,如Os(CO)₆, Tc₂(CO)₁₀以及Re₂(CO)₁₀可从它们的氧化物(OsO₄, Tc₂O₇, Re₂O₇)与CO在高温(~300°C)和高压(~300大气压)下反应来制备。

溶于有机溶剂的金属乙酰丙酮盐也常用作适宜的原料。例如:



双核的羰基合物Fe₂(CO)₉可通过光解溶解在烷烃溶剂中的Fe(CO)₅来制得,它像橙色的云母片一样。当酸化多核羰合酸盐的阴离子时(见后面),可制得绿色的Fe₃(CO)₁₂,而阴离子是从Fe(CO)₅与有机胺(如三乙基胺)的作用制得。

双金属的羰基合物是采用羰基卤化物同羰合酸盐阴离子的钠盐相作用制得,第一个著名的实例h⁵-C₅H₅(CO)₃MoW(CO)₃h⁵-C₅H₅的制备就是用的这个方法。

22-5. 振动光谱

羰基合物的振动光谱,特别是红外光谱提供了有关其结构与键合方面知识的一种丰富和方便的来源。这方面应用的某些情况

在以前已经介绍过。在这一节里,我们将扩展这个讨论,并且给出一个总貌。

结构的判断 目前红外光谱在无机化学研究室中最重要的应用或许就是推断含有羰基的分子的结构。当然还可以通过一系列不同的途径去达到这一目的。

1. 成桥 CO 基的检出 我们早已注意到中性分子中桥基 CO 的吸收区是 $1700-1850\text{ cm}^{-1}$, 而端基 CO 的吸收区一般处在较高的频率部分 $1850-2125\text{ cm}^{-1}$ 。图 22-7 阐明了如何利用此事实去判别结构。 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 明显兼有相应于“端”和“桥”部位的强吸收带。单独据此就能判断出结构中必兼有两种形式的 CO 基; X-射线研究也得出同样的结果。 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 的某些结构符合价的一般规则; 其中有些有成桥的 CO 基, 而有一种(见图 22-3)并没有 CO 桥。图 22-7(b) 的红外光谱就能单独地满意指出那种 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 中没有 CO 桥的结构, 因为图中没有低于 2000 cm^{-1} 的吸收带。

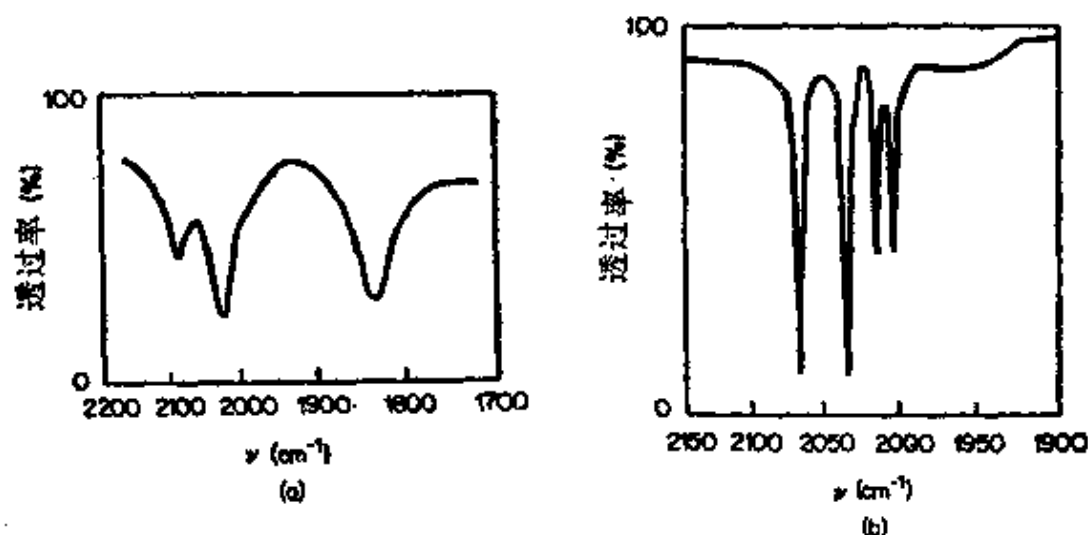


图 22-7 固态 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (a) 和溶液中 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (b) 的 CO 伸缩的红外光谱区。可看到溶液的光谱线十分尖锐。十分满意的光谱图是在非极性溶剂或气相中获得的。[数据来自 F. A. Cotton in *Modern Coordination Chemistry*, J. Lewis and R. G. Wilkins, eds., Wiley-Interscience, New York, 1960, and D. K. Huggins, N. Fliteroft and H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 166]

在 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (以及某些其它分子) 的情况下, 红外光谱曾被用来阐明和研究溶液中桥式与非桥式结构间的平衡与温度的依赖关系(见图 22-3)。测定了不同温度下的光谱, 并把全部光谱区分为两个吸收谱带组, 随着温度的增高, 一组的强度增高而另一组则降低。进一步发现成桥部位的吸收只存在于这两组的一个组中, 因而可指出一种结构是有桥的, 而另一种则没有。

在利用 CO 伸缩谱带的位置去判别桥基 CO 的存在, 必须记住某些情况。当(a)一些配位体虽是良好的给予体, 但它却是不良的 π -接受体时或(b)分子具有净的负电荷时, 端基 CO 的伸缩频率是十分低的。在另一种情况下, 对 CO 基的反馈-给予变成十分离域, 从而增加了 M—C 的键级并减少了 C—O 的键级, 这也将导致 CO 伸缩频率的降低。 $\text{Mo}(\text{dien})(\text{CO})_3$ 的 CO 伸缩带之一可低达 1760 cm^{-1} , $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$ 离子中有一个 1790 cm^{-1} 的吸收带。

2. 从谱带的数目判断分子的对称性 在红外光谱中所找到的 CO 伸缩谱带的数目常可用来判断 CO 基配置的对称性, 但需要一定量的知识和经验才能避免差错。首先从有关对称性的数学与物理学的要求出发去确定每种可能的结构应该在红外光谱中出现多少个 CO 伸缩带¹⁶。然后把实验观察结果与原估计相比较, 当某些所预言的结构与实验结果不符时, 就把它舍掉。在顺利的情况下, 往往只保留下一种可能的结构。在完成这一步骤时, 必须注意到出现弱带或重叠的可能性, 当然, 正确的模式必包括这些考虑在内。假如把近似力常数以及谱带相对强度的作用也考虑在内, 那末常可增加此步骤的可靠性。

16 例如参阅 K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd edn., Wiley, 1970, 或 F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd edn., Wiley, 1971. 它阐明了这是如何进行的。

通过 $ML_2(CO)_4$ 分子的顺式-和反式-异构体的考虑, 可阐明上述步骤。图 22-8 列出了 CO 伸缩振动的大致方式(只考虑分子 $M(CO)_4$ 部分的对称性), 同时指出了它们如所预料的那样吸收红外辐射。当 $L = (C_2H_5)_3P$ 时, 可分离出两种异构物。一个具有四个红外吸收带(2016, 1915, 1900, 1890 厘米^{-1}), 这是顺式-异构体, 另一个只有一个强带(1890 厘米^{-1}), 它属于反式-异构体。

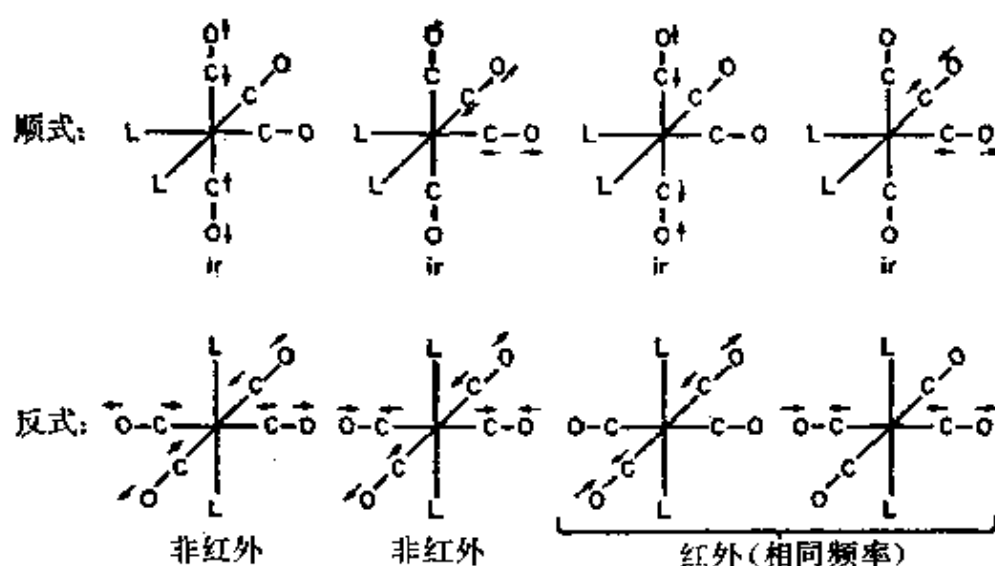


图 22-8 顺式-和反式- $ML_2(CO)_4$ 分子的 CO 伸缩振动方式。顺式-异构体的四个带是不同的, 但都属于吸收红外辐射。反式-异构体的两个带是等同的, 具有同样的频率并形成一种简并的振动, 而仅有这一种振动方式吸收红外辐射

假如两个 $M(CO)_4$ 基之间只靠两个重金属原子来连接的话, 那末可以预料到 CO 伸缩运动之间不会有大的相互作用, 如同图 22-7 所示的 $Os_3(CO)_{12}$ 会具有顺式- $ML_2(CO)_4$ 分子的四个谱带的光谱图。

3. 从相对强度确定键角 作为一种令人满意的近似处理, 可利用一个十分简单的模型去计算不同的 CO 伸缩模式的相对强度。在此模型中, 每一种 CO 振动作为一个偶极矢量, 而全部振动模式的总偶极矢量是这些个别矢量的矢量和。由于强度与偶极矢

量的平方成正比，因此在强度与 C—O 键方向的键角之间存在着一种关系。

在两个 CO 基的情况下(如图 22-9 所示)，对称和反对称的谱

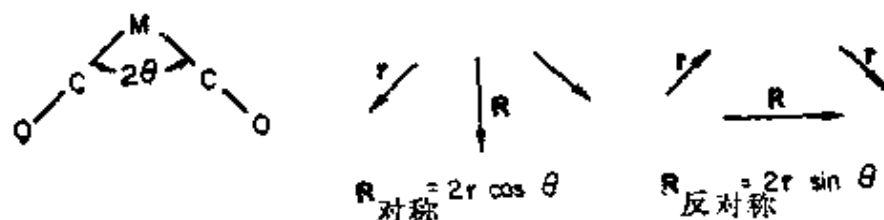


图 22-9 图中指出 $M(\text{CO})_2$ 的对称和反对称异构体振动模式的偶极矢量 R 是如何由个别 CO 基的偶极矢量 r 合成的

带强度比是：

$$R_{\text{对称}}/R_{\text{反对称}} = \left\{ \frac{2r \cos \theta}{2r \sin \theta} \right\}^2 = \text{ctg}^2 \theta$$

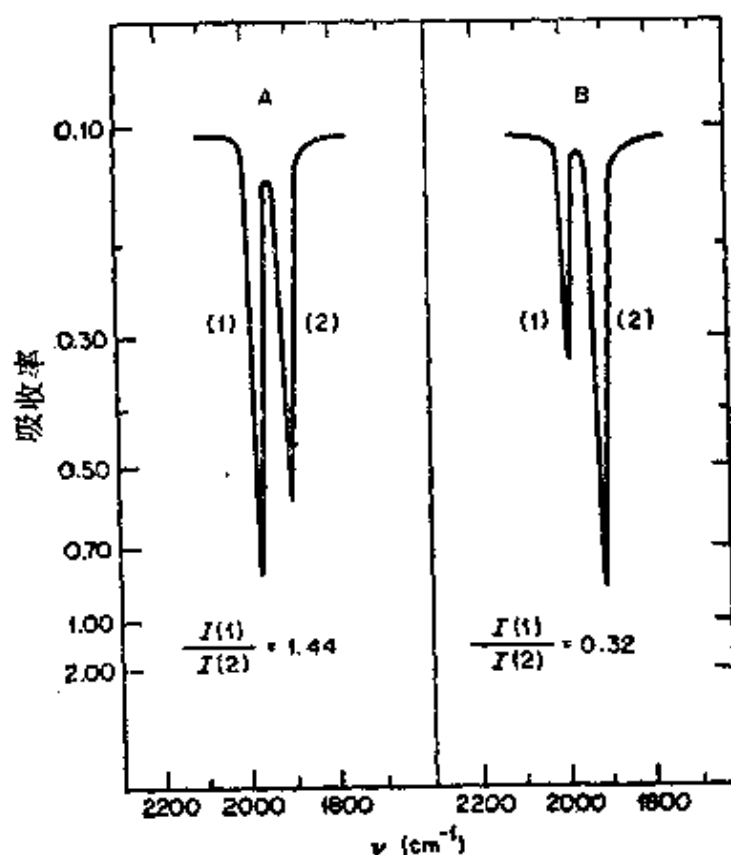


图 22-10 图 22-11 的两个阳离子的 CO 伸缩带和它们的相对强度。数据来自 F. A. Cotton and C. M. Lukehart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2672, 以及未发表的工作

图 22-10 指出图 22-11 中的两种异构体离子的红外光谱。由于它们都有两个 CO 伸缩带，因此在这个简单的基础上就无法判别它们。但两种情况的强度比值是十分不同的。如同下面所讨论

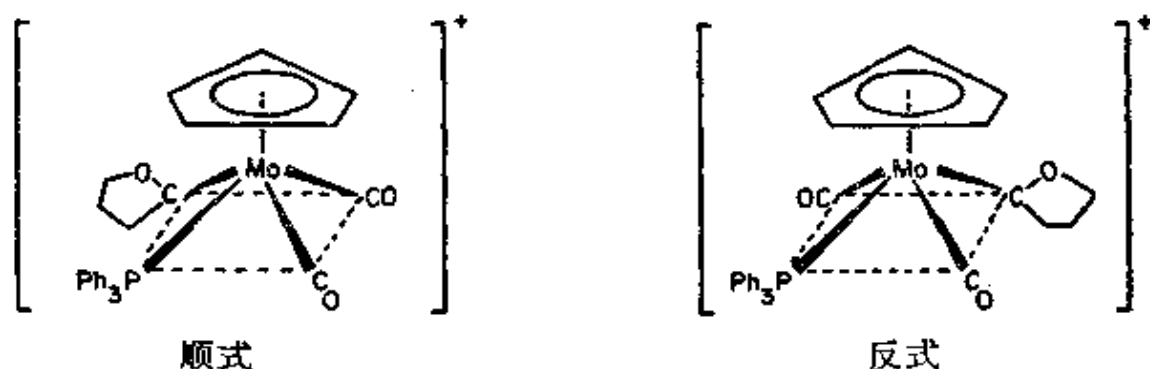


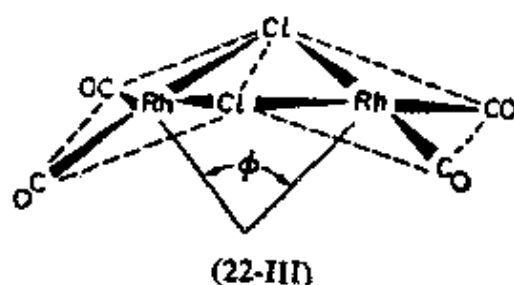
图22-11 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}]^+$ 的两种异构体。C₄H₈O 配位体是一种“配位的碳烯”，这将在 23-8 节中讨论

的那样，较高频率的谱带属于两种情况中的对称方式。经过细心地测量面积，可以得到光谱的强度比值。从中可求得 2θ 的角度，即：

$$\text{A.} \quad 2\theta = 2\sqrt{\text{arc ctg } 1.44} = 79^\circ$$

$$\text{B.} \quad 2\theta = \sqrt{\text{arc ctg } 0.32} = 121^\circ$$

这就很明了了，角度 79° 和 121° 相应于顺式-和反式-异构体。



$[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 分子(见 26-G-2 节) 提供了这类论点的另一种解释。它在晶体中具有弯曲的结构(22-III)，图 26-G-2 对此有所阐述。由于弯曲并不显著这一理由，可以认为弯曲是由晶体中分子间作用力所造成的。然而，它在溶液中的红外光谱(图 22-12)

不论从定性还是定量方面都指出其结构与它在晶体中所观察到的结果在本质上是相同的¹⁷。

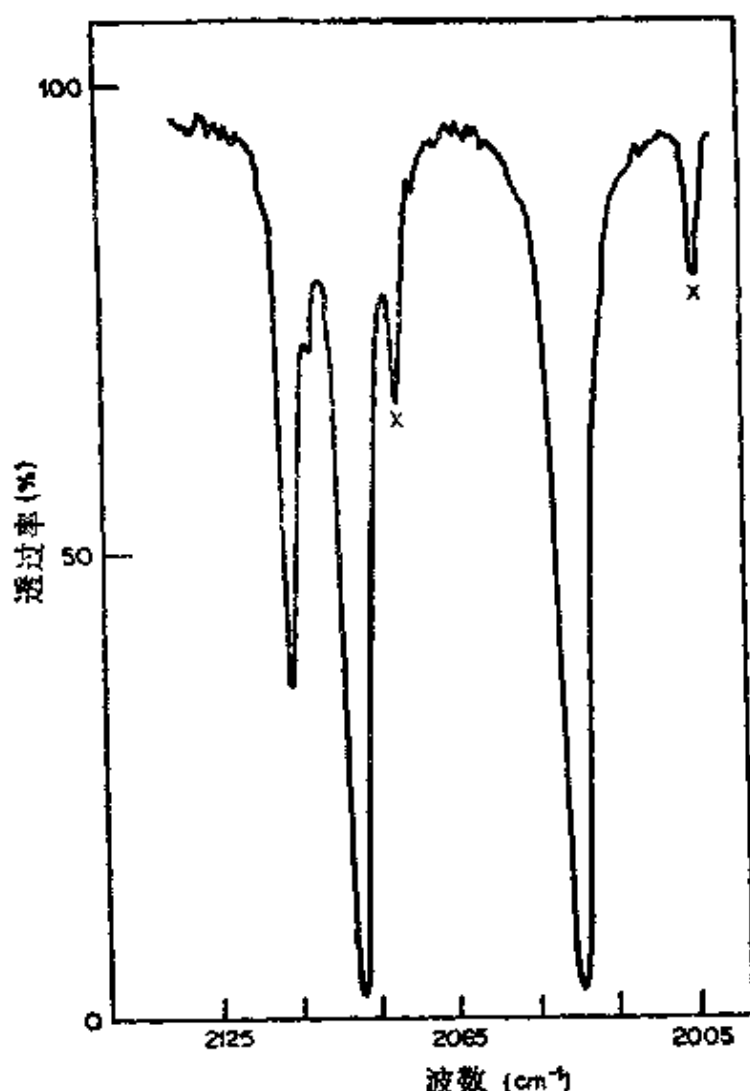


图 22-12 $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ 的红外光谱。标有 X 的小峰是 ^{13}CO 附加的, 大峰是三个红外活性基频

第三个带的出现指出分子是弯曲的。尤其是从这些谱带的强度比值出发, 计算所得的两面角是 $58 \pm 2^\circ$, 这与从晶体中测得的 ϕ 角值 (56°) 并没有显著的差别。

4. 异构体的检出 羰基伸缩区谱带的数目常用以指明某些分子中存在着两种构造的异构体。预计 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-}$

17 J. G. Bullitt and F. A. Cotton, *Inorg. Chim. Acta*, 1971, 5, 637.

C_5H_5)分子中存在着两个谱带(参阅二十三章, 将更为详细), 这是由于对称与反对称模式形成的。但实际上如图 22-13a 所示, 却存在着四个吸收带。这就表明有着数量近乎相等的两种构造, 光谱图 22-13 下面所指出的就是对它们的设想。同样对 $(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_2C_3H_5$ 而言, 两组吸收带的存在也表明有两种异构体的存在, 光谱图 22-13b 下面指出的就是这两种异构体。

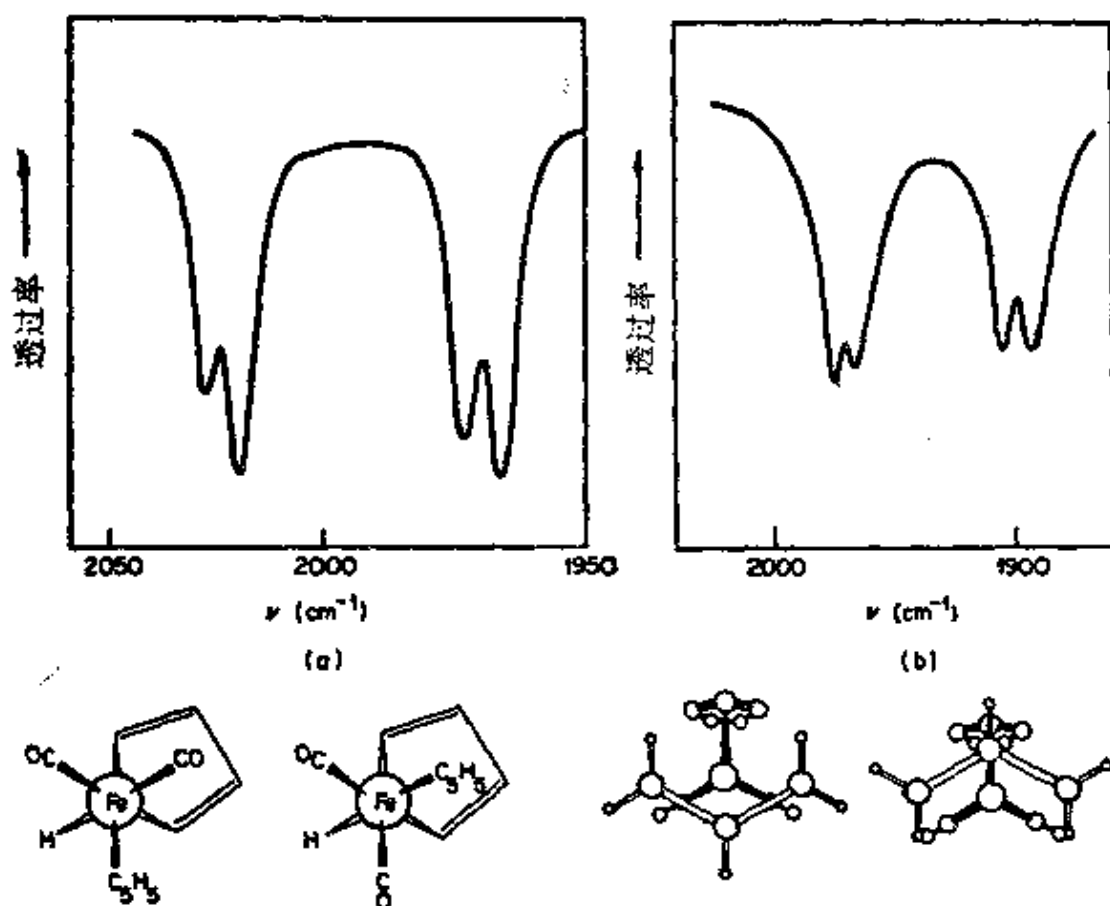


图 22-13 指明两种构造的异构体存在的红外光谱(a)分子 $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\eta^1-C_5H_5)$ 的数据来自 F. A. Cotton and T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 7523. (b) 分子 $(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_2C_3H_5$ 的数据来自 R. B. King, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 2242, 和 A. Davison and W. C. Rode, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 2124

力常数和键合作用 为了使振动光谱得到最充分的利用, 应该除红外光谱外还要得到拉曼光谱数据, 并加以数学分析而导出

力常数的值。力常数的主要用途在于探讨一种键合关系方面的定量认识。

即使对一个单核的金属羰基合物的振动光谱进行精细的分析也是十分复杂的。曾经报导过对第六族的羰基合物, $M(CO)_6$ ($M=Cr, Mo, W$)以及 $Ni(CO)_4$ 的振动光谱的十分精细的处理¹⁸。这四种情况下(气相分子)的 C—O 力常数是: Cr 17.2; Mo 17.3; W 17.2 和 Ni 17.9 $md/\text{\AA}$ 。CO⁺ 中 CO 三重键的力常数是 19.8, 双键时其值为 12—13。因此在 $M(CO)_6$ 分子和 $Ni(CO)_4$ 分子中 CO 的键级约分别为 2.65 和 2.75。上述四种分子的 M—C 键的伸缩力常数是: Cr 2.08; Mo 1.96; W 2.36; Ni 2.02。CO 的力常数指出 $Ni(CO)_4$ 中的 π 键比 $Cr(CO)_6$ 弱, 而 M—C 的力常数的相似性似乎指出 Ni 的 σ 键强于 Cr。除非差距很大, 否则这类论据必须慎重对待, 因为 CO 键强不仅受反馈 π 键的影响, 也受到 σ 键的影响, 早已知道这是由于 σ 给予轨道多少总是 CO 反键轨道的缘故。

要得到刚才这一番讨论结果的工作量是如此之大, 因而人们尝试性地从一些有限的数据和简单的概念出发去创造一些计算力常数的简便方法。这些方法中最得到广泛应用的就是通常称为 Cotton-Kraihanzel(CK)方法¹⁹, 其它作者也曾介绍过类似的近似方法²⁰。这种最重要的 CK 近似方法是单纯从 CO 的伸缩频率去计算 CO 的力常数, 因为在简单的金属羰基合物中它有着比其它振动(<700 厘米⁻¹) 高得很多的频率(>1850 厘米⁻¹), 许多羰

18 L. H. Jones, R. S. McDowell and M. Goldblatt, *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 2663; *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2349.

19 F. A. Cotton and C. S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, 84, 4432; *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 533; F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 702.

20 L. H. Jones, *Spectrochim. Acta*, 1963, 19, 329; H. D. Kaesz et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2844.

基衍生物亦如此。这种近似处理的主要缺点在于所得到的力常数不是“绝对的”，但在一系列的相似分子中，它们对绝对值的偏差大致是一个固定的常数。因此所得到的力常数相对值以及相似分子间力常数的差值还是比较可靠的。

除此之外，在 CK 方法中还有着一些其它的假定，从振动光谱的精细分析结果看来，假定的正确性是可疑的。为了使方程式简化和应用起来简便起见，曾采用了两个更进一步的近似处理。(1)使用了现实的基频而忽略了这些振动并不是真正简谐的事实。(2)假定顺式-和反式-CO 基之间的相互作用常数通过简单的方式关联起来。这种所假定的关系是基于这样的概念，即 CO 基之间的耦合完全归因于同金属 d 轨道作用的电子效应。第一个假定肯定是不够真实的；非简谐振动的影晌大约为 $20-30 \text{ 厘米}^{-1}$ ，但对比不同模式振动对谱带的影响(典型的 $\leq 100 \text{ 厘米}^{-1}$)，两者还是可以区分开的。作为耦合的原因，大体上也只可部分地归因于电子效应，毫无疑问，另部分应来源自不同 CO 基的振动偶极间的直接静电作用。

尽管如此，例如 CK 近似方法的那种简化处理(未必只有 CK 法)可用于有关数据的验证，它还提供了一种比直接采用频率实验值更为好得多的手段，因为它不需要对分子中两个或更多个 CO 基伸缩之间的相互作用效应作任何经验性的修正。

在 CK 方法中有一个特有的概念，即在同一金属原子上的两个 CO 基伸缩的耦合常数是正的，从定性角度看，它有着实验根据，它被广泛地应用于 $M(\text{CO})_n$ 光谱的说明。从物理学上说，这意味着 CO 同相伸缩模式比异相伸缩具有高得多的频率。换言之，就是一个伸缩着的 CO 基使另一个 CO 基在同一时间内难于伸缩。即使在 CK 近似方法中只考虑反馈键的影响或偶极相互作用时，这已经被预料到，那末在所有因素都起作用时，这更是可预计

和理解的规则。在此基础上，我们可以放心地认为图 22-10 中前一光谱是属于对称模式的（其中二个 CO 基作同步的伸张或收缩）。

22-6. 反应

羰基合物的数量以及它们的反应种类是很多的，但只报导过有限的几类反应。图 22-14 介绍了 Mo(CO)_6 和 Fe(CO)_5 广泛的化学行为，这是任一典型羰基合物都具有的。另一些例子将在

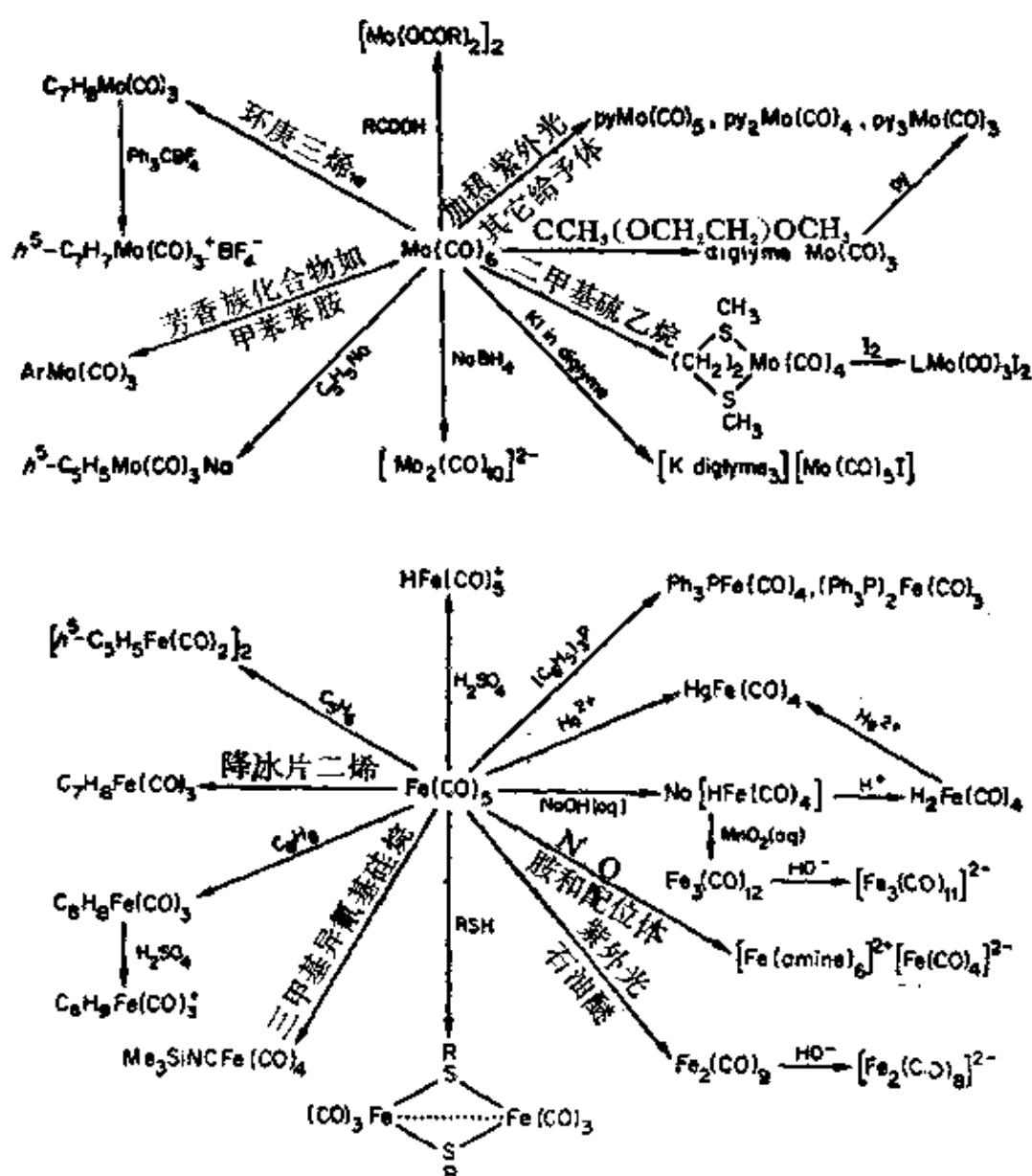


图 22-14 钼与铁的羰基合物的某些反应

后续章节中介绍。

羰基合物的最重要的普遍反应是 CO 基被它种配位体所取代的反应。那些配位体是独特的给予体分子,并具有不同程度的反馈接受能力,它们是 PX_3 , PR_3 , $P(OR)_3$, SR_2 , NR_3 , OR_2 , RNC 等或 C_6H_6 , 环庚三烯等不饱和有机物分子。有机分子衍生物情况将在下一章中分开来讨论。

另一重要的普遍反应是同碱(OH^- , H^- , NH_2^-)的反应,生成了羧酸盐阴离子(在下一节中详述)。

虽然同它种 π -酸配位体发生的许多取代反应要在加热下进行(有时不够活泼的羰基合物需要高达 $200^\circ C$ 的温度),但通过光化学的方法却常可方便地得到特定的产物;在某些情况下,取代反应只有在辐射下才容易进行。例如 $Fe(CO)_5$ 与三苯基膦或三苯基胂(L)在加热下反应得到的产物是混合物,而在光化学反应中,可以得到十分纯的 $Fe(CO)_4L$ 和 $Fe(CO)_3L_2$ 的单一产物。羰基合锰与 $h\nu$ - $C_5H_5Mn(CO)_3$ 通常难于进行取代反应,但在辐射之下从前者可以制得 $[Mn(CO)_4PR_3]_2$ 。从 $Mo(CO)_6$ 和 $W(CO)_6$ 出发,可以十分快速地光化学制备烯烃络合物,可以认为 $M(CO)_5$ 自由基是反应的起始物;即使不存在其它配位体时,Cr, Mo, W 的六羰基合物在各种溶剂中受到辐射时也会产生亮黄色的溶液。发现金属羰基合物与有机卤代物(如 CCl_4)共存时,它起着甲基丙烯酸甲酯以及其它单体的自由基聚合反应的引发剂作用。

金属羰基合物的反应动力学和机理的研究主要局限在 CO 的交换过程²¹。一般的讲,这些反应看来是按 S_N1 机理发生的,当然

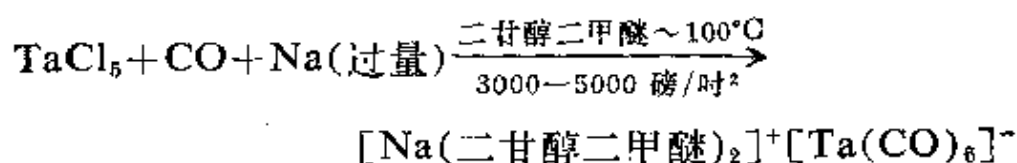
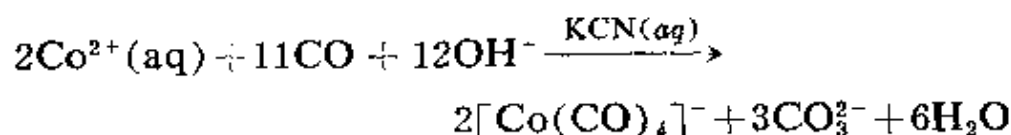
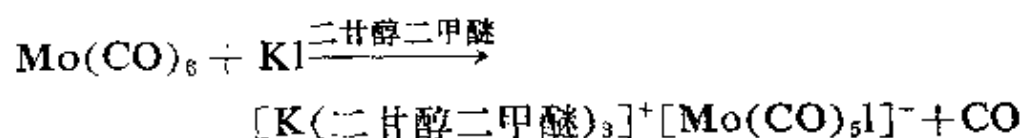
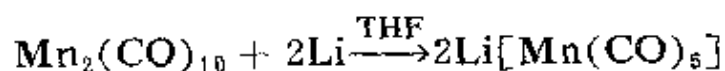
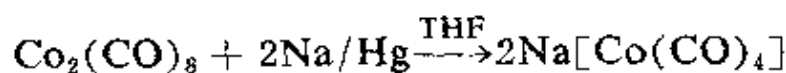
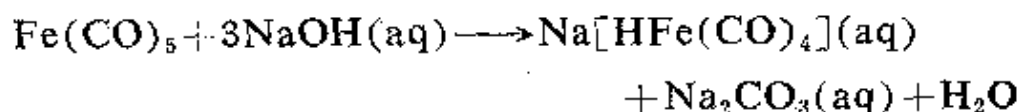
21 R. J. Angelici, *Organometallic Chem. Rev.*, 1968, 3, 173; D. A. Brown, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1967, 1, 35; H. Werner, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1968, 7, 930; W. Strohmeier, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1964, 3, 730; F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd, ed., Wiley, 1967.

也会有例外。

22-7. 羰合酸盐阴离子和羰基氢化物

W. Hieber 在羰基化合物的化学方面作出过许多著名的贡献, 他第一个指出, 若用苛性碱的水溶液来处理五羰基合铁的话, 它即被溶解而开始得到一个含有 $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ 离子的黄色溶液, 酸化时则得到一个对热不稳定的气体 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 。从许多羰基合物出发都可以制得其盐的阴离子。虽然 Mn, Re, Fe, Co 的羰合酸盐阴离子酸化时肯定生成氢化物, 但有些阴离子并不生成氢化物。

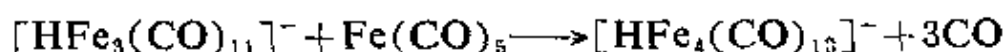
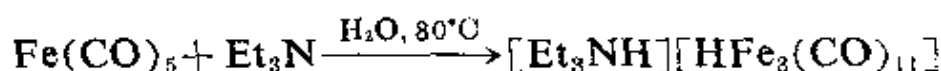
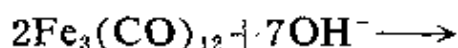
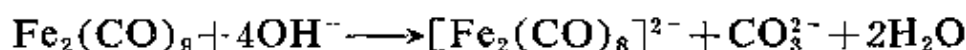
羰合酸盐的阴离子可通过一系列的途径—用苛性碱水溶液或醇溶液处理羰基合物, 或使之与胺类、亚砷类, 其它路易斯碱反应, 用钠断裂金属—金属键, 或在特殊情况下, 于乙醚介质中回流羰基合物和盐来制得。例如:



最简单的羰合酸盐离子像二元羰基合物一样服从惰气规则, 因此可预料到它们也是计量的。这种离子通常不易被空气所氧化, 它们的碱金属盐可溶于水, 可从水溶液中被大的阳离子如

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 或 $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ 等沉淀出来。

除单核的羰合酸盐阴离子以外，已制得一系列的多核物。曾详细地研究过羰合铁酸盐阴离子，它是通过苛性碱溶液或路易斯碱对二元羰基合物的反应或其它途径制得的，例如：



$\text{Fe}_2(\text{CO})_9^{2-}$ 离子有一个直接的 Fe—Fe 键，但不存在 CO 桥，所以它类似于等电子的 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的一种异构体。 $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$ 离子有着图 22-15 中的结构，可认为它类似于 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ，不过其中的一个成桥羰基被一个氢桥 (H^-) 所替代。图 22-15 中还指明了 $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}^-$ 离子的结构，它是一种具有不对称的双桥羰基的最早例子。

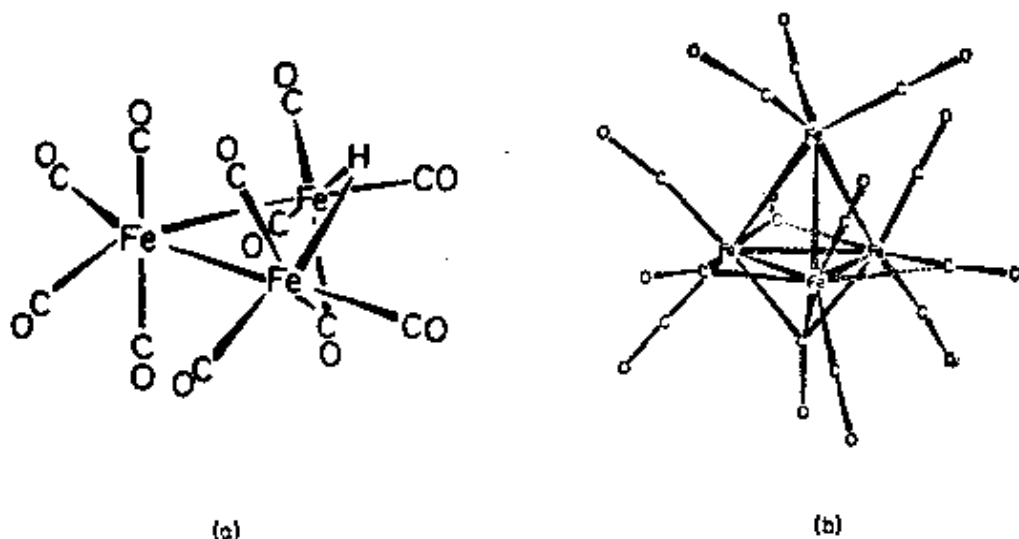
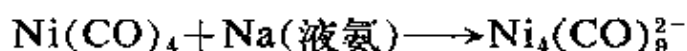
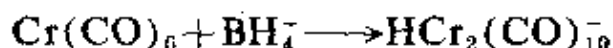
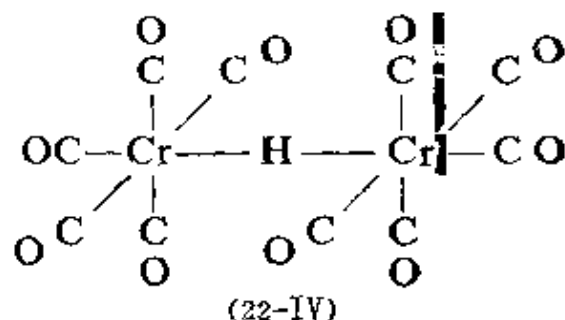


图 22-15 $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$ (a) 和 $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}^-$ (b) 离子的结构

其它的一些单核-和多核羰合酸盐的阴离子可按下述反应制备：



$[\text{HCr}_2(\text{CO})_{10}]^-$ 离子的结构(22-IV)是颇为有趣的,因为它呈现出一种含有直线型 Cr-H-Cr 桥的体系²²。



钴和铑形成某些十分精巧的金属簇形羰合酸盐阴离子。在 $\text{Co}_8(\text{CO})_{14}^{4-}$ 和 $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}^{2-}$ 这两种 CO 的阴离子²³ 中, 无论那一种都有一个八面锥体骨架的金属原子。前者的每一个金属原子上有一个端基 CO, 并在每一个八面体的面上有一个三重 CO 桥, 因此它具有八面体的 O_h 点群。在 $\text{Co}_6(\text{CO})_{15}^{2-}$ 中, 每个金属原子由于配置了三个三重 CO 桥, 六个二重 CO 桥以及一个端基 CO, 而对称性降为 C_{3v} 。

铑除了形成与 CO 的类似物之外, 还生成更复杂的 $\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}^{3-}$ 和 $\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}^{2-}$ 。前者²⁴ 有一个畸变的 Rh 的八面体, 七个铑处于一个扭斜了的面上; 还有与端基 CO 一样多的二重和三重桥。 $\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}^{2-}$ 包含两个中心对称相连的 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}^{2-}$ 单位, 它具有能失去两个电子而后形成一个由 CO 桥相连的 Rh—Rh 键²⁵。

$[\text{Fe}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]^{2-}$ 也是一种多核的羰合酸盐阴离子, 其中结合

22 L. B. Handy et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 1966, **88**, 366.

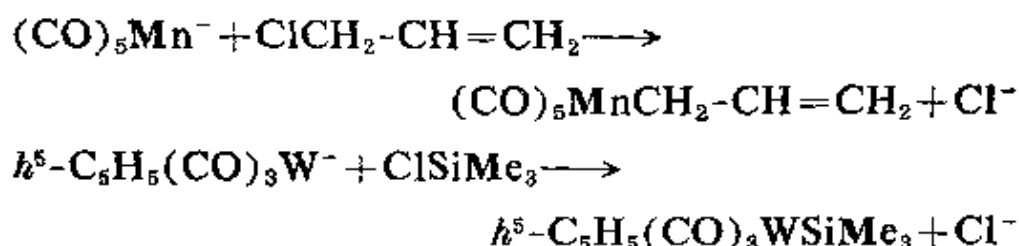
23 V. G. Albano et al., *J. Organometallic Chem.*, 1969, **16**, 461.

24 V. G. Albano, P. L. Bellon and G. F. Ciani, *Chem. Comm.*, 1969, 1024.

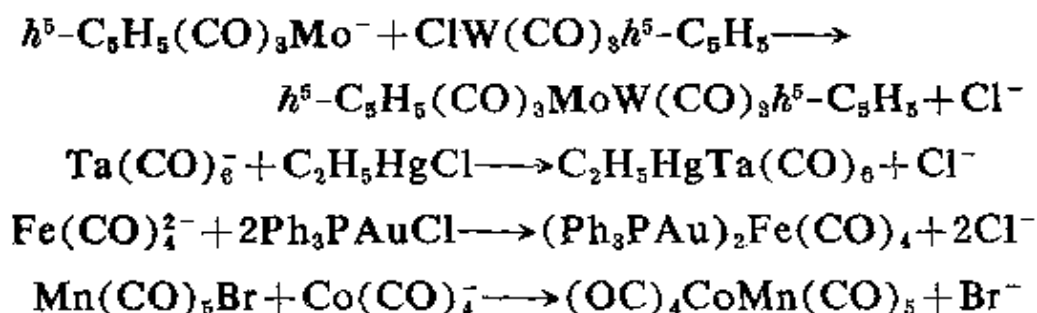
25 V. G. Albano and P. L. Bellon, *J. Organometallic Chem.*, 1969, **19**, 405.

有一个碳原子²⁶。该碳原子位于一个铁原子的八面体中心。

同卤代物(一般是 RX)的反应是羰合酸盐阴离子或与之紧密相关的离子[如 $h^5-C_5H_5Fe(CO)_2^-$]的一个重要的普遍反应。 R 是烷基或环烷基的某些例子将在下章中讨论, R 也可以是 R'_3Si , R'_2P , $R'S$ 等基团。反应通常是在四氢呋喃溶液中进行的, 生成的钠盐可溶在其中。当然, 并不是全部卤代物均可与每一种羰合酸盐阴离子反应, 但仍制得了一大类衍生物。两个典型的例子是:



当 R 是另一种过渡金属(或非过渡金属)的络合物时, 这个很普通的反应就产生一种特殊情况, 此时制得了一种含有金属—金属键的化合物。例如²⁷:



羰基氢化物 对应于羰合酸盐阴离子的氢化物在某些情况下可以离析出来。其中的一些例子列于表 22-3 中, 并附有它们的主要性质。

26 M. R. Churchill *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3073.

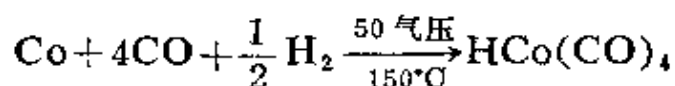
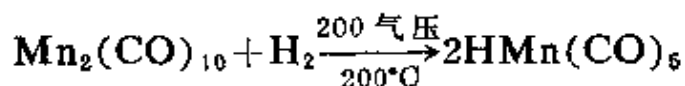
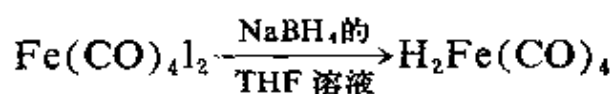
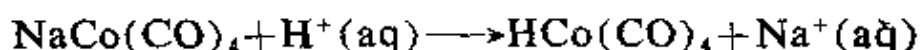
27 C. E. Coffey, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1741; A. S. Kasenally, R. S. Nyholm and M. B. H. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, 1965, 5343; K. A. Keblys and M. Dubeck, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1646; J. Lewis and S. B. Wild, *J. Chem. Soc.*, A, 1966, 69.

表 22-3 某些羰基氢化物及其性质

化 合 物	形 态	M. P. (°C)	M-H 伸缩频率 (厘米 ⁻¹)	τ 值 ^a	备 注
HMn(CO) ₅	无色液体	-25	1783	17.5	25°C时液体仍稳定, 弱酸性
H ₂ Fe(CO) ₄	黄色液体 无色气体	-70	?	21.1	在 -10°C 时分解为 H ₂ + 红色 H ₂ Fe ₂ (CO) ₄
H ₂ Fe ₃ (CO) ₁₁	暗红色液体		?	25	
HCo(CO) ₄	黄色液体, 无色气体	-26	~1934	20	约在熔点时分解为 H ₂ + Co ₂ (CO) ₈
HW(CO) ₃ (h ³ -C ₆ H ₅)	黄色晶体	69	1854	17.5	在空气中短时间稳定
HFe(CO) ₃ (PPh ₃) ₂ [†]	黄色	—	?	17.6	由 Fe(CO) ₃ (PPh ₃) ₃ 在 H ₂ SO ₄ 中质子化而成

a. τ 值是高-分辨率质子核磁共振谱线的位置, 以 p. p. m. 表示, 四甲基硅烷的参考值是 10.00。

一般的讲, 羰基氢化物是较不稳定的物质。它们是通过酸化适当的羰合酸盐的钠盐或其它途径来制得的。可作为制备的例子有:



低温时, 铁和钴的羰基氢化物形成淡黄色的固体或液体, 约在 -10°C 和 -20°C 以上时, 液态物就分别开始分解; 在气相中, 它们相对地更稳定一些, 特别在用一氧化碳稀释时更这样。它们有令人恶心的臭味, 并易被空气氧化。HMn(CO)₅ 却十分稳定。

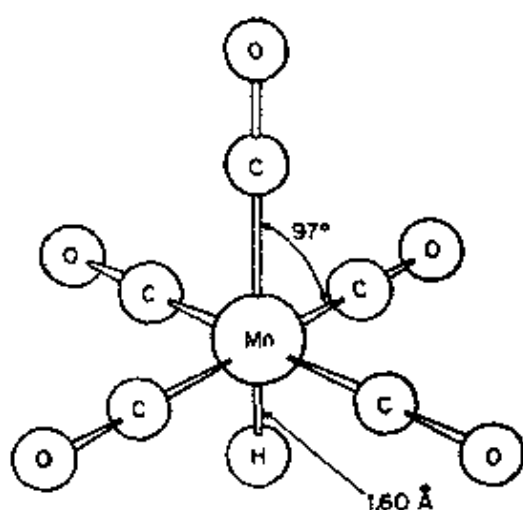
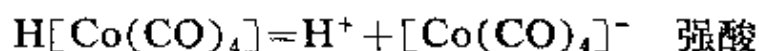
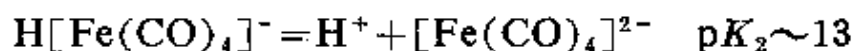
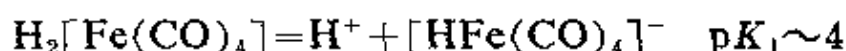
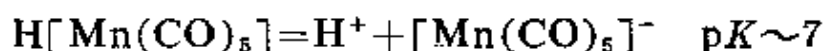


图 22-16 HMn(CO)_5 分子的结构, 图中指出氢原子的立体化学活性以及金属—氢间的距离大约等于正常共价半径之和

氢化物不太溶于水, 但它们在水中的行为同酸一样, 可离解出羰合酸盐阴离子:



羰合酸盐的氢化物如同一般络合物的氢化物一样, 在红外部分呈现出尖锐的 M—H 伸缩谱带, 并在高 τ 值处有质子核磁共振吸收(见表 22-3)。

然而, 很多年来一直争论着氢原子在金属的羰基氢化物及其有关化合物的结构中的位置²⁸, 经过仔细的研究, 特别是应用了中子衍射后才弄清楚了它的位置²⁹。一般来讲氢原子在配位多面体中占有一个常规的位置, M—H 的距离大约等于单键共价半径之和。 HMn(CO)_5 的结构(图 22-16)提供了一个很好的例子²⁹。

在多核羰基氢化物分子的情况下, 氢原子的位置一般被证明

28 J. A. Ibers, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1965, 16, 375.

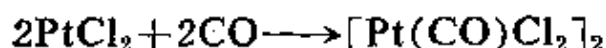
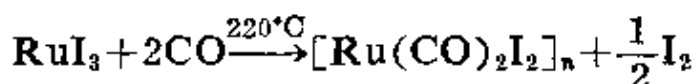
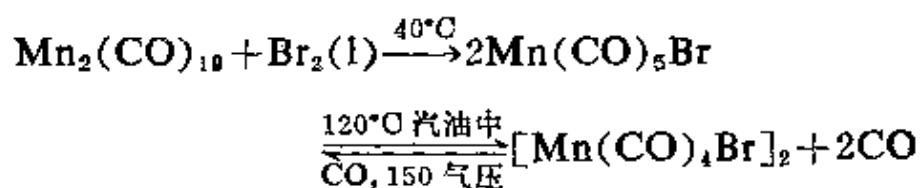
29 S. J. Laplaca *et. al.*, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1928.

是捉摸不定的。这个问题还未被中子衍射肯定性地解决。在个别的情况下,它们的可能位置曾被间接地提到过。例如 $\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$ 的X-射线晶体衍射图指出 Ru 原子是一种畸变的八面体分布,在每一个 Ru 原子上有三个端基 CO^{30} ; 八面体的畸变可用来建议氢原子起着三重桥的作用(处于两个相对的三角形面上)。

22-8 卤化羰基合物及其有关的化合物

对许多能生成二元羰基合物的元素来讲,它们的卤化物($\text{M}_x(\text{CO})_y\text{X}_z$)都是已知的。Pd, Pt 和 Au 虽不形成二元羰基合物,但其卤化物是存在的; Cu^{I} 和 Ag^{I} 则两者都存在。

不论是在高压下直接使金属卤化物和一氧化碳作用,还是在少数情况下通过用卤素断裂多核羰基合物的方法都可制得卤化羰基合物。例如:



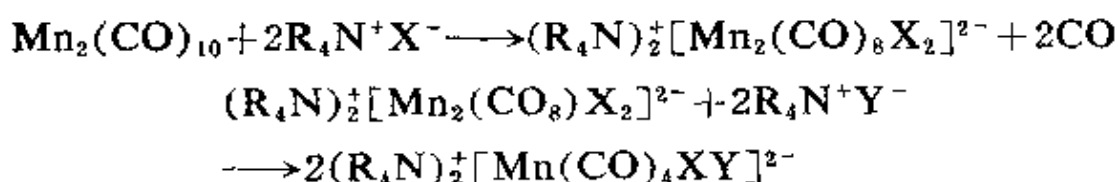
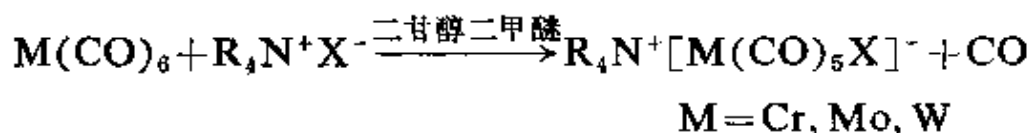
几例卤化物及其性质列表于表22-4中。

表 22-4 卤化羰基络合物的某些例子

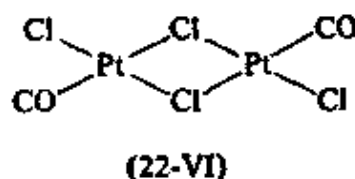
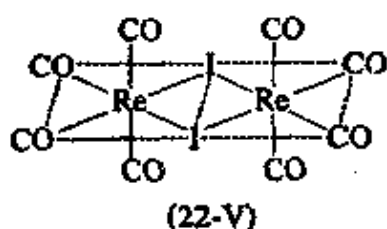
化合物	状态	熔点($^\circ\text{C}$)	备 注
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$	淡黄色晶体	升华	在有机溶剂中, 120°C 时失去 CO , 可被吡啶等物取代。
$[\text{Re}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]_2$	白色晶体	$>250^\circ\text{C}$ 分解	卤桥可被给予体或 CO (加压) 断开
$[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$	橙色粉末	$>200^\circ\text{C}$ 尚稳定	卤桥可被配位体断开
$[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$	黄色晶体	195°C ; 升华	水解; PCl_3 可取代 CO

30 M. R. Churchill et al., *Chem. Comm.*, 1970, 458.

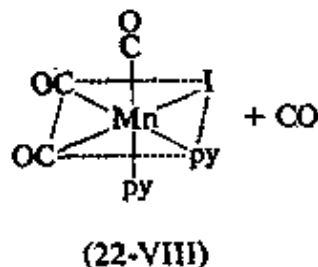
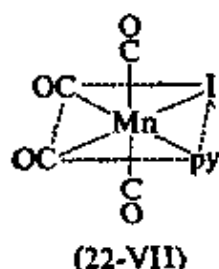
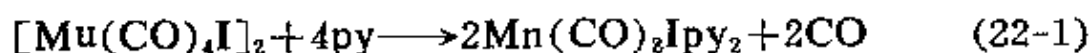
卤化羰基合物的阴离子也是已知的；它们常由卤素离子同金属羰基合物或其衍生物反应而得到：



卤化羰基合物的结构存在一点疑问；它们总是通过卤原子桥而不是羰基桥成为二聚或多聚体的，例如(22-V)和(22-VI)。



卤原子桥可被许多给予配位体如吡啶，膦的衍生物，异腈等断开。这并不限于卤化羰基合物，别的卤原子桥(如 23-1 节中的烯烃络合物)也可被断开。下述反应可引为例子：



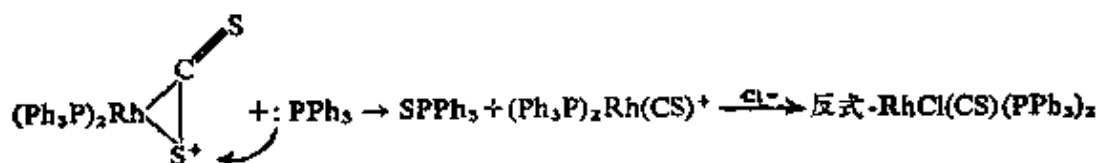
在反应(22-1)中，分裂的初始产物是(22-VII)，反应进一步进行就析出产物(22-VIII)。反应之所以如此进行，是因为(22-VII)中两个互处于对位的 CO，跨越金属原子而争夺同一金属的 π 键

合轨道。那末,当有氮,磷或砷的给予配位体存在时,由于这些配位体对比于CO具有低的 π 键合要求或容量,所以一个对位的CO基将被它们所取代。然后,这第二个吡啶配位体(或其它)的插入必须相互处于顺式的位置上。基团的这种在一定的立体化学位置上的变化形式已在对位效应(见21-16节)的标题下讨论过了。我们也注意到进一步置换在(22-VIII)中的CO是困难的,八面体上已有三个位置被本质上没有 π 键合作用的配位体所占据,因此剩下的三个CO基必须担负起使金属原子上负电荷离域的作用,它们将专用金属 d_{xy} , d_{yz} 和 d_{zx} 轨道的电子于 π 键合,所以在(22-VIII)和类似的衍生物中,金属—碳的键合作用是最强的。

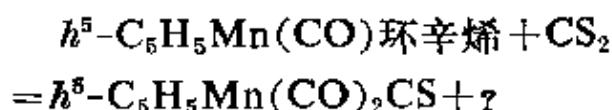
最后可以看到,尽管,存在 $\text{Ni}(\text{CO})_4$,却没有相应的钯和铂的羰基合物,而另一方面, Pd^{II} 和 Pt^{II} 有卤化羰基合物,而 Ni^{II} 却没有(无论如何,磷所取代的 Ni^{II} 卤化物存在)。这些差异的原因大致在于电子结构方面(Ni , d^8s^2 ; Pd , d^{10} ; Pt , d^9s)以及包括形成零和II氧化态的络合物时所需要的激发能;发现 Ni^0 形成 π 键比 Pd^0 或 Pt^0 容易得多,而 Pd^{II} , Pt^{II} 比 Ni^{II} 容易得多。三种金属的 $\text{M}(\text{PF}_3)_4$ 衍生物($\text{M}=\text{Ni}$, Pd 或 Pt)以及例如 $\text{PtCO}(\text{PPh}_3)_3$ 和 $\text{Pt}_3(\text{CO})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ 等络合物都是已知的。

22-9. 硫代羰基合物及其有关络合物

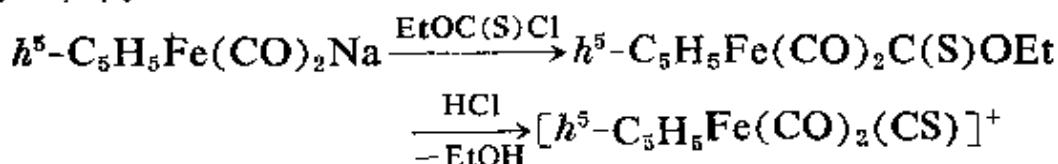
虽然类似于CO的CS在一般情况下并不存在,但含有硫代羰基配位体的络合物已制得不少,络合物中还同时存在着别种配位体。这些络合物主要从 CS_2 中制得³¹, CS_2 作为配位体而生成一种中间物, CS_2 在其中通过硫原子结合在任一端上或形成一个三元环(见24-A-2节)。所以, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 同 CS_2 反应可以得到 $\text{RhCl}(\eta^1\text{-CS}_2)(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2$ 。在极性溶剂存在下(如甲醇),可生成一种含有 $\eta^3\text{-CS}_2$ 基的阳离子,然后再与三苯基膦反应生成硫代羰基络合物(反式- $\text{RhCl}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2$ 以及三苯基膦的硫代物:



在另一些反应中, 硫原子从 CS_2 中被烯烃所除去, 可能是通过环硫化烯烃, 但并未肯定下来^{31b}, 例如:



等电子的铁的阳离子是更合理地通过乙基氯代硫代甲酸盐合成的^{32a}, 即:



硫代羰基络合物的 CS 伸缩区为 $1270\text{--}1360\text{ 厘米}^{-1}$, 这取决于金属的氧化态, 络合物的电荷等, 而捕集在 -190°C 冷阱中的 CS 伸缩频率为 1274 厘米^{-1} 。其 $d\pi\text{--}p\pi$ 键合作用类似于羰基化合物。在 $h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}_2(\text{CS})^+$ 中 CS 基能进行类似于配位体的 CO 同叠氮离子的亲核反应^{32b}(见24-A-2节)。

CS_2 化合物有着广泛的化学行为, CS_2 在金属-氢, 金属-碳和其它键中进行插入反应³³(见24-A-3节)。由 CS_2 同 $\text{HRe(CO)}_2(\text{PPh}_3)_3$ ^{34a} 和 $\text{HPtCl(PPh}_3)_2$ ^{34b} 作用所得的两种络合物的结构已

- 31 (a) M. C. Baird, G. Hartwell and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 865, 2037; J. D. Gilbert, M. C. Baird and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 2198; M. Yagupsky and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 2813; M. J. Mays and F. P. Stefanini, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 2747.
(b) I. S. Butler and A. E. Fenster, *Chem. Comm.*, **1970**, 933.
- 32 (a) L. Busetto and R. J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, **90**, 3283;
(b) L. Busetto, M. Graziani and U. Belluco, *Inorg. Chem.*, **1971**, **10**, 78.
- 33 D. Commereuc, I. Douek and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 1771.
- 34 (a) V. G. Albano, P. L. Bellon and G. Ciani, *J. Organometal. Chem.*, **1971**, **31**, 75.
(b) A. Palazzi, L. Busetto and M. Graziani, *J. Organometal. Chem.*, **1971**, **30**, 273.

分别得到确证,在第一种情况下生成了螯合的二硫代甲酰基 ReS_2CH ,而在第二种情况下是 PtSC(S)H 基。 CO_2 也能进行类似的插入反应,几种过渡金属的二氧化碳络合物已被确认³⁵。

22-10. 双氮(N_2)络合物

CO 与 N_2 (以后称之为双氮)具有等电子这一事实促使人们去考虑类似于 $\text{M}-\text{CO}$ 键的 $\text{M}-\text{NN}$ 键存在的可能性,这已有好多年了。直到 1965 年才报导出第一个例子 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ 。^{36a} 后续的工作^{36b}指出 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ 阳离子可以通过一系列的途径获得,如:

N_2H_4 与 RuCl_3 水溶液反应;

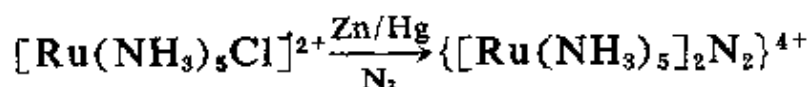
NaN_3 与 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ 反应;

N_2 (100 气压)与 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ 反应;

$\text{RuCl}_3(\text{aq})$ 与 Zn 在 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 中反应。

其中直接用 N_2 置换的反应或许是更值得重视的。不过与早期的报告相反,没能找到一种把 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ 中的配位氮还原成氨的途径。事实上没有报导过稳定络合物中的配位氮能被还原成 NH_3 。只在少数几个体系中(见 12-3 节), N_2 曾被低价的金属原子催化还原成 NH_3 ³⁷, (大概是通过瞬时的 $\text{M}-\text{N}_2$ 络合物)。

成桥的 N_2 配位体第一次被观察到是在下列反应的产物中:



此双核离子之拉曼光谱在 2100 厘米^{-1} 处有一根强的谱线,它表示

35 I. S. Kolomnikov *et al.*, *Chem. Comm.*, 1971, 972.

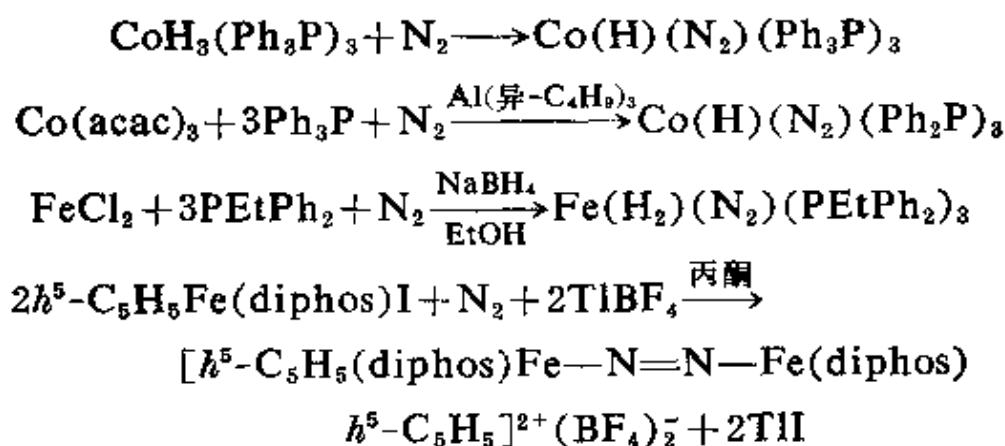
36 (a) A. D. Allen and F. Bottomly, *Accounts Chem. Res.*, 1968, 1, 360 (该方面工作综述); R. Murray and D. C. Smith, *Coordination Chem. Rev.*, 1968, 3, 429; J. E. Fergusson and J. I. Love, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1970, 20, 33; (b) J. Chatt *et al.*, *J. Chem. Soc.*, (A) 1970, 1479.

37 E. E. Van Tamelen, H. Rudler and C. Bjorkland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3526.

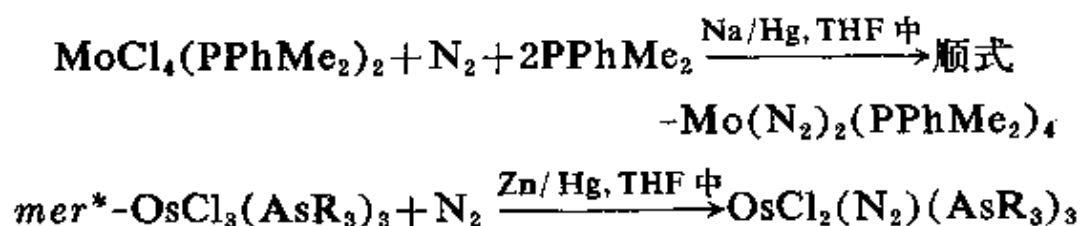
直线型结构 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{N}\equiv\text{NRu}^{\text{II}}$ 的可能性大于弯曲型结构 $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{N}=\text{N}-\text{Ru}^{\text{III}}$ 。

端式的 N_2 配位体在 $1930-2230\text{ 厘米}^{-1}$ 处有一强的红外谱带 (比游离 N_2 的 2331 厘米^{-1} 低 $100-400\text{ 厘米}^{-1}$)，此谱带可作判别之用。

在下述这些反应中可以观察到在大气压力下直接用 N_2 气来生成 N_2 的络合物³⁸：



还有许多其它金属同叔膦或肼生成的络合物，例如顺式和反式的 $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PR}_3)_4$ ， $\text{ReX}(\text{N}_2)(\text{PR}_3)_4$ 和 $\text{OsX}_2(\text{N}_2)(\text{AsR}_3)_3$ 。甚至在一大气压下³⁹，用 Na 或 Zn 的汞齐在 N_2 气氛中还原它们的卤化物而容易地制得它们的 N_2 络合物，如：



38 W. E. Silverthorne, *Chem. Comm.*, 1971, 1310; M. Aresta *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 1971, 5, 203; *Chem. Comm.*, 1971, 781.

* mer 系 meridional 之缩写，其意指配位八面体上三个配位基中的一个配位基对互处于对位的另两个配位基呈顺式排列，——译者注。

39 T. A. George and C. D. Seibold, *J. Organometal. Chem.*, 1971, 30, C13; J. Chatt *et al.*, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 842; 1971, 702, 895.

某些双氮络合物的主要结构特征列于表 22-5 中⁴⁰。最重要的一点是 M—N—N 基实质上为直线形, 是 N—N 间距略有增加(游离氮是 1.698 Å), 而 M—N 间距较预计的单键稍短些。

表 22-5 某些 M—N≡N 基的结构参数⁴⁰

化 合 物	M—N(Å)	N≡N(Å)	MNN
[Ru(NH ₃) ₅ N ₂]Cl ₂ ^a	2.10	1.12	180
CoH(PPh ₃) ₃ N ₂ ·Et ₂ O	1.80	1.16	175
CoH(PPh ₃) ₃ N ₂ ^b	1.78	1.10	178
	1.89	1.12	178
[Ru(en(N ₂)(N ₂)]PF ₆	1.89(1)	1.11(1)	179(1)

a. 由于晶体畸变, 偏差未定。b. 单位晶胞中有两个独立的分子。

M—N₂ 基中的键合作用和预料的一样, 在本质上类似于端基 M—CO; 同样包含若两种基本成分, 就是 M←N₂ 的 σ-给予和 M→N₂ 的 π-接受。CO 和 N₂ 的分子轨道能量差由小变得很大, 这说明 N₂ 络合物是不稳定的⁴¹。对 CO 来讲, σ-给予轨道是弱的反键轨道, 而 N₂ 的相应轨道却是成键特征的。所以 N₂ 比起 CO 来是一种显著低劣的 σ-给予体。现今观察到在 N₂ 和 CO 的对应络合物中, 假如金属和其它配位体相同时, N₂ 和 CO 频率降低的百分率是几乎相同的。就电子因素而言, CO 络合物中 CO 键的变弱可完全归结为从金属 dπ 轨道到 CO π* 轨道的反馈给予效应, 它仅被 σ-给予所稍微抵消。而另一方面, N₂ 络合物中 N≡N 键却同时被 σ-给予和 π-反馈接受所减弱。从两种配位体在伸缩频率上的相似变化这点出发, 可认为不论在 σ-给予还是在 π-接受

40 F. Bottomly and S. J. Nyburg, *Acta Cryst*, 1968, B, **24**, 1289; J. H. Enemark et al., *Chem. Comm.* 1968, 96; B. R. Davis, N. C. Payne and J. A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1240; B. R. Davis, and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 2768.

41 J. Chatt, D. P. Melville and R. L. Richards, *J. Chem. Soc. (A)* 1969, 2841.

因素方面, N_2 都弱于 CO 。换言之, N_2 的络合物总之是不稳定的。

电子发射光谱指出 $N \equiv N$ 键在 $[ReCl(diphos)_2(N_2)]$ 和 $[ReCl(diphos)_2(N_2)]^+$ 中都有着相当大的极性⁴²。

22-11. 异腈络合物

异腈络合物可从金属羰基化合物的直接取代反应或别的途径制得。它们包括这样一些晶体, 如对空气稳定的红色 $Cr(CNPh)_6$, 白色的 $[Mn(CNCH_3)_6]I$ 以及橙色的 $Co(CO)(NO)(CNC_7H_7)_2$, 所有这些化合物均溶于苯中。

异腈化合物一般呈现出较 CO 为强的 σ 给予能力, 已知在某些络合物中, 例如 $[Ag(CNR)_4]^+$, $[Fe(CNR)_6]^{2+}$ 和 $[Mn(CNR)_6]^{2+}$ 中, π 键相对来说并不重要; 这种类型的化合物对 CO 来讲是未知的。然而, 当金属原子处于低氧化态时异腈化合物也明显地从它反馈地接受电子。从它们能生成 $Cr(CNR)_6$ 和 $Ni(CNR)_6$ 的能力可定性指出它们类似于羰基, 比较 CO 和 CN

表 22-6 在同系物中 CO 和 CN 基的频率与游离 CO 和 $CNAr^a$ 基相比时的降低值

分 子 ^b	每一种基本模式的 $\Delta\nu$ (厘米 ⁻¹)		
$Cr(CO)_6$	43	123	160
$Cr(CNAr)_6$	68	140	185
$Ni(CO)_4$	15	106	
$Ni(CNAr)_4$	70	125	

^a Ar 表示 C_6H_5 和 $P-CH_3OC_6H_4$

^b 异腈基的数据来自 F. A. Cotton and F. Zingales, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, 83, 351.

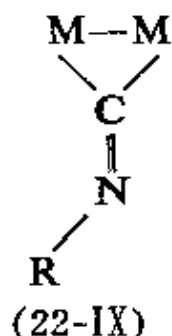
的伸缩频率则可进一步定量化。表 22-6 指出 CN 的伸缩频率在 $Cr(CNAr)_6$ 和 $Ni(CNAr)_4$ 分子中的区域低于相应的游离 $CNAr$

42 G. J. Leigh et al., *Chem. Comm.*, 1970, 1661.

基, 其差值大于 CO 模式在相应的羰基络合物中所低于游离 CO 的频率差。这些结果在文献中未得出定量的意义, 只指出异腈化合物的反馈接受能力可与 CO 相匹敌。一系列的其它红外研究结果⁴³ 也得出这个结论或与之相似的结论。

在低价金属的异腈络合物中存在着广泛的反馈-给予, 可从 Co^I 络合物 $[\text{Co}(\text{CNCH}_3)_5]^+$ 的 $\text{Co}-\text{C}$ 间距得到证明⁴⁴ 其平均值是 1.87 \AA , 至少比 $\text{Co}-\text{C}$ 单键短 0.17 \AA , 一般短 $\sim 0.25 \text{ \AA}$, 还指出它们的键级是 $1.5-2.0$ 。

含有成桥的异腈基络合物的报导是比较少的(如 22-IX), 它们是一种十分稳定的, 可以延伸的结构单元。



例如: $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\mu-\text{CO})(\mu-\text{CNPh})\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$

和 $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\mu-\text{CNR})_2\text{Ni}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$

22-12. 一氧化氮络合物⁴⁵

NO 分子比 CO 分子除了多一个占有 π^* 轨道的电子以外, 两者极为相似(见 3-10 节)。由于这种相似性, CO 与 NO 形成许多类似络合物。但因存在一个多余的电子, NO 还形成一类羰基合

43 M. Bigorgne, *J. Organometallic Chem.*, 1963, 1, 101; R. K. Joshi, P. L. Pauson and W. H. Stubbs, *J. Organometallic Chem.*, 1963, 1, 51; R. C. Taylor and W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.* 1964, 3, 584.

44 F. A. Cotton, T. G. Dunne and J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 318.

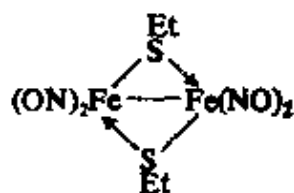
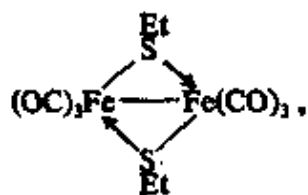
45 B. F. G. Johnson and J. A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.*, 1966, 7, 277; W. P. Griffith, *Adv. Organometallic Chem.*, 1968, 7, 211.

物所没有的弯曲型 MNO 化合物。

直线型的端式 MNO 基 像羰基同具有一个 σ 空轨道和一对填满的 $d\pi$ 轨道的金属原子反应时能生成一个直线型 MCO 基(含有一个 $C \rightarrow M\sigma$ 键和一个明显的 $M \rightarrow C\pi$ 键)一样, NO 基也同金属原子进行这种至少在结构与电子的形式上相似的反应, 它要求金属原子有一个空的 σ 轨道和仅含有三个电子的一对 $d\pi$ 轨道。就 $Md\pi \rightarrow \pi^*(NO)$ 的键合作用而言, 充满这组轨道的四个电子中, 有三个来自 M, 一个来自 NO。实际上, 在此情况下, NO 的三个电子全部进入成键组态, 而 CO 却又贡献出二个电子。因此, 为了形式上的电子“分类记录”, 把 NO 配位体看成一个三电子给予体, 在同样的意义上, 把 CO 基看成一个二电子给予体。这就得出下列十分有用的计量性规则, 利用它们时, 就不必再特殊地把不同数目的电子定位到一些特定的 σ 或 π 轨道中去了。

(1) 与含有一个 $M(CO)_n$ 基者等电子的化合物, 例如 $M'(CO)_{n-1}(NO)$, $M''(CO)_{n-2}(NO)_2$ 等, 其中 M' , M'' 等金属的原子序数比 M 低 1, 2... 等数目。某些实例如: $(\eta^5-C_5H_5)CuCO$, $(\eta^5-C_5H_5)NiNO$; $Ni(CO)_4$, $Co(CO)_3NO$; $Fe(CO)_2(NO)_2$, $Mn(CO)NO_3$; $Fe(CO)_5$, $Mn(CO)_4NO$ 。

(2) 三个羰基可以被二个 NO 基取代。有关的成对化合物有:



(红色酯)

已经确认⁴⁶, 化合物 $\text{Co}(\text{NO})_3$ 是唯一的纯亚硝酰基化合物 (即 $\text{M}(\text{NO})_n$ 型)。 $\text{Fe}(\text{NO})_4$ 和 $\text{Ru}(\text{NO})_4$ 曾被报导过, 但它们的真正结构特性从未被明确地建立起来。铁的化合物曾被当作一种离子的结构 $\text{NO}^+[\text{Fe}(\text{NO})_3]^-$; 此种阴离子似乎是合理的, 它与 $\text{Co}(\text{NO})_3$ 属等电子。前面指出的计量性规则使我们能假定 $\text{Cr}(\text{NO})_4$ 是可能存在的, 因它与 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ 具有相同的结构和等电子, 但迄今未见报导。

应该看到“直线型 MNO 基”的含义并非不允许它在某种情况下有一点弯曲, 这如同端基 MCO 一样, 基团不一定处于轴对称的环境中。在 $[(\text{ON})_2\text{FeI}]_2$ ⁴⁷ 中 MNO 角度低达 161° , 而在类似的红色酯(Roussin) $[(\text{ON})_2\text{FeS}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$ 中是 167° , 通常在直线型 MNO 基中呈 $170-175^\circ$ 角。以后可以看到, “弯曲型 MNO 基”的角度是 $120-140^\circ$ 。

在同时含有 MCO 和直线型 MNO 基的化合物中, M—C 键长和 M—N 键长之间差一个很小的定值 ($\sim 0.07 \text{ \AA}$), 这数值大致相当于在 C 和 N 半径上所预计的差值。所以, 结构的数据指出在可类比的条件下, M—CO 和 M—NO 键大概是等强度的。⁴⁸从化学含义上讲, M—N 键表现出更强些, 以致于混合有羰基和亚硝酰基的化合物进行取代反应的典型结果是 CO 的取代而不是 NO。例如 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ 与一系列 R_3P , X_3P , 胺以及 RNC 等反应时, 相应地产生 $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}$ 的产物。

直线型 MNO 基的 NO 振动频率证实了从 M 到 N 的 π -键合作用的离域概念, 这种作用产生可察觉的 $\text{NO}\pi^*$ 轨道填满数。物

46 I. H. Sabherwal and A. B. Burg, *Chem. Comm.*, 1970, 1001.

47 L. F. Dahl, E. Rodulfo de Gil and R. D. Feltham, *J. Amer. Chem. Soc.* 1969, 91, 1653.

48 B. A. Frenz, J. H. Enemark and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1288.

种 NO 和 O_2^+ 都有一个 π^* 电子, 它们的伸缩频率分别是 1860 和 1876 厘米^{-1} 。在具有零或低电荷的分子中, 典型的直线型 MNO 基频率的实验值处于 1800—1900 厘米^{-1} 区域内, 此事实指明约有一对电子共享于金属 $d\pi$ 轨道和 $NO\pi^*$ 轨道之间

化合物 $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2FeNO$ 含有一个直线型的 FeNO 基⁴⁹, 在它的电子结构方面还要说几句⁵⁰。在 $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2Fe$ 基中并不存在一个与空的 σ 轨道在一起的半充满 $d\pi$ 轨道, 而按理想化的规则来看, 这似乎应该出现在所形成的直线型 MNO 键中。在这种情况下, 两个充满的 $d\pi$ 轨道同 NO 的 π^* 轨道作用十分强 ($\nu_{NO}=1735 \text{ 厘米}^{-1}$)。反键成分因之而升高到如此高能量, 以致多余的电子大概移入金属的 $\sigma^*(d_{x^2-y^2})$ 轨道。

成桥 NO 基。 比起桥基 CO 来, 桥基 NO 是不常见的, 但也存在着同样的两种形式, 二重和三重桥。化合物 $(\eta^5-C_5H_5)_3Mn_3(NO)_4$ 中存在着一个三重 NO 桥和三个二重 NO 桥⁵¹。很不凑巧, 由于晶体的无序而妨碍了分子参数的正确测量。一种结晶学的鉴定指出在

$(\eta^5-C_5H_5)(NO)Cr(\mu-NO)(\mu-NH_2)Cr(NO)(\eta^5-C_5H_5)$ 中存在着对称的二重 NO 桥^{52a}, 而在

$(\eta^5-C_5H_5)(NO)_2Mn(\mu-NO)_2Mn(\eta^5-C_5H_5)NO$ 中存在着很不对称的二重 NO 桥^{52b}。

从红外光谱中可以肯定, 在一系列的其它化合物中, 例如 $[\eta^5-C_5H_5CoNO]_2$, 也存在桥基 NO。

49 G. R. Davies *et al.*, *J. Chem. Soc.*, B, 1970, 1275.

50 H. B. Gray, I. Barnal and E. Billig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3404

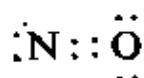
51 R. C. Elder, F. A. Cotton and R. A. Schunn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 3645.

52 (a) L. Y. Y. Chan and F. W. B. Einstein *Acta Cryst.*, 1970, B, 26, 1899;

(b) J. L. Caldevon *et al.*, *Chem. Comm.*, 1971, 1476.

与桥基 CO 的相应类型一样, NO 的伸缩频率随桥的延伸而降低。在 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Mn}_3(\text{NO})_4$ 中有属于二重 NO 桥的 1543 cm^{-1} 和 1481 cm^{-1} 的两个谱带, 还有一个属于三重 NO 桥的 1320 cm^{-1} 。在 $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{NO})\text{Cr}(\mu\text{-NO})(\mu\text{-NH}_2)\text{Cr}(\text{NO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ 中, 端基 NO 的吸收区在 1644 cm^{-1} 处, 而其中桥基 NO 的频率是 1505 cm^{-1} 。

成桥 NO 基也可以看作是一个三电子给予体。二重桥的一个 NO 可以表示为:



形成两个 M—N 单键所需要的附加电子是由一个金属原子提供的。该情况在形式上十分相似于成桥卤原子。

弯曲型端式MNO基 早已知道 NO 可以同一价基团例如卤原子, 烷基等形成单键而得到一种弯曲型的 XNO 或 RNO 基:



较近的研究⁵³指出具有合适电子组态和不完全配位壳层的金属原子可按同样的方式与 NO 接合。当不完全配位的金属离子 (L_nM) 具有 $t_{2g}^6e_g$ 组态时就可以形成多于一个的 σ 单键而出现这种 NO 络合物。表 22-7 列出某些已被 X-射线晶体分析所证明的具有这种形式的 M—NO 结构的化合物。

弯曲型 MNO 基的 NO 伸缩频率一般低于直线型 MNO 体系, 降到 $1525\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ 的区域内, 例外的是当其处于阴离子

53 D. J. Hodgson *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 1968, **90**, 4486; D. A. Synder and D. L. Weaver, *Inorg. Chem.* 1970, **9**, 2760; C. G. Pierpont *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4760; J. A. Ibers *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1035; 1043; *J. Chem. Soc.*, (A), 1971, 2146.

表 22-7 已被证明具有弯曲型 MNO 基的化合物

化 合 物	$\angle \text{MNO}$ (度)	ν_{NO} (厘米 ⁻¹)
$[\text{Coen}_2\text{Cl}(\text{NO})]^+$	121	1611
$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{NO}]^+$	124	1680
$\text{IrCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$	123	1560
$\text{IrI}(\text{CH}_3)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$	120	1525
$[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{NO}]^+$	136	1687 ^a
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{2+}$ ^b	119	1610
$\text{Co}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NO})$	139 ^c	1626

- a. 另一个 NO 基是直线型 MNO 的, 其伸缩频率为 1845 厘米⁻¹。
 b. 此单核阳离子存在于被称为“黑色” $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Br}_2$ 中。“红色异构体”很明显地不是它的异构体, 是一种双核分子, $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{N}_2\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_4$, 所以后者不是一种亚硝酰基络合物。
 c. 由于晶体孪生而结构不够精确。

络合物中, 例如 $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{4-}$, ν_{NO} 为 1515 厘米⁻¹。至少这个结果可以试验性地用于弯曲型和直线型结构的判别。假如这真成为一种有力的判据, 那末现在见于文献的某些 NO 络合物就可以被强烈地怀疑, 因被说成是弯曲型的构造, 如 $\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{NO})_2$ 等的中性或阴离子络合物具有低得多的 ν_{NO} 。在有机的亚硝酰基化合物中 (RNO), ν_{NO} 一般处于 1500—1600 厘米⁻¹ 区域内。

亚硝酰氰基络合物 虽然这一类络合物与亚硝酰基络合物基本上没有什么差别, 但 $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{n-}$ 离子却受到特别的注意。经 X-射线晶体分析研究, 知道它们具有八面体配位的金属原子和直线型 MNO 基。这些化合物是 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (被称为硝基普鲁士离子), $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{4-}$, $[\text{V}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ 以及 $[\text{Mo}(\text{CN})_5\text{NO}]^{4-}$ 。除 $[\text{V}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ 外, 在每一种情况中, $\text{M}(\text{CN})_5^{n-}$ 具有 t_{2g}^5 的电子组态以及一个空 σ 轨道, 所以形成直线型 MNO 基是预料得到的。 $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{4-}$ 中 CrNO 基的线性至今还未说清楚, 但有理由认为它相似于等电子的 $[\text{Mo}(\text{CN})$

$\text{NO}]^{4-}$ 离子, 后者中键角为 $175 \pm 3^\circ$ ⁵⁴。近期工作指出 $[\text{V}(\text{CN})_5\text{NO}]^{5-}$ 大概并不存在, 虽然它与刚才提到的那些离子等电子。所谓化合物 $\text{K}_3[\text{V}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 实际上就是 $\text{K}_3[\text{V}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁵。 $[\text{V}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ 离子较前一离子少两个电子。在此种情况下, 可合理地假定 NO 中 d_{xy} 轨道是空的, 所以在对应于 $\text{V}-\text{N}-\text{O}$ 轴成为 $\text{V}(\text{CN})_5$ 部分的 π 轨道的二个 t_{2g} 轨道 (d_{xz}, d_{yz}) 中配置了三个电子, 这与其它 $\text{M}(\text{CN})_5$ 部分在反应前的情况是一样的。可以定性地说明, 在所有的情况下, 存在着同一种类的金属— $\text{NO}\pi$ 体系。

表 22-8 中 ν_{NO} 和 $d_{\text{N}-\text{O}}$ 的变化趋势证明 π 键的范围和强度按 $\text{Fe} < \text{Mn} < \text{Cr} \sim \text{V}$ 的顺序连续增加⁵⁶。对 $d\pi$ 轨道讲, 有效核电荷的增加 (从 V 到 Fe) 使 π 轨道能量降低并收缩, 造成与 π^* 轨道重叠得不好, 遍布到 $\text{M}-\text{N}-\text{O}$ 基上键合的成对 π -分子轨道的所占的成分从钒化合物的 50% $\text{NO}\pi^*$ 变化到铁化合物时仅有的 25% 左右。

表 22-8 $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{n-}$ 离子的某些性质

离 子	$\nu_{\text{NO}}(\text{厘米}^{-1})$	$d_{\text{N}-\text{O}}(\text{\AA})$
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	1939	1.13
$[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$	1725	1.21
$[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{4-}$	1515	—
$[\text{V}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$	1530	1.29

常和刚才提到的那些化合物在一起讨论的还有 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ 离子, 但其结构却大不相同, 因为 $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ 基是一种不完全的八面体, 它具有充满的 t_{2g} 轨道, 并且在 σ 轨道中只有一个电子; 它与 NO 结合成一个弯曲的 $\text{Co}-\text{N}-\text{O}$ 基。它的 X-射线研

54 D. H. Svedung and N. -G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.*, 1968, **22**, 1551.

55 S. Jagner and N. -G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.*, 1970, **24**, 1988.

究结果是十分有趣的。

钌的亚硝酰基络合物 钌的亚硝酰基络合物比任何其它元素的多得多,成为钌化学的一个特色(见26-F-5节)。

氧化态判定中的分歧 在直线型和弯曲型的端式NO基配位的络合物中如何去判定金属的氧化态都是含糊不清的。

就直线型的分子而言,近期文献中通常认为NO的式子是 NO^+ 离子。例如在熟知的硝基普鲁士离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ 中,金属的氧化数被认为是+2,它具有一种 d^6 的电子组态。尽管这是一种似乎有理的数值,但穆斯堡尔(Mössbauer)谱以及其它的物理证据^{56b}指出铁的有效氧化数是+3。这一数值是假定NO在本质上作为中性配位体而得到的。这一想法是NO首先转移它的 π^* 电子到铁上去而成为 NO^+ ,此阳离子成为一种电子-给予体,最后 $d\pi$ 电子密度再反馈转移到 π^* 轨道上去,这种从它先转移一个电子的方式看上去是对净电子分配法的不必要复杂化。它的唯一优点是在某些场合下可以直观地满足金属的氧化数。然而,许多情况下,在直观上也得不到满意的氧化数,例如 $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO})_3$ 中M的氧化数是-2和-3。

对物理和化学重要的是真正的电子分布,所以在本质上属于共价键的场合下,应该避开由判定氧化数所必须的或从而得出结果的离子式。我们根据NO的 π^* 电子与金属的 $d\pi$ 电子成对来处理M—NO键,并以此来描述本质上是电中性的电子分布,同时得出金属原子的正确电子构型的说明。

文献中对弯曲的M—N—O基的描述有两种相反的式子。某些作者⁵⁷建议这类化合物可看作为一个 NO^- 络合物,而另一些作

56 (a) P. T. Manoharan and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 823;

(b) D. B. Brown, *Inorg. Chim. Acta*, 1971, 5, 314.

57 R. D. Feltham, W. Silverthorn and G. McPherson, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 344 及其一系列早期工作。

者却认为是 NO^+ 络合物。在前一种情况下的金属原子给出一对 σ 电子到氮原子的一个 $sp^2\sigma$ 轨道上去。看上去不相同的两种极端的离子形式中的任一种在物理学上都是逼真的。大概, 在每一种情况下, $\text{M}-\text{N}$ σ 键在本质上是多多少少受到极化的共价键, 到底采用那种表达形式, 这决定于金属及其所接触的配位体的真实性质。 NO^- 的表达形式在某些场合下是近乎真实的, 从它可得出直观的合理氧化数。例如在 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{NO})]^+$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{2+}$ 中, 假如把 NO 当作配位的 NO^- 离子, 那末 $\text{Co}^{2+}(\text{III})$ 的存在是不言而喻的, 并且与大量的 $\text{Co}(\text{III})$ 胺化学是非常吻合的。所以若认为这种分子含有 $\text{Co}(\text{I})$ 对 NO^+ 的给电子想法倒是有点儿奇怪的。

总结一下有关直线型和弯曲型端式 MNO 基的见解, 或许可以更好地描述结合在每个基团上的电子分布情况。在直线型 MNO 基中, 基本的相互作用是从 N 给予一对 σ 电子并伴随着一个 $\text{N}\pi^* \rightarrow d\pi$ 键, 还常常具有从 $d\pi \rightarrow \text{N}\pi^*$ 相互作用而来的附加键合。在弯曲型 MNO 基中, 相互作用基本上是由金属的一个 σ 电子和氮的一个 sp^2 轨道的 σ 电子形成的共价单键, 这个键可能具有一定程度的极性。

22-13. V 族和 VI 族配位体的给予体络合物

一系列的三价磷, 砷, 锑和铋的化合物和二价的氧, 硫, 硒的化

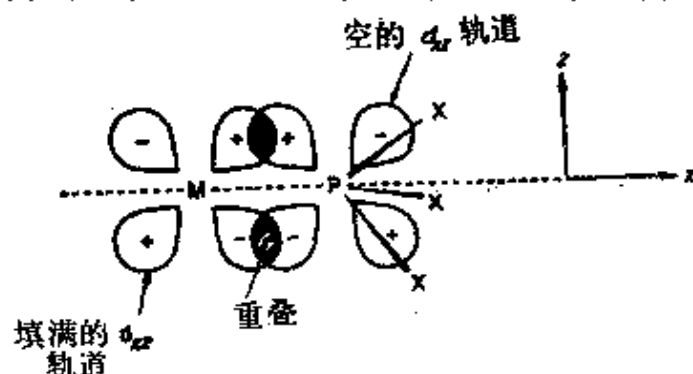


图 22-17 图中指出从一个填满的金属 d 轨道反馈键合而进入 PX_3 配位体中磷的空 $3d$ 轨道。取 z 轴为核间轴。利用 d_{yz} 轨道在 yz 平面上发生一个完全相同的轨道的重叠

合物都可以与过渡金属生成络合物。这些给予体分子都是十分强的路易斯碱，可以与接受体(如 BR_3) 生成络合物而并未使用其 d 轨道。然而，给予体原子有着空的 $d\pi$ 轨道，并有可能反馈接受而进入这些空轨道，(如图22-17 所示)。

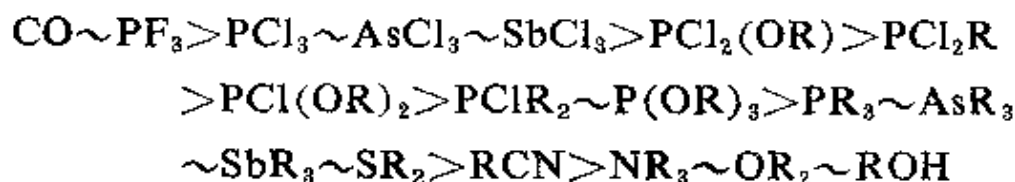
发生反馈-给予的程度决定于给予体原子本身以及与其接触的基团的电负性。 PX_3 , AsX_3 和 SbX_3 的同系物之间差别甚小，而含氮原子的配位体，因其缺少 π 轨道而造成 CO 振动的频率显著的降低，下述化合物的 CO 伸缩频率 厘米^{-1} 指明了这种情况：

$(\text{PCl}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	2040, 1991
$(\text{AsCl}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	2031, 1992
$(\text{SbCl}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	2045, 1991
$\text{dienMo}(\text{CO})_3$	1898, 1758

第 VI 族的配位体具有同样的情况。X 基的电负性对 CO 的伸缩频率具有显著的影响，如下所示：

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	1937, 1841
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	1994, 1922
$[\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}]_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	2027, 1969
$(\text{Cl}_3\text{P})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	2040, 1991
$(\text{F}_3\text{P})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	2090, 2055

在这些数据的基础上，把包括 V, VI 族给予体原子在内的一大系列配位体按 π 酸度的降低而排成下列顺序⁵⁸：



58 W. D. Horrocks, Jr., and R. C. Taylor, *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 723; F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 702; W. Strohmeier and F. J. Müller, *Chem. Ber.*, 1967, 100, 2812.

$>H_2NCOR$

在广泛的膦配位体(PX_3)系列中, 包含有 47 种不同的 X 基和 70 种不同的配位体(包括混合的, 如 PXX'_2 , $PXX'X''$ 型), 它们的顺序是在观察 $PX_3Ni(CO)_3$ ⁵⁹ 分子的 CO 伸缩频率的基础上获得的。将 X 基按增加 PX_3 或 PXX'_2 分子的电子接受能力的顺序排列起来, 发现这顺序与 X 基对 $XX'P(O)OH$ 型酸的离解常数的影响顺序十分吻合。

像刚才提到的那种广泛和一致的关系, 并不能明显地证实 PX_3 化合物有显著的 π 酸度。事实上, 有些作者⁶⁰ 企图把 CO 伸缩频率(是 PX_3 衍生物中 X 的函数)的全部变化归因于 σ 键, 从而得出在任一 $M-PX_3$ 键中, π 成份即使有, 也是不大的这种结论。根据这个观点, X 的电负性增加将导致从 PX_3 到 M 的给予减少而造成 M 参与同 CO 的弱 $d\pi-\pi^*$ 键合。

在这些观点之间有一种间接的判别方法, 那就是分析 X 的改变对 $M-PX_3$ 键长的影响。当 X 变得更电负性时, 导致 $Md\pi \rightarrow Pd\pi$ 键合作用增强, 而对 σ 键的影响不大, 此时 $M-PX_3$ 键增强并缩短。假如只有 σ 键是主要的, 那末 X 的电负性的增加而表现在 ν_{CO} 上的影响是由于 $M-PX_3$ 的 σ 键弱化的缘故, 此时 $M-PX_3$ 键必无疑减弱和加长。已精确地做过所须的试验⁶¹, 在这些工作中测定了 $Ph_3PCr(CO)_5$ 和 $(PhO)_3PCr(CO)_5$ 的结构。 $P-Cr$ 键在后一化合物中比前者短 0.11 Å。看来, 在这些化合物中, $Md\pi$

59 C. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2953.

60 M. Bigorgne, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1964, **26**, 107; R. J. Angelici and M. D. Malone, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 1731; L. M. Venanzi, *Chem. in Britain*, 1968, **4**, 162; R. J. P. Williams, *Chem. in Britain*, 1968, **4**, 277, and S. O. Grim and D. A. Wheatland, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 1716. (辨驳性文章)

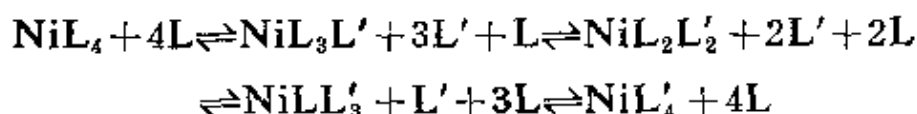
61 H. J. Plastas, J. M. Stewart and S. O. Grim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4326.

→Pd π 的键合作用是无可置疑的。

值得注意的是红外光谱的证据如同光电子光谱⁶²一样证实 PF₃ 是比 CO 还良好的 π 酸。PF₃ 可形成一个广泛的 M_x(PF₃)_y 化合物系列是毫不意外的, 它们之中有许多与相应的 M_x(CO)_y 化合物属同系物, 但也有一些化合物, 如 Pd(PF₃)₄ 和 Pt(PF₃)₄ 是没有羰基同系物的。阴离子[如 Co(PF₃)₄]⁻ 和氢化物[如 HCo(PF₃)₄]⁶³ 是已知的。光电子光谱指出, 在 Ni(PF₃)₄ 和 Pt(PF₃)₄ 中, 电荷因 σ 和 π 键合而转移, 这实际上是抵消性的⁶⁴, 雷同于 M—CO 成键情况。所以 PX₃, 特别是 PF₃ 有能力稳定金属的低氧化态⁶⁵, 是可以理解的。

PF₂ 基可以成为桥基, 但与属于三电子配位体的二重桥基 CO 不同。曾报导过 (PF₃)₃Co(PF₂)₂Co(PF₃)₃⁶⁶ 和 (PF₃)₃Fe(PF₂)₂Fe(PF₃)₃⁶⁷ 这两个化合物, 预计后者含有一个金属—金属键, 而前者没有。

当羰基合物分子被 PX₃ 取代(特别是两个或更多个取代)时, 确实变得稳定起来, 立体效应这时十分重要⁶⁸。对高数目取代的分子, 如 Ni(PX₃)₄, 立体效应在决定交换平衡的位置时变得比电子效应还重要得多, 例如:



62 J. C. Green, D. I. King and J. H. D. Eland, *Chem. Comm.* 1970, 1121.

63 T. Knick, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1967, 6, 53.

64 L. H. Hillier *et al.*, *Chem. Comm.* 1970, 1316.

65 L. Malatesta, R. Ugo and S. Cenini, *Advances in Chemistry Series No.* 62, American Chemical Society, Washington, D. C. P. 318.

66 T. Kruck and W. Lang, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1967, 6, 454.

67 P. L. Timms, *Chem. Comm.*, 1969, 1033.

68 C. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2956.

在分步离解平衡中也这样:



立体效应可以和一个容易测量的参数联系起来, 这个参数就是配位锥体的角度。配位锥体可定义为以金属原子为顶点的圆锥曲面, 恰好它包围住所有配位体原子的范德华面, 这些原子在M—P键周围旋转。配位锥体的角度越小, 配位体的定位竞争能力越大, 配位体之间的立体干扰变得越明显。根据配位锥体的角度, 知道具有锥角为 $184 \pm 2^\circ$ 的 PPh_3 是常见配位体中最劣的, 而 $\text{P(OCH}_3)_3$ ($107 \pm 2^\circ$) 是一种极良好的配位体。

22-14. 氰基络合物

氰络合物的生成几乎完全局限在 *d* 区过渡金属以及它们近邻的 Zn, Cd 和 Hg。这表示金属—CN 的 π 键对氰络合物的稳定性是多么重要, 以后还有别的证据支持这一观点。然而 CN^- 的 π 接受趋向看上去并不与 CO, NO^+ , 或 RNC 一般高, 因此有理由认为它是带负电荷的。 CN^- 强烈的亲核, 所以不一定须要用反馈键来解释它同金属(具有 II, III 正常氧化态的)生成的络合物的稳定性。由于 CN^- 和 CO, NO, RNC 有外表上的相似性, 在这一章中讨论它的络合物较为方便。

氰基络合物的类型 大量的氰络合物具有通式



并且是阴离子, 例如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ 。混合型络合物, 特别是 $[\text{M}(\text{CN})_5\text{X}]^{n-}$ 一类是众所周知的, 其中 X 可以是 H_2O , NH_3 , CO, NO, H 或卤素。

虽然曾预期成桥的氰基可能存在于 CO 基所形成的类似化合物中, 但并未得到肯定的证明。无论如何, 直线型 M—CN—M 氰桥是熟悉的, 它是许多氰化物和氰络合物晶体中的重要部分。

所以 AuCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 和 $\text{Cd}(\text{CN})_2$ 都是具有无限链的高聚物。

相应于许多氰基阴离子的游离无水酸可以离析出来, 例如 $\text{H}_3[\text{Rh}(\text{CN})_6]$ 和 $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。这些酸不同于其它络离子的相应酸, 例如 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 或 $[\text{BF}_4]^-$, 它们不能被离析出来, 除非作为水合氢离子 (H_3O^+) 的盐才有可能, 这些酸也不同于金属羰基氢化物, 其中不含金属—氢键。而是氢原子作为氢键位于阴离子之间, 即 $\text{MCN}\cdots\text{H}\cdots\text{NCM}$ 。氢原子的数量决定着结构的不同类型。例如在 $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ 中呈链状, 而在 $\text{H}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 中呈片状。就八面体阴离子而论, 结构上的差异不一定决定于质子数 (为 CN^- 离子数的一半)。 $\text{H}_3[\text{M}(\text{CN})_6]$ 的结构是一种无限的正规三维空间排布, 其中的氢键可能是对称的, 而在别的情况下, 结构可能复杂得多。

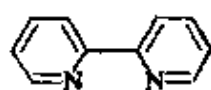
金属—氰基的键合作用 氰离子在光谱化学序列中占有一个很前的位置, 它引起强烈的电子云重排效应并产生强的反位效应。全部这些性质从所主张的 $\text{M}-\text{CN}\pi$ 键很容易说明, 并且半经验性的 MO 计算支持了这一说明。从氰络合物振动光谱的精密分析出发, π 键的存在是与之直线相符的, 但它并不似羰基合物中那样广泛。

氰离子具有稳定低氧化态金属离子的能力, 所以能这样, 大概就是因为 π^* 轨道接受了电子密度的缘故。零价金属的氰络合物一般不如相应的羰基合物稳定 (实际上, 这与明确的热力学或化学的概念相反), 这事实说明 CN^- 的 π -酸度不良, 但应看到氰络合物是阴离子, 如 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, 单凭这一理由, 它应该活泼得多。在有些已知的氰络合物实例中, 有着两种, 甚至三种连续的氧化态, $[\text{M}(\text{CN})_n]^{x-}$, $[\text{M}(\text{CN})_n]^{(x+1)-}$, $[\text{M}(\text{CN})_n]^{(x+2)-}$, 因此它们也属于下一章中所要讨论的络合物。

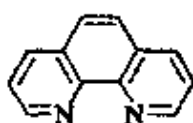
具有离域 π 体系的配位体

22-15. 联吡啶及其同类胺的络合物⁶⁹

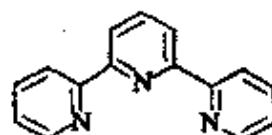
具有多种氧化态的许多种金属原子能与下述三种配位体生成络合物，它们是：联吡啶(bipy) (22-X)，1,10-二氮杂菲(phen) (22-XI)和三吡啶(terpy)(22-XII)。对“正常”氧化态的金属离子讲，



(22-X)



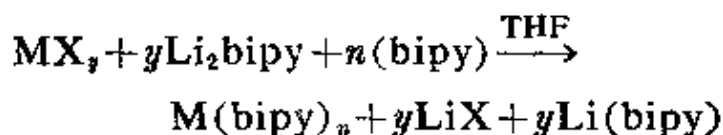
(22-XI)



(22-XII)

无一例外，金属 $d\pi$ 轨道同配位体的 π^* 轨道显著地相互作用。这些配位体可稳定金属原子于极低的表观氧化态，并且这些络合物中配位体的 π^* 轨道是离域的，因此配位体可更好的表达成阴离子自由基 $L^{\cdot-}$ 。在联吡啶络合物方面已发表很多工作，显然“Phen”和“terpy”也有类似络合物。

制备方法很多。含有“正常”氧化态的过渡金属离子的络合物可以很容易地由常规的反应制得，然后再让它被不同的试剂还原(如Na/Hg, Mg或 BH_4^-)。最普通的方法是使用 Li_2bipy :



值得注意的是许多高度活泼的金属有机化合物，当引入这些配位体后可以对水解作用呈现稳定状态。对 R_2Zn , R_2Cd 和 R_2Hg 讲，确实如此。

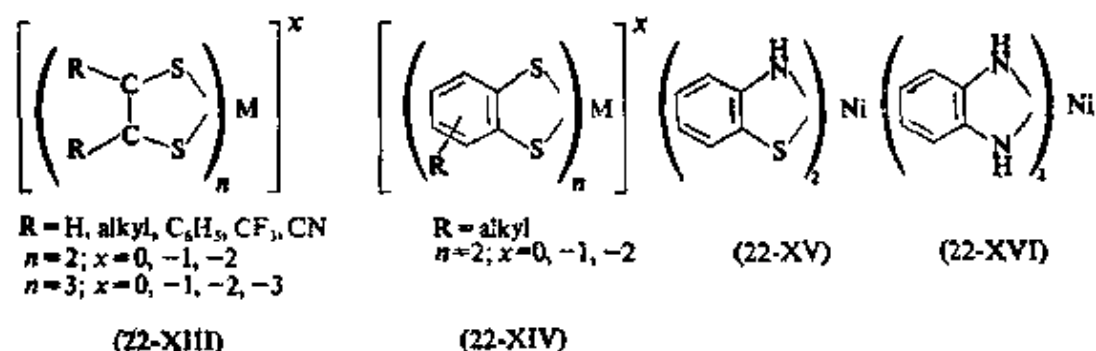
低价金属的这一类络合物常具有不同的颜色，它们常是深色

69 W. R. Mc Whinnie and J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1969, 12, 135.

的。这些过渡金属络合物的谱带属于 $d \rightarrow \pi^*$ 电荷-转移谱带。在别的情况下, $\pi \rightarrow \pi^*$ 谱带也可能是激活的。Be, Mg, Ca 和 Sr 的 ML_2 型络合物的电子自旋共振光谱指出, 存在一个由基态或低能态所激发的自旋三重态。这可以用一个 M^{2+} 阳离子和二个阴离子配位体自由基 $L^{\cdot -}$ 的主张来很好地解释它。esr 的数据指出在三种联吡啶络合物 $\{[Cr(bipy)_3]^+, [V(bipy)_3]$ 和 $[Ti(bipy)_3]^{-}\}$ 中存在着一一种与金属的 $4s$ 轨道的强烈 σ 相互作用, 而未成对电子则在配位体上作广范围的离域运动。

22-16. 1, 2-二硫代烯基配位体⁷⁰

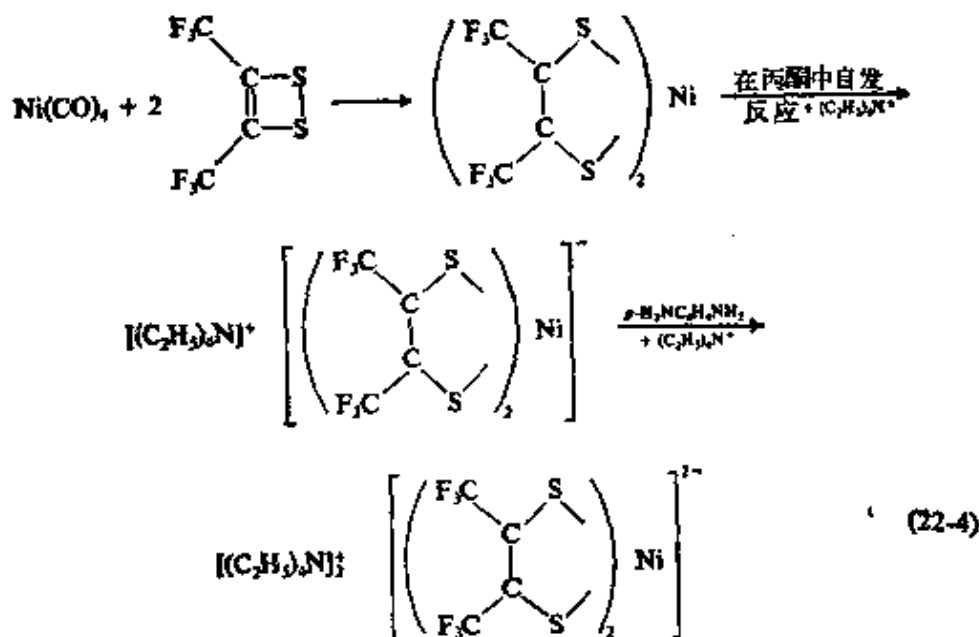
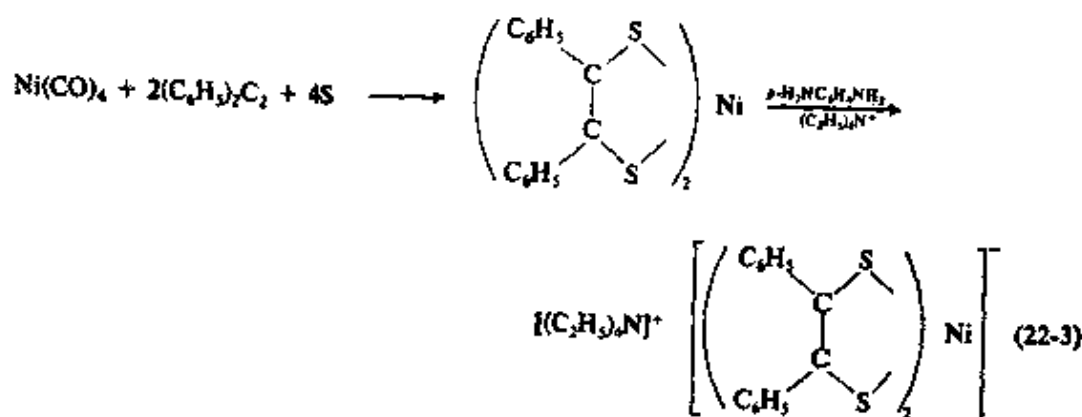
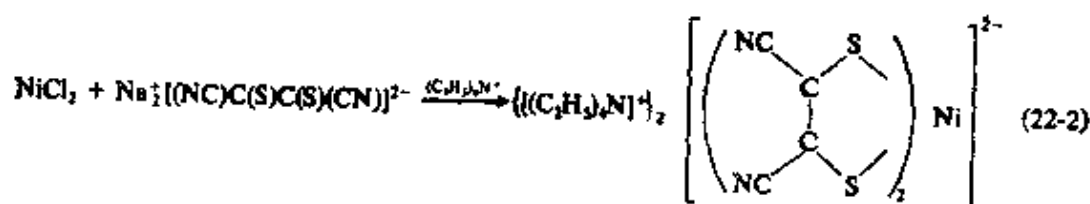
虽然这种配位体的络合物仅在 1957 年以来才开始进行深入的研究, 并发表了大量极为详细的文献。但本节主要讨论一些限于式(22-XIII)的基本类型络合物, 当然其它的, 如(22-XIV), (22-XV) 以至于 (22-XVI) 无疑是相关的。更多的是混合配位体型络合物, 1, 2-二硫代烯基配位体常与其它配位体(如 $h^5-C_5H_5$, NO, 不饱和烃, CN^- , O, 等)一起存在。在这里所出现的全部化学式以及结构中原子间划的线是为了理解而不是指出价或键级所必须的, 因为对这些体系的主要性质尚缺乏键合作用的简单说明。



这些络合物, 特别是(22-XIII)和(22-XIV)类型, 可以通过不同的途径制得。反应式(22-2), (22-3)和(22-4)指明了几种典型的

70 J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.*, 1968, 10, 49; R. Eiseberg, *Progr Inorg. Chem.*, 1970, 12, 295.

制备反应。



只含二硫代烯基配位体的络合物,已观察到有四种结构形式。这些已示于图 22-18 中。平面型 (D_{2h}) 结构是双配位体络合物中最主要的一种结构特征。剩余的双配位体络合物是第二种结构形式,它是二聚,五配位的。金属原子从二硫代烯基配位体平面显著地平移 0.2—0.4 Å, 因而成桥的键是较弱的。第三种结构形式是一

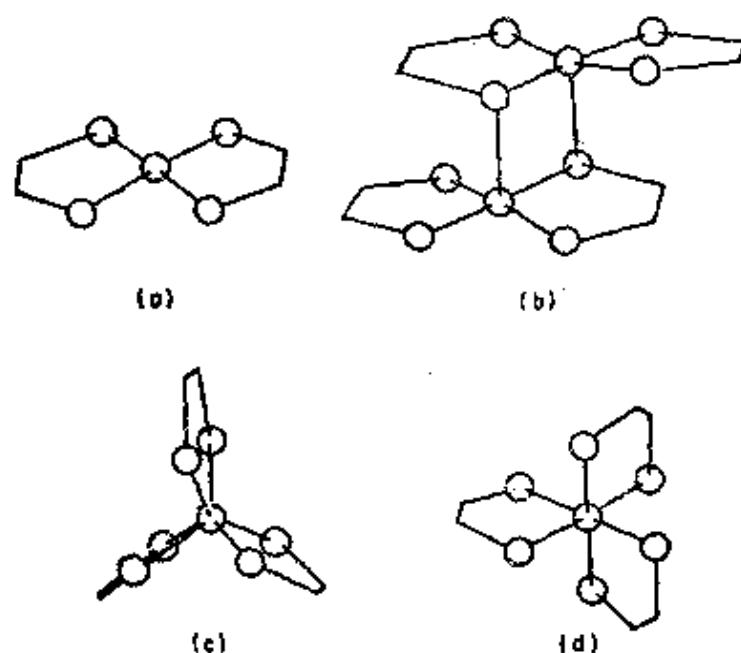
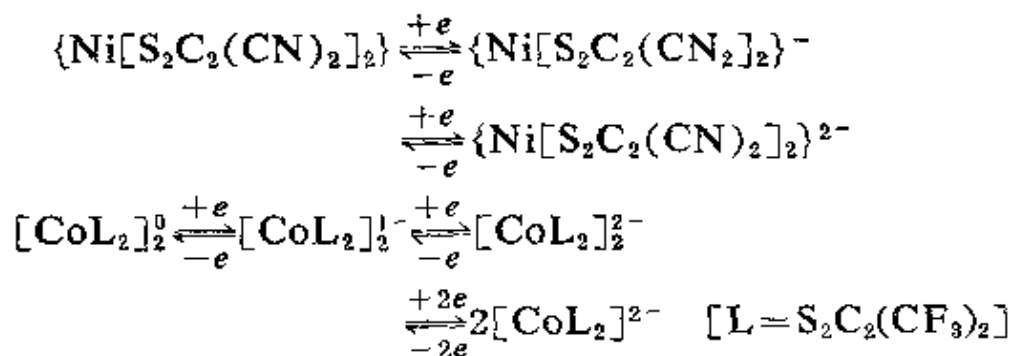


图 22-18 “纯”二硫烯基络合物的四种基本构型: (a)正方形配位;
(D_{2h} 分子点群); (b)五配位二聚体; (c)三角棱柱配
位; (D_{3h} 点群); (d)八面体配位; (O_h 点群)

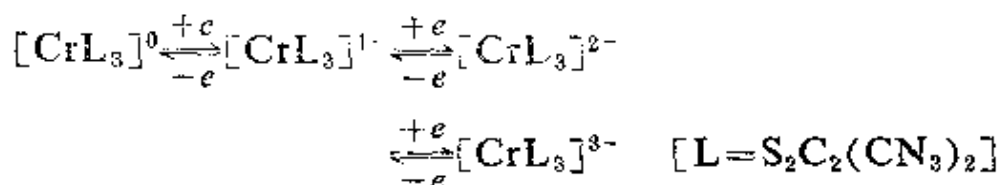
种三角棱柱(D_{3h})的配位几何体。

这种结构中配位体间距离($S \cdots S$)较短一些(3.0—3.1 Å), 可认为在硫原子之间有一种弱的相互作用; 这种结构只在少数高氧化态的或中性的三配位体络合物中才找得到, 例如 $Mo[Se_3C_2(CF_3)_2]_3^{71}$ 中; 剩下的第四种就是最普通的八面体形的六配位结构。

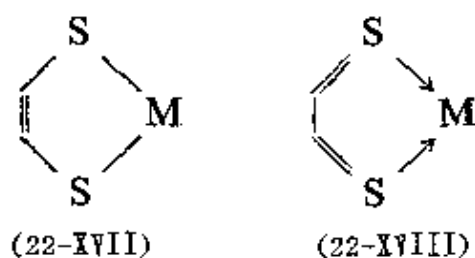
颇有趣味的特性是 1,2-二硫代烯基络合物具有其它络合物所无法比拟的能形成一系列结构相似但在电子配置上不同的分子的能力。例如:



71 C. G. Pierpoint and R. Eisenberg, *J. Chem. Soc., (A)* **1971**, 2285.



1, 2-二硫代烯基络合物的电子结构曾引起过很多争论。环的体系可以写成两种极端形式, (22-XVII)和(22-XVIII); 金属的表观氧化数此时差二。在分子轨道语言中, 这个问题是电子处于金属



d 轨道中或在配位体上离域化。一般说来, 毫无疑问的, 要考虑离域作用的产生, 它可用来估计这些络合物中存在一种电子群体区域的能力, 在任一给定情况下, 轨道群体的真正特性是一个困难的, 难以形容的问题, 我们不在这里加以详细讨论。

补 充 读 物

π -成键作用

Pettit, L. D., *Quart. Rev.*, 1971, **25**, 1 (关于过渡金属和非过渡金属络合物中多重键合和反馈给予的综述)。

羰基合物

Abel, E. W., and F. G. A. Stone, *Quart. Rev.*, 1969, **23**, 325 (金属羰基合物的结构)。

Abel, E. W., and F. G. A. Stone, *Quart. Rev.*, 1970, **24**, 498 (羰基合物的制备和化学; 文中附有一有价值的表, 列举了专论性综述题目)。

Abel, E. W., and S. P. Tyfield, *Adv. Organometallic Chem.*, 1970, **8**, 117 (金属羰基合物阳离子)。

Biryukov, B. P., and I. T. Struckhov, *Russ. Chem. Rev.*, 1970, **39**, 9 (在多核羰基合物和 π -络合物中的金属—金属间距离与半径)。

- Calderazzo, F. R., Ercoli and G. Natta in *Organic Syntheses via Metal Carbonyls.*, I. Wender and P. Pino, eds., Interscience-Wiley, 1968(多相金属羰基化合物化学的综合性评论)。
- Haines, L. M., and M. H. B. Stiddard, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1969, **12**, 53(振动光谱)。
- Hieber, W., *Adv. Organometallic Chem.*, 1970, **8**, 1(耐蚀镍合金的四十年研究工作综述)。
- Johnson, R. D., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1970, **13**, 471(过渡金属同 π -酸配位体(包括 CO, NO, h^5 -C₅H₅ 等)形成的簇形化合物)。
- King, R. B., *Accounts Chem. Res.*, 1970, **3**, 417(羰合酸盐阴离子在合成中的应用)。
- Ryang, M., and S. Tsutsumi, *Synthesis*, 1971, **2**, 55(应用金属羰基化合物的有机合成)。

氮化物

- Britten, D., in *Perspectives in Structure Chemistry*, Vol. 1, Wiley, 1967(氮基的结构化学)。
- Sharpe, A. G., and B. M. Chadwick, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1966, **8**, 84(一个权威性综述)

异腈化物

- Malatesta, L., and F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, (金属的异腈络合物, Interscience-Wiley, 1969.
- Volger, A., in *Isonitrile Chemistry* (异腈化学), I. Ugi, ed. Academic Press, 1970(配位的异腈合物)。

第 V 族配位体

- Booth, G., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1964, **6**, 1(磷, 砷, 锑络合物的综合评论)。
- Kruck, Th., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1967, **6**, 53(PF₃ 的络合物)。
- Nixon, J. F., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1970, **13** 364(PF₃ 及其金属络合物)。
- Nyholm, R. S., *Quart. Rev.*, 1970, **24**, 1(包括 PF₃ 在内的全氟代配位体的络合物)。

同时参阅二十三, 二十四和二十五章补充读物。(杜尧国译)

第二十三章 过渡金属的有机金属化合物

过渡元素形成有机衍生物的能力仅仅是从二十世纪五十年开始才受到适当地重视，而非过渡金属和非金属的有机衍生物却在它一百年以前就已经积极地研究了。然而，目前过渡金属的有机金属化合物已经构成了一个庞大而多样的化学领域，而且还在迅速扩大。由于将羰基金属和在二十二章讨论过的有关化合物并入这个领域，从而扩大了它的幅度。此外，在结构和成键方面它也完全不同于在非过渡元素的有机衍生物中通常发生的那种情况。根据这些理由本章将论述这一专题。

过渡金属生成各种化合物，在这种化合物中有一种金属—碳的正常 σ 键，虽然二元的烷基和芳基在热和化学上通常不如化合物中的其它配位体（特别是生成 π 键的配位体）那样稳定，但是它们也能同金属原子结合。更重要的是具有独特性格的 d 轨道也容许一定类型的不饱和烃和它们的一些衍生物以某种非经典的方式结合到金属上去，从而形成在化学中具有特殊结构的分子或离子。这种化合物不仅是一大批单独的不同类型的有机化合物，而且是一些在许多烯烃、炔烃以及它们的衍生物靠金属络合物催化的反应中起着重要作用的活性物质。很多这类反应，其中包括把一氧化碳和/或氢加到不饱和分子的反应。这些催化过程在二十四章将单独给以描述。

23-1. 烯烃络合物^{1a}

大约在 1830 年丹麦药剂师蔡斯(Zeise)描绘过化学式为

^{1a} H. W. Quinn and J. H. Tsai, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1969, 12, 217.

$\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ 的化合物, 现在已经知道这个化合物是一个含有氯桥的二聚体; 他还从氯铂酸盐同乙醇的反应产物中分离出含有 $[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3]^-$ 离子的盐。虽然它们是最先被制得的过渡金属有机金属衍生物, 但是这些乙烯络合物的结构, 只是最近才完全确定下来。

后来发现除了 Pt^{II} 以外, 某些金属卤化物或离子特别是 Cu^{I} 、 Ag^{I} 、 Hg^{II} 和 Pd^{II} 同各种烯烃作用也能生成络合物。例如, 悬浮在水中的氯化亚铜吸收乙烯之后, 溶解的两种成份完全超过它们的正常溶解度而成 1:1 的摩尔比。固体的卤化亚铜也能吸收一些气体的烯烃, 但是该络合物的解离压却很高。银离子的反应, 特别是它同各种不饱和物质的反应, 已经用象研究水和有机相之间分配平衡那样的物理测量方法研究了。其结果可根据下面的平衡来说明。



对于烯烃系列来讲, 有些倾向可能同空间和诱导因素有关, 有些场合, 碳氢化合物同 Ag^+ 离子相互作用生成晶状沉淀, 这种沉淀常用来提纯烯烃, 例如当环辛四烯或二环-2, 5-庚二烯同高氯酸银(或硝酸盐)的水溶液振荡时, 依着条件的不同生成化学计量式为 $\text{烯烃} \cdot \text{AgClO}_4$ 或 $2 \text{烯烃} \cdot \text{AgClO}_4$ 的白色结晶^{1b}。苯同 AgNO_3 、 AgClO_4 或 AgBF_4 也能得到结晶的络合物。在 $[\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{Ag}]^+ \text{ClO}_4^-$ 结构中金属离子对于环是处于不对称的位置。

在进行更一般的讨论以前, 让我们考虑两个最简单的烯烃—金属络合物, 即单烯烃—金属和 1, 3 二烯—金属—类络合物的结构和键合, 由此将要提出几个在更复杂的情况下适用的基本想法。

单烯烃—金属键合 讨论键合情况的基础是要对结构有一个明确的说明。包括蔡斯盐的阴离子在内的两个单烯烃络合物的结

1b E. A. H. Griffith and E. L. Amma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3167.

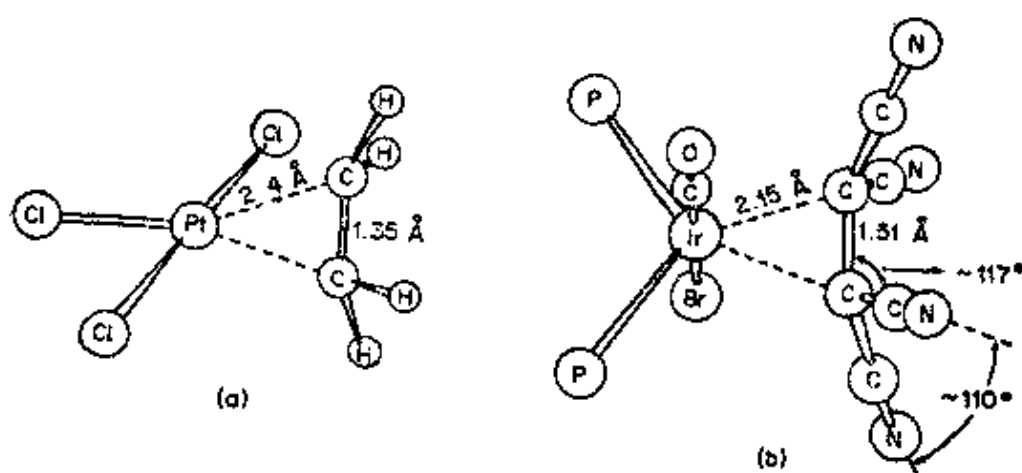


图 23-1 两个单烯烃络合物的结构: (a) 蔡斯盐的 $[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]^-$ 阴离子; (b) 含有 (Ph) 基 (为简洁而省略) 的 $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Br Ir}[\text{C}_2(\text{CN})_4]$ 分子

构如图 23-1 所示。烯烃的平面 (实际上是 $\text{C}=\text{C}$ 本身的键轴) 垂直于一个从中心金属原子到预期的烯烃键的方向, 这一事实有着关键的意义。而且, 由金属组成的一个成键轨道连线交到 $\text{C}=\text{C}$ 键的中点。在 Zeise 盐中整体的 $\text{Cl}_3\text{Pt}\cdot\text{C}_2\text{H}_4$ 基团具有 C_{2v} 对称²。

通常最有用和普遍公认的有关键合的描述; 是所谓杜瓦-哈特 (Dewar-Chatt) MO 论述, 这种论述同所观察到的结构参数完全一致。图解于图 23-2, 它认为键合情况是由两个相互关联的成份组成: (a) 烯烃的 π 电子密度同金属原子的 σ 型接受体轨道重迭; (b) 由充满的金属 d_{xz} 或其它 $d\pi-p\pi$ 杂化轨道的电子进入碳原子的反键轨道而产生的反馈键。这种看法类似于已经讨论过的一氧化碳和类似的弱碱等配位体键合的情况, 从而暗示出在烯烃中保留着明显的“双键”性质。当然, π 成键电子向金属的 σ 轨道的配位和电子进入 π 反键轨道两者都要减弱烯烃中的 π 成键, 从而除了蔡斯盐的阴离子以外, 在任何情况下烯烃中 $\text{C}-\text{C}$ 键都有

2 L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir and J. A. Ibers, *Discuss. Faraday Soc.*, 1969, 47, 84 (是一个关于单烯烃-金属络合物结构的综合评论)。

一个明显的增长。在键的增长和烯烃的取代基的拉电子能力之间似乎有关系,图 23-1 中指出的两个结构,其中络合的 $C_2(CN)_4$ 有一个近似于正常单键那样长的 C—C 键就证实了这点。

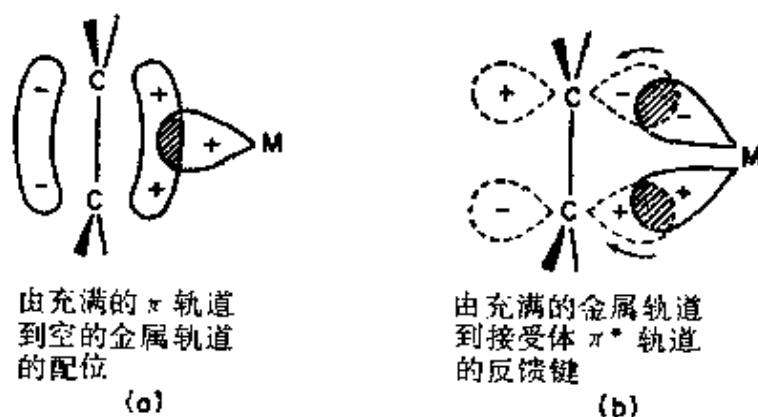


图 23-2 根据杜瓦烯烃—金属键合的分子轨道观点的示意图。键的配位部分如(a)所示,而反馈键部分如(b)所示

在 C—C 距离很长的一种极端情况下,用包括两个 $2e-2c$ M—C 键和一个 C—C 单键组成一种金属—环丙烷环描述键合情况是合理的。在图 23-1b 中可以看到在两个烯烃碳原子间的键角同这种看法是一致的。实际上,这种描述键合的情况和杜瓦-哈特 MO 的描述既不矛盾也不是无关的而是相互补充的,而且有一个从一种描述向另一种描述的圆滑渐变。当然,杜瓦-哈特图解更为灵活,从而获得广泛的应用。

关于金属—烯烃键合具有双重性格,这种重要的定性概念已被这些简单体系所证实。它有一个从最高充满的烯烃轨道的 π 成键电子进入适当对称的金属轨道的配位和一个从适当对称的充满的金属轨道的电子反馈到最低的烯烃反键轨道的配位。两种成份是协同的关系。随着一种成份的增加,也促进另一成份的增加,这同金属—CO 键合有明显地类似。

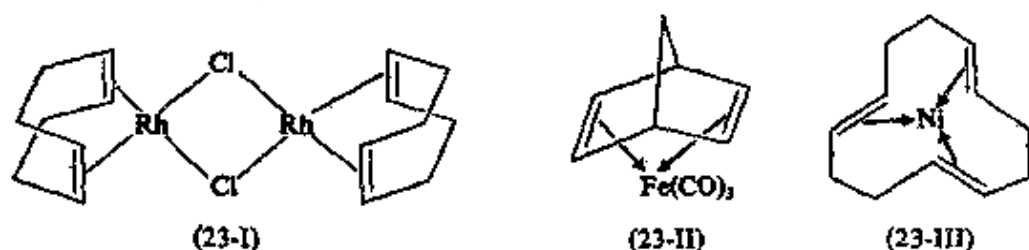
在理论³和实验⁴的基础上,由于配位和反馈的近似平衡所以

3 J. W. Moore, *Acta Chem. Scand.*, 1966, 20, 1154.

4 J. P. Ycsinowski and T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1097.

金属-烯烃键本质上似乎是电中性的。

原则上，由两个非共轭双键单独环接到一个金属原子而生成的那些化合物未必比简单的单烯烃络合物更复杂。两个比较重要的非共轭双键双烯络合剂为 1, 5-环辛双烯和降冰片二烯，它们的相应络合物分别如(23-I)和(23-II)所示。三个非共轭双键配位到一个金属原子上的这种有趣情况如(23-III)所示。



当两个或更多的共轭双键被结合到一个金属原子上时，虽然性质上它们含有两种基本和协同成份的类型，但是，这种相互作用变得更为复杂。1, 3-丁二烯单元情况就是重要的例，它表明为什么把这种情况当作个别单烯烃-金属的相互作用的简单加成是过于简单化的道理。

1, 3-丁二烯-金属键合 一个 1, 3-丁二烯键合到一个金属原子上可能有两种极端的表现形式如图 23-3 所示。依据 C—C 键的长度可以判断个别结构向这些极端表现形式接近的程度。短-长-短式表示(a)而长-短-长式则表示(b)。实际上，决不是精

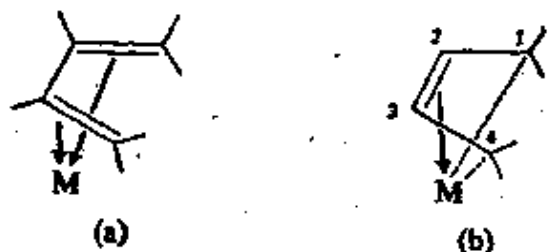


图 23-3 一个 1, 3-丁二烯基键合到一个金属原子上的两种极端的表现形式。(a) 含有两个或多或少独立的单烯烃-金属的作用。而(b) 绘出两个到 C-1 和 C-4 的 σ 键同时连接一个到 C-2 和 C-3 的单烯-金属的作用

确地证实了一个明显的短-长-短-长的模型。实际的变化似乎是处于几乎相等的三个键长和长-短-长式之间，这一点可以通过以下途径来理解。

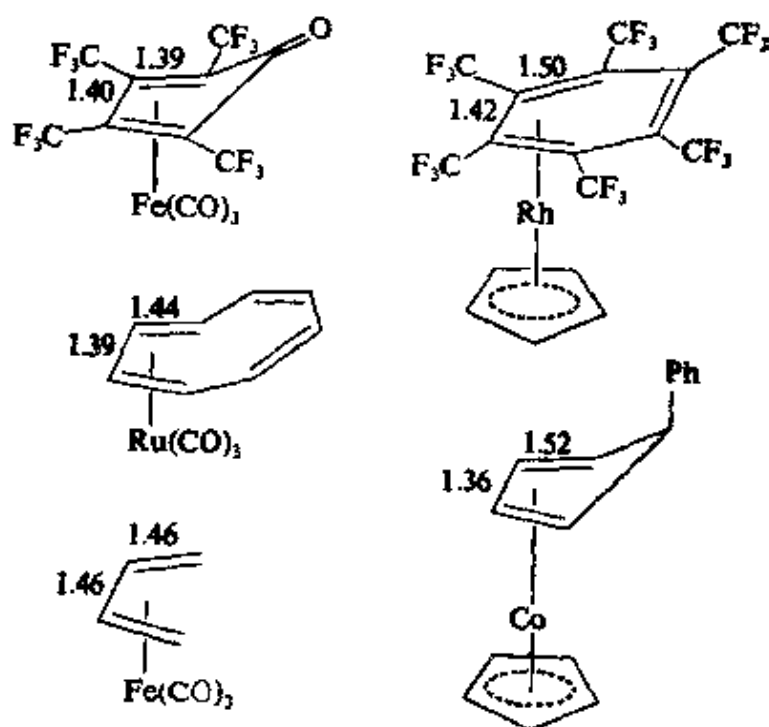


图 23-4 丁二烯单元结合到金属原子上的几种结构。数字表示为在各自的情况下 C-1/C-2 和 C-3/C-4 键的平均键长 (Å) 以及 C-2/C-3 的键长

用图 23-5 中所指出的那种键级和键长的方法表明丁二烯在基态时，MO 的成键占有情况。从最高占有的成键轨道失去一个电子进入最低的反键轨道，从而使丁二烯由基态跃进到第一激发态。在图 23-5 中看到能减弱(延长了)C-1/C-2 和 C-3/C-4 的键而增强(缩短了)C-2/C-3 键* 的影响。当一个丁二烯单元结合到一个金属原子上时，我们预期将有两个相互作用部分(恰好与单烯烃—金属那种作用情况一样)：由丁二烯最高充满轨道的电子(密度)给予金属和金属的电子(密度)给予丁二烯最低的反键轨道。很明显，如同单独丁二烯分子从基态构型跃迁到第一激发态构型那样，这两种电子(密度)的移动对丁二烯中 π 键和 C—C 键长有很

相似的影响。因此,丁二烯同金属结合越强就越明显地表现为长-短-长 C—C 键长的形式。显然,为了建立一个稳定的分子这种键至少必须强到足以引起 C—C 键长近似相等的程度。

	键级			键长(Å)		
(a) 基态	1.89	1.45	1.89	1.36	1.45	1.36
(b) 第一激发态	1.45	1.67	1.45	1.45	1.39	1.45

图 23-5 在休克尔(Hückel)计算的基础上,1,3-丁二烯的基态和第一激发态的键级和键长

也可以指出,当丁二烯基同 CO 基争夺金属原子上的电子(密度)时,进入反键轨道的反馈(back-donation)将受到限制。然而,当它同一个不强的反接受体(back-acceptor) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 基(将在 23-2 节中讨论)争夺电子时,有相当大量的金属电子密度进入丁二烯的反键轨道。这些考虑指导我们去作结构上的判断,也就是说,对(丁二烯) $\text{M}(\text{CO})_3$ 分子来讲,长-短-长式明显地比(丁二烯) $\text{M}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)$ 分子差一些。图 23-4 指出了这种判断本质上是正确的。

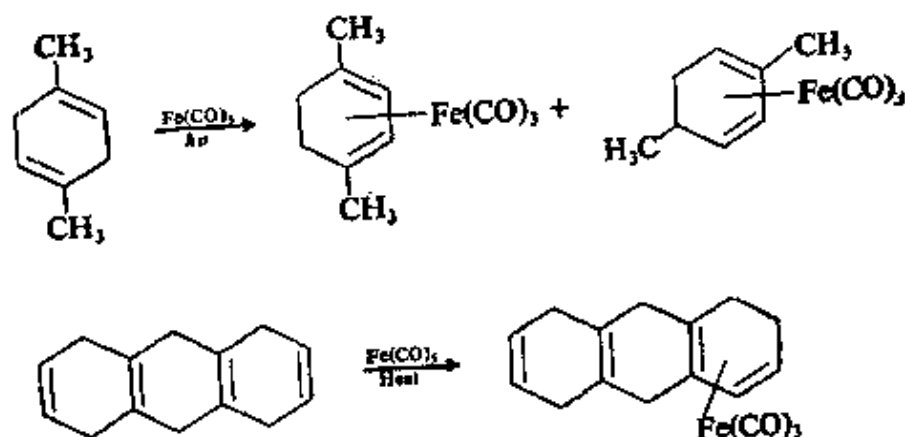
在 $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$ 中 C—C 距离大致相等,在 nmr 的研究中⁵,测得的 ^{13}C —H 偶合常数指出 C—C 和 C—H 键仍旧用碳的 sp^2 杂化轨道生成的,这一点支持以前的那种描述,即烯烃结合到金属上时,本质上是用了纯的碳的 $p\pi$ 轨道。因此,在极端情况下, π - σ 键合这样的名称虽然可能部分地正确,但是把图 23-3b 叫作 π - σ 键合图可能是不恰当的。

值得注意的是: $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 分支对 1,3-二烯基有明显的亲合

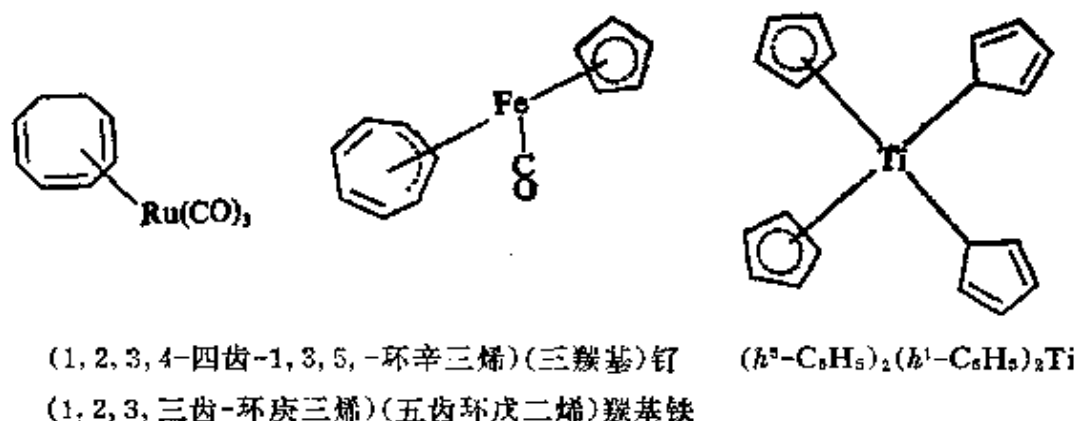
* 如果仔细地考虑一下轨道的性质,这些键级的变化完全是可以理解的。在基态中最高充满的轨道具有 $\phi_1 + \phi_2 - (\phi_3 + \phi_4)$ 式。对于 C-1/C-2 和 C-3/C-4 来讲明显地是成键而对于 C-2/C-3 来讲则是反键。丁二烯基态中最低的空的 MO 具有 $\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4$ 式,对于 C-1/C-2 和 C-3/C-4 来讲是反键而对 C-2/C-3 则是成键。

5 H. L. Retcofsky, E. N. Frankel and H. S. Gutowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 2710.

性，而且在有 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 存在时光照 1, 4-二烯和让 1, 4-二烯同 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 一起加热，这是使 1, 4-二烯变为 1, 3-二烯异构化⁶的有效方法。图解实例如下：



体系的表示方法 在进一步讨论和考察更复杂结构之前应当略述一下体系的表示方法⁷。用三齿-(trihapto-)，四齿-(tetrahapto-)，五齿-(pentahapto-)等字头说明结合到一个金属原子的碳原子个数。这些字头可缩写成 h^3- ， h^4- ， h^5- 等。如果需要的话，可以用数字表明所连结的碳原子，对于有机基团则使用习惯的命名和编号方案。附图使人们清楚地了解这种表示方法的应用。



一般来讲，在一个 $\text{M}(\text{CO})_n$ 单元中，不完全配位(不饱和配

6 A. J. Birch *et al.*, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 332.

7 F. A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 6230.

位)的金属原子将同多烯烃化合物化合以完成正常配位的需要。在每个双键形式上是一个 2-电子等价给予体的基础上来完成这一需要。很多这种类型的化合物可分成几类:

(1) 缺少 n 个电子对的 $M(CO)_x$ 。在这种情况下 $M(CO)_x$ (或具有没有完全配位的金属原子的一些类似的基团) 将同 n -烯的烯烃或同具有多于 $n\pi$ 键的烯烃中的一部分结合。例如, $Cr(CO)_3$ 、 $Mo(CO)_3$ 和 $W(CO)_3$ 基团需要三个双键才能完成它们的配位。因此, 它们同 1, 3, 5-三烯化合。如(23-IV)中的环庚三烯。但是, $Fe(CO)_3$ 只用两个双键充分作用, 因而有未利用的结合能力。这样, 像已经指出的那样它同 1, 3-二烯或具有更多烯的烯烃体系中的 1, 3-二烯部分化合(参看 23-V)。

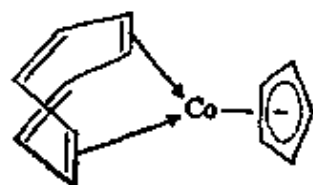


(23-IV) $M = Cr, Mo, \text{ or } W$

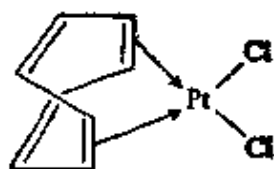


(23-V)

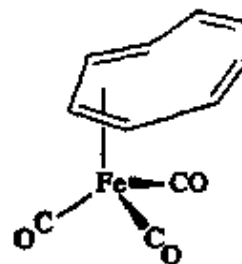
环辛四烯分子有四个本质上是非共轭双键, 它同 $M(CO)_x$ 或其它不完全配位的组份作用时, 依赖于该组份的特殊需要而有不同的方式。例如, 同 $(h^5-C_5H_5)Co$ 或 $PtCl_2$ 作用时, 使用了它的 1 和 5 烯烃的键, 如(23-VI)和(23-VII), 而对 1, 3-二烯烃有亲和力的 $Fe(CO)_3$ 来讲, 它却像(23-VIII)中那样连结两个邻近的双键。



(23-VI)



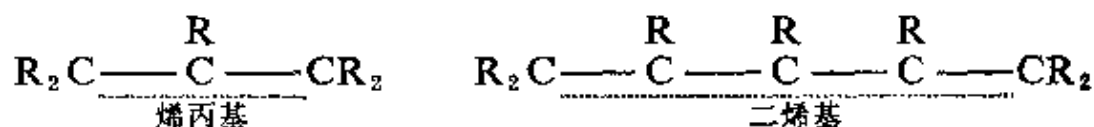
(23-VII)



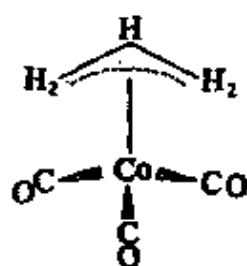
(23-VIII)

(2) 缺少奇数个电子的 $M(CO)_x$ 。细心的读者要指出: 所有至

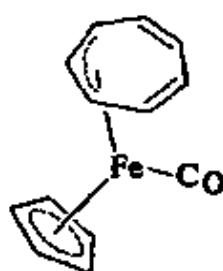
今考虑到的含有金属组份情况，其中的金属只需要偶数电子去完成它的配位。当然，差不多有同样多的例子需要奇数电子。在那些情况，金属将同几种多烯基(不同于多烯)结合。最重要的是那些需要 3 或 5 个电子的情况。其中有机部份是：



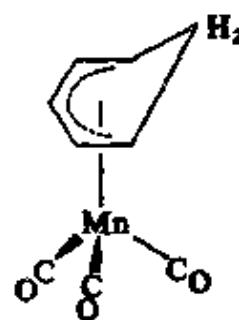
可以把它们看成是能够向一个金属原子分别提供 3 和 5 个电子的中性基。烯丙基化合物很多而且很重要，在 23-5 节要专门论述它们，同时对二烯基类化学也将作附带的评论，这里给出一些典型的多烯基金属络合物的例子就够了，即(23-IX)到(23-XI)。在这些例子中将再一次表明连接的烯基(烯丙基)或二烯基碎片可能是更长烯烃链的一部分。



(23-IX)

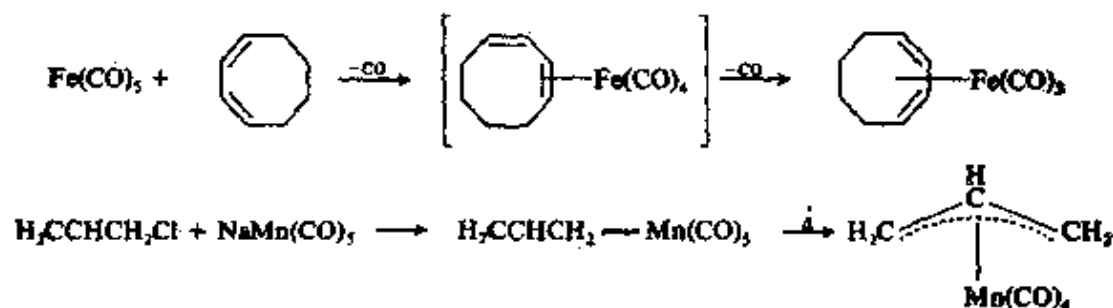


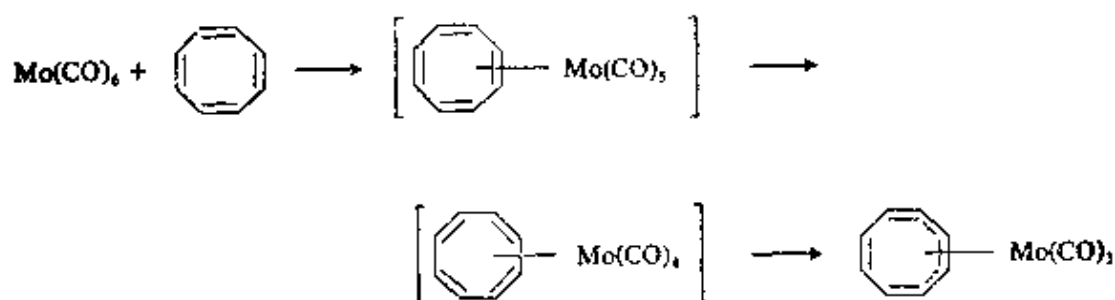
(23-X)



(23-XI)

按一般规则，多烯烃没有生成非常稳定化合物的倾向，在这些化合物中，只有一个双键配位到给定的金属原子。经过几个其它配位体的置换，这种化合物便有一种至少是一个第二双键配位的强烈倾向。因此我们引入一些附加反应，其中方括号中的物种未能分离出来：



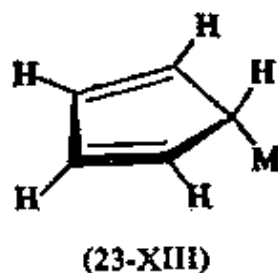


在多烯烃或多烯基形成封闭环时，如二烯基(A)或三烯基(B)，我们得到一种特殊类型的化合物，它们常常具有异常的稳定性。下面几节将专门研究这类化合物。



23-2. 环戊二烯化合物

虽然早就知道环戊二烯基 C_5H_5 同金属或非金属原子生成一些化合物，但是在 1951 年报导了第一个过渡金属的环戊二烯化合物以前没有充分地注意这类化合物。第一个制得的化合物是双(五齿环戊二烯)铁， $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ，一般称为二茂铁(ferrocene)。同一系列物理的和化学的证据一样，X-射线的研究也指出铁茂具有“夹心”结构(23-XII)。这个分子的值得注意的结构和它那种特别的热稳定性(高于 500°C)为广泛的和不断努力研究二茂铁⁸和许多有关化合物提供了动力。

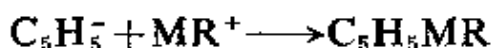
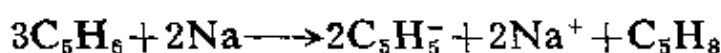
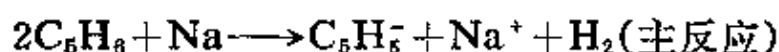


8 M. Rosenblum, *The Iron Group Metallocenes; Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene*, John Wiley and Sons, 1965.

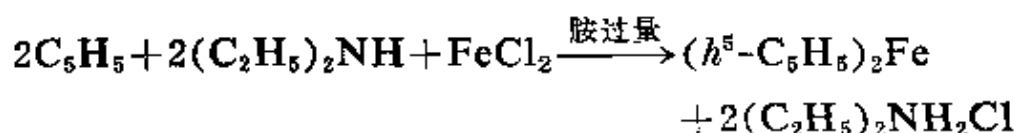
根据结构和键合情况, 几乎所有非离子型环戊二烯金属化合物可划入两大类之一。(1) 象二茂铁那样含有一个或几个(η^5 -C₅H₅)M 基; 和(2) 含有(η^1 -C₅H₅)M 基(23-XIII)。由于(η^1 -C₅H₅)M 化合物只不过是许多 M—C 单键体系中的一部分(参看 23-6 节), 因此这节我们将主要涉及到前者。也有一些本质上是离子型环戊二烯化合物, 本节的后边将谈到它们。

环戊二烯是一个弱酸($pK_a \sim 20$), 同许多碱可生成对称的环戊二烯离子 C₅H₅⁻ 的盐; 像其它能给出“夹心”化合物的环体系那样, 这种离子具有“芳香族”的那种六个 π 电子。由于 C₅H₅⁻ 阴离子固有的稳定性, 很久以来习惯上认为环戊二烯化合物好像含有 C₅H₅⁻ 阴离子和金属阳离子, 这很象含有 X⁻ 离子和阳离子的金属卤化物一样。因此, 通常把二茂铁看成是一个由 Fe²⁺ 和 2C₅H₅⁻ 构成的铁(II)化合物。像通常一样, 这种表观氧化数的叙述不必过于拘泥于字义。

制备所有五齿环戊二烯化合物的一般方法是让环戊二烯钠同金属卤化物或络合卤化物在四氢呋喃、乙二醇、二甲醚、二甲基甲酰胺或类似的溶剂中反应。在四氢呋喃中用分散的钠处理碳氢化合物可以得到钠盐溶液:



在某些情况下使用强碱(最好是二乙基胺)是一个可代用的有效方法, 例如



由于 C₅H₅⁻ 阴离子起着负一价配位体的作用, 二 η^5 -环戊二烯

金属络合物属于 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]\text{X}_{n-2}$ 类型, 其中金属 M 的氧化态为 n , X 是负一价离子。从而氧化态为 II 时, 我们得到中性、可升华和溶于有机溶剂中象 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 和 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ 那样的分子, 而氧化态为 III、IV 和 V 时, 相应地的物种为 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 和 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbBr}_3$ 。

除了下面要讨论的锰和钛的化合物以外, 所有 3d 元素都已获得中性分子, 它们明显的有同二茂铁类似的结构和本质上相似的键合情况; 然而只有二茂铁对空气是稳定的, 而其它则易受到破坏或空气氧化; 其稳定次序是 $\text{Ni} > \text{Co} > \text{V} \gg \text{Cr}$ 。 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ 是否真的存在还没有一定。显然, 同一些像 H_2 和 N_2 络合物那样的衍生物一样, 至少有两种计量为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ti}$ 的物质, 一个稳定而另一个介稳定。它的化学是复杂的, 而且至今事实上还不存在结

表 23-1 若干二- η^5 -环戊二烯金属化合物

化合物	外观 m. p. ($^{\circ}\text{C}$)	未成对 电子	其它性质 ^a
$\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	橙黄结晶 174	0	被 $\text{Ag}^+(\text{aq})$ 、稀 HNO_3 氧化; $\eta^5\text{-Cp}_2\text{Fe}^+ = \eta^5\text{-Cp}_2\text{Fe}$, $E^0 = -0.3\text{V}$ (对 SCE); 热稳定 $>500^{\circ}\text{C}$
$\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$	深红结晶 173	2	对空气极敏感; 溶于 HCl 得到 C_5H_5 和蓝色阳离子, 可能是 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$
$\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$	亮绿色 173(分解)	2	固体对空气很稳定; 氧化成 Cp_2Ni^+ ; 同 NO 生成 $\eta^5\text{-CpNiNO}$; 在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中同 Na/Hg 反应得 $\eta^5\text{-CpNiC}_5\text{H}_7$
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$	在水溶液中 为黄色离子	0	生成很多盐而且是一个稳定的强碱 (从空气中吸收 CO_2); 对热稳定到 $\sim 400^{\circ}\text{C}$
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	亮红色结晶 230	0	微溶于水得到 $\eta^5\text{-Cp}_2\text{TiOH}^+$; 同 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ 得到 $\eta^5\text{-Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; 能还原到 $\eta^5\text{-Cp}_2\text{TiCl}$; 同 Al 烷基反应可得到聚合催化剂
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$	黄色结晶 163	0	空气中一般稳定, 溶于苯等; 溶于酸得到 $\eta^5\text{-Cp}_2\text{WH}_2^+$ 离子

^a $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$

构方面的知识(参看 25-A-4)⁹。

有些阳离子能存在于预先酸化的水溶液中, 它们很像其它大的一价正离子如 Cs^+ , 能被硅钨酸根、 PtCl_6^{2-} 、 BPh_4^- 和其它大的阴离子所沉淀。 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$ 离子特别稳定, 即使加热也不能被浓硫酸和硝酸所破坏。

一些典型的 η^5 -环戊二烯化合物列入表 23-1。

除了双(五齿)环戊二烯以外还有只包括一个 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 环连同

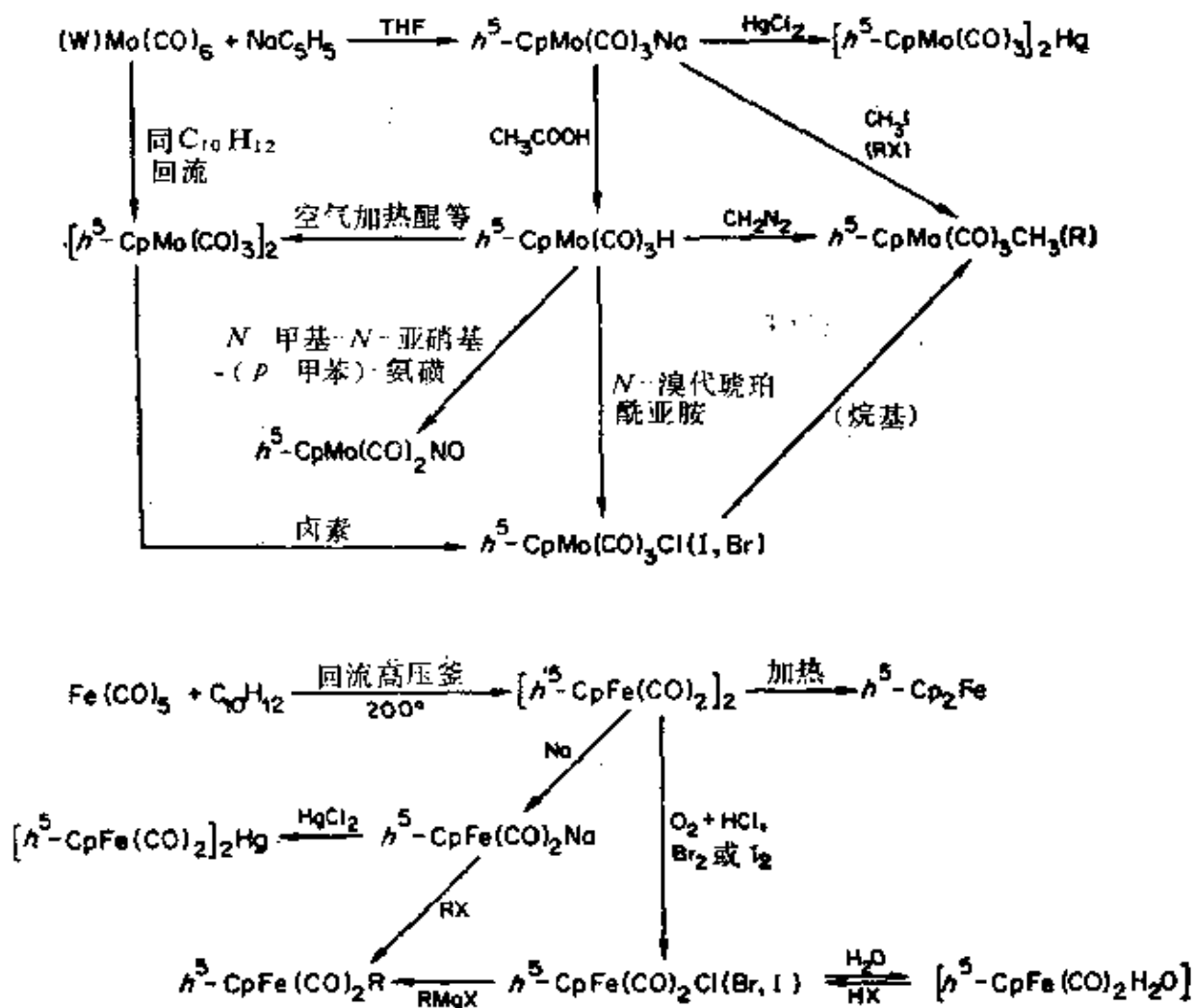


图 23-6 单- η^5 -环戊二烯化合物的若干反应

- 9 H. H. Brintzinger and J. E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6182; 1971, **93**, 2045; R. H. Marvich and H. H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2046.

其它配位体一起组成很多其它夹心式化合物。其中少数几个化合物的制法和反应如图 23-6 所示。

$h^5-C_5H_5$ 环在 C—C 键级上同苯相似而且预期这种环应有芳香特性。这些化合物的性质经受住反应条件的考验,这就充分地实现了这种可能性。经历大量反应,如弗瑞迪-克来福特(Friedel-Crafts)酰化,用丁基锂的金属化,磺化等。现在有一个很广泛的二茂铁的有机化学¹⁰。单环戊二烯化合物 $h^5-C_5H_5Mn(CO)_3$ 有类似地表现。现在已经知道在某些分子的有机反应中,直接地含有金属原子。一个例子是二茂铁乙醇的分子内氢键。另一个则是在弗瑞迪-克来福特反应中的二茂铁的质子化作用(见后)。

($h^5-C_5H_5$)金属化合物中的键合 虽然现在还在努力改进键合的定量地图象,但是这种键合的基本定性面貌(特别是二茂铁本身和其它很对称的化合物)可以认为已有了较好的了解¹¹。在进行详细讨论之前应当指出:键合情况的讨论要紧地不是决定于($h^5-C_5H_5$)₂M 化合物中环的选定的旋转方位是否是交错(stagger)的(D_{5d})或者是覆盖(eclipsed)的(D_{5h})(见图 23-7);也不决定

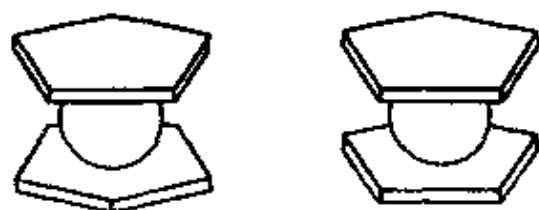


图 23-7 ($h^5-C_5H_5$)₂M 化合物的交错的和覆盖的结构

于这个问题是否明确的解决。旋转屏障很低(≤ 5 千焦摩⁻¹)这在实验上是没有疑问的。最近的证据似乎表明覆盖的结构是更稳定

10 D. E. Bublitz and K. L. Rhinehart, Jr., *Organic Reactions*, 1969, **17**, 1.

11 R. Prins, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 603; *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 4804; *Chem. Comm.*, 1970, 280; C. B. Harris, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1517; M. D. Fayer and C. B. Harris, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2792; Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson and H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3603.

些¹², 但是在凝聚相(特别是晶体)中, 可以发现任何一种结构都有和屏障相似的或比屏障更大的分子间能量。

键合情况在 LCAO-MO 近似方法中有最好的处理。半定量地能级图如图 23-8 所示。作为一个正五边形, 每一个 C_5H_5 环有五

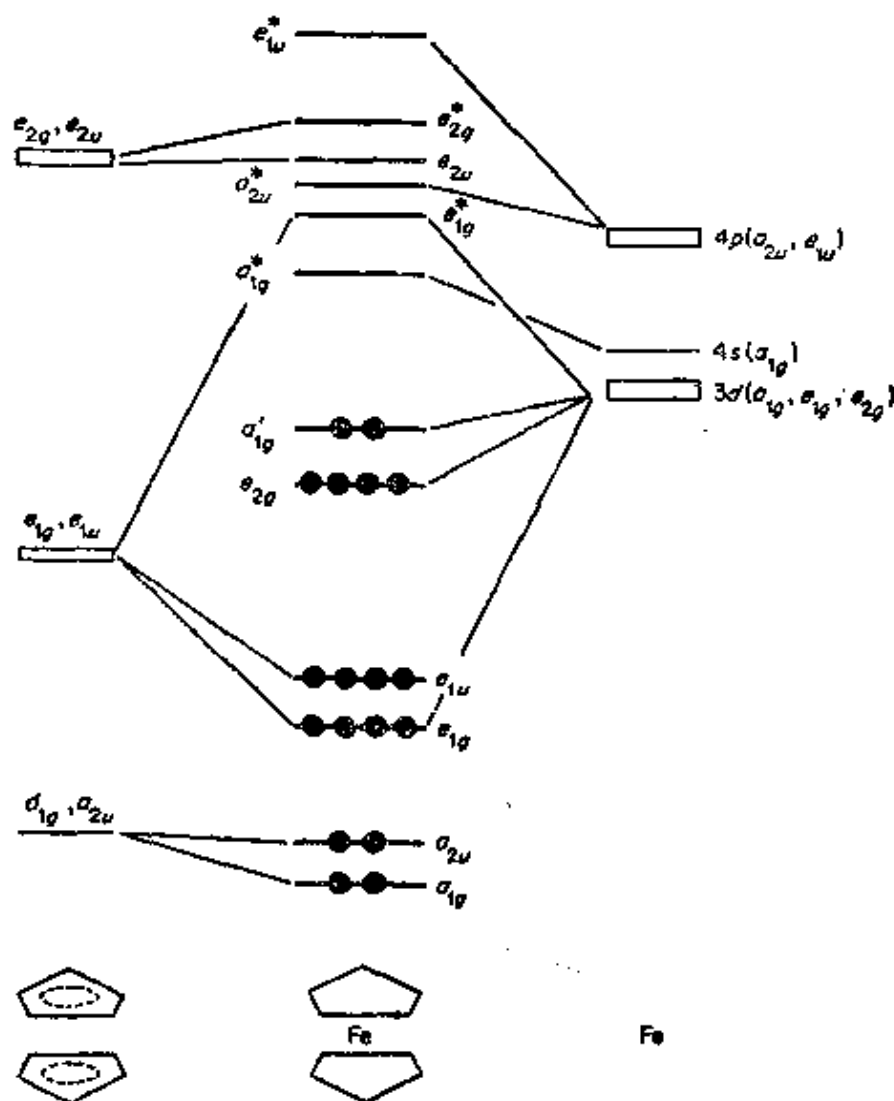


图 23-8 二茂铁的近似分子轨道图 关于 MO 的确切的顺序, 不同的作者往往是不相同的; 这里所指的顺序, 特别是对反键的 MO 在细节上可能是不正确的, 但是这种一般的形式却被广泛地接受。

12 R.K. Bohn and A. Haaland, *J. Organometallic Chem.*, 1966, 5, 470; G.J. Palenik, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2424.

个 π MO, 一个强的成键(α), 一对简并的弱成键(e_1)和一对简并的明显的反键(e_2)如图 23-9 所示。一对环因而共有十个 π 轨道, 如

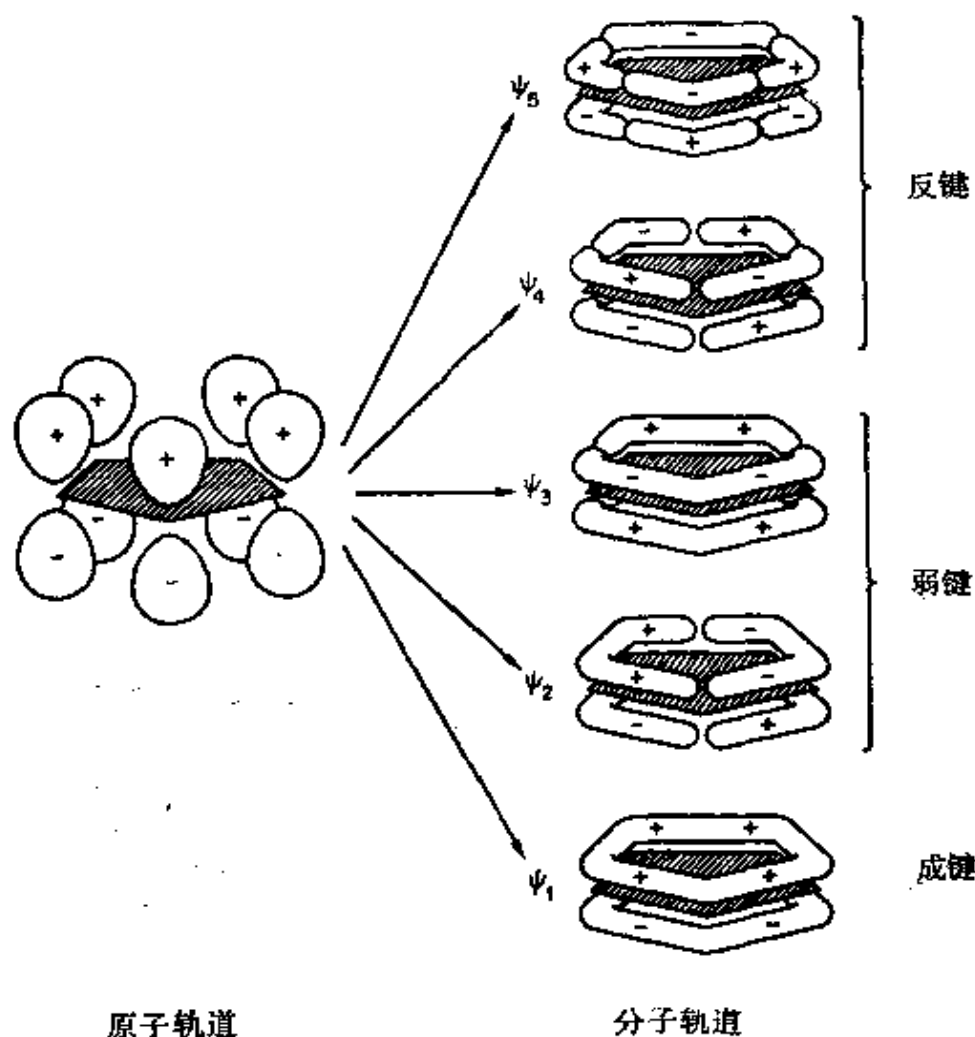


图 23-9 由一组 C_5H_5 环的 $p\pi$ 轨道生成的 π 分子轨道

果认为是 D_{5d} 对称, 那么在 $(\eta^5-C_5H_5)_2M$ 分子中有一对称中心, 它们将是中心对称(g)和反对称(u)的组合。图 23-8 的左边表示原始的一组轨道, 右边是铁原子的价电子层($3d$ 、 $4s$ 、 $4p$)轨道。中间是环的 π 轨道和铁原子的价电子轨道相互作用生成的 MO。

$(\eta^5-C_5H_5)_2Fe$ 能提供 18 个价电子, 五个 π 电子来自每一个 C_5H_5 环而八个价电子来自铁原子。可以看到 MO 的图象确有九个成键或非键的 MO 和十个反键轨道。这样, 18 个电子恰好充满成键和非键 MO 得到一个封闭的结构。因为占据的轨道不是 α

型(每个都对称于五-重分子轴)就是一对 e_1 或 e_2 型(也是成对的对称于该轴),所以可以断定它们没有因内旋转而产生的内部屏障,所观察到的这种很低的屏障可以认为是直接由于环间的范德华引力所造成的。

从图 23-8 可以看出主要的键合作用是产生强的成键轨道 e_{1g} 和强的反键轨道 e_{1g}^* , 为了给出一个关于环和金属轨道如何重叠的具体例子, 在图 23-10 中说明了这种特别重要作用的本质。因为 e_1 型 d 轨道(d_{xz} 和 d_{yz})方向同 e_1 型环的 π 轨道有极好的重叠, 所以这种特殊的作用一般来讲是最重要的一种, 这一点清楚地表示在图 23-10 中。

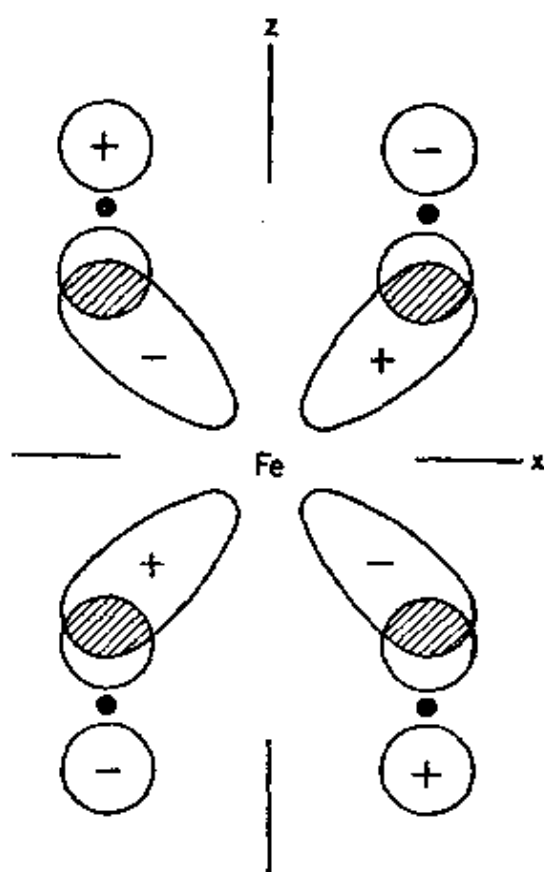


图 23-10 略图指出一个 e_1 型 d 轨道(d_{xz})如何同一个 e_1 型环 π 轨道重叠而得到一个离域的金属-环键的情况。这是一个取自 xz 平面横断面图

离子型化合物; 环戊二烯 如上所述, 环戊二烯是一个弱酸, 解离成 H^+ 和五边形离子 $C_5H_5^-$ 。 $C_5H_5^-$ 离子同电正性很强的金属阳离子本质上生成离子化合物, 恰当地把它们称为环戊二烯化合物。主要的一些是由碱金属产生的 MC_5H_5 、碱土金属产生的 $M(C_5H_5)_2$ 、镧系锕系¹³产生的 $M(C_5H_5)_3$ 。铕产生 $Eu(C_5H_5)_2$ 。还有由于 $Mn(II)$ 中还保留着自旋六重态 d^5 的结构, 而且 $Mn(C_5H_5)_2$ 是强的抗铁磁性, 所以它很象其它离子键化合物 MnX_2 也是离子

13 L. J. Nugent *et al.*, *J. Organometallic Chem.* 1971, 27, 365.

型的。离子型环戊二烯对空气和水是非常活泼的，而且在四氢呋喃中很容易同 FeCl_2 反应生成二茂铁。

一些离子型 $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 化合物很象二茂铁具有夹心结构，这是毫不奇怪的，因为这种排列在静电上是最有利的；在环戊二烯基—金属体系中，空间结构不是键型的判断标准。铍化合物 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 有一种很有趣的非对称的夹心结构(23-XIV)，其中 Be 原子可能振动在两个位置之间。Be 原子半径很小以致于甚至在两个 C_5H_5 环之间很近的距离内，Be 原子也不能同时地在两环之间成键。



(23-XIV)

虽然最初认为它是具有平行的环或类似二茂铁结构那种特殊的成键特征，但是由于单环戊二烯化合物和以后所观察到一些二- h^5 -环戊二烯化合物中的环并不是平行的事实，这种观点已经改变。

只含有一个 $h^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 环的体系有 $(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ， $(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ ， $(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiNO}$ 和 $(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CuPR}_3$ ¹⁴。这些情况下的环同金属间的键合情况可以将上边提出的有关 $(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ 体系图象在概念上稍加改变就可以说明。它们都可以选出一个对称的主轴，让它通过金属原子并在环的中心垂直相交于环的平面；换句话说， $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}$ 基是一个点群为 C_{5v} 的五角锥体。可以认为单个的环是以着像在夹心体系中每个环跟金属作用的方式跟

14 F. A. Cotton and J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2353; L. T. J. Debaere, D. W. McBride and R. B. Ferguson, *Acta Cryst.*, 1970, B, 26, 518.

不同金属轨道相互作用。唯一的差别是单个环的对面是一组不同的配位体, 这些配位体同相对的轨道(例如 de_1) 相互作用, 生成配位体到金属原子的相应的键。

具有两个不平行 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 环的化合物也很多。它们包括一些 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2$ 型化合物, 其中 $\text{M}=\text{Ti}$ 、 Zr 或 Mo 和 X (代表一价的根, 如卤素、 H 或 R 基、此外还包括 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_3^+$ 。以两个环的质量中心夹着金属原子的夹角一般是 $130\text{--}135^\circ$ 。在这些情况中, 详细地描述使用的金属轨道是困难的, 这是因为低的对称性使得重叠情况有很大变化。然而, 经验上根本不能表示出在这些化合物中结合的环同在二茂铁中结合的环有什么重大的区别。

即使金属原子不能提供价电子层的 d 轨道而只有合适的能量和大小的 p 轨道时, 它也可能有共价的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}$ 基团。如图 23-11 所示, 一对 p_x 和 p_y 轨道象 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道那样以大体上相同的方式同 C_5H_5 中的 $e_1\pi$ 轨道重叠。 $\text{C}_5\text{H}_5\text{In}$ 和 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}$ 分子是这种成键类型的最好旁证。

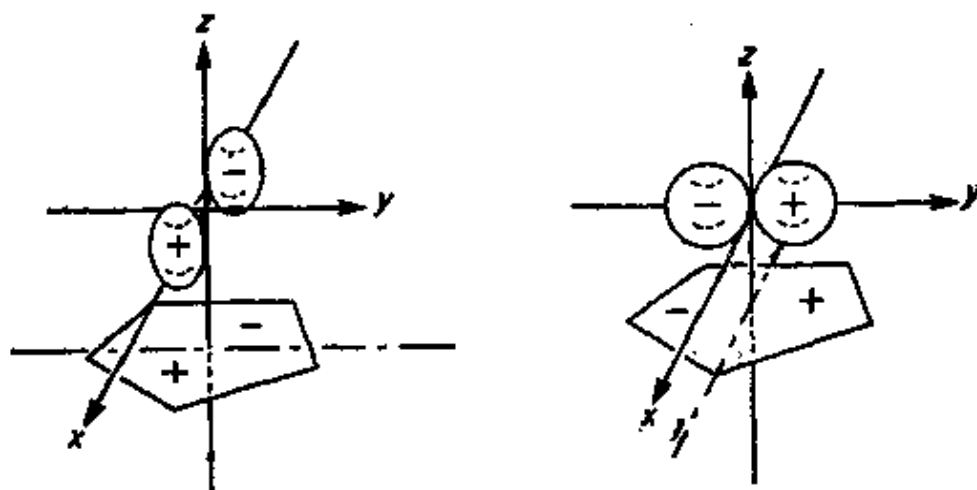


图 23-11 p_x 和 p_y 轨道如何以合适的对称性同 C_5H_5 环的 $e_1\pi$ 轨道重叠的示意图

23-3. 其它芳烃—金属化合物

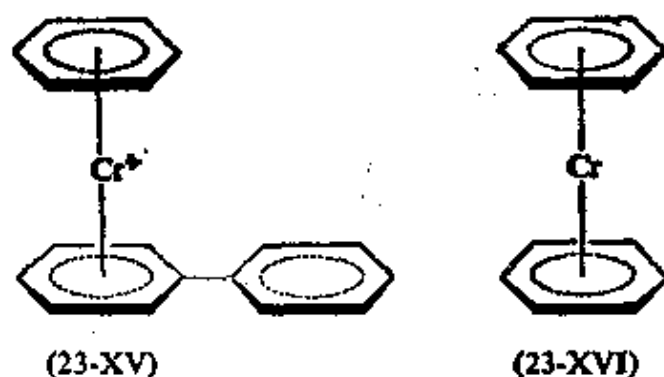
虽然由于 η^5 -环戊二烯比其它任何的基团能生成多种稳定的

物种, 从而它具有特别的重要性, 但是它只不过是几个能同金属原子对称结合的离域碳环基团之一。其它生成络合物的对称环体系有 C_3Ph_3 、 C_4H_4 、 C_6H_6 、 C_7H_7 和 C_8H_8 。有一种表现它们的形式, 似乎是为完成芳香基的电子结构而使它们呈现出电荷。由于芳香基的“幻数”是 2、6 和 10 因此碳环要写成:



这样芳香基所呈现的电荷常常用于确定金属原子的表观氧化数, 例如 $(h^5-C_5H_5)_2Fe$ 可以认为含有 Fe^{II} 、像所有确定的氧化数一样, 除了真正地离子化合物以外, 这些方法也不应过于死板地处理。

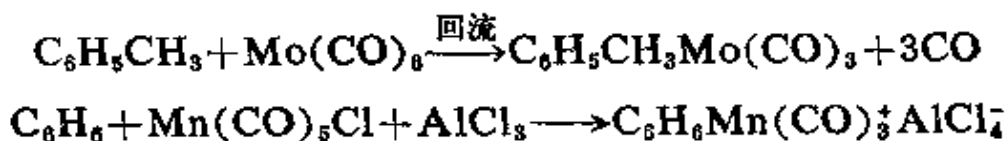
苯环型—金属络合物 这里那些含有苯和苯同系的碳环多半是最重要的¹⁵。奇怪的是早在 1919 年就已经制得第一个含 $(h^6-C_6H_6)M$ 的化合物, 但是它们真正的面貌只是最近 35 年才认清。海姆(Hein)首先用 $CrCl_3$ 同 C_6H_5MgBr 反应得到了一系列铬的芳烃化合物; 海姆(Hein)把它们看成是“多苯铬”(Poly phenyl chromium)化合物, 即 $(Ph)_nCr^{0,1+}$ 其中 $n=2, 3$, 或 4。实际上, 它们含有联接 C_6H_6 和 $C_6H_5-C_6H_5$ 基的夹心结构, 例如(23-XV)。



15 H. Zeiss, P. J. Wheatley and H. J. S. Winkler, *Benzenoid-Metal Complexes*, Ronald Press, 1966.

由 CrCl_3 的格氏反应也制得了典型中性化合物：双苯铬 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$ (23-XVI)，但是，对其它金属广为应用的更有效的方法是以铝粉作还原剂、卤素作接受体以及 AlCl_3 作弗瑞迪-克莱福特型活化剂的条件下让芳香的碳氢化合物同过渡金属卤化物直接反应。虽然对铬来讲直接生成中性物种，但是通常的步骤是用稀酸水解反应混合物，这时得到 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}^+$ 、 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Ru}^{2+}$ 等阳离子。有些场合，这些阳离子可以被像次磷酸这样的还原剂还原成中性分子。

双苯铬形成暗棕色结晶，对空气它比二茂铁敏感得多，它和二茂铁是等电子体；它经受不住芳香的取代反应条件。X-射线和电子衍射对双苯铬和其它芳烃络化合物的测定指出 C—C 键长是等价的¹⁶。和 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 化合物一样，已经制得了许多仅具有一个芳烃环的络合物，例如，

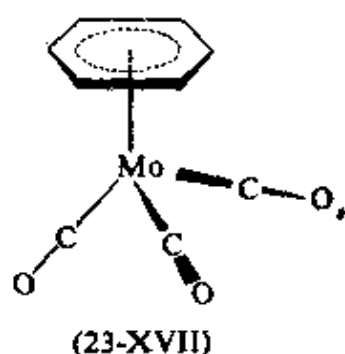


第三种方法是含有双取代乙炔的环化反应，用这种方法可制得一些苯基型络合物，即

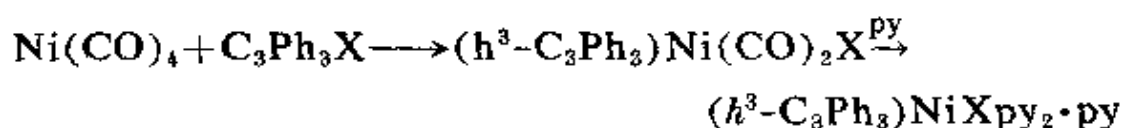


目前已经知道了一些关于 V、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh 和 Ir 的双苯基络合物。然而，其中没有一个是十分稳定的并且有任何重大意义的化学，在那里它们保持原样。象 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_3$ (23-XVII) 那种单苯基金属三羰基化合物，一般来讲是更稳定的。

16 A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, 1965, 19, 14; M. F. Bailey and L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 1965, 4, 1299, 1314; E. Keulen and F. Jellinek, *J. Organometallic Chem.* 1966, 5, 490.



其它碳环衍生物 到目前为止,制得的 $(C_3R_3)M$ 化合物仅是那些含有 (C_3Ph_3) 同镍¹⁷化合的化合物。它们已由下列反应制得:



X-射线结晶学的研究已经确认了 $(C_3Ph_3)Ni$ 键合具有对称的三齿特点。

很清楚,环丁二烯 C_4H_4 在自由状态是反芳香基和不稳定的,但是,由于它键合到具有合适电子结构的金属原子而能被稳定。代甲基镍化合物是第一个按图 23-12 方法制得的这样的化合物。

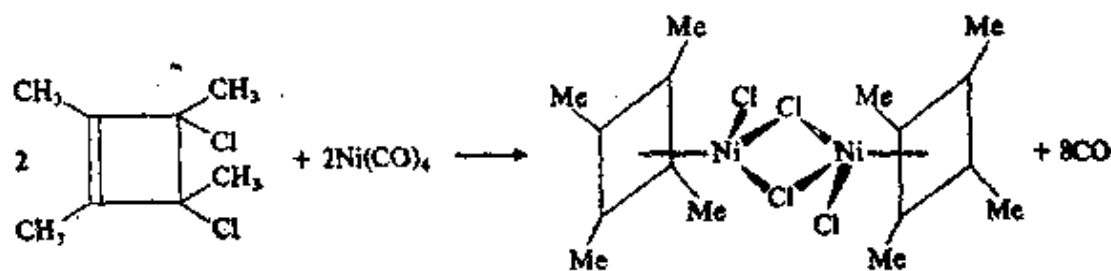
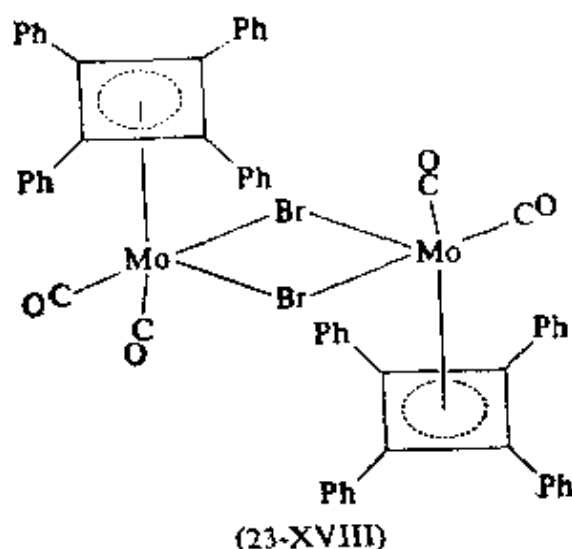


图 23-12 $[(CH_3C)_2NiCl_2]_2$ 的制备和结构

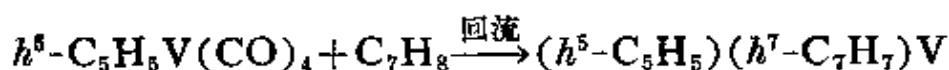
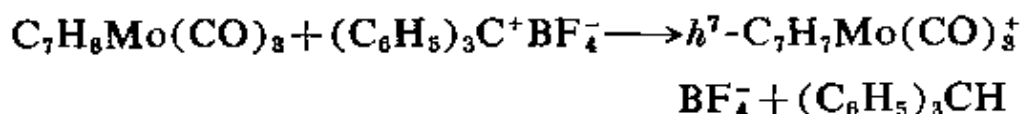
在特定的条件下,二苯乙炔和 $Fe_3(CO)_{12}$ 相互作用可得到

- 17 R. N. Tuggle and D. L. Weaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6506; *Inorg. Chem.* 1971, **10**, 1504; M. D. Rausch, R. M. Tuggle and D. L. Weaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4981.
- 18 R. P. Dodge and V. Schomaker, *Acta Cryst.*, 1965, **18**, 614.
- 19 M. Mathew and G. J. Palenik, *Canad. J. Chem.*, 1969, **47**, 705.



$\text{Ph}_4\text{C}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$ 络合物, 其中本质上有一个正方碳环连接到铁¹⁸。还有另一个很好被证明的例子是双核钼的络合物(23-XVIII)¹⁹。

七员环的络合物很少而且不太稳定, 它们是间接地制取而不是通过 C_7H_7^+ 。例如,



核磁共振研究表明在 $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ 中的七个氢原子是相同的。 $h^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ 中环的对称的键合已被结晶学所证明²⁰。

已经指出, 环辛烯分子本身不是芳香族的, 但它却生成许多络合物, 其中仍保留它那种聚烯型的特点。然而有些分子中它是作为一个平面的芳香型的配位体, 换句话说, 这时能把它看成是 $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ 离子(即芳香型 10 个电子体系)连结到一个足够大的金属原子上从而有效地同这样大的环重叠在一起。已知的化合物为 $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{U}$ 和 $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Th}$, 并且用 X-射线衍射证实了芳烃—金属

20 M. R. Churchill and T. A. O'Brien, *J. Chem. Soc.* 1969, 1110.

的特性²¹。用 5f 轨道的参与成键来解释这些锕系络合物的金属到环的键合。*d* 区金属的对称 C_8H_8-M 键合的唯一例子是在 $(C_8H_8)_3Ti_2$ 中发现的。其结构^{22a}如图 23-13 所示。到 C_8H_8 环中

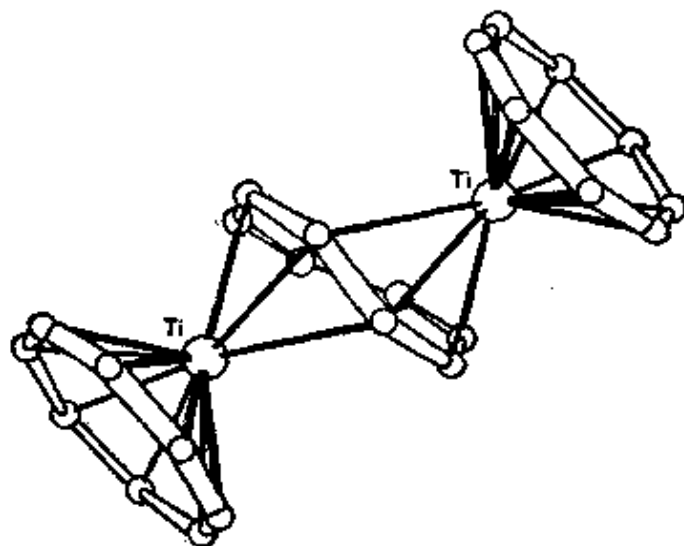
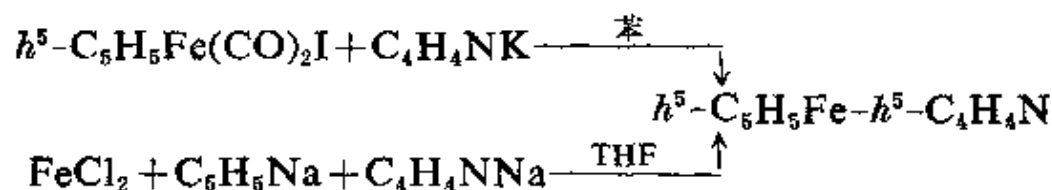


图 23-13 $(C_8H_8)_3Ti_2$ 的结构, [摘自参考文献 22a]

心的键合, 在这里是十分特殊的, 而且还没有详细分析过。

杂环夹心化合物 原则上没有理由认为有些具有很多芳香特性的杂环不能同金属生成夹心型的键。虽然有些情况由于杂环原子有孤电子对而这种电子对比 π 电子有更强的碱性, 例如吡啶, 但是仅知道很少几个这类的化合物而且也不能解释一些失败的情况。含有噻吩如 $C_4H_4SCr(CO)_3$ 和吡咯阴离子 $(C_4H_4NMn(CO)_3)$ 的化合物分别类似于 $C_6H_6Cr(CO)_3$ 和 $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_3$ 。氮杂二茂铁 (η^5 -环戊二烯- η^5 -吡咯铁) 也已经制得, 它是红色结晶, 熔点 $114^\circ C$ 热稳定性比二茂铁低:



21 A. Streitwieser, Jr., and N. Yoshida, *J. Amer. Chem. soc.*, 1969, **91**, 7528

22a H. Dierks and H. Dietrich, *Acta Cryst.*, 1968, **B**, **24**, 58.

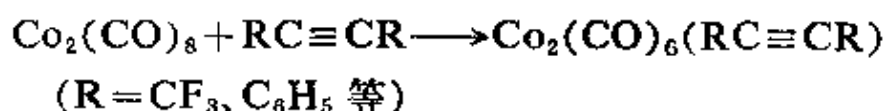
氮杂二茂铁和二茂铁是同晶，因此在晶体中氮原子一定是任意地排在二茂铁分子中被碳原子占据的十个位置上。

中性的吡咯化合物，例如 $(C_4H_4NH)Cr(CO)_3$ ，可用 $Cr(CO)_3(MeCN)_3$ 和吡咯反应制得^{22b}。

多数碳烷—金属络合物(8-12节)和 $[B_3N_3(CH_3)_6]Cr(CO)_3$ (8-14节)虽然很难把它们称为有机金属化合物但是人们可以看到它们在结构上和电子构型上同真正的芳烯—金属化合物有密切的关系。

23-4. 炔类络合物²³

根据和烯烃键合的类似性，可以料到乙炔中两个互相垂直的 π 键都能同一个金属原子结合。这种可能性已经实现，例如，羰基钴跟不同类型的乙炔反应：



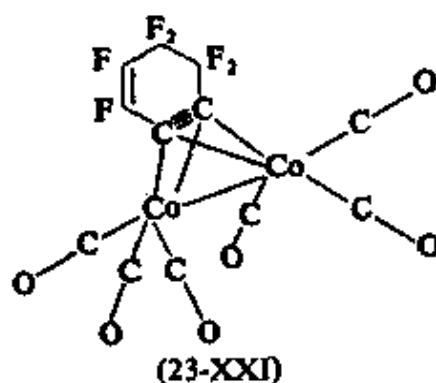
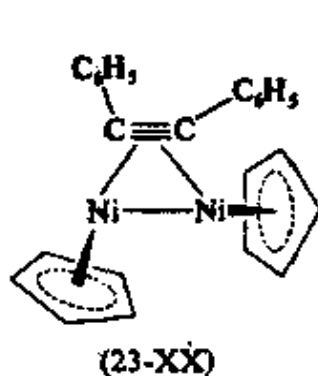
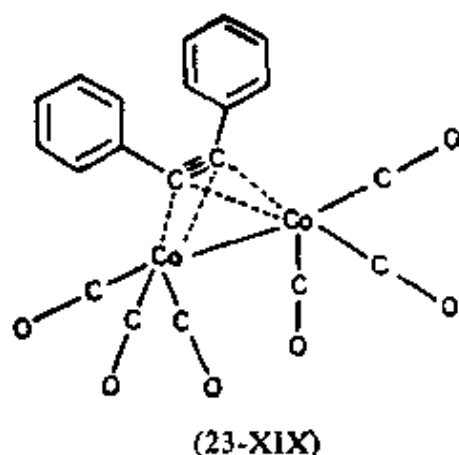
X-射线衍射已经研究了二苯乙炔衍生物，而且确实发现(23-XIX)中两个钴原子(它们也以金属—金属键的形式相互结合)联结到乙炔；和所预料的那样，钴原子和乙炔的C—C轴之间的夹角约为 90° 。镍的络合物(23-XX)有着类似的情况。络合物(23-XXI)有一个同全氟代苯[一种“脱氢苯”(benzyne)]异构的并由乙炔桥联结的碳环，该络合物是由 $Co_2(CO)_8$ 同全氟代1,3-环己二烯相互反应制得，在反应中全氟代-1,3-环己二烯部分地脱氟。

像插图中所表示的那样，在这种类型的络合物中 $R-C \equiv C-R$ 基在乙炔的碳原子上明显地是弯曲的。核磁共振²⁴和电子光

22b K. Öfele and E. Eotzaner, *J. Organometal. chem.*, 1971, **30**, 211.

23 W. Hübel in *Organic Syntheses Via Metal Carbonyls*, I. Wender and P. Pino, eds, Interscience-Wiley, 1968, P. 273; C. Hoogzand W. Hübel, *ibid.* P. 343

24 C. D. Cook and K. Y. Wan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2595.



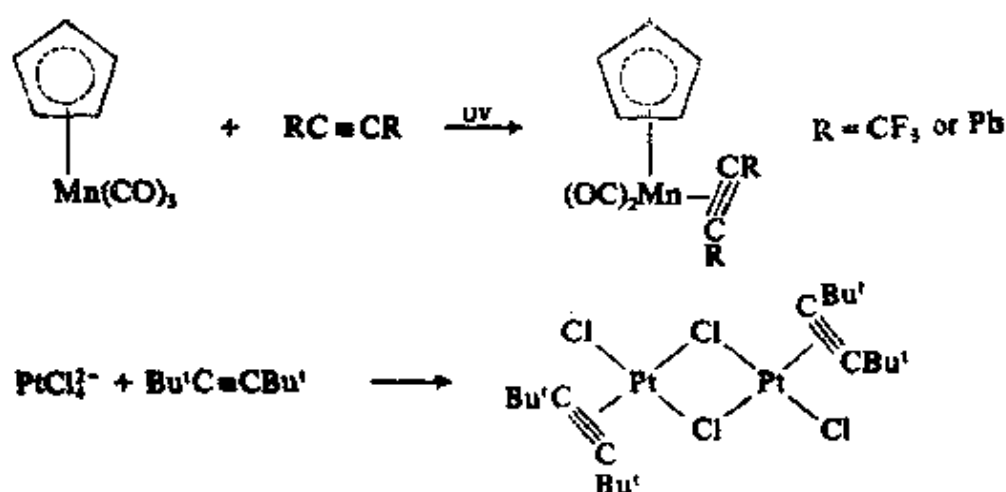
谱²⁵ 的实验研究同 MO²⁶ 计算一样都表明，弯曲的程度跟乙炔到金属的 σ 配位和从金属 π 轨道到乙炔 π^* 轨道的反馈两者的长度之间有一定性的关系(如果不是定量的话)。弯曲程度同 π 反馈(金属到乙炔)超过 σ 正配位(乙炔到金属)的程度成比例的增加。然而有必要进行更广泛地物理研究以便更精确的考验这种相互的关系。

有些炔烃络合物中一个炔只配位到一个金属原子上从而它简单地起着相当于一个烯烃或一氧化碳配位体的作用。例如我们列举的反应

25 C. D. Cook *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1904.

26 A. C. Blizzard and D. P. Santry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5749; J. H. Nelson.

et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7005.



在这些场合，炔只占据所讨论的金属原子的常见配位数中的一个位置。PtCl₂(p-CH₃C₆H₄NH₂)(Bu^tC≡CBu^t)，很好的体现了这种类型的结构特性²⁷，如图 23-14 所示。这里炔烃确实偏离

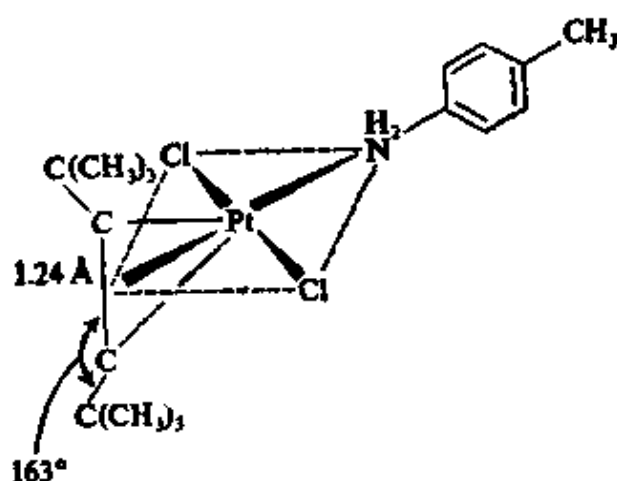


图 23-14 一个络合物的结构，其中炔烃在本质上起着烯烃(参看图 23-1)同样作用

了直线性但是并不大而且 C—C 键仍然很短。

芳香炔同 Pt、Pd 和 Ir 也能生成象图 23-15 那样的络合物²⁸，在那里它们可以被看成是双齿二价配位体。这些络合物中 C—C 的伸缩频率是相当地被降到 1750—1770 厘米⁻¹ 范围，它表明 C—

28 J. O. Glanville, J. M. Stewart and S. O. Grim. *J. Organometallic Chem.*, 1967, 7, 9.

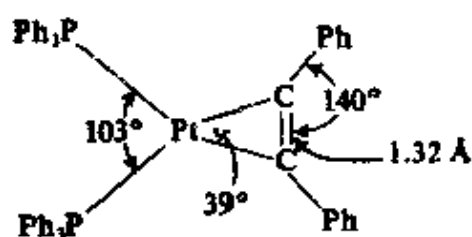
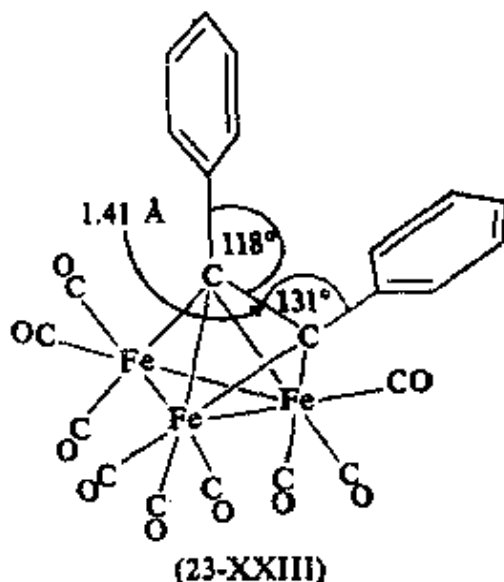
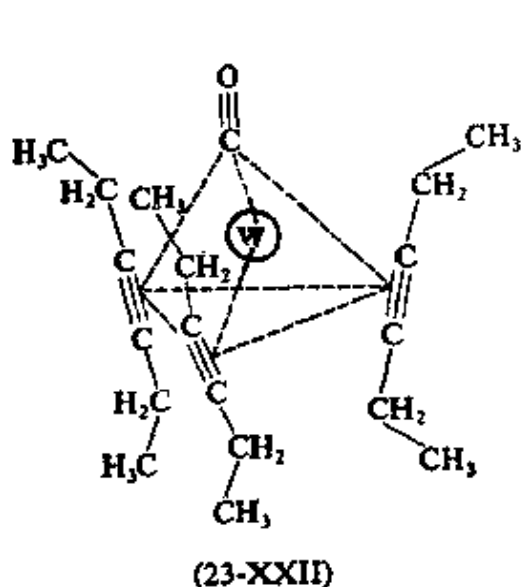


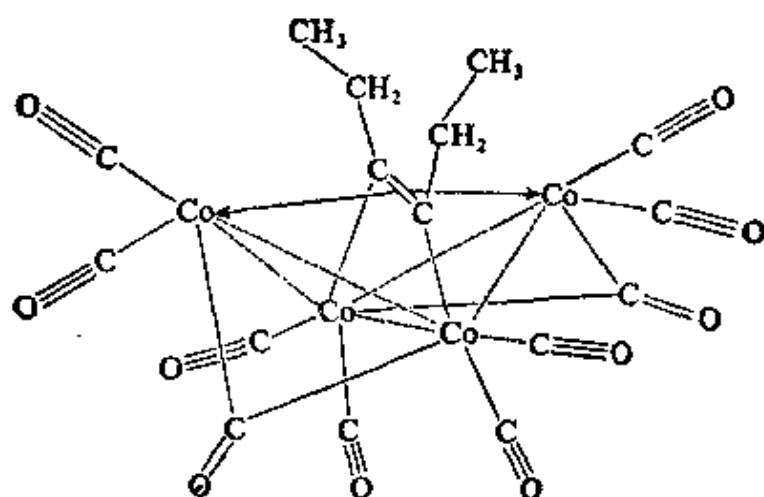
图 23-15 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{PhC}_2\text{Ph})$ 的结构, 其中二苯基乙炔作为二价双齿配位体是最简单的形式。C—C 键长是 1.32\AA 。

C 是双键, C—C 键长为 1.32\AA , 这一点同它相当大地偏离直线性的观点是一致的。

然而有很多更复杂的结构, 其中仍保留着个别炔烃的完整性。在(23-XXII)中, 其结构已为 X-射线结晶学²⁹ 所证实; 运用分子轨道理论能对充分地使用了全部金属的价电子轨道的键合情况给予满意的描述。其它可能像(23-XXIII)那样的化合物, 对它们键合情况没有简单的描述。画成(23-XXIV)样的络合物分子中的键合情况可以这样描述: 即假定每个碳原子生成一个 $\sigma\text{C—Co}$ 键而剩余的 π 电子对被用到两个钴原子间的桥键上。

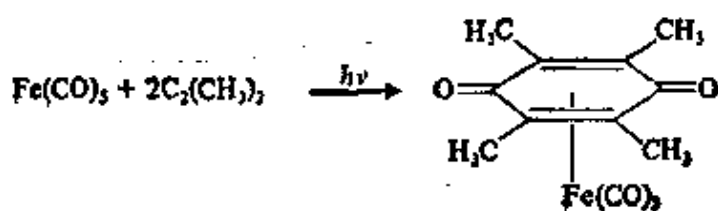
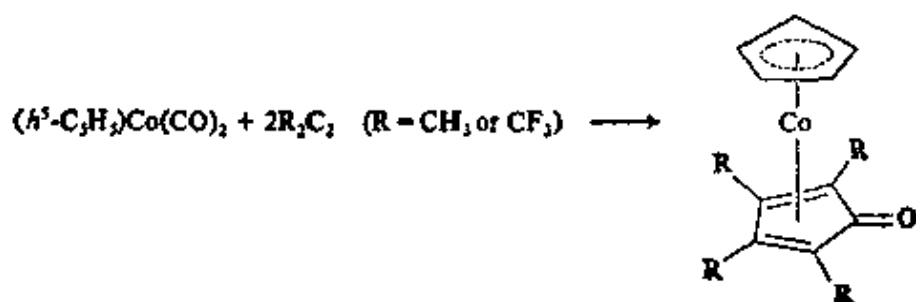
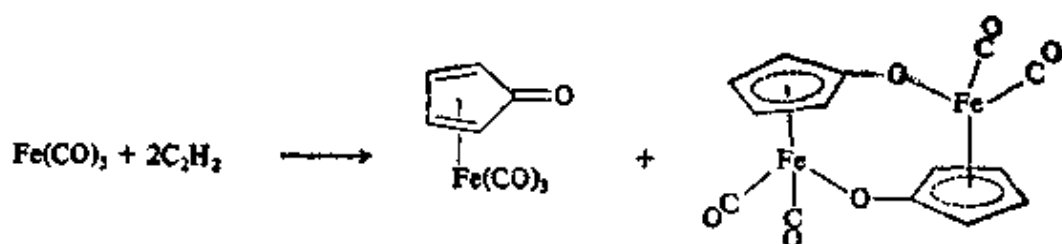


29 L. F. Dahl and R. Bau, 私人通讯.

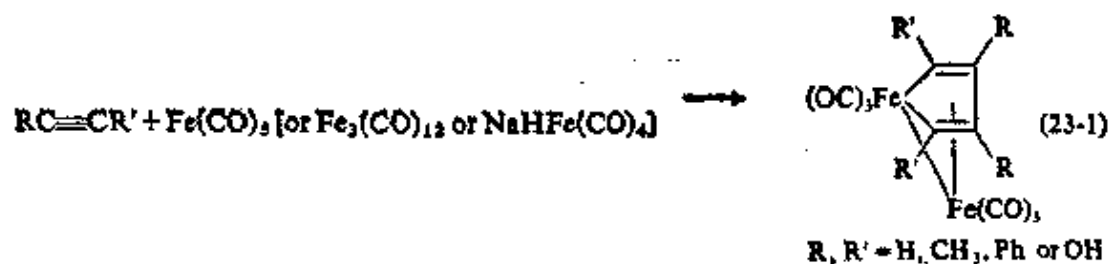


(23-XXIV)

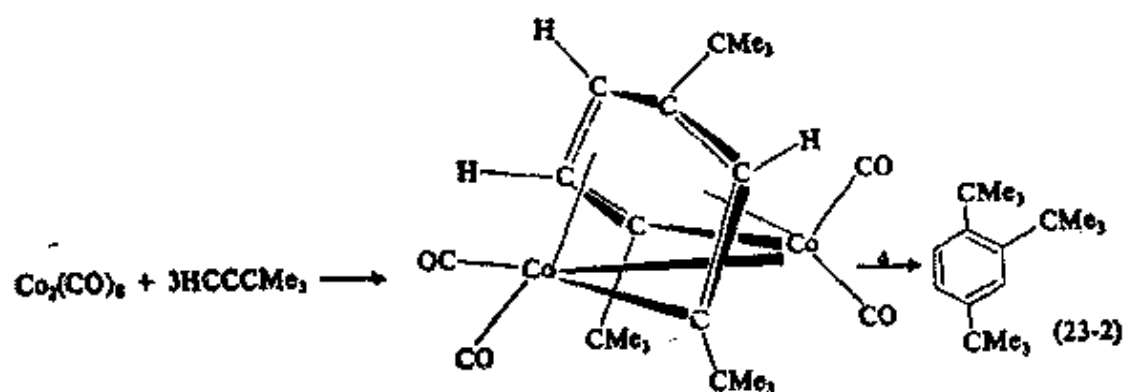
有许多由炔和金属羰基分子生成的化合物，其中几个炔烃同羰基(CO)结合在一起生成新的有机配位体。在 23-3 节我们已经指出 $RC\equiv CR$ 分子生成取代的苯。向炔烃合并了 CO 以后即生成环戊二烯酮和醌的络合物，特别是前者，抄录几个典型反应。



还有另一种场合就是像图解反应(23-1)那样, 生成含有金属原子的环。

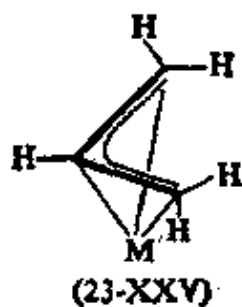


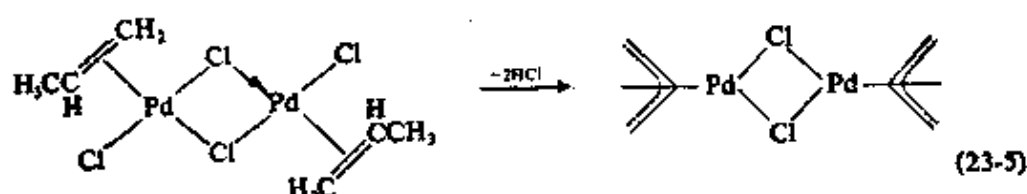
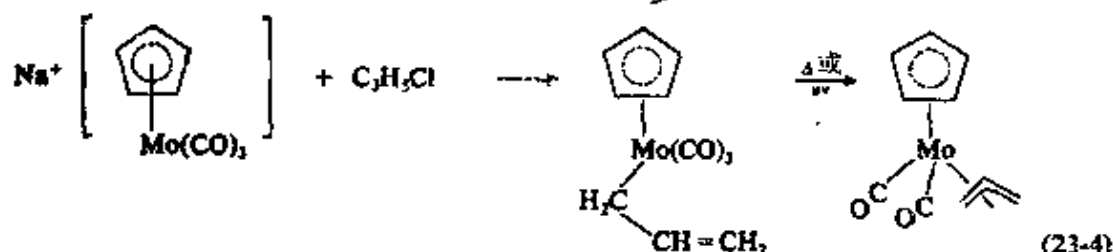
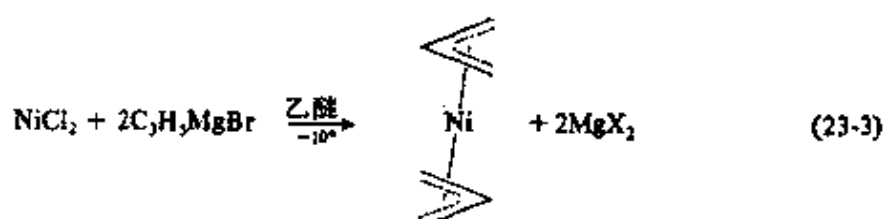
有很多情况是由炔类为原料合成更复杂的有机配位体。一个特别明显的事例表示于反应(23-2)。



23-5. 烯丙基和其它烯基(Enyl)络合物

联结成三齿形式(23-XXV)的烯丙基是一个很重要的三电子配位体。用反应(23-3)到(23-5)描述制取简单的 h^3 -烯丙基络合物的几个典型反应。





生成 h^3 -烯丙基络合物的重要方法是(四齿-1, 3-丁二烯)金属物种的质子化。这方面可以有各种途径: (1) 把像 HCl 那样的酸加到丁二烯络合物³⁰上(反应 23-6); (2) 仅仅靠质子的可逆加成³¹(反应 23-7); 或(3)靠一个二烯同一个含有质子配位体的金属络合物反应³²(反应 23-8), 迹象表明质子从烯烃的桥接(金属)的边上进攻^{31, 33}, 但是这一点还没有明确地证明(就象质子向各种未配位的双键那种情况一样)³⁴。

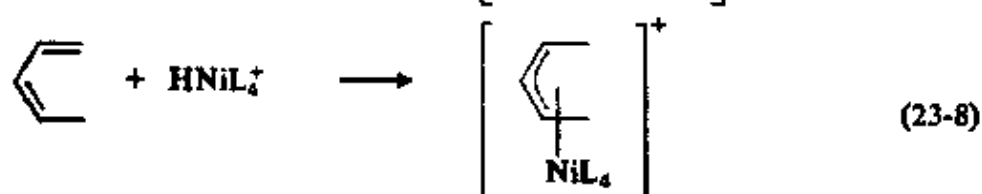
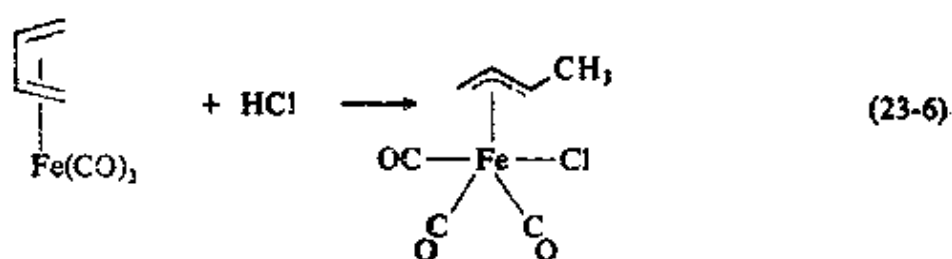
30 G. F. Emerson, J. E. Mahler and R. Pettit, *Chem. and Ind(london)*, 1964, 836.

31 D. A. T. Young, J. R. Holmes and H. D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.* 1969, 91, 6968.

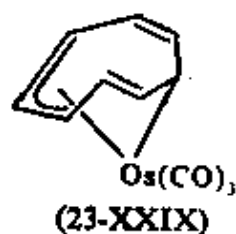
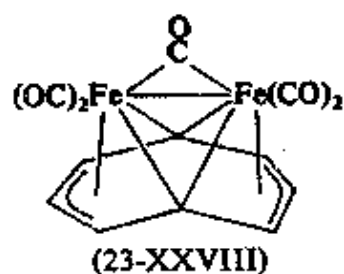
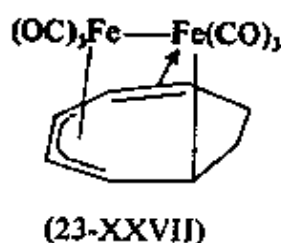
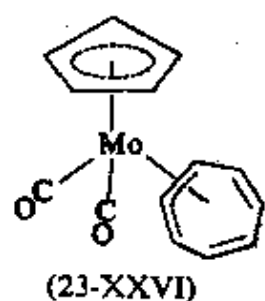
32 C. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.* 1970, 92, 6785.

33 M. A. Haas, *Organometallic Chem. Rev., A*, 1969, 4, 307.

34 A. Davison *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 1962, 4821; S. Winstein *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3267.



作为精细结构中的结构单元也可以在一系列包含更复杂配位体的化合物中发现三齿—丙烯基金属基。图解说明这一点的几个例子为(23-XXVI)到(23-XXIX)。



很多包含有 η^3 -烯丙基金属成份络合物的结构已被测定。典型之一如图 23-16 所示。象在这个结构中所表示的那样， $\text{M}-\text{C}$

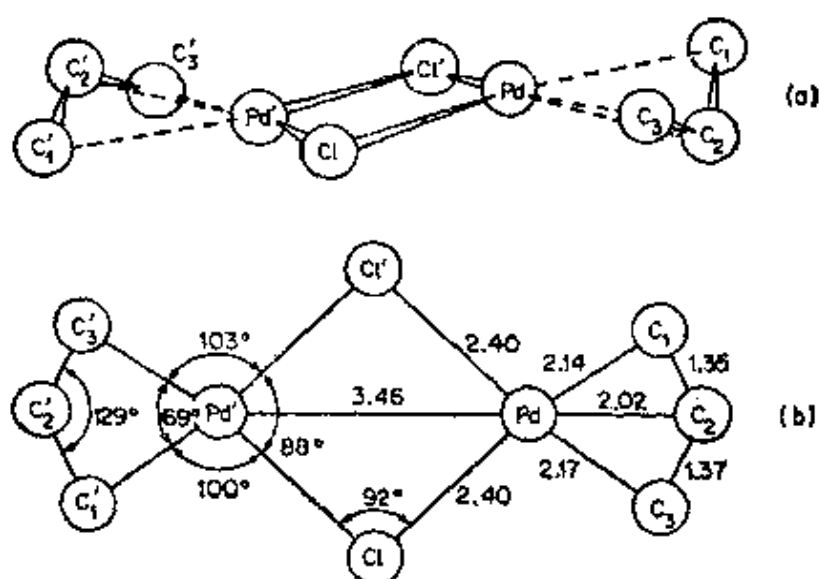
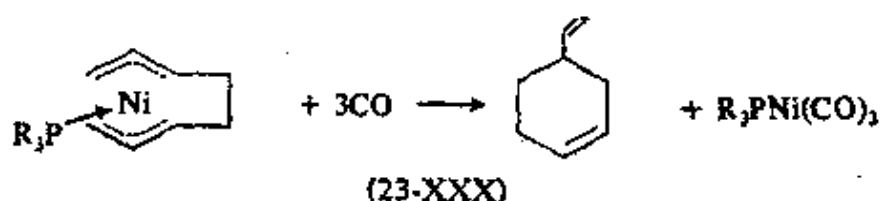
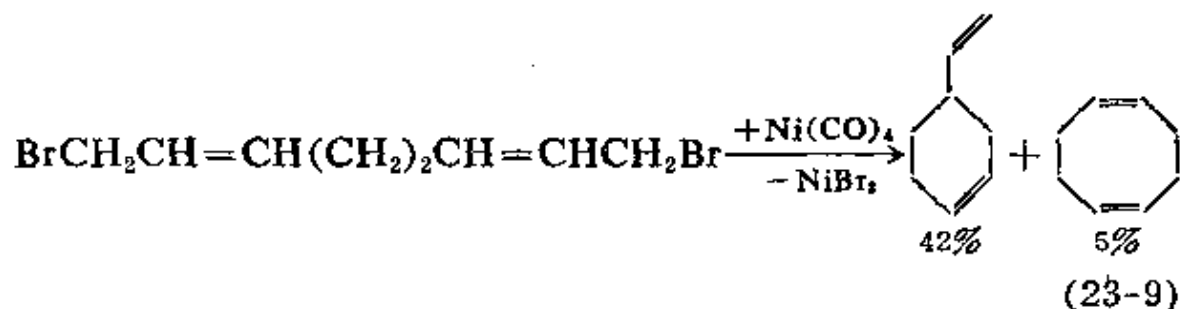


图 23-16 氯化烯丙基钯二聚体的结构, 键长用 Å 表示。[摘自 *J. Organometallic Chem.* 1965, 3, 43.]

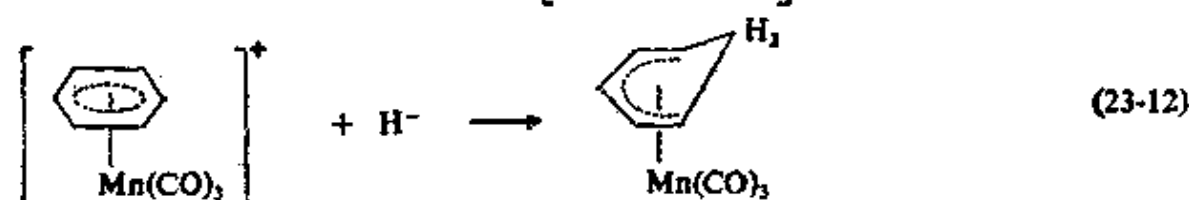
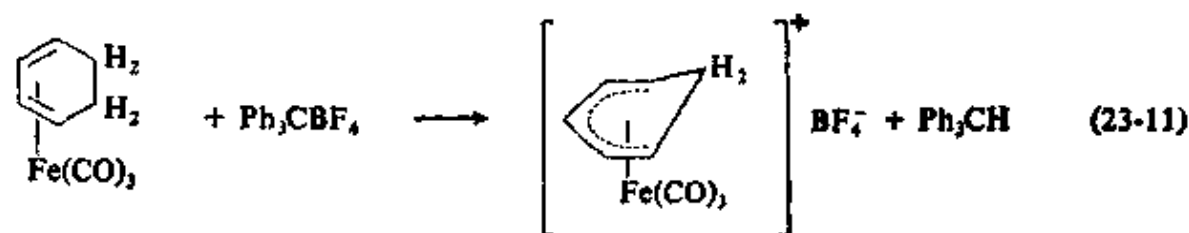
间距离通常是不同的, 可是金属到中央原子和到两端原子之差经常是小于 0.1Å 。

烯丙基金属络合物在很多小的烯烃的齐聚物(Oligomers)的合成方面起作用; 特别是镍已经经常地用到这样的合成上³⁵。例如, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 用于反应(23-9)。因为分离出(23-XXX)以及它同 CO 象(23-10)那样反应而充分地证明了 η^3 -丙烯基镍中间体参与反应。



35 P. Heimbach, P. W. Jolly and G. Wilke, *Adv. Organometallic Chem.*, 1970, 8, 29.

五齿(pentahapto)-二烯络合物 从所引用的反应(23-11)和(23-12)那样合适的体系中, 增减 H^- 可以产生五齿-环己二烯体系。由于这个人们已经知道了大量含有 C_6H_7 基及其衍生物的络合物³⁶。在反应(23-12)中生成的锰络合物的结构在结晶学上已被确认³⁸。



23-6. 过渡金属到碳原子的 σ 键³⁷

制取简单的烷基或芳基过渡金属³⁸ 如二烯铁或二烯镍的早期工作表明, 虽然它们在低温能存在于溶液中, 但是通常条件下一般是不稳定的。根据这一点往往可以想象得到由过渡金属到碳的键是弱的。但是, 当存在有象 CO 、 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 或 PR_3 这样的 π -酸配位体时, 发现可以得到对热十分稳定的 σ 烷基和 σ 芳基的过渡金属化合物。用金属络合物的卤化物作用于 RMgX 或 RLi 或者用金属阴离子的钠盐作用于有机卤化物等一类标准方法制备了一大批由 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W(CO)}_3\text{CH}_3$ 一类化合物组成的系列。随之产生了这类配位体的存在稳定了 σ 键从而可能增加其强度的思想。但是

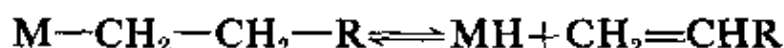
36 M. R. Churchill and F. R. Scholer, *Inorg. chem.* 1969, 8, 1950.

37 G. W. Parshall and J. J. Mrowca, *Adv. organometallic chem.* 1968, 7, 157; M. R. Churchill in *perspectives in structural chemistry*, J. D. Dunitz and J. A. Ibers, eds., John Wiley and Sons, 1970 vol III p. 91.

38 参看 F. A. Cotton, *Chem. Rev.*, 1955, 55, 551.

由于缺乏键能数据以及其它理由, 这种观点没有能被证实。实际上只有三个过渡金属-碳 σ 键能的估计数: $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PEt}_3)_2$ 中的 $\text{Pt}-\text{C}_6\text{H}_5$ 约为 $250 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ ³⁹, $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$ 中的 $\text{Pt}-\text{CH}_3$ 约为 $164 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ ⁴⁰ 和 $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$ 中的 $\text{Ti}-\text{CH}_3$ 和 $\text{Ti}-\text{C}_6\text{H}_5$ 分别约为 250 和 $350 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ ⁴¹, 所有这些都表明连接有 π -酸配位体。

过渡金属烷基化合物不稳定的主要原因是动力学的, 即有容易分解的途径, 现在看来是很明显的。有几种可能分解的方式例如, 键的均解 (homolysis) 和氢从烷基配体向金属的转移。一个非常普通并且充分研究过的反应是从烷基键上的 β -碳的转移^{42,43}:



结果导致放出烯烃和生成一个 $\text{M}-\text{H}$ 键。这个反应的逆反应, 即烯烃加成到 $\text{M}-\text{H}$ 键而产生烷基的反应, 在下一章所讨论的很多催化反应中是非常重要的。一旦氢转移到金属上就能发生进一步反应从而得到金属, 氢或烯烃加氢成为饱和碳氢化合物。

如果能阻止氢的转移, 那么将存在获得稳定烷基的可能性, 因此, 如果我们有一个 $-\text{CH}_2-\text{XR}_n$ 型的基团, 其中 X 是一个同碳原子只生成单键而不能生成多重键的原子, 那么将不会有烯烃的放出。当然, 也不能因氢的转移而容易放出 CH_3 基, 而且许多像 $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ 这样的甲基化合物比相应的乙基化合物更稳定; 稳定的

39 S. J. Ashcroft and C. T. Mortimer, *J. Chem. Soc., A*, 1967, 930.

40 K. W. Eggar, *J. Organometallic Chem.*, 1970, **24**, 501.

41 V. I. Tel'noi et al., *Dokl. Akad. Nauk S. S. R.*, 1967, **174**, 1374.

42 参看如: R. P. A. Sneeden and H. H. Zeiss, *J. Organometallic Chem.*, 1970, **22**, 713; G. M. Whitesides et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1426; 1971, **93**, 1379.

43 M. Tamura and J. Kochi, *J. Organometallic Chem.*, 1971, **29**, 111.

表 23-2 若干典型的过渡金属烷基

化 合 物	性 质	说 明
$\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$	红色结晶 m. p. 70°C	乙烯的聚合催化剂 (参看二十四章) ^a 。
Me_3NbCl_2	黄色结晶	真空中 25°C 升华; 静止时放出 CH_4
$\text{VO}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$	黄色针状 m. p. 75°	对空气稳定。
$\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$	红色针状 m. p. 40°C	顺磁性, 四面体。
$\text{Mo}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6$	黄色片状 m. p. 99°C	$\text{Mo}-\text{Mo}$ 三键 2.167\AA 交错结构
$\text{Mo}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_6$	黄色片状 135°C 分解	含有 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 三键
$\text{Co}(\text{Salen})\text{C}_2\text{H}_5$	红棕色结晶	$\text{Co}-\text{C}=1.99\text{\AA}$ ^c
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{H}_5](\text{ClO}_4)_2$	白色结晶	在水中失去一个 NH_3 分子
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$	黄色油状 m. p. -30°C	真空中 -10°C 分解, 引入 CO 而成酰基
$\text{PtCH}_3\text{Br}(\text{PEt}_3)_2$	白色结晶	正方形反式- PEt_3 基
$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(1\text{-C}_4\text{H}_9)$ ^d	橙色 m. p. 72°C	只知道 <i>t</i> -丁基。

a. U. Giannini, U. Zucchini and E. Albizzati, *J. polymer. Sci. part B.*, 1970, 8, 405.

b. G. J. Juvinall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 4202.

c. F. Hug et al., *Chem. Comm.*, 1971, 1079, 1477; and ref. 45.

d. W. P. Giering and M. Rosenblum, *J. Organometallic Chem.*, 1970, 25, C71.

e. M. Calligari et al., *J. Chem. Soc., A*, 1971, 2720.

Ti 和 Zr 的苯甲基化合物⁴⁴ $\text{M}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 也符合这种情况, 但是放出稳定的烷基最好的例子是三甲基硅甲基⁴⁵ $\text{M}^*(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_n$ 和新戊基 $\text{M}^*(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_n$ (参看表 23-2)。我们已经知道 V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 等的能分离的并且具有热稳定的化合物。根据对相同情况下(图 23-17)二烷基锰分解的研究⁴³ 也提供了一个增加

44 U. Zucchini, E. Albizzati and U. Giannini, *J. Organometallic Chem.*, 1971, 26, 357; G. R. Davies et al., *Chem. Comm.*, 1971, 677; I. W. Bassi et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3787.

45 G. Yagupsky et al., *Chem. Comm.*, 1970, 1369.

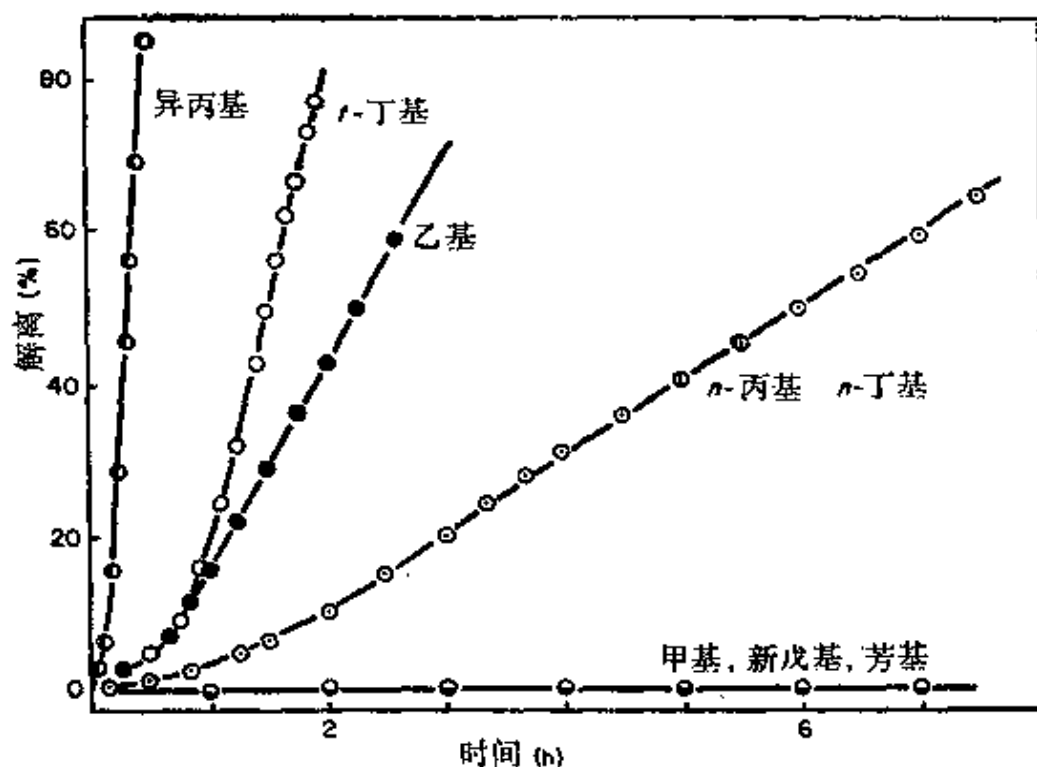
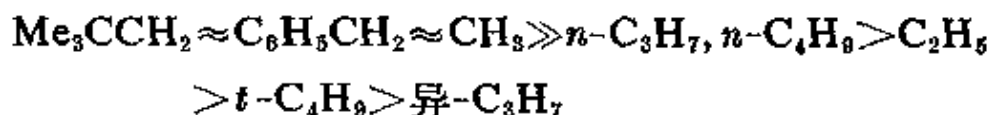


图 23-17 2°C, 在四氢呋喃中(0.048M MnCl₂, 0.27M 格氏试剂), 二烷基锰分解的比较速度, 图中以烷基说明。[摘自 M. Tamura and J. Kochi, *J. Organometallic Chem.* 1971, 21, 111.]

烷基稳定性不易放烷基的很好例证, 这个例证表明其稳定顺序是:



完全不同类型的烷基(这个类型符合这个判据)是 Co、Ni 和 Cr⁴⁰ 碳硼烷衍生物的阴离子螯合物, 例如图 23-18 所示的 {Cu^{II} [B₁₀C₂H₁₀]₂}²⁻ (也可参看 8-12 节)。

像上面指出的那样, 虽然 π -酸配位体的存在常常能分离出稳定的烷基化合物, 然而如果配位体能解离的话那么它们的存在并不一定保证它的稳定性, 从而为进行 H-转移-烯烃-消除反应提供一个空位。实际上这种烷基的不稳定性对于在二十四章讨论过

46 M. F. Hawthorne *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 873, 1362.

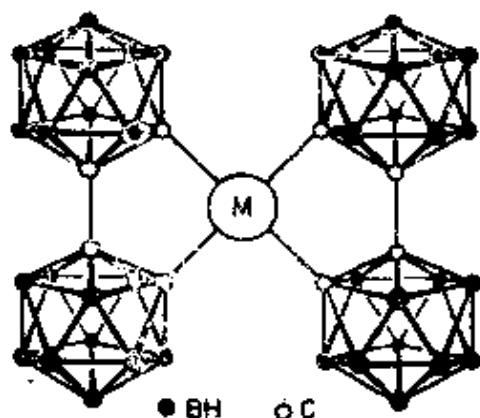


图 23-18 推荐的一种有关 $M^{(4-n+1)}[B_5C_5H_5]^{n-}$ 衍生物的结构
($M = \text{Ni}$ 或 Cu , $n = 1$ 或 2 ; $M = \text{Co}$, $n = 1$ 或 3) [摘自 D. A. Owen
和 M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 873.]

的氢化和异构化催化剂的作用是必不可少的。一个典型的例子是钌的络合物, 由于在反应



中, 25°C 和一个大气压下平衡完全偏向左边。

所以仅在约 30 大气压的乙烯气体存在下才能用核磁共振检出其中的乙基化合物。

因此无论是 π -酸或者是其它形式的配位体, 在稳定金属烷基化合物方面的主要作用, 只不过是占据配位的位置根本不是在金属到碳键的本质产生任何显著的电子的变化。用两个方面清楚地说明这一点:

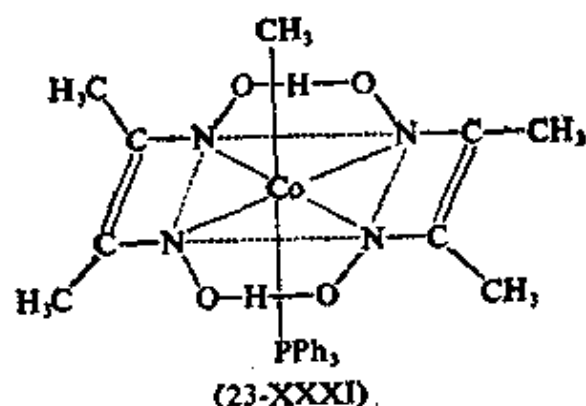
(a) 烷基化合物 $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ 在大大低于 0°C 时就分解, 但是, 加成之后(例如联吡啶), 该加合物到 $+30^\circ\text{C}$ 还是稳定的⁴⁷。

(b) 只要该物种是取代惰性的, 那么即使以水或 NH_3 作为配位体也可能具有十分稳定的烷基化合物。这方面有许多 Cr^{III} 、 Co^{III} 和 Rh^{III} 络离子, 例如 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{H}_5]^{+48}$ 。M—C 键特别

47 R. Tabacchi and A. Jacot-Guillard, *Chimia*, 1970, 24, 271; cf. G. W. A. Fowles, D. A. Rice and J. D. Williams, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 1920.

48 M. D. Johnson and N. Winterton, *J. Chem. Soc.*, A, 1970 507; V. Thomas *et al.*, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 1801.

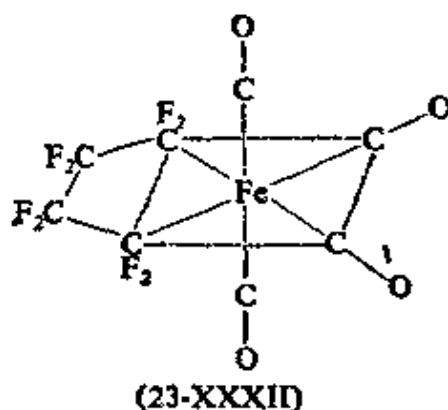
重要的例子是维生素 B₁₂ 型的钴络合物和在 25-F-7 节讨论的它们合成的类似物。一个例子是丁二酮肟络合物(23-XXXI), 其中的



甲基可被其它许多烷基所取代。若干稳定的过渡金属烷基化合物和它们的性质汇列于表 23-2 中。

也可以指出用锂的烷基化合物同金属卤化物作用制得了一些相当稳定的锂烷基阴离子。其中最著名的一些铜(I)烷基化合物 $\text{Li}[\text{CuR}_2]$ 在有机合成中是个重要试剂(参看 25-H-2 节)。一些铬的烷基盐具有多重金属—金属键的阴离子⁴⁹, 例如 $\text{Li}_4[\text{Cr}_2\text{Me}_8] \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 。

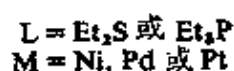
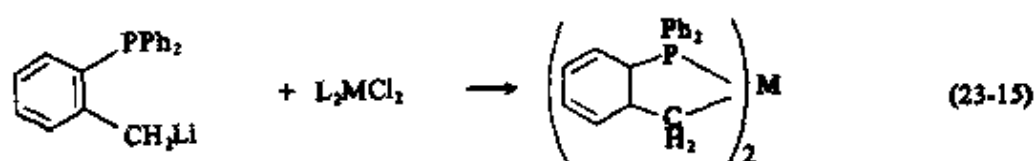
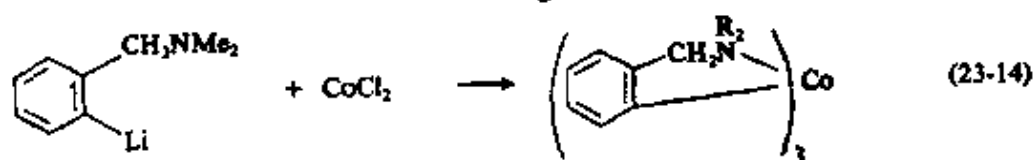
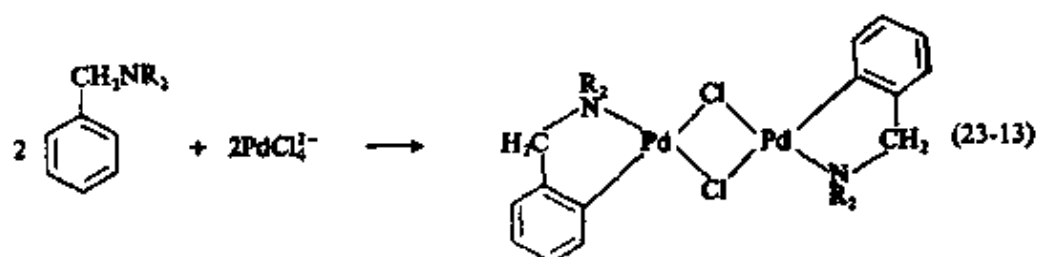
已经知道各种类型的全氟烷基化合物(最普通的是羰基或 η^5 -环戊二烯)而且通常它们比类似的碳氢化合物对热更稳定。由 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 同 C_2F_4 相互作用而得到的(23-XXXII)是其中一例。也知道一些二元烷基化合物, 例如 $\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 和 $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)]_8$ 。



49 J. Krause and G. Schödel, *J. Organometallic Chem.*, 1971, **27**, 59.

X-射线研究表明在氟代烷基化合物中金属—碳键的距离比预料相应的碳氢烷基中的距离要短。⁵⁰这种缩短被认为是由于从充满的金属轨道电子流向碳的轨道所产生的一些 π 键对M—R_F键的贡献结果,部分的也是由于高电负性的氟原子吸回电子(密度)的缘故。虽然键长同键强有关系,可是,当然不可能在M—C键长同热稳定性或化学活性之间给出直接的关系。

除了排除掉 β -脱氢的可能性以外,当由于螯合作用而提高了M—C键的耐均解的能力时会导致M—C键明显地稳定性⁵¹。有些情况用金属原子向邻近C—H键(参看24-A-4节)进攻而生成这类化合物,如反应(23—13),但是另一种情况则是使用预先锂基化的化合物,如反应(23—14)和(23—15)。



最后,要提出的是已经知道许多稳定的 h^1 -C₅H₅—M或 σ 环戊二烯—金属键,事实上它们是最早发现的由金属到碳的稳定 σ

50 参看如 M. R. Churchill and M. V. Veidis, *Chem. comm.*, 1970, 1099.

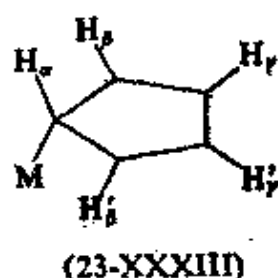
51 G. W. Parshall, *Accounts Chem. Res.*, 1970, 3, 139; G. Longoni *et al.*, *Chem. Comm.*, 1971, 471; A. Tzschach and H. Nindl, *J. Organometallic Chem.*, 1970, 24, 155.

键的一部分。它们的稳定性可以认为一方面是由于它们不可能发生靠 β -脱氢而引起的分解, 另一方面也由于在许多含有这种键的化合物中金属原子配位饱和的本性。单齿环戊二烯金属化合物是值得注意的, 由于它们通常是可变的, 在下一节将作进一步的讨论。

23-7. 不定的有机金属分子

不定的行为是一类有机金属化合物的特征⁵²。作为图解, 有些事例在 1-9 节中已讨论过了; 在这里将给予更系统的叙述。

η^5 -环戊二烯化合物 对于这些化合物来讲可变性是很普通的⁵³。在高温(通常即使在室温)环上的五个质子产生一个单一尖锐的 nmr 信号, 这一点表明有些快速重排引起每个质子在三种可利用的环境(位置)之间迅速转移; 在(23-XXXIII)中用 α 、 β 和 γ 表示这种情况。在较低的温度这个单一线条变宽随后消失, 在更



低的温度所预料的(η^5 -C₅H₅)M 结构的复杂光谱线最终表现出而且变为尖锐。很明显, 在很低的温度时, (η^5 -C₅H₅)M 基在立体化学上是相当坚固的; 而靠氢原子交换位置的过程太慢从而影响 nmr 谱。在室温重排的速度是如此之快以致所有的质子以 $>10^8$ 秒⁻¹ 的速度在三种位置之间传递。

很多研究已经完成确定重排的详细途径。对于交换位置来

52 F. A. Cotton, *Accounts Chem. Res.*, 1968, 1, 257.

53 G. Wilkison and T. S. Piper, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1955, 2, 32; 3, 104.

讲，许多情况下的实验证据^{54,55} 排除靠单分子的解离或靠一些其它更复杂途径进行的分子间交换是可靠的这种可能性。因此必须考虑单分子非解离的途径，其中四个最明显的途径如图 23-19 所示。在途径(1)中 M—C 键保留不动只是氢原子移动，虽然在较高温的一些特殊情况中，可以想象到途径(1)可能是主要的，但是在所研究的低温它实际上是十分不可能的。最好的直接证据是同五甲基环戊二烯化合物可能是不定的这一事实相反——甲基位移

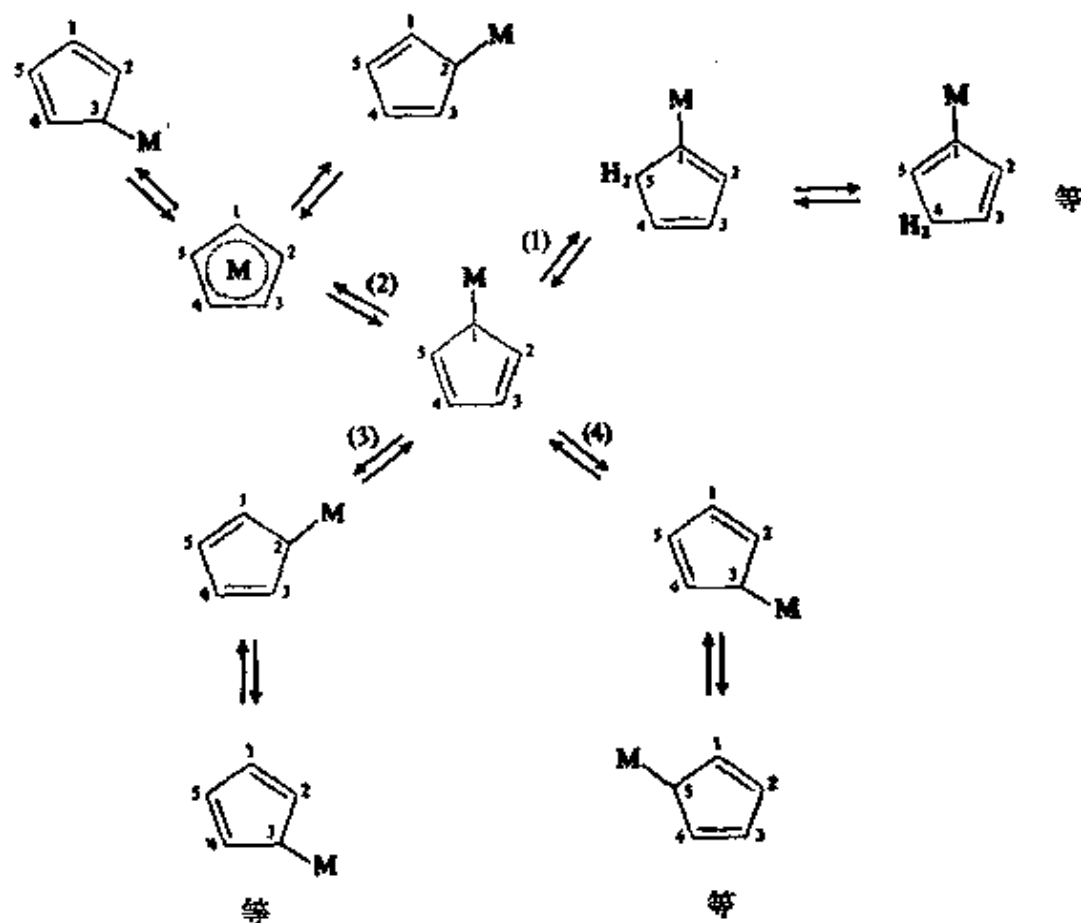


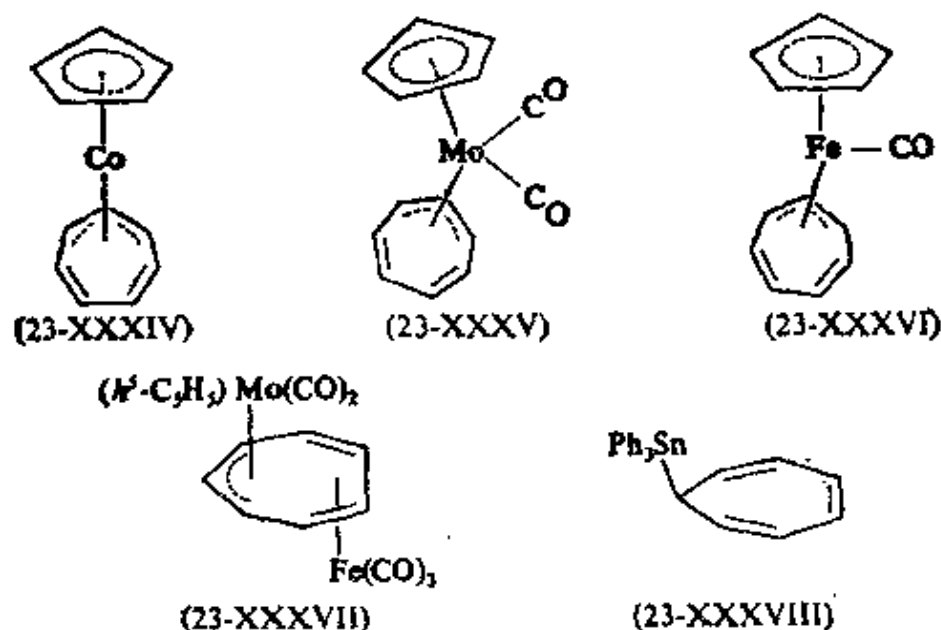
图 23-19 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}$ 组份的分子间重排的理论四种可能的途径

54 F. A. Cotton and T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 7523 (其中引用了一些以前的文献)

55 C. H. Campbell and M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1318.

是非常不可能的。其余三种途径是：(2)可以从直接证据中最终排除掉，因为对所有的位置来讲会产生相同的交换速度，这一点将引起整个低温光谱的崩溃，但是事实上，这个光谱的不同部位却以着不同速度崩溃⁵⁶。除了(3)和(4)以外，这种情况排除所有可能性。详细的研究^{54,55}已经确定属于1, 2位移顺序的途径(3)是正确的途径。对于 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 或 Ru) 化合物来讲，这种位移的活化能⁵⁵是在 30—40 千焦·摩⁻¹ 范围之内。

环庚三烯络合物 有许多情况，环庚三烯的环以三齿的样式联结起来，即使用了环上丙烯基部份。在(23-XXXIV)、(23-XXXV)和(23-XXXVI)三种情况中，已经表明⁵⁷⁻⁵⁹这种类型的化合物是不定的而且重排的途径是连续的1, 2位移。还有(23-XXXVII)分子也是不定的⁶⁰而它重排的途径也还是连续1, 2-位移。



56 M. J. Bennett et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4371.

57 M. A. Bonnett, R. Bramley and R. Watt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3089.

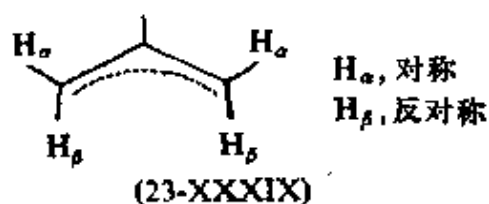
58 J. W. Faller, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 767.

59 D. Ciappanelli and M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6876.

60 F. A. Cotton, and C. R. Reich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 847.

只有一个单齿—环庚三烯金属络合物的实例。这个络合物不包含着过渡金属,但是这里还要介绍,这是因为它提供一个电子控制重排途径的明显事例。已经指出⁶¹: 环庚三烯三苯基锡(23-XXXVIII)是以 1,5-位移的顺序重排;这是符合理论上所谓西格玛式位移的判断,在这个体系中轨道的对称性允许 1,5-位移而禁止 1,2-和 1,3-位移这些情况也是可以想像得到的(在这种情况下 1,4-位移和 1,5-位移是等同的),在(h' -C₅H₅)M 重排中,观察到的 1,2-位移同 1,5-位移相等,在轨道对称原则上是有利的。因此,不清楚是否因为轨道对称规则或者恰好由于 1,2-位移最短而优先,从而把 1,3-位移排除掉。这样,Ph₃SnC₇H₇ 效果的重要意义在于:形成这种特征以及证明轨道对称规则同这些过程有关。

h^3 -烯丙基络合物 如果烯丙基不是被连结在一个环上(环限制了烯丙基的移动),那么这些络合物具有特殊的可变性⁶²。最简单和可能是最普遍的可变行为的类型是顺、反质子的交换(参看 23-XXXIX)。图 23-20 介绍一组在几个温度下的 nmr 谱,它表示出如何观察到这种交换⁶³;可以引证很多类似的情况。在低温对于(Ph₃As)₂Cl₂—RhC₄H₇(其中 C₄H₇ 是 2-甲基烯丙基)来讲看到顺式和反式质子各自的共振;随着温度的升高这些信号变宽而且



对所有四个质子来讲最后并成一个单一信号。对这类行为的最可能地一般解释(虽然可能有例外)是: h^3 -烯丙基—金属重排成一个

61 R. B. Larrabee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1510.

62 K. Vrieze, H. C. Volger and P. W. N. M. Van Leeuwen, *Inorg. Chem. Acta. Rev.*, 1969, **3**, 109.

63 K. Vrieze and H. C. Volger, *J. Organometallic Chem.*, 1969, **9**, 537.

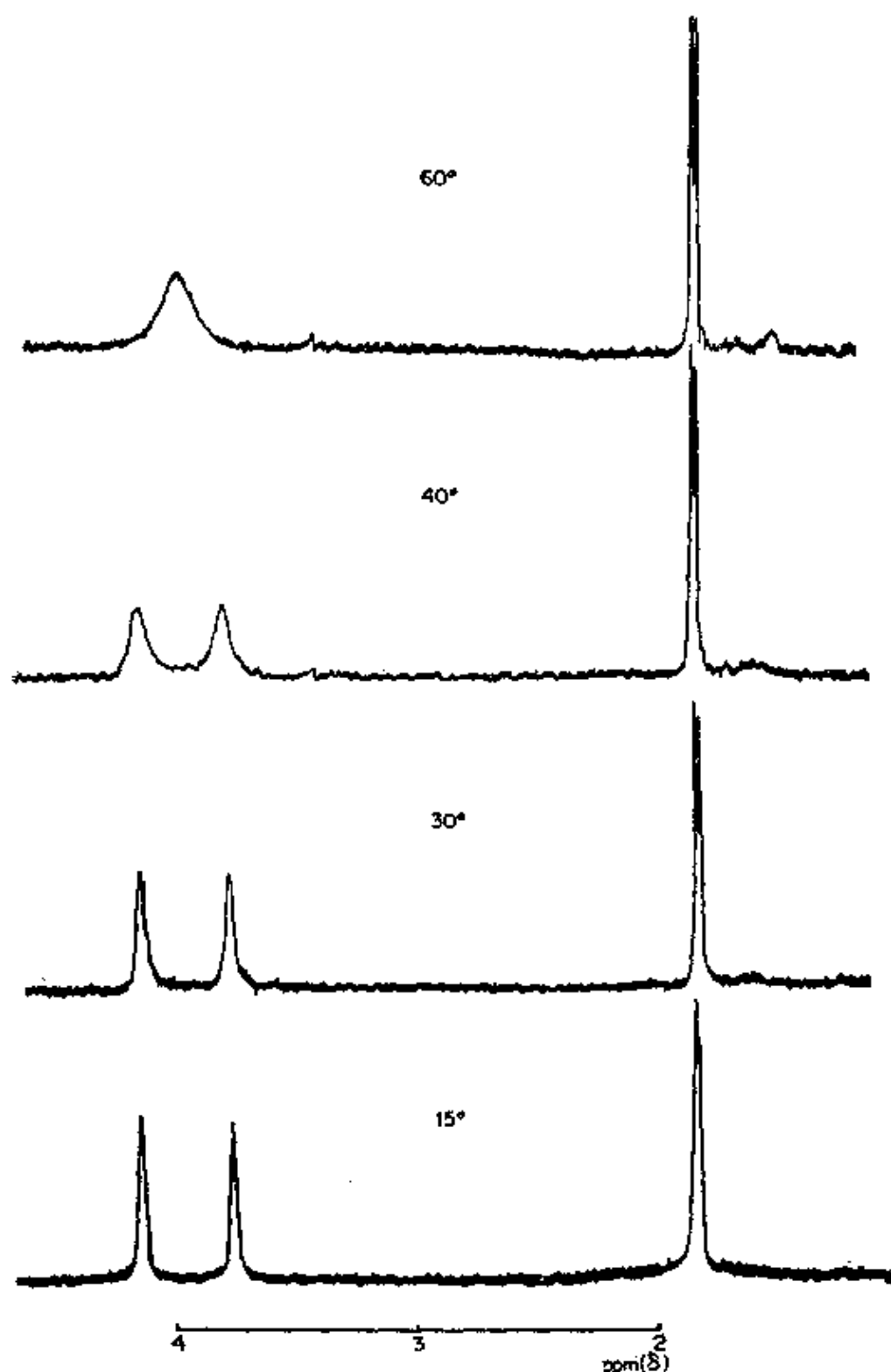


图 23-20 $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Cl}_2\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_7)$ 在 100 MHz 时的 nmr 谱和温度的关系。在 2ppm 处的信号是由 2-甲基产生的。其它则是由于在 C-1 和 C-3 上的顺和反式质子产生的。[摘自 K. Vrieze and H. C. Volger, *J. Organometallic Chem.*, 1967, **9**, 537.]

瞬间的 h' -烯丙基-金属中间体, 接着绕 C-2/C-3 键旋转然后恢复成 h^3 -烯丙基-金属结构^{63,64}。对于 $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Cl}_2\text{RhC}_4\text{H}_7$ 来讲, 这种情况详细地表示在图 23-21 中。

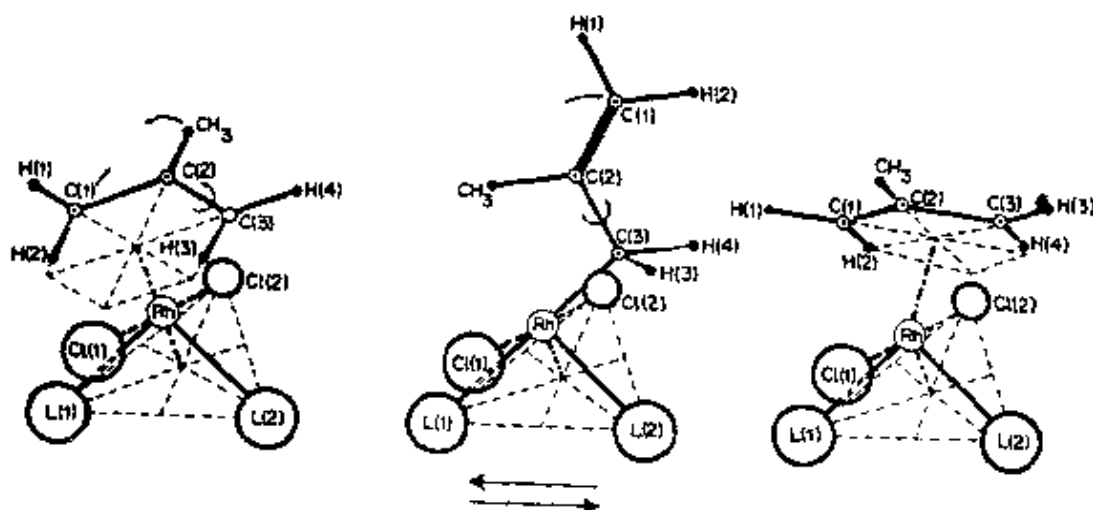
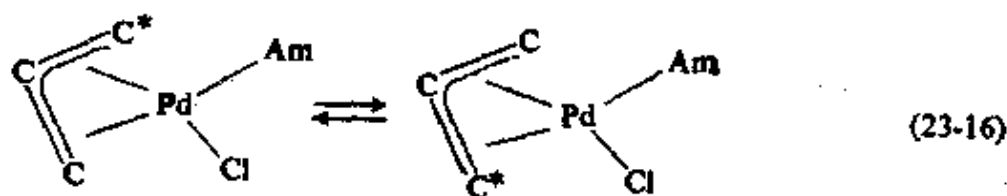


图 23-21 经过 σ -烯丙基方式(过渡状态或中间状态)在 C-3 上顺式和反式质子的互变。显然, 类似的过程也存在于 C-1 上[摘自 K. Vrieze and H. C. Volger, *J. Organometallic Chem.*, 1967, 9, 537]

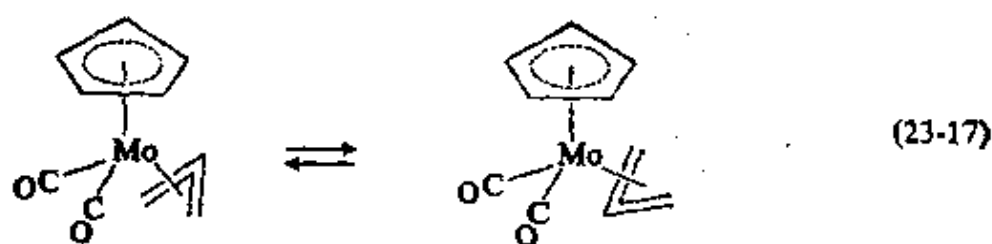
也有 h^3 -烯丙基的定位变化没有顺-反交换的情况。在反应 (23-16) 和 (23-17) 中描绘了其中两种情况, 对于前面一种情况已经提出⁶⁵ 其机理为: 胺配位体的解离、中间体 $\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}_2\text{PdC}_3\text{H}_5$ 二聚体的生成以及由胺向二聚体进攻从而再生 $\text{C}_3\text{H}_5\text{PdClAm}$ 。另一方面在 (23-17) 中, 烯丙基明显地受到直接互变为两种异构体的内旋转的妨碍⁶⁶。



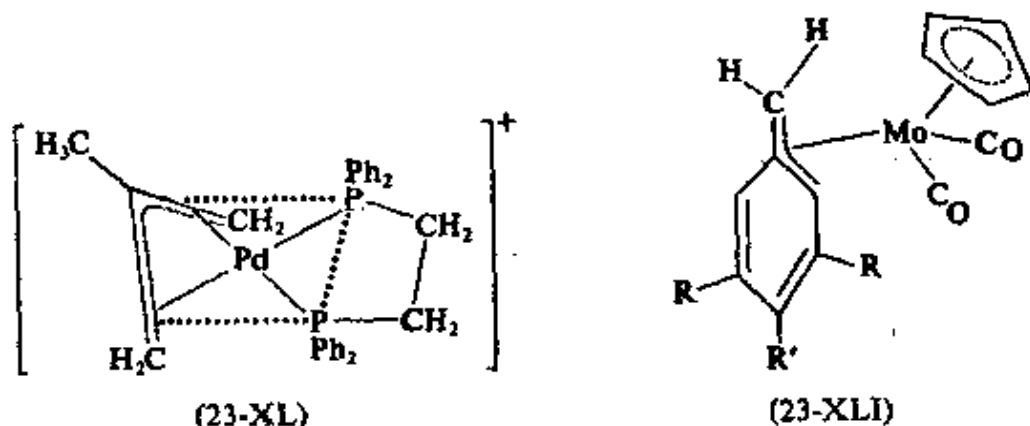
64 J. W. Faller and M. E. Thomsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6871.

65 J. W. Faller, M. J. Incorvia and M. E. Thomsom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 518.

66 J. W. Faller and M. J. Incorvia, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 840.



对体系(23-XL)细致的研究⁶⁷表明不存在加含碱时, 烯丙基是不可变的。吡啶的加合引起顺-反质子交换发生, 使得烯丙基的C-1和C-3不能互变位置。对这个结果唯一表面上的解释显然是吡啶进攻Pd而置换烯丙基中一个末端碳原子, 于是发生C—C单键的旋转。随着吡啶的除去又重新转变为三齿的成键形式。



已经详尽的研究了(23-XLI)类型体系的可变行为, 在这里这些结果再一次有力地表示出三-, 单-, 三齿-途径是有效的⁶⁸。

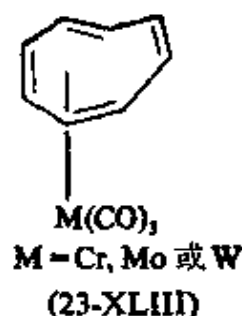
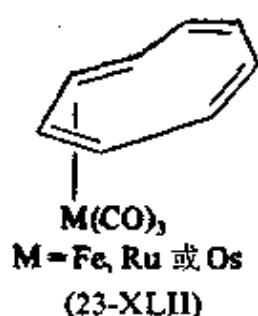
环状多烯络合物 属于这些方面的主要例子是环辛四烯(23-XLII)和(23-XLIII)。在这两类中已经表明了⁶⁹金属成分受到1, 2-位移, 而这种位移在高温界限内, 引起所有质子在核磁共振谱中导致一个单一的尖锐的信号。在(23-XLII)一类化合物的情况下, 其活化能是相当小, 以致产生瞬间结构的光谱特征只需要像

67 D. L. Tibbetts and T. L. Brown, *J. Amer. chem. Soc.*, 1970, **92**, 3031.

68 F. A. Cotton and T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1339.

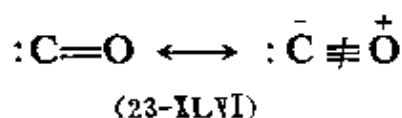
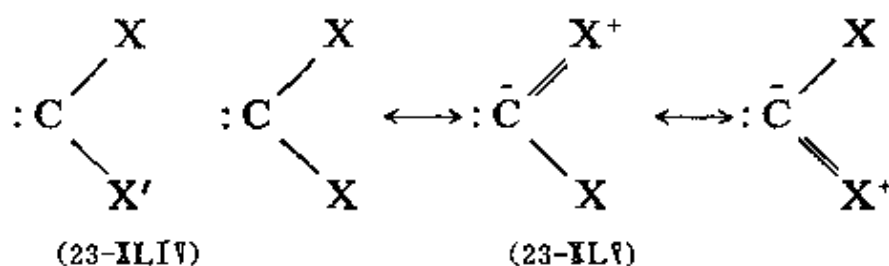
69 F. A. Cotton *et al.*, *Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6598; F. A. Cotton, J. W. Faller and A. Musco, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1438.

-150°C 那样低或更低的温度。许多其它可变的环辛四烯络合物如 $(C_8H_8)_2Fe^{70}$, $C_8H_8Fe_2(CO)_5^{71}$, $(C_8H_8)_2Ru_3(CO)_4^{72}$ 和 $(C_8H_8)(C_8H_8)Co^{73}$, 虽然这些化合物的变化途径还没有明确, 但是, 它们却已被考查过。



23-8. 碳烯络合物

碳烯是一类通式为 CXX' (23-XLIV) 的物种, 其中 X 和 X' 代表各式各样名义上为一价的基团。和二价碳的化合物一样, 游离态的碳烯是短命的, 但是像在第十章已指出的那样, 它们已被用特殊的实验技术研究过。更稳定的碳烯其电子结构可用共振 (23-XLV) 表示。当把这种情况同一氧化碳的共振表示 (23-XLVI) 表示。

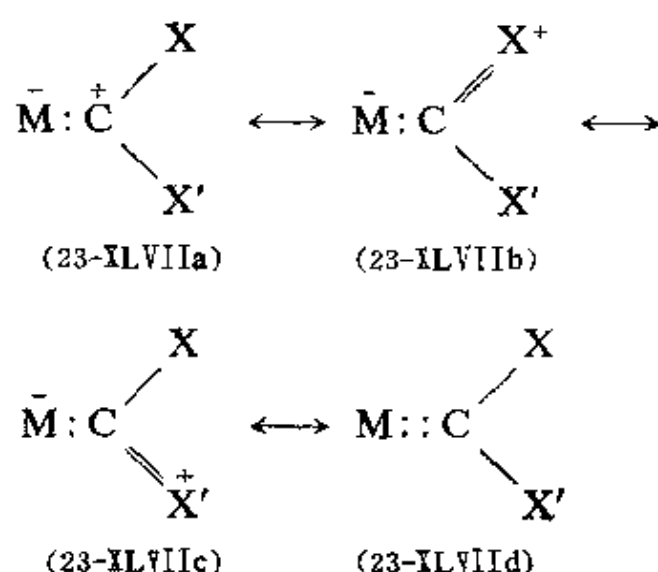


70 A. Carbonaro *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4453.

71 C. E. Keller, G. F. Emerson and R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* 1965, **87**, 1388; E. B. Fleischer *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 3158.

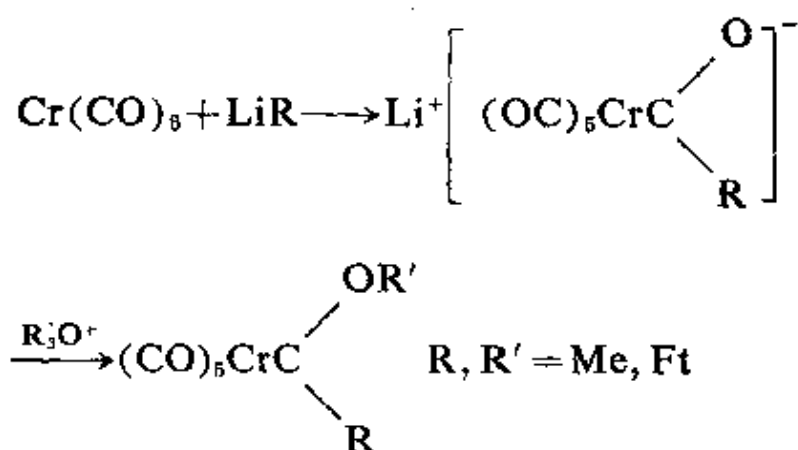
72 M. J. Bennett, F. A. Cotton and P. Legzdins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 6335.

73 A. Greco, M. Green, and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 285.



对比时, 这种思想暗示出可以存在被共振类型(23-XLVII)所稳定的碳烯络合物。事实上已制备了许多这样的络合物, 其中 X、X' 或两者都是 RO, RHN 或 RR'N。

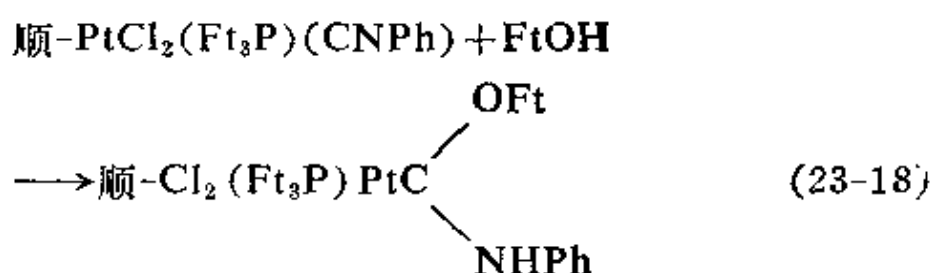
一个通用的制法是利用有机锂试剂加合到配位的一氧化碳上⁷⁴(也可参看二十四章 A-4 节), 随后以烷基取代, 即:



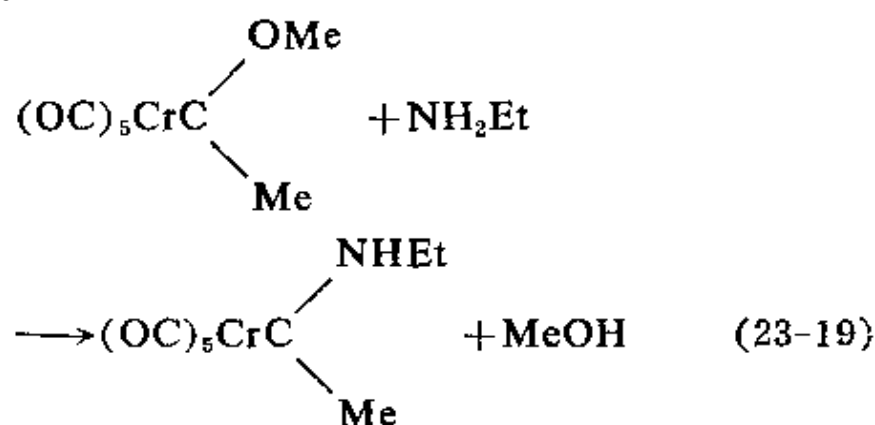
另外一些普遍的方法是它开始用配位的异氰⁷⁵, 图解于(23-18)。

74 E. O. Fischer and A. Massböl, *Chem. Ber.*, 1967, 100, 2445; E. O. Fischer and H. J. Kollmeier, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, 9, 309.

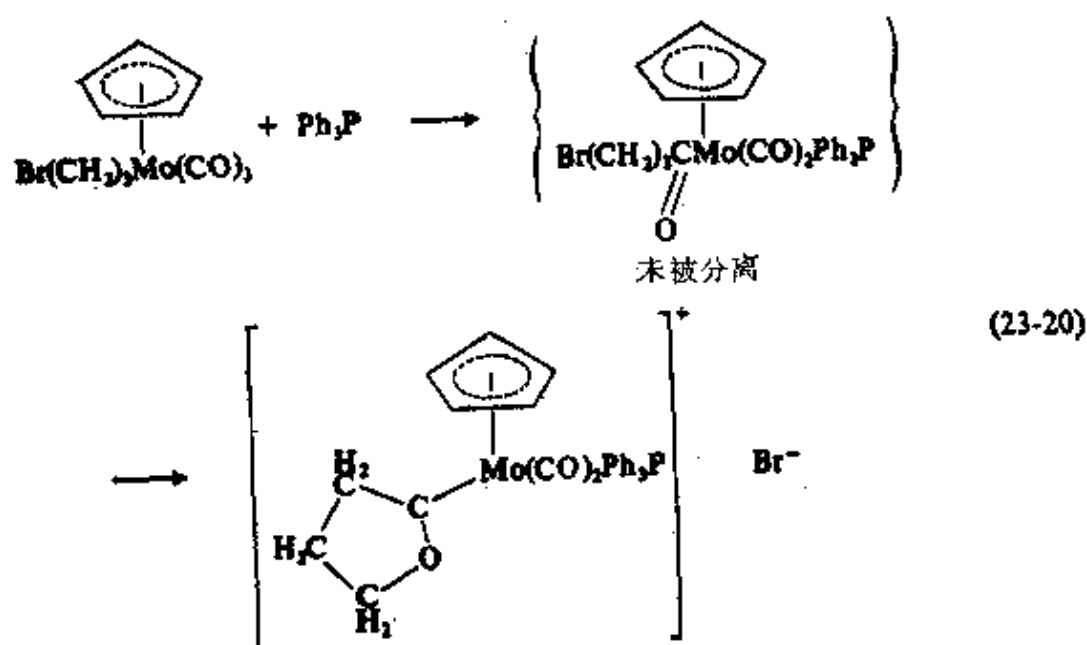
75 E. M. Badley, J. Chatt and R. L. Richards, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 21; F. Bonati and G. Minghetti, *J. Organometallic Chem.*, 1970, 24, 251; B. Crociani, T. Boschi and U. Belluco, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2021.



借助于用 NRR' 置换 OR 也可能实现变换反应⁷⁶, (23-19) 是一个典型的例子。



最近已经报导了⁷⁷ 由一个方便的分子内环化作用(23-20)产生一个碳烯络合物。



76 J. A. Connor and E. O. Fischer, *J. Chem. Soc., A* 1969, 578.

77 F. A. Cotton and C. M. Lukehart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2672.

一些碳烯络合物 X-射线结晶学的研究⁷⁸ 已经表明: 键合情况可以用包含所有重要的经典形式的共振(23-XLVII)表示。时常发现 $M-CXX'$ 骨架是平面的。图 23-22 列出的两个例子⁷⁹, 指出缩短了的 $M-C$ 、 $C-O$ 和 $C-N$ 距离怎样反映出由于共振(23-XLVII)而存在多重键的特性。

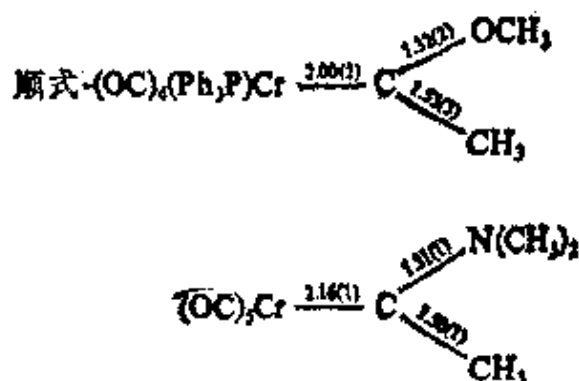


图 23-22 两个典型碳烯络合物的一些结构特点, 距离用 Å, 括号内是估算的标准误差为 0.01 Å

补充读物

Annual Reports and Specialist Periodical Reports 英国化学会志, 伦敦。前部份包含有过渡元素的有机衍生物, 在后部份当中经常有关于无机、有机金属化合物的光谱性质和无机反应机理(这里含有有机金属化合物)的年度卷册。

Organometallic Chemistry Reviews 是第二类文献的最重要项目之一。有两个系列: A 系列构成一些表现作者创造性的主题论文。B 系列表现了周期表中每个元素有机化学年度评论的系统。

Advances in Organometallic Chemistry F. G. A. Stone 和 R. West, eds., 卷 1 (1964) 到卷 8 (1970) Academic Press (包含有很多关于过渡金属化合物文章)。

Birmingham, J. M., *Adv. Organometallic Chem.*, 1965, 2, 365 (h^5-

78 O. S. Mills, *Pure Appl. Chem.*, 1969, 20, 117.

79 O. S. Mills and A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 1274; J. A. Connor and O. S. Mills, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 334.

C₅H₅ 化合物的合成)。

Cais, M. in *The Chemistry of Alkenes*, S. Patai, 编辑, Interscience-Wiley 1964(烯烃-金属络合物)。

Cotton, F. A. and C. M. Lukehart, *Prog. Inorg. Chem.*, 1972, Vol. 16 (A 碳烯络合物化学所有发展阶段的综合评论)。

Cox, J. D., and G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, 1970.

Dub, M., *Organometallic Compounds* 2nd edn., Vol. 1, Springer Verlag(纲要)。

Fischer, E. O., and H. Werner, *Metal π -Komplex mit di- und oligo-olefinischen Liganden*, Verlag Chemie, 1963(链烯络合物评论)。

Fischer, E. O. and H. Werner, *Metal π -Complexes*, Vol. 1. Elsevier, 1966.

Green, M. L. H., *Organometallic Compounds* Vol. 2. *The Transition Elements*, Methuen and Co. Ltd., 1968.

Jones, R., *Chem. Rev.*, 1968, 68, 785(取代烯烃的 π -络合物)。

King, R. B., *Organometallic Syntheses*, Vol. 1. *Transition Metal Compound*, Academic press, 1965(详细的制备程序)。

King, R. B., *Transition Metal Organometallic Chemistry: An Introduction*. Academic press, 1969.

Little, W. F., *Survey of progress in Chemistry*, 1963, 1, 133 (关于夹心化合物, 特别是二茂铁有机化学的评论)。

Rosenblum, M., *The Iron Group Metallocenes; Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene*, Vol. 1 of *the Chemistry of Organometallic Compounds*, Wiley. 1965.

Wilke, G., *et al.*, *Angew. Chem. (Internat Edn)*, 1966, 5, 151 (烯丙基络合物和它们在催化上的应用)。

Wilkinson, G. and F. A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.*, 1959, 1, 1(关于夹心化合物早期工作的综合评论)。

(曹锡章 译)

第二十四章 均相催化反应中的 有机金属化合物

事实上每一种元素都能在某种化学反应中以这种或那种形式起催化剂的作用,由于不问你如何小心,都难以由一般使用的化学试剂中除尽痕量的离子,像 Cu^{2+} 和 Cl^- 或其它杂质,特别是氧和水。因此许多很一般的反应也可能在某种程度上为这种外来的物质所催化。这一章我们要讨论某些有过渡金属络合物参加的催化反应,主要是那些涉及到生成金属—碳键的均相溶液催化反应。

许多大量生产的有机化学产品,主要是加氧化合物,来源于天然气和石油。通常是将这些碳氢化物转变为烯,如丙烯或丁二烯,用过渡金属络合物将这些不饱和化合物转变成高聚物,醇、酮、羧酸等。此已进行过充分研究并见诸于许多专利和科学文献。特别是齐格勒(Ziegler)和纳塔(Natta)发现的乙烯和丙烯低压聚合,不仅导致工业合成聚乙烯和橡胶,而且引起广泛应用烷基铝作为烷基化试剂和金属络合物的还原剂。类似的斯密特(Smidt)发现的 Pd-催化氧化烯反应,促使应用 Pd 络合物于各种有机化合物的催化和化学计量反应的巨大发展。

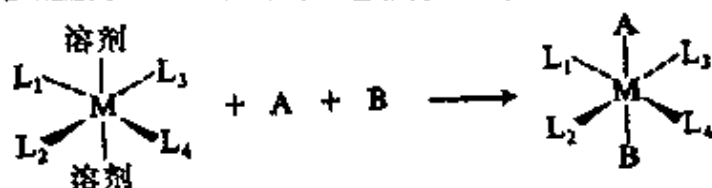
在讨论特定的催化反应前有必要讨论一些化学计量反应,这些反应本身及有关的,实际或可能的催化反应都是很重要的。虽然下面讨论的原则无疑可应用于非均相催化,我们并不准备特别地讨论这类反应。从由反应物和催化剂中分离产物这方面看,非均相体系比之均相体系更有实际意义。但由研究非均相体系来认识反应机理往往是困难的,而由均相体系则有时是能够认识的。

24-A 化学计量反应

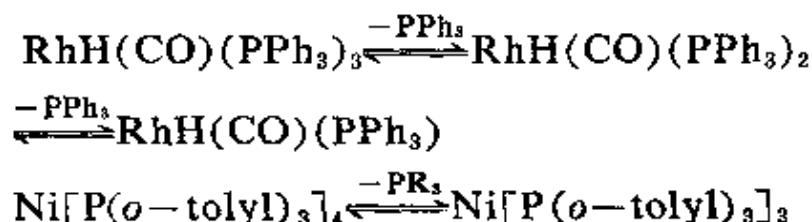
原子或原子团由一个金属原子上转移到一个配位体上及相反的过程是金属催化中的基本过程之一。金属原子或配位体可受亲电子或亲核试剂进攻，但要证明进攻试剂在转移到配位体前结合在金属上可能是困难的。然而在某些情况下，区别直接进攻配位体，还是转移前先配位是可以做到的。

24-A-1. 配位不饱和

假如两个物质，A 和 B 在溶液中络合物的金属原子上反应，显然，必须有空位让其配位。在非均相反应中，金属、金属氧化物、卤化物等的表面原子必须是配位不饱和的，但即使是典型的配位不饱和络合物，像正方形 d^8 物种，在溶液中，溶剂分子会占据空余的位置，这样反应分子必须取代它们。如：



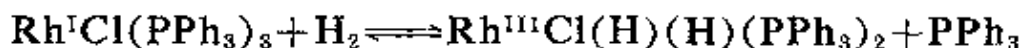
在五或六配位的金属络合物中，用加热或光化学方法使其解离一个或几个配位体，可以形成空的配位位置。热解离的例子是：



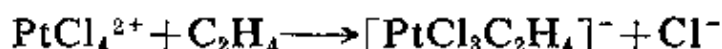
类似于第一个络合物的铱络合物，即 $\text{IrH(CO)(PPh}_3)_3$ 不能催化铑络合物在 25°C 能催化的反应。但一当它为热或紫外光引发解离就能催化了。

氧化态的改变亦可促进解离，如像在下面要讨论的氧化加成

反应那样。这样，虽然络合物 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (26-G-2 节) 在溶液中没有明显地解离¹，而在氢中一个磷则失去：



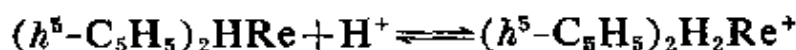
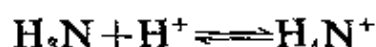
氧亦能促进解离。最后，用高反位效应的配位体能更容易得到空位，例如反应：



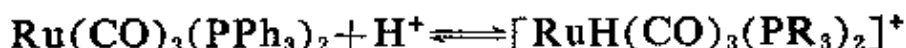
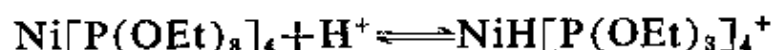
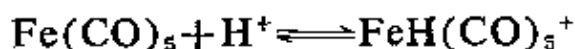
很慢，而加入二氯化锡能加速，因生成 $\text{PtCl}_3(\text{SnCl}_3)^{2-}$ ，处于 SnCl_3 反位的 Cl 不稳定。

24-A-2. 络合物中金属原子的酸-碱性²

质子化和路易斯碱性 富电子络合物中金属原子可能有较大的非键电子密度定域在它上面，因此它就有可能受质子或其它亲电子试剂进攻。一个例子是 $(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ ，它是一个在强度上可以与 NH_3 比拟的碱，比较



而其它带孤对电子，可质子化的 $h^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 化合物³ (23-2 节)，如二茂铁，它的电子或多或少的在成键轨道上，因此是很弱的碱，只能为极强的酸质子化。许多金属羰基和膦或磷酸盐络合物⁴，包括原子簇化合物⁵可以质子化，在某些情况下盐可以分离出去：

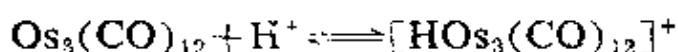


1 H. Arai and J. Halpern, *Chem. Comm*, 1971., 1571.

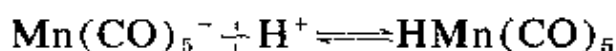
2 J. C. Kotz and D. G. Pedrotty, *Organometallic Chem. Rev*, A, 1969, 4, 479; D. F. Shriver, *Accounts Chem. Res.*, 1970, 3, 231.

3 J. C. Kotz and D. G. Pedrotty, *J. Organometallic Chem*, 1970, 22, 425.

4 W. C. Drinkard *et al*, *Inorg. Chem*, 1970, 9, 392; R. A. Schunn, *Inorg. Chem*, 1970, 9, 394; C. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 4217.



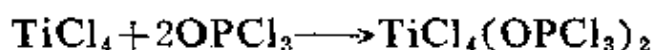
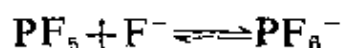
酸化羰基化物阴离子(22-7节)可认为是类似的反应,例如,



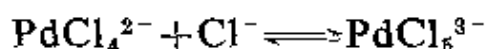
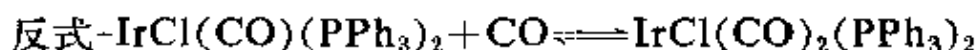
很强的碱性化合物和路易斯酸亦形成加合物⁵,如,



络合物的接受性或路易斯酸性 配位不饱和化合物,或是过渡金属或不是过渡金属,一般可以加合中性或阴离子的亲核试剂,如,



但是指出这点是重要的,当配位不饱和的化合物是富电子的,就既显示路易斯酸性又能显示路易斯碱性,如:



氧化加成反应⁷ 在一反应中,络合物同时起路易斯酸和路易斯碱的作用,我们称此反应为氧化加成反应,一般可写作:



其逆反应叫还原消除反应。

加成反应进行的条件,必须是(a)在金属M上有非键电子云

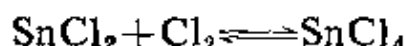
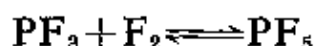
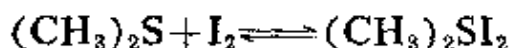
5 J. Knight and M. J. Mays, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 711; A. J. Deeming, B. F. G. Johnson and J. Lewis *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2967.

6 R. N. Scott, D. F. Shriver and D. D. Lehman, *Inorg. Chem. Acta.*, 1970, 4, 73.

7 (a) L. Vaska *et al.*, *Accounts Chem. Res.*, 1968, 1, 335; *Chem. Comm.*, 1971, 1080; *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, 1971, 33, 70; *J. Amer. Chem. Soc.* 1971, 93, 6671; (b) J. Halpern, *Accounts Chem. Res.*, 1970, 3, 386, (c) J. P. Collman, *Accounts Chem. Res.*, 1968, 1, 136; S. Carra and R. Ugo, *Inorg. Chim. Acta, Rev.*, 1967, 1, 49; J. P. Collman and W. R. Roper, *Adv. Organometallic Chem.* 1968, 7, 54.

密度, (b) 在络合物 LyM 上有两个空配位位置以允许 X 和 Y 与其生成两个新键, (c) 金属 M 有相隔两个单位的氧化态。

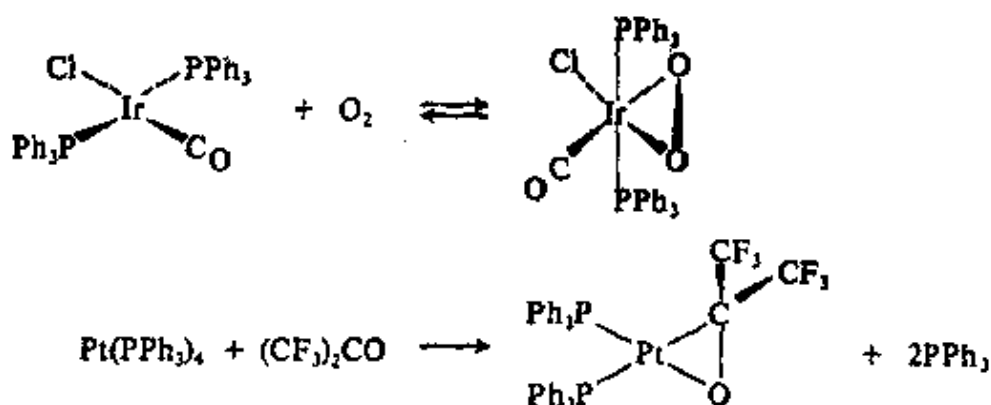
许多甚至是非金属化合物的反应, 一般不认为是氧化加成的, 可表示为:



对于过渡金属, 大部分深入研究的反应是那些 d^8 和 d^{10} 的电子组态的金属络合物, 特别是 Fe^0 , Ru^0 , Os^0 , Rh^I , Ir^I , Ni^0 , Pd^0 , Pt^0 和 Pd^{II} 和 Pt^{II} 。一个特别充分研究过的络合物^{7a} 是正方形的反式- $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (26-G-2 节), 它发生的反应, 像



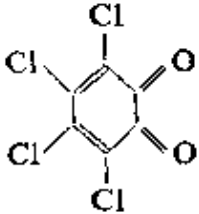
应该指出, 在分子, 像 H_2 , HCl , 或 Cl_2 加成时与金属生成两个新键, 而 $\text{H}-\text{H}$, $\text{H}-\text{Cl}$ 或 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键断裂, 然而含多重键的分子能氧化加成而不劈裂的生成新络合物, 这种络合物有三元环 (23-1 节), 如,



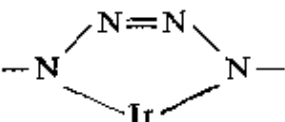
后一反应又提供了这样一个例子, 即在某氧化态最稳定的配位数超过时, 就可发生配位体的排除, 另外的例子是⁸:

8 M. Cooke, M. Green and T. A. Kuc, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1200; J. W. McDonald and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 492.

表 24-A-1 氯化加成反应中可加成到络合物上的物质^a

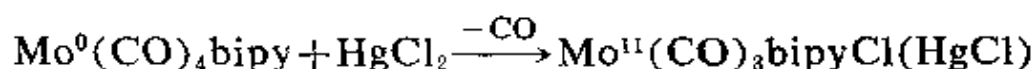
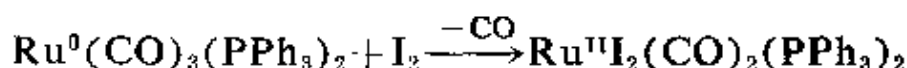
原 子 分 开	原子仍不分开
H_2 $HX^b (X=Cl, Br, I, CN, COOR, ClO_4)$ H_2S, C_6H_5SH RX $RCOX \left\{ \begin{array}{l} R=Me, Ph, CF_3 \text{等}, \\ X=Cl, Br, I \end{array} \right.$ RSO_2X R_3SnX R_3SiX Cl_3SiH Ph_3PAuCl $HgX_2, CH_3HgX (X=Cl, Br, I)$ $C_6H_5N_2^+BF_4^-, Ph_3C^+BF_4^-$ $C_6H_6^d$ $CH_3C(CN)_2^c$	O_2 SO_2 $CF_2=CF_2, (CN)_2C=C(CN)_2$ $RC\equiv CR'$ $RNCS$ $RNCO$ $RN=C=NR'$ $RCON_2$ $R_2C=C=O$ CS_2 $(CF_3)_2CO, (CF_3)_2CS, CF_3CN$ 

- a. 具体例子见 Rh^I, Ir^I, Pd^0 和 Pt^0 络合物的反应(二十六章), 阳离子物种, 像 $Ir(CO)(diphos)_2]^+$, $diphos=Me_2P(CH_2)_2PMe_2$ 亦可进行氧化加成反应。
- b. 有酸性氢原子的有机化合物亦可加成, 如 $RC\equiv CH, C_6H_6$, 琥珀酰亚胺等。

- c. 重氮盐加成到 $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ 中去得到铱四氮烯杂环 

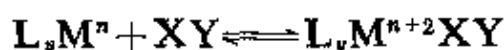
(F. W. B. Einstein *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1826)

- d. 加到 $(\eta^5-C_5H_5)_2MH$ 上, $M=Nb$ 或 Ta (E. N. Tebbe, and G. W. Parshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3793), 加到没有分离的物种, 可能是 $(\eta^5-C_5H_5)_2W$ 上, 形成苯基氢化物 (M. L. H. Green, P. J. Knowles, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1508)
- e. 加到 $Pt(PPh_3)_2$ 上发生 C—C 键劈裂 (J. L. Burmeister, L. M. Edwards, *J. Chem., Soc., A*, 1971, 1663. C_6H_5CN 加到 $Pt(PEt_3)_2$ 未发生 C—C 键劈裂. (D. H. Gerlach *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3553) 变形的碳氢化合物, 像环丙烷和一些 d^8, d^{10} 络合物亦如此。
- f. A. L. Balch, Y. S. Sohn, *J. Organometallic Chem.*, 1971, 30, C31.



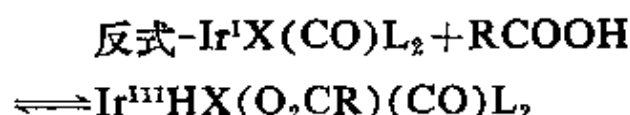
在表 24-A-1 中, 我们列举一些类型的分子, 它们至少可以氧化加成到一个络合物中, 至今, 烷烃或烯烃, 在温和条件下氧化加成, C—H 键一般不可能断裂, 虽然饱和碳氢立方烷为某些 Rh^{I} 络合物所异构化, 并且由于氧化加成而最初涉及到 C—H 键的断裂^{7b, 8}。

当不涉及失去配位体时, 将有平衡反应



平衡是处于还原或是氧化一边, 主要取决于 (a) 金属和它的配位体性质, (b) 加成分子 XY 的性质和生成的 M—X, M—Y 键性质, (c) 进行反应的介质, 现在预计反应方向还没有足够的定量数据, 但已较仔细的研究过各种因素^{7a}。定性的, 我们可以说, 往加成反应方向进行, $E_{\text{MX}} + E_{\text{MY}}$ 必须超过 $E_{\text{XY}} + P$ 。这里 E_{MX} 和 E_{XY} 是与金属生成新键的自由能, E_{XY} 是 XY 键解离自由能, P 是金属氧化的推进能。一般仅 E_{XY} 是已知的。

较重的金属比之较轻的金属, 一般高氧化态更稳定, 这样, 例如 Ir^{III} 物种一般比 Rh^{III} 物种更稳定, 对于配位体, 倾向于增加金属上电子密度的因素将增加氧化能力, 例如在正方形 $\text{Ir}(\text{I})$ 络合物和羧酸反应中¹⁰ 如,



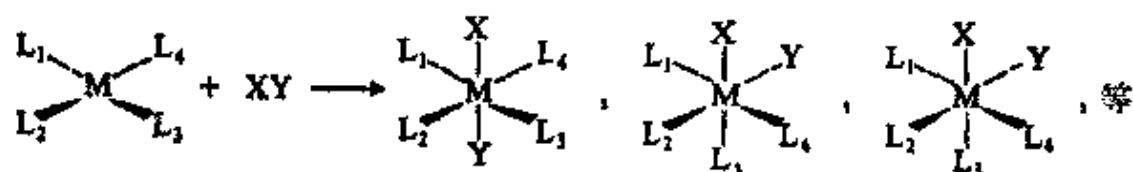
平衡依 $\text{X} = \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ 和依 $\text{L} = \text{PPh}_3 < \text{PMePh}_2 < \text{PMe}_2\text{Ph} <$

9 J. Wristers, L. Brewer and R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 7499; P. G. Gassman and F. J. Williams *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 7631.

10 B. L. Shaw and R. E. Stainbank, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 3716.

PMe_3 和 $\text{L}=\text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3 < \text{P}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$ 次序进一步移向 Ir^{III} 一边, 各类 HX 酸在水中的 $\text{p}K_a$ 和加成到金属上的倾向之间没有看到直接的关系, 例如 $\text{HCOOH}(\text{p}K_a 3.75)$ 和 $\text{CH}_3\text{COSH}(\text{p}K_a 3.33)$ 有类似的酸性, 但加成到 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 上, 甲酸加合物很不稳定, 而硫代乙酸加合物很稳定, 这样的差别显然是由于硫比氧对铂有更大的亲合势¹¹, 因此酸性和共轭碱的电子云伸展效应(20-12节)都是重要的。

加成反应立体化学和机理 当 XY 分子加成而不断开, 金属两个新的键必然是处于顺位, 而当 X 和 Y 断开, 产物则是一个或多个异构体, 异构体带有或是顺位或是反位的 $-\text{MX}$ 和 $-\text{MY}$ 基如,



最终产物应是在适合条件下热力学上最稳定的异构体或异构体的混合物。配位体、溶剂、温度、压力等对于最终产物都有决定性影响, 最后产物的性质不一定能推测出初始的反应产物, 因为初始产物亦可能发生异构化, 由观察加成反应方向和反应机理得到如下规律:

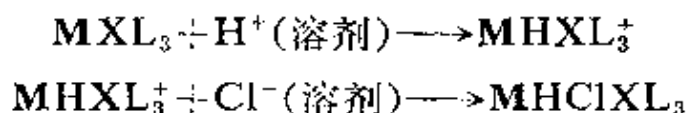
(a) 当固体反应 $-\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 和 HCl 气反应, 产物中 H 和 Cl 处于顺位。

(b) HCl 或 HBr 在非极性溶剂苯中加成到反式 $-\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 亦是顺式加成。假如用水溶剂或极性溶剂, 二甲基甲酰胺或苯-甲醇, 就得到顺式-反式的混合物¹²。

11 D.M. Roundhill, P. G. Tripathy and B. W. Renoe, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 727.

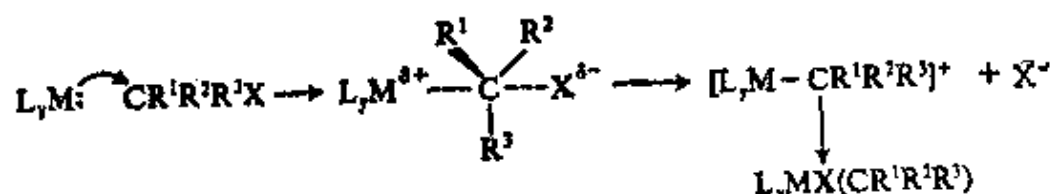
12 D.M. Blake and M. Kubota, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 989; *J. Amer. Chem. Soc.* 1970, 92, 2578.

在极性介质中, 正方形络合物的最初质子化, 首先产生五-配位的阳络离子, 然后按分子内重排机理(4-7 节)异构化, 卤离子配位最后给出氧化产物:



通过五配位的中间体迅速交换卤离子亦可得到异构体。

(c) 在极性介质中, 烷基卤化物加成到化合物如, 反式- $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$, 可能是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 型机理¹³, 这如同有机化学中许多研究过的进攻烷基卤化物反应的一般情况, 即:



例如应用光活化卤化物, 这样的反应应该是伴随着构型转化而进行。然而, 在此情况下, 认为确实有构型转化是错误的¹⁴, 现在还缺乏确实的证据。

(d) 没有溶剂, 光活化的卤化物 $\text{H}^*\text{C}(\text{CH}_3)\text{BrCOOC}_2\text{H}_5$ (硅烷 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiH}$ 也是一个) 加成到反式- $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, 认为是碳“构型保持”的反应¹⁵。这个结论是根据用溴劈裂络合物后, 光活化的卤化物复原而得到的, 它可能是不正确的, 因为溴化劈裂 $\text{M}\text{---}\text{C}$ 键, 可能以构型转化或构型保持方式发生¹⁶

因而, 现在似乎认为氧化加成反应可按以下路线进行: (1) 涉及到五配位-阳离子中间体的纯离子机理, 尤其是在极性溶剂和用

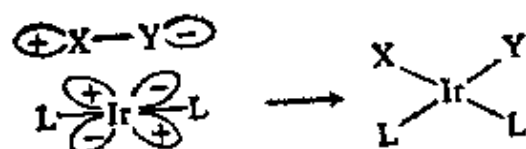
13 A. J. Hart-Davis and W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2658.

14 F. R. Jensen and B. Knickel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6339.

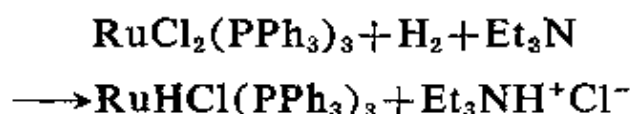
15 R. G. Pearson and W. R. Muir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5519.

16 G. M. Whitesides and D. J. Boschetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1529; D. Dodd and M. D. Johnson, *Chem. Comm.*, 1971, 571.

像卤化氢一类可电离的分子; (2)以 S_N2 类型亲核进攻烷基卤化物, 或(3)在非极性条件下, 特别是用极性很小或没有极性的分子, 像 H_2 , 按一步协同过程进行, 这样能得到在顺位生成新键的产物¹⁵即:



许多 d^8 络合物和分子氢反应的事实, 从 $H-H$ 键的高能量(约 450 千焦·摩⁻¹) 来看是令人惊奇的, 进攻 H_2 分子可能是起因于金属电子密度进入氢的 $1s^*$ 反键轨道而引起键的削弱。在金属原子上有两个配位位置是合适的, 结果产生两个顺式- $M-H$ 键(24-B-2 节), 另一反应是在强碱存在下, 除去 H^+ , H_2 非均相分解, 如:

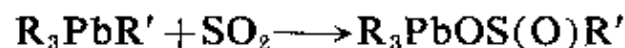
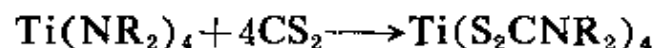
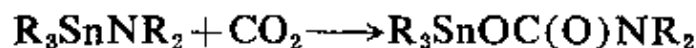


24-A-3. 原子或基团由金属迁移到配位体; “插入反应”¹⁷

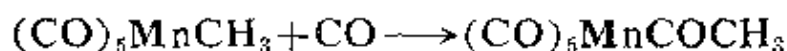
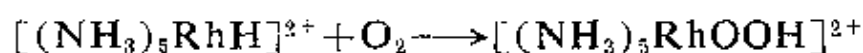
当任一原子或原子基团插入最初结合在一道的两个原子间作为一个反应明确后, “插入”概念就在化学中广为应用:



一些有代表性的例子是



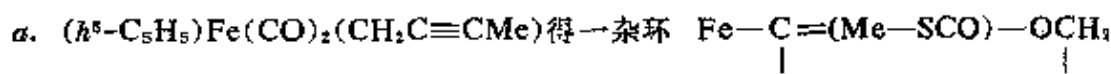
17 M. F. Lappert and B. Prokai, *Adv. Organometallic Chem.*, 1967, **5**, 225; A. Wojcicki, *Accounts Chem. Res.*, 1971, **4**, 344(SO_2); R. F. Heck in *Mechanisms of Inorganic Reactions* Advances in chem. Series No. 49, Amer. Chem. Soc., Washington D. C., 1965; W. Kitching and C. W. Fong, *Organometallic Chem. Rev. A.*, 1970, **5**, 281(SO_2 和 SO_3 插入反应).



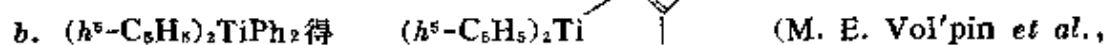
一个早期的例子是(Berthelot, 1869)

表 24-A-2 一些有代表性的插入式基团转移反应

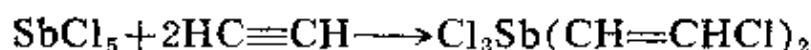
“插入”分子	键	产 物
CO	M—CR ₃	MCOCR ₃
	M—H	MCHO
	M—OH	MCOOH
	M—NR ₂	MCONR ₂
SO ₂	M—C	MS(R)O ₂ 或 MOS(O)R ^a
	M—M	MOS(O)M
	M—(h ³ -C ₃ H ₅)	MSO ₂ CH ₂ CH=CH ₂
CO ₂	M—H	MCOOH
	M—C ^b	MC(O)OR
	M—NR ₂	MOC(O)NR ₂
CS ₂	M—M	MSC(S)M
	M—H	MS ₂ CH 和 MSC(S)H
C ₂ H ₄	M—H	MC ₂ H ₅
C ₂ F ₄	M—H	MCF ₂ CF ₂ H
CH ₂ =C=CH ₂	M—R	M(h ³ -allyl)
SnCl ₂	M—M	MSn(Cl) ₂ M
RNC	M—R'	MC(R')=NR
	M—h ³ -C ₃ H ₅	M(C=NR)(CH ₂ CH=CH ₂)



但一般 S-磺化生成 MS(R)O₂. (M. R. Churchill, J. Wormald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 354; *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 572; A. Wojcicki *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2535; *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 2130; C. W. Fong, W. Kitching, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3791).

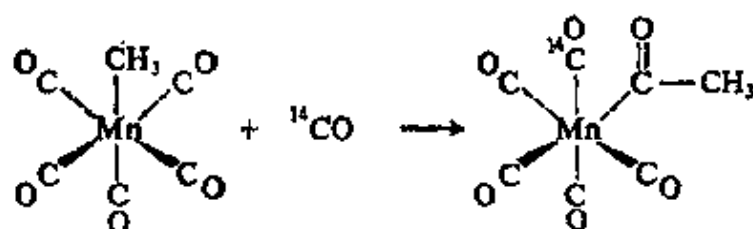


Chem. Comm., 1971, 972.)



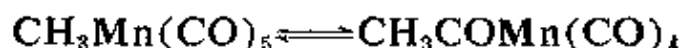
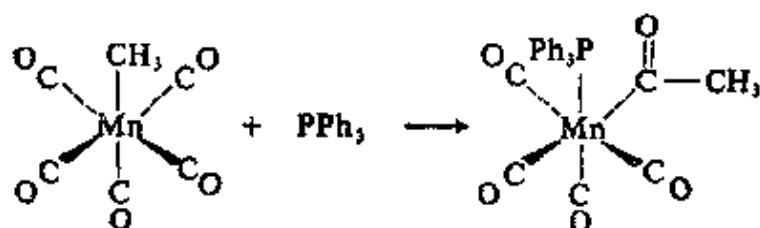
对于过渡金属, 这是我们最关心的, 有关 CO“插入”金属—碳键已进行了很仔细的研究, 其它有代表性的插入反应列于表 24-A-2。

主要是用 $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ 或有关的化合物进行的机理研究¹⁸, 以 ^{14}CO 作为示踪剂, 指出 (a), CO 分子成为酰—羰基不是来自外界的 CO, 而是一已配位于金属原子的 CO, (b) 进入的 CO 是加到酰基的顺位, 即:



(c) 烷基转变为酰基, 可为加入不是 CO 的配位体所影响如:

反应动力学研究指出, 第一步有一个八面体烷基物和五配位的酰基物之间的平衡, 如



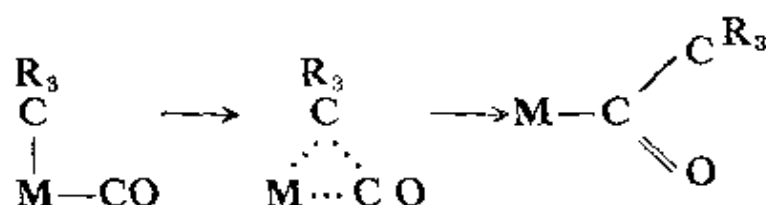
进入的配位体 ($\text{L} = \text{CO}, \text{Ph}_3\text{P}$, 等) 则加成到五配位物上:



- 18 P. K. Maples and C. S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 6645; W. D. Bannister *et al.*, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 698; B. L. Booth *et al.*, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 308, 1979; K. Noack and F. Calderazzo, *J. Organometallic Chem.*, 1967, **10**, 101; *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 345; M. Green and D. J. Westlake, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 367; R. W. Glyde and R. J. Mawby, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 854; M. Kubota, D. M. Blake and S. A. Smith, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1430.

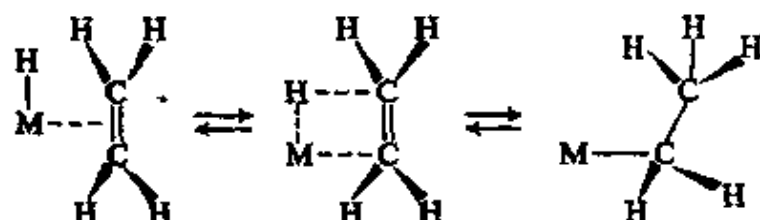
因为五配位物可发生分子内重排(4-7节)能生成多于一种异构体的产物。

这样的插入反应最好看作是一个烷基迁移到它顺位的配位CO配位体上,迁移可能是通过一个三中心过渡态进行:

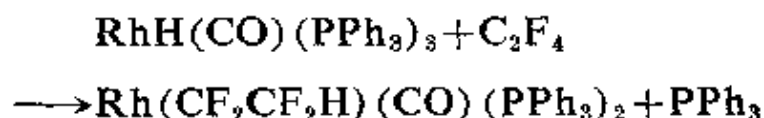


在 $h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ 中, ($\text{R}=\text{CHDCHDCMe}_3$), PPh_3 促进CO插入Fe—C键得到 $h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{COR}$, 表明反应进行(如由这个机理所料)是完全保持构型¹⁹

在更复杂的分子中,可能涉及到四中心过渡态。例如有重要的氢转移到烯烃中形成烷烃的反应²⁰, 如,



应该指出,这个反应涉及到氢转移到所产生的烷基的第二个碳原子上(β),对于碳氢化物,至今未被证实。主要是因为这样的反应如下所要讨论的,可逆性很强。对于氟化烯如四氟乙烯,生成稳定的烷基,在这里转移到 β -碳原子上已被证实。如,



19 G.M. Whitesides and D.J. Boschetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4313.

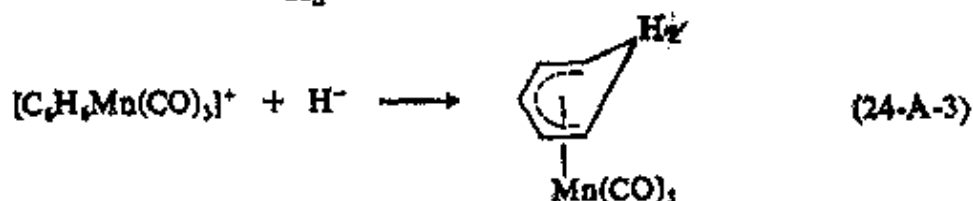
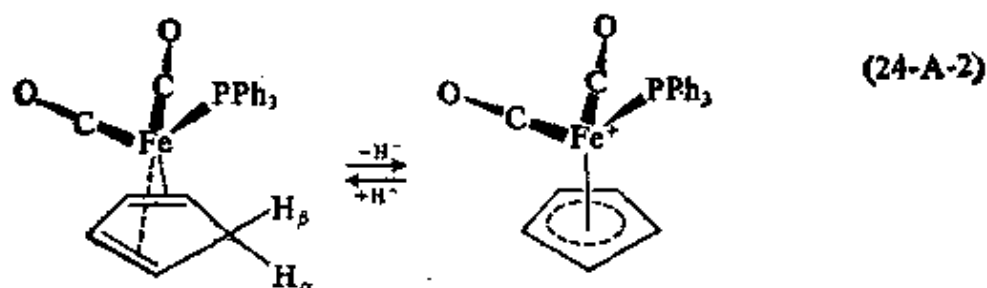
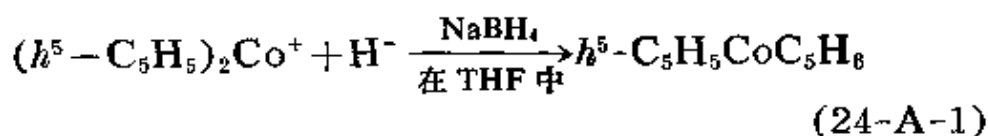
20 R. A. Schumm, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2566 和其中的参考文献

24-A-4. 配位了的配位体反应²¹

在 24-A-3 节我们讨论了进入一新配位体而促进分子内进攻配位体的反应, 这里我们讨论一外来试剂直接进攻一个配位的配位体, 尤其是那些含有过渡金属—碳键和分子内氢转移反应, 并不总是很容易证明是配位着的配位体发生反应, 试剂在配位前是不发生反应的, 必须在处于有效分子内才反应。

H⁺ 和 H⁻ 参加的反应^{21,b,c} 这些反应是最简单的有机过渡金属络合物的亲电子和亲核型反应, 其中最重要的络合物是那些含有烷烃和烯烃的化合物(见 23-5 节)。

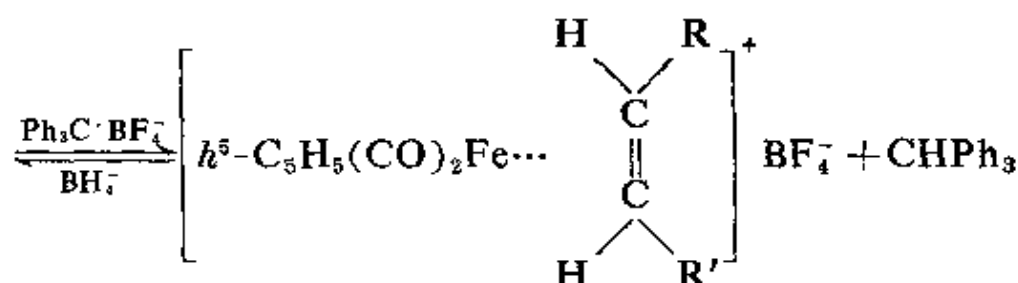
氢离子加到某个 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 化合物上, 产生环戊二烯络合物(24-A-1, 24-A-2 式); 加到芳烯烃络合物上得 $\eta^5\text{-环己二烯}$ 络合物(24-A-3 式)



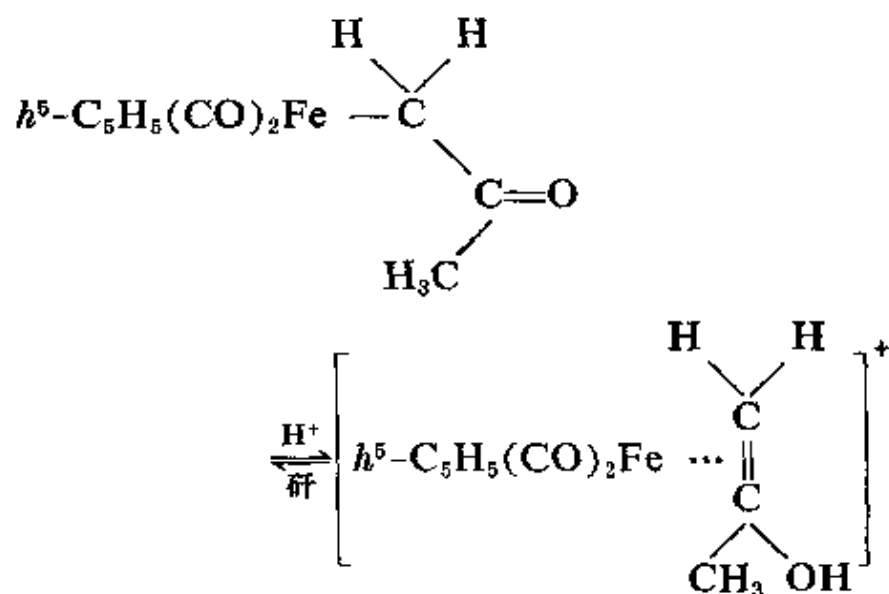
- 21 (a) J. P. Collman, *Transition Metal Chem.*, 1966, 2, 1(一般评论); (b) M. A. Hass, *Organometallic chem. Rev.*, A, 1969, 4, 307. (过渡金属有机金属化合物的配位体加质子和放出氢); (c) D. A. White, *Organometallic Chem. Rev.*, A, 1968, 3, 497(亲电子和亲核进攻过渡金属有机金属化合物的配位体一般评论); (d) F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, 1969, 69, 799(Pd 和 Pt 烯和炔络合物的反应); (e) J. Mašek, *Inorg Chim. Acta*, 1969, 3, 99(配位 NO 的亲电子性)。

用此法得到的环戊二烯衍生物，值得注意的是已指出一个氢原子（环外侧 H_a ）产生一强的较低的 C—H 伸缩振动频率（ ~ 2750 厘米 $^{-1}$ ）。另外，这个特殊的氢原子是不稳定的，它可为一能除去氢离子的化学试剂除去，例如，酸， $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$ ，*N*-溴代琥珀酸胺等。

对于某些烷基络合物类似的氢转移反应亦可能发生，四氟化硼三苯甲基吸收 H^- 能达到将烷基络合物转变成烯络合物的目的。

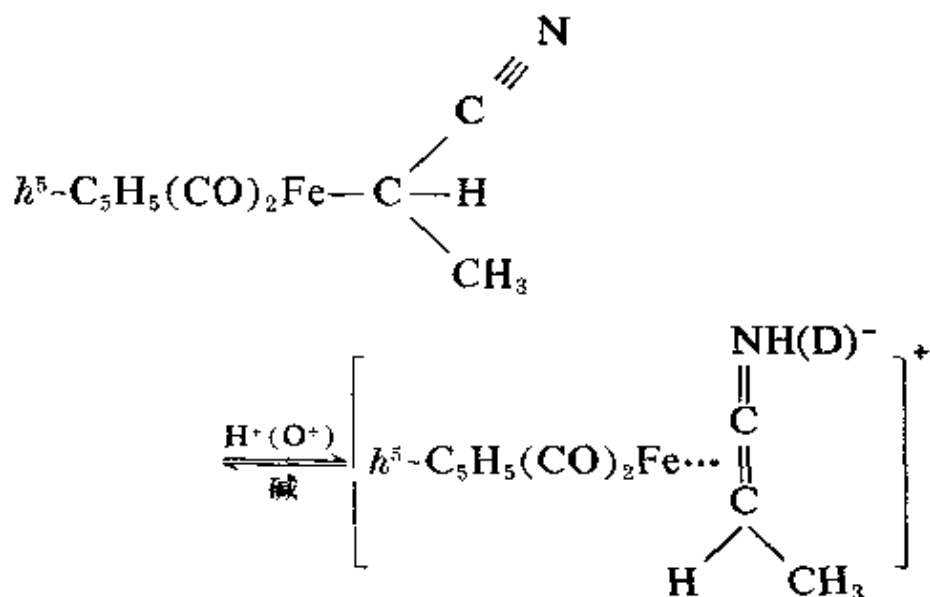


还有一些有关的反应涉及到由有机基团加成或除去质子。如酮基和其它的烷基氧化物给出烯配位离子，如丙酮，生成烯醇，为成键的金属原子所稳定：

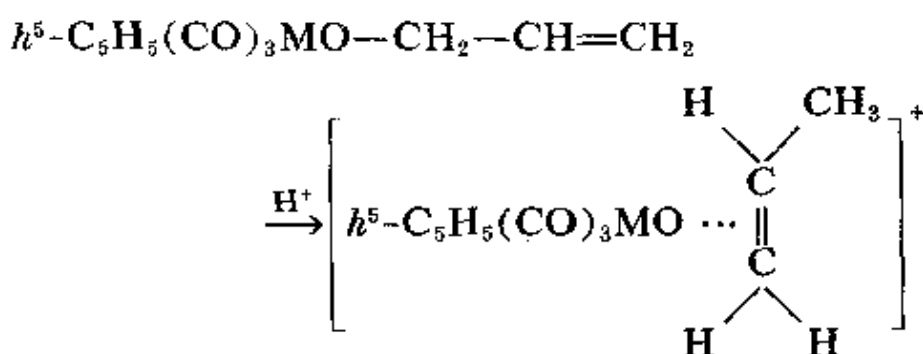


一个类似的情况在烷基氧络合物中发生，它能可逆的质子化成烯

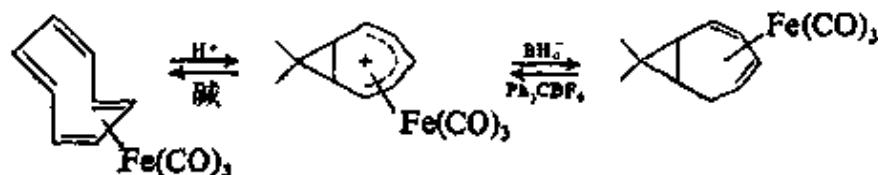
酮亚胺络合物



最后, σ -烯丙基络合物亦可质子化:



在环烯烃与过渡金属结合时, 不是所有双键都参与和金属成键, 我们亦可以使其发生可逆的氢转移反应, 如:

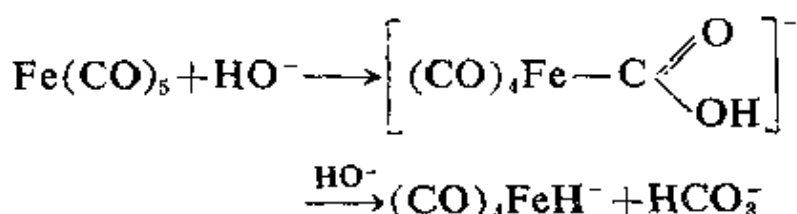
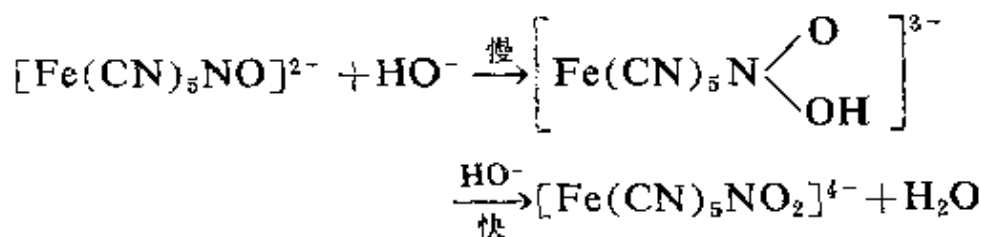


如早已指出, 这种类型的质子化可得到金属稳定的阳离子²², 如 $C_6H_7^+$.

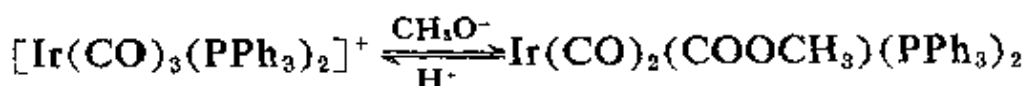
22 R. Aumann and S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, 1970, 12, 903; A. Eisenstadt and S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, 1971, 13, 613.

亲核进攻 有无数的反应涉及到阴离子或碱, 像 OH^- , OR^- , OCOR^- , N_3^- , R^- , NR_3 , N_2H_4 等, 被进攻的配位体可以是 CO , NO , RCN , RNC 烯炔等等, 进攻并不总是直接的, 在某些情况下可能是先配位, 这样反应可认为是分子内的转移。

有些反应早就知道, 像 OH^- 进攻配位体 NO^{23} , CO 如:



烷基氧离子进攻 CO 得到 $\text{M}-\text{COOR}$ 是极普通的反应。在 Mn , Re , Fe , Ru , Os , Co , Rh , Ir , Pd , Pt 和 Hg 的络合物中已见到,²⁴如:



在由烯, CO 和水或醇合成羧酸和醚中, 这个反应很重要, 类似的 OH^- 或 H_2O 进攻 CO , 伴随着 CO 还原 Co^{2+} 或 Rh^{3+} 生成 CO_2^{25}

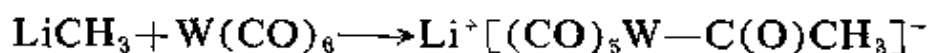
已配位的 CO 亦能为烷基锂或二烷基胺进攻²⁶如:

23 J. Masek and H. Wendt, *Inorg. Chim. Acta*, 1969, 3, 455; E. J. Baran and A. Müller, *Chem. Ber.*, 1969, 102, 3915.

24 S. D. Ibekwe and K. A. Taylor, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1; J. E. Byrd and J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1634.

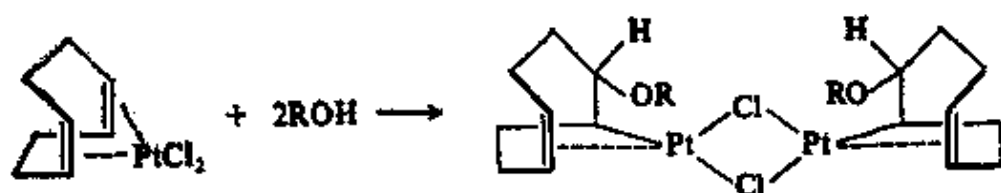
25 H. C. Clark and W. J. Jacobs, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1229.

26 D. J. Darensbourg and M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1691; E. O. Fischer *et al.*, *Chem. Ber.*, 1970, 103, 1262; *Angew. Chem. Internat. Edu.*, 1970, 9, 309; *J. Organometallic Chem.*, 1970, 23, 215.



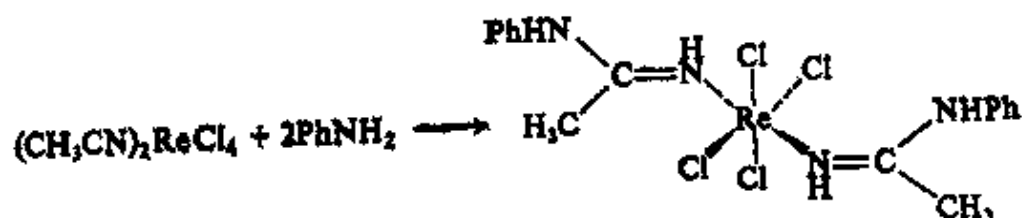
这些阴离子本身又可以转变成配位的碳烯(见23-8节)CO又能为 NH_3 , 伯胺或联胺²⁷进攻; 为叠氮离子进攻生成 MC(O)N_3 基,^{27a}它很易失去氮, 重排成 MNCO .

烯和二烯络合物对于O, N, C亲核进攻也很敏感, 已经知道了很多例子^[28a, b], 如;



对二乙基胺进攻配位烯的研究^{28b}清楚的表明是直接进攻烯烃, 不发生含配位胺的中间体的分子内重排。

最后, 腈或异腈络合物可受到进攻, 如腈络合物和芳香胺及醇得到相应的脒和亚胺酯络合物^{29a}, 如;



另一方面, 异腈络合物受到攻击^{29b}生成碳烯络合物(23-8节), 如;

27 J. T. Moelwyn-Hughes, A. W. B. Garner and A. S. Howard, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 2361, 2370.

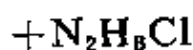
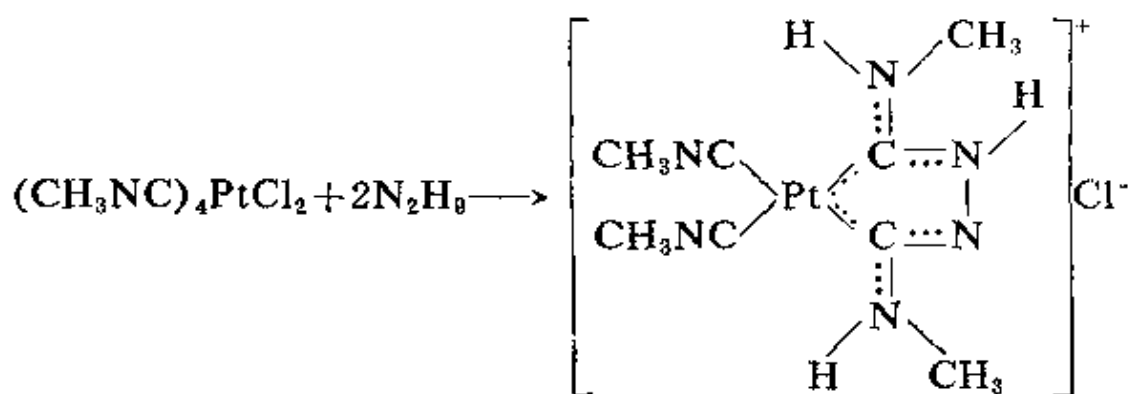
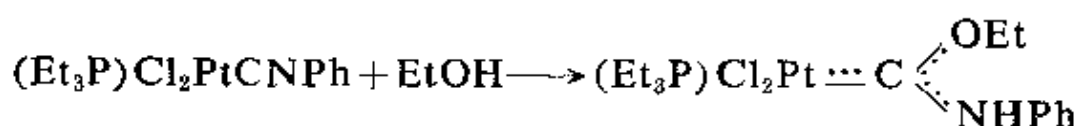
27a L. M. Charley and R. J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 868.

28a L. A. P. Kane-Mc Guire, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 1602.

28b A. De Renzie, R. Palumbo and G. Paiaro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 880.

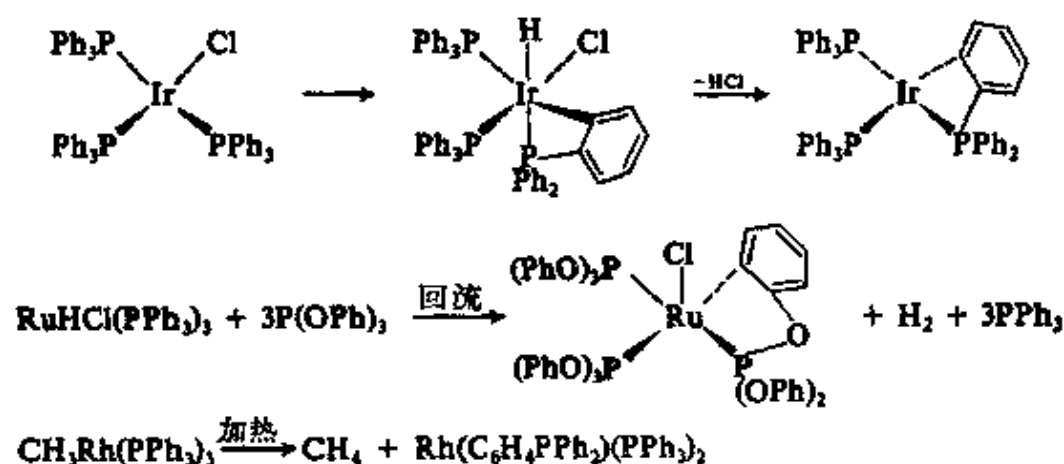
29a G. Rouschias and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1968, 489; H. C. Clark, L. E. Manzer, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2699.

29b G. Rouschias and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 2097, W. M. Butler and J. H. Enemark, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2416.



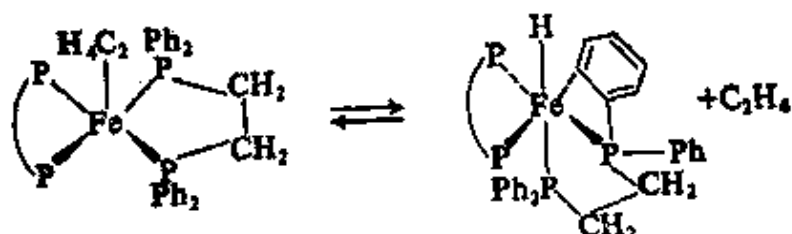
分子内氢转移

通过插入反应由金属可以转移一个基团到配位体上，而发生在某些配位体和金属原子间的一类很特殊的转移反应是氢原子起初转移到金属上，接着失去，如三芳基膦和三芳基磷酸盐的反应是特别重要的³⁰，一些例子如下；



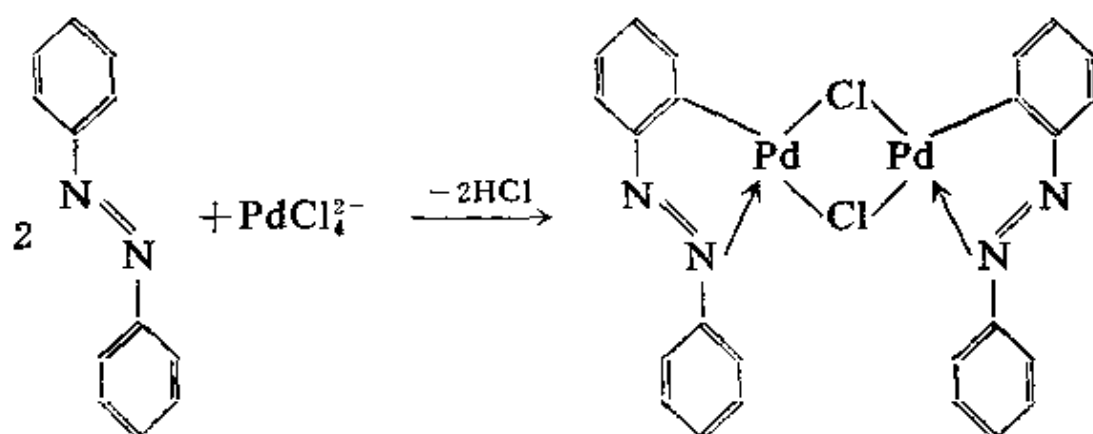
30 G. W. Parshall, *Accounts Chem. Res.*, 1970, 3, 139; S. D. Robinson *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 639; 1971, 3413; A. J. Cheney *et al.*, *Chem. Comm.*, 1970, 1176.

在少数情况下,反应可以是可逆的³¹,氢化络合物的生成特性可用nmr波谱来研究。这种情况的一个例子是³¹:



应该指出,这样的反应是等价于一个苯环的C—H键氧化加成到一个金属原子上,已经知道少数几个苯直接加成的例子。(表24-A-1)

用这种方式生成M—C键,在和偶氮苯, *N,N*-二甲基苯胺及类似化合物的反应中亦观察到³²,如:

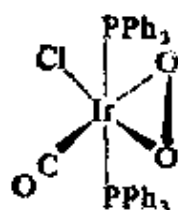


配位分子氧的反应 Ru^0 , Rh^I , Ir^I 和 Pt^0 的许多络合物,尤其是叔膦络合物和氧反应得到加合物,反应有时是可逆的,一些铱络合物的晶体结构,如 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (24-A-I) 已被研

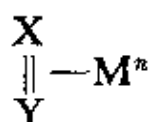
31 U. A. Gregory *et al.*, *J. Chem. Soc., A.*, 1971, 1118.

32 R. F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 313; I. M. Kliegman and A. C. Cope, *J. Organometallic Chem.*, 1969, 16, 309; B. Crociani *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 531; D. L. Weaver, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2250; M. I. Bruce, M. Z. Iqbal and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 3204; G. Pini *et al.*, *Chem. Comm.*, 1971, 470.

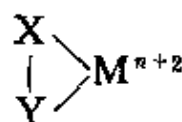
究³³。O—O 键距离在不可逆体系中比在可逆体系中长,如上面的氯化物, O₂ 加成是可逆的, O—O 距离是 1.30 Å, 而碘化物, O₂ 的加成在 25°C/1 大气压是不可逆的。O—O 距离是 1.51 Å (又见 21-6 节)



(24-A-I)



(24-A-II)



(24-A-III)

在这样的络合物中,对氧的成键以及乙炔,四腈乙烯和一些其它分子也的确是成键的,此已作过一些讨论^{33,34}由配位分子的键距看,在已知的两个极端的类型(24-A-II)和(24-A-III)之间有一种过渡态的成键情况(见 23-1 节的讨论),在此两类络合物中金属氧化态确实不一样。

虽然 MO 方法可处理过渡态成键情况,金属的分数氧化态概念还是有用的^{7a},如确认反式-Ir^ICl(CO)(PPh₃)₂ 中 Ir 是 +1, IrCl₃(CO)(PPh₃)₂ 中 Ir 是 +3,将其 CO 的伸缩振动和其它同类络合物,如 O₂ 或 SO₂ 的加合物比较,我们可以说,在 IrCl(CO)O₂(PPh₃)₂ 中 Ir 的氧化态是 1.89,而 SO₂ 的加合物中 Ir 的氧化态是 2.0,这样确定的氧化态和反应的可逆性有一粗略的关系:如 C₂F₄ (2.57) 和 I₂ (2.85) 和 Ir^ICl(CO)(PPh₃)₂ 的反应是可逆的,而 Br₂ (2.95) 就不是可逆的。

氧当配位时,比之游离分子时,就动力学上来看,反应性很强,许多物质可被氧化。在化学计量反应中,氧化的东西一般仍保留

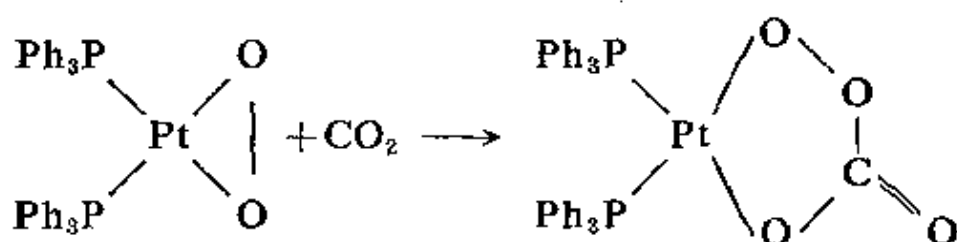
33 J. A. McGinnety, N. C. Paine and J. A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6301.

34 C. Bombieri *et al.*, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 1313; D. M. P. Mingos, *Nature*, 1971, 229, 193; 230, 154.

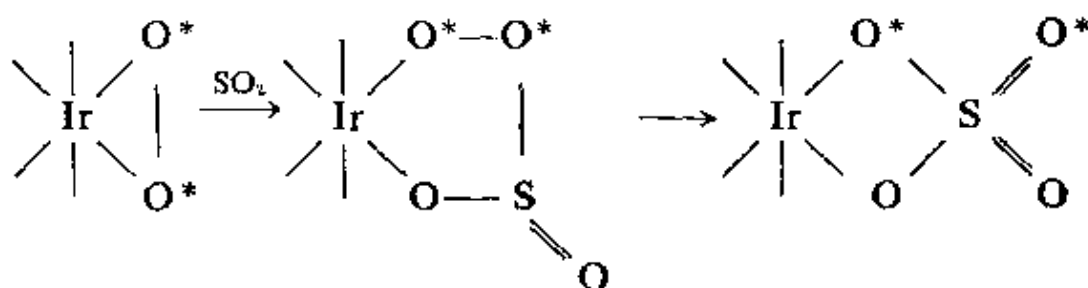
在金属上, 但已经知道一些催化反应, 如三苯基膦被氧化成 Ph_3PO , CO 氧化成 CO_2 ³⁵。

然而在 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 存在下, 环己烯或乙基苯催化氧化得到游离基反应特征的产物³⁶: 如环己烯氧化得环己烯酮, 环己烯醇, 环己基过氧氢及一些未确定的产物。

有些络合物, 反应通过过氧化物中间体进行, 中间体可分离研究它³⁷, 如铂过氧碳酸盐:



$\text{IrCl}(\text{CO})\text{O}_2(\text{PPh}_3)_2$ 氧化 SO_2 成硫酸根络合物的机理, 用示踪原子 ^{18}O 研究表明³⁸与前一反应类似, 即,



35 B. W. Graham *et al.*, *Chem. comm.*, 1970, 1272; J. Halpern and A. L. Pickard, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 2798; J. Kiji and J. Furakawa, *Chem. Comm.*, 1970, 977.

36 V. P. Kurkov, J. Z. Pasky and J. B. Lavigne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4743; L. W. Fine, M. Grayson and V. H. Suggs, *J. Organometallic Chem.*, 1970, **22**, 219; 又见 26-G-2 节.

37 C. J. Nyman *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 617; *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1311.

38 J. P. Collman *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 2367; 1971, **10**, 219; J. J. Levison and S. D. Robinson, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 762.

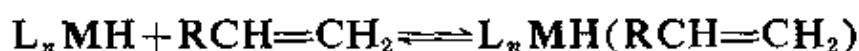
24-B. 烯烃的催化反应

催化剂是一个模糊的术语, 用时要小心。在非均相反应中, 例如一种气体混合物通过一种固体, 固体明显没有发生变化, 这个术语是明确的, 就是表示被加的物质能加速一个反应进行。然而溶液中的均相催化反应一般很复杂, 要经历一系列涉及到各种金属物种的化学反应。某一物种认为是“催化剂”, 即使是最初加入的或能加速反应的物种也是不确切的。我们必须采用催化中间体这一概念, 它参加一个催化循环的各种化学反应中, 这样的循环例子后面讨论。

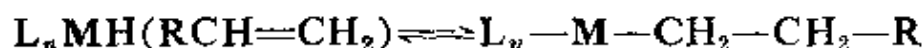
24-B-1. 异构化³⁹

许多过渡金属离子和络合物, 特别是那些 VIII 族金属促进烯烃中双键迁移—即异构化, 一般得到热力学上最稳定的异构体混合物。如 1-烯烃得到(顺+反)-2-烯烃。异构化机理牵涉到上面讨论的反应(24-A-4 节)即, 氢原子由金属转移到配位的烯上, 生成一烷烃。反应对许多过渡金属氢化物是特征的。另外许多络合物没有 M—H 键, 如 $(Et_3P)_2NiCl_2$, 异构化烯烃的条件是要有氢离子源, 如有分子氢存在

反应第一步^{20,40}, 烯必须配位, 如



接着就是转移反应



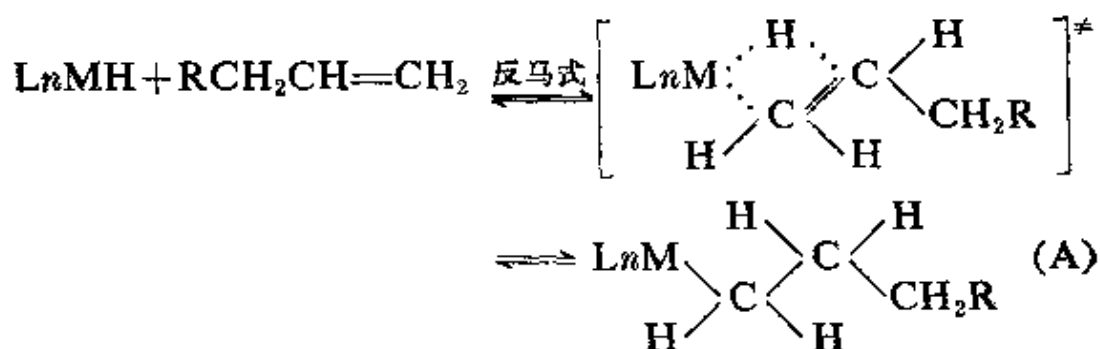
至今还不能测量第一个反应的平衡常数, 虽然它们可能很类

39 M. Orchin, *Adv. Catalysis*, 1966, 16, 1; R. F. Hartley, *Chem. Rev.*, 1960, 60, 799; A. J. Hubert and U. Reimlinger, *Synthesis*, 1970, 405.

40 H. C. Clark and H. Kurosawa, *Chem. Comm.*, 1971, 957.

似于那些非氢化络合物(23-1节), 这些络合物烯配位的平衡常数往往是可以测定的。平衡常数应取决于烯的立体构型和电子性质以及金属络合物的性质。1-烯烃的络合平衡常数看来比2-烯烃要大50倍, 又由于氢转移反应迅速, 在烯异构化体系中即使是指氢化烯烃物种的存在也是不可能的。一些非共轭二烯, 某些取代的不饱和化合物如富马腈⁴¹是已知的少数几个模型化合物, 最好的例子⁴²是氢基乙烯络合物反式-[PtH(C₂H₄)(PEt₃)₂]BPh₄^{*}。

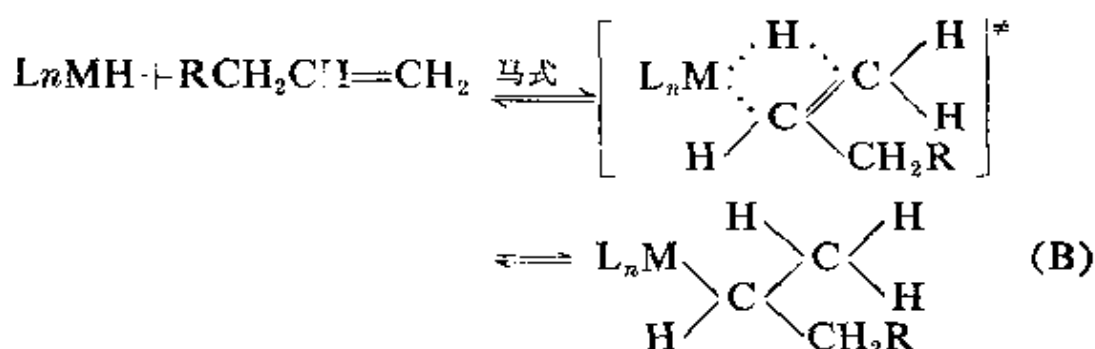
除乙烯外的烯烃, 当然可能或是按马尔可夫尼可夫或按反马尔可夫尼可夫方向发生 M—H 加成双键, 如像 HCl 的加成一样。这样, 我们可以有得到产物(A)或产物(B)的反应, 因为按反-马尔可夫尼可夫加成, H 原子是由金属转移到键的 β 碳上, 得到一级烷基衍生物(A), 逆反应必定重新生成原来的烯烃, 那么在此情况下不发生异构化。然而要注意, 由于围绕 C—C 键旋转, 这就一定不会是同一个 H 转移到金属上, 因此可发生氢原子交换。另一方面, 对于二级烷基衍生物(B), 有两种可能性。假如 H 原子由 CH₃ 基转移, 则又生成原来 1-烯烃, 假如由 CH₂R 基的次甲基转移, 则生成 2-烯烃, 因此异构化只可能在马尔可夫尼可夫加成中发生, 应该指出, 可以生成顺式或反式异构体。



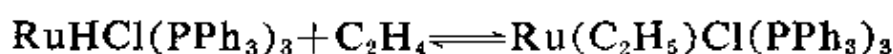
41 W. H. Baddley and M. S. Frazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3661.

42 A. I. Deeming, B. F. G. Johnson and J. Lewis, *Chem. Comm.*, 1970, 598.

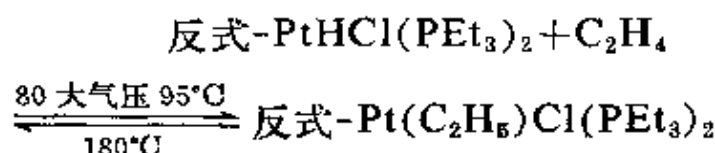
* 顺式异构体可能迅速经历氢转移反应形成一个 Pt—C₂H₃ 基。



证实溶液中存在金属—烷基物种往往是困难的，虽然在某种情况下，用 nmr 方法可以证实，如反应

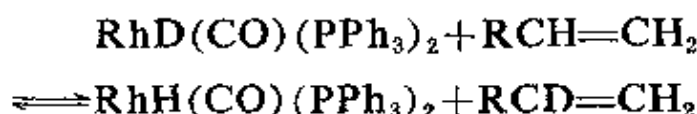


仅在压力下可观察到⁴³，在另一些情况下，可逆反应只能在激烈的条件下才是可能的⁴⁴，如



但正反应在极性介质中，可为阴离子如： $SnCl_3^-$ ， NO_3^- ， PF_6^- 所催化。这些阴离子是很好的离去性基团，在 $[PtH(PR_3)_2S]^+$ 型溶剂化物中很容易为烯烃配位提供一个位置，其中 S 是一个溶剂分子。^{40,45}

交换研究也可能指出氢转移的真实性，如



$Rh-H$ 基的产生可为特征的质子共振谱线的出现所证实⁴⁶。这里氢原子交换比异构化快得多，而和 1-烯烃交换反应比和顺-或

43 P. S. Hallman, B. R. McGarvey and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 3143.

44 J. Chatt *et al.*, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 190.

45 R. Cramer and R. V. Lindsay, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 3534.

46 M. Yagupsky and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 941.

反-2-烯烃交换反应快得多,对同样的空间效应,原因可能是1-烯烃对于加氢反应有高的选择性,如下面要讨论的。

对于这样很简单的反应,仍有许多问题要解决。对于一个可逆的快速反应,烷基络合物必定是不稳定的,但不同类型的烷基络合物稳定性的标准并没有很好建立,必须指出,烷基只占据一个配位配置,而在过渡态和氢化烯烃络合物,必须有两个位置,因此,很清楚,一个主要因素是配位的不饱和,烯烃的消失就使得烷基分解。影响加成方向及由二级烷烃生成顺式或反式异构体的选择性因素,同样还不很了解,对于前者,很显然是,在 $M^{\delta-}-H^{\delta+}$ 中 $M-H$ 键极性愈大,亦即,在一溶剂如水中,解离所显示的酸性愈大,马尔可夫尼可夫加成的倾向就愈大⁴⁷。

24-B-2. 烯烃加氢⁴⁸

很早就知道,过渡金属离子如 Ag^+ 或 MnO_4^- 或络合物,像在喹啉中的 Cu^{2+} 或在氰化物水溶液中的 Co^{2+} ⁴⁹,能活化分子氢,这些物种中有些可用来作为不饱和物质慢还原反应的催化剂,虽然有 $M-H$ 键的中间物种往往是假设的,没有获得证据,在 $Co^{2+}-CN^-$ 体系中看来确有游离基参加⁵⁰。

均相还原烯,炔和其它不饱和物质的第一个快的实际的体系是在 $25^\circ C$, 1 大气压下,苯溶液中用 $RhCl-(PPh_3)_3$ (26-G-2 节) 络合物⁵¹。因为加氢速度的差别决定于双键上的基团性质,选择

47 D. Evans, J. A. Osborn, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 3133.

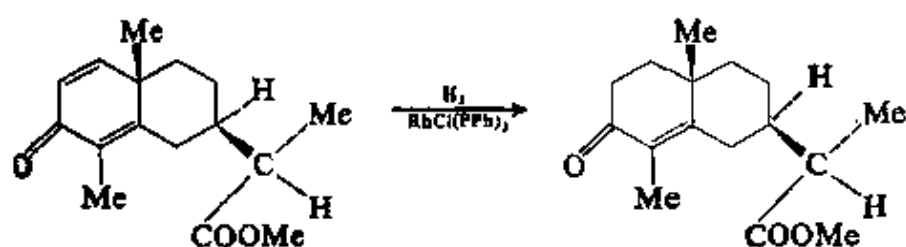
48 R. S. Coffey, A. Andreetta, F. Conti and G. F. Ferrari, in *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 1, R. Ugo, ed., Carlo Manfredi, Milan, 1970.

49 J. Kwiatek, *Catalyst Revs.*, 1968, 1, 37; J. Halpern and L.-y. Wong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 6065.

50 L. M. Jackman, J. A. Hamilton and J. M. Lawlor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1915.

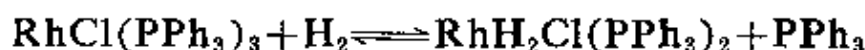
51 G. Wilkinson *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1966., 1711, 1736; 1967, 1574; 1968, 1054; S. Siegel and D. W. Ohrt, *Chem. Comm.*, 1971, 1529.

还原是可能的, 例如⁵²,

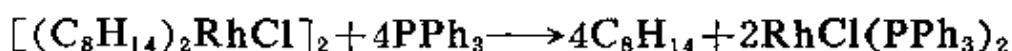


另外, 与非均相催化相反, D₂(氘)在整个分子中扩散, 通常就发生 D₂ 的选择加成双键。最后, 应用膦络合物可进行非对称加氢, 膦或是磷原子上或是和磷相连基团上的碳原子是光活性的⁵³。还原机理可能包括以下几步:

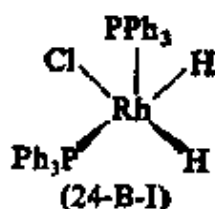
(a) 如已指出, RhCl(PPh₃)₃ 在苯中基本不离解, 然而, 在氧化加成反应中, 不仅和氢亦和其它分子像 CH₃I, 看来是生成六-配位的物种, 不像它们的 Ir 类似物(26-G-2 节), 很易失去一个膦成五配位的物种。如有,



二膦络合物中间体为下面的事实所证实, 此物种由加 PPh₃ 到环辛烯络合物中立即生成, 即。



当 Rh:PPh=1:2 时, 加氢速度最大, nmr 研究表明二氢化络合物的立体化学如(24-B-I)。在苯中, 或许是五-配位的物种, 但由给予性溶剂, 像醋酸,

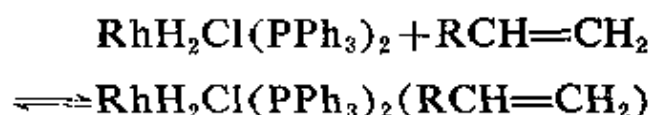


52. M. Fieser and L. F. Fieser, *Reagents for organic Synthesis*, vol. 2, Wiley 1969; P. N. Rylander and L. Hasbrouck, *Engelhard Tech. Bull.* 1670 85

53 W. S. Knowles, M. J. Sabecky and B. D. Vineyard, *Chem. Comm.*, 1972, 10.

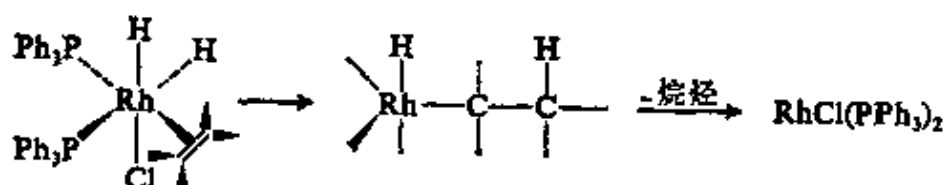
可分离出结晶的溶剂化物,所以在这样的溶剂中,溶剂分子或许占据第六个位置。

(b) 在苯或其它弱的结合性溶剂中, 烯烃配位到配位不饱和的络合物上, 则发生:



然而, 当一较强的给予体存在, 烯烃不可能置换给予分子, 例如, 吡啶络合物 $\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{py}$ 不能做为加氢的催化剂。

(c) 最后一步, 如上所述则是涉及到氢转移到配位的烯上, 这或许是按两步过程发生的, 第一步得到一烷基(加成可能是马尔可夫尼可夫或反-马尔可夫尼可夫, 按着第二步迅速转移氢得烷烃:



在苯溶液中, 异构化的量很少, 但加醇或痕量氧, 显著增加异构化速度⁵⁴, 关于它们的影响需进一步研究。

现在还知道一些其它还原体系, 它们与 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 很不相同, 仅一个 $\text{M}-\text{H}$ 键参加反应, 两个络合物, $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ ⁴³ 和 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ⁵⁵, 对于 1-烯烃的还原, 有不平常的高选择性, 原因大概是下面要讨论的空间效应。

考虑钌化合物, 有关异构化方面的已介绍(24-B-1 节)在下面讨论的醛基化反应中是很重要的, 加氢相信是按图 24-B-1 所示

54 G. C. Bond and R. A. Hillyard, *Discuss. Faraday Soc.*, No. 46, 1968; A. S. Hussey and Y. Takeuchi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 672; R. L. Augustine and J. F. Van Peppen, *Chem. Comm.*, 1970, 495.

55 C. O'Connor and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1968, 2665; 又见 M. G. Burnett and R. J. Morrison, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 2325.

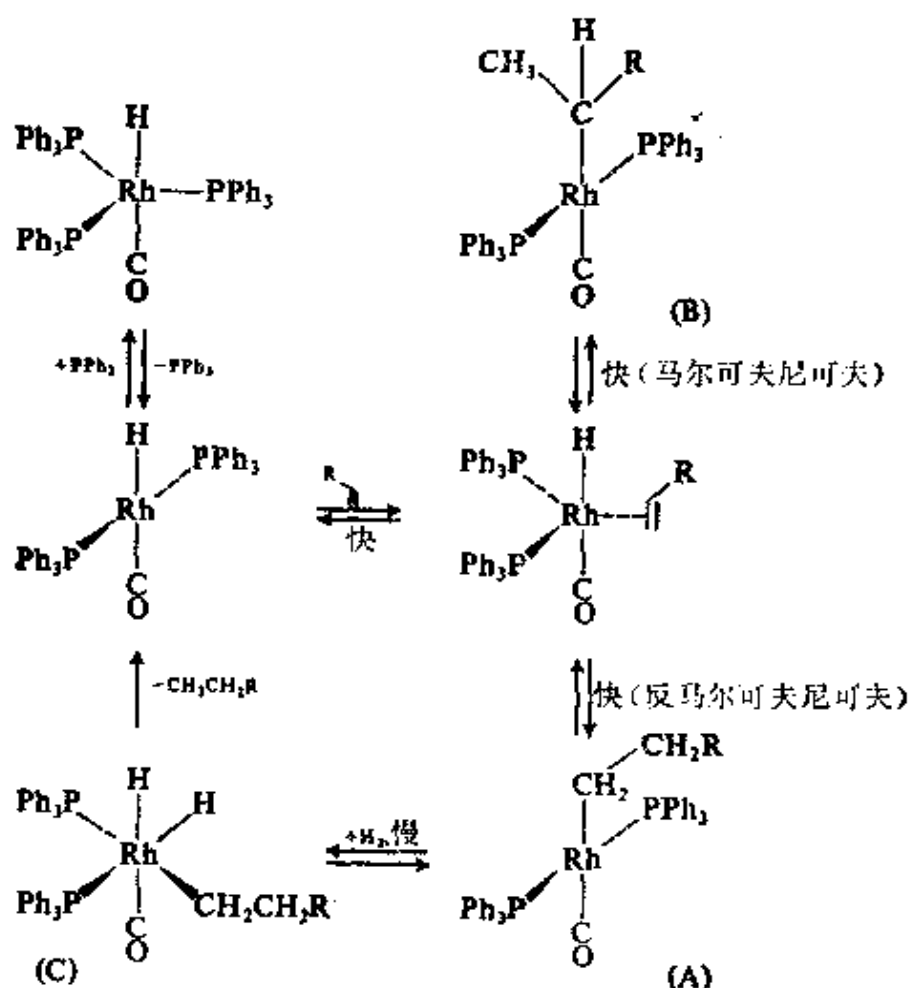


图 24-B-1 1-烯烃为 $\text{RhH(CO)(PPh}_3)_3$ 在 25°C 一个大气压下加氢和异构化的催化循环

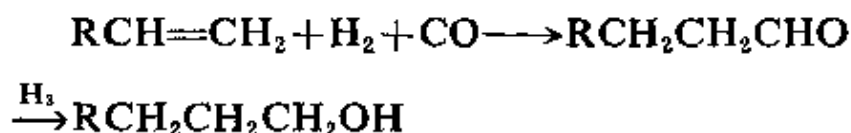
路线, 络合物 $\text{RhH(CO)(PPh}_3)_3$ 在苯中解离, 上面讨论的异构化和加氢反应在加入过量的 PPh_3 时就被抑制。相反, $\text{CoH(CO)(PPh}_3)_3$ 和 $\text{IrH(CO)(PPh}_3)_3$ 不解离, 除非加热或光照。前者, 仅在约 150°C 和 150 大气压的 H_2 下才引起加氢反应⁵⁶。1-烯烃加氢反应的高选择性可能是由于正方形物种[在 24-B-1 中(A), (B)]中体积大的反式- PPh_3 基团的空间效应, 使得烷基为一级时, 即 $\text{Rh-CH}_2\text{-R}$, 有某种程度的稳定性。在二级烷基络合物中, 如 $\text{Rh-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{R}$ 和金属相邻的碳原子上有一取代基(可由马尔可夫尼可夫加成或由 2-烯烃生成)应有较大的空间排

斥作用,烷基络合物的稳定性的消失应该意味着,在慢的加氢氧化生成二氢物种过程中[图 24-B-1 中(C)],物种存在时间太短。1-烯烃的加氢和异构化速度相近表明,伴随着 1-烯烃的马尔可夫尼可夫加成,生成二级烷基络合物⁴⁶。

除 $C=C$ 或 $C\equiv C$ 外,还原不饱和基团如 $>C=O$, $-N=N-$, $-CH=N-$, $-NO_2$ 的体系是 $[RhH_2(PMe_3)_2L_2]^+$, L =溶剂,络合物 $RhCl_3py_3$ 在二甲基甲酰胺溶液中,并有硼氢化钠存在⁵⁷。 $RhCl(PPh_3)_3$ 与含磷的聚苯乙烯多聚物作用生成铑络合物可作为一种有效的非均相催化剂⁵⁸。

24-B-3 烯烃醛基化⁵⁹

O. Roelen 在德国发现的醛基化反应是将 H_2 和 CO (或形式上认为是将 H 和醛基 HCO) 加到烯烃上,一般是 1-烯烃上,生成一个醛,醛还可进一步还原成醇。



最初用的反应是以钴化合物作催化剂,在约 $150^\circ C$, >300 磅压力下。用此法每年生产约三百万吨醇,(通常是 C_7-C_9 的醇),此方法通常得到的直链和支链产物比约为 3:1,已有方法能有效的增

56 M. Hidai *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 1970, **20**, 1715.

57 R. R. Schrock and J. A. Osborn, *Chem. Comm.*, 1970, **567**; J. C. Orr *et al.*, *Chem. Comm.*, 1970, **162**; P. Abley, J. Jardine and F. J. McQuillan, *J. Chem. Soc., C*, 1971, **480**.

58 R. H. Grubbs and L. C. Kroll, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3062.

59 J. Falbe, *Synthesen mit Kohlenmonoxyd*, Springer Verlag, 1967, translated by C. R. Adams as *Carbon Monoxide in organic Synthesis*, 1970; A. I. Chalk and R. F. Harrod, *Adv. Organometallic Chem.*, 1968, **6**, 119; I. Wender and P. Pino, eds., *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 1, Interscience-Wiley, 1968. *

加直链产物的产率，专利介绍是用三丁基膦取代基的钴羰基化物可达此目的⁶⁰。

Orchin, Heck 和 Breslow 通过研究氢化羰基化物 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (22-7 节) 和烯烃的反应来阐明包括 H 转移和 CO 插入反应的机理的主要面貌⁶¹，然而，钴体系研究起来很困难。用 $\text{RhHC}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 体系研究获得催化循环的进一步知识，这个络合物即使在 25°C 和

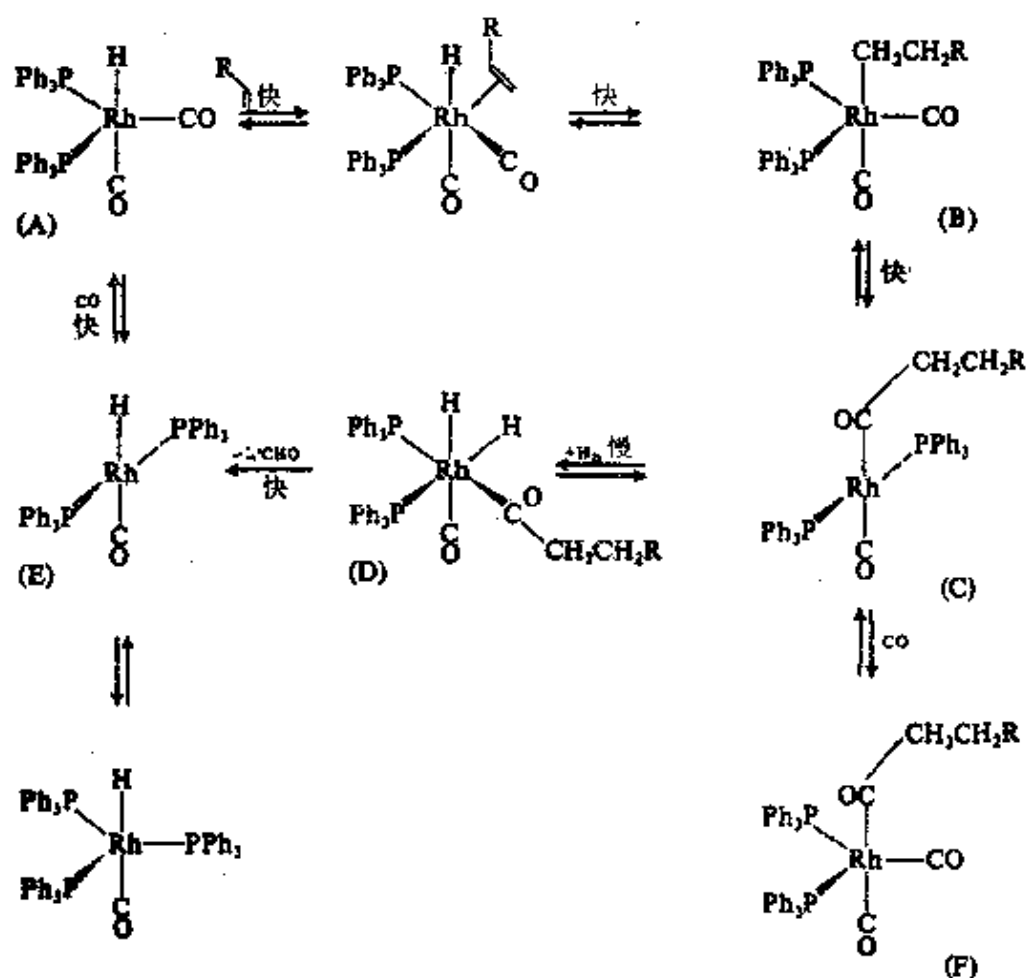


图 24-B-2 三苯基膦钌络合物参与的烯烃醛基化催化循环。注：络合物的确切结构不知道。

60 W. Rupilius, J. J. McCoy and M. Orchin, *Ind. Eng. Chem. (Prod. Res. Dev. et.)*, 1971, 10, 142; G. F. Pregaglia, A. Andreetta and G. F. Ferrari, *J. Organometal. Chem.*, 1971, 30, 387.

61 R. F. Heck, *Adv. Organometallic Chem.*, 1966, 4, 243 (烷基和酰基钴羰基化物的反应)

1 大气压下,亦是催化活性的⁶²。和钴体系相反,产物只是醛。用高浓度的 PPh_3 或 P(OPh)_3 特别是熔融的 PPh_3 (熔点 80°C) 作溶剂,可得高产率的直链醛,并且很少或不会以烷烃形式失去烯烃(此点用钴体系不利),设想的反应循环示于图 24-B-2。第一步是烯烃进攻,结合到 $\text{RhH(CO)}_2(\text{PPh}_3)_2$ 物种上[图 24-B-2(A)]生成烷基络合物(B),随后发生 CO 插入反应生成酰基衍生物(C),接着发生氢分子的氧化加成而得到二氢酰基络合物(D)。

上述的最后一步或许是决定速度的,循环中只这一步涉及到金属氧化态的改变。最后一步是另一个 H 转移到(D)上的酰基碳原子上,接着失去醛,四-配位物种(E)再生,CO 多于 H_2 , 抑制醛基化反应,可能是生成五-配位的二羰基酰基化物(F),它不能和 H_2 反应。

PPh_3 浓度高,生成高产率($>95\%$)的线型醛反应是主要的,这可能为了抑制离解生成单膦物种的需要,亦是强使烯进攻结合二膦物种(A),这样,反-马尔柯夫尼可夫加成的专一性高。

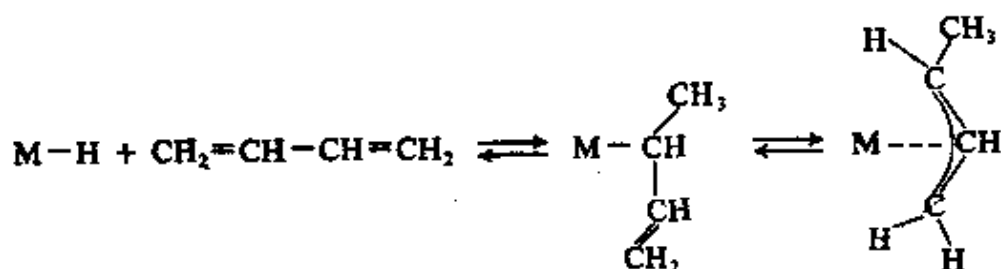
没有过量的膦存在,可能进攻一个物种如 $\text{RhH(CO)}_2(\text{PPh}_3)$ 发生不同比例的马尔柯夫尼可夫和反-马尔柯夫尼可夫加成。确实,在此条件下,直链和支链的醛比例大约同于未改进的钴体系,即 3:1。

虽然,图 24-B-2 指出的中间体,对分离来说太不稳定了⁶³,但用 C_2F_4 这样的烯,它可得到稳定的物种,如象正方形的烷基络合物 $\text{Rh(C}_2\text{F}_4\text{H)(CO)(PPh}_3)_2$, 用类似的 $\text{IrH(CO)}_2(\text{PPh}_3)_2$ 得到的是更稳定的铱络合物,可以近似的表征除最终的二氢酰基络合物外的所有物种,一个可比较的络合物是 $\text{IrHCl(COCH}_2\text{R)(CO)(PPh}_3)_2$, 它可分离出。

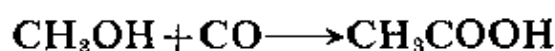
62 C. K. Brown and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2753.

63 G. Yagupsky, C. K. Brown and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1392.

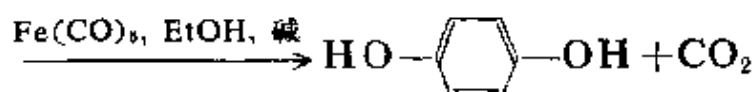
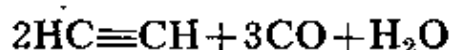
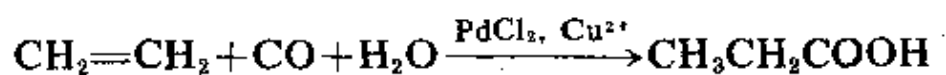
广泛的各种多样的不饱和物质，可为钴或铑催化剂醛基化，而共轭烯如丁二烯可得到一些加氢的单醛化物，然而机理是很不同于单烯的⁶⁴，因为 M—H 加成共轭二烯产生烯丙基物种⁶⁵，它可作为 σ 键的中间体或更一般的作为 η^3 -烯丙基中间体存在（见 23-5 节）



除醛基化反应外，还有大量的其它羰基化反应⁶⁶。一个工业上很重要的反应是由下面反应合成醋酸⁶⁰。



它为铑络合物如 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 或 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 在 HI , I_2 或 CH_3I 作为活化剂存在下所催化，另一重要的反应是和醇或水的反应⁶⁷



而硝基苯还原到苯胺或异氰苯亦是工业上重要的一个反应⁶⁸，如：

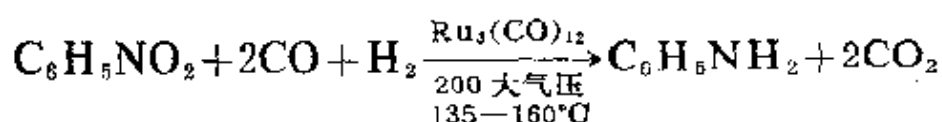
64 C. K. Brown *et al.*, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 850.

65 C. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6785.

66 J. F. Roth *et al.*, *Chem. Tech.*, 1971, 600.

67 W. Reppe, N. V. Kutepow and A. Magin, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, 8, 727.

68 F. L'Epplatténier, P. Matthys and F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 342; A. F. M. Iqbal, *Tetrahedron Letters*, 1971, 3385.

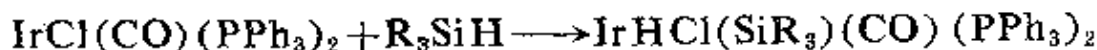


24-B-4. 烯烃的硅氢化作用⁶⁹

烯烃的硅氢化反应是



虽然工业 Speier 反应用六氯合铂酸作催化剂, 钴、铑、钯、镍的膦络合物亦可用作催化剂^{70a}。硅烷加成, 反式- $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 或 $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 提供了第一步反应的模型^{70b}, 即氧化加成



但进一步加成烯, 催化物种必须有另外的空配位位置以为烯烃配位和活化才有可能。SiR₃ 基已知有很强的反位效应, 因此它又起活化配位位置的作用⁷¹, 可以进一步指示, 光活性的硅烷加成到 Pt, Co 和 Ir 物种是按保持构型过程进行(见 24-A-2 节讨论)⁷²。

结束加成反应课题之前, 我们可以指出 HCN 可加成烯烃得腈⁷³:



镍或钯-膦酸盐络合物参与的该反应机理或许是类似乎上面所讨论的那些反应。

69 C. Eaborn and R. W. Bott in *Organometallic Compounds of Group IV Elements*, Vol. 1, Part 1, 1968, A. G. MacDiarmid, ed., Dekker., P. N. Rylander, *Engelhard Tech. Bull.*, 1970, 10, 130; A. J. Chalk, *J. Organometallic Chem.*, 1970, 21, 207.

70a M. Hara, K. Ohno and J. Tsuji, *Chem. Comm.*, 1971, 247; A. I. Archer, R. N. Haszeldine and R. V. Parish, *Chem. Comm.*, 1971, 524.

70b J. F. Harrod and C. A. Smith, *Can. J. Chem.*, 1970, 48, 870.

71 F. F. Saalfeld, M. V. McDowell and A. G. MacDiarmid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2324; J. Chatt *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1343.

72 L. M. Sommer *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 7051, 7061.

73 E. S. Brown and E. A. Rick, *Chem. Comm.*, 1969, 112.

24-B-5. 烯烃聚合反应和齐聚反应⁷⁴

大多数不饱和物质象烯、炔、醛、丙烯腈, 环氧化物, 异氰酸盐等, 可转变为各类高聚物——或很高的聚合物或低分子量的聚合物或齐聚物如线状或环状二聚, 三聚物等等, 另外各种成分如苯乙烯-丁二烯-二环戊二烯的共聚合反应在合成橡胶中是很重要的。当然, 不是所有这样的聚合反应都需要过渡金属催化剂。在此我们讨论的仅是需这种催化剂的几个例子, 最重要的是齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)乙烯和丙烯聚合反应。

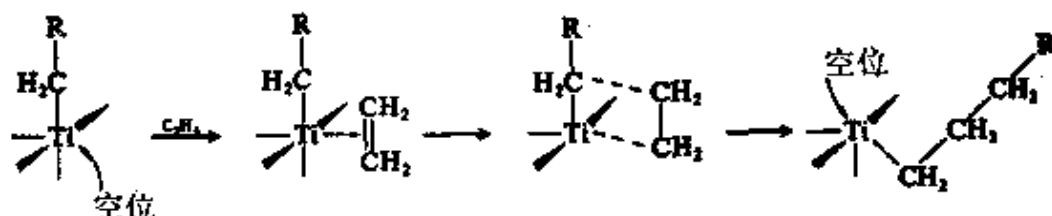
齐格勒-纳塔聚合反应^{74,75} 齐格勒发现 TiCl_4 的碳氢化物溶液在三乙基铝存在下, 在一大气压下聚合乙烯导致应用烷基产生过渡金属-烷基物种的极其多种多样的化学。大约同一时期, 菲利浦(Phillips)石油公司发现当在矾土载体上的特殊活性氧化铬是悬浮于惰性碳氢化物溶剂中, 亦能聚合乙烯, 然而大部分聚乙烯仍用原来的帝国皇家化学工业公司的方法生产, 此法是在高压下用热引发游离基聚合, 后两个方法都不能生产立体定向的聚丙烯, 此为纳塔发展齐格勒方法而制得。

齐格勒-纳塔体系是非均相的, 活性金属物种是由 TiCl_4 和 AlEt_3 在原位置生成的纤维状 TiCl_3 , 但预先生成的 TiCl_3 亦可应用。烷基铝的第二个作用看来是由它产生一烷基取代表面 Ti^{3+} 离子上的一个氯离子。表面 Ti 原子六个配位位置有一个是空着的, 一个乙烯分子就键合在这个空位置上, 由 Ti-烷基键激发一个电子到络合物的一个分子轨道上, 就形成一个四中心过渡态, 它

74 A. D. Ketley, ed., *The Stereochemistry of Macromolecules*, Vols. I-III, Arnold(London), Dekker(New York), 1967; L. S. Reich and A. Schindler, *Polymerisation by Organometallic Compounds*, Interscience-Wiley, 1966; G. Natta, ed., *Stereoregular Polymers*, Vols. I, II, Pergamon Press.

75 J. Eoor, Jr., *Ind. Eng. Chem. (Prod. Res. DeVel.)*, 1970, 9, 437; W. Cooper, *ibid.*, 1970, 9, 457(合成橡胶)。

能将一烷基转移到配位的乙烯上, 另一个乙烯分子又键合到空位上, 过程重覆进行, 则机理如下:

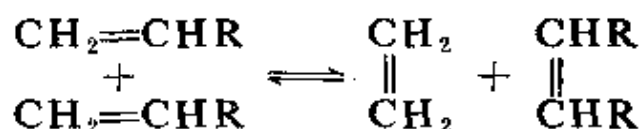


由于 TiCl_3 晶格上空间阻碍表面位置的性质, 可发生丙烯的立体定向聚合作用。

齐格勒-纳塔聚合作用的一个重要发展是苯乙烯, 丁三烯和第三个组分如象二环戊二烯或 1, 4-己二烯(见下) 的共聚合作用得到合成橡胶, 钒酰卤化物代替钛的卤化物亦能作为金属催化剂。

最后, 我们要说明, 威耳凯(Wilke)和他的同事⁷⁶ 已指出由烷基铝还原得到的零价络合物, 尤其是镍的, 可用在各种各样的聚合反应像丁二烯三聚成反、反、反-环十二三烯。

烯烃易位⁷⁷ 虽然这个反应不是聚合反应, 在这里讨论它们比较方便, 下面的反应就是链烯烃易位或歧化反应



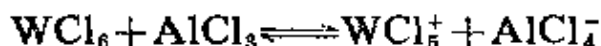
在某种条件下, 同一催化剂亦可发生异构化和聚合作用, 反应可在 $150^\circ\text{--}500^\circ\text{C}$, WO_3 , SiO_2 载体上的过渡金属等催化剂上非均相进行, 亦可在溶液中均相进行, 均相催化剂应用的有乙醇中 WCl_6 加 EtAlCl_2 , 氯苯中 $\text{Mopy}_2(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ 加烷基铝⁷⁸, 然而, 亦可用烷基锂, 甚至 AlCl_3 和 WCl_6 联合使用, 这里看来生成过渡金属烷基物

76 G. Wilke *et al.*, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, 9, 367; 1965, 4, 327; 1963, 2, 105; *Adv. Organometallic Chem.*, 1970, 8, 29.

77 G. C. Bailey, *Catalyst Rev.*, 1970, 3, 37.

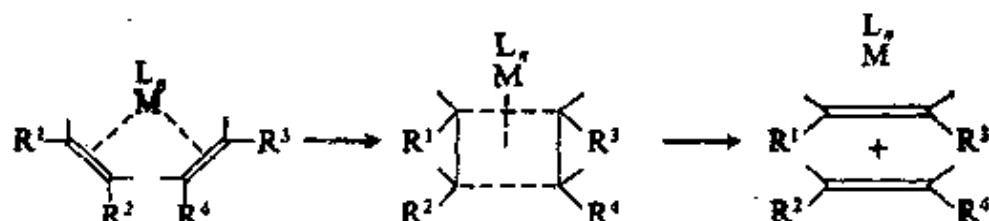
78 W. B. Hughes *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 528, 532.

种不是本质的,但烷基锂或烷基铝部分起还原卤化物作用,部分起由卤化物除氯作用,这样而得到一配位不饱和的物种,只有氯化铝可起这样的作用,如:

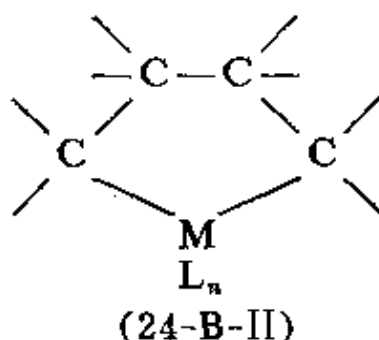


但所涉及的物种性质还不知道。

需要配位不饱和的金属卤化物物种提供两个位置以为两个烯烃分子配位,曾经假设反应是通过一类环丁烷中间体进行



但没有提供实验上的证据,另有其它的解释提出⁷⁹,可能涉及到(24-B-II)型的一个金属环。



杜邦(du Pont) 1,4-己二烯的合成 三元橡胶的一个成分,1,4-己二烯的合成是一个重要的工业过程,它为不同类型的机理说明,与前节讨论的过程很有密切的关系。合成包括乙烯和丁二烯反应,可以在氯化氢乙醇溶液中用氯化铯或在酸性溶液中用Ni(0)磷酸盐络合物进行⁸⁰。

用NiL₄, L=P(OEt)₃。假设的反应循环示于图 24-B-3 明确

79 G. S. Lewandos and R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7087.

80 C. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6777.

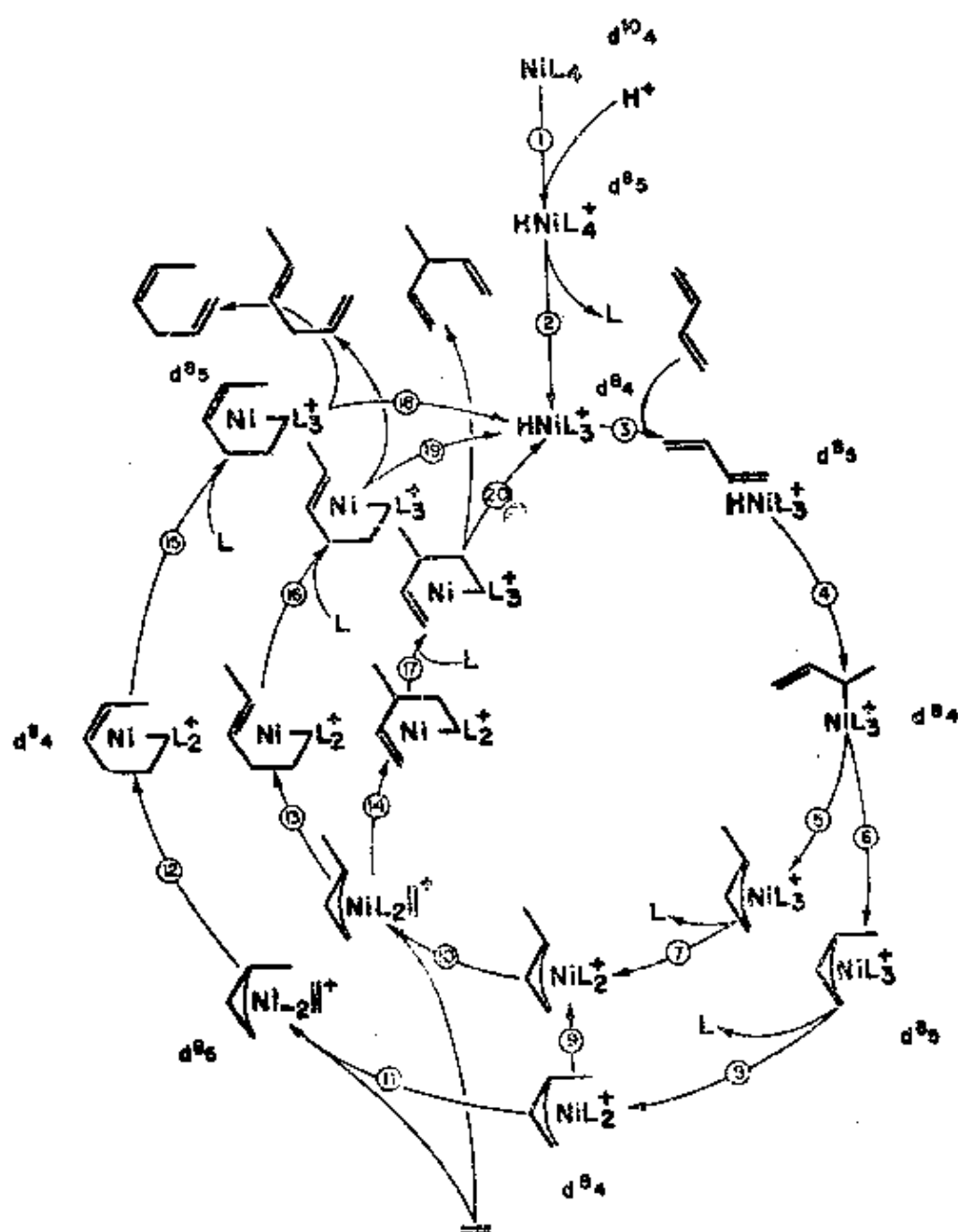
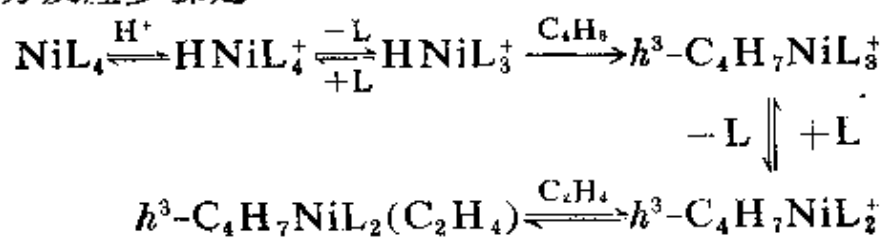
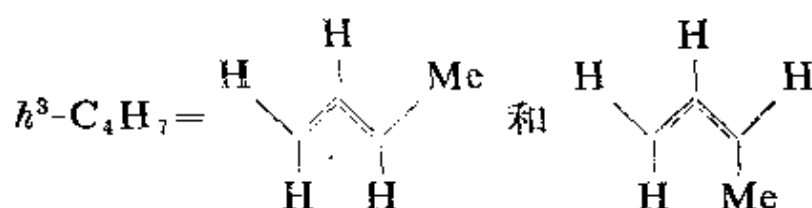


图 24-B-3 用镍络合物由乙烯和丁二烯生成1,4-己二烯的催化循环。电子组态后的数字4或5表示物种的配位数[C. A. Tolman, *J. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6777]

建立的部分反应步骤是

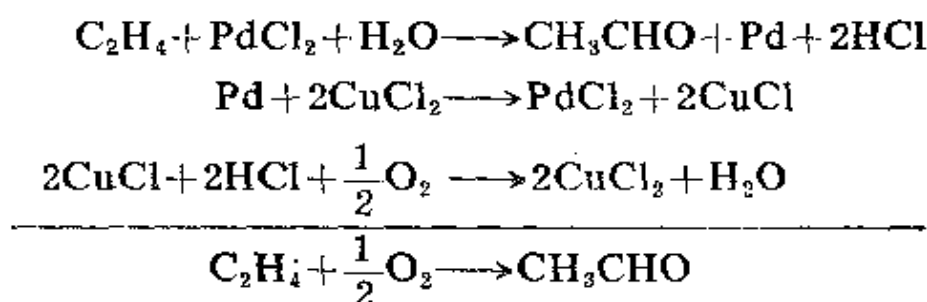




h^3 -巴豆酰基[1-甲基烯丙基, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$]和乙烯偶合,接着由得到的烯丙基除去一个 β -氢,得到1,4-己二烯并再生氢化镍络合物。

24-B-6. 钯催化反应⁸¹

很早就知道钯的乙烯化合物,如 $[\text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2]_2$,在水溶液中迅速分解生成乙醛和金属钯,斯密特(Smidt)和他的同事(在 Wacker chemie)将这个化学计量反应变成循环反应,他们的主要贡献是将已知的个别反应联系在一道:



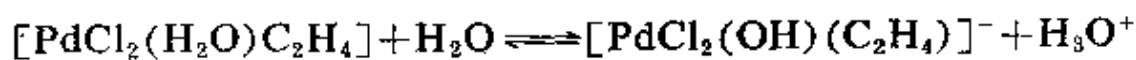
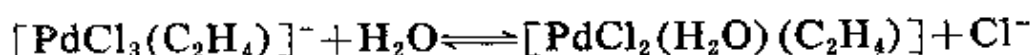
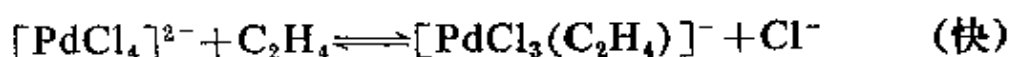
$\text{Pd(II)}-\text{Cu(II)}$ 氯化物溶液氧化乙烯基本上是定量的,只需低浓度的钯。过程可以一步或两步进行,若按两步进行,重新氧化是分开用 O_2 进行的⁸²。

- 81 P. M. Maitlis, *Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, 1971 (关于有机化合物和催化应用的权威性专论)。A. Aguiló, *Adv. Organometallic Chem.*, 1967, 5, 321 (羟钯化反应的广泛评论); J. Tsuji, *Accounts Chem. Res.*, 1969, 2, 144 (羰基化作用和其它反应); E. W. Stern, *Catalyst Rev.*, 1968, 1, 74 (链烯、CO 等与钯络合物的反应); F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, 1969, 9, 799 (Pd, Pt 和链烯、炔络合物,包括催化作用的广泛评论); *Amer. Chem. Soc., Div. Petrol Chem., Preprints*, Vol. 14, No. 2, Minneapolis Meeting, April 1969 (详细的论文集); R. Hüttel, *Synthesis*, 1970, 225; *Brennstoff-Chem.*, 1969, 50, 331 (有机制备反应)。
- 82 详见 G. Szonyi, *Homogeneous Catalysis*, Adv. in Chem. Series, No. 70. Amer. Chem. Soc., 1968, P. 53.

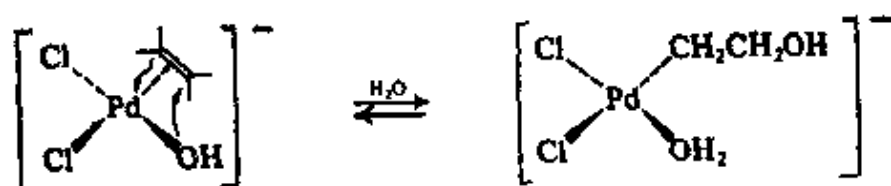
$\text{RCH}=\text{CHR}'$ 或 $\text{RCH}=\text{CH}_2$ 型的烯烃氧化得酮, 一个重要的例子是由丙烯生成丙酮。

当用非水介质时, 反应过程有差别又有联系, 如在醋酸中, 乙烯得到醋酸乙烯酯⁸³, 在乙醇中则可生成乙烯醚, 通常有竞争反应会得到一些不希望的副产品。这些过程都进行了大量的工业规模研究, 虽然氧化到醛是成功的, 但试图生产醋酸乙烯酯则由于腐蚀问题和催化剂回收困难不经济而放弃。

反应机理众说纷云, 但下面的说法看来符合所观察到的事实, 因为反应是在氯离子浓度 $> 0.2M$ 的 Pd^{II} 溶液中进行的, 金属更像是以 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 形式存在, 则以下列反应进行:

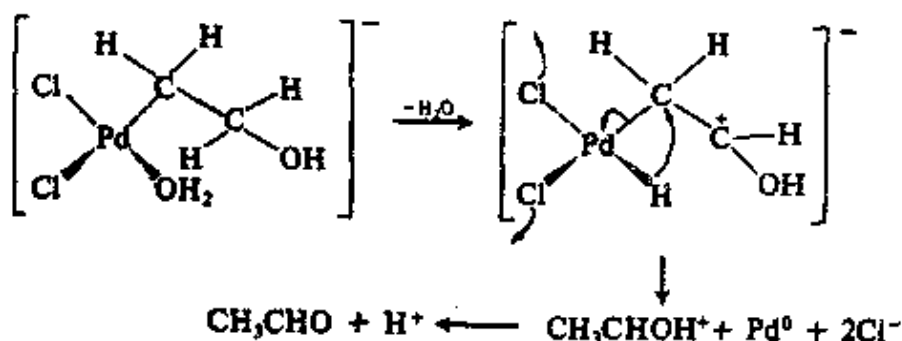


此羟基物种的反式异构体没疑问比顺式异构体 (见 21-16 节反位效应) 更稳定, 但顺式异构体可存在动力学上有意义的量, 以致可以发生顺式转移的进一步反应, 这样的转移有可能在四配位的溶剂物中, Cl^- 离子或溶剂参与下进行, 如



这反应分三个步骤, 即 (a) 由链的 β 碳原子上一个氢迅速转移到金属上, (b) 氢由金属转移到 $\alpha\text{-CH}_2$ 基 (如加氢反应), 最后 (c) 还原排除金属钯。

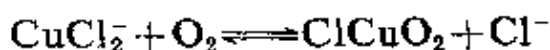
83 R. Van Helden *et al.*, *Rec. Trav. Chim.*, 1968, 87, 961.



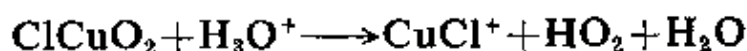
设想的过程不仅根据速率定律和与 Cl^- 及 H^+ 的阻化作用,亦是重氢标记研究的结果,这个研究表明在 D_2O 中没有氘结合到乙醛中。

在醋酸介质中,醋酸离子可看作是亲核的,类似 OH^- 和醇中的醇盐离子。

Cu^{II} 的氯化络合物氧化金属钯的机理还不十分了解,可能涉及到电子通过卤桥(见 21-18 节)转移,空气极迅速氧化 Cu^{I} 的氯化络合物是早已知道的,可能是通过最初的氧络合物进行:



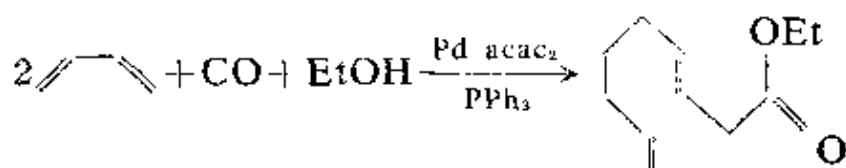
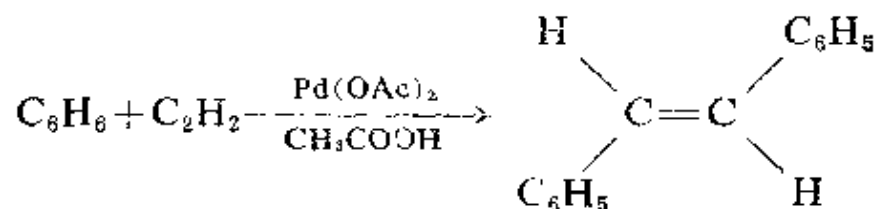
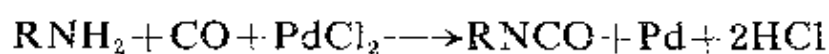
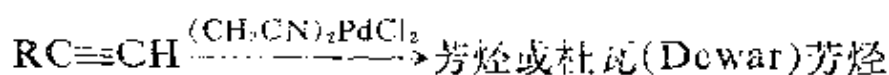
接着生成基团如 $\text{O}_2^- \text{OH}$ 或 HO_2



正如齐格勒(Ziegler)和纳塔(Natta)发现的一样,对钯络合物反应性的认识导致大量的涉及到各种各样有机物的有关专利和文章的发表。所有反应看来都牵涉到生成 $\text{Pd}-\text{C}$ 键,可能还有 $\text{Pd}-\text{H}$ 键,所有反应看来都是插入或转移反应,当共轭烯烃或烯丙基化合物参加,钯烯丙基物种是毫无疑义的中间体

下面是几个例子⁸⁴:

84 M. Avram *et al.*, *Chem. Ber.*, 1969, **102**, 3996; P. M. Maitis *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2276, 2285; J. K. Stille and L. F. Hines, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1798. W. E. Billups, W. E. Walker and T. C. Shields, *Chem. Comm.*, 1971, 1067; R. S. Shue, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7116.



补充读物

Elastomer Stereospecific Polymerisation, Adv. in Chem. Series, NO. 52, Amer. Chem. Soc., 1966 (包括过渡金属体系)

Homogeneous Catalysis: Industrial Applications and Implications, Adv. in Chem. Series, No. 70, Amer. Chem. Soc. 1968 (包括商业均相过程的一般评论和应用)

Organometallic Compounds in Industry, Topics in Current Chemistry, Vol. 16, Issue 3-4, Springer-Verlag [钯化合物和烯反应(R. F. Heck); 烯多聚化和橡胶生产的金属有机催化剂(A. Gumbolt和H. Weber)]

Discussions of the Faraday Society, No. 46, Butterworths 1968 (均相催化, 特别是Pd^{II}, Mn^{III}, Co^{III}等的加氢和氧化反应)

Augustine, E. L., ed., *Oxidation-Techniques and Application in Organic Synthesis*, Dekker, 1969 (含 O- 和 N- 功能团的碳氢化合物的氧化中, 过渡金属和其它化合物的应用)

Bird, C. W., *Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis*, Logos Press(London), Academic Press(New York). 1967 (包括齐聚, 醛基化, 羧基化等许多反应的综合讨论并收集许多数据和资料)

Candin, J. P., K. A. Taylor and D. T. Thompson, *Reactions of Transition Metal Complexes*, Elsevier, 1968 (所有类型反应的一般评论, 有大量参考文献)

- Chalk, A. J., and J. F. Harrod, *Adv. Organometallic Chem.*, 1968, 6, 119
(羰基钴催化加氢醛基化, 羰基化, 甲硅烷化等反应)
- Collman, J. P., *Trans. Metal Chem.*, 1966, 2, 1 [σ -成键的原子, π -成键的配位体和似芳香体系(h^5 -C₅H₅, 芳烃和乙酰丙酮络合物)的配位的配位体反应; 范围广泛的评论]
- Collman, J. P. *Accounts Chem. Res.*, 1968, 1, 136 (加成性催化反应中的碱性反应一般讨论).
- Falbe, J., *Synthesen mit Kohlenmonoxyd*, Springer-Verlag, 1967 (translated as *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, 1970) 所有类型的羰基化反应综合评论)
- Halpern, J., and R. S. Nyholm, *Proc. 3rd Int. Conf. Catal.*, Vol. 1, W. H. Sachtler et al., eds., Butterworths, 1965 (一般评论)
- Halpern, J., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1965, 16, 103 (均相加氢, 乙炔水合等)
- Heck, R. F., *Accounts Chem. Res.*, 1969, 2, 10 (加成反应: 加氢, 二聚化, 羰基化等的一般评论)
- Heck, R. F., *Adv. Organometallic Chem.*, 1966, 4, 243 (烷基和芳香基钴羰基化物的合成及其反应; 插入和其它反应)
- Henrici-Olive, G., and S. Oliv'e, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1971, 10, 105 (均相催化的原理的一般评论)
- James, B. R., *Inorg. Chem. Acta Rev.*, 1970, 4, 73 (Ru 络合物催化的综合评论)
- Kwiatek, J., *Catalyst Rev.*, 1968, 1, 37 (五羰基钴反应)
- Muetterties, E. L., *Transition Metal Hydrides*, Dekker, 1971.
- Ochiai, E. I., *Co-ordination Chem. Rev.*, 1968, 3, 49 (金属离子和它们的络合物催化概貌评论)
- Paquette, L. A., *Accounts Chem. Res.*, 1971, 4, 280 (Ag⁺ 离子催化应变 σ -键重排)
- Parshall, G. W. and J. J. Mrowca, *Adv. Organometallic Chem.*, 1968, 7, 157 (过渡金属 σ -烷基和芳香基反应)
- Ryang, M., *Organometallic Chem. Rev.*, A, 1970, 5, 67 (有机合成中金属羰基化学计量反应的评论)

Schrautzer, G. N., ed., *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, Dekker, 1971.

Ugo, R., ed., *Aspects of Homogeneous Catalysis*, 1970, Vol. 1, Carlo Manfredi, Milan (一系列新评论)

Wender, I., and P. Pino, eds., *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Wiley, Vol. 1, 1968 (乙炔环多聚化; 通过烷基和芳香基 Co 羰基化物的有机合成; 氮化物的反应)

(刘举正译)

第二十五章 第一过渡系元素

概 述

过渡元素和它们络合物化学的通性在前几章已提到过。这一章我们要讨论是从钛到铜的第一过渡系元素。将这些元素与第二、第三过渡系元素同类较重元素分开来讨论有两个主要原因：(1) 每族内(例如 V、Nb、Ta)，第一过渡系的元素与较重的元素常常有显著的差别，进行各种比较受到限制。(2) 第一过渡系元素的水溶液化学很简单，已广泛应用配位场理论来解释这些化合物的光谱和磁性。表 15-1 中列出了第一过渡系各原子的电离势。在 A-H 各节中总结了各元素的氧化态和立体化学；除特别的有趣的实例以外，我们不列举完整几何构型的各种畸变，可以预料到在 d^1 和 d^2 的八面体中稍有畸变，高自旋的 d^4 八面体中有二个长同轴键，低自旋的 d^4 八面体稍有畸变，高自旋的 d^6 、 d^7 八面体稍有畸变或

表 25-1 第一过渡系各元素的电离势

元素	组 态	电离势(电子伏特)							
		第一	第二	第三	第四	第五	第六	第七	第八
Sc	$3d^1 4s^2$	6.54	12.80	24.75	73.9	92	111	138	159
Ti	$3d^2 4s^2$	6.83	13.57	27.47	43.24	99.8	120	141	171
V	$3d^3 4s^2$	6.74	14.65	29.31	48	65.2	128.9	151	174
Cr	$3d^5 4s^1$	6.76	16.49	30.95	49.6	73.2	90.6	161	185
Mn	$3d^5 4s^2$	7.43	15.64	33.69	52	76	98	119	196
Fe	$3d^6 4s^2$	7.90	16.18	30.64	57.1	78	102	128	151
Co	$3d^7 4s^2$	7.86	17.05	33.49	53	83.5	106	132	161
Ni	$3d^8 4s^2$	7.63	18.15	35.16	56	78	110	136	166
Cu	$3d^{10} 4s^1$	7.72	20.29	36.83	58.9	82	106	140	169
Zn	$3d^{10} 4s^2$	9.39	17.96	39.7	62	86	112	142	177

低自旋 d^7 、 d^8 八面体分子有二个长同轴键。这些元素一些的其他通性要在这里叙述。

中性原子的 $3d$ 和 $4s$ 轨道的能量非常近似, 除了 Cr 的组态是 $3d^5 4s^1$ 和 Cu 的组态是 $3d^{10} 4s^1$ 以外, 它们的组态都是 $3d^n 4s^2$, Cr 和 Cu 的这种组态认为分别是半充满和全充满 d 层较稳定的缘故。当原子带电以后, 由于 d 轨道比相应的 s 轨道变得稳定, 所以在离子化合物和非 π -键合配位体的络合物中主要氧化态是 II 或更高。由于铜的电子结构, 它比其它元素具有较高的第二电离势, 因此 Cu^I 状态是重要的。高的第三电离势, 也表明为什么镍和铜难得到高于 II 的氧化态。虽然电离势对氧化态的相对稳定性给与一定指导, 但这是一个很复杂的问题, 不能服从简单的概括。确实电离势对讨论氧化态的相对稳定性经常是无效的, 因为在一定条件下, 例如在固体化合物中、在熔融的熔体中、在高温的蒸汽中、在没有空气时等等, 有些氧化态是完全稳定的; 但在水溶液中或空气中却并不存在。 Ti^{2+} 就是这样, 它没有水溶液化学, 然而晶体 $TiCl_2$ 在没有空气时就可以稳定到 $400^\circ C$ 左右。同样, 在熔融氯化钾中, 钛和三氯化钛生成作为主要物种的 Ti^{II} , 而 Ti^{IV} 处于趋近到零的很小浓度; 另一方面, 在水溶液或空气中却只有 Ti^{IV} 物种才是稳定的。

然而, 比较一下有相同立体化学(或有不同阴离子)的由同样配位体所配位而差一个单位电荷的离子的相对稳定性有时是有益的, 如 $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ 的电势(25-E-4 节)。这些情况和别处一样, 常常包含许多因素, 有些已经讨论过, 它们包括(a)金属原子的电离势, (b)金属离子的离子半径, (c)金属离子的电子结构, (d)阴离子或配位体的本性包括它们的可极化性, 给予体 $p\pi$ 或接受体 $d\pi$ 的键合能力, (e)络离子或晶格的立体化学, (f)溶剂或其它介质的本性。虽然这些因素复杂, 但已发现一些趋向, 即:

1. 从 Ti 到 Mn 的最高价态往往只在氧化物、氟化物或氯化物中遇到, 它们的最高价态相当于原子中 d 电子和 s 电子的总数。最高价态的稳定性从 Ti^{IV} 到 Mn^{VII} 减小。Mn 以后, 即 Fe、Co、Ni 难以得到它们的较高氧化态。

2. 价态以 IV 到 VII 为特征的氧合阴离子, 氧原子以四面体配位金属原子, 而在价态等于 IV 的氧化物中, 金属原子通常是八面体配位。

3. 一个给定元素的氧化物随着氧化态的升高而变得酸性更强, 卤化物变得共价性更强并且容易水解。

4. 在水溶液或晶体中整个第一过渡系的 II 和 III 氧化态的络合物通常是四或六配位的, 在化学计量和化学性质方面一般具有相似性。

5. 除了 Cu^I 以外, 仅在 π -酸型配位体或在金属有机化合物中发现低于 II 的氧化态。

最后我们再强调一点, 一个给定氧化态的存在和它的立体化学强烈依赖于实验条件, 在常温、常压下在空气中不能独立存在的那些物种在其它条件下可能是主要物种。与这有关, 我们注意到用别的方法难以产生特殊组态的过渡金属离子, 却可以通过同晶取代而插入晶体中的基质点阵, 例如别的氧化物中的四面体 Co^{3+} 离子, 在 $NaAlCl_4$ 晶格中的四面体 V^{3+} 离子, 以及利用配位体来固定几何形状的酞花青。

虽然对第一与第二、第三过渡系之间关系作些讨论是有用的, 但我们还是把它放到下一章去。

对各个元素的讨论我们保持传统的次序, 即按照元素氧化态分别讨论它们的化学。然而从金属的 d^n 组态的观点去组织题材是可能的。虽然在某些情况下, 这样可显出在光谱和磁性方面有用的相似性, 并有理论基础(见二十章), 但是由于金属的本性不同

所产生 d^n 物种化学性质的差别；它们的能级，特别是离子的电荷常常超过了相似性。这样横的考虑，例如在 d^6 系列中 V^{-1} 、 Cr^0 、 Mn^I 、 Fe^{II} 、 Co^{III} 、 Ni^{IV} ，还是能为学生提供有用的练习。

在讨论它们的化学以前，先讨论第一系列元素各种氧化态的通论是恰当的。

氧化态 II 包括 Ti—Cu 所有元素形成二价状态的确定二元化合物，如本质上是离子性的氧化物和卤化物。除了 Ti 以外，它们形成确定的水合离子 $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ；其电势汇列在表 25-2 中。

表 25-2 +2和+3 氧化态标准电势^a (酸性溶液) (单位: 伏特)

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu ^b
$M^{2+} + 2e = M$	-1.6	-1.18	-0.91	-1.18	-0.44	-0.28	-0.24	+0.34
$M^{3+} + e = M^{2+}$	-0.37	-0.25	-0.41	+1.54	+0.77	+1.84	—	—

a. 有些电势依赖于酸度和络合阴离子，例如 $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ 在 1 M 酸中：HCl, +0.70; $HClO_4$, +0.75; H_3PO_4 , +0.44; 0.5 M H_2SO_4 , +0.68 伏。

b. $Co^{2+} + e = Cu^+$, $E^0 = +0.15$ 伏; $Cu^+ + e = Cu$, $E^0 = +0.52$ 伏。

此外，Ti—Cu 所有元素都形成广泛的络合物，它们可以是阳离子，中性络合物或阴离子，这决定于配位体的性质。

氧化态 III Ti—Cu 所有元素至少形成一些这种氧化态的化合物，对于铜氧化态 III 是它的最高价态，并且只在某些络合物中出现。虽然氯化物有许多共价特性，如 $FeCl_3$ ，而氟化物和氧化物一般还是离子性的。

虽然 Co^{III} 和 Mn^{III} 水合离子容易被还原，但 Ti—Co 都能形成水合离子。在水溶液中有些阴离子很容易形成络合物，以 Fe^{3+} 为例，人们只有在高酸度溶液中(防止水解)和象 ClO_4^- 或 $CF_3SO_3^-$ 这些非络合性阴离子存在时才能肯定得到 $Fe(H_2O)_6^{3+}$ 离子。 Cr^{III} 和 Co^{III} 的取代-惰性八面体络合物有特别广泛的水合络合物

化学。

三价卤化物确实也和其它氧化态的卤化物一样，一般，行为很象路易斯酸，同给予体配位基形成中性络合物(例如 $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_3)_2$ ，以及相应的卤离子所形成的阴离子物种，例如 VCl_4^- 、 FeF_6^{3-} 。

氧化态 IV 这是 Ti 最重要的氧化态，其主要化学是 TiO_2 、 TiCl_4 和它们的衍生物。也是钒的重要氧化态，其中形成钒酰离子 VO^{2+} 和许多含有 VO 基的衍生物、阳离子、阴离子和中性化合物。对剩下的 Cr—Ni 各元素，氧化态 IV 主要在氟化物、氟络阴离子和阳离子络合物中遇到，然而，重要的一类化合物是含氧阴离子的盐和其它含氧物种。

氧化态 V、VI、VII 这些氧化态只存在着 $\text{Cr}^{\text{V,VI}}$ 、 $\text{Mn}^{\text{V,VI,VII}}$ 和 Fe^{V} ，除了氟化物 CrF_5 、 CrF_6 和氧氟化物 MnO_3F 以外，主要化学是含氧阴离子 $\text{M}^{\text{n}}\text{O}_4^{(8-\text{n})-}$ 。这些氧化态的所有化合物都是强氧化剂。

低氧化态 I、0、-I 所有元素至少形成这些氧化态的一些化合物，但只与 π -酸型的配位体形成化合物。Ti 有少数这样的化合物而实质上是仅限于联吡啶络合物，例如 $\text{Ti}(\text{联吡啶})_3$ 。当然 Cu^{I} 态是一个例外，已知有些象 CuCl 这样一类难溶的二元 Cu^{I} 化合物和络合物。虽然 Cu^+ 离子在 CH_3CN 中十分稳定，但没有络合配位体时它在水中只能暂时存在。最后应当指出，也可以按照配位体表现的性质进行化学分类，而且还可以为学生提供有用的练习。下列参考文献目录对过渡金属化合物中的特殊配位体作了介绍；有关羰基、 π -酸配位体和有机化合物的文献见二十二、二十三和二十四章。

A. 二元化合物

一般：Samsonov, G. V., 编 *Refractory Transition Metal*

Compound, Academic Press, 1964。

碳化物: Frad, W. A., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*, 1968, 11. 153.

Storms, E. K. *The Refractory Carbides*, Academic Press, 1967 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tn, U)。

Toth, L. E., *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, 1971.

氮化物: Juza, R., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1966. 9. 81
(第一过渡系的氮化物)。

氧化物: Ward, R., *Progr. Inorg. Chem*, 1959, 1, 465 (混合氧化物)。

硫化物: Jellinek, F., in *Inorganic Sulphur Chemistry*, D. Nickless, 主编, Elsevier, 1968.

电子性质: Howe, T. A., and P. J. Frensham, *Quart. Rev.*, 1967. 21, 507 (氧化物、氮化物等的电子性质)。

B. IV 族——配位体

Baird, M. C., *Progr. Inorg. Chem*, 1968, 9, 1.

Brooks, E. H., and R. J. Cross, *Organometallic chem. Rev.*, A, 1970, 6, 227 (与 IV 族 Si, Ge, Sn, Pb 元素键合的过渡金属化合物)。

Young, J. F., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1968, 11. 91.

V 族——氮配位体

Bailey, R. A. *et al.*, *Coordination chem. Rev.*, 1971, 6, 407 (SCN⁻ 的红外光谱和有关络合物)。

Bottomley, F., *Quart. Rev.*, 1970, 24, 617 (胍作为配位体和反应物)。

Curtis, N. F., *Coordination Chem. Rev.*, 1968, **3**, 3(由金属胺络合物和脂族羰基化合物缩合成的大环络合物)。

Griffith, W. P., in C. B. Colburn, 编 *Developments in Inorganic Nitrogen chemistry*, Vol. 1, Elsevier, 1966, pp. 241—306(N-给予体配位基的过渡金属络合物)。

Hambright, P., *Coordination Chem. Rev.*, 1971, **6**, 247(金属卟啉)。

Holm, R. H., G. W. Everett and A. Chakravorty, *Progr. Inorg. Chem.*, 1966, **7**, 83.(西佛碱和 β -氧胺的金属络合物)。

Lever, A. P. B., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1965, **7**, 28(酞花青络合物)。

Lindsay, L. F., and S. E. Livingstone, *Coordination Chem. Rev.*, 1967, **2**, 173(二亚胺等和 Fe、Co、Ni 的络合物)。

Mckenzie, E. D., *Coordination Chem. Rev.*, 1971, **6**, 187(联吡啶和二氮杂菲络合物)。

Mcwhinnie, W. R., and J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1969, **12**, 135(联吡啶、二氮杂菲和三吡啶络合物)。

Reedijk, J., *Methyl Cyanide as a Ligand*,
Bronder-offset, Rotterdam, 1968.

Sinn, E., and C. M. Harris, *Coordination, Chem. Rev.*, 1969, **4**, 391(西佛碱作为配位体的金属络合物)。

Walton, R. A., *Quart. Rev.*, 1965, **19**, 126(脂络合物)。

Wendlandt, W. W., and T. P. Smith, *Thermal Properties of Transition Metal Amine Complexes*, Elsevier, 1967.

Yamada, S., *Coordination Chem. Rev.*, 1966, **1**, 415 (西佛碱络合物的立体化学)。

V 族——P、As 和 Sb 配位体

Booth, G., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1964, **6**, 1.

VI 族——氧配位体

含氧化合物: Baran, V., *Coordination Chem. Rev.*, 1971, **6**, 65(羟基离子作为配位体; 羟基化合物种; 水合金属离子的水解)。

Griffith, W. P., *Coordination Chem. Rev.*, 1970, **5**, 459 (带有 M—O 和 M=O 键化合物, 特别是络离子)。

过氧化物: Connor, J. A., and E. A. V. Ebsworth, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1964, **6**, 280 (包括镧系和铜系过渡金属的过氧化物)。

羟氧化物: Bradley, D. C., *Progr. Inorg. Chem.*, 1960, **2**, 203; *Coordination Chem. Rev.*, 1967, **2**, 299.

硝酸盐和络合物: Addison, C. C., and N. Logan, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1964, **6**, 72(无水金属硝酸盐)。Addison, C. C. and D. Sutton, *Progr. Inorg. Chem.*, 1967, **8**, 195(硝酸根络合物); C. C., Addison *et al.*, *Quart. Rev.*, 1971, **25**, 289.

Addison, C. C. *et al.*, *Quart. Rev.*, 1971, **25**, 289 (结构方面)。

RNO 络合物: Garvey, R. G., J. H. Nelson and R. O. Ragsdale, *Coordination Chem. Rev.*, 1968, **3**, 375(芳族

N 的氧化物络合物)。

β -氧代烯醇盐络合物: Fackler, J. P., *Progr. Inorg. Chem.*, 1966, 7, 361(一般性评论)。

Fortman, J. J., and R. E. Sievers, *Coordination Chem. Rev.*, 1971, 6, 331(旋光异构和几何异构)。

Gibson, D., *Coordination Chem. Rev.*, 1969, 4, 225 (与碳键合的 β -二酮络合物)。

Graddon, D. P., *Coordination Chem. Rev.*, 1969, 4, 1 ($M^{II}\beta$ -二酮络合物的路易斯酸行为)。

Musso, H. *et al.*, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1971, 10, 225(光谱性质)。

羧酸盐络合物: Herzog, S., and W. Kalies, *Z. Chem.*, 1968, 8, 81(羧酸盐络合物结构的评论)。Oldham, C., *Progr. Inorg. Chem.*, 1968, 10, 223(简单羧酸盐络合物)。

Tapscott, R. E., R. L. Belford and I. C. Paul, *Coord. Chem. Rev.*, 1969, 4, 323 (酒石酸盐络合物)。

聚醚: Petersen, C. J., and K. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1972, 11, 16。

VI 族——S、Se、Te 配位体。

Coucouvanis, D., *Progr. Inorg. Chem.*, 1970, 11, 233[巯荒酸盐, 二硫代烯烃(见 22-16 节)和有关络合物]。

Eisenberg, R., *Progr. Inorg. Chem.*, 1970, 12, 295 (二硫醇盐络合物)。

Lindoy, L. F., *Coordination Chem. Rev.*, 1969, 4, 41(硫配位体络合物的反应)。

Livingstone, S. E., *Quart. Rev.*, 1965, 19, 386 (S、Se、Te 配位体的广泛评论)。

Livingstone, S. E., *Coordination Chem. Rev.*, 1971, **9**, 59; Cox, M., and J. Darken, *Coordination Chem. Rev.*, 1971, **7**, 29(硫代- β -二酮络合物)。

Reynolds, W. L., *Progr. Inorg. Chem.*, 1970, **12**, 1(Me_2SO 络合物)。

Vitzthum, G., and E. Lindner, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1971, **10**, 315(亚磷酸盐络合物)。

VII 族——卤素配位体。

Colton, R., and J. H. Canterford, *Halides of the First Row Transition Metals*, Interscience-Wiley, 1969 (一本对卤化物、卤氧化物、卤素加合物、络合阴离子等有权威性的参考书;书中只引用了最近的参考文献)。

Fowles, G. W. A., *Progr. Inorg. Chem.*, 1964, **6**, 1 (金属卤化物同 NH_3 和 RNH_2 的反应)。

Marcus, Y., *Coordination Chem. Rev.*, 1967, **2**, 195, 257 (用离子交换和溶剂萃取法研究金属氯化物的络合物)。

O'Donnell, T. A., *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1970 **20**, 159 (高氟化物的活泼性)。

氢合络合物。

Green, M. L. H., and D. J. Jones *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1965, **7**, 115

Ginsberg, A. P., *Transition Metal Chem.*, 1965, **1**, 111.

Muetterties, E. L., ed. *Transition Metal Hydrides*, Vol. I. Dekker, 1971.

Kaes, H. D. and R. B. Saillant, *Chem. Rev.*, 1972, **72**.

混合价态。

Robin, M. B., and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1967, 10, 247 (含两种或两种以上氧化态的金属化合物; 包括两元化合物和络合物的广泛评介)。

Allen, G. C., and N. S. Hush, *Progr. Inorg. Chem.* 1967, 8, 357(类似的评介)。

光谱、光化学和热化学

Specialist Periodical Reports, The Chemical Society London: *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, Vol. 1. 1968 (电子核磁共振谱、核四极共振(nqr)谱、电子自旋共振谱、振动光谱、电子光谱和穆斯堡(Mössbauer) 谱的有权威性的综合评论)。

Adamson, A. W. *et al.*, *Chem. Rev.*, 1968, 68, 541 (过渡金属络合物的光化学行为)。

Ashcroft, S. J., and C. T. M. Mortimer, *Thermochemistry of Transition Metal Complexes*, Academic Press, 1970.

Balzani, V., and V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, 1970. Brunner, H., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1971, 10, 249 (由于不对称金属原子所产生的旋光性)。

Hester, R. E., *Coordination Chem. Rev.*, 1967, 2, 319 (拉曼光谱)。

McAuley, A., *Coordination Chem. Rev.*, 1970, 5, 245 (溶液中金属离子的氧化)。

Nakagawa, I., *Coordination Chem. Rev.*, 1969, 4, 423 (络盐的远红外光谱和晶格振动)。

Wehry, E. L. *Quart. Rev.*, 1967, 21, 213 (过渡金属络合物的光化学行为)。

25-A. 钛¹

钛是 *d* 区过渡元素的第一个元素, 有 4 个价电子, $3d^2 4s^2$ 。钛(IV)是最稳定和常见的氧化态, -I、0、II 和 III 低氧化态的化合物非常容易被空气、水或其它试剂所氧化。要去掉第四个电子须要高的能量, 因此没有真正的 Ti^{4+} 离子存在, 而 Ti^{IV} 化合物一般是共价性质。氧化态 IV 的钛与 Si、Ge、Sn、Pb 元素有些相似, 尤其与 Sn 更相似。测得的离子半径($Sn^{4+}=0.71$, $Ti^{4+}=0.68\text{\AA}$)和八面体共价半径($Sn^{IV}=1.45$, $Ti^{IV}=1.36\text{\AA}$)相似, 因此 TiO_2 (金红石)和 SnO_2 (锡石)是同晶型的, 而且加热时也有同样的黄色。 $TiCl_4$ 象 $SnCl_4$ 是可蒸馏的液体, 容易被水解, 行为象路易斯酸, 能同给予体分子生成加合物; 虽然 $TiCl_4$ 和 $SnCl_4$ 与乙醚能形成稳定的固体分子加合物, 但 $SiCl_4$ 和 $GeCl_4$ 则不能, 这一差别可以认为卤素原子具有填充较小的 Si 和 Ge 原子的配位层的能力。有着相似的卤络阴离子, 例如 TiF_6^{2-} 、 GeF_6^{2-} 、 $TiCl_6^{2-}$ 、 $SnCl_6^{2-}$ 和 $PbCl_6^{2-}$, 其中有些盐是同晶型的, Sn 和 Ti 的硝酸盐 $M(NO_3)_4$ 也是同晶型。还有其它相似性质, 例如四氯化物经氨解而得到酰胺化合物。 Ti^{IV} 化合物的特征是水解时生成带有 $Ti-O$ 键的化合物, 在许多 $Ti-O$ 键中氧以八面体配位; $Ti-O-C$ 键是大家所熟悉的, 而且还知道带有 $Ti-O-Si$ 和 $Ti-O-Sn$ 键的化合物。

-
- 1 R. J. H. Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium* Elsevier, 1968 (化合物的主要化学); J. Barksdale, *Titanium: Its occurrence, Chemistry and Technology*, 2nd edn., Ronald Press; R. I., Jaffee and N. E. Promisel, eds., *The Science, Technology and Applications of Titanium*, Pergamon Press, 1970.

钛化合物的立体化学汇列在表 25-A-1。

表 25-A-1 钛的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	实 例
Ti ⁻¹	6	八面体	Tibipy ₃ ⁻
Ti ⁰	6	八面体	Tibipy ₃
Ti ^{II} , d ²	4	畸变四面体	(h ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ Ti(CO) ₂
	6	八面体	TiCl ₂
Ti ^{III} , d ¹	3	平面	Ti[N(SiMe ₃) ₂] ₃
	5	三角双锥	TiBr ₃ (NMe ₃) ₂
	6 ^a	八面体	TiF ₆ ³⁻ , Ti(H ₂ O) ₆ ³⁺ , TiCl ₃ ·3THF
Ti ^{IV} , d ⁰	4 ^a	四面体	TiCl ₄
		畸变四面体	(h ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂
	5	畸变三角双锥	K ₂ Ti ₂ O ₅
		?	TiX ₄ (NMe ₃)
	6 ^a	八面体	TiF ₆ ³⁻ , Ti(acac) ₃ Cl ₂
			TiO ₂ ^b , [Cl ₃ POTiCl ₄] ₂
	7	ZrF ₇ ³⁻ -型	[Ti(O ₂)F ₅] ³⁻
		五角双锥	Ti ₂ (ox) ₃ ·10H ₂ O
	8	畸变十二面体	TiCl ₄ diars ₂ ^c
			Ti(S ₂ CNEt ₂) ₄

a. 最普通状态。

b. 某些形式 TiO₂ 以及在 BaTiO₃ 中发生畸变。

c. diars = 邻-苯撑双(二甲基膦)。As 原子形成拉长的四面体, 而 Cl 原子形成压扁的四面体。

25-A-1. 单质

地壳中钛比较丰富(0.6%)。主要矿物是钛铁矿 FeTiO₃ 和金红石(TiO₂ 的几种结晶变体之一)。用通常的碳还原法不可能得到金属钛, 因为产生了一种很稳定的碳化物, 而且金属钛在高温时对氧和对氮都比较活泼。由于金属钛显示了具有肯定十分有用的冶金性质, 虽然已发展了一个未经详细说明其性质的电解方法²,

2 Chem. Eng. News., 1968, Dec. 23, p. 32.

仍然沿用比较昂贵的克劳尔(Kroll)法。

钛铁矿或金红石在红热时用碳和氯气处理得到 TiCl_4 ，再从杂质(例如 FeCl_3)中分馏出游离的 TiCl_4 。然后在 $\sim 800^\circ\text{C}$ 用熔融的镁在氩气中还原 TiCl_4 ，这样得到海绵状金属钛，在 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 用挥发法从钛中除去残余的 Mg 和 MgCl_2 。海绵状钛于氩气或氦气气氛中经电弧熔融并铸成锭。

实验室规模制造极纯的钛可以用范阿克-德波尔(Van Arkel-de Boer)法(也适用于其它金属，在此法中， TiI_4 先经仔细纯化，然后在真空中蒸发并在热钨丝上分解而得到纯钛。

金属钛具有六方密堆晶格，和其它过渡金属(例如铁和镍)相似，它是硬的、难熔(熔点 $1680 \pm 10^\circ\text{C}$ ，沸点 3260°C)金属，是热和电的良好导体。然而与其它有相似的机械性和热性质的金属比较起来，它十分轻并且具有抗腐蚀性，因此满足了涡轮机、化学工业、飞机工业和航海设备中特殊应用的要求。

常温时钛虽然不活泼，但在升高温度时能与大多数非金属(例如氢、卤素、氧、氮、碳、硼、硅和硫)直接化合生成氮化物 TiN 、碳化物 TiC 、硼化物 TiB 和 TiB_2 ，这些是很稳定、硬的和难熔的间充性化合物。

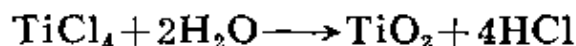
室温下金属钛和无机酸不起化学作用，甚至在热碱液中也不反应。它溶于浓 HCl 中生成 Ti^{III} 化合物，而在热硝酸中转化为较难溶于酸或碱的水合氧化物。对钛最好的溶剂是 HF 或已加有酸的氟离子。钛溶解在这些介质中以氟络合物形式保持在溶液中。

钛化合物

25-A-2. 钛(IV) d^0 的化学

钛(IV)是钛最重要的氧化态，我们首先讨论它的化学。

二元化合物 卤化物。四氯化钛 TiCl_4 是最重要钛化合物之一，因为它是通常制备其它大多数钛化合物的原料。 TiCl_4 是具有刺激性嗅味的无色液体，熔点 -23°C 、沸点 136°C 。在潮湿空气中水解厉害(但不激烈)并强烈冒烟。



当存在少量 HCl 或 H_2O 不足时，发生部分水解而生成氯氧化物；在盐酸溶液中黄色 TiCl_4 溶液的拉曼光谱表明存在着 $[\text{TiO}_2\text{Cl}_4]^{4-}$ 或 $[\text{TiOCl}_5]^{3-}$ 离子，但并不存在 $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ ，因为氯氧化物 TiOCl_2 在 HCl 中给出相同的光谱³。

TiBr_4 、 TiI_4 和 TiCl_4 相似，室温下它们都是具有分子晶格的晶体并且和 SiI_4 、 GeI_4 、 SnI_4 同晶型。 200°C 时， F_2 和 Ti 作用得到白色粉末氟化钛，它容易升华和吸湿，其结构还不知道。所有卤化物的行为象路易斯酸；同中性给予体(例如乙醚)生成加合物，和卤离子生成相应的卤络阴离子(见下文)。

氧化钛；复合氧化物；硫化物。

二氧化钛 TiO_2 有金红石、锐钛矿、板钛矿三种晶型，它们都存在于自然界中。以金红石为最常见，钛是八面体配位，它是一种普通的 MX_2 型化合物的结构，这种结构曾在 2-2 节讨论过。锐钛矿和板钛矿中，每一钛原子周围的氧原子是一种畸变厉害的八面体，这两种矿的结构比较接近。虽然金红石已被认为是最稳定的形式，这由于它普遍存在的缘故，但热力学数据表明锐钛矿生成热是 8—12 千焦/摩，比金红石更为稳定。

二氧化钛可用作白色颜料。自然界中存在形式由于杂质(例如铁)的存在，通常是有色的，有时甚至是黑色。制造颜料级的 TiO_2 一般用 TiOSO_4 的水解或用氧气氧化气相 TiCl_4 的方法。

3 J. E. D. Davies and D. A. Long, *J. Chem. Soc., A*, 1963, 2560.

TiO_2 的溶解度在很大程度上取决于它的化学和受热的过程, 强烈焙烧过的试料是化学惰性的。

向 Ti^{IV} 溶液中加碱得到的沉淀最好认为是水合 TiO_2 。这种物质能溶于浓的碱金属氢氧化物中成为溶液, 从该溶液中可以得到具有象 $\text{M}_2^{\text{I}}\text{TiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 这样一类化学式的“钛酸盐”水合物, 但不知道它们的结构。

已知有许多叫“钛酸盐”的物质, 其中有些在技术上是重要的。它们几乎都具有三种主要混合金属氧化物结构 (2-2 节) 的一种。确实有两种结构的名称是从这些钛化合物中首先被发现的化合物来命名的, 即 FeTiO_3 钛铁矿和 CaTiO_3 钙钛矿。具有钛铁矿结构的其它钛酸盐有 MgTiO_3 、 MnTiO_3 、 CoTiO_3 和 NiTiO_3 , 而具有钙钛矿结构的其它钛酸盐有 SrTiO_3 和 BaTiO_3 。也有具有尖晶石结构的钛酸盐, 例如 Mg_2TiO_4 、 Zn_2TiO_4 和 Co_2TiO_4 。

钛酸钡特别有趣, 因为它显示出异常的铁电性, 可从结构去理解这个原因。 BaTiO_3 中 Ba^{2+} 离子相对于小的 Ti^{4+} 离子是如此之大, 以致使 Ti^{4+} 离子完全能沿着它的八面体的孔穴振动, 当电场施加于这个物质的晶体时, 晶体可以被高度极化, 因为每一个 Ti^{4+} 离子被吸引在它八面体的一边, 使整个晶体引起了巨大的电极化作用。

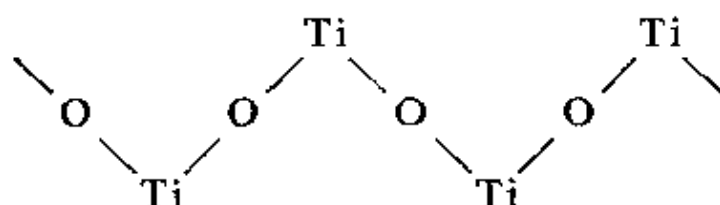
化合物 Ba_2TiO_4 具有不连续的、有些畸变的 TiO_4 四面体, 其结构与 $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 或 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 是有联系的。

硫化物 $^4\text{TiS}_2$, 和 Zr 、 Hf 、 Sn 的二硫化物一样, 有金属光泽、是一种半导体; 它具有 TiS_6 八面体用各边连结的平面片状的 CdI_2 型结构。

钛(IV)络合物。水合化学; 氧合盐。由于电荷-半径比大, 所

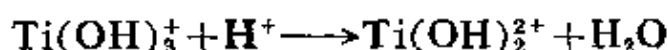
4 L. E. Conroy and K. C. Park, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 459.

以没有简单的水合 Ti^{4+} 离子, 而且水溶液中存在的已水解物种可以沉淀出碱式氧合盐或水合氧化物。虽然有链式钛氧基 TiO^{2+} 这种离子, 但它既不存在于溶液中, 也不存在于晶体盐中, 例如 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 已证明它具有 $(\text{TiO})_n^{2n+}$ 链:



这些长链在晶体中由硫酸根连结起来, 每一硫酸根与三个钛离子相接触。晶体中水分子与钛原子连结, 因此钛原子近似地由氧八面体配位。

在稀的高氯酸溶液中, 主要物种之间存在以下平衡:



其中每一物种几乎是确定的八面体配位, 例如 $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 。在硫酸中已提出有 $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ 和其它物种 (例如 $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4$ 和 $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4^+$) 的存在。pH 值增大时产生聚合并进一步水解, 最后得到胶体或水合 TiO_2 沉淀。

阴离子络合物。将 Ti 、 TiF_4 或水合氧化钛溶解在 HF 溶液中得到含有各种氟络离子, 主要的是很稳定的 TiF_6^{2-} 离子, TiF_6^{2-} 的络合物可以象结晶盐那样离析出来。

TiCl_4 在 HCl 溶液中生成氯氧络合物; 但从饱和了气体 HCl 的 TiCl_4 溶液中可以得到 $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 离子的盐。比较好的制法是使 TiCl_4 和 KCl 或 TiCl_4 和 $\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 在 SOCl_2 溶液中相互作用。绿色或黄色 $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 离子的盐在水中水解成氧合物。

TiX_4 的加合物。钛的所有卤化物都可能形成 TiX_4L 或 TiX_4L_2 型的加合物。它们是正常的晶体, 通常溶于有机溶剂, 因此

已充分研究了它们的光谱和其它性质⁵。TiX₄同有些给予体(例如 R₃P或 R₃As)可以形成很难溶的加合物;和四氢呋喃配位特别强。

一般来说,加合物看来包含 Ti^{IV} 的八面体配位。因此[TiCl₄(OPCl₃)]₂和[TiCl₄(MeCOOEt)]₂是有两个氯桥的二聚体,而 TiCl₄(OPCl₃)₂具有顺式-OPCl₃基配位。只有少数八配位络合物,这些络合物或者有螯合的 P(或 As)给予体⁶或者是氨基羧酸盐。

过氧络合物。加过氧化氢于 Ti^{IV} 溶液中显出深橙色,这是 Ti^{IV} 水溶液最特征反应之一,因此这个反应可以用来比色测定 Ti 或 H₂O₂,对该体系⁷的详细研究表明, pH 低于 1 时主要物种可能是[Ti(O₂)(OH)aq]⁺;在酸性较小的溶液中,较复杂的络合聚合过程导致最后产生过氧合物的水合物沉淀。曾离析出不同的结晶盐^{7,8},例如 [Ti(O₂)F₆]³⁻、[Ti(O₂)(SO₄)₂]²⁻和 [Ti₂O(O₂)₂(dipic)₂]²⁻离子(其中 dipic=2,6-吡啶二羧酸盐)。后者具有 μ-氧桥,而且所有物种似乎都有双齿过氧基。

TiCl₄ 的溶剂合反应; 羟氧化物及其有关化合物。四氯化钛和含有活泼氢原子(例如 OH 基中的氢原子)的许多化合物反应,伴随着 HCl 的除去。不存在 HCl 接受体时(例如胺和乙醇盐离子),氯化物的取代反应通常是不完全的。

羟氧化物⁹ 这类化合物已研究得很多,其它过渡金属(例如

5 例如(TiF₄加合物)见: C. E. Michelson, D. S. Dyer and R. O. Ragsdale, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 2296; B. Hesselt and P. G. Perkins, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 3229, 3331; R. S. Borden and R. N. Hammer, *Inorg. Chem.* 1970, 9, 2005

6 W. P. Crisp, R. L. Deutscher and D. L. Kepert, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 2199

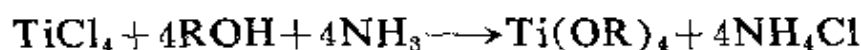
7 J. Muhlebach, K. Müller and G. Swartzenbach, *Inorg. Chem.* 1970, 9, 2381; D. Swartzenbach, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2391.

8 W. P. Griffith and T. D. Wickens, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, 590.

9 R. Feld and P. L. Cowe, *The Organic Chemistry of Titanium*, Butterworth, 1965 (也包括 Ti—C 键化合物)。

Hf、Ce、V、Nb、Fe 和 U) 烷氧化物的一般类型将不加以详细讨论。

钛的烷氧化物可以由以下反应得到:



钛的烷氧化物是液体或固体, 可以蒸馏或升华, 溶于象苯这样的有机溶剂中。它们极易水解, 即使遇到痕量的水。随着烷基链长的增加使水解不容易, 这样反应得到的是具有一OH—桥或—O—桥聚合物种。最初一步水解可能包含水对金属离子的配位, 水分子的质子可能和 OR 基的氧通过氢键而引起水解:

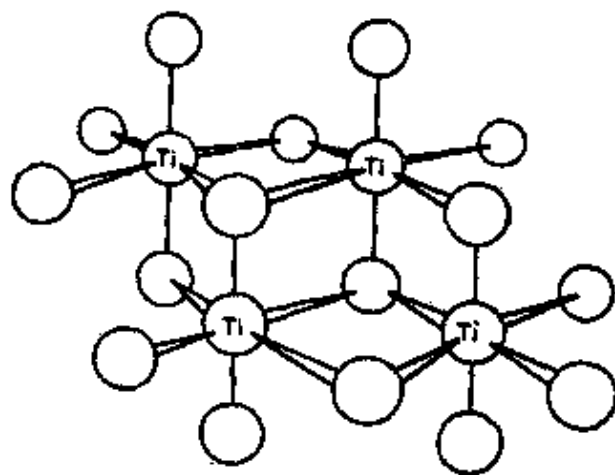
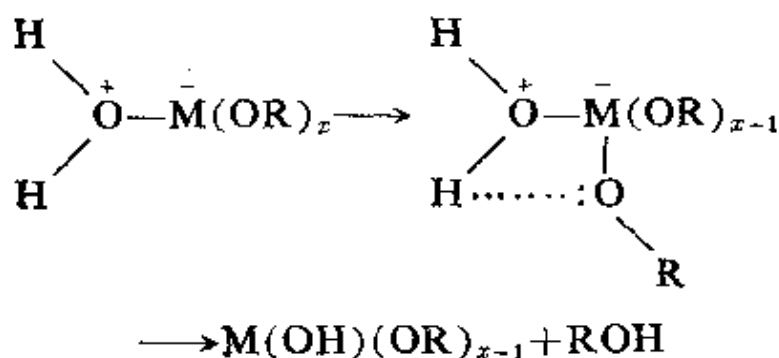


图 25-A-1 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$ 晶体的四聚结构。只表示了 Ti 和 O 原子。

这可能是钛和其它烷氧化物的最重要结构特征, 虽然单体物种在某些情况下存在, 特别在很稀溶液中, 但这些化合物一般是聚合物。固体 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$ 具有如图 25-A-1 所示的四聚体结构。这

种紧密结构适合于允许每一 Ti 原子达到八面体配位。然而在苯溶液中,由伯醇盐制成的 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 是三聚物¹⁰, 但由仲醇盐和叔醇盐*制成的 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 是未缩合的单体¹¹。常常把钛的烷氧化物称为“烷基钛酸盐”,在抗热涂料中使用了这种名称,它最后水解成 TiO_2 。

β -二酮盐。在惰性溶剂中用 β -二酮处理 TiCl_4 制得这些盐¹²。乙酰丙酮盐 $\text{TiCl}_2\text{acac}_2$ 具有顺式-Cl 基,是一种不断变动的分子,容易水解成氧桥物种, $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 基几乎成直线,认为有一些 $p\pi-d\pi$ 键合(见 14-2 节)。

含氮化合物。带有 N—H 键的氮化合物同四卤化钛反应似乎最初得到的是加合物,用碱催化除去加合物中的卤化氢得到钛的含氮化合物。 TiCl_4 与稀释的气体氨作用得到加合物,但与过量的氨发生氨解,直到三个 $\text{Ti}-\text{Cl}$ 键转化为 $\text{Ti}-\text{NH}_2$ 键为止。随着 NH_2 基取代的增加,剩下的 $\text{Ti}-\text{Cl}$ 键变得更离子性,甚至液氨也只能氨解三个 $\text{Ti}-\text{Cl}$ 键。伯胺和仲胺以相似的方式反应产生橙色或红色固体,例如 $\text{TiCl}_2(\text{NHR})_2$ 和 TiCl_3NR_2 ,它们可以进一步被胺溶剂合。

烷基酰胺锂 LiNR_2 和 TiCl_4 作用形成 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 型的液体或固体化合物, $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 象烷氧化物一样容易水解并游离出胺¹³。也知道 Ti^{III} 和 Ti^{II} 都有相似的二烷基酰胺化

10 D. C. Bradley and C. E. Holloway, *J. Chem. Soc., A* 1968, 3116; W. R. Russo and W. H. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.* 1970, 92, 1521.

11 L. H. Thomas and G. H. Davies, *J. Chem. Soc., A* 1969, 1271.

12 D. W. Thompson, W. A. Somers and M. O. Workman, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1252; R. C. Fay and R. N. Lowry, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2048.

* 原文有误——校者注

13 D. C. Bradley and K. J. Chivers, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1965; G. Chandra and M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1940; E. C. Alyea et al., *Chem. Comm.*, 1969, 1064.

合物¹⁴。

这些酰胺可进行广泛的“插入”反应(见 24 章)。因此它们和 CS₂ 能形成氨荒酸盐 Ti(S₂CNR₂)₄¹⁴。

其它钛(IV)化合物。无水硝酸盐是很有趣的挥发性化合物(熔点 58°C)，由 N₂O₅ 和水合 Ti^{IV} 硝酸盐作用而制得¹⁵。它和有机物很容易反应，常常引起燃烧或爆炸。这可能通过放出很活泼的 NO₃ 由自基而起反应。无水硝酸钛的结构如图 25-A-2 所示，它是具有特殊的十二面体结构，见 1-7 节说明。

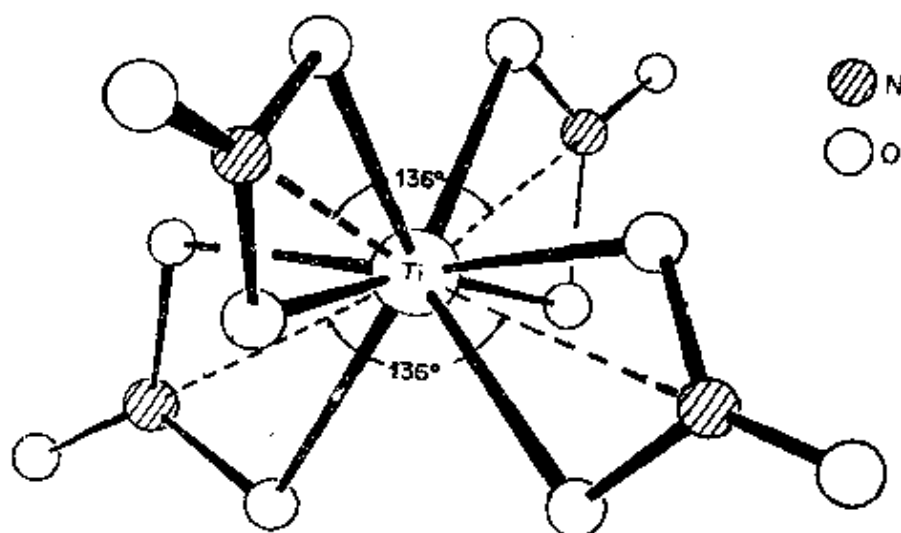
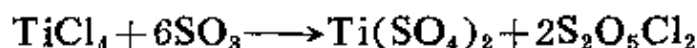


图 25-A-2 硝酸钛(IV)的结构。每一个 NO₃ 基是双齿配位体，它们的排列以便使 N 原子形成属 D_{2d} 点群而稍有畸变的旧面体。[转载于 C. D. Garner and F. C. Wallwork, *J. Chem. Soc., A*, 1966, 1946]

不知道结构的硫酸钛(IV)由以下反应制得：



25-A-3. 钛(III), d¹ 的化学

Ti^{III} 的固体化合物及其在溶液中的各物种有着广泛的化学。

二元化合物 最重要的化合物是氯化物 TiCl₃，它有好几种

14 M. F. Lappert *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2550; 1971, 874, 1314; M. Colapietro *et al.*, *Chem. Comm.*, 1970, 743.

15 C. C. Addison *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1967, 808.

晶形¹⁶。在 500—1200°C 时用 H₂ 还原 TiCl₄ 蒸气可制得 TiCl₃。用此法和其它高温法得到的 TiCl₃ 是紫色的 α-型 TiCl₃。在惰性溶剂中用烷基铝还原 TiCl₄ 得到棕色的 β-型 TiCl₃，它在 250—300°C 转化为 α-型。还知道其它两种形式，但它们和 α-型都一样具有包含 TiCl₆ 基的层状晶格，而 β-TiCl₃ 是由 TiCl₆ 八面体共用边而形成的单链所组成，呈纤维状。β-TiCl₃ 特别重要，因为丙烯的立体定向聚合反应(24-B-5 节)严格取决于 β-型的结构。

TiCl₃ 被空气氧化且同给予体分子反应生成一般化学式为 TiCl₃·nL (n=1—6) 的加合物。加热到 500°C 以上，TiCl₃ 就歧化(见下文)。

氧化物 Ti₂O₃ (刚玉结构)，在 1000°C 用 H₂ 气流还原 TiO₂ 而制得。Ti₂O₃ 较为惰性只与氧化性酸起化学反应。加 OH⁻ 离子于 Ti^{III} 水溶液中，得到紫色的水合氧化物沉淀。

Ti(III)的水合化学和络合物 用电解或 Zn 还原水合的 Ti(IV) 化合物容易得到 [Ti(H₂O)₆]³⁺ 离子的水溶液。[Ti(H₂O)₆]³⁺ 紫色溶液能还原氧气，因此必须保存在氮气或氢气氛中：

$\text{TiO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + e \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$; $E^0 = \text{约 } 0.1 \text{ 伏}$
Ti³⁺ 溶液是十分迅速的温和还原剂，通常用在容量分析中。

在稀 HClO₄、H₂SO₄ 或 HCl 溶液中，[Ti(H₂O)₆]³⁺ 是主要物种，它水解如下：

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = [\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}^+ \quad K = 1.3 \times 10^{-4}$
在更浓的 HCl 溶液中，虽然结晶时得到的是



但溶液中主要络离子是 [TiCl(H₂O)₅]³⁺。象矾这样的其它盐中也存在六水合离子，例如 CaTi(SO₄)₂·12H₂O。

16 见 D. F. Hoeg in A. D. Ketley, ed., *The Stereochemistry of Macromolecules*, Vol. 1, Dekker, 1967.

电子结构 Ti^{III} 离子是 d^1 体系, 在八面体配位场中, 其组态一定是 t_{2g} 。预料它有一个吸收带 ($t_{2g} \rightarrow e_g$ 跃迁), 这在几个 Ti^{III} 化合物中已观察到。 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子的光谱曾在 20-4 节讨论过。六水合离子的紫色被认为是这个吸收带所引起的, 即该区域允许部分兰光和大部分红光透过。

虽然 d^1 离子处在一个完整的 O_h 对称的静电场中, 由于自旋-轨道耦合的结果, 必定显示出磁矩与温度有很大关系, 在 0K 时有效磁矩变为零, 但畸变和共价性造成电子的离域作用的总效应使有效磁矩拉平, 一般讲, 有效磁矩从 80K 时大约不低于 1.5 波尔磁子, 变化到 300K 时的 ~ 1.8 波尔磁子。室温时, 有效磁矩通常接近 1.7 波尔磁子。

其它钛(III)化合物 如上所述, 钛的卤化物与给予体能形成多种的加合物。象 $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{TiF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 这样一类阴离子物种¹⁷的形成也表明了接受体的行为。其中最后一种与 V、Cr 的络阴离子相似, 用熔融的 TiCl_3 和 $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ 相互作用可以制得, 它具有共面双八面体结构(1-4节)。加合物可以是中性的或离子的, 这取决于环境。例如¹⁸ $\text{TiBr}_3\text{bipy}_2$ 、 $[\text{TiBr}_2\text{bipy}_2]^+[\text{TiBr}_4\text{bipy}]^-$ 和 $[\text{Ti}\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}_6]^{3+}$ 。

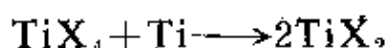
25-A-4. 钛(II) d^2 的化学

二价钛的化合物不多, 并且 Ti^{II} 没有水合化学, 因为它被水氧化。虽然曾报导过 TiO 在用冰冷却的稀 HCl 溶液中含有能维持一段时间的 Ti^{II} 离子。已充分肯定的 Ti^{II} 化合物有 TiCl_2 、 TiBr_2 、 TiI_2 和 TiO 。用钛还原四卤化钛最容易得到 Ti(II) 卤

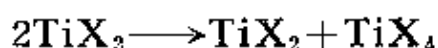
17 例如见: P. J. Nassiff *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 368; T. J. Kistenmacher and G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 122.

18 G. W. A. Fowles, B. J. Russ and J. E. Lester, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 805, 1180; P. H. Davis and J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1111.

化物:



或者由三卤化钛歧化:



(挥发性的四卤化物容易除去)。已详细研究过这些反应的平衡和热力学。

将 Ti 和 TiO_2 加热制得具有 NaCl 结构的钛(II)氧化物,但通常是非化学计量的。

有少数络合物,例如卤化物 $[\text{TiCl}_5]^{3-}$ 、 $[\text{TiCl}_4]^{2-}$ 同 CH_3CN 、吡啶或其它配位体形成加合物¹⁹。

25-A-5. 金属有机化合物^{9,20}

烷基铝和 TiCl_4 反应后,在 TiCl_3 晶体的表面上形成了 Ti—C 键,由齐格勒和纳塔所发现的乙烯和丙烯聚合体系(见二十四章)引起有机钛化学的热烈研究并且在不饱和物质的许多催化反应中使用钛的有机化合物。实际上,聚合链烯中所有钛化合物都带有一个或更多个烷基。

对烷基钛(III)和钛(IV)的简单分子有着充分的证明,但在通常的条件下只有 CH_3TiCl_3 和苯甲基钛 $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ 是稳定的²¹,黄色 $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ 高于 -20°C 就不稳定,可是 $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ 和 CH_3TiCl_3 两者同给予体配位体都能形成热稳定的加合物²²,虽然它们对空

19 G. W. A. Fowles, T. E. Lester and R. A. Walton, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1081.

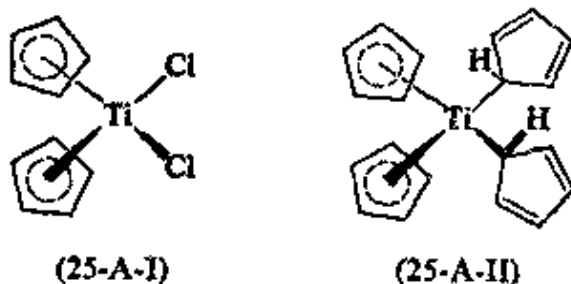
20 G. A. Razuvaev and V. N. Latyaeva, *Organometallic Chem. Rev.*, 1967, **2**, 349; R. S. P. Coutts and P. C. Wailes, *Adv. Organometallic Chem.*, 1970, **9**, 136(Ti^{III} 和 Ti^{IV} 化合物,包括烷基、卤化物加合物等);也可见 *Organometallic Chem. Rev.*, Section B, Annual Surveys.

21 I. W. Bassi *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3787.

22 G. W. A. Fowles, D. A. Rice and J. D. Wilkins, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 1920.

气和水是敏感的。

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 是最重要的简单化合物之一, 它形成红色晶体熔点 230°C , 并容易从 TiCl_4 和 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ 作用制得 (见二十三章); 它有一种畸变的四面体结构(25-A-1)。有烷基铝存在时,



$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 是链烯聚合作用的均相催化剂。它有着极为广泛的化学, 包括还原到 Ti^{III} 和 Ti^{II} 物种, 失去一个环产生 $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiX}_3$ 和卤素, 被其它单齿配位体取代等。一些反应如图 25-A-3 所示。烷基和芳基衍生物, 例如 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiClR}^{23}$ 能十分稳定。具有类似烷基的结构(25-A-II)的四茂基的 $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ti}$ 在两个方面不断变动;^{23a}(a)如另一种情况(23-7节), σ -成键的环进行迅速的位移, (b)两种类型的环迅速互换它们的作用, 因此在 25°C 时, 全部二十个质子都只给出一条简单的宽线。

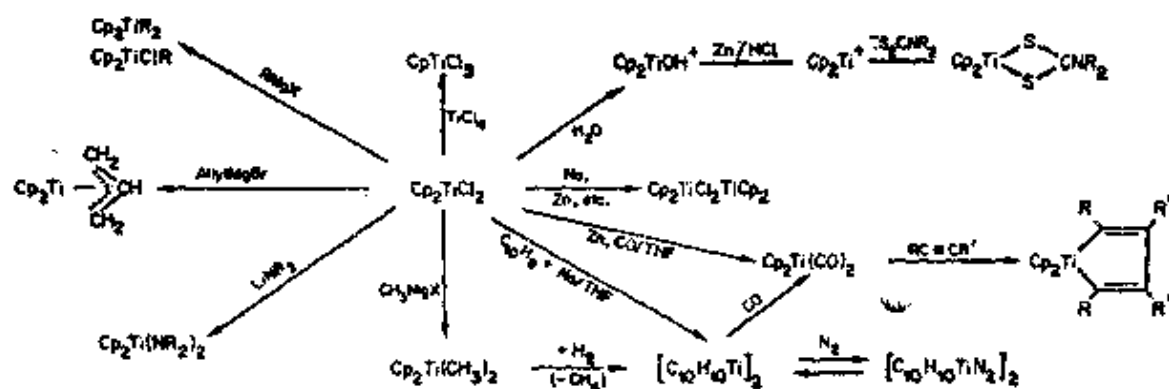


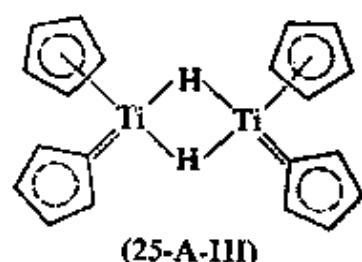
图 25-A-3 钛(II)、(III)、(IV)双茂基化合物的一些反应($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)。

23 J. A. Waters and G. A. Mortimer, *J. Organometallic Chem.*, 1970, 22, 417.

23a J. L. Calderon *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3587, 3592.

将 $(C_5H_5)_2TiCl_2$ 还原到 Ti^{III} 的物种可以在溶液中或在固态反应中实现, 而且 $(C_5H_5)_2Ti^+$ 可以作为盐离子析出来。

更有趣的是还原到 Ti^{II} 的物种(图 25-A-3)。关于 $C_{10}H_{10}Ti$ 化学计量化合物的本性已争论很久, 但现在看来²⁴ 有两种异构体, 一种是暗绿色带有氢桥和一个类碳烯 C_5H_4 基(参照碳烯配位体 23-8 节)的二聚体, 如(25-A-III)所示; 另一种是深暗色亚稳定形



式可能是 $[C_{10}H_{10}Ti]_2$ 。该化合物催化许多反应, 包括氢化反应, 但是它最异常性质是可逆的吸收分子氮, 生成未知结构的“氮化物”。后者被质子源水解生成的化合物含 N 约 65%, 与 NH_3 相似²⁵。其它被还原了的钛的体系也已表明能吸收氮, 而且以前知道在齐格勒-纳塔聚合物中已发现微量的氮化物。

含有 CO 或 NO 的化合物缺乏实证, 可能因为钛上缺乏 π -成键电子密度。二羰基的 $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ ²⁶ 相当稳定; 和 $[C_{10}H_{10}Ti]_2$ 相似, 它进行许多氧化加成(见二十四章)反应, 同时失去 CO。钛的低价态 0 和 -1 已知只存在于联吡啶络合物中, 例如 $Tibipy_3$ ²⁷。

24 H. H. Brintzinger *et al.*, *J. Amer. Soc.*, 1970, **92**, 6182; 1971, **93**, 24025, 2406.

25 E. E. Van Tamelen *et al.*, *Accounts Chem. Res.*, 1970, **3**, 361; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5251, 5253

26 F. Calderazzo, J. J. Salzman, and P. Mosimann, *Inorg. Chim. Acta*, 1967, **1**, 65.

27 R. Pappalardo, *Inorg. Chim. Acta*, 1963, **2**, 209.

25-B. 钒

钒的最高氧化态是 V。但除一些化学计量外，与 P 族元素的化学很少相似。V^{IV} 的化学主要是形成含氧物种，已知带有 VO²⁺ 基的各种各样化合物。有四种充分肯定的阳离子物种，[V^{II}(H₂O)₆]²⁺、[V^{III}(H₂O)₆]³⁺、V^{IV}O²⁺_{aq} 和 V^VO⁺_{2aq}，而且没有一个发生歧化，因为这些离子随着氧化态的升高成为较强的氧化剂；

表 25-B-1 钒的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	例子
V ^{-I}	6	八面体	V(CO) ₆ , Li[V(bipy) ₃]·4C ₄ H ₈ O
V ⁰	6	八面体	V(CO) ₆ , V(bipy) ₃ , V[C ₂ H ₄ (PMe ₂) ₂] ₃
	7	?	V(CO) ₇ , AuPPh ₃
V ^I , d ⁴	6	八面体	[V(bipy) ₃] ⁺
		四角锥	h ⁵ -C ₅ H ₅ V(CO) ₄
V ^{II} , d ³	6	八面体	[V(H ₂ O) ₆] ²⁺ , [V(CN) ₆] ⁴⁻
V ^{III} , d ²	3	平面	V[N(SiMe ₃) ₂] ₃
	4	四面体	[VCl ₄] ⁻
	5	三角双锥	反式-VCl ₃ (SMe ₂) ₂ , VCl ₃ (NMe ₃) ₂
	6 ^a	八面体	[V(NH ₃) ₆] ³⁺ , [V(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻ , VF ₆
V ^{IV} , d ¹	4	四面体	VCl ₄ , V(NEt ₂) ₄ , V(CH ₂ SiMe ₃) ₄
	5	四角锥	VO(acac) ₂
		?	[VO(SCN) ₄] ²⁻ , VCl ₅
		三角双锥	VOCl ₂ 反式-(NMe ₃) ₂
	6 ^a	八面体	VO ₂ (金红石型), K ₂ VCl ₆ , VO(acac) ₂ Py
V ^V , d ⁰	8	十二面体	VCl ₄ (diars) ₂
	4	四面体(C _{3v})	VOCl ₃
	5	三角双锥	VF ₅ (C)
		正方锥	CsVOF ₄
	6 ^a	八面体	VF ₆ (g), VF ₆ ⁻ , V ₂ O ₅ (畸变厉害，几乎是三角双锥，与一个 O 距离远)；[VO ₂ OX ₂] ²⁻
	7	五角双锥	VO(NO ₃) ₃ ·CH ₃ CN ^b

a. 最重要状态。

b. 含有单齿和双齿配位体 NO₂ 基 (F. B. W. Einstein *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 678)。

V^{II} 和 V^{III} 两种离子都被空气氧化。同钛和其它过渡元素一样, 卤化钒和卤氧化钒行为象路易斯酸, 它们与中性配位体和卤络离子形成加合物。

钒的氧化态和立体化学汇列在表 25-B-1 中。

25-B-1. 单质

钒在自然界中的丰度约为 0.02%。它很分散, 很少有集中的矿床。重要的矿有绿硫钒矿(一种复合的硫化物)、钒铅矿 $[Pb_5(VO_4)_3Cl]$ 和钾钒铀矿 $[K(UO_2)VO_4 \cdot \frac{3}{2}H_2O]$ 。最后一种矿作为铀矿更重要, 但通常也回收钒。钒也广泛存在于某些石油中(以委内瑞拉为最显著), 并且钒可以从这些石油中以卟啉氧钒形式离析出来¹。还可以燃烧后的烟道灰中回收 V_2O_5 。

很纯的钒是稀少的, 因为在提高温度下, 钒和钛一样对氧、氮和碳十分活泼, 这被通常用来提高冶金过程的温度。因为钒的主要商业用途在合金钢和铸铁方面, 钒有助于延性和抗震, 商业上生产的主要是铁合金(铁钒)。很纯的金属钒可以用德波尔-范阿克尔夫法制得(25-A-1 节)。曾报导过钒在 $\sim 1700^\circ C$ 熔融, 但间充式地加入碳会显著提高熔点: 含有 10% 碳的钒熔点为 $\sim 2700^\circ C$ 。钒或几乎纯的钒和钛相似是抗腐蚀、坚硬和钢灰色的金属。块状钒在室温时不与空气、水、碱或非氧化性酸(HF 除外)起化学反应, 但溶于硝酸、浓硫酸和王水。

提高温度钒能和大多数非金属化合。和氧生成 V_2O_5 并夹杂有低价氧化物, 和氮生成间充氮化物 VN。也可以由元素直接反应得到砷化物、硅化物、碳化物和某些其它化合物, 这些化合物中许多确实是间充化合物和非化学计量的化合物。

1 见 M. Zerner and M. Gouterman, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1699; R. Bonnett and P. Brewer, *Tetrahedron Letters*, 1970, **30**, 2579.

钒的化合物^{2,3}

25-B-2. 卤化钒

卤化钒和它们的某些反应一起列于表 25-B-2 中。

表 25-B-2 钒的卤化物

VF_5	$\xrightarrow{\text{PCl}_5}$	VF_4	$\xrightarrow{\sim 150^\circ\text{C}^b}$	VF_3	$\xrightarrow[115^\circ\text{C}]{\text{H}_2 + \text{HF}}$	VF_2
无色 熔点 19.5°C 沸点 48°C		灰绿 $>150^\circ\text{C}$ 升华 \uparrow HF 在 CClF_3 中 25°C		黄绿色 \uparrow HF(g) 600°C		蓝色 \uparrow HF(g) 600°C
	\xrightarrow{d}	VCl_4	$\xrightleftharpoons[\text{Cl}_2]{\text{回流}}$	VCl_3	$\xrightarrow{>450^\circ\text{C}^b}$	VCl_2
		红棕色 沸点 154°C		紫色		淡绿色
		$[\text{VBr}_4]$	$\xrightleftharpoons[\text{Br}_2]{>-23^\circ\text{C}}$	VBr_3	$\xrightarrow{>280^\circ\text{C}}$	VBr_2
		洋红色		黑色		红棕色
		$[\text{VI}_4(\text{g})]$	$\xleftarrow{\quad}$	VI_3	$\xrightarrow{>280^\circ\text{C}}$	VI_2
				棕色		黑紫色

a. 由提高温度下直接反应来制备, F_2 , 300°C ; Cl_2 , 500°C ; Br_2 , 150°C .

b. 歧化反应, 例如 $2\text{VCl}_3 = \text{VCl}_2 + \text{VCl}_4$.

c. 在 $\sim 550^\circ\text{C}$ 时迅速冷却, 从蒸气中离析出来; 高于 -23°C 时分解。

d. 所谓 VCl_2 是 PCl_4VCl_2 (I. M. Griffiths, D. Nicholls and K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1513).

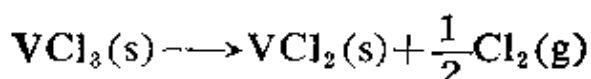
e. 在 $\text{V} > 408^\circ\text{C}$, I_2 在 $250-300^\circ\text{C}$ 的温度差下制备。

四氯化钒不仅可由 $\text{V} + \text{Cl}_2$ 制得, 也可以用 CCl_4 与红热的 V_2O_5 反应或通过铁钒合金的氯化(随后从 Fe_2Cl_6 中蒸馏分离出

2 R. J. H. Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier, 1968.

3 D. Nicholls, *Coordination Chem. Rev.*, 1966, 1, 379 (钒化合物配位化学的广泛评论); J. O. Hill, I. G. Worsley and L. G. Hepler, *Chem. Rev.*, 1971 71, 327 (热力学性质和氧化电势)。

VCl_4) 制得。它是油状液体, 激烈水解产生氯氧化钒(IV)溶液, VCl_4 的磁性和光谱性质证实它是非缔合四面体的状态。它有高的离解压, 保存期间缓慢失去氯, 煮沸时迅速失去氯, 剩下 VCl_3 。后者可以分解为 VCl_2 , 而 VCl_2 是稳定的(熔点 1350°C)⁴:



溴化物的体系是相似的, 而 VI_4 在蒸气相中存在, 只有间接的证据⁵。三卤化钒具有 BI_3 的结构, 其中每一个金属原子是处于卤素原子所形成的接近完整八面体的中性。

液体 VF_5 有异常高的粘度(参照 SbF_5)。固体 VF_5 是由 $\text{V}-\text{F}-\text{V}$ 顺式桥⁶与 VF_5 八面体相连的无限链聚合结构, 在分裂成单体 VF_5 蒸气以前大概能继续存在。

卤化物同给予体分子有适当卤离子的阴离子物种形成加合物。卤氧化物在后面讨论。

25-B-3. 钒(V)的化学

氧化钒(V) 粉末状钒在过量的氧中燃烧得到氧化钒(V), 虽然也生成少量低价氧化物。通常制法是将“偏钒酸铵”加热:



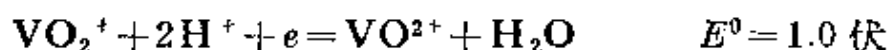
这样得到的 V_2O_5 是橙色粉末, 它在 650°C 熔融, 冷却时结成橙色正交系针状晶体。加稀 H_2SO_4 到 NH_4VO_3 的溶液中得到砖红色 V_2O_5 沉淀。它微溶于水(~ 0.007 克/升)产生淡黄色酸性溶液。虽然 V_2O_5 以酸性为特征, 而易溶于碱中, 但也溶于酸中。当 V_2O_5

4 S. S. Kim, S. A. Reed and J. W. Stout, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1584.

5 K. O. Berry, R. R. Smardzewski and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 1994.

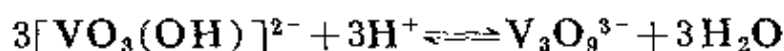
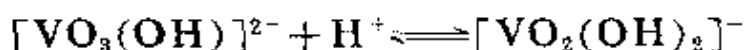
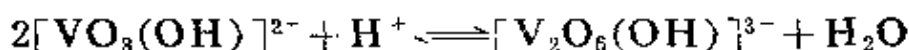
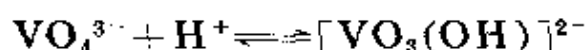
6 A. J. Edwards and G. R. Jones, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 1651.

溶于盐酸中产生 V^{IV} 并放出氯气, 这一事实表明 V_2O_5 溶于酸中所生成的 V^V 物种是中等强度的氧化剂。 V_2O_5 也被温热的硫酸所还原。可由以下标准电势预测:

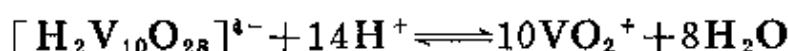
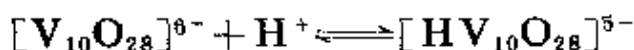


钒酸盐⁷ 五氧化二钒溶于氢氧化钠中得到无色溶液, 加酸到 pH 约 6.5 溶液变成亮橙色, 继续再加酸到 pH2 左右形成 V_2O_5 沉淀, V_2O_5 溶于更强的酸性中生成二氧钒离子 VO_2^+ 。

这些反应曾用各种物理方法(包括拉曼光谱⁸)深入研究过, 但在形成物种的种类和所达到的某种程度上有争论。有用的数据似乎最符合在碱性溶液中存在下列主要平衡:



在酸性溶液中:



在不同钒浓度和不同 pH 值时各物种存在的范围总结在图 25-B-1 中。必须注意, 平衡测量是在稀的水溶液中进行的, 不能确定各物种的水合程度, 因此给出的化学式是任意的。一般(虽然不是经常地), 我们写最简单的可能化学式, 即不含有水。因此 $[VO_3(OH)]^{2-}$ 可能是 $[VO_2(OH)_3]^{2-}$ 或 $[VO_2(OH)_3(H_2O)]^{2-}$ 等等。

上述平衡表明, 在最碱性溶液中形成单核四面体钒酸盐离子 VO_4^{3-} , 当碱性减小时, VO_4^{3-} 首先质子化然后聚合成双核和三核

7 M. T. Pope and B. W. Dale, *Quart. Rev.*, 1968, 22, 527 (同多钒酸盐)。

8 W. P. Griffith and P. J. B. Lesniak, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 1066.

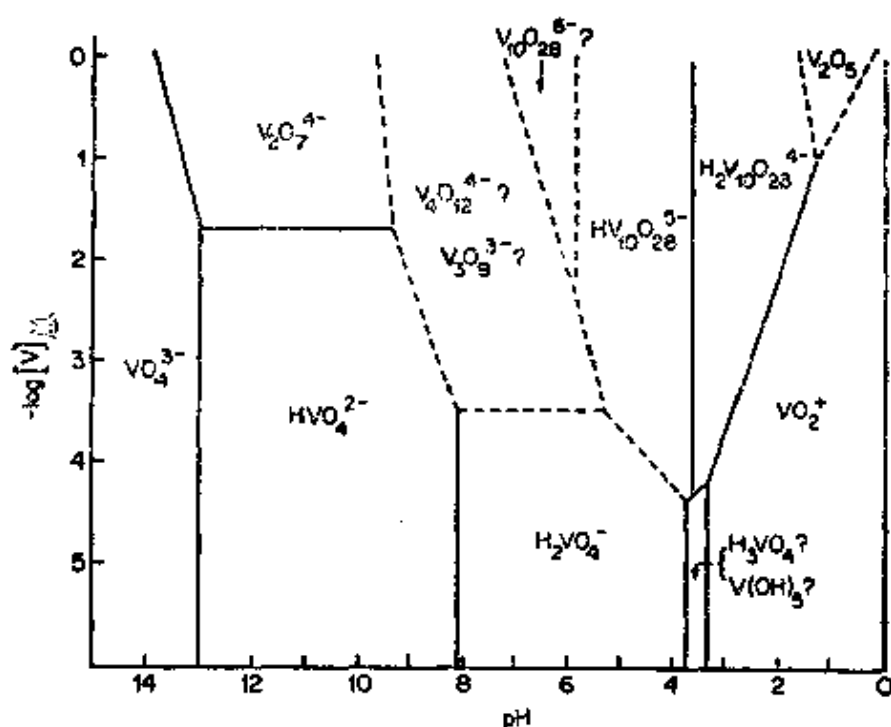
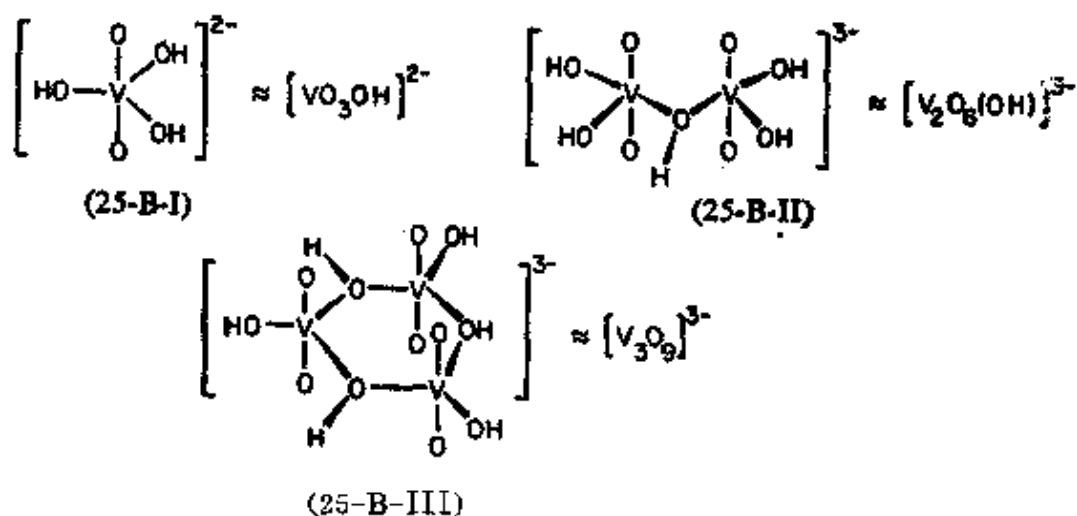


图 25-B-1 25°C 时溶液的 pH 值和钒浓度与给定物种主要组分的近似情况。[转载于 M. T. Pope and B. W. Dale⁷]

物种，如上面所写的 $[V_2O_6(OH)]^{3-}$ 和 $[V_3O_9]^{3-}$ 。这些阴离子可以由二氧钒离子 VO_2^+ (下面进一步讨论) 和 OH^- 离子组成，如 (25-B-I、25-B-II、25-B-III) 所示，但这些仅仅是推理。虽然晶体钒酸盐可以从溶液中得到，但它们的化学计量不是必然对溶液中有关各物种提供其存在状态的知识。在此领域的早期文献中未



能认识到这些固体和溶液之间存在的平衡，和两相中均没有相同的物种存在，因而引起了许多混乱。此外，更复杂的是平衡只能很慢才能达到。

然而，从橙色溶液中容易沉积出美丽的大的橙色晶体，这证明在溶液中有橙色物种的水合物。曾用 X-射线测定了 $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$ 、 $Na_8V_{10}O_{28} \cdot 18H_2O$ 和 $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$ 盐的结构。当将橙色晶体溶液温热时，生成更难溶的钒酸盐沉淀例如 $K_3V_5O_{14}$ 和 KV_3O_8 ，而且也曾经研究了这些盐。其它晶体盐，例如 KVO_3 和 $Na_4V_2O_7 \cdot 18H_2O$ 也已制得⁹。

三种阴离子的结构如图 25-B-2 所示。 KVO_3 具有 VO_4 四面体共用角的无限链； $KVO_3 \cdot H_2O$ 有 VO_5 多面体的链；而十钒酸盐 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 有十个 VO_6 八面体连结在一起。虽然有几个物种在溶液中可能含有 V_{10} 单元，现在似乎已确定，至少在这种情况下溶液中和晶体中的基本结构是相同的。

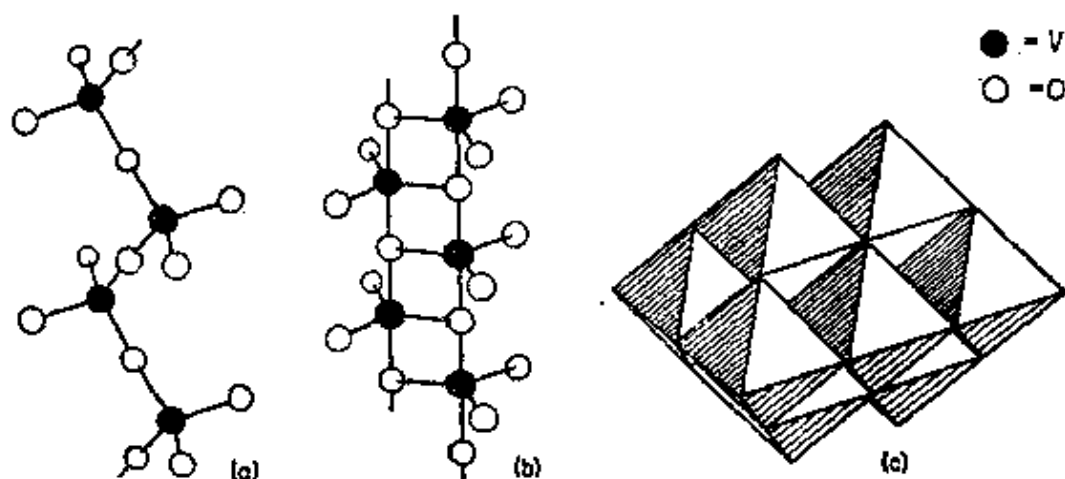
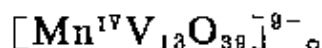


图 25-B-2 (a) KVO_3 , (b) $KVO_3 \cdot H_2O$ 和 (c) 十钒酸盐 $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ 阴离子晶体状态的结构

最后，应当注意十钒酸离子只是聚阴离子类型的一个例子，一般称为同多酸阴离子，这是较轻 d 区过渡元素的另一特征，明显的

⁹ C. M. Flynn, J. V. Pope and M. T. Pope, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 85.

有 Nb、Ta、Mo 和 W(见二十六章)。聚阴离子也可能由 MO_6 八面体连结在另一个原子(不同原子)周围, 这种情况的聚阴离子称为杂多酸阴离子。对钒来说, 只知道少数例子¹⁰, 例如



卤氧化钒(V) 有 VOX_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{或 Br}$), VO_2F 和 VO_2Cl 。 VOF_3 由 F_2 和 V_2O_5 在 450°C 反应制得, 它具有 VFV 和 VF_2V 两种桥的片状结构¹¹。三氯氧钒是 Cl_2 和 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{C}$ 在约 300°C 时反应制得, 它是黄色容易水解的液体。

二氧化钒(V)离子; 钒(V)络合物 如上所述, 在强酸性溶液中生成 VO_2^+ 离子, 溶液中无疑是复杂的, 含有各种阴离子(除 ClO_4^- 以外)。不象钛氧化合物那样对其中双键 $\text{M}=\text{O}$ 的存在没有多少证据, 而钒(V)或钒(IV)氧化物的红外和拉曼谱带表明它们属于 $\text{M}=\text{O}$ 基的特征。 VO_2^+ 基在溶液中是成角度的, 因为它的光谱¹² 和在八面体络合物^{12a} 中发现的那些相同, 例如顺式- $[\text{VO}_2\text{Cl}_4]^{3-}$ 、顺式- $[\text{VO}_2\text{EDTA}]^{3-}$ 和顺式- $[\text{VO}_2\text{OX}_2]^{3-}$ 。在一些其它金属-氧合体系中发现, 没有 d 电子的金属其二氧化合物的顺式排列优于反式排列, 例如 RuO_2^{2+} 由于强的 π -给予 O 配位体排斥(d_{xz}, d_{yz})中任一个 $d\pi$ 轨道的公用而公用第三个轨道(d_{xy}), 在反式构型中它们将公用二个 $d\pi$ 轨道而留下一个不予利用。

加过氧化氢于酸性 V^{V} 溶液中由于生成过氧络合物而产生红色, 其中 VO_4^{3-} 中氧原子被一个或更多的 O_2^{2-} 基取代, 有几种过

10 C. M. Flynn and M. T. Pope, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 85, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2745.; G. A. Tsigidmos and C. J. Hallada *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 437.

11 A. J. Edwards and P. Taylor, *Chem. Comm.*, 1970, 1474

12 W. P. Griffith and T. D. Wickens, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 400

12a W. R. Scheidt *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3867; R. R. Ryan, S. H. Mastin and M. J. Reisfeld, *Acta Cryst.*, 1971, B 25, 1270.

氧钒酸盐已经离析出来^{12b}, 例如 $\text{K}[\text{V}(\text{O}_2)_3\text{bipy}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

在非水溶液条件下形成络合物, 大部分由 VF_5 的路易斯酸行为和卤氧化物得来。把 KF 加到含 VF_5 的配位基 HF 中得到 KVF_6 , 它被湿气水解。其他例子是给予体加合物 $\text{VOCl}_3(\text{NEt}_3)_2$ 、 $\text{VOCl}_3(\text{MeCN})_2$ 、 VOF_4^- 和 VOCl_4^- 离子¹³。象烃氧化物这样一类化合物是通过它们的溶剂化反应得来的, 例如 $\text{VO}(\text{OR})_2\text{Cl}$ 。

25-B-4. 钒(IV), d^1 的化学

在通常情况下, 钒(IV)是重要的氧化态, 是最稳定氧化态之一。因此 V^{3+} 的水溶液被空气氧化到 V^{IV} , 而 V^{V} 容易被中等还原剂还原到 V^{IV} :



氧钒(IV)化合物¹⁴ 最重要 V^{IV} 化合物含有 VO 单元, 它能经历多种化学反应而继续存在。

氧钒(IV)离子 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 是兰色的, 存在于若干盐中。 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 有非常多样的化合物, 大多数是兰色的, 能从水溶液中得到。另一来源是氯氧化物 VOCl_2 的溶液, 加热 V_2O_5 和乙醇盐酸溶液容易生成 VOCl_2 ; 容易潮解的绿色 VOCl_2 固体可以用氢气还原 VOCl_3 来制得。加碱于 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 中产生黄色含水氧化物 $\text{VO}(\text{OH})_2$, 它可重新溶于酸得到阳离子。

氧钒(IV)化合物可以是阳离子、中性化合物或阴离子, 这决定于配位体的性质, 并且可以是五-配位的正方锥立体化学, 或

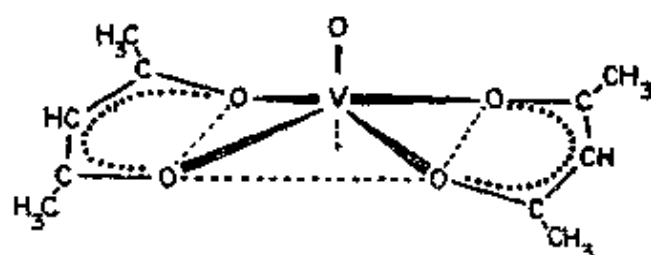
12b J. Sala-Pala and J. E. Guerschais, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1132; I-B. Svensson and R. Stomberg, *Acta Chem. Scand.*, 1971, 25, 989

13 D. Nicholls and D. N. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1103; J. A. S. Howell and K. C. Moss, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 270.

14 J. Selbin, *Coordination Chem. Rev.*, 1966, 1, 293; *Chem. Rev.*, 1965, 65, 153; *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1966, 5, 712.

六-配位的畸变八面体；例如 $[\text{VO bipy}_2\text{Cl}]^+$, VOacac_2 和 $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 。大多数氧钒(IV)化合物是兰绿色,但水杨醛亚胺络合物是黄色的,并且看来由一个 VO 基的氧给予到另一个 VO 基的空位置上去而产生聚合作用¹⁵。

VO 键实质是双键。(a)电子的自旋共振和水合离子的振动光谱都和 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 形式相符合。根据 ^{17}O 交换研究,处于 O 反位的水是活泼的¹⁶。(b)所有氧钒(IV)化合物都有 $\text{V}=\text{O}$ 基的红外光谱和拉曼光谱带的特征;即使 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 也是如此。(c)对一些化合物进行了 X-射线结晶的研究证实 VO 的形式。因此水合物 $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 具有八面体结构,一个 H_2O 在 O 的反位,相距 2.22\AA ,其它三个 H_2O 分子在顺位,相距 2.04\AA ,单齿配位基 OSO_3^- 的氧在第四个顺位,相距 1.98\AA ¹⁷。乙酰丙酮盐具有如(25-B-IV)所示的结构。所有情况下 VO 键是短的,例如在硫酸盐中



(25-B-IV)

V—O 键长是 1.591\AA ,在(25-B-IV)中是 1.56\AA ,因此 VO 键可以完全认为是多重键, π -成分是电子从 $\text{O}(p\pi) \rightarrow \text{V}(d\pi)$ 的流动形成的。即使在 VO_2 中,具有畸变的金红石结构, VO_6 单元中的一个键(1.76\AA)比其它键显著地缩短(注意在 TiO_2 中所有 $\text{Ti}-\text{O}$ 键的距离大体上是相等的)。

15 M. Mathew, A. J. Carty and G. J. Palenik, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3197.

16 K. Wuthrich and R. E. Connick, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1377.

17 C. J. Ballhausen, B. F. Djurinskij and K. J. Watson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3305.

所有五-配位的络合物, 例如(25-B-IV)接受第六个配位体很容易¹⁸, 和给予体(例如吡啶或三苯膦)成为八面体。 $V=O$ 伸缩频率对反式配位体的本性很敏感, 而且给予体增加金属原子上的电子密度, 因此降低了它对O的接受体性质, 从而减少了 $V-O$ 多重键特性和伸缩频率¹⁹。虽然 H-键合溶剂似乎对 $V=O$ 基形成氢键而占据第六个位置²⁰, 但是根据同样道理, VO^{2+} 物种的电子自旋共振和电子光谱对溶剂也是敏感的。

由于氧钒(IV)化合物中有强 $VO \pi$ 键, 电子光谱的解释不象对一个普通的八面体络合物那样简单, 而且现在关于各轨道正确的次序还有不同的意见。

其它钒(IV)络合物 这些络合物基本上可以认为由 VX_4 或 VOX_2 加其他中性配位体或卤离子得来。 VX_4 通常是在非水溶剂中直接相互作用制得。

于是 VCl_4 和 Me_4NCl 在 $SOCl_2$ 中反应得到²¹ $[Me_4N]_2[VCl_6]$ 盐, 而加合物 $VCl_4 \cdot L_2$ 是用 PR_3 和其它配位体与 VCl_4 生成的²²。氧钒(IV)盐通常由 V_2O_5 在 HCl 溶液中制备^{13, 23}。

最后, 钒的烃氧化物和二烷基胺钒, 例如 $[V(OEt)_4]_2$ 或 $V(NR_2)_4$ 可以用制备钛这些化合物的相似方法得到; 二烷基胺钒和 CS_2 反应, 经历一个 $V-N$ 插入反应(见 24-A-3 节)得到 8-配位 V^{IV} 化合物 $V(S_2CNR_2)_4$ ²⁴。

18 例如见 K. Dichmann *et al.*, *Chem. Comm.*, 1970, 1295.

19 例子和参考文献见: C. J. Popp, J. H. Nelson and R. O. Ragsdale, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 610; G. Vigee and J. Selbin, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, **30**, 2273; L. J. Boucher and T. F. Yen, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 639.

20 C. M. Guzy, J. B. Raynor and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2791.

21 R. D. Bereman and C. H. Brubaker, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2480.

22 R. E. Bridgland W. R. McGregor, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, **31**, 43.

23 J. E. Drake, J. E. Vekris and I. S. Wood, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 345.

24 O. Piovesana and C. Furlani, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2929; *Chem. Comm.*, 1971, 256; M. Bonamico *et al.*, *Chem. Comm.*, 1971, 365.

氧化钒(IV)和氧络阴离子 暗兰色氧化物 VO_2 由 V_2O_5 轻度还原而制得, 经典的方法是 V_2O_5 和草酸一起熔融; VO_2 是两性氧化物同样地易溶于酸和碱。在强碱性溶液中钒(IV)酸盐离子 VO_4^{4-} , 它不可能以这样简单状态存在溶液中和从溶液中得到, 而在较弱的碱性溶液中得到各种钒(IV)酸盐化合物, 也称次钒酸盐。它们是 $\text{M}_2^{\text{IV}}\text{V}_4\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 类型。 VO_2 和碱土金属氧化物一起熔融, 可以生成其它钒(IV)酸盐化合物, 例如 $\text{M}^{\text{II}}\text{VO}_3$, $\text{M}_2^{\text{II}}\text{VO}_4$ 。它们的结构很少知道。然而, 深紫色聚阴离子 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}_4]^{4-}$ 似乎含有 V^{IV} 和 V^{V} 两种氧化态²⁵。

25-B-5. 钒(III), d^2 的化学

氧化钒(III) 是黑色难熔物质, 由 V_2O_5 用氢气或一氧化碳还原而制得。它具有刚玉结构, 但得到纯的有困难, 因为它具有变成氧不足而仍不改变结构的显著倾向。曾报导它的组成象在 $\text{VO}_{1.35}$ 中的氧一样低, 但仍保持刚玉结构。

V_2O_3 完全是碱性, 溶于酸中得到 V^{III} 水合离子或它的络合物溶液, 在这些溶液中加入 OH^- , 得到在空气中很容易被氧化的水合氧化物。

水合离子和络合物 兰色水合离子 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 可以用上述方法或将 V^{IV} (或 V^{V}) 溶液用电解法或化学法还原而得到。 V^{III} 的这种溶液(其它溶液也如此)受到空气氧化; 由电势可看出:



当 V^{2+} 和 VO^{2+} 的溶液混合时, 形成的 V^{3+} 是棕色的具有一个氧桥 VOV^{4+} 的中间物; 这与铬(III)物种 CrOCr^{4+} 相似, 它是 Cr^{2+} 在 Cr^{IV} 络合物存在的条件下被二电子-氧化剂 Ti^{3+} 所氧化形成的。

25 C. Heitner-Wirguin and J. Selbin, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, **31**, 3181.

钒(III)形成许多络离子,大多数是阴离子,例如 $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 、 $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{V}(\text{NCS})_6]^{3-}$,而有些是中性的²⁶,例如 $\text{V}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3$ 。除了 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 存在于水溶液外,部分水解成 $\text{V}(\text{OH})^{2+}$ 和 VO^+ , $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 还以钒的形式存在如 $\text{M}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。电解还原 H_2SO_4 中的 NH_4VO_3 得到对空气稳定的兰紫色晶体铵钒。然而,水合卤化物 $\text{VX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的核四极共振光谱证实, $[\text{VCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结构与 Fe^{III} 和 Cr^{III} 水合物相似²⁷。溴化物和一些溴基络合物可以用 V_2O_5 和乙醇 HBr 溶液一起加热而制得²⁸(如上所述,与 HCl 反应得到 VO^{2+} 物种)。

V^{III} 的电子结构是八面体配位 d^3 离子的电子结构中相当好的例子,已在二十一章讨论过。对若干 V^{III} 的八面体络合物例如 $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 VF_6^{3-} 、 $\text{V}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 和被 V^{3+} 所取代的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 讲,在这里只需要加一些数据,就可以用配位场模型满意地得到解释,虽然一般已发现必须考虑基本八面体场的三角形畸变(D_{3d})的效应。

其它钒(III)络合物 同其它卤化物一样,有着象 VX_3 、 $(\text{NMe}_2)_2$ 和 VX_3py_3 这样一类加合物²⁹和阴离子物种³⁰,例如 VCl_4^- 和 $\text{V}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 。

25-B-6. 钒(II)的化学

这种氧化态最不熟悉。黑色氧化物 VO 具有岩盐型晶格,但它表现出非化学计量的显著倾向,不论在那里得到的,它都含有

26 C. Furlani *et al.*, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 2929.

27 L. Podimore, P. W. Smith and B. Stoessiger, *Chem. Comm.*, 1970, 221; 参照 $[\text{VCl}_2(\text{MeOH})_4]^+$, A. T. Casey and R. J. M. Clark, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1216.

28 D. Nicholls and D. N. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 1233.

29 G. W. A. Fowles *et al.*, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, 1592, 1869.

30 A. T. Casey and R. J. H. Clark, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1598.

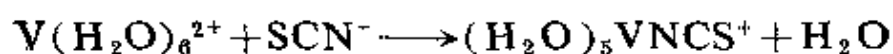
~45% 到~55%的氧。它具有金属光泽和金属特有的良好的导电性,认为可能是 V—V 结合。氧化物是碱性的,溶于无机酸,生成 V^{II} 溶液。

水溶液、盐和络合物 将 V^V 、 V^{IV} 或 V^{III} 的酸性溶液用电解或锌还原则产生紫色的对空气敏感的溶液,其中含有 $[V(H_2O)_6]^{2+}$ 离子。尽管 V^{3+}/V^{2+} 标准电势表示出相反情况,但 $[V(H_2O)_6]^{2+}$ 离子有强的还原作用(表 25-2),被水所氧化同时放出氢气。 V^{2+} 被空气氧化是复杂的,似乎一部分发生直接氧化到 VO^{2+} 而部分经由 VOV^{4+} 型中间物。也有些证据提出 V^{II} 离子为 5 毫摩尔浓度时 V^{II} 离子是 VOV^{2+} 的水合二聚体。

虽然水合物 $VCl_2 \cdot 4H_2O$ 实际上是反式- $VCl_2(H_2O)_4$, 而已知含有 $[V(H_2O)_6]^{2+}$ 离子的几种晶体盐³¹。最重要的是硫酸盐 $VSO_4 \cdot 6H_2O$ (加乙醇于硫酸盐溶液而形成)和硫酸复盐(托顿(Tutton)盐) $M_2[V(H_2O)_6](SO_4)_2$, 其中 $M = NH_4^+$ 、 K^+ 、 Rb^+ 或 Cs^+ 。从 V^{II} 溶液中可以离析出胺络合物,例如 $[Ven_3]Cl_2 \cdot H_2O$ 。

晶体和溶液中 V^{II} 离子的电子吸收光谱和八面体水合离子一致,它的能级图与 Cr^{III} 相似(图 25-C-1)。 V^{II} 硫酸盐的磁矩接近于只考虑自旋值(3.87 波尔磁子)。

水溶液中,由于 $[V(H_2O)_6]^{2+}$ 离子的 d^3 组态(参照 Cr^{3+})而它是动力学惰性的,取代反应进行得较慢。 $[V(H_2O)_6]^{2+}$ 与 F^- 和 SCN^- 形成弱络合物,很少证明它与 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 或 SO_4^{2-} 等形成络合物。原始络合物的改组,被认为是由 V^{2+} 所还原的许多反应的速率决定步骤,因为氧化还原反应的速率与取代反应的速率相似,例如:



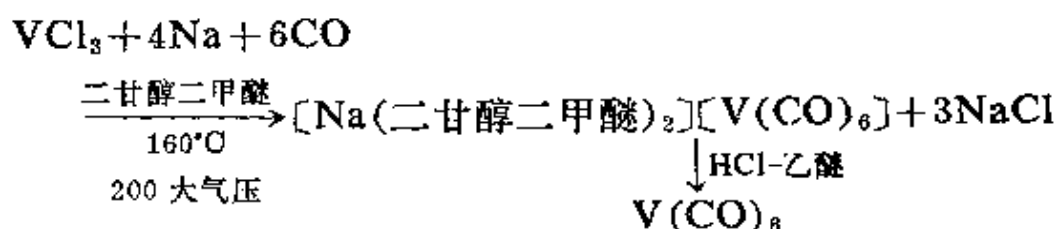
31 L. F. Larkworthy *et al.*, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 2936; 1970, 1095.

而还原反应似乎按受控内界机理(21-18节)³²进行取代。然而, V^{2+} 还原 $IrCl_6^{2-}$ 的反应速率常数较大, 约 10^5 , 因此这反应涉及到的是外界机理³³。

25-B-7. 羰基和有机钒化合物³⁴

已知由-1到+5氧化态的化合物, 而最广泛的化学是 h^5 -茂基、芳烃和羰基络合物化学。

与钛不同, 钒形成简单八面体羰基合物:



绿黑色 $V(CO)_6$ 化合物是异常的, 它是唯一顺磁性羰基合物; 它进行其它金属羰基合物(见二十三章)类型的取代反应。所取代的阴离子如 $[V(CO)_6\text{diphos}]^-$ 和 $[V(CO)_6PPh_3]^-$ 已制得³⁵。

钒的 σ -烷基和芳基的化学知道得比钛少, 虽然 $V(CH_2SiMe_3)_4$ 和 $VO(CH_2SiMe_3)_3$ 能离析出来, 但这样的键角通常是不稳定的。不稳定的烷基钒能存在于卤化物和烷基铝的溶液中, 这种溶液用在齐格勒-纳塔型反应中, 使苯乙烯、丁二烯和二聚环戊二烯共聚而生产合成橡胶。 V^{II} 、 V^{III} 和 V^{IV} 的二聚环戊二烯衍生物已充分肯定, 并且 V^{II} 络合物 $(h^5-C_5H_5)_2V$ 不同于罕见的 Ti^{II} 化合物

32 N. Sutin, *Accounts Chem. Res.*, 1968, 1, 225; J. M. Malin and J. H. Swinehart, *Inorg. Chem.*, 1968, 8, 1407; M. Green, R. S. Taylor and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 509.

33 R. N. F. Tnornley and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 1036.

34 *Organometallic Chem. Rev.*, Section B, Annual Surveys; *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie*, 8th edn; Main Suppl. Vol. 2, *Organometallic Compounds of Vanadium*, Verlag Chemie, 1971.

35 A. Davison and I. E. Ellis, *J. Organometallic Chem.*, 1971, 31, 239.

(25-A-5 节), 它是简单的顺磁性分子。 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}$ 同许多化合物(参照二十四章)进行氧化加成而得到 V^{III} 或 V^{IV} 化合物, 例如 Cp_2VCS_2 、 Cp_2VCl_2 等等。

混合络合物例如 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ 、 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ 和二芳基钒化物例如 $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 已经知道正像某些链烯络合物一样。

25-C. 铬

铬和 Ti、V 一样, 最高氧化态相当于 $3d$ 和 $4s$ 电子的总数。对

表 25-C-1 铬的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	实 例
Cr^{II}		?	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_6]$
Cr^{I}		八 面 体	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$
Cr^0	6	八 面 体	$\text{Cr}(\text{CO})_6$, $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{I}]^-$, $\text{Cr}(\text{bipy})_3$
$\text{Cr}^{\text{I}}, d^5$	6	八 面 体	$[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^+$
$\text{Cr}^{\text{II}}, d^4$	4	畸变四面体	$\text{CrCl}_2(\text{MeCN})_2$, $\text{CrI}_2(\text{OPPh}_3)_2$
	5	三角双锥	$[\text{Cr}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]^+$
	6	畸变 ^b 八面体	CrF_3 , CrCl_3 , CrS
	7	?	$[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{diars})_2\text{X}]\text{X}$
$\text{Cr}^{\text{III}}, d^3$	3	平 面	$\text{Cr}(\text{NPr}_2)_3$
	4	畸变四面体	$[\text{PCl}_4]^+[\text{CrCl}_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]^-$
	5	三角双锥	$\text{CrCl}_3(\text{NMe}_2)_2$
	6 ^a	八 面 体	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$
$\text{Cr}^{\text{IV}}, d^2$	4	四 面 体	$\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, Ba_2CrO_4 , $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$
	6	八 面 体	K_2CrF_6 , $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{en}] \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Cr}^{\text{V}}, d^1$	4	四 面 体	CrO_4^{2-}
	5	?	CrF_5 , CrOCl_4^-
	6	八 面 体	$\text{K}_2[\text{CrOCl}_5]$
	8	拟十二面体	K_3CrO_8 (见正文)
$\text{Cr}^{\text{VI}}, d^0$	4	四 面 体	CrO_4^{2-} , CrO_2Cl_2 , CrO_3

a. 最稳定状态。

b. 四个短键和二个长键。

钛来说,虽然 Ti^{IV} 是最稳定氧化态, V^V 只是中等氧化剂, 铬(VI)则仅仅以含氧物种存在, 例如 CrO_3 、 CrO_4^{2-} 和 CrO_2F_2 , 它们都是强氧化剂。铬与硫族的第 VI 族元素除了化学计量相似以外, 只有在三氧化物的酸性、共价性和 CrO_2Cl_2 容易水解方面是相似的。

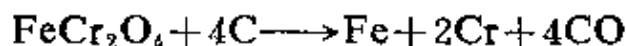
虽然在 Cr^{VI} 溶液的还原作用中 Cr^V 和 Cr^{IV} 作为短暂的中间物生成, 除了过氧络合物以外, 这些氧化态具有不稳定的水合化学, 因为它们容易歧化成 Cr^{III} 和 Cr^{VI} , 无论如何一些 Cr^V 和 Cr^{IV} 的固体和气体化合物是存在的。

最稳定和重要状态的铬是 Cr^{III} , d^3 , 它的八面体络合物中每一个 t_{2g} 能级都单独地被占据着, 得到了一种稳定的半充满层。铬的低氧化态是强还原剂; 已知水溶液中只有二价状态 Cr^{2+} 是熟悉。因为对 Cr 和第一过渡系后面各元素更重要的状态是低氧化态, 我们先讨论它。

铬的氧化态和立体化学汇列在表 25-C-1。

25-C-1. 单质

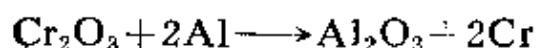
主要的铬矿是铬铁矿 $FeCr_2O_4$, 它是一种 Cr^{III} 处在八面体位置和 Fe^{II} 处在四面体位置的尖晶石。如果用作铁合金就不需要纯铬, 此时在炉中用碳还原铬铁矿就产生含碳的铬铁合金:



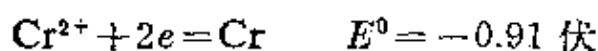
需要纯铬时, 铬铁矿首先用熔融碱和氧处理使 Cr^{III} 转化为溶于水的铬(VI)酸盐, 最后以重铬酸钠沉淀。然后用碳还原成 Cr^{III} 氧化物:



再用铝还原氧化物:



铬是一种白色、坚硬、有光泽和脆的金属,熔点 $1903^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 。由于它对一般腐蚀剂的抗腐蚀性很高,所以广泛用作电镀保护层。铬相当容易溶解在非氧化性无机酸中,例如盐酸和硫酸,但不溶于冷的王水或硝酸,无论它是浓的还是稀的。后两种试剂有点钝化金属铬,如何钝化不很了解。金属铬的电极电势是



因此不被钝化时铬较活泼,铬容易从铜、锡和镍盐的水溶液中把它们置换出来。高温时,铬能同卤素、硅、硼、氮、碳和氧直接化合。

铬的化合物

25-C-2. 二元化合物

卤化物 有些卤化物列于表 25-C-2 中。 Cr^{II} 的无水卤化物是用 HF 、 HCl 、 HBr 或 I_2 与铬在 $600-700^{\circ}\text{C}$ 时作用或在 $500-600^{\circ}\text{C}$ 时用 H_2 还原三卤化物获得。这些卤化物中 CrCl_2 最普通和最重要,溶于水中得到 Cr^{2+} 离子的兰色溶液。

Cr^{III} 的卤化物中红紫色的氯化物可以用各种方法来制备,例如 SOCl_2 对水合氯化物作用特别重要。 CrCl_3 在 600°C 左右的氯气流中可以升华,但如果在没有氯气时加热到这样高温, CrCl_3 就分解成 Cr^{II} 的氯化物和氯。片状或叶状形式的 CrCl_3 是它的晶体结构的推论,它是一种不常见的类型。 CrCl_3 的晶体结构是这样组成的:氯原子按立方密堆积排列,每一对 Cl 平面之间有二分之三的八面体孔隙被金属原子所占据。无金属原子介于其间的氯原子的那些交替层之间,只靠范德华引力结合在一起,因此晶体有平行于此层的明显裂纹。 CrCl_3 是唯一具有这种确实结构的物质, CrBr_3 同 FeCl_3 和 As 、 Sb 、 Bi 的三氯化物一样,它们在结构上

表 25-C-2 铬的卤化物

	Cr^{II}	Cr^{III}	高 和 混 合 氧 化 态		
F	CrF_2	CrF_3 绿色, 熔点 1404°C	CrF_4^{b} 绿色, 100°C 升华 $\text{Cr}_2\text{F}_5^{\text{d}}$ CrCl_4^{e}	CrF_5 红色, 熔点 30°C	CrF_6^{c} 黄色
Cl	CrCl_2	CrCl_3 紫色, 熔点 1150°C			
Br	CrBr_2	CrBr_3 黑色, 升华	CrBr_4^{e}		
I	CrI_2	CrI_3 黑色, 分解			

- a. 只在密闭系统熔化; 在敞开系统高于 600°C 歧化成 CrF_5 。
 b. 略与潮气接触变成棕色。
 c. 高于 -100°C 不稳定。
 d. 常常是非化学计量; 含有正八面体的 $\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_6$ 和高度畸变的 $\text{Cr}^{\text{II}}\text{F}_5$, 八面体两者公用角和棱边。
 e. 未知有固体; 当三卤化物在过量卤素中加热时似乎以蒸气形式存在。

的差别只是卤素原子是六方密堆积而不是立方密堆积。

氯化铬在纯水中在纯水中溶解速率不大, 但有 Cr^{II} 离子或象 SnCl_2 这样一类还原剂存在时就容易溶解, 因为这些还原剂能从 CrCl_3 中产生一些 Cr^{II} 。这是由于溶解过程能够发生电子转移, 电子从溶液中的 Cr^{II} 经过氯桥到晶体中的 Cr^{III} 。 Cr^{II} 能离开晶体并用于 Cr^{III} 而并不移动。无论如何, 还原剂的“增溶”效应必定与亚铬离子所引起的溶液中别的惰性 Cr^{III} 络合物以这种方式或某种相似方式的分解机理有关(21-18 节)。

氯化铬同各种给予配位体形成加合物。在四氢呋喃中用少量锌与 CrCl_3 作用得到四氢呋喃盐 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 的紫色晶体, 它能溶于有机溶剂, 是一种对制备其它铬化合物(如羰基铬或有机铬化合物)有特殊用途的物质。

氟化铬(IV)是将金属在约 350°C 氟化而制得, 在 350—500°C 时则得到 CrF_5 。

铬同氟在 200 大气压和 400°C 下的一个弹式反应器中反应, 生成低产量的六氟化物。

氧化物 只有 Cr_2O_3 、 CrO_2 和 CrO_3 是重要的。金属在氧中燃烧, Cr^{VI} 氧化物或重铬酸铵的热分解, 或者焙烧水合氧化物 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 都生成具有刚玉结构(2-2节)的绿色氧化物 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 一般叫做氢氧化铬, 其含水量是可变的, 它是在 Cr^{III} 盐的溶液中加入氢氧化物沉淀得到。如果灼烧太强烈, 氧化物就变成对酸、碱都呈惰性, 否则氧化铬和它的水合物是两性的, 易溶于酸生成水合离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 在浓碱中形成“亚铬酸盐”。

Cr_2O_3 与一些二价金属的氧化物经熔融而得到良好结晶的化合物 $\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, 该化合物具有尖晶石结构, Cr^{III} 离子占据八面体间隙。

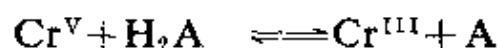
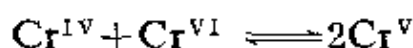
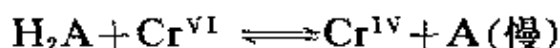
氧化铬和铬载于其它氧化物(如 Al_2O_3)上, 是各种反应重要的催化剂¹。

铬(IV)氧化物 CrO_2 通常用 CrO_3 的水热还原反应合成。它具有一种未畸变的金红石结构(即象在 MoO_2 中一样, 没有 $\text{M}-\text{M}$ 键)。 CrO_2 是铁磁性的并有金属的传导性, 可能由于电子离域进入由金属 d 轨道和氧 $p\pi$ 轨道重叠所形成的能带。

铬(VI)氧化物 CrO_3 是将硫酸加到 Na 或 K 的重铬酸盐溶液得到的, 是橙红色沉淀。这个红色固体对热是不稳定的, 高于它的熔点 (197°C) 就失去氧, 经过许多中间步骤以后得到 Cr_2O_3 。 CrO_3 易溶于水, 而且很毒。

1 C. P. Poole, Jr. and D. S. MacIver, *Adv. Catalysis*, 1967, 17, 223; R. L. Burwell et al., *Adv. Catalysis*, 1969 20, 2; P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 39.

CrO_3 和有机物质作用很剧烈并且可能爆炸。然而, CrO_3 在有机化学中广泛用作氧化剂, 普通以醋酸作为溶剂²。机理方面已作了许多研究, 认为首先生成铬酸酯(当纯时, 它们有很大爆炸性), 然后进行 C—H 键断裂, 在决定速率一步中产生 Cr^{IV} 作为第一步产物; 总的方案似乎是



CrO_3 的晶体结构是由 CrO_4 四面体公用角的无限链组成³。

其它二元化合物 硫化铬体系是很复杂的, 有两种形式 Cr_2S_3 , 而且在 Cr_2S_3 和 CrS 之间有几种中间物相⁴。菱形的 Cr_2S_3 有复杂的电磁性质⁵。

25-C-3. 铬(II), d^4 的化学

亚铬离子 Cr^{2+} 离子的水溶液是天兰色的, 最好是将电解的金属铬溶于稀无机酸中制备 Cr^{2+} 离子, 也可以用锌汞齐或电解还原 Cr^{III} 溶液来制备。各种水合盐可以从它们溶液中结晶出来, 例如 $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

Cr^{2+} 离子容易被氧化:



2 例如见, K. B. Wiberg and S. K. Mukherjee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2543; A. K. Aswathy and J. Rocek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 991; L. F. Fieser and M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Vols. 1 and 2, 1967, 1969.

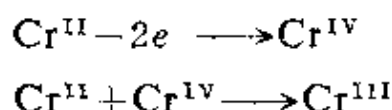
3 J. S. Stephens and D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.*, 1970, B. 26, 222.

4 A. W. Sleight and T. A. Bither, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 566; T. J. A. Popma and C. F. Van Bruggen, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 73; F. Huiliger, *Structure and Bonding*, 1968, 4, 83.

5 C. F. Van Bruggen, M. B. Vellinga, and C. Haas, *J. Solid State Chem.*, 1970, 2, 303.

因此溶液必须防御空气的作用,即使这样,它也能将水还原并放出氢气,水分解的速率随酸度和阴离子的存在而改变。

Cr^{2+} 还原其他离子的机理已广泛研究过(特别是由托皮(H. Taube)和他的同事),研究结果指出 Cr^{3+} 络离子对取代是惰性的。在这方面已获得关于配位体-成桥过渡态(21-18节)的许多知识。 Cr^{2+} 的氧化产物决定于氧化剂的本性。单电子氧化剂,通常产物是 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 或 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ 离子,式中 X 来自氧化剂。双电子氧化剂氧化的可能途径是:



在某些情况下,已知道所生成的中间物种(可能是双核)⁶。例如, O_2 对 Cr^{2+} 的高氯酸盐溶液作用,起初可能形成 CrO_2Cr 基,它质子化以后得到 $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$,随之转变成最终产物 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;所有的氧原子似乎消耗在后者。

在 ClO_4^- 或 BF_4^- 溶液中使用 Cr^{2+} 还原烷基卤化物和其它有机物曾被广泛研究过,有几分因为从中可能得到带有一个 $\text{Cr}-\text{C}$ 键的 Cr^{III} 物种⁷。例如, CHCl_3 被 Cr^{2+} 还原得到 $[\text{Cr}(\text{CHCl}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$;看来这样的还原反应是游离基反应而不是电子传递机理所起的作用。烷基卤化物能额外地被还原到烷烃,特别是如果以含水 DMF 作为溶剂并有乙二胺存在时⁸;烷基中间物(例如 $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Rn}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$)不稳定容易水解和质子化而生成 RH 。

收集到的另一例子是多硫化物离子被 Cr^{2+} 还原,由此生成了

6 例如见, R. C. Thompson and G. Gordon, *Inorg. Chem.*, 1966 **5**, 557, 562.

7 J. R. Hanson and E. Premuzic, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1968, **7**, 247(评论); M. D. Johnson et al., *J. Chem. Soc., A*, 1970, 507, 511, 517, 523; D. D. Davis and W. B. Bigelow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5127; W. Schmidt, J. H. Swinehart and H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1117.

8 J. K. Kochi and J. W. Powers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 137.

绿色的 $[\text{CrSH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 离子⁹。

亚铬络合物 已知较少量的 Cr^{II} 卤化物的络合物。卤化物与氨形成加合物, 例如 $\text{CrCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n=1-6$), 与腈形成加合物如 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, 卤素络离子 KCrF_3 (畸变的钙钛矿结构) 和 K_2CrCl_4 也已得到。

CrCl_2 的乙醇溶液与乙二胺¹⁰ 反应形成 $[\text{Cren}_5]^{2+}$ 和 $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]^+$ 的盐, 但在水溶液中容易失去这二个胺。其它络合物有 $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ 、 $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 和 $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{diars}_2\text{X}]\text{X}$ 。

与一些“三脚架式”配位体 (21-3 节) 形成带有畸变三角双锥几何构型的 5-配位络合物。例如 $[\text{Cr}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]^+$ 、 $[\text{Cr}(\text{PN}_3)\text{I}]^+$ 和 $[\text{Cr}(\text{PN})_3\text{Br}]^+$ $\{\text{PN}_3 = (\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\}$ 这些都是具有预期的 $e'' \rightarrow a_1$ 和 $e' \rightarrow a_1$ 两个 $d-d$ 跃迁的高自旋络合物。

铬(II) 形成的几种双核物种, 其中金属原子之间有四重相互作用。在一些醋酸盐中, $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 是最熟悉和稳定的亚铬化合物之一, 它是由 Cr^{2+} 溶液加到醋酸钠溶液中沉淀出来的红色固体。它的结构是典型的羧酸基桥双核络合物(19-11 节), 以水分子作为端基¹²。Cr—Cr 距离为 2.36\AA , 有人提出有强的、多重相互作用, 包括一个 σ 、二个 π 和一个 δ 成分。在两个 d^4 金属离子间这种四重相互作用是化合物抗磁性的原因。已知另一些实质上是抗磁性的其它 Cr^{II} 羧酸盐, 它们大概具有同样的双核结构。

或许最值得注意的双核亚铬化合物是烯丙基铬 $\text{Cr}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_4$,

9 M. Ardon and H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3661.

10 A. Earnshaw, L. F. Larkworthy and K. C. Patel, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1339.

11 F. Mani and L. Sacconi, *Inorg. Acta Chim.*, **4**, 365.

12 F. A. Cotton *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3801.

已报导过 Cr—Cr 距离¹³ 是 1.97 Å, 曾报导 $\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 中阴离子具有 $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$ 型的结构, Cr—Cr 距离是 1.98 Å¹⁴。显然 $d^4\text{Cr}^{\text{II}}$ 原子是经过一个四重键重新连结起来的, 而且距离的缩短确实是显著的。

Cr^{II} 化合物的电子结构 在八面体环境中可能有 $t_{2g}^3e_g^1$ 和 t_{2g}^4 两种电子排布。磁矩数据有效地表明, 一般铬(II)化合物是高自旋型, 通常服从居里-惠斯(Curie-Weiss)定律, 磁矩~4.95 波尔磁子, 即接近于只考虑自旋值。除了链烷酸盐和苯甲酸盐之外, 有一种接近于抗磁性的红色甲酸盐生成, 也存在蓝色的顺磁性甲酸盐; 其结构可能不同于醋酸盐(见前面)。 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ 离子的磁矩只有~3.2 波尔磁子, 因此是低自旋络合物。

单核高自旋络合物只有一个自旋允许吸收带 ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ ($t_{2g}^3e_g \rightarrow t_{2g}^2e_g^2$) 跃迁, 是预料到的 O_h 点群。水合 Cr^{II} 离子的蓝色可归因于在约 700 毫微米处存在比较宽的吸收带。可是因为八面体的畸变(在下面讨论), 吸收带实际上归因于几种几乎重叠的跃迁, 并在近红外区同样存在其它吸收带。

如上面已指出(20-10 节), 具有高自旋构型的 d^4 离子必定引起八面体环境的姜-泰勒畸变。在各种例子中精密的 X-射线研究已指出有显著畸变, 发现象 Cu^{I} 化合物(25-H-3 节)这样普通的类型中, 有二个配位体离金属离子比其它四个配位体更远些。例如在 CrCl_2 中有四个 Cl^- 在 2.39 Å, 二个 Cl^- 在 2.90 Å, 在 CrF_2 、 CrBr_2 和 CrS 中也观察到非常相似的畸变。在八面体环境中 Cr_2F_5 化合物含有 Cr^{2+} 和 Cr^{3+} 两种离子, 但 Cr^{2+} 离子周围带有四个短键 (1.96—2.01 Å) 和二一个长键 (2.57 Å) 呈高度畸变的八面体。

13 T. Aoki et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1969, 42, 545.

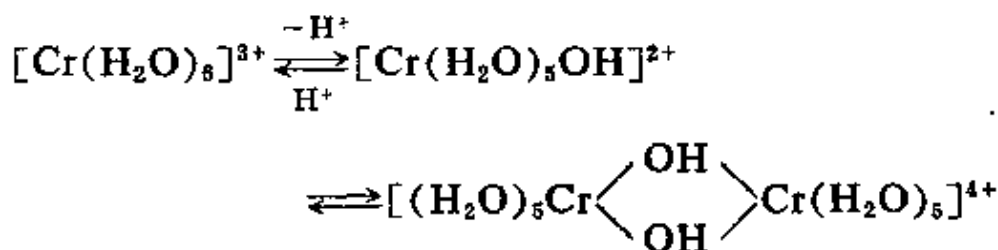
14 J. Krausse and G. Schödl, *J. Organometallic Chem.*, 1971, 27, 59.

25-C-4. 铬(III) d^3 的化学

铬(III)络合物¹⁵ 实际上许多铬(III)络合物都是六配位的(只有少数例外)。这些络合物在水溶液中的主要特征是相对的动力学惰性。

Cr^{III} 络合物的配位体取代反应较半衰期为几个小时的 Co^{III} 络合物只快 10 倍左右。大多由于这种动力学惰性,因此许多络合物能以固体离析出来,甚至它们在热力学非常不稳定的条件下,在溶液中也能维持较长的时间。

六水合离子, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 是正八面体, 存在于水溶液和许多盐中, 如紫色水合物 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 和其它相似盐, 以及广泛系列的矾 $\text{M}^{\text{I}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中。氯化物有三种异构体, 另二个是暗绿色的反式- $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 它是通常商业上有用的盐和淡绿色的 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 该水合离子是酸性的 ($\text{p}K=4$), 和羟基离子缩合成二聚的羟桥物种:



加入更多的碱, 形成可溶的高分子量的多聚体, 最后生成暗绿色凝胶。

氨和氨络合物¹⁶是最多的和研究最广泛的铬衍生物。它们包括纯氨 $[\text{CrAm}_6]^{3+}$, 氨-水混合型即 $[\text{CrAm}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ($n=0-4$,

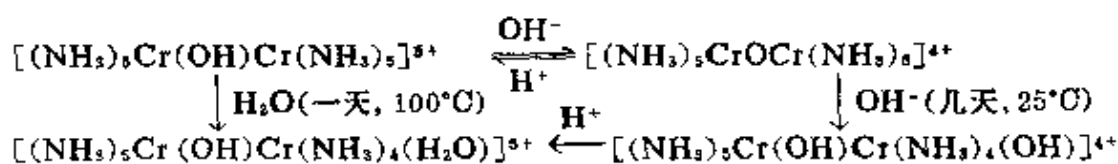
15 J. E. Earley and R. D. Cannon, *Transition Metal Chem.*, 1965, 1, 34(铬^{III}的水合化学)。

16 C. S. Garner and D. A. House, *Transition Metal Chem.*, 1970, 1, 59; W. W. Fee, J. N. MacB. Harrowfield and W. G. Jackson, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2612.

6), 氨-酸基混合型即 $[\text{CrAm}_{6-n}\text{R}_n]^{(2-n)+}$ ($n=1-4, 6$), 和氨-水-酸基混合型, 例如 $[\text{CrAm}_{6-n-m}(\text{H}_2\text{O})_n\text{R}_m]^{(3-m)+}$ 。在这些一般式子中, Am 代表单齿配位体 NH_3 或多齿配位基胺(例如乙二胺)的一半, R 代表一个酸基配位体例如卤素离子、硝基或硫酸根离子。这些氨络合物提供了八面体络合物中所可能存在的全部异构体种类的实际例子。

多胺络合物的制备有时存在困难, 部分由于在中性或碱性溶液中常常形成羟桥或氧桥的多核络合物。因此往往从 Cr^{IV} 的过氧化物¹⁷ 便利地制备多胺络合物(见下文); 如 HCl 对 $[\text{Cr}^{\text{IV}}\text{en}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的作用生成蓝色盐 $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{en}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 。

一些代表性多核络合物的结构已完全确定,^{17a} 如下面所示:



该氧桥络合物具有一个线形 $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ 键, 同其它的 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 基中一样, 表示 $d\pi-p\pi$ 键合。

$[\text{CrX}_6]^{3-}$ 型阴离子络合物也是普通的, 其中 X 可以是 F^- 、 Cl^- 、 NCS^- 、 CN^- , 如果有中性配位体存在, 它们也可以具有较低的电荷, 如在 $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ 离子中¹⁸。双齿或多齿配位基阴离子的络合物也已知道, 如 $[\text{Crox}_3]^{3-}$ 为其一例。

暗蓝色的 $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 是一种不同类型的阴离子络合物, 用制备 V、Ti、Tl 和 W 相似化合物的方法, 即在 $650-850^\circ\text{C}$ 时使 CrCl_3 和 CsCl 相互作用来制备 $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 。 $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 离子有三个桥键氯原子,

17 D. A. House, R. G. Hughes and C. S. Garner, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1077, 1519.

17a M. Yevitz and J. A. Stanko, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1512.

18 对其他化合物见 M. A. Bennett, R. J. H. Clark and A. D. J. Goodwin, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1621.

这与 $W_2Cl_9^{3-}$ 相似(26-C-4节),只是 Cr^{3+} 离子从它们八面体中心互相排斥以及磁矩值正常,这表明 $Cr_2Cl_9^{3-}$ 离子中没有 $Cr-Cr$ 键¹⁹。

如预期的那样, Cr^{III} 也能形成其它类型的络合物,包括与 β -二酮和类似配位体形成中性络合物,例如 $Cr(acac)_3$ 和 $Cr(OCOCF_3)_3$ ²⁰。 Cr^{III} 也可形成具有异常结构的碱式醋酸盐化合物。碱式盐单元是 $[Cr_3O(CH_3COO)_6L_3]^+$ 其中O原子在Cr原子组成的等边三角形中心。有二个成桥的 CH_3COO 基跨过三角形每一棱边。最后,一个分子的L(是水,吡啶等),对每一个Cr配位,因此它具有畸变八面体配位²¹。这种氧居中心的三角形结构似乎是 M^{III} 羧酸盐的特征,也可能是硫酸盐和某些氯络合物的特征。尤其是在作为 M^{III} 的Fe、Mn、V、Ru(还可能有 Co^{III})的含氧醋酸盐中也发现了这种结构。

配位数三的络合物存在于二烷基胺化合物中²²,例如 $Cr[N(\text{异}-C_3H_7)_2]_3$;曾提出过结合立体因素和多重键来解释这种单体的稳定性。

最后,如上所述, $CrCl_3$ 与乙醚、腈、胺和磷形成许多加合物,它们具有 $CrCl_3 \cdot 2L$ 或 $CrCl_3 \cdot 3L$ 化学式。加合物 $CrCl_3 \cdot 2NMe_3$ 为证实非八面体 Cr^{III} 络合物提供了很少有的例子,如经X-射线研究所确证的胺基在轴上的三角双锥结构²³。曾用直接相互作用的方法制备了卤桥络合物例如 $[CrCl_3(PR_3)_2]_2$ ²⁴。

19 R. Saillant and R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1226.

20 D. W. A. Sharp *et al.*, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 3110.

21 L. Dubicki and R. L. Martin, *Austral. J. Chem.*, 1969, 22, 701.

22 D. C. Bradley *et al.*, *Chem. Comm.* 1968, 495; 1971, 411.

23 J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 852.

24 M. A. Bennett, R. J. H. Clark and A. D. J. Goodwin, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 541.

铬(III)络合物的电子结构²⁵ 八面体 Cr^{III} 络合物的磁性是不复杂的。从简单的轨道分裂图(20-3 节)可见,所有这些络合物一定有与配位场强弱无关的三个未成对电子,这点已为所有单核络合物所证实。更完善的理论进一步指出 Cr^{III} 络合物磁矩应当更接近(但稍微低一些)于只考虑自旋值 3.88 波尔磁子,这在实验上也已观察到。

Cr^{III} 络合物光谱的主要特征也已充分了解。部分能级图表示在图 25-C-1。在已观察到的许多络合物中,所看到的三个自旋-容许跃迁是预料到的。确实,由 Tsuchida 开始建立的光谱化学系列使用了 Cr^{III} 和 Co^{III} 络合物的数据。 Cr^{III} 水合离子中在 17,400、24,700 和 37,000 cm^{-1} 处发现谱带。

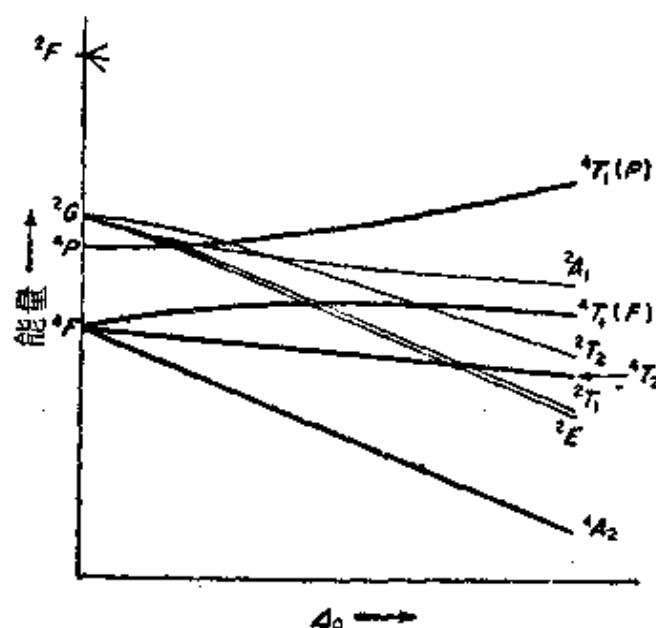


图 25-C-1 八面体场中 d^3 离子的部分能级图(也是在四面体场中 d^3 离子的能级图)。四重态用粗线画

天然或合成的红宝石是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 含有不多的 Cr^{III} 离子(取代

25 L. S. Forster, *Transition Metal Chem.*, 1969, 5, 1; J. R. Perumareddi, *Coordination Chem. Rev.*, 1969, 4, 73; C. Furlani, *Coordination Chem. Rev.*, 1966, 1, 51.

了 Al^{III} 离子)。因此 Cr^{III} 在红宝石的环境中是氧离子稍畸变的 (D_{3d}) 八面体。 Cr^{III} 在红宝石中的自旋-容许带频率表示 Cr^{III} 离子受到很大压缩, 因为计算得到的 Δ_0 值远比在 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子中或在其它氧化物晶格和玻璃中为大。在红宝石中也观察到从 ${}^4\text{A}_2$ 基态到自由离子的 ${}^2\text{G}$ 态而引起的双重态自旋-禁戒跃迁。跃迁到 ${}^2\text{E}$ 和 ${}^2\text{T}_1$ 态上产生非常尖锐的谱线, 因为这些状态能量线的斜率与基态相同 (除了极弱场外)。这种关系在 20-6 节中有关 Mn^{II} 络合物处有更充分说明。

上述的二重态在红宝石激光器的运转中起着关键作用。在这种激光器中红宝石的大单晶受到具有适当频率的光照射使其激发到 ${}^4\text{T}_2(\text{F})$ 态。某一能量差的确切值和松弛时间是这样的: 在红宝石中, 体系迅速产生非辐射跃迁 (即晶格以振动形式失去能量) 到 ${}^2\text{E}$ 和 ${}^2\text{T}_1$ 态, 而不经衰减直接反回到基态。该体系通过受激辐射出锐线 (此线与受激辐射相同), 从这些双重态回到基态。因此非常强烈的脉冲, 产生单色和相干的 (所有发射都是同相) 辐射, 这些辐射可应用于通讯和作为能源。

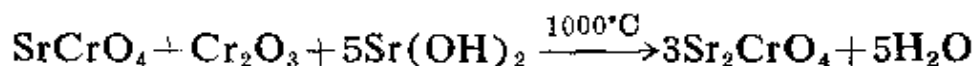
有机铬(III)络合物²⁶ 上面曾提到具有稳定 $\text{Cr}-\text{C}$ 键的络合物, 但除此以外, 还有一些化学式为 CrR_3L_n 的其它烷基和芳基络合物, 其中 L 通常是一个醚分子, 例如四氢呋喃。烷基铝或格氏试剂与 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 作用可得到 CrR_3L_n 。烷基铬的络合物较不稳定, 对它们分解的方式已进行过许多研究^{26a}, 而象 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 3\text{THF}$ 这样的芳基络合物却很稳定。一些甲基络合阴离子, 例如 $\text{Li}_3[\text{Cr}(\text{CH}_3)_6]$ 也相当稳定¹⁴。

26 *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie*, 8th edn., Main Suppl. Vol. 3, *Organometallic Compounds of Chromium*, Verlag Chemie, 1971.

26a R. P. A. Sneedon and H. H. Zeiss, *J. Organometallic Chem.*, 1970, **22**, 713; 1971, **26**, 101.

25-C-5. 铬(IV) d^2 的化学

铬(IV)化合物或许稍微比铬(V)化合物多一些和稳定一些,但仍然比较稀有。已知的有 $M_2^{II}CrO_4$ 、 $M_3^{II}CrO_5$ 和 $M_4^{II}CrO_8$ 一些混合氧化物,但只有含 Ba 和 Sr 的蓝黑色 $M_2^{II}CrO_4$ 化合物是充分鉴定过的。这些在空气中稳定的化合物含有不连接的 CrO_4^{2-} 离子,磁矩为 ~ 2.8 波尔磁子;它们可用下列反应制得,例如:



络合物 最普通的化合物是过氧化物,下面要讨论。将化学计量的 $CrCl_3$ 和 KCl 氟化可得到氟铬(IV)酸盐²⁷,例如 K_2CrF_6 和 $KCrF_5$,两者都可能含有八面体 Cr^{IV} 。

最异常的 Cr^{IV} 化合物是带有 $Cr-C$ 、 $Cr-N$ 和 $Cr-O$ 键的化合物,以 $Cr(CH_2SiMe_3)_4$ ²⁸、 $Cr(NEt_2)_4$ 和 $Cr(OBu^t)_4$ ²⁹ 为例,这些化合物意外地稳定,是蓝色、挥发性、单聚、顺磁性物质。甲硅烷基化合物是通过 Cr^{III} 物种氧化得到的,将 Me_3SiCH_2MgCl 作用在 $CrCl_3 \cdot 3THF$ 上即得,用 $LiNR_2$ 可得到类似的二烷基胺化合物;二烷基胺与醇作用可以制得烃氧化物,其磁性和电子吸收光谱性质与畸变四面体结构一致。

25-C-6. 铬(V) d^1 的化学

在简单化合物中这种氧化态不十分知道,电子自旋共振光谱提议,含有铬的许多氧化物晶格被适当氧化或还原时,可能会有铬(V)。认为这些离子是乙烯聚合生产聚乙烯时含铬的矾土催化剂上的活性晶格点(参照二十四章)。

将 ClF_3 、 BrF_3 或 BrF_5 与 CrO_3 或 $K_2Cr_2O_7$ 作用曾制备出氟

27 G. Siebert and W. Hoppe, *Naturwiss.*, 1970, 58, 95.

28 G. Yagupsky *et al.*, *Chem. Comm.*, 1970, 1369; J. C. S. Dalton, 1972(印刷中)

29 参看 D. C. Bradley *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 772-1433.

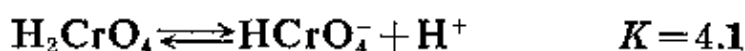
氧化合物 CrOF_3 的不纯物。用 SOCl_2 与 CrO_3 反应可制得 CrOCl_3 。某些卤络合物和卤氧络合物也是知道的。对潮气敏感的氟氧铬(V)酸盐 KCrOF_4 和 AgCrOF_4 可以用 CrO_3 处理 KCl (或 AgCl) 和 BrF_3 的混合物而得到。通式为 $\text{M}_2^{\text{II}}[\text{CrOCl}_5]$ 的氯氧化物, 是在 0°C 、有碱金属存在时用浓盐酸还原 CrO_3 来获得的。

碱金属和碱土金属铬(V)酸盐已经制得, 它们是暗绿色吸湿性固体, 水解并歧化成 Cr^{III} 和 Cr^{VI} 。 Na_3CrO_4 的磁化率相当于一个未成对电子, Li_3CrO_4 、 Na_3CrO_4 和 $\text{M}_3^{\text{II}}(\text{CrO}_4)_2$ 化合物似乎含有不连续四面体 CrO_4^{3-} 离子。

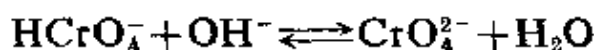
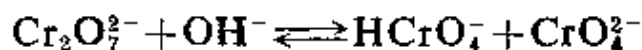
Cr^{V} 物种在溶液中能持久存在的唯一证明是通过将铬(VI)酸盐溶解在 65% 的发烟硫酸中而得到的蓝色溶液的磁性和放出 O_2 的量与 Cr^{V} 的形成相符合, 但该物种的性质尚未确定。

25-C-7. 铬(VI) d^0 的化学

铬酸盐和重铬酸盐离子 在 pH 大于 6 的碱性溶液中, CrO_3 形成四面体黄色铬酸根 CrO_4^{2-} ; pH 在 2~6 之间 HCrO_4^- 和橙红色重铬酸根 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 处于平衡; pH 小于 1 时主要物种是 H_2CrO_4 。它们的平衡如下:



此外, 还存在碱式水解平衡:

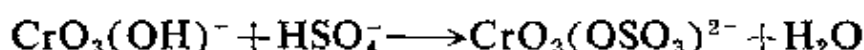
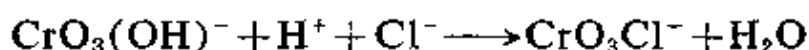


对各种各样的碱进行了动力学研究³⁰。

平衡对 pH 的依赖是十分活泼的, 在加入阳离子形成难溶的

30 见 J. R. Pladziewicz and J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 634.

铬酸盐沉淀(例如 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+)而不是重铬酸盐沉淀。而且各物种的存在决定于所用酸的性质, 上述平衡只存在于 HNO_3 和 HClO_4 溶液中。当使用盐酸时基本上定量地转变为氯铬酸根, 用硫酸时则形成硫酸根络合物:



将 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶解在热的 6M HCl 中可以简单地制得橙色氯铬酸钾并结晶出来。它可以在 HCl 中重结晶, 但被水解³¹。



用类似方法可以得到 CrO_3F^- 、 CrO_3Br^- 和 CrO_3I^- 的钾盐。由于它们的存在, 即使 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 是一个强氧化剂, 而对卤离子的氧化作用在动力学上是缓慢的。

重铬酸盐的酸性溶液是强氧化剂:



Fe^{2+} 和另一些常见离子被 Cr^{VI} 氧化的机理已详细研究过, 同单-和双-电子的还原剂反应, 开始生成的分别是 Cr^{V} 和 Cr^{IV} ³²。

然而在碱性溶液中铬酸根只有很弱的氧化作用:



铬(VI)不产生广泛和复杂系列的多酸, 而 V^{V} 、 Mo^{VI} 和 W^{VI} 的弱酸性氧化物有聚阴离子的特性。这可能由于较小铬离子有较大大程度的多重键 $\text{Cr}=\text{O}$ 的原因。除了铬酸根和重铬酸根以外, 没有含氧酸和极其重要的阴离子, 虽已报导过有三铬酸盐 $\text{M}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ 和四铬酸盐 $\text{M}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ 存在。铍盐中重铬酸根的结构如图 25-C-2

31 J. Y. Tong and R. L. Johnson, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 1902.

32 J. H. Espenson, *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 1880, 1884, 1889; G. P. Haight, T. J. Huang and B. Z. Shakhshiri, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1971, 33, 2168.

所示。

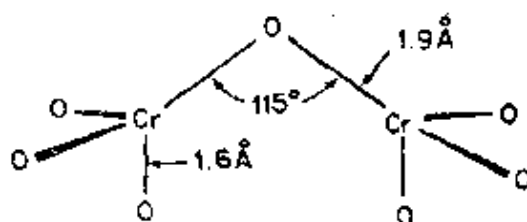
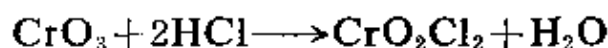
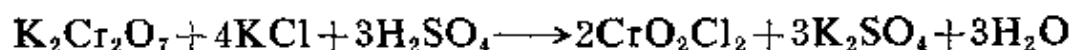


图 25-C-2 在 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中获得重铬酸根的结构

卤氧化物 最重要卤氧化物是铬酰氯 CrO_2Cl_2 ，它是一种深红色液体（沸点 117°C ）。用氯化氢和氧化铬（VI）反应可生成 CrO_2Cl_2 ：



将重铬酸盐和碱金属氯化物在浓硫酸中加热：



和用其它方法也能生成 CrO_2Cl_2 。 CrO_2Cl_2 易感光然而在别的方面比较稳定，虽然它能激烈氧化有机物，可是常常有选择性³³。它被水解成铬酸根和盐酸。

铬酰氟 CrO_2F_2 可由氟化 CrO_2Cl_2 或用无水 HF 和 CrO_3 反应来制得，它是一种很稳定的红棕色气体³⁴。

其它卤氧化物，例如 CrOF_4 是已知的， CrO_3 和羧酸酐反应可以制得氟代羧酸盐，例如 $\text{CrO}_2(\text{OCOCF}_3)_2$ ³⁵。

25-C-8. 铬（IV）、（V）、（VI）的过氧化物

和 Ti、V、Nb、Ta、Mo、W 等其它过渡金属一样，铬在高氧化态时生成过氧化物，在溶液内，它们都多少有些不稳定，缓慢分解并放出氧气，而有些过氧化物在空气中爆炸或燃烧。主要的几种

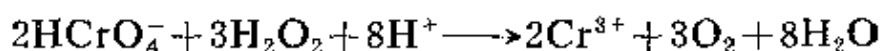
33 F. Freeman, P. D. McCart and N. J. Yamachika, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4621; B. K. Sharples and T. C. Flood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2316.

34 W. V. Rochat J. N. Gerlach and G. L. Gard, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 999.

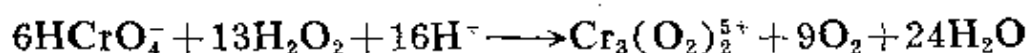
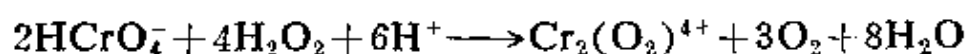
35 J. N. Gerlach and G. L. Gard, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1565.

加合物是深蓝色的过氧化铬 CrO_5 的加合物, 紫色过铬酸盐、红色过铬酸盐和 CrO_4 的加合物。

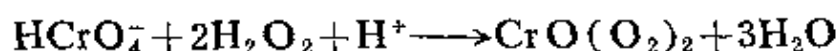
用过氧化氢处理重铬酸盐的酸性溶液, 迅速显出深蓝色, 但不能持久, 总反应是



反应依赖于条件, 生成的中间物有些已鉴定过。低于 0°C 生成绿色阳离子³⁶:



蓝色物种是室温时的一种产物:



它很容易分解, 产生 Cr^{3+} , 但 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 萃取到乙醚中就比较稳定, 向乙醚溶液中加入吡啶得到 pyCrO_5 化合物, $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 在苯中是单体, 本质上是抗磁性的。这些事实使得能够写出蓝色物种的化学式, 如含有 Cr^{VI} 的 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 分子的水、乙醚或吡啶的加合物。醚合物 $\text{CrO}_5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 分解或同有机物反应提供了氧的一种来源, 可能是单一态的氧³⁷。 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 的吡啶、2, 2'-联吡啶和

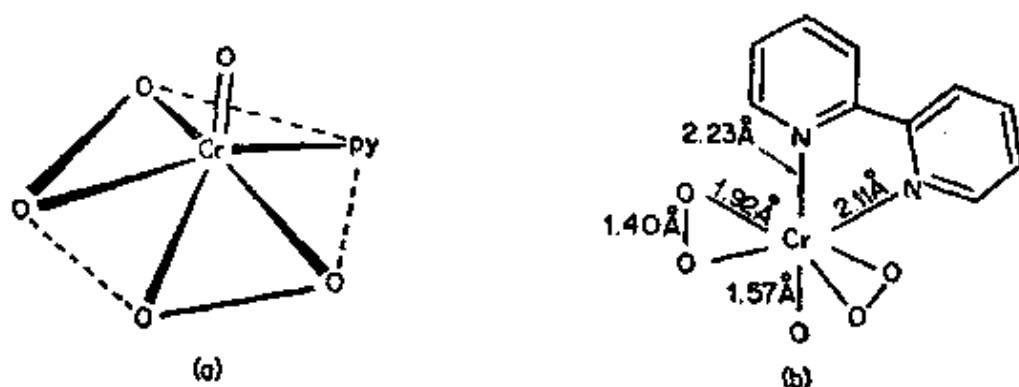


图 25-C-3 (a) $\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{py}$ 和 (b) $\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{bipy}$ 的结构。(a) 的配位多面体近似于氧化物的氧在顶上的五角锥结构

36 A. C. Adams *et al.*, *J. Amer. Soc.*, 1969, 90, 5761.

37 H. W. S. Chan, *Chem. Comm.*, 1970, 1550.

1, 10-二氮杂菲加合物的 X-射线研究³⁸ 确定双过氧基形式如图 25-C-3 所示。后两化合物中第二个给予体键是弱的和不重要的；只有当螯合效应起作用时，才形成第二个给予体键，否则就没有。

H_2O_2 同中性或微酸性的 K、 NH_4 、或 Tl 的重铬酸盐溶液作用时，生成抗磁性的、蓝紫色的激烈爆炸性盐。认为它们含有 $[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}(\text{O}_2)_2\text{OH}]^-$ 离子，这涉及到 CrO_5 因为它们含有同一数目 (2) 的过氧基，只要加入 OH^- ， CrO_5 就能转化为紫色盐。

用 30% 过氧化氢处理碱性铬酸盐溶液，并进一步处理后，可以离析出红棕色过氧铬酸盐 M_3^+CrO_8 。它们是顺磁性的，每一化学式单元有一个未成对电子， K_3CrO_8 与 K_3NbO_8 和 K_3TaO_8 这两种五价的重金属盐生成混晶。因此它可以表示为拟十二面体 $(D_{2d})\text{Cr}^{\text{V}}$ 的四过氧基络合物(图 25-C-4)。

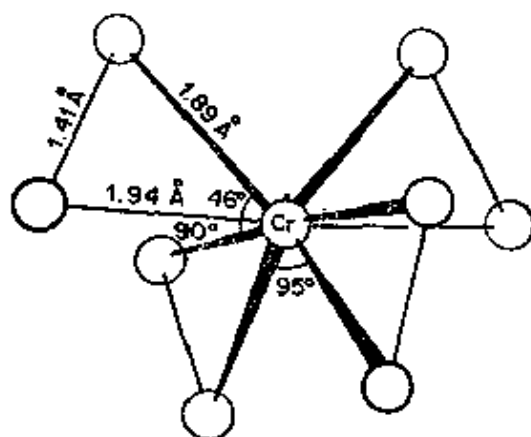


图 25-C-4 CrO_8^{3-} 离子的十二面体 (D_{2d}) 结构

将用于制备 $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$ 的反应混合物加热到 50°C ，然后冷却到 0°C 时，得到 $(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$ 的棕色晶体。 $(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$ 和 KCN 溶液经温和地加热而得到 $\text{K}_3[\text{CrO}_4(\text{CN})_3]$ 。氮化合物的 X-射线研究显示出它有图 25-C-5 所示的结构，已提议它是含有二个超氧离子配位的 Cr^{II} ，鉴于磁性数据，表明 $(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$ 存在二个未

38 R. Stromberg and L. Ainalen, *Acta Chem. Scand.*, 1968, **22**, 1439.

39 D. A. House, R. G. Hughes, and C. S. Garner, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 1077, 1519; S. H. Caldwell and D. A. House, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 151

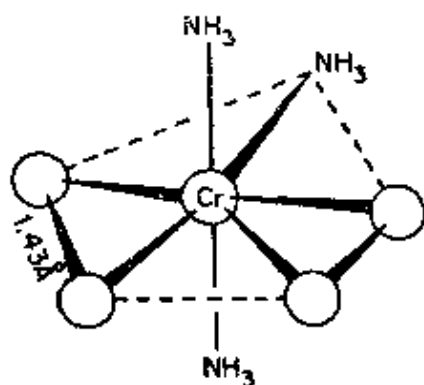


图 25-C-5 $(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$ 的五角双锥结构。

成对电子，这与假定 Cr^{II} 在 $(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$ 中是抗磁性的颇不一致，似乎更自然考虑它是包含二个未成对电子 Cr^{IV} ，被过氧离子所配位，然而可能是反常的。

最后， H_2O_2 和含有乙二胺或其它胺的 CrO_3 水溶液作用产生铬(IV)络合物，例如橄榄绿的 $[\text{Cren}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。如上所述，这些化合物用作制备 Cr^{III} 胺络合物³⁹ 的原料。

Ti、Cr、Nb、Ta 的过氧化物中过氧基的键合，被称为“弯曲”金属—氧键。有报导这种化合物为十二面体 (K_3CrO_8) 或五角双锥 $[\text{K}_2\text{W}_{12}\text{O}_{11}, \text{CrO}_4(\text{NH}_3)_3, \text{CrO}_5\text{py}]$ 结构，该结构具有过氧基和金属原子形成的三元环。在这两种结构中，金属—配位体轨道之间的正常角度是 $71-72^\circ$ ，而过氧基 $\text{O}-\text{M}-\text{O}$ 在金属—配位体方向之间的角度为 45° 。因此金属 σ -轨道轴在 $\text{M}-\text{O}$ 线外侧约 20° ，并且认为键是“弯曲”的。类似的弯曲键也存在于含有三元环的其它化合物中，明显的是环丙烷和氧杂环丙烷这种键合作用包含 $\text{O}-\text{O}$ 距离的缩短在 BaO_2 中 $\text{O}-\text{O}$ 距离 1.49\AA ，在 CrO_5py 中 $\text{O}-\text{O}$ 距离为 1.40\AA 。这些数字可以与在 $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ 和 $\text{O}_2\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ (见 21-6 节和 24-A-4 节) 中求得的 1.30\AA 作一比较，可见后者具有 O_2 分子的特征。

曾指出，稳定的过氧化物形成正常配位键时其中的键角约为 70° 。

25-D. 锰

与 Ti、V、Cr 一样, 锰的最高氧化态相当于 $3d$ 和 $4s$ 电子的总数。这种 VII 氧化态只存在于 MnO_4^- 、 Mn_2O_7 和 MnO_3F 的含氧化物中, 而这些化合物表明与相应的卤化物有某些相似性质, 例如氧化物的不稳定性。锰(VII)是强氧化剂, 通常被还原到 Mn^{II} 。中

表 25-D-1 锰的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	例
Mn^{III}	4	四面体	$\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$
Mn^{II}	4 或 6	正方形	$[\text{Mn}(\text{酞花青})]^{2-}$ ^b
Mn^{I}	5	三角双锥	$\text{Mn}(\text{CO})_5$, $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3]^-$
	4 或 6	正方形	$(\text{Mn}(\text{酞花青}))^{2-}$ ^b
Mn^0	6	八面体	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$
$\text{Mn}^{\text{I}}, d^6$	6	八面体	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^+$
$\text{Mn}^{\text{II}}, d^5$	4	四面体	MnCl_2 , $\text{MnBr}_2(\text{OPR}_3)_2$
	4	正方形	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$
	6 ^a	八面体	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{4-}$
	5	?	$[\text{Mn}(\text{dienMe})\text{X}_2]$
		三角双锥	$[\text{Mn}(\text{trenMe}_3)\text{Br}]\text{Br}^b$
	7	NbF_7^- 结构	$[\text{Mn}(\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$
	8	十二面体	$(\text{Ph}_4\text{As})_2\text{Mn}(\text{NO})_2^c$
$\text{Mn}^{\text{III}}, d^4$	5	正方形锥	$[\text{bipyH}_2][\text{MnCl}_5]$
	6 ^a	八面体	$\text{Mn}(\text{acac})_3$, $[\text{MnOx}_3]^{3-}$, MnF_3 (畸变)
	7	?	$[\text{Mn}(\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]^-$
$\text{Mn}^{\text{IV}}, d^3$	6	八面体	MnO_2 , $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, MnCl_6^{2-}
$\text{Mn}^{\text{V}}, d^2$	4	四面体	MnO_4^{3-}
$\text{Mn}^{\text{VI}}, d^1$	4	四面体	MnO_4^{2-}
$\text{Mn}^{\text{VII}}, d^0$	3	平面正方形	MO_3^+
	4 ^a	四面体	MnO_4^- , MnO_3F

a. 最普通状态。

b. M. Ciampolini and N. Nardi, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 1150.

c. J. Drummond and J. S. Wood, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 226.

间氧化态是知道的, 但只有 Mn^{V} 的少数化合物鉴定过; 尽管如此 Mn^{V} 物种常被假定为高锰酸盐的还原反应中的中间物。虽然 Mn^{II} 是最稳定状态, 但在碱性溶液中非常容易被氧化。锰的各种氧化态和立体化学汇列在表 25-D-1。

25-D-1. 单质

锰是比较丰富的元素, 约为地壳组成的 0.085%。在重金属中间只有铁比锰更丰富。虽然广泛地分布着, 但锰存在一些丰富矿床, 主要是氧化物、氢氧化物或碳酸盐, 从这些化合物或煅烧它们所得的 Mn_2O_3 出发用铝来还原, 可以得到金属锰。

锰的物理和化学性质大致与铁相似, 主要差别是锰较硬、更脆和没有铁那样难熔(熔点 1247°C)。锰是十分电正性的, 容易溶解在稀的非氧化性酸中。室温时锰对非金属不是特别活泼, 但提高温度, 锰与许多非金属反应很激烈。例如锰在氯气中燃烧得到 MnCl_2 , 与氟反应得到 MnF_2 和 MnF_3 , 高于 1200°C 时在氮气中燃烧得到 Mn_3N_2 , 在高温时与氧结合得到 Mn_3O_4 。锰与硼、碳、硫、硅、磷也能直接化合, 但不能与氢直接化合。

锰 化 合 物¹

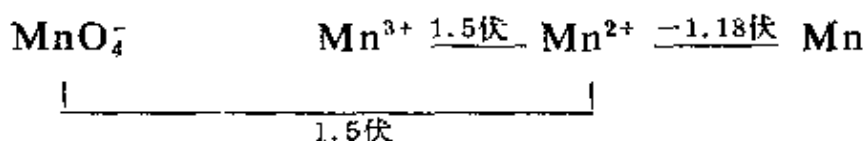
这一节中, 我们不讨论 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 或 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 这样一类羰基化合物和象 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}$ 或 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ 这样的金属有机化合物的广泛化学。这些已在第 22、23 和 24 章讨论过了。

25-D-2. 二价锰, d^5 的化学

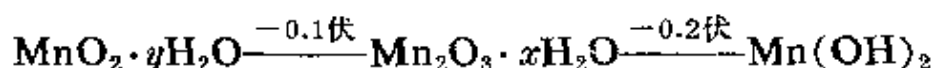
对元素来说, 这是最重要的和一般最稳定的氧化态, 在中性或酸性溶液中, 它以粉红色的六水合离子 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 存在, 它很

1 T. A. Zordan and L. G. Hepler, *Chem. Rev.*, 1968, 68, 737 (热力学性质和还原电势)。

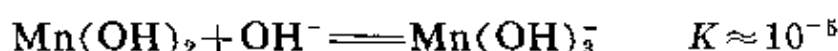
能抵抗氧化作用,如电势图所示:



而在碱性介质中, Mn^{2+} 甚至很容易被空气氧化生成氢氧化物 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 如电势图所示:



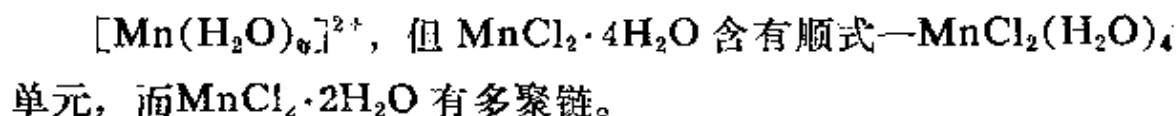
二元化合物 氧化亚锰 (II) 是一种灰绿色到暗绿色的粉末, 在氢气或氮气中焙烧碳酸盐而制得。它具有岩盐结构并且难溶于水。氢氧化亚锰 (II) 是从 Mn^{2+} 盐溶液中加碱金属氢氧化物沉淀出的凝胶状白色固体, 由于被空气氧化而迅速变黑。 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 是一种已充分确定的化合物, 不是一种不明确的水合氧化物, 与氢氧化镁有相同的晶体结构, 它只有很微弱的两性:



硫化物是赭色物质，用碱金属硫化物溶液沉淀制得。它有较高的 K_{sp} (10^{-14}) 和容易重新溶解于稀酸中。放置时由于被空气氧化变为棕色水合 MnS 。如果排除空气长时间贮存则转变成绿色结晶的无水 MnS ，煮沸时转变更加迅速。

MnS、MnSe 和 MnTe 具有岩盐结构，它们也和无水卤化物一样都是强的反铁磁性物质，认为是超交换机理(20-12节)引起了它们的反铁磁性。

亚锰盐 锰(II) 与所有普通阴离子形成广泛系列的盐。大多数亚锰盐溶于水, 而磷酸盐和碳酸盐仅微溶。大多数亚锰盐以水合物从水中结晶出来。与非配位阴离子生成的盐中含有



无水盐一般必须用干法反应或用非水溶剂才能得到。如制备

MnCl_2 是用氯气与金属反应或 HCl 与金属、氧化物或碳酸盐反应。硫酸亚锰 MnSO_4 是将金属加入到发烟硫酸溶液中制得。硫酸亚锰非常稳定，倘若在没有其它阳离子产生非挥发性硫酸盐存在时，它可以用于锰的分析。

亚锰的络合物 亚锰(II) 形成许多络合物，但它们在水溶液中的平衡常数与后续元素(Fe^{II} — Cu^{II})的二价阳离子相比较是不高的，如在 20-11 节指出，因为 Mn^{II} 离子是这些离子中最大的，在它的络合物中没有配位场稳定化能(除少数低自旋络合物以外)，许多水合盐 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等含有 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子，氨直接与无水盐作用生成氨合物，其中有些已表明含有 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 离子。象乙二胺、EDTA、草酸根等这些螯合配位体形成的络合物能从水溶液中离析出来。一些 EDTA 络合物，例如 $[\text{Mn}(\text{OH})_2\text{EDTA}]^{2-}$ 是七-配位，而有些三齿配位基胺生成五-配位物种。

在水溶液中卤素络合物的形成常数很低，例如：



当用乙醇或醋酸作为溶剂时，各种类型络合阴离子的盐可以离析出来，例如²

MnX_6^{3-} : 具有钙钛矿结构的八面体。

MnX_4^{2-} : 四面体(绿-黄色)或带有卤桥的多聚八面体(粉红色)。

MnCl_6^{4-} : 只知道 Na 和 K 盐;八面体。

所得产物的确切性质决定于所用阳离子的性质也决定于卤化物和溶剂的性质，而 MnI_2 只生成 MnI_4^{2-} 。相反，硫代氰酸盐 $\text{M}_4[\text{Mn}$

2 J. J. Foster and N. S. Gill, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2625; 也见 R. Colton and J. H. Canterford, *Halides of the First Row Transition Metals*, Wiley, 1969.

$(\text{NCS})_6]$ 可以从水溶液中以水合物形式结晶出来。已知有象反式 $[\text{MnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 和 $[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ 离子的这样一类盐。

乙酰丙酮合锰(II)是三聚体, 相当于 Co^{II} 和 Ni^{II} 络合物(25-F-3节、25-G-4节)经公用氧原子而大概达到八面体配位。它容易与水和其它电子给予体反应, 形成八面体络合物, 例如 $\text{Mn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 。

虽然 Mn^{II} 的正常配位数是六, 而 MnX_4^{2-} 离子是四面体。也知道有些玻璃中 Mn^{2+} 离子取代 ZnO 中的 Zn^{2+} 占据四面体孔穴。四面体 Mn^{II} 具有绿-黄色, 比八面体配位离子的粉红色深得多, 并常常显示强烈黄-绿色萤光。大多数商业上的磷光体是被锰激活的锌化合物, 例如 Zn_2SiO_4 中四面体周围有些 Zn^{II} 离子被 Mn^{II} 离子所取代。

无水卤化锰(II)与各种配位体如 MeCN 、 R_3P 、 R_3AsO 等形成各种加合物。大多数化学计量的 MnX_2I_2 是知道的, 有些是八面体, 有些是四面体。

锰(II)化合物的电子光谱 如第二十章所提到过的, 高自旋 d^5 组态有些独特的性质, $\text{Mn}(\text{II})$ 是这种构型最突出的例子, 在前面已相当详细地讨论过(20-6节), 这里只作一些简要的说明。

Mn^{II} 的大多数络合物是高自旋的。在八面体场中, 这些构型所产生的自旋禁戒跃迁与宇称禁戒跃迁一样, 因此解释了这些化合物的颜色非常淡的原因。四面体环境中, 跃迁仍然是自旋禁戒但不再是宇称禁戒, 因此这些跃迁约强10倍而具有明显的淡黄绿色。高自旋 d^5 组态产生基本上与温度无关的只考虑自旋磁矩 ~ 5.9 波尔磁子。

Δ_0 值足够大时, t_{2g}^5 组态引起双重基态; Mn^{II} 的成对能是高的,

3 S. Onuma and S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, **43**, 2395.

并且只有一些最强的配位体群才能配位, 例如 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ 和 $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^{2+}$ 中的这些配位体。

倘若在酞花青的正方形环境中, Mn^{II} 有一个 $^4\text{A}_{1g}$ 基态⁴。四重基态也存在平面型 $\text{Mn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ 中^{4a}。

25-D-3. 锰(III), d^4 的化学

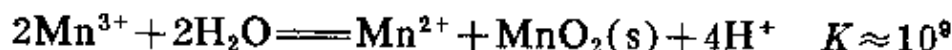
二元化合物 氧化物⁵ 是锰(III)最重要的化合物, 任何价态锰的氧化物或氢氧化物加热到 1000°C 时都生成黑色晶体的 Mn_3O_4 (黑锰矿)。 Mn_3O_4 是一种尖晶石 $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ 。 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在空气中被氧化成水合氧化物, 它干燥时生成 $\text{MnO}(\text{OH})$ 。虽然水锰矿 $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ 形式上含有 Mn^{III} , 磁性测量表明它含有 Mn^{II} 和 Mn^{IV} 。褐锰矿 Mn_2O_3 似乎含有 Mn^{III} 。

锰(III)存在于一些其它混合氧化物体系中。 MnCl_2 或其它化合物经氟化而得到氟化锰(III), 它是红紫色固体, 被水立即水解, 已用作氟化剂。黑色三氯化锰(III) 高于 -40°C 就分解, 在 -100°C 时, 用醋酸锰(III)与 HCl 作用可以制得它。

锰(III)水合离子; 络合物⁶ 三价锰离子⁷ 可以用电解或过硫酸盐氧化 Mn^{2+} 溶液或还原 MnO_4^- 而得到。但不能得到高浓度的三价锰, 因为那时它被水还原:



Mn^{3+} 也有强烈的歧化倾向:



4 C. G. Barraclough *et al.*, *J. Chem. Phys.* 1970, **53**, 1638.

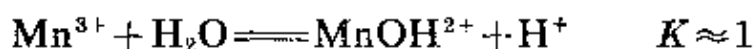
4a S. Lahity and V. K. Anand, *Chem. Comm.* 1971, 1111.

5 见 M. B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1967, **10**, 288.

6 G. Davies, *Coordination Chem. Rev.* 1969, **4**, 199.

7 L. Ciavatta and M. Grimaldi, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, **31**, 3071; G. Davies and K. Kustin, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 484; C. F. Wells and C. Barnes, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 430.

过量 Mn^{2+} 和 H^+ 存在时后一反应能够减慢, $[\text{H}^+] > 3M$ 时歧化不明显。在酸度低时也发生水解:



Mn^{III} 状态在溶液中也能被硫酸盐、草酸盐、焦磷酸盐和一些其它络合阴离子所稳定, 甚至产生最稳定的物种, 它可能是七-配位的络合阴离子 $[\text{MnEDTA}(\text{H}_2\text{O})]^-$, 该络离子由于配位体的氧化而缓慢分解⁸。

最熟悉的化合物之一所谓“醋酸锰”。这是一种暗红色物质, 将 KMnO_4 与冰醋酸中的醋酸锰(II)的热溶液作用得到水合物; 从含有醋酐的醋酸中结晶可以得到“无水”化合物。最近才确定它的结构, 现在看来醋酸锰(III)是一种碱式醋酸盐, 它与 Fe^{III} 和 Cr^{III} 的碱式醋酸盐相似(25-C-4节), 因此它具有化学计量



这样一个单元即位于锰原子的三角形中心的一个氧原子用醋酸根桥连结起来⁹。“醋酸锰”氧化烯烃成内酯, 也氧化芳烃如甲苯¹⁰; 此外, 它催化羧酸的脱羧作用¹¹。这些反应都包含有游离基。

乙酰丙酮存在时, 用空气或氯气氧化 Mn^{2+} 的碱性溶液容易得到暗棕色晶状的乙酰丙酮盐 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 。与醋酸盐一样, 它作为一种氧化剂能偶合酚¹², 以及给予体(如 Me_2SO)存在时, 引发丙烯腈和苯乙烯的游离基聚合作用¹³。卤素络合物的盐如 MnCl_2^+ 和 MnF_2^+ 也是已知的。如 $\text{MnO}(\text{OH})$ 溶解在 HF 中, 然后加入

8 R. E. Hainin and M. A. Suwyn, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 139, 142.

9 L. W. Hessel and C. Romers, *Rec. Trav. Chim.*, 1969, **88**, 545.

10 E. I. Heiba, R. M. Dessau and W. J. Koehl, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 138, 5905; J. R. Gilmore and J. M. Mellor, *J. Chem. Soc., C*, 1971, 2355.

11 J. M. Anderson and J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2450.

12 M. J. S. Dewar and T. Nakaya, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 7134.

13 C. H. Bamford and A. N. Ferrar, *Chem. Comm.*, 1970, 315

NH_4HF 就产生 $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_6$ 紫色晶体。这种离子是具有畸变八面体的多聚体,它通过公用角连结而形成一个无限 $-\text{Mn}-\text{F}-\text{Mn}-$ 一直链,导致反铁磁性行为¹⁴。

最后,应当注意到锰(III)和锰(IV)络合物在光合作用中可能很重要,光合过程中氧的放出依赖于锰。曾经研究了作为光合作用系统的模型的一些卟啉络合物¹⁵。已经发现一些有趣的含氧化合物;与钴的氧载体(25-F-7 节)颇相似,双(水杨醛)乙二胺阴离子和此配位体的 3-甲氧基衍生物的 $\text{Mn}(\text{II})$ 络合物与氧反应至少生成下列化合物¹⁶:

$(\text{Mn}^{\text{III}}\text{Salen})_2\text{O}_2$: 过氧基桥, $\mu_{\text{有效}} = 2.79$ 波尔磁子。

$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{SalenO}]_n$: 带有 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 桥的多聚体, $\mu_{\text{有效}} = 1.97$ 波尔磁子。

$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}(3-\text{MeO-Salen})]$: $\text{Mn}=\text{O}$ 键; $\mu_{\text{有效}} = 3.68$ 波尔磁子。

Mn^{II} 化合物的电子结构¹⁷ 八面体 Mn^{II} 的基态 ${}^5E_g(t_{2g}^3e_g^1)$ 易发生姜-泰勒畸变。由于 e_g 电子为奇数,这种畸变应当是明显的(20-10 节),可以预期与 Cr^{II} 和 Cu^{II} 化合物相似,即二个反位键显著拉长,和其它四个键的长度稍有差别。这已观察到,例如 MnF_6^{2-} 和 MnF_3 中有与 VF_3 同样的基本结构, VF_3 中每个 V^{3+} 离子被正八面体的 F^- 离子所配位,除了二个 $\text{Mn}-\text{F}$ 距离为 1.79\AA 以外,二个更长距离为 1.91\AA ,剩下二个 $\text{Mn}-\text{F}$ 距离为 2.09\AA 。 Mn_3O_4 的尖晶石结构也有畸变, Mn^{2+} 离子位于四面体间隙中而 Mn^{3+} 离子位于八面体间隙中。每一个 Mn^{3+} 有使它自

14 S. Emori et al., *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1385; A. J. Edwards, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 2653.

15 L. J. Boucher and H. K. Garber, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2644; L. J. Boucher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2725; *Coord. Chem. Rev.*, 1972, 7, 289

16 T. Yano et al., *Chem. Comm.*, 1970, 1317.

17 T. S. Davies, J. P. Fackler and M. J. Weeks, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1994.

已占有的八面体畸变的趋势，而累积效应使完整的晶格从立方体畸变为拉长的正方体。而在 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 中，六个氧原子的排列并未显示出这种畸变，或的确与八面体配位根本没有大的偏离；其原因不太清楚，但具有 π 体系的螯合环导致显著低对称 (D_3) 组分进入配位场的这种情况可以影响姜-泰勒效应的作用，因此在某种意义上这仍然需要研究。

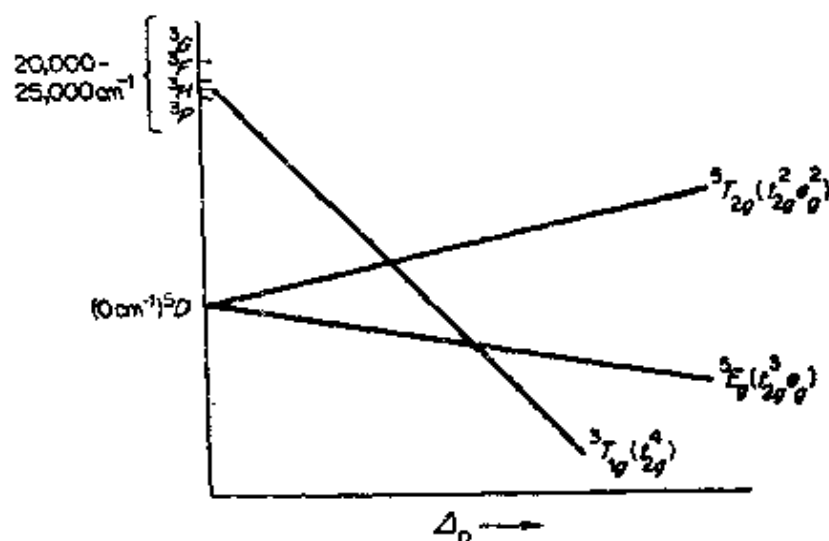


图 25-D-1 Mn^{III} , d^4 体系在八面体环境中的简化能级图。

d^4 体系简化能级图如图 25-D-1 所示。这与存在高自旋和低自旋八面体络合物相符合。因为邻接的五重态 (5F , 由 d^3s^1 组态得来) 位于 $\sim 110,000 \text{ cm}^{-1}$ 处, 高于自由离子的 5D 基态的能量如此之高。预期在可见光区只有一个自旋容许吸收带 (${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$)。 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和三(草酸根)合锰(III)和三(乙酰丙酮)合锰(III)在 $20,000 \text{ cm}^{-1}$ 附近呈现颇宽的谱带, 高自旋 Mn^{III} 化合物的红色或红棕色就归因于这些吸收带。而有些六-配位 Mn^{III} 络合物的光谱不这样简单, 全部详细解释它们是困难的, 可假定由于建立在固定和完整的 O_h 点群被静态和动态的姜-泰勒效应所扰乱。

$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子的盐是唯一低自旋的锰(III)化合物。锰(II)在过量 CN^- 存在时容易被氧化, 甚至被空气流所氧化, 生成

$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子, 第一次是以 Mn^{II} 盐从溶液中离析出 $\text{Mn}_3^{\text{II}}[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2$ 来, 从该盐可以得到其它盐。 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 在有希望的频率处似乎没有跃迁, 因为那里被强的紫外带所遮蔽, 任何谱带也未观察到。

25-D-4. 锰(IV) d^3 的化学

二元化合物 最重要的化合物是二氧化锰, 它以灰到黑色固体形式存在于矿石中, 如软锰矿, 软锰矿中 MnO_2 通常是非化学计量的。高温时氧与锰作用制得的 MnO_2 具有金红石结构, 还发现有其它许多氧化物 MO_2 , 例如 Ru, Mo, W, Re, Os, Ir 和 Rh 的氧化物¹⁸。然而, 通常将 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热($\sim 530^\circ\text{C}$)制得的 MnO_2 是非化学计量的。在碱性溶液中还原 KMnO_4 水溶液得到的二氧化锰是水合物形式。锰(IV)也存在着一些混合氧化物。

二氧化锰对大多数酸是惰性的(加热时除外), 不溶解在溶液中, 不生成 Mn^{IV} , 若把它作为一种氧化剂, 反应确切的方式依赖于酸。与 HCl 作用, 放出氯气:



这个反应常用在实验室内小规模产生氯气。在 110°C 与硫酸反应放出氧气和生成 Mn^{II} 的酸式硫酸盐。水合二氧化锰在有机化学中用于醇和其它化合物的氧化¹⁹。

四氟化物 MnF_4 可由锰和氟直接相互作用制得, 它是不稳定的蓝色固体慢慢分解成 MnF_3 和 F_2 。

盐和络合物 如果 MnSO_4 在硫酸中用高锰酸盐氧化, 冷却时可以得到 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 的黑色晶体。这种物质用水或稀硫酸处理时迅速水解并沉积出水合 MnO_2 。

络盐包括氯的和氟的络盐 $\text{M}_2[\text{MnX}_6]$, 它们可以分别用乙醚

18 D. B. Rogers *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1968, 8, 841.

19 O. Meth-Cohn and H. Suschitzky, *Chem. and Ind.*, 1969, 443(评论)。

在发烟 HCl、液体 HF 中还原 KMnO_4 得到；还有碘酸盐 $\text{M}_2[\text{Mn}(\text{IO}_3)_6]$ 和一些奇妙的甘油络合物，例如 $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2]$ 。

在杂多铋酸离子和杂多钒酸离子中也得到锰(IV)，已知或假定锰(IV)具有一个八面体环境²⁰。

25-D-5. 锰(V) d^2 的化学

这是一种不太熟悉的氧化态，有少数已证实的例子。用过量的 SO_3^{2-} 还原 MnO_4^- 可以得到亮蓝色所谓次锰酸盐 MnO_4^{3-} ：



碱金属次锰酸盐是潮解和容易水解的。 MnO_2 溶解在浓 KOH 中发生歧化也生成 MnO_4^{3-} 离子。将 MnO_4^{3-} 离子捕集在 Ca_2ClPO_4 晶格中已得到它的光谱²¹。

25-D-6. 锰(IV), d^1 和锰(VII), d^0 的化学

已知仅在一种环境中存在锰(VI)，即深绿色锰酸根 MnO_4^{2-} 。在熔融 KOH 中用硝酸钾、空气或其它氧化剂氧化 MnO_2 时生成这种离子。它只有两种盐， K_2MnO_4 和 Na_2MnO_4 的几种水合物以完全纯的形式被离析出来。这两种盐都是深暗绿色，事实上几乎是黑色。

锰酸根只有在强碱性溶液中才稳定。在酸性、中性或只有微弱的碱性溶液中它容易按下列方程式歧化：



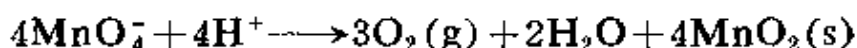
锰(VII)是最熟悉的，以高锰酸根 MnO_4^- 形成的盐，其中最普遍的是钾盐，实验室广泛用作氧化剂。大规模制造 KMnO_4 是用

20 C. M. Flynn, Jr., and G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 332, 335; C. M. Flynn, Jr., and M. T. Pope, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 85; *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2009.

21 J. Milsten and S. L. Holt, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1021.

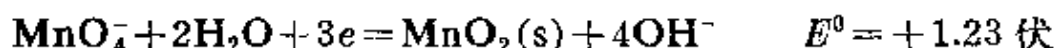
电解氧化锰酸钾的碱性溶液的方法。用很强的氧化剂如 PbO_2 或 NaBiO_3 氧化 Mn^{II} 离子的溶液可以制备 MnO_4^- 的水溶液。 MnO_4^- 离子是深紫色，结晶盐几乎是黑色。晶体的 HMnO_4 和它的二水合物在 -75°C 时已经得到，可能是 $\text{H}_5\text{O}_2 + \text{MnO}_4^-$ 。 HMnO_4 对有机物是一种激烈的氧化剂，高于 3°C 本身激烈分解；它微溶于全氟萘烷中²²。

高锰酸盐的溶液实际上是不稳定的，缓慢地分解，在酸性溶液中明显地分解：

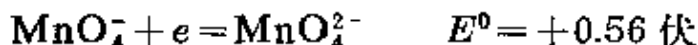


在中性或黑暗的微弱的碱性溶液中，分解无限的慢。而分解反应被光催化，因此标准的高锰酸盐溶液应当保存在黑色的瓶中。

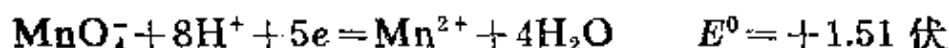
碱性溶液中高锰酸盐作为一种强氧化剂：



然而，很强的碱与过量的 MnO_4^- 生成锰酸根：



酸性溶液中高锰酸盐被过量的还原剂还原到 Mn^{2+} ：

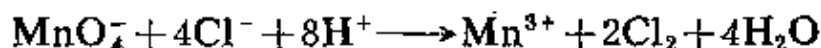


但是因为 MnO_4^- 氧化 Mn^{2+} ：



过量高锰酸盐的存在时产物是 MnO_2 。

被高锰酸盐氧化的机理很复杂，包括几个双分子步骤。氧化氯离子²³ 是一个例子， MnO_4^- 首先被还原到 Mn^{3+} ：

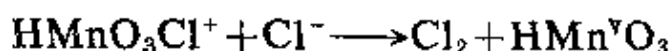


Mn^{3+} 只是很慢地进一步被还原到 Mn^{2+} ，除非有象 Cu^{2+} 或 Ag^+ 这样一类催化剂存在。速率定律指出，速率决定步骤包括含氯含

22 N. A. Frigcrio, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6200.

23 K. J. Liv, H. Lester and N. C. Peterson, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 2128.

氧物种(见下文)和 Cl^- 相互作用:

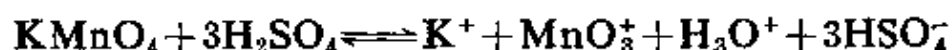


在锰酸离子中有一个未成对电子, 但是它的行为不能用配位场处理来预言, 因为金属和氧的轨道重叠太大。必须代之以分子轨道近似方法。当然, 这决不意外, 我们确实不能预期有一个 Mn^{6+} 离子为 O^{2-} 离子围绕而没有许多电子密度从氧化物离子被引进到 Mn 轨道中。

高锰酸盐没有未成对电子, 但是它有小的与温度无关的顺磁性(见 19-5 节)。

试图应用半经验的分子轨道理论(见 20-17 节)对 MnO_4^{2-} 和 MnO_4^- 的电子结构提供一个完满的叙述, 以解释它们的光谱和磁性。有些结果已经达到, 剩下的有一定困难, 其中有些可能由于处理方法固有的矛盾。然而, 事实上在 MnO_4^{2-} 和 MnO_4^- 中的额外电子占据反键轨道, 从 Mn^{VI} 过渡 Mn^{V} 时 M—O 键长应该增加; 表明在 KMnO_4 和 K_2MnO_4 中是如此, 键长分别为 1.63 和 1.66 Å²⁴, 两种情况下的键角接近于四面体夹角。

锰(VII) 氧化物和卤氧化物。加少量 KMnO_4 到浓 H_2SO_4 中得到一种似乎发生电离的透明绿色溶液。



溶液的电子吸收光谱与平面三角形离子 MnO_3^+ 相符合。

从大量的 KMnO_4 中能分离出爆炸性油状的 Mn_2O_7 。它可以被萃取到 CCl_4 或氯氟代烃中, Mn_2O_7 在那里相当稳定和安全。 Mn_2O_7 和 ClSO_3H 相互作用能得到绿色的、挥发性、爆炸性的液体 MnO_3Cl 、 MnOCl_3 和很不稳定的棕色 $\text{MnO}_2\text{Cl}_2^{25}$ 。 KMnO_4 和 FSO_3H 相互作用得到在室温也爆炸的绿色液体 MnO_3F 。

24 G. J. Pienik, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 503, 507.

25 T. S. Briggs, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, 30, 2866.

25-E. 铁

除了这个元素现在没有氧化态等于价层电子总数(8)的化合物或化学上重要情况以外,已注意到连续氧化态的相对稳定性的趋势。已知铁的最高氧化态是 VI,但也稀少和重要性不大。即使三价状态的重要性提高到铬的水平,到二价状态其重要性立刻下降。我们在下面将看到这种倾向的继续,Co^{III} 有许许多多络合物是稳定的,这是唯一的例外。

铁的化合物适合于研究典型的核共振光谱,它取决于通称为穆斯堡效应¹的现象。虽然该效应已对约三分之一的元素进行了观察,只有铁和锡(在较小程度上)是化学较重要的研究工具。关于铁,这种效应决定于在⁵⁷Co 衰变中形成的⁵⁷Fe 核有一个激发态($t_{1/2} \sim 10^{-7}$ 秒),高于基态 14.4 千电子伏特,这能引起很尖锐的共振吸收峰。因此,如果⁵⁷Co 源的 γ -辐射落到与原子原环境相同的铁核的原子吸收器上,就会发生 γ -射线的共振吸收。然而,如果铁核处在不同环境,就不发生吸收,而辐射透过这是可以测量的。为了对有关的源得到共振吸收,必须对吸收器给予(相对于源的)速度。这种运动改变入射量子的能量(杜博勒(Döppler)效应),因此一种确定的速度有着相应于吸收器内核的激发能。吸收位移相对于不锈钢作为零,通常以速度来表示(毫米·秒⁻¹)而不是用能量。共振吸收位移决定于化学环境和温度。

1 R. H. Herber, *Prog. Inorg. Chem.*, 1967, 8, 1; V. I. Goldanskii and R. Herber, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, 1968; N. N. Greenwood in *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*, Vol. 4, chapter 12, Academic press, 1970; N. N. Greenwood and T. C. Gibb, *Mössbauer Spectrometry*, Chapman Hall, 1971.

化学或异构体位移(δ)是核上电子密度(由于电子占据 s 轨道)的线性函数。许多因素(氧化态、自旋态、 σ 键中的 s -特征、 $d\pi$ 反馈键、离子性)同样也有影响, 它们的关系是不简单的。说得更确切一些低自旋络合物的 δ 值与从 -2 到 $+2$ 的氧化态无关。甚至 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 几乎有着相同的 δ 值。而高自旋络合物, δ 值随表观氧化态而显著改变, 确实它为确立表观氧化态提供了一种良好的方法。现在就讨论如何用穆斯堡光谱研究铁的化学的几个例子; 其它将在后面适当地地方叙述。

一般含有二个或更多铁原子化合物的穆斯堡光谱能对结构上的非等同铁原子和一些这类有应用价值的例子的存在提供了证据。必须指出, 相反的程序是很危险的, 即当观察到没有分解成分隔的峰时就推断所有铁原子必须是等同的。某些情况下, 当铁原子的环境是非对称, 结果电场梯度相互作用足够强到由核四极产生共振的重大分裂, 而这种观察通常可为结构提供资料。

在开始叙述中, 虽然没有明白地说明, 不言而喻的是穆斯堡谱只能记录刚体环境中的核界限。因此, 主要应用于晶体物质, 即使凝结成玻璃体的溶液也能适用。

由 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 形成普鲁士兰, 由 Fe^{2+} 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 形成滕氏兰已证明是相同的, 两者都由 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 所组成, 即亚铁氰化铁。高自旋 Fe^{II} 和低自旋 Fe^{II} 每一个都被鉴定过, 指出个别的铁原子有差别, 充分确定了它们的电子组态, 生存期至少 10^{-7} 秒。

有关一系列 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ 离子中配位体 L 的 π -酸特性的知识已经获得, 因为从 Fe 到 L 的 π 给予作用解蔽 Fe 核。最强的 π 酸在核上有最大的 S 电子密度, 因此 δ 值最小。发现 δ 值的次序为 $\text{NO} < \text{CO} < \text{CN}^- < \text{SO}_3^{2-} < \text{Ph}_3\text{P} < \text{NO}_2^- < \text{NH}_3$ 。

铁的氧化态和立体化学汇列在表 25-E-1。

表 25-E-1 铁的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	实 例
Fe^{-II}	4	四面体	$\text{Fe}(\text{CO})_5^- - \text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$
Fe^0	5	三角双锥	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{PF}(\text{PF}_3)_3)_6$
	6	八面体(?)	$\text{Fe}(\text{CO})_5\text{H}^+$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{H}^+$
Fe^I, d^7	6	八面体	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{NO}]^{2+}$
Fe^{II}, d^6	4	四面体	FeCl_4^{2-} , $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
	5	三角双锥	$[\text{FeBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}$
	5	正方锥	$[\text{Fe}(\text{ClO}_4)(\text{OAsMe}_3)_4]\text{ClO}_4$
	6 ^a	八面体	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
Fe^{III}, d^5	8	十二面体(D_{2h})	$[\text{Fe}(1,8\text{-萘啶})_2](\text{ClO}_4)_2$
	3	三角形	$\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$
	4	四面体	FeCl_7 , Fe^{III} 在 Fe_3O_4 中
	5	正方锥	$\text{FeCl}(\text{dtc})_2^b$, $\text{Fe}(\text{acac})_2\text{Cl}$
	5	三角双锥	$\text{Fe}(\text{N}_3)_3^-$
	6 ^a	八面体	Fe_2O_3 , $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, FeCl_3^-
	7	近似五角双锥	$[\text{FeEDTA}(\text{H}_2\text{O})]^-$
	8	十二面体	$[\text{Fe}(\text{NO}_2)_4]^-$
Fe^{IV}, d^4	6	八面体	$[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^{2+}$
	7	?	$\text{FeH}_4(\text{PR}_3)_3(?)$
Fe^{VI}, d^2	4	四面体	FeO_4^{2-}

a. 最普通状态。

b. dtc = 二硫代氨基甲酸酯。

25-E-1. 单质

铁是仅次于铝的第二位最丰富的金属，在地壳中是第四位丰富的元素。认为地球中心主要由铁和镍组成，许多铁陨石的出现暗示整个太阳系中铁是丰富的。主要铁矿石有赤铁矿 Fe_2O_3 ，磁铁矿 Fe_3O_4 ，褐铁矿 $\text{FeO}(\text{OH})$ 和菱铁矿 FeCO_3 。

铁的生产技术和冶金不在这里讨论²。化学纯的铁可以将纯

2 见 Gmelin-Durrer, *The Metallurgy of Iron*, Vols. 3a, b, Verlag chemie, 1971.

的氧化铁(用草酸亚铁、碳酸亚铁或硝酸亚铁热分解得到)用氢还原、从铁盐的水溶液中电沉积或将羰基铁热分解而制得。

纯铁呈白色,有光泽金属,熔点 1528°C 。铁不是特别硬,但非常活泼。在潮湿空气中较快氧化,生成水合氧化物,它不产生保护层,成片的剥落而暴露出新鲜金属表面。粉末状态金属铁会自燃。稍热时铁与氯化合很激烈,也与其它各种非金属包括卤素、硫、磷、硼、碳和硅化合。碳化物和硅化物相在铁的冶金技术中起较重要的作用。

金属铁易溶于无机酸中。与非氧化性酸和没有空气时得到的是 Fe^{II} 。有空气存在或用温热的稀硝酸,则有些铁生成 Fe^{III} 。很强的氧化介质如浓硝酸或含有重铬酸盐的酸使铁钝化。除去空气的水和除去空气的稀碱对铁的作用不大,但热的氢氧化钠与铁起化学作用。有空气和水存在时,铁生锈生成水合氧化铁^{2a}。

温度达到 906°C 时,铁是体心晶格。从 906°C 到 1401°C 是立方密堆积,但在 1401°C 又变成体心。铁是铁磁性物质,达到 768°C 居里温度时,铁变成简单顺磁性。

铁 化 合 物

25-E-2. 铁的氧化物

由于它们之间的基本结构关系,我们一起来讨论这些化合物,而不是根据不同氧化态分别讨论。已知有三种氧化铁,它们都趋于非化学计量,而各相的理想组成是 FeO , Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。

将草酸铁(II)在真空中热分解即得氧化铁(II),是一种自燃性的黑色粉末,如果加热到较高温度,活性会变小。此晶体物质只能在高温时体系已建立平衡的情况下迅速冷却才能得到,因为在较

2a U. R. Evans, *Quart. Rev.*, 1967. 21. 29.

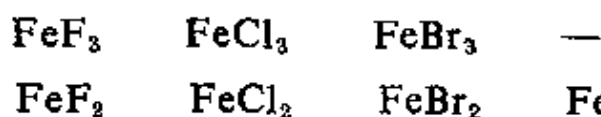
低温度时 FeO 相对于 Fe 和 Fe_3O_4 是不稳定的；若缓慢冷却 FeO 要歧化。 FeO 具有岩盐结构。 FeO 至今仍被认为是铁-缺陷(见下文)，有 $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 的典型组成。基本上是化学计量的 FeO 已从 $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 和 Fe 在 1050K 和 5 万大气压下制得， FeO 的密度约比 $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 小 0.4%³。

棕色水合氧化铁 $\text{FeO}(\text{OH})$ 以几种形式存在，这决定于制备方法，例如在提高温度时氯化铁(III)的水解或将氢氧化亚铁(II)氧化。当加热到 200°C 最后产物是红棕色 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。这种氧化物存在于自然界中如赤铁矿。它具有刚玉结构，是氧离子形，成六方密堆积排列， Fe^{III} 离子占据八面体间隙。然而小心氧化 Fe_3O_4 或加热 $\text{FeO}(\text{OH})$ (纤铁矿)的一种变体得到另一种类型的 Fe_2O_3 称为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。这种状态的结构可以认为是氧离子形成立方密堆积排列， Fe^{III} 离子无序地分布在八面体和四面体的间隙中。

最后， Fe_3O_4 是 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 氧化物的混合物，以黑色八面体结晶的磁铁矿存在于自然界中。高于 1400°C 时灼烧 Fe_2O_3 也能制得 Fe_3O_4 。它具有倒置的尖晶石的结构(2-2 节)。因此 Fe^{II} 离子都在八面体间隙中，而 Fe^{III} 离子一半在四面体中，另一半在氧离子立方密堆积排列的八面体间隙中。其电导是 Fe_2O_3 的 10^6 倍，可能由于 Fe 晶格点之间有急速的谐振动。

25-E-3. 其它二元化合物

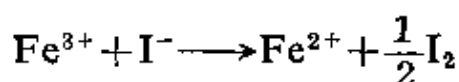
卤化物 只有铁(II)(亚铁)和 $\text{Fe}(\text{III})$ (正铁)的卤化物是已知的。无水卤化物有：



三种卤化铁可以由金属直接卤化得到。虽然在 FeI_2 和碘的

3 T. Katsura *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 4559

平衡中可以生成一些 FeI_3 , 但纯的 FeI_3 并不存在。事实上, 铁(III)是很强的氧化剂与象 I^- 这样良好的还原剂共存。在水溶液中 Fe^{3+} 与 I^- 定量地反应:



氟化物是白色的, 可见光谱中(参照 Mn^{II})只有自旋禁戒电子跃迁, 没有低能量的电荷转移谱带。由于电荷转移跃迁 FeCl_3 和 FeBr_3 是红棕色。三种卤化物都具有 Fe^{III} 离子在交替层中占据八面体孔穴三分之二的那种非分子晶体结构。气相中有二聚体分子, 可以推测由单体共用四面体一棱组成。三种 Fe^{III} 卤化物在真空中强热都分解成 Fe^{II} 卤化物。

通常遇到的只有氯化铁(III), 在水浴中蒸发氯化铁(III)水溶液得到黄色块状六水合物。也知道有氟化物和溴化物的水合物存在。

卤化铁(II)的无水盐和水合物形式都是已知的。碘化物和溴化物可以用元素的反应来制备, 可是制备 FeBr_2 时铁必须过量。制备 FeF_2 和 FeCl_2 必须用 HF 和 HCl 以免生成三卤化物。 FeCl_3 在氢气中加热用四氢呋喃处理过量铁屑或在氯苯中回流都可以还原到 FeCl_2 。

铁溶解在含水氢卤酸中, 并从这些溶液中可以结晶出水合卤化物, $\text{FeF}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (无色), $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (淡绿色), $\text{FeBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (淡绿色)。 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含有反式- $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 单元。

铁与 V 族和 VI 族元素形成许多二元化合物。许多是非化学计量的和(或)间充性化合物。硫化物最普通⁴。硫化铁(II) (FeS) 和 FeS_2 已在前面讨论过(15-8 节)。将硫离子加入铁(III)的水溶液得到一种不稳定的两性黑色沉淀硫化铁(III)。加压时用 H_2S

4 J. C. Ward, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1970, 20, 175.

处理悬浮的氢氧化铁(III)可以制得晶体硫化铁(III)^{4a}。

25-E-4. 铁(II), d^5 的水合和配位化学

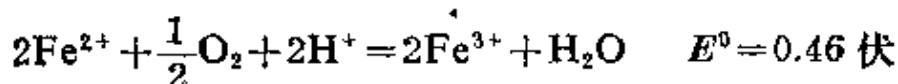
铁(II)和每一个实际上稳定的阴离子形成盐,一般是绿色的水合物,蒸发水溶液就离析出晶体物质。硫酸盐和高氯酸盐含有八面体 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子。重要的复盐是摩尔盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,它对空气的氧化和失水都相当稳定。通常在容量分析中用作制备铁(II)的标准溶液、在磁性测量中作为校准物质。许多其它亚铁化合物多少受空气表面氧化和(或)失去结晶水的影响,因此把它们作为基准物是不合适的。这种性质对 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 特别显著,保存时缓慢风化和变为棕黄色。

碳酸铁(II)、氢氧化物和硫化物可以从亚铁盐水溶液中沉淀出来。碳酸盐和氢氧化物两者都是白色,但有空气时由于氧化迅速变黑。硫化物也被空气缓慢氧化。

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 有些两性,易溶于酸中,也溶于浓的氢氧化钠中。如果用50% NaOH与铁粉一起煮沸,然后冷却,得到细的兰绿色 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ 晶体。可以得到类似的铯盐和钡盐沉淀。

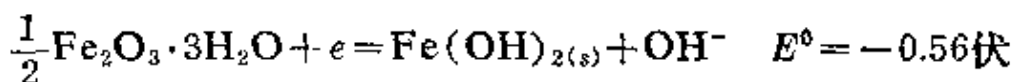
氢氧化铁(II)可以得到具有水滑石、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结构的一定晶形的化合物。

水合化学 不含有其它络合剂的铁(II)的水溶液,含有淡兰绿色六水合铁(II)离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 。 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ 电对的电势为0.771伏,因此在酸性溶液中分子氧可以使亚铁离子转变为铁离子:



碱性溶液中,氧化过程更为有利:

4a R. Schrader and C. Pietzsch, Z. Chem., 1968, 154,



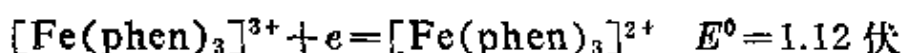
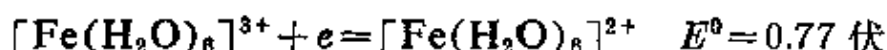
因此, 有空气时氢氧化亚铁沉淀几乎瞬间变深, 实际上转化成 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

亚铁离子的中性和酸性溶液中随着溶液酸性增加氧化不快(尽管事实上氧化反应的电势变得更正)。这是因为 Fe^{III} 实际上以羟基络合物形式存在(除了极酸性的溶液以外), 也可能有动力学的原因。

中性溶液中分子氧使 Fe^{II} 氧化到 Fe^{III} 的问题已有许多推测, 可能包含 $^5\text{FeOH}^+$ 和 O_2OH^- 之间的反应。关于 Fe^{2+} 被 H_2O_2 (费顿(Fenton's)试剂)氧化的问题是复杂的, 包括产生游离基的反应⁵



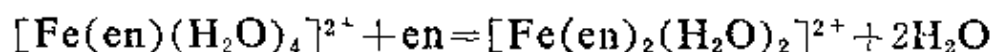
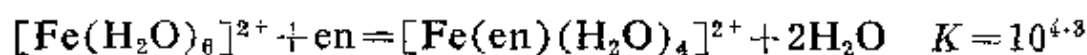
络合物 铁(II)形成许多络合物, 最多的是八面体。亚铁络合物通常可以被氧化到铁络合物, $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ 水合体系为络合配位体对氧化态的相对稳定性的影响提供了良好的例子:



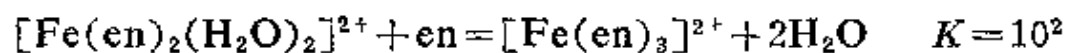
卤化亚铁与气态氨化合形成几种氨盐, 其中最高的是含有 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 离子的六氨盐。其它无水的亚铁化合物也吸收氨。氨络合物在水中不稳定, 然而在饱和氨水中例外。已知具有螯合胺配位体的许多络合物在水溶液中是稳定的。例如, 乙二胺所形成的一系列络合物:

5 K. Goto, H. Tamura and M. Nagayama, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 963.

6 参见 C. Walling *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 931; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 4275.



$$K = 10^{3.3}$$



2,2'-联吡啶和1,10-二氮杂菲络合物已研究得特别充分⁷。与 β -二酮(dike)形成稳定的内络盐, $\text{Fe}(\text{dike})_2$; 除了 $\text{Fe}(\text{Bu}'\text{COCHCOBu}')_2$ 以外, 这些内络盐似乎是多聚的。

对硝酸盐和亚硝酸盐棕色环的试验依赖于试验条件下产生氧化氮的事实。氧化氮与亚铁离子生成棕色络合物⁸ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ 。

六氰铁(II)酸盐离子, 通常称为亚铁氰化物, 是很稳定和众所周知的铁(II)络合物。游离酸 $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 在强酸性的离子溶液中加入乙醚可以作为乙醚加合物(可能含有锌离子 R_2OH^+)沉淀出来; 乙醚可以从酸中除去并得到白色粉末状 $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。溶解在水中, 它是一个四元强酸; 固体中 CN 基的氮原子与质子结合而形成分子间氢键(见 22-14 节)。

几种二膦(diphos)络合物, 如反式- $[\text{FeCl}_2(\text{diphos})_2]$ 已制得, 在 THF 中用 LiAlH_4 处理二膦络合物能得到氢络合物如反式- $[\text{FeHCl}(\text{diphos})_2]$ 和反式- $[\text{FeH}_2(\text{diphos})_2]$ 。这些氢络合物容易被空气氧化, 但有良好的热稳定性。

Fe^{II} 形成四面体络合物的趋势比 Co^{II} 或 Ni^{II} 低, 而许多这种络合物是已知的, 无疑其它络合物也能制备。中性时, $[\text{FeX}_4]^{2-}$ 离子与几种大的阳离子以盐的形式存在。 FeL_2X_2 和阳离子 FeL_4^{2+} 络合物(例如 $\text{L} = (\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ 或 Ph_3PO), 已经鉴定过。在红氧

7 E. König, *Coordination Chem. Rev.*, 1968, 3. 471

8 L. Burlamacchi, G. Martini and E. Tiezzi, *Inorg. Chem.*, 1969, 8. 2021.

还蛋白(rubredoxin) (25-E-7 节)和 $\text{Fe}(\text{SPMe}_2\text{NPMMe}_2\text{S}_2)_2^3$ 中的铁(II)被硫原子以四面体配位着。

已知有相当数目的五-配位络合物。这些具有三脚架式配位体(21-3 节)的络合物,例如 $[\text{FeBr}(\text{Me}_6\text{tren})]^+$ 或 $[\text{Fe}(\text{QP})\text{X}]^+$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 或 NO_3) 已知(或者认为)是畸变的三角双锥。 $[\text{Fe}(\text{OAsMe}_3)_4\text{ClO}_4]\text{ClO}_4$ 是正方锥配位。正方锥络合物是低自旋($\mu=3.1$ 波尔磁子)的,而其它络合物是高自旋的。只有对 Me_6tren 络合物的结构和电子光谱进行了充分研究¹⁰。

铁(II)络合物的电子结构。一个 d^6 组态的基态 5D 被八面体和四面体配位场分裂为 5T_2 和 5E 态;没有其它五重态,如果其中之一是基态,那末只有一个自旋容许的 $d-d$ 跃迁可以发生。所有四面体络合物都是高自旋和 $^5E \rightarrow ^5T_2$ 谱带特有地出现在 ~ 4000 厘米⁻¹处。由于四个未成对电子和一个小的次级轨道的贡献,磁矩是正常的,为 5.0—5.2 波尔磁子。高自旋八面体络合物,例如 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, 在可见光区和近红外区(对水合离子是 $\sim 10,000$ 厘米⁻¹)发生 $^4T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ 跃迁,从 $t_{2g}^3e_g^3$ 组态导出的激发态由于姜-泰勒效应而谱带变宽或甚至出现可分辨的分裂。磁性弱的络合物中磁矩为 5.2 波尔磁子左右。

Fe^{II} 需要非常强的配位场去引起自旋成对,已知的一些低自旋络合物如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CNR})_6^{2+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ 。¹¹ $\text{FePhen}_2\text{X}_2$ 是抗磁性的,可是大多数 $\text{FePhen}_2\text{X}_2$ 络合物是高自旋的。当 $\text{X}=\text{SCN}$ 或 SeCN 时,一个自旋态发生位置交叉(参照 20-3 节),磁矩与温度有关,从 300K 的 ~ 5.1 波尔磁子到 $\leq 150\text{K}$ 的 ~ 1.5 波尔磁子¹²。对某些其它交叉情况已充分研究过的是 $\text{Fe}(\text{HBR}_3)_2$,

9 M. R. Churchill and J. Wormald, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1778

10 M. Ciampolini, *Structure and Bonding*, 1969, 6, 52

11 见 G. M. Bancroft, M. J. Mays and B. E. Prater, *J. Chem., Soc, A*, 1970, 956.

12 E. König and K. Madeja, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 48.

其中 $R=1$ -吡唑基¹³, 以及 2-吡啶甲基胺与某些相似配位体的一些络合物¹⁴。

但可以指出对完整八面体点群的 d^6 离子不可能有二个未成对电子(只有四或零)的基态, 在 6 配位络合物中这是可能的, 6-配位的络合物在配位场中与 O_h 点群有相当大的偏离。可能最好的证明例子是 $[\text{Fe}(\text{LL})_2\text{ox}]$ 和 $[\text{Fe}(\text{LL})_2\text{mal}]$ 型的络合物, LL 代表双齿的二胺配位体例如邻二氮杂菲或联吡啶, ox、mal 分别代表草酸根和顺丁烯二酸盐离子。这些络合物有磁化率, 在较宽温度范围内服从居里-惠斯定律, $\mu=3.90$ 波尔磁子(部分的磁矩归因于与温度无关的顺磁性)。¹⁵

在酞花青铁(II)的情况, 配位场为四方性, 显然, 在一很高能量的 d 轨道(dx^2-y^2)上, 六个电子采取高自旋分布, 因此剩下四个电子之间产生一个与温度无关的三重态。¹⁶

硅铁钡矿 $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ 中, 铁(II)以正方形配位存在, 但具有高自旋组态。光谱研究¹⁷ 指出 d 轨道的能级次序是 $z^2 < xz, yz < xy \ll x^2-y^2$; 这是特别有趣的, 因为这样的次序不能被点电荷晶体场模型所解释。

25-E-5. 铁(III)的水合和配位化学

除了那些由于有还原剂特性的阴离子与铁(III)不能相容以外, 铁(III)与大多数阴离子以盐的形式存在。例如从水溶液中得到从粉红色到几乎白色水合物 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9$ (或 6) H_2O 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

13 J. P. Jesson *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3158.

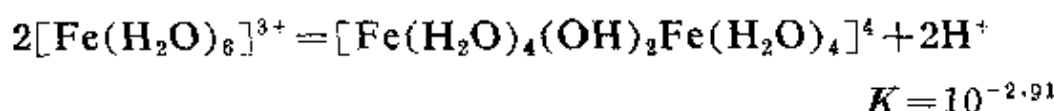
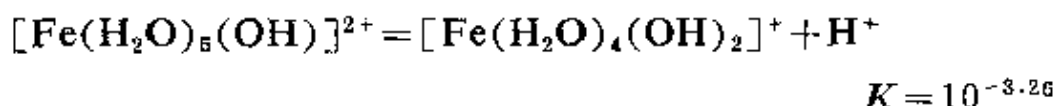
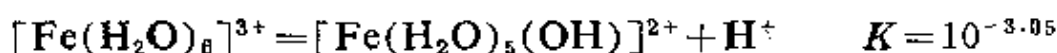
14 G. A. Renovitch and W. A. Baker, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 6377;
R. N. Sylva and H. A. Goodwin, *Austral. J. Chem.*, 1967, **20**, 479.

15 E. König and K. Madeja, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1848.

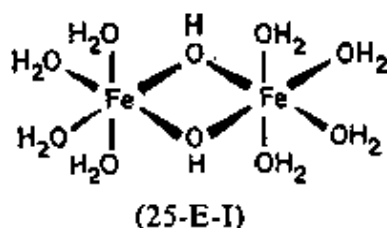
16 I. Dezsö *et al.*, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, **31**, 1661.

17 R. G. Burns, M. G. Glark and A. J. Stone, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1268.

水合化学 铁离子最显著的特征之一是在水溶液中倾向于水解和(或)形成络合物。已经确定水解(第一步相当于水合离子的酸的解离)开始几步受下列平衡常数控制:



在这些方程式的最后一步中, 双核络合物被认为具有(25-E-I)结构。从这些平衡常数可以看出, 甚至较酸性(pH 2~3)时, 水解程度也很大, 为了使溶液中主要含有 Fe^{III} (假定~99%) 的淡紫色六



水合离子, 则 pH 必须在零附近。当 pH 提高到 2~3 以上, 生成比上面提到双核络合物更高的缩合物, 达到平衡变得更缓慢, 不久形成凝胶; 最后水合氧化铁以红棕色凝胶物沉淀下来。

双核络合物的离解动力学已研究过¹⁸, 并从速率定律(包括对酸无关和有关的项以及其它因素), 考虑过各种可能的途径。

没有证据能说定确定的氢氧化物, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是存在的, 而通常被称为氢氧化铁的红棕色沉淀, 最好说成是水合氧化铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。至少看上去是上面所提到的 $\text{FeO}(\text{OH})$ 这种沉淀的一部分。

各种羟基物种, 如 $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 是黄色的, 由于电荷转

18 B. A. Sommer and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2517; H. N. Po and N. Sutin, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 428.

移带在紫外区,其尾部进入可见区。因此铁盐的水溶液,即使是与非络合性阴离子(除强酸以外)结合的溶液都是黄色。

水合氧化铁(III)易溶于酸,也稍微溶于强碱。当氢氧化铈或钡的浓溶液与高氯酸铁共沸,得到白色结晶粉末的六羟基合铁(III)酸盐 $M_3^{II}[Fe(OH)_6]_2$ 。水合氧化铁(III)与碱金属氢氧化物一起煮沸可以得到组成为 $M^I FeO_2$ 的物质, $M^I FeO_2$ 也可以用熔融的 Fe_2O_3 与碱金属氢氧化物或碳酸盐以适当的化学计量的比例作用而制得。可以推测中等浓度的 $[Fe(OH)_6]^{3-}$ 离子能维持在强碱溶液中。

水溶液中的三价铁很容易被许多还原剂还原,如上面提到的 I^- 。三价铁也氧化硫离子,因此在 Fe^{III} 溶液中通入 H_2S 或加硫化物而沉淀出的硫化铁会迅速转变成硫化铁(II)和胶体硫的混合物。向铁(III)溶液中加入碳酸盐或碳酸氢盐便沉淀出水合氧化物。

铁(III)络合物 铁(III)形成许多络合物,大多数是八面体,它可以认为是铁(III)特征配位多面体。铁(III)也形成少数四面体络合物,其中以 $FeCl_4^-$ 最重要。

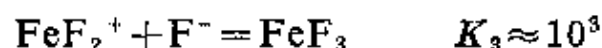
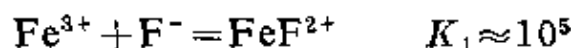
六水合离子存在于很强酸性的铁盐溶液中,可以假定几种铁矾 $M^I Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 也是高水合的结晶盐。

铁(III)对胺配位体的亲合力很低。水溶液中没有简单的胺络合物存在,加入氨水只沉淀出水合氧化物。螯合胺,例如 EDTA 与铁(III)形成一些确定的络合物,其中有七-配位的 $[Fe(EDTA)H_2O]^-$ 离子。同样象 2, 2'-联吡啶和 1, 10-二氮杂菲这些胺所产生配位场足够引起自旋成对而形成很稳定的络合物,与大的阴离子能以晶体形式离析出来,如高氯酸盐。

$Fe(III)$ 对以氧为配位基(就是磷酸离子,多磷酸盐和多元醇如甘油,各种糖等)的配位体有很大的亲合力。与草酸盐形成三草

酸络合物, 与 β -二酮形成中性 $[\text{Fe}(\text{dike})_3]$ 络合物。当 β -二酮加入铁离子溶液中由于形成 β -二酮络合物而显出深色, 因而可用作它们的特征试验。

铁离子同卤离子和 SCN^- 形成络合物。铁离子对 F^- 的亲合力很大, 如平衡常数所示:



氯络合物的相应常数分别只有 ~ 30 、 ~ 5 、 ~ 0.1 。在很浓的 HCl 中形成四面体 FeCl_4^- 离子, FeCl_4^- 与大的阳离子形成的盐可以离析出来。和 SCN^- 的络合物是深红色, 因此可用作对铁离子灵敏的定性和定量试验; $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 和(或) $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ 可以被萃取到乙醚中¹⁹。而氟离子会使 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 褪色。在固态中已知有 FeF_6^{3-} 离子, 但溶液中只带有少数 F 原子的物种。其它卤素络合物以晶体化合物存在, 如 FeBr_4^- 、 FeCl_6^{3-} 、 $\text{Fe}_2\text{Cl}_8^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ 。

众所周知, 铁离子和氰离子形成六氰铁酸离子和游离酸 $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 相反, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 非常毒; 由于动力学原因后者离解和反应迅速, 然而前者是稳定的。有种种被取代的离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}]^{2-}$, $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ 、 NO_2 等, 其中最熟知的是硝基普鲁士离子 $[\text{Fe}^-(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ 。²⁰ 它与 OH^- 起化学作用生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{2-}$ 。

人们早已知道, 用亚铁氰化物处理 Fe^{III} 溶液产生蓝色沉淀, 称为普鲁士蓝, 用铁氰化物处理 Fe^{II} 溶液产生蓝色沉淀称为滕氏蓝。这些物质实际上是相同的, 具有 $\text{M}^{\text{I}}\text{FeFe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 化学

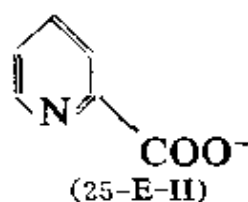
19 A. G. Maddock and L. O. Medeiros, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 1946.

20 J. H. Swinehart, *coordination Chem. Rev.*, 1967, 2, 385; *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1855; B. A. Goodman and J. B. Rayner, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 2038.

式, 式中 M^I 是 Na、K 或 Rb, 但不是 Li 或 Cs。它们的结构与棕色铁氰化铁 $[\text{FeFe}(\text{CN})_6]$, 白色难溶的亚铁氰化铁(II)钾 $\text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 和一些相似的化合物如 $\text{KCu}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$ 密切相关。所有情况下, 基本结构的特征似乎是铁离子的立方体排列, CN^- 离子沿着立方体棱位于铁离子和一些立方体中的水分子之间。 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ 是完整的结构。 $M^I\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ 中每隔一个立方体在立方体中心含有一个 M^I 离子, $M_2^I\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ 中每一个立方体中心含有一个 M^I 离子。其它络合物, 如 Cu^{II} 盐看来有相同种类的结构。普鲁士(滕氏)蓝中, C 原子环绕 Fe^{II} 离子的周围, 而 N 原子环绕 Fe^{III} 离子的周围, 因此这可以称为亚铁氰化铁²¹。

铁(III)与 Cr^{III} 、 Mn^{III} 和一些其它三价离子相似, 能形成碱式羧酸盐。 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 阳离子²² 与 Cr^{III} 的 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3]^+$ 阳离子是同一构体(见 25-C-4 节)。

近几年对双核氧桥 Fe^{III} 络合物进行了积极研究²³。二羟基桥和单氧桥络合物两种类型已被承认。前者以上述的 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]_2$ 和 $[\text{Fe}(\text{pic})_2\text{OH}]_2$ 为代表。[pic 是阴离子(25-E-II)]。关于两者的结构未经确切的鉴定, 但



有相当的证据证明两者确实是二羟基桥结合的。水合离子只有在

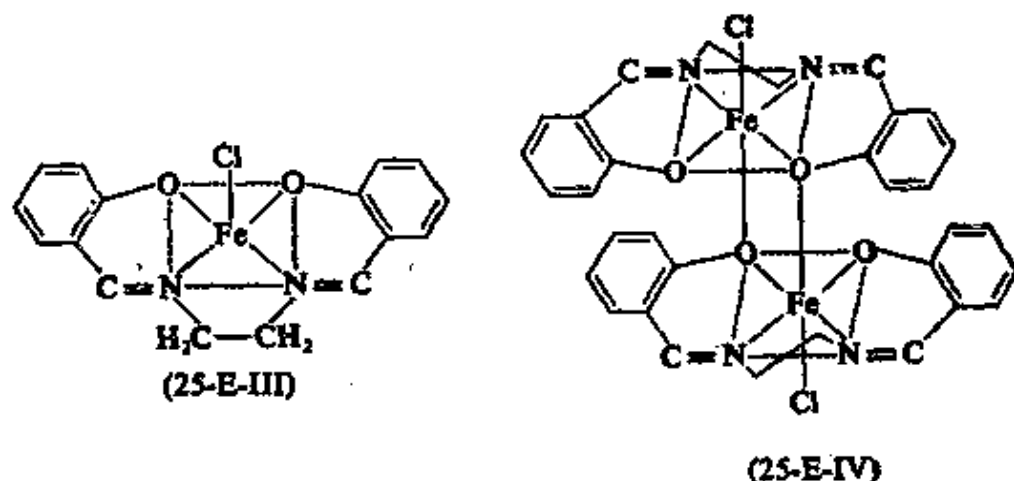
21 参见 R. E. Wilde *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2512; A. Ludi, H. U. Güdel and M. Rüttig, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2224.

22 K. Anzenhofer and J. J. de Boer, *Rev. Trav. Chim.*, 1969, 88, 286.

23 见 R. W. Catterall, K. S. Murray and K. I. Peverill, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1301.

溶液中才能观察到,已报导是抗磁性的,而 $[\text{Fe}(\text{pic})_2\text{OH}]_2$ 为固体时,其磁矩依赖于温度,其行为如预期那样,两个高自旋离子间有弱的反铁磁性偶合($J = -8$ 厘米 $^{-1}$)。在较高温度时,它的磁矩反常,接近于完全高自旋的值(~ 5.9 波尔磁子)。单氧桥络合物有很不同的磁行为:低温时它们的磁矩也接近于零,但高温时它们的磁矩趋向于限制在相当于每个 Fe^{III} 原子只有一个未成对电子的数值;对这点还没有给予明确解释。这些单氧桥络合物以 $[\text{Fe}(\text{Salen})]_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Fe}(\text{HEDTA})]_2\text{O}^{2-}$ 为代表,两者的晶体结构都已知道²⁴。在每种情况中, $\text{Fe}-\text{O}$ 距离($\sim 1.79\text{\AA}$)表明是多重键, $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 基是非线性的,双水杨醛乙二胺络合物中夹角是 142° ,乙二胺四乙酸络合物中夹角是 165° 。就二个强高自旋 d^5 离子偶合($J \approx -90$ 厘米 $^{-1}$)和二个中间自旋($S = 3/2$)离子偶合来说,已讨论了它们的磁行为;从分子轨道观点出发,认为 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 基的弯曲引起 π 轨道能量的很大分裂。对这些分子的电子结构还未给出明确描述。

上述 $[\text{Fe}(\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]^-$ 络合物也是二聚的,光谱的研究²⁵假



24 见 p. coggon et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971. 93, 1014.

25 H. J. Schugar et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 71; R. G. Wilkins and R. E. Yelin, *Inorg. Chem.*, 1969. 8. 1470.

定 $[\text{Fe}(\text{EDTA})_2]\text{O}^{4-}$ 是双核物种, 其结构与 HEDTA 络合物相似, 解释了该体系的动力学和氧化还原行为。

$\text{Fe}(\text{Salen})\text{Cl}$ 具有有趣的性质, 即能形成决定于溶剂的两种不同结构的晶体, 并从溶剂中结晶出来。一种含有五-配位的单体 (25-E-III), 磁矩接近于 5.9 波尔磁子, 而另一种含有桥键的双核物种 (25-E-10), 并在铁原子间呈现出显著的反铁磁耦合²⁶。

铁(III)化合物的电子结构 铁(III)与锰(II)是等电子, Fe^{III} 的光谱详细情况知道很少, 因为三价离子在近紫外区有非常大的电荷转移带的倾向, 电荷转移带足够强化, 在低能量一侧的可见光区, 而使很弱的自旋禁戒 $d-d$ 带几乎完全模糊不清或在许多情况下完全模糊不清。然而, 就已知的 Fe^{III} 光谱来说, 铁(III)离子在八面体环境的光谱特征与理论上预期的一致。

从磁性上说, 铁(III)象锰(II), 几乎所有都是高自旋络合物, 除了那些与最强配位体结合的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 众所周知的例子以外, 高自旋络合物中, 磁矩常常很接近于只考虑自旋值 5.9 波尔磁子。因为基态(从自由离子的 6S 态得来)没有轨道角动量和为引入任何同激发态耦合的有效结构方式。具有 t_{2g}^5 组态的低自旋络合物, 通常对它们的磁矩有相当的轨道贡献, 室温时得到的数值 ~ 2.3 波尔磁子。然而磁矩本质上决定于温度, 在液氮温度 (77°K) 下, 磁矩减少到 ~ 1.9 波尔磁子。

某些三-(dtc)络合物的组成是自旋-交叉平衡充分研究过的例子, 在别处已讨论过(20-3 节), 但是黄原酸乙酯基本上是低自旋的²⁷。

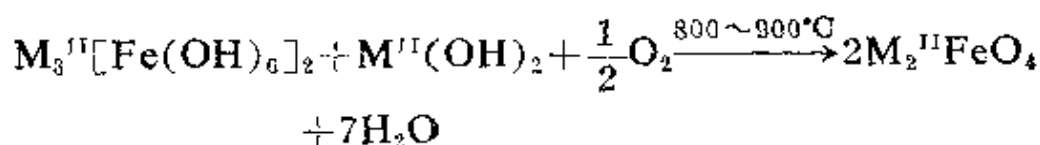
25-E-6. 高氧化态

只有 IV 和 VI 两种状态是已被证实报导过的化合物。

26 M. Gerloch and F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc., A*, 1967, 1598, 1900.

27 B. F. Hoskins and B. P. Kelly, *Chem. Comm.*, 1970, 45.

铁(IV) 最熟悉的化合物是 Sr_2FeO_4 和 Ba_2FeO_4 , 两者都可以用反应

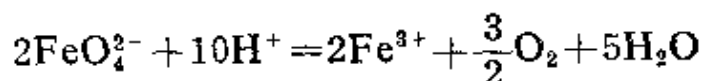


制得。但这些含没有分离的 FeO_4^{2-} 离子是金属氧化物的混合物, BaFeO_4 具有尖晶石的结构。

阳离子物种 $[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{X}_2]^{2+}$, $\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br , 是将 $[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{X}_2]^+$ 离子用 $15M \text{ HNO}_3$ 氧化得到的。它们的磁性 ($\mu_{\text{eff}} = 2.98$ 波尔磁子, 293K) 与在一个畸变四面体中一组 t_{2g} 轨道有二个未成对电子相符合²⁸。

最后, 象 $\text{FeH}_4(\text{PEtPh}_2)_3$ 络合物是在含有磷的氯化亚铁乙醇溶液用 NaBH_4 作用得到的^{28a}。它失去氢得到二氢化合物, 例如 $\text{Fe}^-\text{H}_2(\text{PEtPh}_2)_3$ 。它们可能是硼氢化物, 而不是 Fe^{IV} 物种, 因为它们约在 2400厘米^{-1} 处有一个红外谱带。

铁(VI) 铁(VI)化合物含有分离的四面体、红紫色高铁(VI)酸盐离子 FeO_4^{2-} , 可以在浓碱溶液中用氯气氧化 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 的悬浮体, 将铁在浓碱中用阳极电解氧化或用熔融 KNO_3 氧化铁屑得到。高铁酸的钠盐和钾盐是很易溶的, 但钡盐能沉淀出来。 FeO_4^{2-} 离子是顺磁性的, 有二个未成对电子。高铁酸盐在碱性溶液中相当稳定^{28b}, 但在中性和酸性溶液中按下列方程式分解:



28 E. A. Paez, W. T. Oosterhuis and D. L. Weaver, *Chem. Comm.* 1970, 506

28a M. Aresta *et al.*, *Inorg. Chem. Acta*, 1971, 5, 115.

28b H. Goff and R. Kent Murinann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6058; R. J. Audette, J. W. Quail and P. J. Smith, *Chem. Comm.* 1972, 38; K. B. Sharples and T. C. Flood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2316.

高铁酸盐是一种甚至比高锰酸盐还强的氧化剂, 能将 NH_3 氧化到 N_2 , 将 Cr^{II} 氧化到 CrO_4^{2-} 和氧化亚砷酸盐到砷酸盐。它也能氧化伯胺和乙醇到醛和三十碳六烯环氧衍生物。

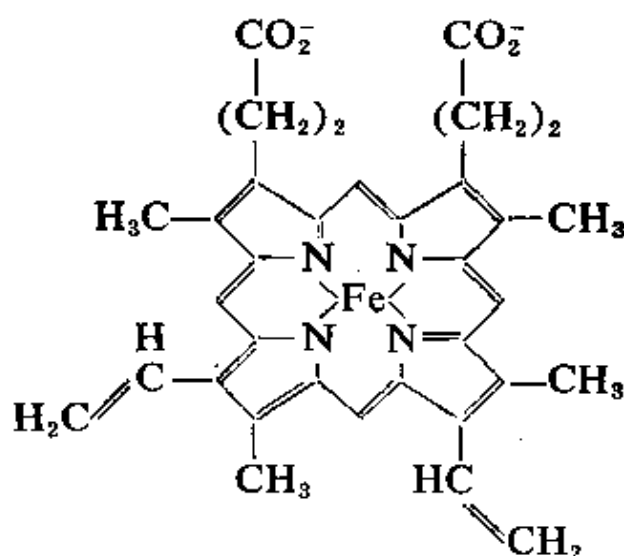
25-E-7. 铁的生物化学

在有生命系统中, 铁是分布最广泛和具有功能作用的重要过渡元素。含铁蛋白参加二个主要过程: 氧的输送和电子传递。而其它分子的功能是贮藏和输送铁。

铁也存在于与钼结合的酶中, 催化氮的固定。

血红素蛋白²⁹ 主要的血红素蛋白是血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素和一些酶, 例如过氧化氢酶和过氧化物酶。这些酶以存在血红素基(25-E-V)为特征, 如含有铁的亚单位。

血红蛋白和肌红蛋白 它们是密切相关的。前者分子量为 64,500 和有四个亚单位组成, 每一个亚单位含有一个血红素基;



(25-E-V)

29 见 R. E. Dickerson and I. Geis, *The structure and Action of proteins*, Harper and Row, 1969 有更详细结构和供参考的化学数据; 合成的生物化学模型见 J. H. Wang, *Accounts Chem. Res.*, 1970, 3. 90; T. H. J. Huisman and W. A. Schroeder, eds., *New Aspects of the Structure, Function and synthesis of Haemoglobins*, Butterworths, 1971,

肌红蛋白很相似于血红蛋白的一个亚单位。图 25-E-1 中表示了血红蛋白的一个亚单位。血红蛋白有两种功能：(1)将氧分子结合在它的铁原子上和把氧气从肺输送到肌肉，氧气从肌肉传送到贮藏氧气的肌红蛋白分子，直到代谢作用需要时放出氧气。(2)血红蛋白利用某些氨基结合二氧化碳并携带二氧化碳返回肺中。

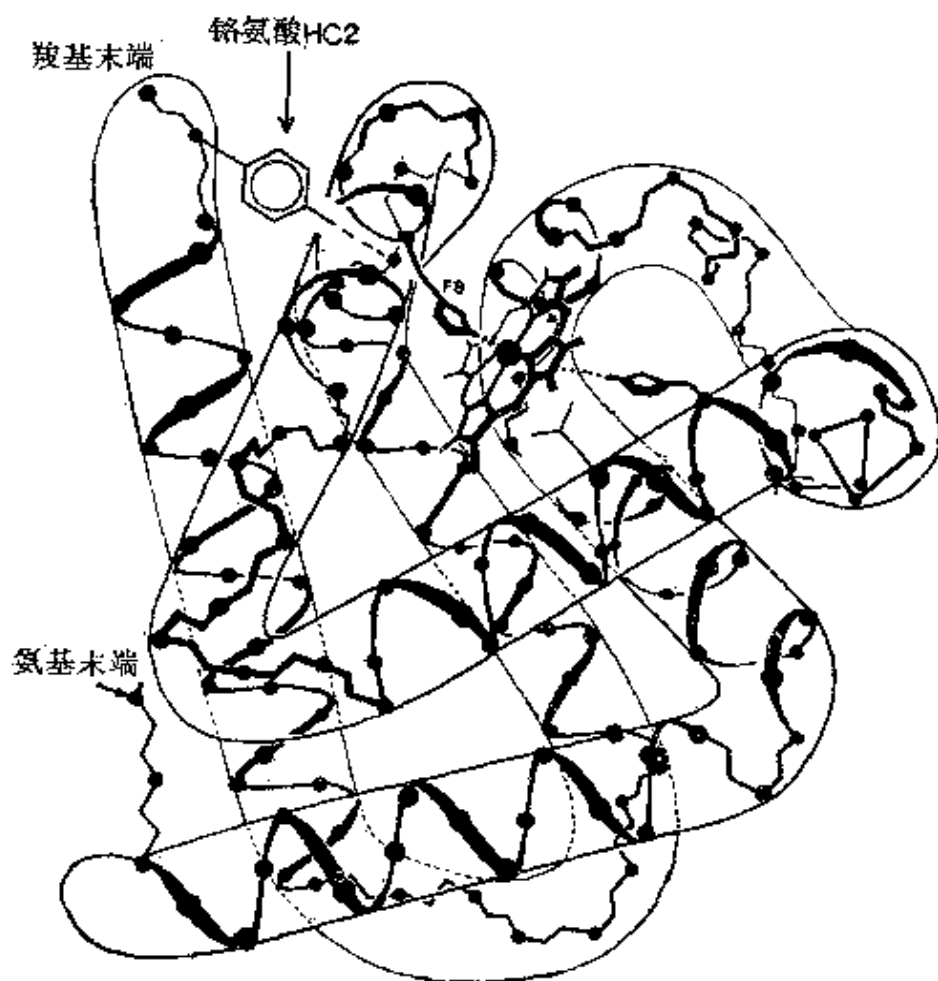
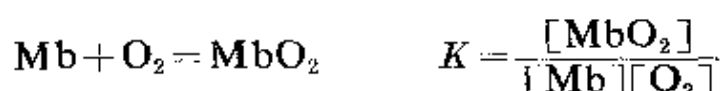


图 25-E-1 血红蛋白中四个亚单位中的一个亚单位示意图。连续的黑带代表肽链和标记螺旋的各部分。链上的点代表 α 碳原子。血红素基可以在上而正中心通过直线象一个大点的铁看到。配位的组氨酸侧链用 F8 标记(意思是 F 螺旋的第 8 个残基) [此图由 M. Perutz 提供并作了修改]

如图 25-E-1 所示,血红素基通过配位的组氨酸上氮原子(F8)与血红蛋白和肌红蛋白的蛋白相连结。在组氨酸氮原子的相反位置上连接脱氧物种的一个水分子或氧合物种的氧分子。 $\text{Fe}-\text{O}_2$

基的结构仍然不知道，然而铁氧化态的变化和氧(或其它配位体)的引入引起铁—血红素络合物结构的有趣和重要的变化，将在下面叙述。

血红蛋白不是简单地作为氧的消极容器，而是一个错综的分子机器。这可以通过它和肌红蛋白对氧的亲合力比较来评价。对肌红蛋白(Mb)我们有下列简单平衡：



如果用 f 代表肌红蛋白产生氧的分数， P 代表平衡时氧的分压，于是

$$K = \frac{f}{(1-f)P} \quad \text{和} \quad f = \frac{KP}{1+KP}$$

这方程属于双曲线，即在图 25-E-2 中标记着 Mb 的曲线。有四个亚单位的血红蛋白有很复杂的行为；它近似地遵守下列方程

$$f = \frac{KP^n}{1+KP^n}; \quad n \approx 2.8$$

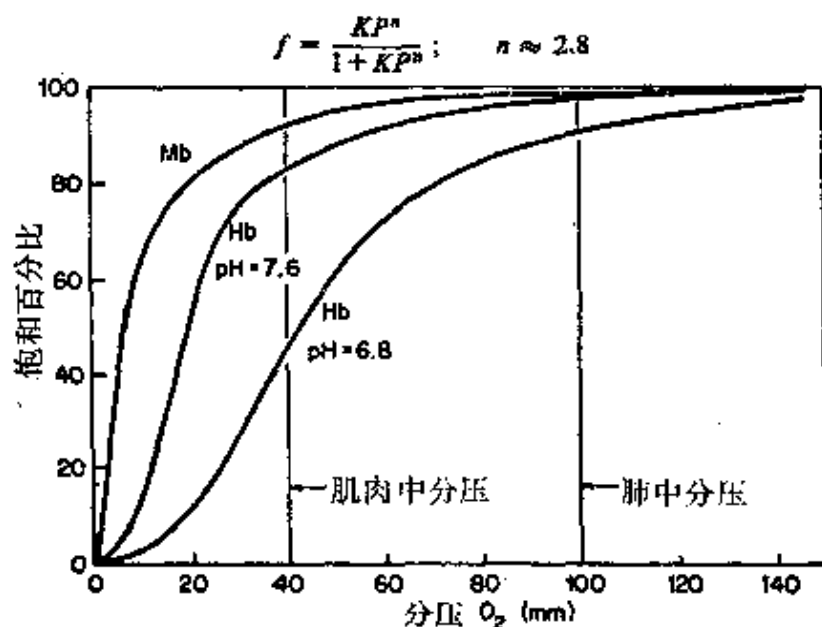


图 25-E-2 肌红蛋白(Mb)和血红蛋白(Hb)对氧结合曲线，也表示了 pH 对后者的影响(波尔(Bohr)效应)

式中 n 的确切数值决定于 pH。因此, 血红蛋白(Hb)对氧结合曲线是 S 形, 如图 25-E-2 所示。 n 值超过 1 可以归于物理上的事实, 即 O_2 依附到一个血红素基增加了对下一个 O_2 的结合常数, 依次再增加对下一个 O_2 的结合常数等等。

可见, O_2 压力高时 Hb 与 O_2 结合差不多和 Mb 与 O_2 结合一样, 肌肉中低压占优势时 Hb 与 O_2 结合更弱, 因此根据须要 Hb 放出氧而氧结合到 Mb 上, 而在组织中已经消耗完氧, 同时放出 CO_2 时将须要最大量的 O_2 。放出 CO_2 降低了 pH 值, 因此引起 Hb 对 Mb 释放更多的氧。pH-灵敏度(称为波尔效应)和在 Hb 中 O_2 结合常数的递增一样, 是由于亚单位之间的相互作用; Mb 的行为更简单, 因为它只由一个亚单位组成。显然, 两种蛋白中每一种在本质上都是完成氧的输送过程。一氧化碳, PF_3 和一些其它物质是有毒的, 因为它们与 Hb 中的铁原子结合都比 O_2 强得多; 它们的效应是一种竞争性抑制作用。

有关亚单位的相互作用所引起 Hb 和 Mb 结合氧的协同关系和波尔效应的详细说明, 近来已由潘兹(Perutz)所完成³⁰。在这里彻底的分析这个评论太复杂, 但是铁的配位改变所起的重要作用值得评述。脱氧血红蛋白含有高自旋状态的铁(II)。二个电子占据 e_g 轨道, 铁的成键半径如此之大以致不适合于血红素卟啉的四个氮原子的平面。因此铁(II)在该平面外 0.7—0.8 Å, Fe—N 距离约 2.2 Å。所以铁是 5-配位基的正方锥体配位, 倘若卟啉四个氮原子在底面, 组氨酸 F8(见图 25-E-1)咪唑基的一个氮原子在顶点。当一个氧分子结合时, 在这个组氨酸的底部位位的铁原子进入低自旋状态, 那时 e_g 轨道是空的, 铁的半径减小到如此之多, 以致才适合卟啉体系的平面。因此, 当脱氧血红蛋白变成氧合时,

30 M. F. Perutz, *Nature*, 1970, 228, 726.

铁原子移动 0.75\AA 左右。因为血红蛋白依然连到组氨酸 F8 侧链上,这种位移传到亚单位的各个部分,特别在 F8 那里引起全体螺旋部分发生重要的移动,在酪氨酸 HC₂ 位置发生相当大的变化,其它氨基酸残基就连到它上面去。这种变化在一个亚单位发生,然后引起其它亚单位的变化,因为亚单位接触面之间是可交变的。虽然所有这些变化是错综的和难捉摸的,可说“引发物”是比较简单和充分确定的配位化学部分。

细胞色素 c。这是一种起电子载体作用的血红蛋白。血红素基是经过某些侧链共价连结到蛋白质的氨基酸残基上,而且一个组氨酸氮原子和一个其它配位体(尚未确定)在铁原子周围完成一个八面体。在很大范围的有机体内,细胞色素 c 几乎是相同的,这种类型的电子载体表示在进化过程中发展得很早并且可用来很好地达到目的而并不须要许多变化。

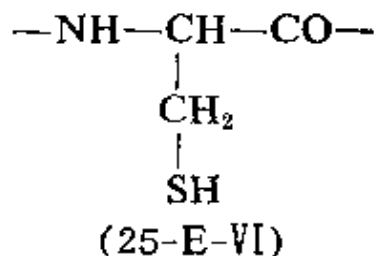
铁—硫电子传递蛋白³¹ 铁氧还蛋白。这是比较小的蛋白(6,000—12,000),它含有非-血红素的铁,半胱氨酸-硫和所谓“无机”硫,具有的氧化还原电势接近于标准氢电极。它们似乎存在于所有绿色植物中(包括藻类)、所有光合细菌、原生动物和在一些发酵厌氧细菌中。这些分子作为电子传递体在光合过程中的低电势端起重要作用,但是仍然缺乏对它们活性的确切化学说明。

有各种鉴定过的铁氧还蛋白在化学上完全不同,每一分子中铁原子的含量从二个变化到八个,但有着相似的氧化还原性质。近来爱根斯(M. aerogens)已用 X-射线结晶学确定了八-铁氧还蛋白的结构³²。这个分子有一个带有八个半胱氨酸残基(25-E-VI),

31 J. C. M. Tsibris and R. D. Woody, *Coordination Chem. Rev.*, 1970, 5, 417; R. Malkin and J. C. Rabinowitz, *Ann. Rev. Biochem.*, 1967, B6, 113; T. Kimura, *Structure and Bonding*, 1968, 5, 1; D. O. Hall and M. C. W. Evans, *Nature*, 1969, 223, 1342.

32 L. H. Jensen, 私人通讯。

八个铁原子和八个无机(或活泼的)硫原子组成的蛋白链,分子量恰好超过 6,000。铁原子和活泼的硫原子形成相同种类的二个分



离的原子簇(图 25-E-3); 在高电势铁蛋白(见下文)中早已发现, 用一个半胱氨酸的硫原子沿着铁原子四面体的三重轴对每一个铁原子配位。二个原子簇的中心分开约 12\AA 。以前根据间接证明(穆斯堡谱、化学性质和磁性)提出了很不同的结构, 而这些数据现在必须重新判断。

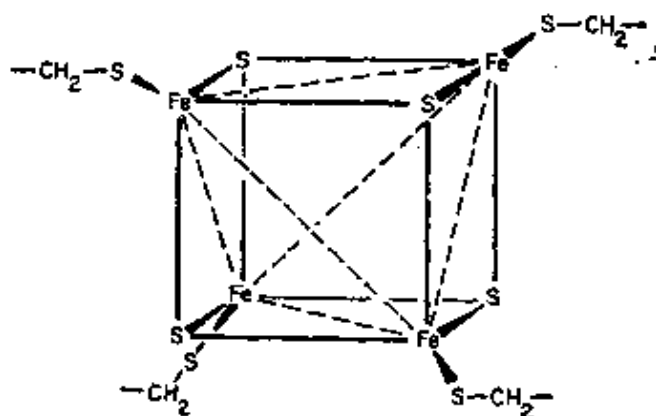


图 25-E-3 在高电势铁蛋白中四个铁原子和四个“无机”硫原子形成一个 1-XLVII 型(1-8 节)的八个原子的多面体。环绕每个铁原子的硫原子的四面体组, 由半胱氨酸的硫原子所完成

红氧还蛋白 这种物质首先从巴斯德梭状杆菌 (*C. Pasteurianum*) 中离析出来, 它似乎参加一些生理反应, 在一些生理反应中铁氧还蛋白也有活性。红氧还蛋白只含有一个铁原子, 四个半胱氨酸亚单位, 没有无机硫, 分子量约 6,000。用 X-射线结晶学相当详细地研究了以氧化形式的红氧还蛋白的结构³³。铁原子被四个半

33 J. R. Herriott *et al.*, *J. Mol. Biol.*, 1970, 50, 391; T. V. Long *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1810.

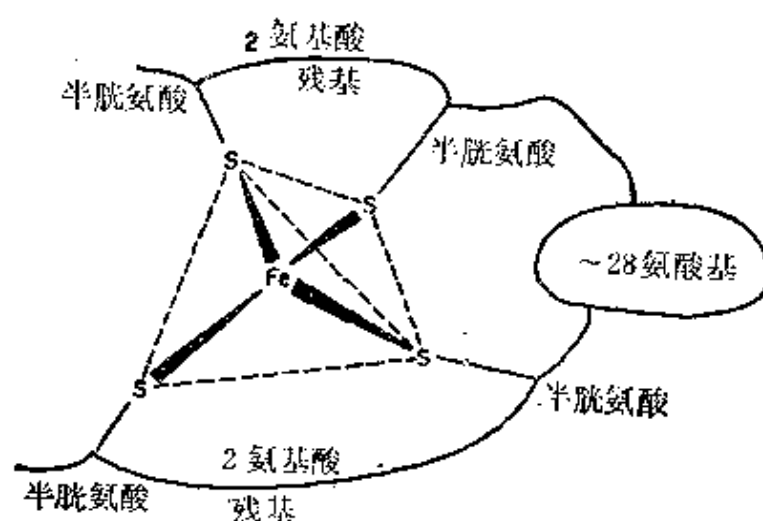


图 25-E-4 红氧还蛋白(rubredoxin)中四面体络合物。甚为畸变的四面体(见正文)

胱氨酸的硫原子四面体配位，如图 25-E-4 所示。四面体是显著畸变的。Fe—S 距离可靠性应当小于 0.05\AA 以内，分别是 2.39、2.33、2.31 和 1.97\AA ，夹角在 101° 和 118° 之间。

高电势铁蛋白 这些蛋白氧化还原电势约比铁氧还蛋白正 0.7 伏。染色高电势铁蛋白是最特征的一种，分子量约 10,000 含有四个铁原子，四个无机硫原子和四个半胱氨酸残基。X-射线研究³⁴ 已指出铁和硫原子成四面体排列(图 25-E-3)。

其它。在一些无脊椎动物中，携带氧分子是非正铁血红素铁蛋白称为蚯蚓血红蛋白。假定蚯蚓血红蛋白的铁原子结合氧分子，可是不知道铁原子上结合氧能力的配位区的性质，(除了不包括硫原子这一点以外)。蚯蚓血红蛋白分子由八个表面上相同的亚单位组成，每一个亚单位分子量约 12,000 并含有二个铁原子。

34 J. Kraut *et al.*, Cold spring Harbor symposium on Quantitative Biology No. 36, 1971.

每一个亚单位结合一个 O_2 的分子。

铁的代谢³⁵ 须要储藏和输送铁的给养。在人和许多其它高等动物中储藏的物质是铁蛋白和血红素糖苷。它们存在于肝、脾和骨髓中。铁蛋白近似由球蛋白鞘组成的一种水溶性晶体物质，内径 $\sim 75\text{\AA}$ ，外径 $\sim 120\text{\AA}$ ，依次构成 ~ 20 亚单位。球蛋白鞘内是胶体 $Fe_2O_3-H_2O$ —磷酸盐的胶粒。铁的乾重可以达到 23%；单独蛋白部分称为脱铁铁蛋白，它是稳定的晶体，分子量约 450,000。血红素糖苷甚至含有较大比例的“氢氧化铁”，但是与铁蛋白比较它的组成是可以改变和未充分确定的。

铁传递蛋白(transferrin)是与铁离子结合很强的一种蛋白，它将铁从铁蛋白传递到红细胞或反过程。铁以 Fe^{2+} 形式在铁蛋白和铁传递蛋白之间来回，可是详细的氧化还原过程还不清楚。

25-F. 钴

已经注意到由 Ti、V、Cr、Mn、Fe 一直到 Co 这一系列元素很高氧化态的稳定性是递减的且 II 状态比 III 状态稳定性增加。确实，在有化学意义的条件下，前一趋向导致钴完全没有高于 IV 的氧化态。甚至氧化态 IV 也很不可靠，即使有也极少，只有少数未完成鉴定的化合物；如 Cs_2CoF_6 ， CoO_2 ， Ba_2CoO_4 和钼的杂多酸盐。在简单化合物中 III 状态比较不稳定，但是其低自旋络合物甚多，并且稳定，尤其当给予体原子(通常是 N)对配位场有强贡献时。也有一些 Co^I 重要的络合物；对钴来说，这种氧化态比第一过渡元素系的任何其它元素(铜除外)来得熟悉。

各种氧化态和立体化学汇列在表 25-F-1。

35 *Iron Metabolism*, F. Gross, ed., Springer-Verlag, 1963.

表 25-F-1 钴的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	例 子
$\text{Co}^{-\text{I}}$	4	四面体	$\text{Co}(\text{CO})_4^-$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$
Co^0	4	四面体	$\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_4]$, $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$
$\text{Co}^{\text{I}}, d^9$	4	四面体	$\text{CoBr}(\text{PR}_3)_3$
	5 ^a	三角双锥	$[\text{Co}(\text{NCR})_5]^+$, $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]^+$, $\text{HCo}(\text{PF}_3)_2^{\frac{1}{2}}$
$\text{Co}^{\text{II}}, d^7$	6	八面体	$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$
	2	线形	$\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2^{\frac{1}{2}}$
	4 ^a	四面体	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $\text{CoBr}_2(\text{PR}_3)_2$, Co^{II} 在 Co_3O_4 中
	5	三角双锥	$[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]^+$
	5	正方锥	$[\text{Co}(\text{ClO}_4)(\text{MePh}_2\text{AsO}_4)]^+$
	6 ^a	八面体	CoCl_2 , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
$\text{Co}^{\text{III}}, d^6$	8	十二面体	$(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$
	4	四面体	在 12-杂钨酸中, 在石榴石中
	6 ^a	八面体	$[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, ZnCo_2O_4 , CoF_3 , $[\text{CoF}_6]^{3-}$
$\text{Co}^{\text{IV}}, d^5$	6	八面体	$[\text{CoF}_6]^{2-}$
$\text{Co}^{\text{V}}, d^4$	4	四面体?	K_3CoO_4

a. 最普通状态。

b. CoP_4 几乎形成正四面体。

c. D.C. Bradley and K. J. Fisher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2058.

25-F-1. 单质

钴和镍在自然界常共生, 通常也和砷共生。最重要钴矿是砷钴矿 CoAs_2 和辉钴矿 CoAsS , 但是钴的主要工艺原料是熔炼镍、铜、铅的砷矿所得到的残渣(称为“黄渣”)。纯金属的分离有些复杂, 而与本书没有什么特别关联。

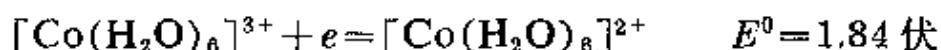
钴是硬的浅蓝白色金属。熔点 1493°C , 沸点 3100°C 。它有铁磁性, 居里温度 1121°C 。在稀酸中缓慢溶解, Co^{2+}/Co 电势是 -0.277 伏, 而较不活泼。它不能直接与氢或氮化合, 事实上, 似乎不存在氢化物或氮化物。金属钴与碳、磷、硫化合。提高温度时, 钴

与大气中氧和水蒸汽起化学反应, 得到 CoO 。

钴 化 合 物

25-F-2. 钴(II) d^7 和钴(III) d^6 的简单盐及其化合物

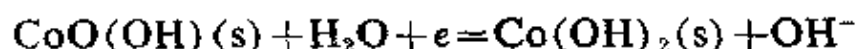
水溶液中不含有络合剂时, 氧化到 Co^{III} 是很不容易的:



然而, 电解或用 O_3 氧化冷的 Co^{2+} 酸性高氯酸盐溶液得到 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 并与 $[\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 成平衡。0°C 时, 这些抗磁性水合离子的半衰期约 1 个月。¹ 络合剂的存在, 如氨, 它与 Co^{III} 形成稳定的络合物, 三价钴的稳定性大大增加:



在碱性介质中:



$$E^0 = 0.17 \text{ 伏}$$

室温时, 水迅速还原 Co^{3+} , 稀有的 Co^{III} 简单盐和二元化合物证明了未络合 Co^{III} 的相对不稳定性。然而 Co^{II} 形成这样的化合物是丰富的。

氧化钴(II), 是一种橄榄绿色物质, 容易由金属与氧气在高温时反应, 碳酸盐或硝酸盐在高温热分解或用其它方法制得。它具有岩盐结构, 常温时呈反铁磁性。当氧化钴(II)在大气的氧中加热到 400~500°C 得到的氧化物是 Co_3O_4 。它是一种正规尖晶石, 在四面体孔隙中含有 Co^{II} 离子, 在八面体孔隙中含有抗磁性的 Co^{III} 离子。对纯氧化钴 Co_2O_3 的存在没有证明。

已知有少数简单的 Co^{III} 盐。制备无水氟化物是将金属或

1 G. Davies and Warnquist, *Coordination Chem. Rev.*, 1970, 5, 349; B. warnquist *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 682.

CoCl_2 在 300—400°C 氟化。它是棕色吸湿性粉末，立即被水所还原，广泛用于有机物氟化。水合物 $\text{CoF}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 的性质尚未确定。它是在 40% HF 溶液中电解 Co^{II} 时分离出来的一种绿色粉末。当 Co^{II} 在 $8\text{NH}_2\text{SO}_4$ 中电解氧化或用臭氧、氟氧化时都沉淀出蓝色硫酸盐 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。它在干燥时稳定，但被水分解。 Co^{III} 也以矾 $\text{MCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 或 NH_4) 形式存在，呈暗绿色，也被水还原。

-70°C 时 CoF_3 与 N_2O_5 作用，形成挥发性绿色晶体 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ ，它具有拟八面体 (D_3) 结构，含有等同的双齿配位基硝酸根离子。该物质是一种活性硝化剂，有一个自旋成对的电子组态²。

钴(II)形成简单的广泛基团和水合盐。母体碱氢氧化钴(II)，可以用强碱沉淀得到蓝色或粉红色固体(决定于条件)，但是只有粉红色形式是永久稳定的。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 比较难溶

$$(K_{\text{sp}} = 2.5 \times 10^{-16}),$$

但有些两性，溶解于很浓的碱溶液中得到 $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ 离子的深蓝色溶液，从该离子可以沉淀出 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{OH})_6$ 。加硫离子或 H_2S 于 Co^{2+} 的溶液中产生黑色固体沉淀，通常认为是 CoS 并确定其 K_{sp} 约为 10^{-22} 。然而，放一会儿，该物质变成比上面所示的 K_{sp} 值远为难溶于酸，因为在空气中被氧化产生更难溶的 $\text{Co}(\text{OH})\text{S}$ 。

Co^{II} 的无水卤化物都已知道。用 HF 与 CoCl_2 作用得到 CoF_2 ，而其它卤化物在提高温度时，由元素直接化合可以得到。 Co^{II} 离子在所有结构中都是八面体配位。

所有阴离子的钴盐水合物都已知道。它们容易由 $\text{Co}(\text{OH})_2$

2 R. J. Fereday, N. Logan and D. Sutton, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2699.

与相应的酸复分解反应得到。据我们所知，所有这些水合盐都是红色或粉红色的含有八面体配位的 Co^{II} 。在许多水合盐中含有 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子。

25-F-3. 钴(II) d^7 的络合物

二价钴形成具有不同立体化学构型的许多络合物。八面体和四面体是最普通的，但有相当一些正方形和某些五-配位的络合物³。 Co^{II} 比其它任何过渡金属更容易形成四面体络合物。这与 d^7 离子的实际相符合的，其配位场稳定化能比任何其它 d^n ($1 \leq n \leq 9$) 组态有点儿不利于四面体构型(相对于八面体构型)。虽然这点应当仔细地注意到，但这种论证只是在比较一种金属离子与另一金属离子行为时才有效，不是对任何特殊离子组态绝对稳定性的估计(见 20-11 节)。 Co^{2+} 只有 d^7 离子是通常存在的。

由于八面体和四面体的 Co^{II} 络合物之间稳定性有较小的差别，已知在某些情况下有相同配位体的这两类络合物，并能处于平衡中。早已注意到一些 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 与 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 相平衡存在(11-9 节)。

四面体络合物 $[\text{CoX}_4]^{2-}$ ，一般是 $\text{Co}(\text{II})$ 与单齿阴离子配位体，如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 N_3^- 和 OH^- 形成的；与两个这样配位体和两个中性配位体(L) 形成 CoL_2X_2 型的四面体络合物。在某些情况下，与双齿单价阴离子配位体，例如 *N*-烷基水杨醛亚胺盐和庞大的 β -二酮盐阴离子也形成四面体络合物。与这种类型较少阻碍的配位体结合，通常得到较高的配位数。因此，在双-(*N*-甲基水杨醛亚胺)合钴(II)中五-配位的 Co 原子形成一个二聚体(图 25-F-1a)，而 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 是一个四聚体，其中每一个 Co 原子是六-配位的如图 25-F-1b 所示。

3 L. Sacconi, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 248; R. L. Carlin, *Transition Metal Chem.*, 1965, 1. 1.

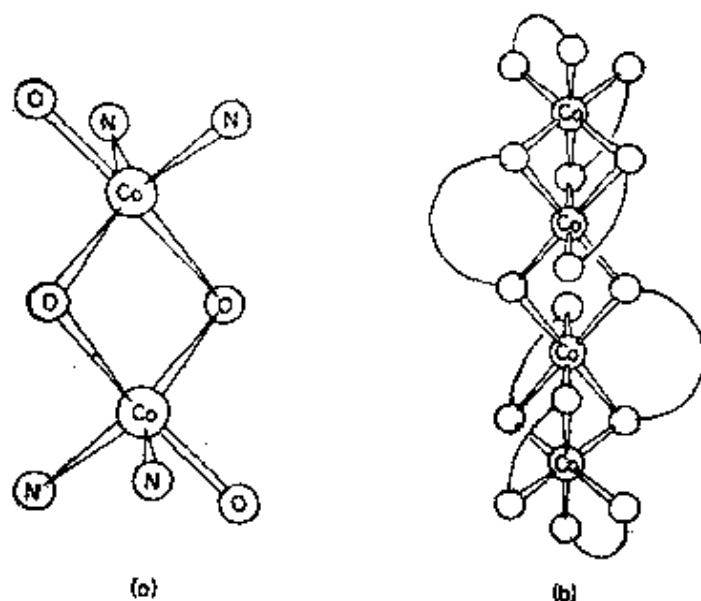


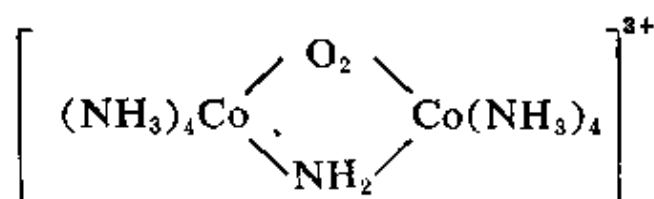
图 25-F-1 (a) 双-(*N* 甲基水杨醛二亚胺)合钴(II)二聚体的结构。(b) 双-(乙酰丙酮)合钴(II)四聚体的结构示意图

Co(II)与一些双齿配位体单价阴离子,例如丁二酮肟,氨基草酸盐,磷氨基酚,二硫代乙酰丙酮和在 22-16 节中所讨论的二硫配位体都形成平面型络合物。与一些中性双齿配位体也能形成平面型络合物,虽然已知或合理地假定所伴随的阴离子在某种程度上也配位,因此这些络合物是畸变大的八面体络合物,例如 $[\text{Coen}_2](\text{AgI}_2)_2$ 和 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ 。与四齿配位体双-(水杨醛乙二胺)离子和卟啉也得到平面型络合物。丁二酮肟络合物在 25-F-7 节中进一步讨论。

许多 Co^{II} 络合物,例如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 容易被 O_2 氧化而生成常规的最终产物 Co^{III} 络合物,并且全部过程被活性碳所催化。没有催化剂时可以观察到和离析出有趣的双核过氧化物。第一步是 O_2 的加成氧化,产生瞬间的 Co^{IV} 物种,然后 Co^{IV} 再与另外的 Co^{II} 反应生成双核过氧桥物种,例如

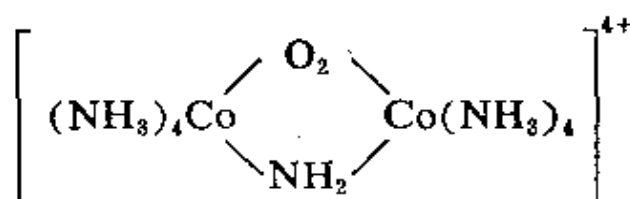
$[(\text{NH}_3)_5\text{CoOOC}(\text{O})\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 或 $[(\text{NC})_5\text{CoOOC}(\text{O})\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ 。这些物种能象相当稳定的固体盐那样离析出来,但在水或酸中非常

容易分解。碱存在时,开链物种 $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 可以环化成



似乎必然假定所有这些开链或环式物种都含有低自旋 Co^{III} 和过氧成桥 O_2^{2-} 离子; 在 $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 中 $\text{O}-\text{O}$ 距离 (1.47\AA) 和 H_2O_2 中的相同⁴。

上面 O_2 -桥双核络合物常常能以单电子步骤氧化到象 $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ 和



这样一类离子。这些离子首先由维尔纳制得,他系统地叙述了 Co^{III} 和 Co^{IV} 的过氧桥络合物。顺磁共振的数据指出,单个未成对电子在二个钴离子上的分布是相等的,因此排除了这种叙述。如何系统地叙述这些络合物的问题已由 X-射线结构数据圆满地最后解决⁵, 这些数据大略地表示在图 25-F-2 中。 $\text{O}-\text{O}$ 距离与超氧离子 O_2^- 的特征 (1.28\AA) 没有显著差别。未成对电子形式上属于相应 $\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$ 基平面 π 对称的一个分子轨道中的 O_2 基并在这四个原子上离域。把钴原子形式上描述为 Co^{III} 离子。可逆的氧载体下面讨论(25-F-7 节)。

将 KCN 加入 Co^{II} 的水溶液中产生暗绿色并沉淀出紫色固

4 W. P. Schaefer, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 125.

5 G. G. Christoph, R. E. Marsh and W. P. Schaefer, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 291.

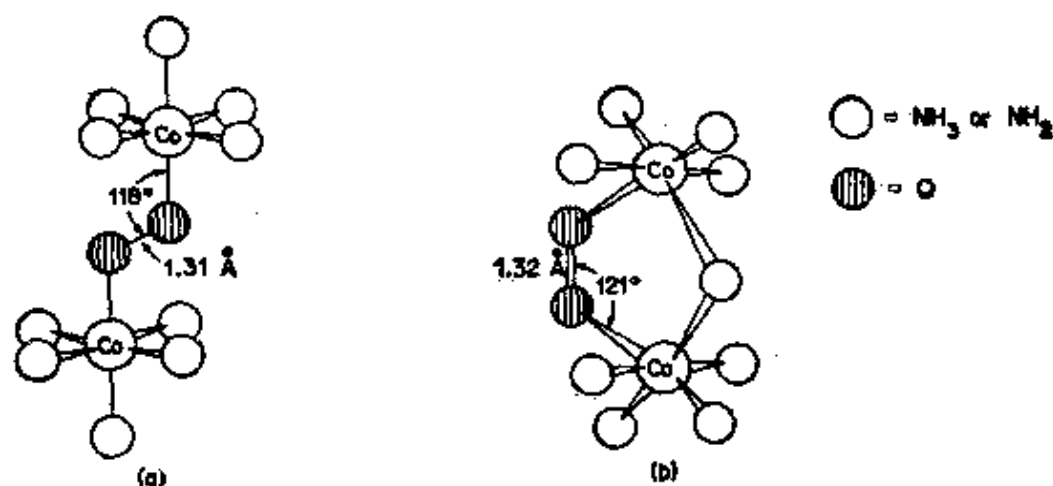


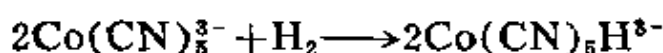
图 25-F-2 (a) $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ 和 (b) $[(\text{NH}_3)_4\text{Co} \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Co} \end{array} \text{NH}_3]$

$(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ 的结构，表示每一钴离子周围的八面体配位和超氧桥基的距离和角度。在 (b) 中的五元环实质上是平面

体 $\text{K}_6\text{Co}_2(\text{CN})_{10}$ 。后者含有 $[(\text{NC})_5\text{Co}-\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ 离子，相似于已充分鉴定过的 $[(\text{CH}_3\text{NC})_5\text{Co}-\text{Co}(\text{CNCH}_3)_5]^{4+}$ 离子中的 M—M 键，(见下文)。绿色溶液似乎主要含有 $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ ，它的确实点群和溶剂合作用仍然还未确定⁶。绿色溶液与溶剂水缓慢反应，如



也直接与氢作用：



反应可能通过 $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$ 离子的中间产物⁷。绿色溶液为共轭烯烃的均相氢化提供一个有效催化剂⁸。 $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ 离子与 C_2F_4 、 C_2H_2 、 SO_2 或 SnCl_2 进行双分子氧化插入反应，例如生成 $[(\text{NC})_5\text{CoSnCl}_2\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ ； $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 离子与 CO 反应⁹ 生

6 J. P. Maher, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2918.

7 J. Halpern and M. Pribanic, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2616.

8 J. Kwiatak, *Catalyst Rev.*, 1968, 1, 37.

9 J. Halpern and M. Pribanic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 96; H. S. Lim and F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 103.

成 $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CO})_2]^{2-}$ 。

与异腈化物反应, $\text{Co}(\text{II})$ 形成五-配位和六-配位的络合物以及 $\text{Co}-\text{Co}$ 键双核络合物^{7,10}。 $\text{Co}(\text{CNR})_6^{2+}$ 物种在溶液中的几何构型还未确定。当 R 是烷基时, 这类离子在固态时生成金属原子之间有一个单键的二聚体 $[(\text{RNC})_5\text{Co}-\text{Co}(\text{CNR})_5]^{4+}$ 离子。溶液中存在过量的 RNC 时, 形成六-配位的阳离子 $\text{Co}(\text{CNR})_6^{2+}$; 顺磁共振表明它们是低自旋(t_{2g}^6, e_g^0)和轴畸变, 这与姜-泰勒理论是相符的。

$\text{Co}(\text{II})$ 形成一些充分肯定的五-配位的络合物¹¹, 除此之外, 刚刚还提到一些未确定的络合物, 主要是同多齿配位体例如四齿三脚架式配位体(21-3 节) 和一些三齿配位体的络合物。它们的几何构型有变化, 有些接近于三角双锥, 另一些限于正方锥体情况, 但是有许多中间式(C_{2v})的排列。对这些络合物兴趣主要集中在它们的电子结构与分子对称性和构成配位体群各原子的关系上, 这几点将与电子结构关联起来, 在下面叙述。

$\text{Co}(\text{II})$ 化合物的电子结构¹²。 早已注意到, $\text{Co}(\text{II})$ 存在于各种各样的结构环境中; 因此, 它们的电子结构, 也因而离子的光谱和磁性极为多变的。在此我们将试图叙述每一基本情况, 给出它的主要光谱和磁的特性并举出典型的情况。

高自旋八面体和四面体络合物 为了定性的目的, 图 25-F-3 的部分能级图是有用的。在每一种情形中有一个四重基态和三个自旋容许电子跃迁到激发四重态。在定量上, 二种场合差别很大,

10 N. Kataoka and H. Kon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 2978.

11 L. Sacconi, *pure Appl. Chem.*, 1968, **17**, 97; *J. Chem. Soc., A*, 1970, 248; P. L. Orioli, *Coordination Chem. Rev.* 1971, **6**, 285.

12 (a) R. L. Carlin, *Transition Metal Chem.*, 1965, **1**, 1; J. Ferguson, *Prog. Inorg. chem.*, 1970, **12**, 249; (b) L. Sacconi, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 248; M. Ciampolini, *Structure and Bonding*, 1969, **6**, 52.

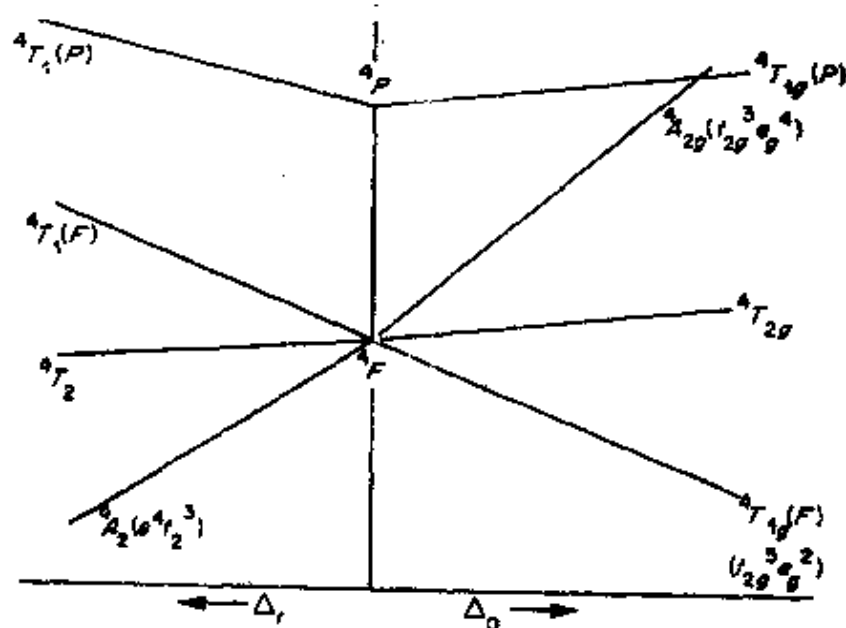


图 25-F-3 d^7 离子在四面体和八面体配位场中的四重态能级示意图

从简单观察可以推论八面体络合物是典型的粉红色或紫色，而许多普通四面体络合物是深蓝色的。在每一种情况下，可见光谱受最高能级跃迁的支配，对四面体络合物是 $^4A_2 \longrightarrow ^4T_1(P)$ ，对八面体络合物是 $^4T_{1g}(F) \longrightarrow ^4T_{1g}(P)$ ，但是在八面体体系中 $^4A_{2g}$ 能级通常是接近于 $^4T_{1g}(P)$ 能级，因而跃迁到这二个能级是相近的。因为 $^4A_{2g}$ 态是从 $t_{2g}^3 e_g^4$ 电子组态得来的，而 $^4T_{1g}(F)$ 基态主要从 $t_{2g}^5 e_g^2$ 组态得来， $^4T_{1g}(F) \longrightarrow ^4A_{2g}$ 跃迁本质上是二个电子跃迁过程，因此比其它跃迁弱约 10^{-2} 倍。在四面体体系中，如图 25-F-4 所说明，可见光跃迁约强出一个数量级并取代了较低能级，与上述观察到的颜色是一致的。对八面体络合物讲，有一个更强的自旋容许跃迁 ($^4T_{1g}(F) \longrightarrow ^4T_{2g}$)，这种跃迁一般发生在近红外区。对四面体络合物讲近红外区也有一个跃迁 [$^4A_2 \longrightarrow ^4T_1(F)$]，还有一个很低能量的跃迁 ($^4A_2 \longrightarrow ^4T_2$)，这种跃迁很少观察到，因为它受到轨道禁戒而处于光谱的不利区域 (1—2 微米)，这两种可见光跃迁情

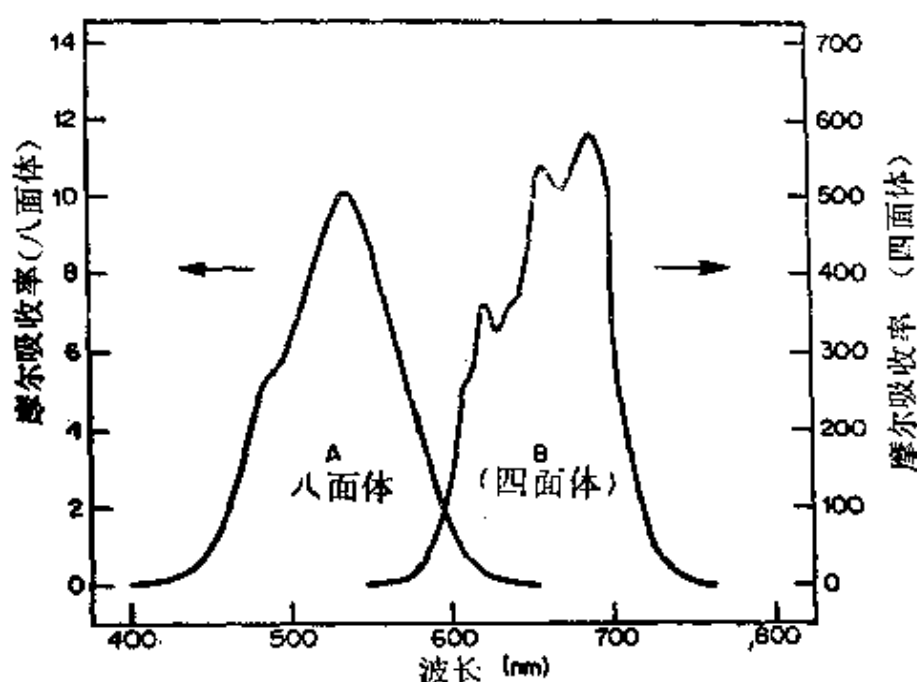


图 25-F-4 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (曲线 A) 和 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (曲线 B) 的可见光谱。摩尔吸收标度左边适用于曲线 A, 右边适用于曲线 B

况, 特别是四面体情况, 一般有复杂的包迹线, 因为在相同区域有一些跃迁到双重激发态, 而通过自旋轨道耦合获得一些强度。

八面体和四面体络合物的磁性也有差别。在八面体基态中, 由于本征轨道角动量与相当大的轨道贡献是一致的, 这些化合物在室温上下的有效磁矩在 4.7 和 5.2 波尔磁子之间。四面络合物, 只有间接通过自旋轨道耦合微扰使 4T_2 态混合才能获得轨道角动量。初级微扰理论导出式子

$$\mu = 3.89 - \frac{15.59\lambda'}{\Delta_t}$$

式中 3.89 是三个未成对电子只考虑自旋磁矩, λ' 是自旋轨道耦合常数的有效值(此值永远是负), 因为 λ' 值从一个络合物到另一个络合物变化小, 轨道贡献的变化与配位场的强度适相反。例如四卤络合物之间我们有: CoCl_4^{2-} , 4.59 波尔磁子; CoBr_4^{2-} , 4.69 波尔磁子; CoI_4^{2-} , 4.77 波尔磁子。

低自旋八面体络合物。如在塔纳伯-舒加诺(Tanabe-Sugano)

图中所示, 一个足够强的配位场($\Delta_0 \gg 15,000 \text{ 厘米}^{-1}$)能引起一个 2E 态, 开始在 2G 态的自由离子变为基态。这里的电子组态主要是 $t_{2g}^6 e_g$, 因此预期有姜-泰勒畸变。结果正八面体低自旋 Co(II)络合物必定稀少或不存在。很少数的六-配位低自旋 Co(II)络合物实际上已有报导, 但没有结构上的鉴定。如上所述, $\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_6^{2+}$ 离子在溶液中是轴畸变的。似乎配位体倾向于产生一个足够强的场引起自旋成对生成五-配位的而不是六-配位的络合物或双核络合物如 $\text{Co}_2(\text{CNCH}_3)_{10}^{4+}$ 。

正方形络合物。所有正方形络合物都是低自旋的, 在 300°C 时磁矩为 2.2 到 2.7 波尔磁子。它们的光谱是复杂的, 这些化合物的磁性或光谱性质已有详细论述。从某些数据可从推测¹³ 未成对电子占据 d_{xy} 轨道, 这是可能发生的。

五-配位络合物。高自旋(三个未成对电子)和低自旋(一个未成对电子)这两种构型都已发现, 它们是三角双锥和正方锥体。也存在中间构型。两种极限几何构型的轨道能量图已在 20-3 节讨论过, 据此对四种自旋结构组合我们可以写出下列组态:

自 旋	D_{3h}	C_{4v}
高	$(e'')^4(e')^2(a_1)$	$e'b_2a_1b_1$
低	$(e'')^4(e')^3$	$e'b_2^2a_1$

看来自旋状态、几何构型和配位体原子本性之间是密切相关的。已发现这些因素任何二个之间没有简单的关系。然而似乎自旋状态和给予一原子组本性不决定于几何构型, 以下述方式粗略地关联着, 即较重原子(例如 P、As、Br 和 S)给予体(与 O 和 N 相比)存在有较大自旋成对的趋向, 这是不十分奇怪的。对高自旋络合物有

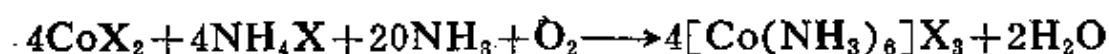
13 R. J. Fitzgerald and G. R. Brubaker, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2265.

完全规则几何构型{例如, $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]^+$, C_{3v} , $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{MeAsO})_4(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$, C_{4v} } , 详细和合理地使人信服的光谱序列已完成。有许多不规则几何构型和低自旋的络合物尚未确定下来。

25-F-4. 钴(III) d^6 的络合物

钴(III)的络合物非常多。因为它们一般进行配位体交换反应比较缓慢, 从维尔纳和焦根森(Jørgensen)的日子起已被广泛研究过, 我们对异构体的大部分知识, 象八面体一类络合物的性质是以 Co^{III} 络合物的研究为基础的。众所周知, 单个的 Co^{III} 络合物是八面体, 虽然在少数固态情况也知道有四面体和正方反棱柱 Co^{III} 络合物存在¹⁴。

Co^{III} 对氮给予体表示出特殊的亲合力, 大多数 Co^{III} 络合物含有氨、胺(如乙二胺)、硝基或与氮成键的 SCN 基, 以及卤离子和水分子。一般这些络合物是分几步合成的, 开始与一个配位体结合, 溶液中水合 Co^{II} 离子被氧化剂氧化, 典型的是用分子氧或过氧化氢(常常用活性碳作表面活性催化剂)来氧化 Co^{II} 离子。例如将强大空气流通入含有氨、相应的铵盐和一些活性炭的钴(II)盐 CoX_2 ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 或 NO_3) 溶液中数小时就得到良好的六氨盐产物:

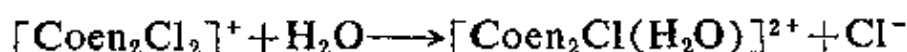


没有活性炭时, 常常发生取代反应, 例如得到 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]^+$ 。同样用空气氧化含有乙二胺和等量的乙二胺盐酸盐的 CoCl_2 溶液得到氯化三(乙二胺)络钴(III)。

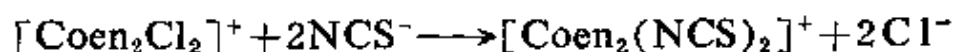
14 D. L. Wood and J. P. Remeika, *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 3595; L. C. W. Baker and V. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 4744; J. M. Pratt and R. G. Thorpe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1969, **12**, 375 (Co^{III} 络合物中顺-反式效应)。



而在酸性溶液中与氯化氢有相似的反应, 得到绿色反式-二氯二(乙二胺)合钴(II)离子, 如反式- $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2][\text{H}_5\text{O}_2]\text{Cl}_2$ 盐, 加热时失去 HCl 。这种反式异构体可以在 $90-100^\circ\text{C}$ 中性水溶液中蒸发而异构化成红色外消旋顺式-异构体。顺式和反式-异构体在水中加热时, 都变成水合物:

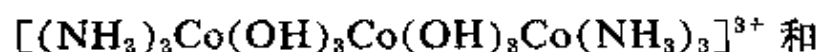


用其他阴离子处理溶液时, 转化成别的 $[\text{Coen}_2\text{X}_2]^+$ 离子, 例如



这几个反应说明了 Co^{III} 与含氮配位体的络合物化学很广泛。

除了许多 Co^{III} 的单核胺络合物以外, 还有一些多核胺络合物, 这些络合物以羟基(OH^-)、过氧基(O_2^{2-})、氨基(NH_2)和亚氨基(NH^{2-})为桥。这类典型络合物如



另一些有意义的 Co^{III} 络合物是六氰络合物 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, 氧配位的络合物如碳酸盐¹⁵, 乙酰丙酮合钴(III)和三草酸合钴(III)阴离子的盐。醋酸钴的结构尚未确定, 但鉴于其它三价金属例如 Cr^{III} 、 Fe^{III} 和 Mn^{III} 有这样一种结构(25-C-4 节)的事实, 醋酸钴可能含有一个 $\text{Co}_3\text{O}(\text{OCoch}_3)_6$ 单元。该化合物最容易在醋酸溶液中用臭氧氧化 Co^{II} 醋酸盐而制得。醋酸钴氧化芳族碳氢化合物烷基侧链¹⁶, 钴-催化过程在商业上被用来使甲苯氧化到酚。

15 R. P. Perez-Maccol, *Coordination Chem. Rev.*, 1969, 4, 147.

16 S. S. Lande, C. D. Falk and J. K. Kochi, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1971, 33, 4101.

钴(III)的酸性溶液通常用来氧化有机物^{16a}。

钴(III)络合物的电子结构 自由 Co^{III} 离子 d^6 ，定性地有象 Fe^{II} 一样的能级图(见附录)。然而由 Co^{III} 高能级的一个 ${}^1A_{1g}$ 态开始，自由离子的单一态下降很迅速，在一个很低的 Δ 值交叉过 ${}^5T_{2g}$ 态。因此所有已知八面体 Co^{III} 络合物，甚至包括 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 具有抗磁性基态，除 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ 和 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 以外，因它们有四个未成对电子，是顺磁性。

因此可以预期 Co^{III} 络合物的可见吸收光谱由 ${}^1A_{1g}$ 基态到另一个单一态的跃迁所组成。虽然不知道 Co^{III} 的详细完全的能级图，在正八面体 Co^{III} 络合物的可见光谱中发现二个吸收带，代表跃迁到较高状态 ${}^1T_{1g}$ 和 ${}^1T_{2g}$ 。在 CoA_4B_2 型络合物中，存在顺式和反式两种构型，如图 25-F-5 所示。

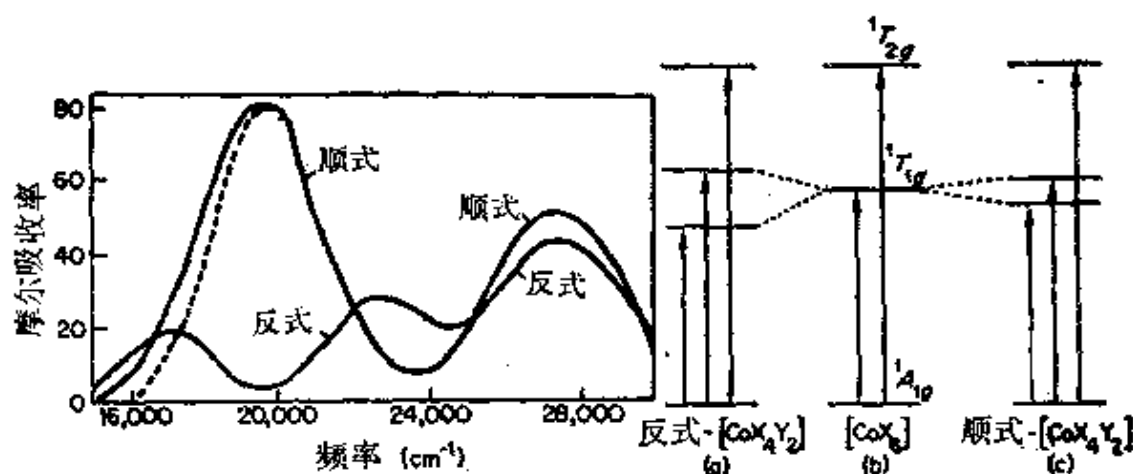


图 25-F-5 左边：顺式和反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$ 的可见光谱。虚线表示顺式-异构体的 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ 谱带低频率的一侧，如果该带是完全对称的话。由于 ${}^1T_{1g}$ 态微小的分裂引起不对称性。右边：表示包括因跃迁引起的八面体 Co^{III} 络合物所观察到谱带的能级图(没有标度)。中间(b)是正八面体络合物 $[\text{CoX}_6]$ 的能级图。(a)和(c)表示二个Y配位体取代二个X配位体所引起的分裂

16a A. Meenakshi and M. Santappa, *J. Catalysis*, 1970, 19, 300.

这些特征线的起源于比 O_h 对称性低的环境引起 ${}^1T_{2g}$ 状态的分裂, 如用图式表示在图 25-F-5 中。理论上指出 ${}^1T_{2g}$ 状态的分裂将常常是轻微的, 而 ${}^1T_{1g}$ 状态在反式异构体中分裂将是明显的, 在光谱化学系列中, A 和 B 配位体的位置无论何时都有本质的差别。尤其是, 因为顺式异构体缺乏一个对称中心, 可以预期比反式异构体有更强的光谱。这些预言却正好被顺式和反式 $[\text{Coen}_2\text{F}_2]^+$ 的光谱所证实。

25-F-5. 四价钴, d^5 ; 五价钴, d^4

这类化合物不多而且不是完全鉴定过的。 Cs_2CoCl_4 经氟化而产生 Cs_2CoF_6 , 它具有 Cs_2SiF_6 同晶形的晶体结构, 磁矩从 90K 时的 2.46 波尔磁子, 升高到 294K 时的 2.97 波尔磁子。反射光谱是八面体配位的 t_{2g}^5 离子所给出的¹⁷。高的磁矩可能由于在 ${}^2T_{2g}$ 基态有大的轨道贡献或 ${}^6A_{1g}(t_{2g}^3e_g^2)$ 态部分的填满。氧化剂(例如 Cl_2 、 O_2 或 O_3)对强碱性 Co^{II} 溶液的作用产生黑色物质, 认为是水合 CoO_2 (至少是部分), 但这不是充分鉴定了的。已报导 Ba_2CoO_4 是红棕色物质, 是在 1050°C 时用 Co^{IV} 的杂多钼酸盐 (即 $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CoO}_2 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 氧化 $2\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 $2\text{Co}(\text{OH})_2$ 而制得, 但没有进一步去研究它。目前看来 Co^{IV} 是很不稳定而没有很广泛的化学。

在 O_2 中将碱金属和钴氧化物加热到 300°C 时得到黑色物质, 例如 K_3CoO_4 。¹⁸ 该化合物似乎含有 Co^v 。

25-F-6. 钴(I) d^8 的络合物

除了被还原的维生素 B_{12} 和钴胍以外(下面讨论, 它们看来是 Co^I 物种), 所有 Co^I 化合物都包含 π -酸型的配位体。最普通的

17 G. C. Allen and K. D. Warren, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1902.

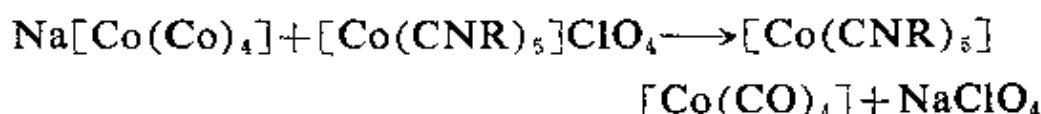
18 C. Brendel and W. Klemm, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, 9, 519.

配位数是五，三角双锥似乎是优先配位的多面体。少数情况下是八面体、正方锥体，也知道有四面体配位。

三角双锥络合物 羰基钴与异腈化合物反应，歧化成 Co^{I} 和 $\text{Co}^{-\text{I}}$ ：



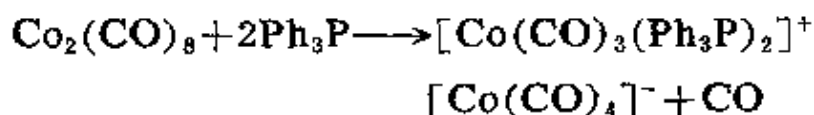
方程式中所表示产物的离子性质被用于制备同一物质的下列反应所证实：



$[\text{Co}(\text{CNR})_5]^+$ 阳离子的许多盐，如上面用到的高氯酸盐可以用过量的异氰化物与 Co^{II} 反应或先制备成 $\text{Co}(\text{CNR})_4\text{X}_2$ 化合物，然后用 RNC 或其它还原剂如 N_2H_4 、 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 或活泼金属将它还原。至于 $[\text{Co}(\text{CNCH}_3)_5]\text{ClO}_4$ 的阳离子，结晶学已指出它是三角双锥形。

在氮气中用铝烷还原 Coacac_3 得到 $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ ¹⁹。已知有几种相似氢化物，例如 $\text{CoH}(\text{PF}_3)_4$ 和不稳定的 $\text{CoH}(\text{CO})_4$ 。卤化钴络合物 $\text{CoX}_2(\text{PR}_3)_2$ 经 CO 还原而得到相应的 Co^{I} 络合物^{19a} $\text{CoX}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ 。然而应当注意，当卤化钴在含有三甲基磷的四氢呋喃中，用钠汞齐还原可得到顺磁性的钴(0)络合物 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ ^{19b}。

在极性溶剂中并提高温度，三苯基磷与羰基钴经下列歧化反应而得到 $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})_2]^+$ 阳离子：



19 A. Yamamoto et al, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 371.

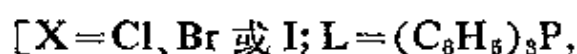
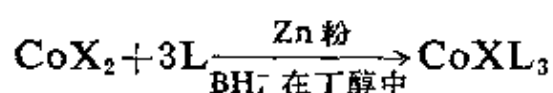
19a M. Bressan, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1733.

19b A. F. Klein, *Angew. Chem, Internat. Edn.*, 1971, **10**, 343.

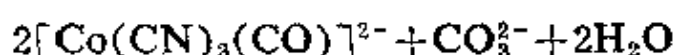
然而，在低温($\sim 0^\circ\text{C}$)及非极性溶剂中，羰基钴纯粹被取代而得到 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ 。红外光谱研究已经指出 $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})_2]^+$ 是三角双锥结构，磷占据顶点。

甜瓜型亚磷酸盐 $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3$ 有良好的 π -酸性，能产生几种 Co^{I} 络合物。这种亚磷酸盐与 Co^{II} 的高氯酸盐反应，发生歧化反应得到 $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_6](\text{ClO}_4)_3$ 和 $[\text{Co}^{\text{I}}\text{L}_5]\text{ClO}_4$ (L 代表亚磷酸盐配位体)。 $[\text{Co}^{\text{I}}\text{L}_5]\text{NO}_3$ 也已制得。它们都是黄色抗磁性固体，1:1 的电解质，但是结构尚未确定。

四面体络合物 用下面的一般反应^{19c}来制备四面体络合物：



这些络合物是稳定的、绿色、晶状固体，溶液中稳定性差并容易被氧化。根据磁性(298K 时， $\mu_{\text{有效}} = 3.0 - 3.3$ 波尔磁子)和电子光谱，确定 CoXL_3 是四面体结构，它们的性质与四面体镍(II)络合物{例如 $\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2$ 和 $[\text{NiX}(\text{PR}_3)_3]^+$ }非常相似，在强碱性溶液中，下述反应的 Co^{I} 产物可能是四面体：



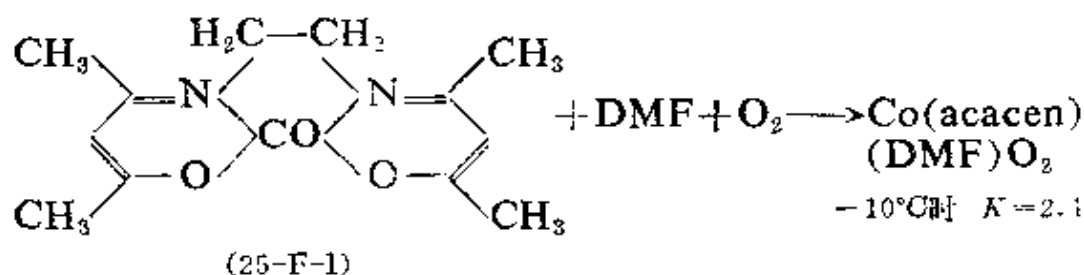
在 -5°C 的乙醇溶液中用硼氢化物还原 $[\text{Cophen}_3](\text{ClO}_4)_2$ 生成 $[\text{Cophen}_3]\text{ClO}_4$ 。

25-F-7. 生理兴趣的络合物

氧载体 虽然实际上没有证明含有钴的络合物包括在氧的代谢中，但有一些有趣的可能存在的化学模型，特别是包含在实际的生理系统中的金属-氧键。最大兴趣应当是这些在溶液中进行可

19c M. Aresta, M. Rossi and A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta*, 1969, 3, 227.

逆的氧合和脱氧作用。虽然有一些片断的报导, 被鉴定过的最好体系是西佛碱络合物, 例如在二甲基甲酰胺、吡啶或吡啶衍生物中的 $\text{Co}(\text{acacen})^{20}$ (25-F-1); 低于 0°C 时一般反应是可逆的, 用下反应表示:



起始络合物有一个未成对电子, 氧加合物也同样, 但是顺磁共振数据表明, 后者电子密集地定域在氧原子上。在红外区也有一个强的吸收带, 可归因于 $\text{O}-\text{O}$ 伸缩振动。根据这些和其它一些所观察, 该加合物已被表达为八面体的低自旋 $\text{Co}(\text{III})$ 络合物, 含有一个配位的超氧 (O_2^-) 离子以及一个弯曲的 $\text{Co}-\text{O}-\text{O}$ 链。这种表达方式与泡林²¹ 所提出的氧合血红蛋白相似。第二种类型的络合物²² 包括氧桥的可逆形成, $\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$, 这与 25-F-3 节所讨论的相似。

最近, 已经发现²³ 有些 Co^{II} 的卟啉络合物, 它存在的基础也在于它有可逆的氧合能力, 而且这些络合物可以引入珠蛋白形成一个钴衍生的血红蛋白, 它象血红蛋白一样, 具有按同一形式同时

20 F. Basolo *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 55, 61; S. Koda, A. Misono and Y. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, **43**, 3143; C. Busetto *et al.*, *Inorg. Chem. Acta*, 1971, **5**, 129.

21 L. Pauling, *Nature*, 1964, **203**, 182.

22 C. Floriani and F. Calderazzo, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 946; A. Calligaris *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1069; R. D. Gillard and D. A. Phipps, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 1074.

23 B. M. Hoffman and D. H. Petering, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1970, **67**, 637.

吸收氧。

维生素 B₁₂²⁴ 钴的最熟悉生理功能是它内部包含在与维生素 B₁₂ 有关的辅酶里,图 25-F-6 表示了维生素 B₁₂ 的基本结构,大环是卟啉(Corrin)体系,它是卟啉体系的残基,最明显的差别是在一对吡咯环之间没有次甲基(CH)桥。

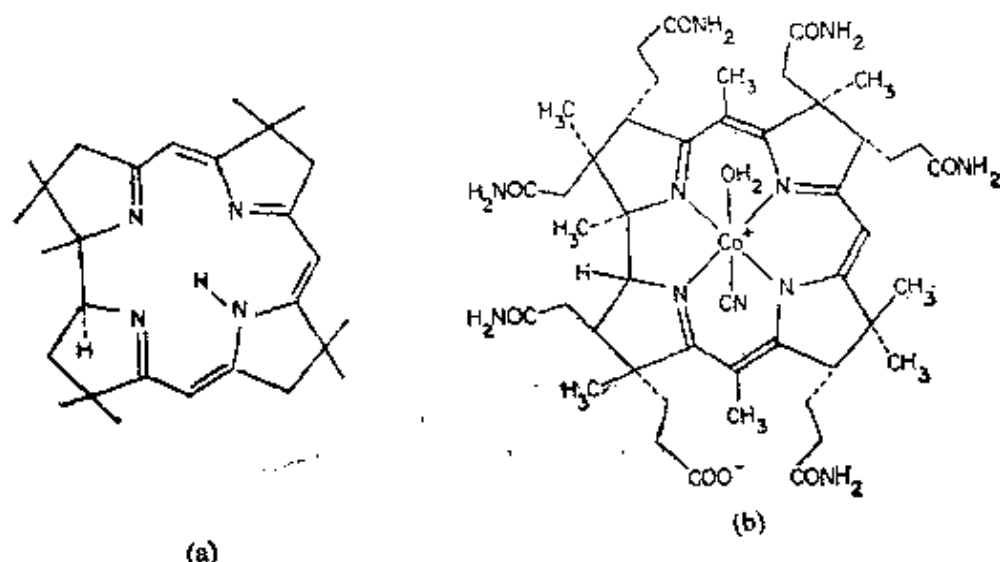
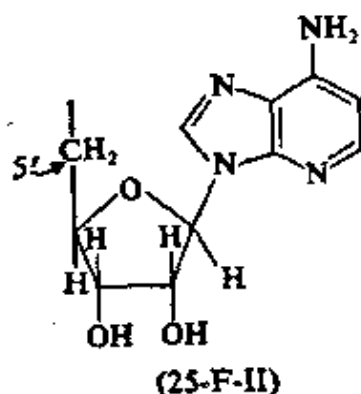


图 25-F-6 (a) 卟啉配位体系。(b) 钴卟啉(cobalamin)酸的结构,是已知最简单的类卟啉天然产物。转载自 A. Eschenmoser²⁴)

维生素 B₁₂ 的名词,一般表示含有 Co^{III}—CN 基的氰基钴氨络合物。最熟悉的辅酶也含有 Co(III)和一个 5'-脱氧腺苷基 (25-F-II)取代了 CN; 这种辅酶是在有生命系统中发现的第一个有机金属化合物。

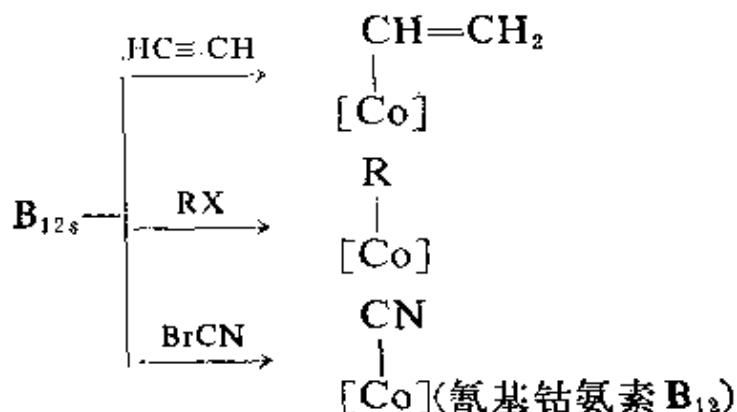


24 F. Wagner, *Ann. Rev. Biochem.*, 1966, 35, 405; A. Eschenmoser, *Quart. Rev.*, 1970, 24, 366(卟啉体系的合成和 B₁₂)。

辅酶 B_{12} 与一些辅酶共同起作用, 但是详细说明它们的作用至今仍有困难。研究最充分可能是包含二脱氢酶的体系²⁵, 下面反应被该酶所催化:



从 B_{12} 辅酶的非酶化学研究和下面提到的模型体系来看, 关于基本的 B_{12} 化学一些知识已经建立起来。它的某些化学无疑是作为辅酶的活性在起作用。钴氨素在中性或碱性溶液中可以被还原产生 $Co(II)$ 和 $Co(I)$ 物种, 通常分别称为 B_{12r} 和 B_{12s} 。后者是强还原剂分解水产生氢和 B_{12r} 。这些还原作用显然能够在体内被铁氧还蛋白所还原(见 25-E-7 节)。氰基或羟基钴氨素被还原时, 失去配位体 CN^- 或 OH^- , 而 $Co(I)$ 络合物是五-配位体的。有相当证据证明这些五-配位体 $Co(I)$ 络合物在合适的酶存在时与三磷酸腺苷反应产生辅酶 B_{12} 。 B_{12s} 在非酶体系中与烷基卤化物、乙炔等发生迅速反应, 如下面所示, 式中 $[Co]$ 代表钴氨素基。



甲基钴氨素有着广泛的化学, 其中有些反应无疑是包含在甲烷生产菌的代谢作用中的, 已经表明该菌将 CH_3 基转移到 Hg^{II} 、 Tl^{III} 、 Pt^{II} 和 Au^I 上²⁶。

最后, 有许多模型体系, 它们有严格的平面配位体系和轴位置

25 P. A. Frey et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4488; 1971, **93**, 1242.

26 G. Agnest et al., *Chem. Comm*, 1971, 850

被一个碱或一个阴离子(可以是负碳离子)占据所组成。这些大多数是西佛碱型的络合物, 而最熟悉产生“钴胍”²⁷的是丁二酮二脒合钴(II), 这些化合物被还原成 Co^{I} 络合物, 大多数是兰色或绿色, 但有叔膦存在时形成氢络合物, 例如 $\text{HCo}(\text{DMGH})_2\text{P}(\text{Bu})_3$ 。钴(I)的氢络合物容易被烷基卤化物(环氧化合物或甲苯磺酸盐)烷基化, 其反应显然是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 特征, 因为在碳那里发生构型转化²⁸(参照 24-A-2 节)。它同烷基所生成的多种化合物已经确证²⁹。烷基也可以由烯烃同氢基钴氨素的相互作用制得, 后者是在醋酸溶液中, 用锌还原羟基钴氨素来生成的³⁰。

钴非常容易取代一些含锌的金属酶中的锌, 可能是由于 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 的大小相似, 事实上 Co^{2+} 形成四面体和八面体络合物容易程度与锌大致相等。 $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 取代通常保持酶的功能, 有时还能提高。 Co^{2+} 在体内的酶中是不重要的。在一些酶的研究中, Co^{2+} 作为光谱化学探针是很有用的³¹。

25-G. 镍

高氧化态稳定性减小的倾向继续到镍, 因此, 只有 Ni^{II} 存在

-
- 27 G. N. Schrauzer, *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 97; G. N. Schrauzer *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1551, 2997, 7078; 1971, **93**, 1505; G. Costa *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2870; B. T. Golding *et al.*, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, **9**, 959; U. Belluco *et al.*, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1970, **4**, 41.
- 28 F. R. Jensen, V. Modan and D. H. Buchanan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5283; L. Marzili, P. A. Marzilli and J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1374.
- 29 M. Calligaris *et al.*, *J. chem. soc., A*, 1971, 2720; J. Booth *et al.*, *J. Chem. soc., A*, 1971, 1964; G. Costa *et al. chem. comm.* 1971, 706.
- 30 G. N. Schrauzer and R. J. Holland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4060,
- 31 B. L. Vallee and W. E. C. Wacker, *The Proteins*, 2nd edn., Vol. 5 Academic press, 1970.

于元素的普通化学中。即使少数化合物中形式上包含 Ni^{III} 和 Ni^{IV} (尤其是后者), 而对这些氧化数的物理意义还有疑问。除化合物中含有强 π -键配位体外, 低价镍也少见。然而, 在氧化数含义上比较简单的镍化学被相当复杂的配位数和几何构型所抵消。

镍的氧化态和立体化学汇列在表 25-G-1 中。

表 25-G-1 镍的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	实 例
Ni^{-1}	4 ^a	?	$[\text{Ni}_2(\text{CO})_8]^{2-}$
Ni^0	3	?	$\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me}_3)_3]$
	4	四面体	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$
	5	?	$\text{NiH}[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$
$\text{Ni}^{\text{I}}, d^9$	4	四面体	$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$
$\text{Ni}^{\text{II}}, d^8$	4 ^a	正方形	$\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
	4 ^a	四面体	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
	5	正方锥	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, BaNiS_2 , $[\text{Ni}_2\text{Cl}_6]^{4-}$
	5	三角双锥	$[\text{NiX}(\text{QAs})]^+$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{NiP}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2\}_3\text{CN}]^+$
	6 ^a	八面体	NiO , $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$, KNiF_6 , $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$, $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$
	6	三角棱柱	NiAs
$\text{Ni}^{\text{III}}, d^7$	5	三角双锥	$\text{NiBr}_3(\text{PR}_3)_2$
	6	八面体(畸变)	$[\text{Ni}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^+$, $[\text{NiF}_6]^{3-}$
$\text{Ni}^{\text{IV}}, d^6$	6	八面体(畸变)	K_2NiF_6 , $[\text{Ni}(\text{Bu}_2\text{dte})_3]^{4+}$

a. 最普通状态。

b. 氮原子正方形配置在 Ni 的周围并且有长的 Ni—Ni 键。

c. 在 500°C 熔融 CsAlCl_4 中可以存在三配位的 NiCl_3 。

d. $\text{Bu}_2\text{dte} = \text{N}, \text{N}'$ -二丁二硫代氨基甲酸酯。

25-G-1. 单质

镍在自然界中主要与砷、锑和硫结合, 如针镍矿 NiS 和一种主要是 NiAs 的红色镍矿, 矿床主要由 NiSb 、 NiAs_2 、 NiAsS 或

1 J. Brynesteid and G. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 3198.

NiSbS 所组成。最重要的矿床在商业上是硅镁镍矿(一种可变组分的镁-镍硅酸盐),和一种铁矿变体磁黄铁矿($\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$)其中含 3-5% 镍。许多陨石中发现元素镍与铁形成合金,并认为地球中心区域含有相当量的镍。镍的详细冶金学是复杂的,对个别矿有许多好的处理方法。一般,将矿转化为 Ni_2S_3 ,然后在空气中焙烧得到 NiO,用碳还原 NiO 得到金属镍²。有些高纯度镍用羰基化合物方法制造:使一氧化碳与粗镍在 50°C ,常压下反应或与镍-铜粗炼金属在更激烈条件下反应得到挥发性 $\text{Ni}(\text{CO})_4$,在 200°C 热分解 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 得到纯度为 99.90—99.99% 的金属镍。

镍是银白色金属,有高的导电性和导热性(两者都是银的~15%),熔点 1452°C ,并可以拉、轧、锻、磨。常温下紧密的镍能完全抵抗空气或水的化学侵蚀,因此往往电镀镍作为保护涂层。因为镍与氟反应缓慢,所以金属镍和一些镍合金[莫涅尔(Monel)合金]用作运送 F_2 和其它有腐蚀性的氟化物的容器。镍也是铁磁性物质,但不如铁强。粉末状镍能与空气反应,在某些条件下可以发生火花。

金属镍具有中等电正性:



易溶于无机酸中。与铁相似,镍不溶于浓硝酸,因为浓硝酸使镍钝化。

镍 化 合 物

25-G-2. 二价镍 d^8 的化学

二价镍形成很广泛的一系列化合物。在镍的水合化学中 Ni^{II} 是唯一重要氧化态,只有几种特殊络合物是别的氧化态,在镍的非

2 J. R. Boldt, Jr., *The Winning of Nickel* Methuen, 1967.

水化学中, Ni^{II} 也是唯一重要的氧化态。

二元化合物。氧化镍(II) 是绿色固体; 加热镍的氢氧化物、碳酸盐、草酸盐或硝酸盐形成岩盐结构的 NiO 。 NiO 不溶于水, 易溶于酸中。

向 Ni^{II} 盐水溶液中加入碱金属氢氧化物可以沉淀出体积大的绿色凝胶状氢氧化镍 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 多放一段时期, 凝胶转化为结晶 [$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结构]。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 易溶于酸 ($K_{sp}=2 \times 10^{-16}$), 也溶于氨水, 因为形成了氨络合物。当浓的 NaOH 溶液加到过量许多摩尔的稀 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液中形成一种可溶性的氢氧化物³, 根据平衡和动力学研究认为 $[\text{Ni}(\text{OH})_4]$ 是 Ni_4 和 $(\text{OH})_4$ 两种四面体互相穿插组成的立方体结构。而 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 不是两性的。

将硫离子加到镍(II)离子的水溶液中, 沉淀出黑色 NiS 。刚沉淀的 NiS 能自由地溶于酸, 但与 CoS 相似, 暴露在空气中由于氧化成 $\text{Ni}(\text{OH})\text{S}$, 不久就变成不溶于酸。将 Ni 、 S 和 BaS 熔融得到 BaNiS_2 , 这样形成的 BaNiS_2 是黑色片状物, 并有金属性质, Ni 以正方锥体配位⁴。

已知四种镍的卤化物都以无水状态存在。除了氟化物最好用间接方法制备, 其它的卤化物可以用元素之间的直接反应制备。所有卤化物都溶于水(氟化物只中等地溶解), 除氟化物从水溶液结晶得到 $\text{NiF}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以外, 其它卤化物都能结晶出六水合物。从六水合物的保存中或加热而得到较低的水合物。

将 CN^- 离子加到含水的 Ni^{II} 中以绿色水合物形式, 沉淀出氰化物, 将水合物加热到 $180-200^\circ\text{C}$, 就转化为棕黄色无水的 $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 。绿色沉淀易溶于过量的氰化物中形成黄色 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

3 G. B. Kolski, N. K. Kildahi and D. W. Margerum, *Inorg. chem.*, 1969, 8, 1211.

4 I. E. Grey and M. steinfink, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5093.

离子,并存在许多这种离子的水合盐,例如 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 可以从这种溶液中结晶出来。在浓氰化物溶液中进一步接受 CN^- 得到红色 $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子,它的结构在下面讨论。也知道硫氰酸镍(II)是棕黄色水合物固体,与过量 SCN^- 形成 $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ 络离子。

其它二元镍(II)化合物 许多二元镍化合物可能都含有 Ni^{II} , 但不是都是化学计量的。镍与许多非金属如 P、As、Sb、S、Se、Te、C 和 B 可以直接反应得到相应的化合物。镍似乎形成一种氮化物 Ni_3N 。虽然粉末状镍大量吸收氢气,但是氢化物的存在是可疑的。

含氧酸的盐 已知有许多含氧酸盐,它们最普通以水合盐形式存在,例如 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 这些盐大多数都溶于水,由碱金属碳酸氢盐加到 Ni^{II} 的溶液中沉淀所得到的碳酸盐 $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及磷酸盐 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7(?)\text{H}_2\text{O}$ 是例外。

不含有强络合剂的 Ni^{II} 的水溶液中含有绿色六水合镍(II)离子 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 也存在许多镍(II)盐的水合物,例如 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

25-G-3. 镍(II)络合物的立体化学和电子结构⁵

镍形成的大多数络合物,拥有的配位数是四、五和六,所有镍(II)络合物主要结构类型是八面体、三角双锥、正方锥、四面体和正方形。而 Ni^{II} 络合物的特征是复杂的平衡(平衡一般决定于温度,有时决定于浓度),往往存在于这些结构类型之间。这节中我们将分别叙述各种结构的特征,主要以一种形式或另一种形式完全存在或几乎完全存在的那些化合物为例。下一节我们将讨论构型的平衡。

八面体络合物 镍(II)的配位数最高是六。相当数量的中性

5 L. Sacconi, *Transition Metal Chem.*, 1968, 4, 199 (评论)

配位体, (特别是胺), 取代 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子中一些水分子或全部水分子形成例如反式- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ 等络合物。与亮绿色的六水合镍离子相比, 这些胺络合物有特征的兰色或紫色。这是由于水配位体被光谱化学系列较强一端的其它配位体所取代, 使吸收带发生位移。这可以在图 25-G-1 中看到, 图中表示了 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 的

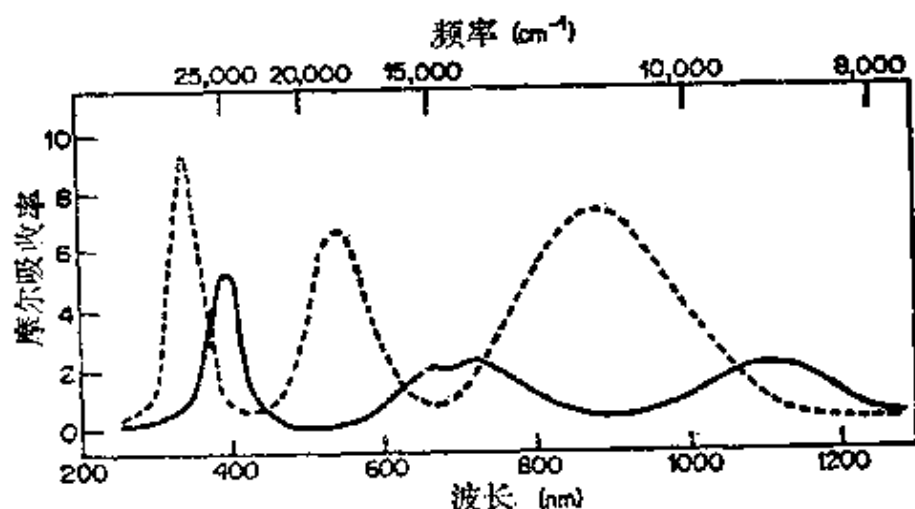


图 25-G-1 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (——) 和 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (.....)

光谱。参照 d^8 离子能级图 (图 10-16) 很容易解释这些光谱。预期有三个自旋容许跃迁, 于是可以确定在每种光谱中观察到三个谱带。如表 25-G-2 所示。这是八面体镍(II)络合物光谱的特征, 以 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 的络合物为例, 对第一过渡系的八面体络合物讲, 谱带的摩尔吸收在 1—100 范围的低值一端, 一般

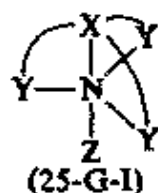
表 25-G-2 八面体镍(II)络合物(近似谱带位置)

跃 迁	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
${}^3A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	9,000	11,000
${}^3A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	14,000	18,500
${}^3A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	25,000	30,000

讲即在 1 和 10 之间。 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 光谱中间谱带的分裂是由于自旋轨道偶合, 使 ${}^3T_{1g}$ 和 1E_g 状态简并, 它与 $6\text{H}_2\text{O}$ 所给出的 Δ_0 能量值很接近, 而在三个乙二胺较强场中, 它们能量相差很远, 因此不发生明显的简并。

八面体镍(II)络合物有比较简单的磁性行为。由简单 d 轨道分裂图(图 20-10)和能级图(图 20-16)得出, 它们都应当有两个未成对电子, 并经常发现磁矩在 2.9 到 3.4 玻尔磁子范围内, 其值决定于轨道贡献的大小。

五-配位体镍(II)络合物 存在许多三角双锥和正方锥两类络合物, 每一种几何构型的高自旋($S=1$)和低自旋的例子都已知道⁶。许多三角双锥络合物是(25-G-1)类型,(25-G-1)四齿配位体“三脚架”式配位体, 可以是 $X=\text{N}, \text{P}$ 或 As 和 $Y=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{S}$ 或 Se 。这些配位体的一些例子是: $\text{Me}_6\text{tren}=\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{TPN}=\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$; 和 $\text{TSP}=\text{P}(o-\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)_3$ 。配位体 Z 一般是 Cl^- 、 Br^- 或 I^- , 因此络合物(25-G-1)是阳离子。实



际对称性最好的是 C_{3v} , 而不是真正三角双锥的 D_{3h} , 在某些情况, 这反映了电子光谱的复杂性。不含有三脚架式配位体的其它五-配位体的络合物有几种是 $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{PR}_3)_3$ 型⁷的, 还有

6 (a) M. Ciampolini, *Structure and Bonding*, 1969, **6**, 52; (b) Sacconi, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 248; (c) P. L. Orioli and C. A. Ghilardi, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1511; J. K. Stalick and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 453; M. Gerloch *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 3269; p. Orioli, *Coordination Chem. Rev.*, 1971, **6**, 285.

7 例如见, E. C. Aiyea and D. W. Meek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 5761.

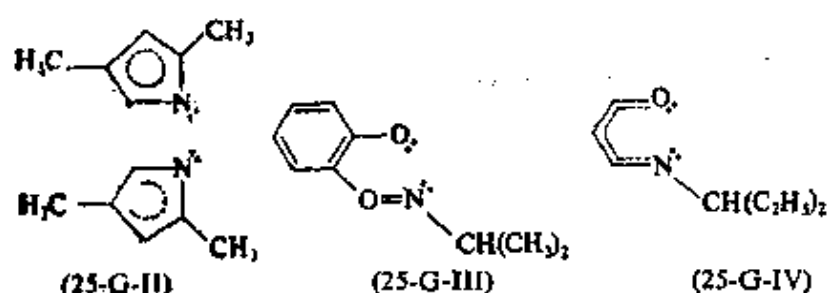
$[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{MeAsO})_4(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$, $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$ 和

$\text{NiBr}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2$ 。

人们观察到镍(II)五-配位络合物最普遍的立体化学是三角双锥(或有些近似三角双锥),这可能主要由于在大多数情形下使用了三脚架式配位体。上述表中只有最后三种络合物已知是正方锥形式,已知 $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$ 也存在三角双锥构型⁸。

已知只有少数高自旋络合物并且只详细研究了 $[\text{Ni}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]^+$ (三角双锥) 和 $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{MeAsO})_4(\text{ClO}_4)]^+$ (正方锥) 的光谱。所观察到这两种络离子的光谱,可用配位场理论半定量地解释^{6a}。已经发表了许多对低自旋(即抗磁性)络合物的光谱研究。主要由较重原子如 P、As、S、Se、Br、I 组成的配位体的镍络合物几乎在所有情况下都是低自旋络合物^{6b}; 用配位场和分子轨道法分析它们的光谱是相当成功的^{6c}。

四面体络合物 主要有以下几种化学计量的类型: NiX_4^{2-} 、 NiX_3L^- 、 NiL_2X_2 和 $\text{Ni}(\text{L}-\text{L})_2$, 式中 X 代表卤素, L 代表中性配位体如膦、膦氧化物或砷, L—L 代表几种双齿配位体类型中的一种, (25-G-II) 到 (25-G-IV) 是其中一些例子。这三个双齿配位体



在氮原子上都含有体积庞大的取代基或连接于氮原子上,使 $\text{Ni}(\text{L}-\text{L})_2$ 分子空间成为平面状态在立体化学上是不可能的。当小的取代基存在时,就形成平面型或接近平面型的络合物。必须着重指出,除 NiX_4^{2-} 离子外,期望有严格的四面体构型是不可能的。无论

8 A. Terzis, k. N. Raymond and T. G. Spiro, Inorg. chem, 1970, 9, 2415.

如何,在某些情况下,即使处于能给出配位体固有型式的最高对称性时,也发生显著的畸变。因此在 $\text{Ni}(\text{L}-\text{L})_2$ 分子中,最对称的构型可能是垂直于二个 $\text{L}-\text{L}$ 配位体的平面。而最常见的这两面角差偏离 90° 很多;例如当 $\text{L}-\text{L}$ 是(25-G-III)时,两面角是 82° ,当 $\text{L}-\text{L}$ 是(25-G-II)时只有 76° 。因此有时“四面体”一词是很不精确的(即不包括正四面体);因为通常所说的四面体物种都有两个未成对电子,是顺磁性的,可能简单地叫它们为顺磁性还比叫作四面体好些。确实,区分四-配位镍(II)络合物是“四面体”形还是“平面”型的最有意义的方法,是考察一下对某给定配位体组ABCD的两个平面(如 $\text{A}-\text{Ni}-\text{B}$ 和 $\text{C}-\text{Ni}-\text{D}$)之间的两面角临界值。当两面角超过临界值,分子是顺磁性的,即使两面角显著小于 90° 也可以称为“四面体”;相反,当两面角低于临界值,络合物是抗磁性的,甚至实际上没有达到完全平面型的范围,也可以称为平面型络合物。

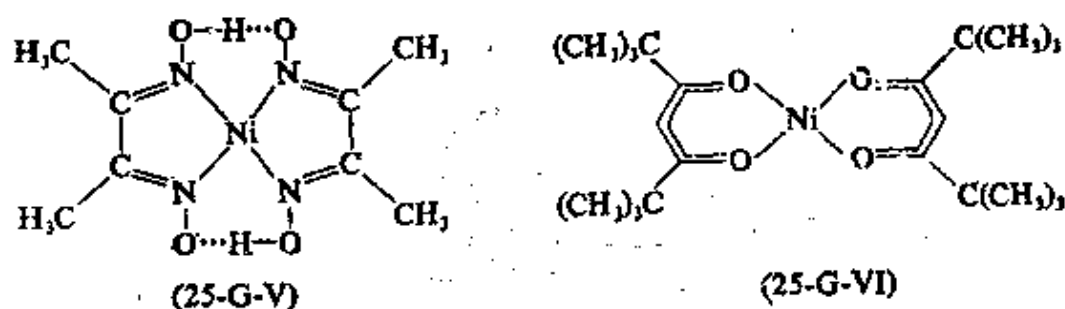
正四面体或接近于正四面体络合物有特征的光谱和磁性。当然十分不规则几何构型的顺磁性镍(II)络合物,不大可能与这些详细说明相符合。在 T_d 点群中, d^8 组态产生一个 $^3T_1(F)$ 基态。从 $^3T_1(F)$ 到 $^3T_1(P)$ 状态发生跃迁是在可见光区域($\sim 15,000$ 厘米 $^{-1}$),它比在八面体络合物中相应的 $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ 跃迁为强($\epsilon = 10^2$)。因此四面体络合物一般显深色,倾向蓝色或绿色,配位体在可见光区域内也有吸收带则除外。因为基态 $^3T_1(F)$ 有大的固有轨道角动量,室温时确实的四面体 Ni^{II} 的磁矩应该在 4.2 波尔磁子左右。然而,即使稍有点畸变,磁矩就显著地减小(由于简并轨道分裂)。因此,完全正四面体络合物磁矩为 3.5—4.0 波尔磁子,而畸变较大四面体络合物磁矩为 3.0—3.5 波尔磁子,即与六-配位络合物的磁矩处于同一范围内。

正方形络合物 大多数四-配位镍(II)络合物选择正方形几

何构型。这是 d^8 组态的自然结果, 因为平面型配位体引起 d 轨道的一个 ($d_{x^2-y^2}$) 轨道能量独特的高, 八个电子可以占据其它四个 d 轨道, 但是剩下这个强的反键轨道空着。另一方面, 在四面体配位中, 占据反键轨道是不可避免的。有相同 d^8 体系的 Pd^{II} 和 Pt^{II} , 这种因素变得如此重要以致根本不形成四面体络合物。

因此 Ni^{II} 的正方形络合物有恒定的抗磁性。由于在 450—600 毫微米范围内存在中等强度 ($\epsilon=60$) 的吸收带, 而它们常显红、黄或棕色, 当有附加吸收带存在时则显其它颜色。

正方形络合物的一些重要例子, 我们可以提到黄色 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 、红色双(丁二酮脒)络镍(II) (25-G-V)、红色 β -酮-烯醇络合物 (25-G-VI)、黄至棕色 $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$ 化合物, 其中 R 是烷基和含有



与 (25-G-III)、(25-G-IV) 相似配位体的络合物, 它们中在氮上的取代基是小的。

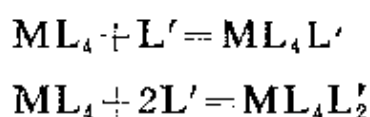
25-G-4. 镍(II)络合物的“异常”性质; 构型的变化

许多镍(II)络合物不符合刚才叙述过的无联系结构中的任何一种, 过去称它们为“异常”。现在看来, 所有的“异常”可以用构型的几种类型或其它结构的变化来圆满地解释, 相反, 现在知道有非常多被称为“异常”的例子不再认为是合适的。镍(II)络合物三种主要结构和所进行的构型变化说明如下:

1. 将配位体加入正方形络合物中形成五-和六-配位络合物。

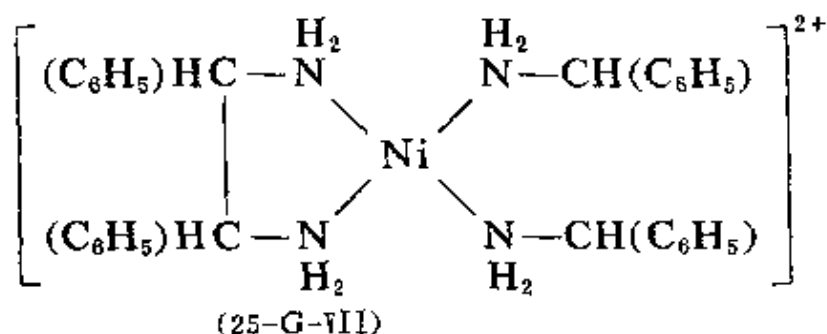
任一正方形络合物, NiL_4 , 与另加的配位体 L' , 基本上必定存在下

列平衡:



当 $\text{L}=\text{L}'=\text{CN}$, 只形成五-配位体络合物, 而在大多数研究的体系中, 当 L' 是良好的给予体如吡啶、 H_2O 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等时, 平衡十分有利于形成六-配位体络合物, 六-配位络合物, 它具有反式结构和一个高自旋电子组态; 许多络合物可以象纯化合物那样离析出来。因此络合物(25-G-VI)通常在水和(或)乙醇存在时制备, 首先析出的是绿色顺磁性的二水合物或二乙醇合物, 加热脱去 H_2O 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 就得到红色正方形配位的络合物。相似地, 许多抗磁性的水杨醛亚胺盐类型的正方形络合物, 溶解于吡啶时转变成顺磁性, 从其程度上估计存在两个未成对电子。镍(II)联吡啶络合物可以离析出来, 它是稳定的、顺磁性的八面体物质。然而有这种情况, 在正方形的络合物溶液中, 期望其完全转化为八面体络合物, 但只有一小部分达到顺磁性, 因此表明上述平衡只有部分向右。

众所周知的正方形-八面体非二价镍络合物的例子是列弗胥(Lifshitz)盐, 此盐是镍(II)与乙二胺衍生物的络合物, 特别是1,2-二苯乙烯二胺的络合物, 我们以其中的一个用(25-G-VII)说明。多年以后,



列弗胥和其它人注意到这些络合物有时是蓝色和顺磁性的, 而另外时候是黄色和抗磁性的, 这决定于许多因素, 如温度、阴离子存

在的同一性,它们溶解于哪种溶剂或从哪种溶剂中结晶出来,是否暴露于含有水蒸汽和尤其是含有二胺的大气中。简单的实验事实使化学家为难了几十年,并且发表了许多假说来尽力说明部分或全部事实。现在认为黄色络合物是正方形的,如(25-G-VII)所示,而蓝色络合物是八面体的,由正方形络合物加二个配位体—溶剂分子、水分子或阴离子—,分别结合在正方形络合物平面的上、下。

2. 单体-聚合体平衡 在许多场合下,四-配位络合物结合或聚合,得到一种变成五或六-配位体的镍(II)离子络合物。有些场合,结合是很强的,只有高温时才能观察到四-配位体的单体;另外一些场合,平衡位置使红色抗磁性单体,和绿色或蓝色顺磁性聚合体共存于室温附近,此种平衡决定于温度和浓度。各种 β -酮-烯醇式络合物为这种情形提供了清楚的例子。当 β -酮-烯醇是乙酰丙酮离子时,选取了三聚体结构,如图 25-G-2 所示。由于几个氧原子公用的结果,每个镍原子达到八面体配位;这种情况可以与已确定的 $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$ 相比较,但在细节上是有差别的。这种三聚体是很稳定的,只有在 200°C 附近(在一种非配位体溶剂中)才出

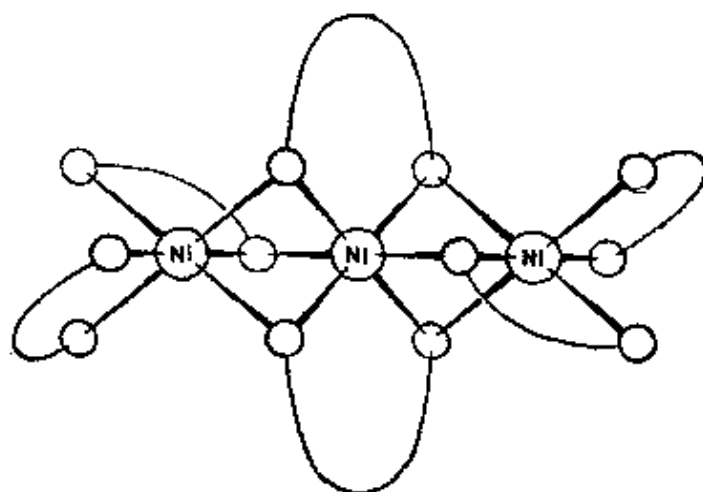
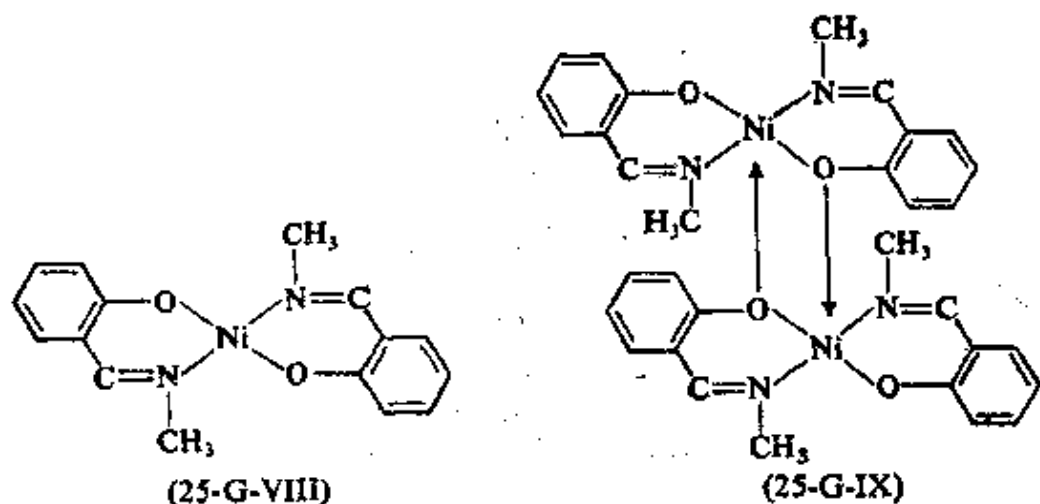


图 25-G-2 乙酰丙酮合镍的三聚体结构简图。未标记的圆圈代表氧原子,成对连接的曲线代表乙酰丙酮环的剩余部份。[转载于 J. C. Bullen, R. Mason and P. Pauling, *Inorg. chem.* 1965, 4, 456.]

现可检出量的单体。而三聚体容易被给予体如 H_2O 或吡啶所分裂,产生六-配位体的单体。当乙酰丙酮配位体的甲基被很庞大的 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 基取代时,三聚作用完全被阻止了,结果形成平面形的单体(25-G-VI)。当所用的基团空间大小在 CH_3 和 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 之间,在非配位体溶剂中观察到温度和浓度决定着单体-三聚体平衡。

某些例子中,已知反常行为的原因是部分二聚作用,可以推测将得到五-配位的高自旋镍(II)络合物。因此 Ni^{II} 的 *N*-(*n*-烷基)水杨醛亚胺盐络合物在氯仿或苯中一般是平面形的,当烷基是 CH_3 时,抗磁性单体和顺磁性二聚体之间有一个平衡,可以假定如(25-G-VIII)和(25-G-IX)所示。

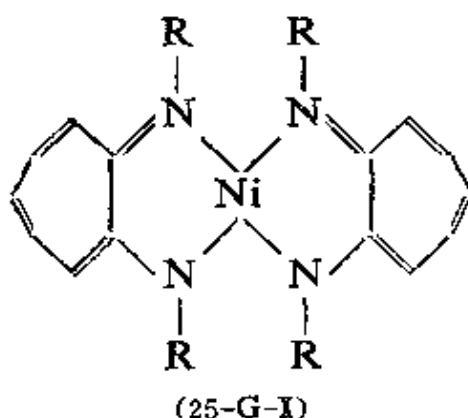


3. 正方形-四面体平衡和异构现象。我们早已指出,确定化学计量的双卤双磷基和双水杨醛亚胺基类型的镍(II)络合物,可能是正方形或四面体结构,决定于配位体的同一性。例如在 NiL_2X_2 中, L是三苯磷时发现是四面体结构,而与三烷基磷形成的络合物,一般得到的是正方形络合物。或许那是没有什么可惊奇的,一些 NiL_2X_2 络合物(L代表混合型烷基芳基磷)溶液中,四面体和正方形之间是平均分配的。而且在某些情况下可能离析出两种晶形化合物,一种是从黄到红、抗磁性的;另一种是绿和蓝色、有两个未成对电子。甚至有这种情况,在 $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{Br}_2$ 中发

现四面体和正方形络合物以同晶物质一起存在⁹。

对一系列 NiL_2X_2 型络合物而言 ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、或 I , L 是 $(\text{CH}_3)(p\text{-ZC}_6\text{H}_4)(p\text{-Z}'\text{C}_6\text{H}_4)p$ -型膦) 在某一温度范围以上的核磁共振研究已证明¹⁰, 25°C 时四面体转化为平面异构体的速率常数为 $10^5\text{--}10^6\text{秒}^{-1}$ 活化热焓约 $45\text{ 千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$ 。

N -(仲-烷基) 水杨醛亚胺络合物和氨基芳庚酮亚胺络合物 (25-G-X) ¹¹ 为检定正方形-四面体平衡提供了最重要和充分的例子。四面体形式中, 未成对电子自旋密度由镍原子传到配位体



π 体系, 结果各种质子的核磁共振位置发生很大的位移。许多位移与连结质子的碳原子的电子自旋密度成比例, 因此从核磁共振光谱能更多地了解传到 π 轨道自旋密度的本性。已证明这种研究对于各种各样的芳香体系的电子结构很重要, 这种芳香系可以连结这些络合物的基本环体系, 但是详细结果超出了本书范围。而在这些研究中, 对正方形-四面体平衡已进行过仔细的研究。

在一定范围内, 平衡位置是空间因子的函数, 即一种配位体氮原子上的 R 基和其它配位体上的不同部分之间的排斥, 在正方形构型中所受到的排斥程度较大, 平衡向四面体方向移动。而某些

9 B. T. Kilbourn and H. M. Powell, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1688.

10 L. H. Pignolet, W. Dew. Horrocks, Jr. and R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1855.

11 R. H. Holm and M. J. O'connor, *Proger, Inorg. Chem.*, 1971, **14**, 408.

环取代物影响平衡与通过电子效应一样。正方形-四面体转化的 ΔH 值数量级一般为每摩尔几个千焦耳,而且是正值,这意味着形成四面体的比例随温度升高而增加。少数情况使用庞大取代基时,平衡主要在四面体一边。例如在有 $R=C(CH_3)_3$ 的水杨醛亚胺基络合物中, ΔH 是负值。

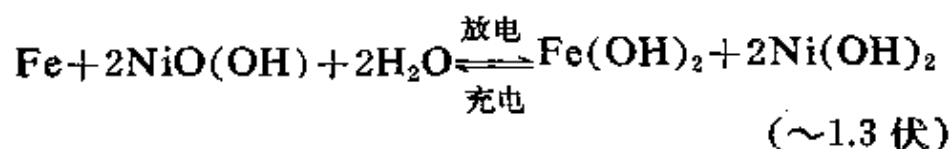
25-G-5. 镍的高氧化态

氢氧化物和氧化物 未证实 Ni^{III} 和 Ni^{IV} 的无水氧化物,但是有一些含有 Ni^{III} 与 Ni^{IV} 的水合氧化物和它们混合金属氧化物,其中有些相当复杂。

最好确定的氢氧化物是 $\beta-NiO(OH)^{12}$,它是一种黑色粉末,低于 $25^\circ C$ 时在氢氧化钾水溶液中用溴氧化硝酸镍(II)溶液而制得。 $\beta-NiO(OH)$ 易溶于酸;老化,或在热溶液中被氧化时,得到一种化学计量的 $Ni^{II}-Ni^{III}$ 氢氧化物 $Ni_3O_2(OH)_4$ 。用 $NaOCl$ 氧化碱性硫酸镍溶液得到黑色“过氧化物”“ $NiO_2 \cdot nH_2O$ ”。它不稳定,容易被水还原,但对有机化合物是有用的氧化剂。¹²³

在碱性溶液中,用电化学方法氧化 $Ni(OH)_2$ 得到唯一不具有化学计量的黑色氧化物,并保留碱金属离子;它的 X-射线图与 $MNiO_2$ 的图有关。这种氧化物进一步氧化得到一种含有 Ni^{III} 和 Ni^{IV} 的灰色金属性物质。

爱迪生(Edison)或镍-铁电池,用 KOH 作电解质,基于下列反应:



12 R. S. McEwen, *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 1782.

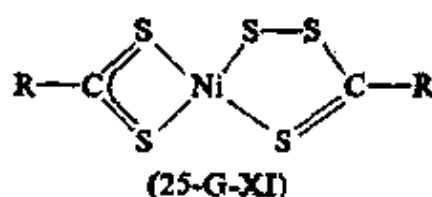
12a R. Konaka, S. Terabe and K. Kurama, *J. Org. Chem.*, 1969, 34, 1334; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 5655; B. T. Golding and D. R. Hall, *Chem. Comm.*, 1970, 1574.

但对被氧化的镍化合物的确实性质和机理并不充分了解。

用干法也能得到许多混合氧化物。因此制备 MNiO_2 是将氧气鼓泡通过内盛熔融碱金属氢氧化物的镍制容器(约 800°C)。其它氧化物和氧化物相可以将 NiO 与碱金属或碱土金属氧化物在氧气中加热制得。这些混合氧化物在用水或酸处理时放出氧气。

四价镍(d^8)的络合物 有几个报告认为由于高电负性元素的离子配位而使含有镍(IV)的化合物稳定起来, 如组成为 $[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]^{8-}$ 的杂多钼酸阴离子, 杂多铌酸络合物¹³ $[\text{NiNb}_{12}\text{O}_{38}]^{12-}$, 高碘酸盐 $\text{Na}(\text{K})\text{NiIO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和红色 K_2NiF_6 ¹⁴。二碳代十一硼烷(Carborane)络合物也已知¹⁵。如予期那样低自旋 t_{2g}^8 组态这些化合物都是抗磁性或只有微弱的顺磁性。

最初用 Ni-S-Ni 桥表示含有硫的 Ni^{IV} 络合物是不正确的, 而存在(25-G-XI)类型二价 Ni^{II} 的络合物¹⁶。似乎 $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]^{2-}$



型的1,2-二硫代或1,2-二硫醇络合物,也最现实地可认为是 $\text{Ni}(\text{II})$ 物种¹⁷, 虽然从纯形式观点上可以考虑它们是含有 $\text{Ni}(\text{IV})$ 和 $\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2^{2-}$ 配位体的络合物。

用溴氧化 $\text{Ni}(\text{Bu}_2\text{dtc}=\text{N},\text{N}'\text{-二丁基二硫代甲酸盐})$ 到 $\text{Ni}(\text{Bu}_2\text{dtc})_3\text{Br}$, X-射线研究指出, 这化合物含有一个三角形畸变(D_3)八面体结构 $[\text{Ni}(\text{Bu}_2\text{dtc})_3]^+$ 阳离子, 这阳离子似乎更明显地

13 C. M. Flynn, Jr and G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 332.

14 N. A. Matwiyoff *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 750; G. C. Allen and K. D. Warren, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 753.

15 M. F. Hawthorne *et al.*, *J. Amer. chem. Soc.*, 1969, 91, 758.

16 A. Avdeef, J. P. Fackler and R. G. Fisher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6972.

17 E. J. Stiefel *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 3016; A. L. Balch *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2301.

含有以 Bu_2dtc^- 配位的 Ni(IV) 络离子。然而鉴于预期到 Ni(IV) 的氧化性和已知 dtc^- 离子的易被氧化, 所以这可能只是一种自然的形式论。

三价镍 d^7 的络合物 有几个例子证明 $\text{NiX}_3(\text{PR}_3)_2$ 类型是最早知道的。间接证明(例如零偶极矩)这些络合物一般是三角双锥形式。近来关于 $\text{NiBr}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ 的结晶学¹⁸ 证明了这一点。 $[\text{Ni}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^+$ 阳离子也已充分确定, 但这是令人费解的报告, 其中顺磁共振和结构数据指出¹⁹ 有一个未成对电子占据着一个 $\text{Ni}-\text{As}\sigma$ -成键轨道!

紫色 K_3NiF_6 是将 $3\text{KCl} + \text{NiCl}_2$ 充分混合氟化而制得, 据报导²⁰ 含有低自旋 Ni(III) ; 对晶体来说是立方体, 可是低自旋 d^7 构型应当发生姜-泰勒效应。

近来已报导以二碳硼烷阴离子为配位体²¹ 的一种低自旋($\mu_{\text{有效}}^{25^\circ\text{C}} = 1.7$ 波尔磁子) 的阴离子络合物, 大概是正方形的。较早也曾提到蓝黑色的 $\text{KNiBi}_2(\text{biH}_2 = \text{H}_2\text{NCONHCONH}_2)$, 其 $\mu_{\text{有效}}^{25^\circ\text{C}} = 2.5$ 波尔磁子, 是正方形配位²²。希望对这些化合物进行X-射线研究。

Ni(II) 与任一个大环四胺(21-4节)的络合物可以被电解氧化或用 NOBF_4 氧化到 Ni(III) 络合物, 还原到 Ni(I) 络合物也已有报导²³。

25-G-6. 镍的低氧化态

—I, 0 和 I 各代表一种氧化态。 Ni^0 的化合物无疑是最多的。然而, 或许除了对 Ni^I 表观氧化数只有少许物理意义以外, 所有情

18 J. K. Stalick and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 453.

19 P. Kreisman *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1067.

20 L. Stein *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2472; G. C. Allen and K. D. Warren, *Inorg. Chem.* 1969, 8, 1895.

21 D. A. Owen and M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 3194.

22 J. J. Bour and J. J. Steggerda, *Chem. Comm.* 1967, 85.

23 E. K. Barefield *et al.*, *Chem. Comm.*, 1970, 552, 1718.

况下都包含具有强 π -酸性质的配位体。

氧化态—I表示未知结构的羰基盐阴离子 $[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ 。也有Ni的表观氧化数是一 $\frac{1}{2}$ 的羰基盐阴离子 $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ ， $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ 用来强调电子的广泛离域，这些化合物中可能Ni—Ni键是重要的，因此提出用氧化态来分类，纯粹是形式上的。

Ni^0 络合物中，除了象 $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$ 和 $\text{Ni}(\text{1,5-环辛二烯})_2$ 有机衍生物分子是四面体以外，镍原子被四个 π -酸类型配位体环绕着。杰出的例子当然是羰基镍 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，它和各种衍生物 $\text{NiL}_x(\text{CO})_{4-x}$ 一起在二十二章中已描述过，也有比较稳定的 NiL_4 物种 $[\text{L}=\text{PF}_3, \text{PCl}_3, \text{P}(\text{OCN})_3, \text{P}(\text{OR})_3]$ 和 $\text{Ni}(\text{diphos})_2^{24}$ ，以及非常活泼的 $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 和 $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CH})_4]$ 。亚磷酸盐络合物^{24a} 特别有趣，它们作为碱容易质子化，例如得到 $\text{HNi}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4^+$ ，这些离子对由乙烯和丁二烯合成己二烯起催化作用(24-B-5节)。

镍(I)络合物是稀少的。最稳定的似乎有三种 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 和 I)化合物²⁵，它们在空气中只缓慢地分解，在氮气中长时间稳定。这些分子是四面体和顺磁性 ($\mu_{\text{有效}}^{25^\circ\text{C}} \sim 1.9$ 波尔磁子)。它是用巧妙的方法，即在降冰片二烯存在时用过量的 PPh_3 处理 $[(\text{h}^3\text{-烷基})\text{NiX}]_2$ 来制备的。将 $(\text{NC})_2(\text{LL})\text{Ni}(\text{LL})\text{Ni}(\text{LL})(\text{CN})_2$ [式中 $\text{LL}=\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n=3$ 或 4)] 还原，得到 $(\text{NC})(\text{LL})\text{Ni}(\text{LL})\text{Ni}(\text{LL})(\text{CN})$ 化合物²⁶，在惰性气氛中此化合物的固体是稳定的；根据间接证明，这些顺磁性分子中($\mu_{\text{有效}}^{25^\circ\text{C}}=2.0-2.3$ 波尔磁子)Ni原子为正方形配位。

24 R. A. Schunn, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 394.

24a C. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 4217, 6777, 6785.

25 L. Porri et al., *Chem. Comm.*, 1967, 228.

26 B. Corain, *Chem. Comm.* 1968, 509.

暗红色氰化物 $K_4[Ni_2(CN)_6]$,是用Na/Hg齐还原 $K_2Ni(CN)_4$ 制得的,有一种短的Ni—Ni键²⁷。

25-H. 铜

铜的4d层已填满,最外层有一个s电子,但不能列为I族,因为铜与碱金属除了形式化学计量都是+I氧化态以外,没有相同之处。已填满的d层对s电子屏蔽核电荷远不如惰性气体层有效,因此铜的第一电离势比碱金属高。由于d层的电子也参加了金属键,所以铜的升华温度和熔点也比碱金属高得多。这些因素是铜更不活泼的特性的原因,结果形成更共价的化合物和使它们具有较高的晶格能,较小半径的+1价离子(与同周期的碱金属离子相比— Cu^+ , 0.93; Na^+ , 0.95; 和 K^+ , 1.33Å)不能补偿这种影响。

表 25-H-1 铜的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	实 例
Cu^I, d^{10}	2	直 线	$Cu_2O, KCuO, CuCl_2^-$
	3	正 方 形	$K[Cu(CN)_3], [Cu(SPMes)_3]ClO_4$
	4 ^a	四 面 体	$CuI, Cu(CN)_4^{3-}$
Cu^{II}, d^9	5	三角双锥	$[Cu(bipy)_2]^{2+}, [CuCl_5]^{3-}, [Cu_2Cl_8]^{4-}$
	5	正 方 锥	$[Cu(OMGH)_2]_2$
	4 ^{a, b}	畸变四面体	$(N\text{-异丙基水杨醛亚胺})_2Cu, Cs_2[CuCl_4]$
	4 ^{a, b}	正 方 形	$CuO, [CuPy_4]^{2+}, (NH_4)_2[CuCl_4]$
	6 ^{a, b}	畸变八面体	$K_2CuF_6, K_2[CuEDTA], CuCl_2$
	6	八 面 体	$K_4Pb[Cu(NO_2)_6]$
Cu^{III}, d^8	4	正 方 形	$KCuO_3$
	6	八 面 体	K_3CuF_6

a. 最普通状态。

b. 这三种情况往往不能明显区分;见正文。

c. P. E. Ellev and P. W. R. Corfield, *Chem. Comm.* 1971, 105.

27 D. Bingham and M. G. Burnett, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2165; O. Jarchow, H. Schultz, and R. Nast, *Angew. Chem., Internat. Edn.*, 1970, 9, 71.

铜的第二、第三电离势比碱金属低很多,说明有部分过渡金属的特性,表现出存在有色的顺磁性离子和 II、III 氧化态的络合物。甚至在 I 氧化态有许多类似过渡金属络合物,例如铜与烯烃形成的一些络合物。

铜与较重元素 Ag 和 Au 之间只有中等的相似性,在这些元素的后续讨论(二十六章)中可以看到。

铜的氧化态和立体化学汇列在表 25-H-1。但稳定的铜(0)化合物没有确定,某些反应中似乎存在它的活性中间物。

25-H-1. 单质

铜是以金属、硫化物、砷化物、氯化物和碳酸盐形式广泛分布在自然界中。用氧化焙烧和熔炼或用微生物帮助提取,然后从硫酸盐溶液中电沉积提取铜。

铜是坚韧、柔软和有延展性的淡红色金属,导热性和导电性也很高,仅次于银。铜用于许多合金中如黄铜,铜与金可完全互熔,在空气中只表面被氧化,有时产生绿色的碱式碳酸盐和碱式硫酸盐的薄膜。

铜在红热时与氧作用生成 CuO,高温时生成 Cu₂O;与硫作用生成 Cu₂S 或非化学计量的这种化合物。铜与卤素起化学作用,但没有空气时不与非氧化性稀酸或非络合性稀酸作用。铜容易溶解在硝酸中和有氧存在时的硫酸中。铜也溶于氨或有氧存在时的氰化钾溶液中,如电势所示:



1 E. G. West, *Chem. in Britain*, 1969, 199.

铜 化 合 物

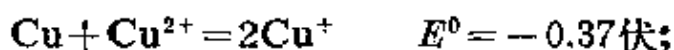
25-II-2. 铜(I)状态, d^{10}

亚铜化合物是抗磁性的, 除了由阴离子或电荷转移带引起的颜色外, 其它都是无色的。

亚铜和铜状态的相对稳定性用下列电势数据表示:



因此

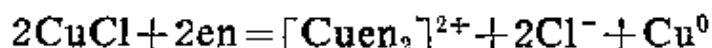


$$K = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2 = \sim 10^6$$

Cu^I 和 Cu^{II} 在水溶液中的相对稳定性强烈地依赖于阴离子的本性或其它配位体的存在; 与溶剂或晶体中相邻原子的本性也有很大变化。

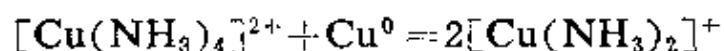
水溶液中 Cu^+ 只有低的平衡浓度 ($< 10^{-2} M$) 能存在 (见下面), 只有像 CuCl 或 CuCN 那样很难溶于水的化合物对水才稳定。 Cu^+ 离子这种对水的不稳定性, 部分由于它的晶格能、溶剂化能较高和铜(II)离子络合物的形成常数较大, 因此, Cu^I 离子的衍生物对水是不稳定的。

$2\text{Cu}^I \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{II}$ 平衡容易向任一方向移动, 因此 Cu^{II} 与 CN^- , I^- 和 Me_2S 作用生成 Cu^I 化合物, 在不能形成共价键或桥基的阴离子如 ClO_4^- 或 SO_4^{2-} 存在下或与对 Cu^{II} 有较大亲合力的络合剂存在下, 反应有利于 Cu^{II} 状态的形成。例如在氯化钾水溶液中氯化亚铜与乙二胺反应:

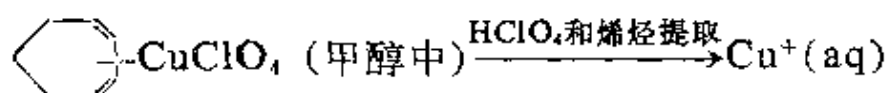


上述反应也依赖于配位体的几何构型, 即螯合剂的本性, 在 $[\text{Cu}^{2+}]$

$/[\text{Cu}^+]^2$ 平衡中, 螯合胺和非螯合胺的差异表明了这点。 Cu^{2+} 与乙二胺络合物的 $K \approx 10^5$, 与戊撑二胺(非螯合剂)络合物的 $K = 3 \times 10^{-2}$, 与氨络合物的 $K = 2 \times 10^{-2}$ 。因此后一情况下, 反应是:



Cu^+ 在水溶液中存在时间强烈地决定于条件。通常歧化很快 (< 1 秒), 而在 0.1M HClO_4 中, 0°C 以下下述反应



制得约 0.01M Cu^+ 溶液, 或用 V^{2+} 、 Cr^{2+} 还原 Cu^{2+} 制备 Cu^+ , 若排除空气可以稳定几小时²。

乙腈溶剂中亚铜离子相对于铜离子的稳定性充分说明了它们如何受到溶剂的影响。亚铜离子受 CH_3CN 很有效的溶剂化, 卤化亚铜在 CH_3CN 中有较大的溶解度(例如 CuI 35 克/千克 CH_3CN) 而在水中很少溶解。在 CH_3CN 中 Cu^{I} 比 Cu^{II} 更稳定, 事实上 Cu^{II} 是较强的氧化剂。

亚铜的二元化合物 高温时 Cu^{I} 的氧化物和硫化物比相应的 Cu^{II} 化合物更稳定, 铜盐的碱性溶液用肼控制还原制得黄色粉末状 Cu_2O ; 或将 CuO 热分解制得红色晶体的 Cu_2O 。还有上面提到从亚稳定 Cu^+ 溶液中沉淀得到黄色“氢氧化物”。[在没有空气时将铜与硫加热制得的 Cu_2S 是黑色晶体。

K_2O 和 Cu_2O 一起加热制得几乎是无色的 KCuO , 它含有正方形的 $\text{Cu}_4\text{O}_4^{4-}$ 环, O 原子在环的角上^{2a}; Ag 和 Au 有这种类似的化合物。

铜盐的酸性溶液与过量的铜一起煮沸可制得氯化亚铜和溴化

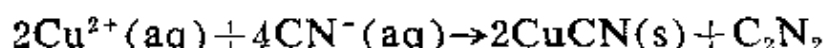
2 J. A. Altermant and S. E. Manhan, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, 1968, 4, 1; O. J. Parker and J. H. Esperson, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 185, 1523; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 1968.

2a K. Hesterman and R. Hoppe, *J. Inorg. Chem.*, 1968, 360, 113.

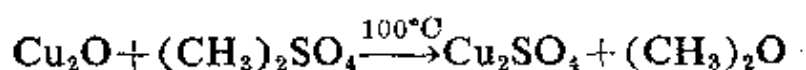
亚铜；稀释溶液沉淀出白色的 CuCl 或淡黄色 CuBr 。向 Cu^{2+} 的溶液中加入 I^- 生成沉淀并迅速定量分解成 CuI 和碘。不知道有 CuF 存在。 Cu^+ 的卤化物有闪锌矿的结构 (Cu^+ 以四面体配位)。 CuCl 和 CuBr 在蒸气状态是多聚体, CuCl 主要形式似乎是 Cu 原子和 Cl 原子交替的六元环, $\text{Cu}-\text{Cl}$ 距离 $\sim 2.16\text{\AA}$ 。到 178°C 白色 CuCl 变成深蓝色, 熔化时变成深绿色液体。

Cu^+ 的卤化物很难溶于水, 25°C 时 CuCl 、 CuBr 、 CuI 的 $\log K_{sp}$ 分别为 -4.49 、 -8.23 、 -11.96 。过量的卤素离子 (由于形成 CuCl_2^- 、 CuCl_3^{2-} 、 CuCl_4^{3-}) 和其它络合剂如 CN^- 、 NH_3 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等可增加它们的溶解度。

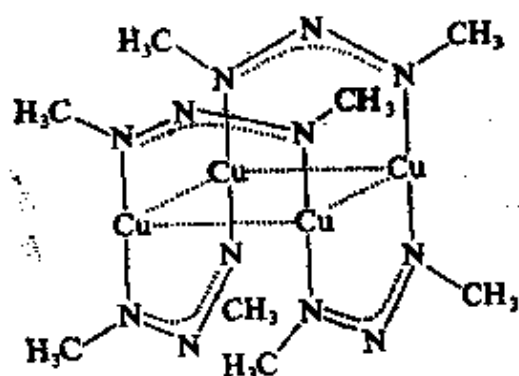
其它比较常见的 Cu^{I} 化合物是氰化物, 通常用下列反应制备:



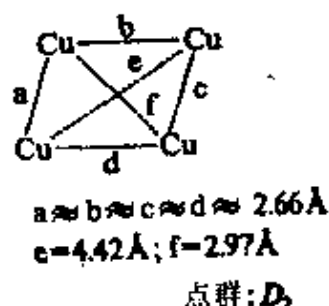
生成的 CuCN 溶解在过量的氰化物中, 主要形成 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$; 硫酸盐也常见, 是浅灰色固体, 没有潮气时稳定, 用下列反应制备:



亚铜络合物³ 用简单的配位体 (例如卤素离子, 胺) 配位几乎是不变的四面体。虽然, 在 Cu_2O 和 KCuO 中发现有线形的二-配位体, 但在固体中没有发现分立的二-或三-配位体物种 (与 Ag^{I}



(25-H-D)



3 W.E. Hatfield and R. Whyman, *Transition Metal Chem.*, 1969, 5, 47 (Cu^{I} , Cu^{II} 和 Cu^{III} 络合物的评论)。

和 Au^{I} 相反)。 $\text{KCu}(\text{CN})_2$ 含有非线形的 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 离子(与 Ag^{I} 和 Au^{I} 类似),而代替它的是螺旋的多聚结构,每一 Cu^{I} 原子与二个 CN 基的碳原子结合和在邻近共平面排列的 CN 基的氮原子结合(见图 25-H-I)。(1,3-二甲基三氮烯基)铜(I)络合物中,每一铜原子被二个氮原子线形配位(25-H-I),在四个铜原子组成菱形内还有一个几乎等长的对角的 Cu—Cu 连接(2.97 Å)。

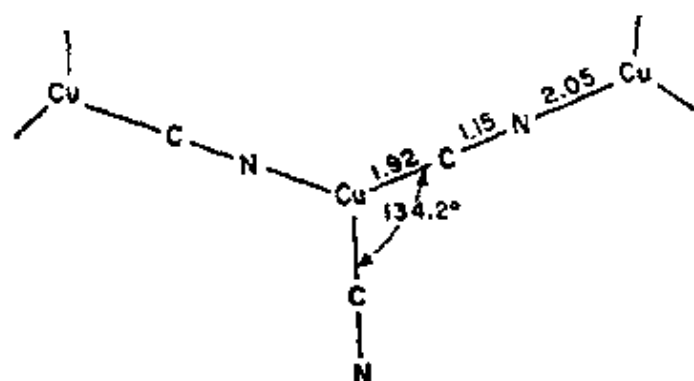


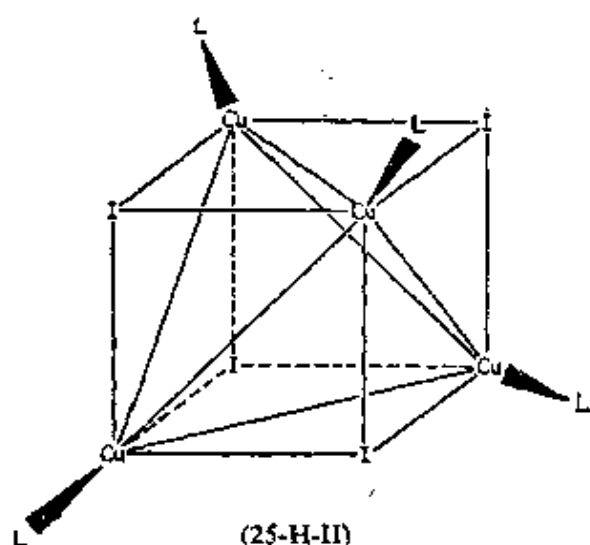
图 25-H-1 $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ 中螺旋链的一部分

含有 Cu^{I} 四面体配位结构且已鉴定过的化合物中有化学式 $\text{M}_2^{\text{I}}\text{CuX}_3$ 、 $\text{M}^{\text{I}}\text{Cu}_2\text{X}_3$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4^+[\text{Cu}_5\text{Cl}_{17}]^-$ 。前两种化合物分别由 CuX_4 四面体的单链和双链组成,四面体中公用 X 离子使每一个 Cu 完成它的四面体。后一种化合物⁵ 有 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 Cl^- 、 $\text{Cu}_5\text{Cl}_{17}^{11-}$ 离子,它们以 4:1:1 的比例组成; $\text{Cu}_5\text{Cl}_{17}^{11-}$ 离子由四个 CuCl_4 四面体所组成,每一个四面体与中心 Cu^+ 离子公用一个 Cl 原子以便形成四面体配位。

$\text{Cu}(\text{I})$ 形成数种多核络合物,四个 Cu 原子在四面体顶点。很早就认识到 $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$ ($\text{L}=\text{R}_3\text{P}$ 、 R_3As) 物种有三重桥键的碘原子,它在 Cu_4 四面体的每一个面上,每一个配位体 L 配位于各顶点的一个 Cu 原子上(25-H-II)。磷的络合物可以从 Cu^{I} 和 Cu^{II} 的卤化

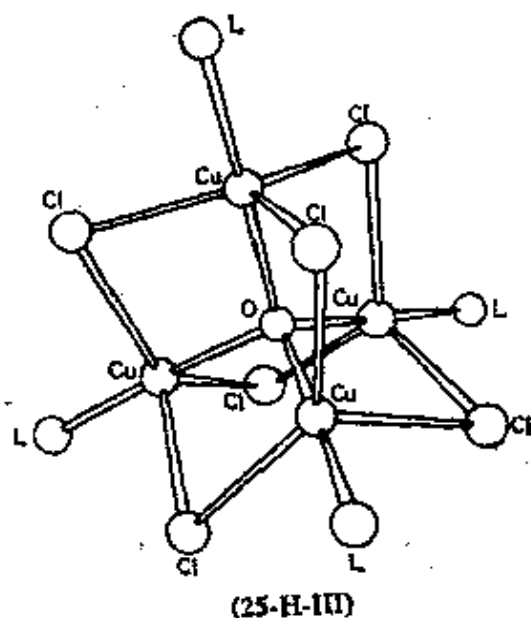
4 J. E. O'Connor, G. A. Janusonis and E. R. Corey, *Chem. Comm.*, 1968, 445.

5 P. Murray-Rust, P. Day and C. K. Prout, *Chem. Comm.*, 1966, 277.



物制得⁶, 与其它阴离子⁷也能获得不同类型的络合物, 例如 $(R_3P)_3Cu^+PF_6^-$ 。

化合物 $Cu_4OCl_6(Ph_3PO)_4$ 、 $Cu_4OCl_6py_4$ 和 $[(CH_3)_4N]_4-[Cu_4OCl_{10}]$ 中都有一个铜原子⁸的四面体环绕着一个中心氧原子, Cu_4 四面体的每边上有一个成桥氯原子, 每一化合物中剩下的四



6 F. H. Jardine *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 238; *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1971, **33**, 2941.

7 E. L. Muttarties and C. W. Alegranti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 411; S. J. Lippard and G. J. palenik, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1323.

8 J. A. Bertrand and J. A. Kelly, *Inorg Chem.*, 1969, **8**, 1982.

个配位体与一个铜原子配位，如(25-H-111)所示。所以每一铜原子具有畸变三角双锥配位。在 $[\text{CuS}_2\text{CNEt}_2]_4$ 中具有畸变四面体；矩的 Cu—Cu 距离(2.71 Å)表示有明显的金属-金属相互作用。

在 $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{CC}(\text{CN})_2)_{12}]^{4-}$ 离子⁹中存在一组畸变立方体的 Cu^I原子，Cu—Cu 距离为 2.81—2.87 Å。

$[\text{PPh}_3\text{CuCl}]_4$ 与 Na $[\text{HB}(\text{OMe})_3]$ 反应产生晶状 $[\text{CuH}(\text{PPh}_3)]_6$ ，它具有不规则的八面体的不活泼的原子结构，如图 25-H-2¹⁰ 所示。氢原子的位置未确定，它们似乎可能沿着六个较长 Cu—Cu 边成桥。一些其它络合物的氢的性质没有得到充分证实(5-16 节)。

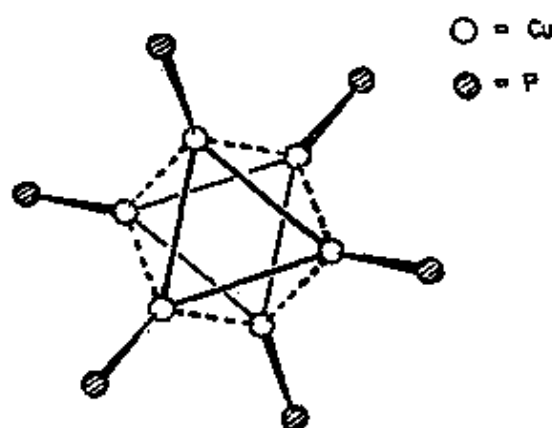


图 25-H-2 $[\text{CuH}(\text{PPh}_3)]_6$ 中的 Cu_6P_6 基。用实线表示的 Cu—P 距离平均值为 2.65 Å，用虚线表示的 Cu—Cu 距离平均值为 2.54 Å

有机衍生物 只有在 Cu^I 状态的铜形成 Cu—C 键，最稳定的是 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CuPR}_3$ ，是用 $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PR}_3)_4$ 和 TiC_5H_5 相互作用制得的¹¹。

将 RMgX 或 RLi 与卤化亚铜作用得到烷基和芳基铜的化合

9 L. E. McCandlish *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 7357.

10 S. A. Bezman *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2063.

11 L. T. J. Delbaere, D. W. McBride and R. B. Ferguson, *Acta Cryst.*, 1970, **B. 26**, 515; F. A. Cotton and J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2353.

物 RCu , 显然 RCu 是聚合物。烷基铜化合物通常不稳定, 可能经由 Cu^0 或 CuH 自动催化分解为链烯和链烷¹²。芳基铜化物比较稳定, 例如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ ¹³ 约高于 800°C 分解, 可能因为 π 电子和 σ 电子参加了 $\text{Cu}-\text{C}$ 成键。烷基¹⁴ 和芳基¹⁵ 氟代物的铜化物比碳氢衍生物稳定得多。五氟代苯基铜是四聚物, 而 $\text{Cu}(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)$ 是八聚物。

$\text{CuOCOC}_6\text{F}_5$ 在喹啉中脱羧形成 CuC_6F_5 , 确实在羧酸的脱羧作用中, 有机铜一般看来是中间产物, 它们的催化作用可解说, 大家早已知道的金属铜和铜盐在这些反应中是有效的催化剂。

RCu 与过量的烷基锂反应生成阴离子络合物 $\text{Li}[\text{CuR}_2]$, 但是没有离析出来, 因此未确定真实的组成。这些有机铜酸盐对烷基化反应是很有用的合成剂, 例如与烷基、乙烯基或芳基卤化物形成 $\text{C}-\text{C}$ 键, 合成链烯和丙二烯。

乙炔和烯烃络合物 氯化亚铜在浓盐酸中吸收乙炔生成无色化合物, 例如 $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{H}_2)$ 和 $[\text{CuCl}_2(\text{C}_2\text{H}_2)]^-$ 。这些卤化物溶液也能催化乙炔转化为乙烯基乙炔(浓碱金属氯化物溶液中)或转化为氯乙烯(浓盐酸中)。乙炔与氰化氢反应生成丙烯腈也是由这些卤化物催化的。

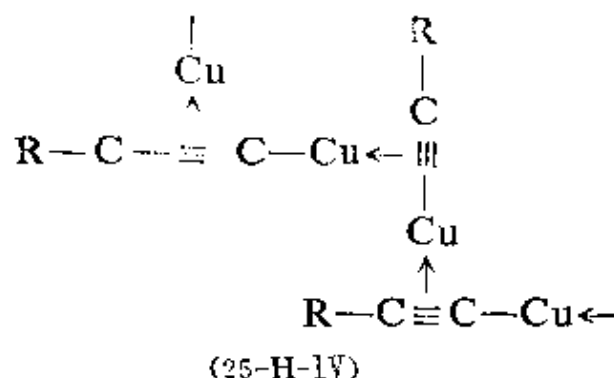
亚铜胺溶液与含有 $\text{HC}\equiv\text{C}$ -基乙炔类化合物反应生成黄或红色沉淀, 认为具有(25-H-IV) 结构。丙炔铜溶解在三乙基膦的甲苯中生成类似 $[\text{Et}_3\text{PCuC}\equiv\text{CMe}]_3$ 型的环式聚合物。

12 K. Wada, M. Tamura and J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6656; G. M. Whitesides *et al*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1426.

13 M. Nilsson and O. Wennerstrom, *Acta Chem. Scand.*, 1970, **24**, 482.

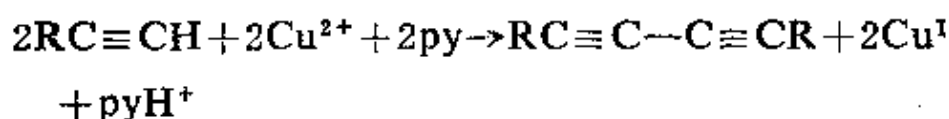
14 V. C. R. McLoughlin and J. Trotter, *J. Organometallic Chem.*, 1969, **25**, 5921.

15 A. Cairncross *et al*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3187; 1971, **93**, 247, 249; T. Cohen and R. A. Schambach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3189.



亚铜乙炔化合物为用芳基和其它卤化物反应合成种种乙炔化合物和杂环化合物提供了有用的路线¹⁷。一个特殊重要的间接应用是乙炔的氧化二聚作用,乙炔化合物可能是反应的中间物¹⁸。一个普通方法是利用溶在一种溶剂中的CuCl的N,N,N',N'-四甲基乙二胺络合物(或CuCl在吡啶-甲醇中)和以氧作为氧化剂。

在吡啶中用醋酸铜氧化也能以化学计量进行:



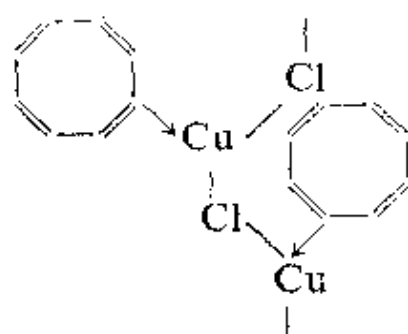
Cu^I与烯烃或其它不饱和化合物生成许多络合物,一般与Ag⁺的这些络合物颇为相似¹⁹(26-I-2节)。虽然Cu^I烯烃络合物通常用烯烃和Cu^I卤化物直接反应制备,也可以在有链烯存在时在乙醇溶液中用三烷基亚磷酸盐还原铜盐制备^{19a}。当用螯合链烯,例如降冰片二烯或通常具有聚合结构的环聚链烯,得到结晶化合物,例如环辛四烯络合物(25-H-V),在正常配位中只有一个双键。

17 C. E. Castro *et al*; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **82**, 6464.

18 L. M. Fieser and M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, 1967, 1969.

19 J. M. Harvilchuck, D. A. Aikons and R. C. Murray, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 539.

19a B. W. Cook, R. G. J. Miller and P. F. Todd, *J. Organometallic Chem.*, 1969, **19**, 421.



(25-H-V)

一氧化碳被氯铜(I)酸盐的溶液吸收后,能得到象晶体那样的卤桥二聚体 $(\text{CuClCO})_2$ 。一氧化碳气体被 Cu^I 的氨水溶液定量地吸收,酸化可使此溶液再生。其它不稳定的羰基合铜,例如 $h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cu}(\text{CO})$ 、 $[\text{Cu}(\text{en}(\text{CO}))]\text{Cl}$ 和 $\text{CuCl}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{N}=\text{CH}_2)^+$ 已能离析出来²⁰。当铜原子热致产生而被捕集在一个 CO 容器中在 20K 时用红外光谱可以检出所形成的二元羰基合物^{20a}。

25-H-3. 铜(II)状态, d^9

+2 状态铜是最重要的。大多数亚铜化合物非常容易被氧化成铜化合物,但进一步氧化到 Cu^{III} 是困难的。 Cu^{2+} 的水合化学已充分明确,除了有丰富的络合物以外,许多阴离子的大多数盐是水溶性的。

立体化学^{3,21} 具有 d^9 组态的 Cu^{II} 如果处在立方体(即正八面体或四面体)对称环境中,易发生姜-泰勒畸变(20-10 节),这种畸变强烈影响所有 Cu^{II} 的立体化学。可能只有一个例外,(见下文所述),在这些规则环境中从未观察到这一点。当六-配位时,“八面体”严重受到畸变,如表 25-H-2 中的数据所示。

20 F. A. Cotton and T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5114; G. Rucci *et al.*, *Chem. comm.*, 1971, 652, 1132.

20a J. S. Ogden, *Chem. Comm.*, 1971, 978.

21 B. J. Hathaway and D. E. Billing, *Coordination Chem. Rev.*, 1970, **5**, 143(电子性质和立体化学)。

22 N. W. Isaacs, C. H. L. Kennard and D. A. Wheeler, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 386.

表 25 H 2 在一些铜配位多面体中原子间的距离

化 合 物	距 离 (Å)
CuCl_2	4 个 Cl 在 2.30, 2 个 Cl 在 2.95
CsCuCl_3	4 个 Cl 在 2.30, 2 个 Cl 在 2.65
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 个 O 在 2.01, 2 个 Cl 在 2.31, 2 个 Cl 在 2.98
CuBr_2	4 个 Br 在 2.40, 2 个 Br 在 3.18
CuF_2	4 个 F 在 1.93, 2 个 F 在 2.27
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]$ 在 $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中	4 个 N 在 2.05, 1 个 O 在 2.59, 1 个 O 在 3.37
K_2CuF_4	2 个 F 在 1.95, 4 个 F 在 2.08

典型的畸变是沿着一个四重轴拉长, 因此有一种四个短 Cu—L 键的平面配置和两个拉长的反式 Cu—L 键。当然, 拉长有限制, 否则它使得与正方形配位处于不能区分的情况, 这在 CuO 和 Cu^{II} 的许多分立的络合物中可看到。因此畸变的四方体, “八面体”配位和正方形配位不能严格区分。

在 $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ 中有一个氮原子组成的正八面体围在 Cu^{2+} 离子周围²¹。根据中子衍射数据确定的结构, 不能表现出是动态姜-泰勒畸变还是无序的静态畸变物种。不知道为什么对检别这种姜-泰勒畸变的例子如此的少。

除了正常的正方形合并到四方畸变的八面体络合物中以外, 其它最重要的立体化学是畸变的四面体。 M_2CuX_4 化合物, M^I 代

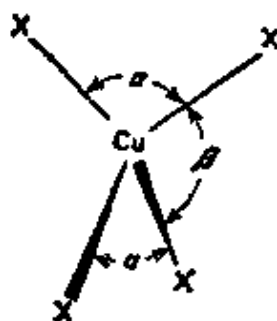
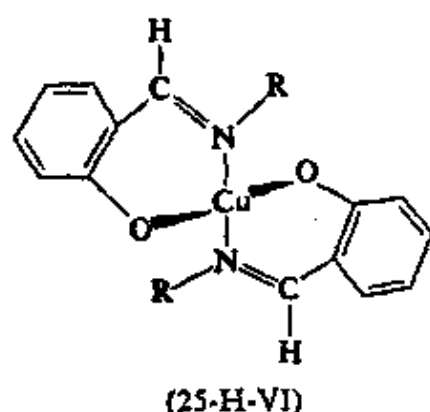


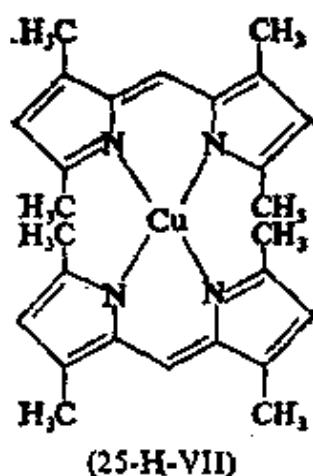
图 25-H-3 Cs_2CuX_4 盐中 $[\text{CuX}_4]^{2-}$ 离子的压偏四面体结构;
 $\alpha > \beta$ 。

表一价阳离子, X 代表 Cl^- 或 Br^- , 如果是大的阳离子将包含非平面的 CuX_4^{2-} 离子。因此 $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ 包含平面 CuCl_4^{2-} 离子, 而 Cs_2CuCl_4 和 Cs_2CuBr_4 以及有更大阳离子的各种盐已表明含有压扁四面体的 CuX_4^{2-} 离子, 如图 25-H-3 所示。 CuX_4^{2-} 离子呈现橙色是畸变四面体 CuCl_4^{2-} 离子的特征, 而含有正方形 CuCl_4^{2-} 离子的化合物是淡黄色。

畸变四面体配位的其它情形存在于一些双(水杨醛亚胺基)络合物中^{22a} (25-H-VI), 其中 R 是庞大的。



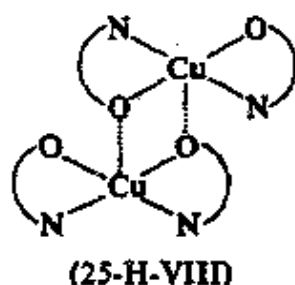
当 $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 时, 结晶物中两个螯合环之间的夹角分别为 60° 和 54° , 有理由相信这种畸变四面体继续存在于溶液中。而在大多数情况下, 具有较小的 R 基时配位是平面正



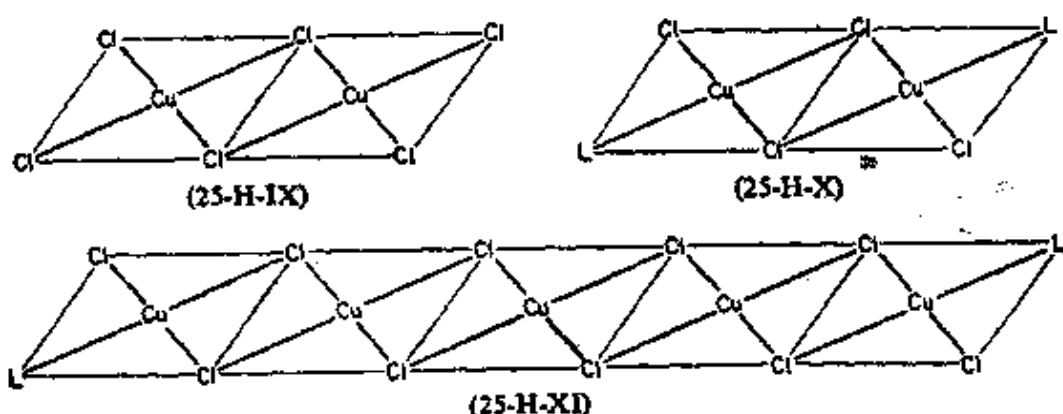
22a R. H. Holm and M. S. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, 1971, 14, 325.

方形的。此外,双吡咯甲撑络合物中(25-H-VII),甲基的立体干扰使平面正方形构型不可能。三个配位体的中央平面之间的夹角为 $66^{\circ 23}$ 。

已知许多平面正方形络合物,但有少数例外,如上述水杨醛亚胺基和双吡咯甲撑络合物。含有螯合配位体的中性四-配位络合物具有平面正方形配位。某些情况下的变体包括与另外配位体完成一个很拉长的八面体以及二聚作用,对 β 型双(8-羟基喹啉)合铜(II)的略图表示在(25-H-VIII)中。双(8-羟基喹啉)合铜(II)中,



每一个金属原子变成五-配位的。也有平面正方形络合物拉长配置的情形,如 $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ (25-H-IX)、 $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (25-H-X; $\text{L}=\text{CH}_3\text{CN}$)和 $\text{Cu}_5\text{Cl}_{10}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$ (25-H-XI; $\text{L}=\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)中。

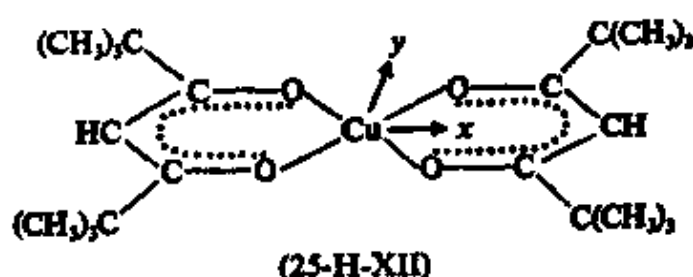


个别情况下发现三角双锥配位。 $\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Cu}(\text{dipy})_2\text{I}]\text{I}$ 中三角双锥对称必然是不完整的; 而在 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$ 中 CuCl_5^{3-} 离子有完整的(结晶学) D_{3h} 点群, 与 $\text{Cu}_2\text{Cl}_8^{4-}$ 相似, 但

23 M. Elder and B. R. Penfold, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 2556.

后者有二个卤桥²⁴。Cu^{II} 含有三角双锥配位的其它化合物是[Cu(Me₄dien)(N₃)]Br²⁵ 和[Cu(NH₃)₂][Ag(SCN)₃]²⁶, 而丁二酮二肟合铜是具有畸变正方锥构型²⁷的二聚体, 其中第五个位置是与NO基的一个氧结合。

光谱和磁性。由于环境的较低对称性(即比立方体对称性低), Cu²⁺ 在此环境中奠定了特性的基础, 详细地解释光谱和磁性有些复杂, 即使人们讨论相当于一个电子的情形也比较复杂。事实上, 所有铜的络合物和化合物都是兰色和绿色。例外的是一般由强紫外带(电荷转移带)尾部衰减进入可见光谱的兰端, 使物质显现红色或棕色。兰色或绿色是由于在光谱的 600—900 毫微米范围内存在一个吸收带。这些谱带的包迹线一般是不对称的, 看来拥有一些重叠跃迁, 但要明确分解出次谱带的固有数目和正确的位置是困难的。只有测定了单晶的极化光谱, 才能清楚地确定次谱带的固有数目及正确位置。[Cu(NH₃)₄][NH₄](ClO₄)₃·NH₃ 中 Cu(NH₃)₄²⁺ 离子和 Cu(DPM)₂(25-H-XII) 的情形是有启发性的²⁸。这两种情形中, 成单 *d* 电子空位, 希望是瓣形 *d* 轨道直接指向四个配位体原子。因此, Cu(NH₃)₄²⁺ 中, 若 Cu—N 键沿着 *x* 轴



24 N. K. Raymond, D. W. Meek and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1111;
D. J. Hodgson *et al.*, *chem. Comm.*, 1970, 786.

25 Z. Dori, *Chem. Comm.*, 1968, 714.

26 B. J. Hathaway *et al.*, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 806.

27 A. Vaciago and L. Zambonelli, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 218.

28 D. W. Smith, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 2236; F. A. Cotton and J. J. Wise *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 917.

和 y 轴, d 电子将进入 $d_{x^2-y^2}$ 轨道。对 $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ 这半空轨道将是 d_{xy} 轨道, 因为必须如 (25-H-XII) 所示那样选择 x 轴和 y 轴。 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 和 $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ 这两种情况中所希望的 $d-d$ 空穴跃迁可能是这样:

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}(\text{DPM})_2$
$x^2 - y^2 \rightarrow xy$	$xy \rightarrow x^2 - y^2$
$x^2 - y^2 \rightarrow z^2$	$xy \rightarrow z^2$
$x^2 - y^2 \rightarrow (xz, yz)$	$xy \rightarrow xz$
	$xy \rightarrow yz$

极化光谱指出, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 中在光谱红光区域内宽的不规则的吸收包迹线由三个分量所组成, 在 $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ 中由四个分量所组成。这种结果与在图 25-H-4 所示轨道能量图是一致的。因此在这两种正方形络合物中, 除了 d_{xz} 轨道或 $d_{x^2-y^2}$ 轨道变成强的反键或由于形成 $\text{Cu}-\text{N}$ 或 $\text{Cu}-\text{O}$ 而不稳定以外, 金属-配位体之间

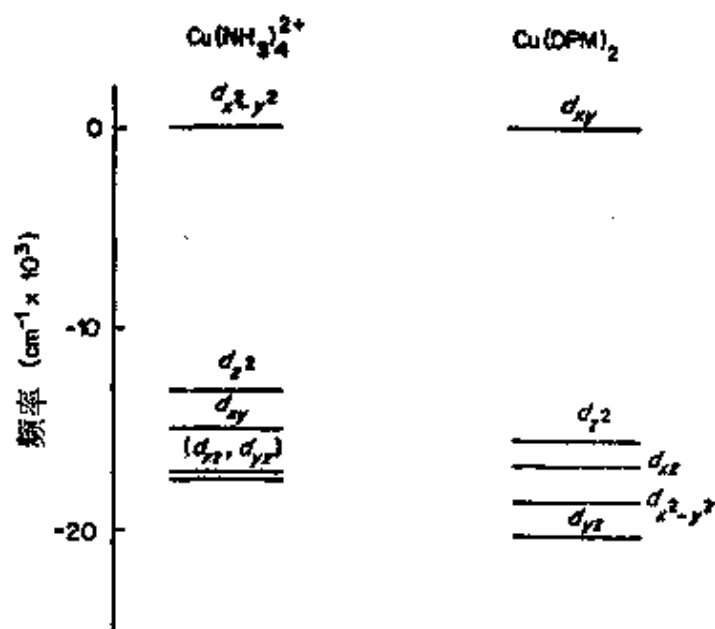


图 25-H-4 由极化晶体光谱推断出来的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ 的轨道能级图。

相互作用使得所有 d 轨道能量大致相等。这种结果不能用简单静电晶体场理论解释,但可用分子轨道分析。

沿着 z 轴引进配位体,可能引起 d_z^2 轨道能量升高,接近于高能量的 $d_{x^2-y^2}$ 或 d_{xy} 轨道。例如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 离子中考虑是正方锥结构, $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_z^2$, $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ 和 $d_{x^2-y^2} \rightarrow (d_{xz}, d_{yz})$ 跃迁,认为分别发生在 $\sim 10,000$, $\sim 13,000$ 和 $\sim 18,000$ 厘米⁻¹ 处²⁹。

CuCl_2^{2-} 的二个 $d-d$ 跃迁是预料到的,事实上在 $\sim 8,000$ 和 $\sim 10,000$ 厘米⁻¹ 处看到两条带。

除了极低温度($<5^\circ\text{K}$)以外,简单 Cu^{II} 络合物(没有 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 相互作用,见后面)的磁矩一般在 1.75—2.20 波尔磁子之间,与立体化学和温度无关。

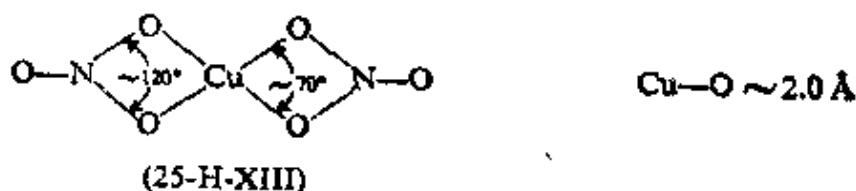
二元铜(II)化合物 将硝酸盐或其它含氧酸盐在高温热分解时得到黑色晶体 CuO ; 高于 800°C , CuO 分解成 Cu_2O , 向铜盐溶液中加入碱金属氢氧化物得到兰色絮状氢氧化铜沉淀; 温热含水糊状 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀脱水成 CuO 。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 易溶于强酸也溶于碱金属氢氧化物中,生成深兰色阴离子,可能是 $[\text{Cu}_n(\text{OH})_{2n-2}]^{2+}$ 。在氨溶液中形成深兰色四氨络铜。

卤化物, CuF_2 是无色的,具有畸变的金红石结构, CuCl_2 黄色, CuBr_2 几乎是黑色。后两种化合物有以正方形 CuX_4 为单元公用各边的无限平行带状结构。带状排列为完成使四方体被拉长成八面体,每个铜原子周围与溴原子邻接成链。 CuCl_2 和 CuBr_2 易溶于水,从水溶液中可以结晶出水合物;也能溶于给予体溶剂中,如丙酮、乙醇和吡啶。

含氧酸盐。最熟悉铜的化合物是兰色的硫酸盐水合物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 它有四个水分子在同一平面与 SO_4^{2-} 根的氧原子占据轴

29 A. A. G. Tomlinson and B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 1905.

的位置, 第五个水分子在晶格中以氢键结合。CuSO₄·5H₂O 可以脱水成实际上是白色无水物。如果不分解, 水合硝酸盐不能完全脱水。制备无水硝酸铜是将铜溶于乙酸乙酯的 N₂O₄ 溶液中, 结晶出 Cu(NO₃)₂·N₂O₄, 它的组成可能是 [NO⁺][Cu(NO₃)₃⁻]。将这种溶剂合物加热到 90°C 得到兰色 Cu(NO₃)₂, 它在真空中加热到 150—200°C 升华但不分解。固体 Cu(NO₃)₂ 有二种形式, 它们都有复杂的结构, Cu^{II} 离子与 NO₃⁻ 离子连结成无限排列。蒸汽相中存在如 (25-H-XIII) 所示那种结构的单独分子。但分子是否



完全在一平面上不一定。醋酸铜和其它羧酸盐都是二聚体(下面讨论), 但在溶液中离解。

水合化学 大多数铜盐易溶于水生成水合离子, 可以写成 [Cu(H₂O)₆]²⁺, 但必须记住二个水分子离金属原子比其它四个水分子更远。将配位体加入这样的水溶液中, 导致逐步取代水分子而形成络合物。例如同氨一般形成 [Cu(NH₃)(H₂O)₅]²⁺……[Cu(NH₃)₄·(H₂O)₂]²⁺ 等各种络离子, 但要加上第五和第六个 NH₃ 分子是困难的³⁰。事实上, 第六个氨分子在水介质中一点也不能加上, 只有在液氨中才能加上。这种反常的行为与姜-泰勒效应有关。因为这点, Cu^{II} 离子不能强烈束缚第五和第六配位体 (甚至是 H₂O)。第五和第六配位体这种内在弱的结合, 加上通常预期的逐级形成常数减小 (21-10 节), 形成常数 K₅ 和 K₆ 确实很小。同样也发现与乙二胺形成 [Cuen(H₂O)₄]²⁺ 和 [Cuen₂(H₂O)₂]²⁺

30 B. J. Hathaway and A. A. G. Tomlinson, *Coordination Chem. Rev.*, 1970, 5, 1 (Cu^{II}-氨络合物的广泛评论)。

很容易,而只有非常高浓度的乙二胺才形成 $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ 。已知 Cu^{II} 的许多其它胺络合物它们的颜色都比水合离子的蓝色更深,这是因为胺提供一个较强的配位场,引起吸收带从光谱的远红外区向红光区域中间移动。例如,水合铜离子最大吸收峰在 ~ 800 毫微米,而 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 的最大吸收峰在 ~ 600 毫微米,如图25-H-5所示。注意第五个氨,随着氨吸收的增加使最大吸收峰相反移动,再一次表明与第五个氨分子结合较弱。

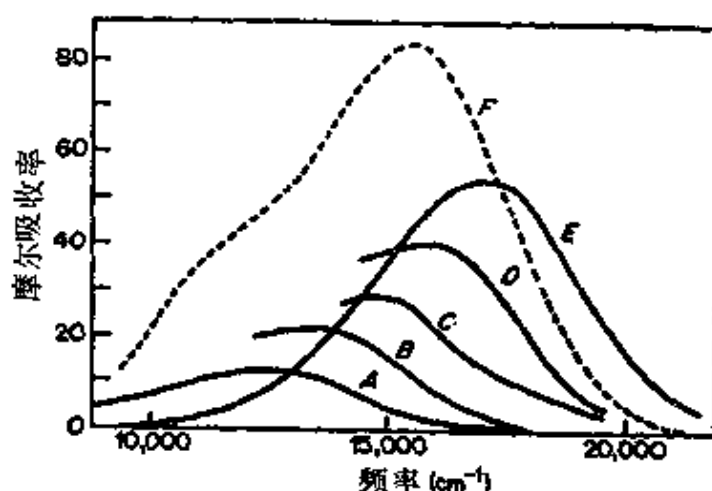


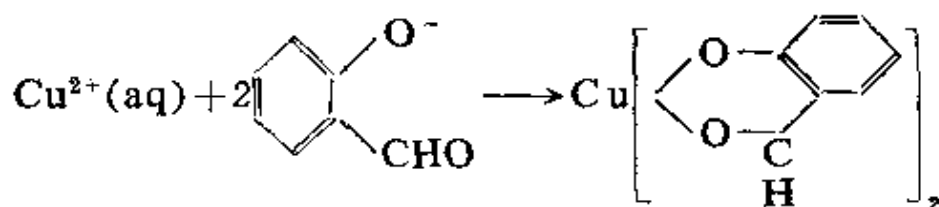
图 25-H-5 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (A), 和 25°C 时在 $2M$ 硝酸铵的氨溶液中,
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (B), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (C),
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (D), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$
 (E), 和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (F) 的吸收光谱

卤化物溶液中各物种可能的平衡浓度决定于条件; 虽然 CuCl_2 只有低的形成常数, 但可以被相似电荷的大阳离子从溶液中沉淀出来, 例如 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; 其它的阳离子如 Cs^+ 或 Me_4N^+ 也可以沉淀 CuCl_2 ³¹。

许多其它 Cu^{II} 络合物可以用配位体处理 Cu^{II} 盐的水溶液易

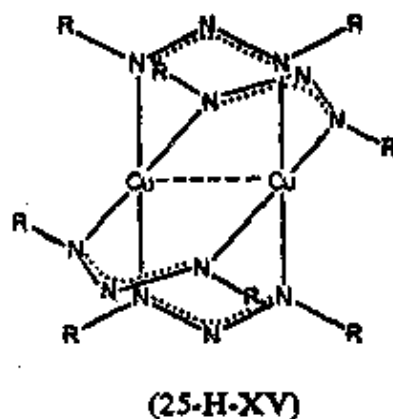
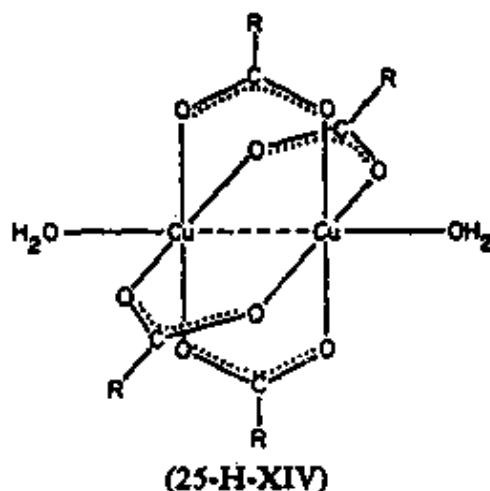
31 例如见 I. R. Beattie, T. R. Gibson and G. A. Ozin, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 534; P. M. Boorman, P. J. Carig and T. W. Swaddle, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 2970.

离析出来。当配位体与 Cu^{II} 盐形成电中性难溶于水的络合物时，(如下面反应式所示)沉淀出来的络合物可以用有机溶剂重结晶提纯。双(乙酰丙酮)合铜(II)是这种类型的另一例子。



通过氧或氮配位的多齿配位体(如氨基酸)，形成铜的络合物往往相当复杂。将酒石酸盐加到 Cu^{2+} 溶液中形成众所周知的兰色溶液(通常所说的弗林(Fehling)溶液就是内消旋酒石酸盐的碱性溶液)，不同 pH 值的兰色溶液中可能含有酒石酸合铜(II)的单体、二聚体和多聚体。有一种二聚体 $\text{Na}_2[\text{Cu}\{(\pm)-\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2\}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，有二个酒石酸基桥与 Cu^{II} 正方形配位， $\text{Cu}-\text{Cu}$ 距离为 2.99 \AA^{32} 。

磁性异常的多核化合物³³ 铜形成许多化合物，其中 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 距离是短的，足以表明有效的 $\text{M}-\text{M}$ 相互作用，但是决没有实际



32 R. L. Belford *et al.*, *Chem. Comm.*, 1971, 508; A. J. Fatiadi, *J. Res. Nat. Bur. stand., Sect. A*, 1970, **74**, 723; E. Bottari and M. Vicedomini, *J. Inorg Nuclear Chem.*, 1971, **33**, 1463

33 M. Kato, H. B. Jonassen and J. C. Fanning, *Chem. Rev.*, 1964, **64**, 99.

的 Cu—Cu 键。重要的一类多核化合物是双核的羧酸桥化合物 (25-H-XIV) 和有关的 1,3-三嗪化合物 (25-H-XV)。这些化合物中有未成对电子弱的偶合, 对每个 Cu^{II} 离子的一个电子引起一个三重态只比单一基态高出几个千焦·摩⁻¹; 因此常温下, 三重态明显的填充, 所以化合物是顺磁性的。25°C 时, 每个 Cu 原子特有的 $\mu_{\text{有效}}$ 约 1.4 玻尔磁子。而磁矩受温度影响很显著, 如图 25-H-6 表示温度对 $\text{Cu}_2(\text{OCOCH}_3)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 有效磁矩的影响。

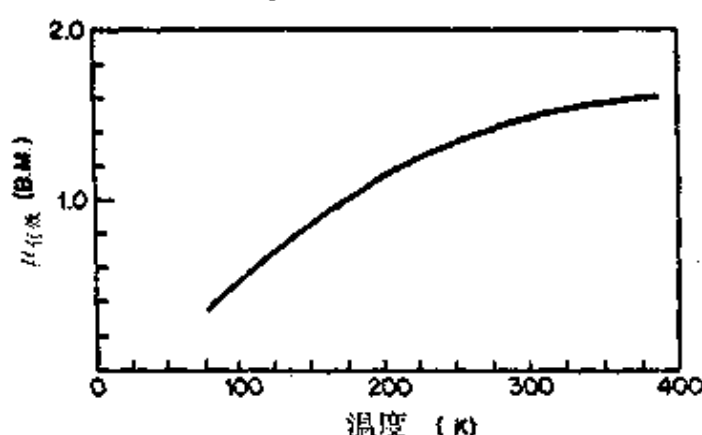


图 25-H-6 $\text{Cu}_2(\text{OCOCH}_3)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 中每个 Cu 原子有效磁矩受温度的影响

双核醋酸盐和许多其它化合物的相互作用以及磁矩同样依赖于温度可以描述成邻接在 Cu^{II} 原子上的未成对物种的反铁磁偶合。用数学式表示引入 $-JS_1S_2$ 项 ($S_1=S_2=\frac{1}{2}$ 是自旋量子数, J 是偶合常数) 换算成哈密顿 (Hamiltonian) 算符; 大多数化合物的 J 值接近 300 厘米⁻¹。

企图说明这种相互作用的详细性质受争论所影响, 对它正确的叙述仍有很多不同的见解³⁴。现在一般认为双核醋酸盐中的相

34 A. E. Hansen and C. J. Ballhausen, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, **61**, 631; L. Dubicki and R. L. Martin, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 2203; D. M. L. Goodgame et al., *Chem. Comm.*, 1969, 629; R. W. Jotham and S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1390.

互作用基本问题是 δ 轨道之间的对称性, 但是否这就是二个金属原子的 $d_{x^2-y^2}$ 之间的主要相互作用或实质上通过成桥羧基的 π 轨道传递还未解决。任何一种情况下所有能级的真正次序, 主要与自旋交换相互作用有关, 这仍在争论。

近来发现一种有趣的三核 Cu^{II} 化合物,



已报导过它有显著的磁性相互作用³⁵。它中心部分的结构如图 25-H-7 所示。假定在单个 Cu^{II} 原子的开始单独占有的原子轨道之间的相互作用, 导致分子轨道图形的三个方向中有一个二重简并轨道, 其能量处于最低, 这就可以充分说明它的磁性。这样三个电子占据轨道, 导致其中二个电子成对。由于 Cu^{II} 原子分开较远, 这种相互作用可以认为是间接的, 是通过 OH 基二重桥传递的。

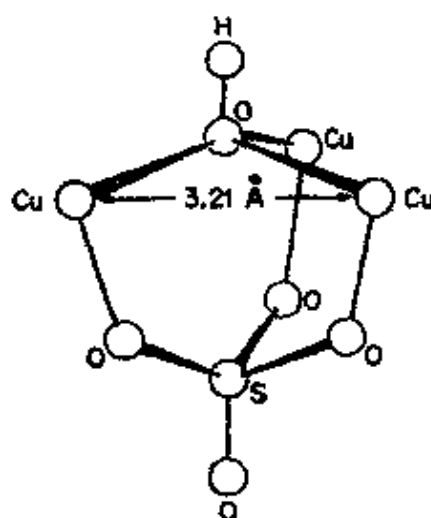


图 25-H-7 $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O})_3(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 16.3\text{H}_2\text{O}$ 化合物的中心结构单元组成

25-H-4. 铜化合物的催化性质³⁶

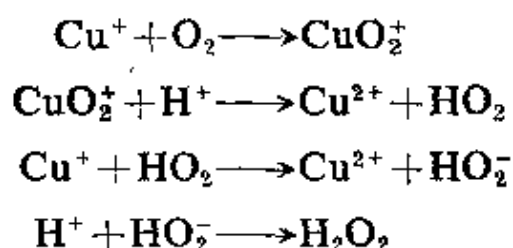
铜化合物能催化在多相、均相、蒸汽相、有机溶剂和在水溶液中极为不同的一系列反应。这些许多反应中, 特别在水溶液中, 还

35 R. Beckett *et al.*, *Austral. J. Chem.*, 1969, **22**, 2527.

36 O. A. Chaltkyan, *Copper Catalytic Reactions*, Consultants Bureau, 1966.

包含氧化-还原体系和 $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{II}}$ 氧化还原循环。分子氧常用作氧化剂,例如用铜催化氧化抗坏血酸以及在华盖(Wacker)(24-B-6节)法中将链烯转化为醛。

虽然反应的正确机理常常不能充分知道,研究比较简单体系似乎是合适的,例如 $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$ 的氧化³⁷ 可以包含下列几种类型的反应:



有许多铜化合物在有机化学的氧化、偶合、卤化等反应³⁸(参照25-H-2节)。例如用铜-胺络合物³⁹氧化酚,它为酚一氧化酶提供了模型。

25-H-5. 生化活性

动、植物中发现都含有铜⁴⁰,许多铜蛋白(包括各种含铜的酶)已经离析出来。例如(1)抗坏血酸氧化酶(分子量 $\approx 140,000$;平均八个克原子 Cu)广泛分布在植物和微生物中,它催化氧化抗坏血酸成脱氢抗坏血酸,由 O_2 作为电子接受体。(2)细胞色素氧化酶,是线粒体氧化途径的末端电子接受体,含有血红素和铜,比例是1:1;这表明了铜的功能。(3)酪氨酸酶,这种酶在动、植物体内催化形成黑色颜料,是表明铜的功能很重要的第一种酶。(4)许多低等

37 R. D. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 56.

38 见 M. Fieser and L. F. Fieser, *Reagents for organic Synthesis*, Vols 1, 2, Wiley, 1967, 1969.

39 例如见 D. G. Hewitt, *Chem. Comm.*, 1970, 227.

40 J. Peisach, P. Aisen and W. E. Blumberg, eds., *The Biochemistry of Copper*, Academic Press, 1966; B. L. Vallee and W. Wacker in *The Proteins*, H. Neurath, ed., Academic press, 1970.

动物,例如蜗牛、螃蟹含有铜蛋白作为氧载体与哺乳动物中血红蛋白作用类似。这种蛋白称为血青蛋白(虽然不含有血红素基),有很大的分子量,而且有证据证明蛋白中每二个 Cu 原子结合一个 O_2 分子。

已知铜蛋白主要是氧化酶或可逆的氧载体,虽然只有少许详细的化学和结构的报导,但也是有用的⁴¹。

胺的铜络合物如组氨酸⁴²,乙二胺和 2,2'-联吡啶等作为铜酶催化分解 H_2O_2 为 O_2 和 H_2O 行为的模型,都已经研究过,认为过氧基是中间物^{42a}。

25-H-6. 铜(III)化合物, d^8

铜(III)与 Ni^{II} 是等电子结构,有数种晶体化合物,但在溶液中不稳定。因此, $NaCuO_2$ 、 $KCuO_2$ 和碱金属、碱土金属铜酸盐可以用适当的氧化物混合在氧气中加热得到,干燥固体是稳定的,但在碱溶液中溶解并分解, Cu^{III} 化合物在溶液中只能存在几秒钟⁴³。

其它 Cu^{III} 络合物是: (1) $KCuBi_2$ ($biH_2 =$ 缩二脲, $H_2NCONHCONH_2$), 是在 $5N KOH$ 中用 $K_2S_2O_8$ 氧化 K_2CuBi_2 而得到⁴⁴。(2) $[Cu(IO_3)_2]^{7-}$ 和 $[Cu(HTeO_6)_2]^{7-}$ 是用 ClO^- 或其它强氧化剂氧化碱性的 Cu^{II} 溶液来得到。(3) K_3CuF_6 是淡绿色结晶固体,是氟化 KCl 和 $CuCl$ 的混合物而制得⁴⁵。(4) $CuBr_2S_2CN(n-C_4H_9)_2$

41 G. Morpurgo and R. J. P. Williams in *physiology and Biochemistry of Hemocyanins*, Academic press, 1968.

42 H. Siegel and D. B. Mc Cormick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2041.

42a H. Siegel *et al.*, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, **8**, 167; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1061, 1065, 7758; V. S. Sharma and J. Schubert, *J. Amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 6291.

43 J. S. Magee and R. H. Wood, *Canad. J. Chem.*, 1965, **43**, 1234; D. Meyerstein, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 638.

44 J. J. Bour and J. J. Steggerda, *Chem. Comm.*, 1967, 85.

45 G. C. Allen and K. D. Warren, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 1895.

是暗紫色针状固体，是在 CS_2 中用 Br 处理 $\text{CuS}_2\text{CN}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ 来制得⁴⁶。

除了 K_3CuF_6 以外，所有这些化合物都是抗磁性的（或由于痕量的杂质稍微显顺磁性），并认为 Cu^{II} 含有低自旋、正方形配位，这是对 $\text{CuBr}_2\text{S}_2\text{CN}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ 用 X-射线衍射所确定的。 K_3CuF_6 的 $\mu_{\text{有效}}^{25^\circ\text{C}} = 2.8$ 玻尔磁子，因此 K_3CuF_6 是高自旋八面体络合物。（俞国桢译）

46 P. T. Beurskens, J. A. Cras, and J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 810.

第二十六 第二和第三过渡系元素

与第一过渡系总的比较

一般来说, 一个已知族的第二和第三过渡系元素有相似的化学性质, 但与其轻的冈族元素比较却有显著差别。用少数例子就可说明其通性。虽然在通常水合化学中, Co^{II} 属于特征状态, 它形成颇多的四面体和八面体络合物, 而 Rh^{II} 仅存在于少数络合物中, 而对 Ir^{II} 尚无所知。同样地, Mn^{2+} 离子很稳定, 但 Tc 和 Re 的 II 价氧化态只知有少数络合物。 Cr^{III} 形成很多阳离子型胺络合物, 而 Mo^{III} 和 W^{III} 仅形成少数络合物, 它们没有一个是特别稳定的。再者 Cr^{VI} 是强氧化剂, 而 Mo^{VI} 和 W^{VI} 很稳定同时产生一大组的多核氧络阴离子。

不能说这三个过渡系列元素化学间没有确实的类似之处。例如 Rh^{III} 络合物化学一般来说与 Co^{III} 的络合物化学类似, 这里与别处一样, 在对应的氧化态络合物的光谱中其配位场谱带是相似的。但总的来说, 它们始终有些差别, 上述的对比就是特别明显的表示。

这些元素的一些重要特性及其与第一过渡系元素的对应特性比较如下:

1. 半径 仅仅在少数情况下, 重过渡元素的原子和离子半径才是知道的。一个重要特性是经过镧系元素后 4f 轨道充满了电子就使过渡元素原子及离子大小发生了有规则的收缩, 这叫镧系收缩现象 (27-3 节) 第三过渡系元素相对于第二过渡系元素大小的增加本应随电子数及最外层主量子数的增加而增加, 但由于镧

系收缩的影响,这种增加几乎恰恰被抵消了,同时同族的两个重原子间原子及离子的大小一般稍有差异,而对应的第一过渡系元素的原子及离子却值得注意的是较为更小。

2. 氧化态 因为较重过渡元素的高氧化态在一般情况下,较第一过渡系相应元素的高氧化态稳定得多,于是 Mo, W, Tc, Re, 在特别不容易还原的高价状态下形成氧络阴离子,而第一过渡系元素类似的化合物,它们存在时却是强氧化剂。确实,较重元素形成许多化合物例如 RuO_4 , WCl_6 , 及 PtF_6 , 而在较轻的相对应的第一系列过渡元素中却无相似之处。同时络合物化学及低价的水合离子,特别是 II, III 价水合离子,对于大多数较重系列的元素来说,是不大重要的,而对于较轻的元素却占有其大部分。

3. 水合化学 任何较重的过渡元素其低价及中间价态的水合离子一般情况下不很清楚也不重要,有些如 Zr, Hf, Re 似乎并不形成任何简单的阳离子络合物。在它们的水合化学中,它们大多数以氧络阴离子及卤素络合物起着较重要的作用。虽然某些如 Ru, Rh, Pd 和 Pt 也形成重要的阳离子络物。

4. 金属—金属键合 虽然不是一定的,但在一般情况下,较重的过渡元素形成强的 M—M 键倾向总是比同族的第一过渡系元素大得多。对此最重要例外是多核金属羰基化合物及一些与此有关的一类,发现一个已知族中所有三个过渡系元素都有类似或相同结构。但是除开这些以外,常见,第一过渡系金属只形成少数或不形成 M—M 键物种,而较重的同族金属却形成广泛系列的 M—M 键物种,例如有 Nb, Ta, 形成的 $\text{M}_6\text{X}_{12}^{3+}$ 而 V 同类物一无所有,同时有 $\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{3-}$ 和 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{3-}$ 离子而无此类似的锰离子。

含有 M—M 键物种的一般性讨论,已在前面章节叙及(19-11 节和 22-3 节)。

5. 磁性 其实,通常用未成对电子数,氧化态及 d 轨道构型

来简单的解释第一过渡系元素的磁化率，而在较重元素的化合物中却常常遇见一些更复杂的行为。

较重元素的一个重要特征是它们倾向于给出低自旋化合物，这意味着在这个氧化态中 d 电子是奇数，其中常常只有一个未成对电子，同时 d 电子是偶数的离子正好常常是抗磁性的。对于这个内在自旋配对倾向较大的主要原因有两个。第一， $4d, 5d$ 的轨道空间较 $3d$ 轨道大，于是一个轨道被成对占有，就产生了特别小的电子间斥力。第二，配位体原子的配置引起 $5d$ 轨道分裂较 $4d$ 轨道大，同时在这种情况下，这两种轨道都较 $3d$ 轨道分裂大。(20-4节)

当有未成对电子时，这个磁化率数据常常不容易解释。例如低自旋的八面体 Mn^{III} 及 Cr^{III} 络合物有 t_{2g}^4 组态，因此有两个未成对电子，它们的磁矩接近 3.6 玻尔磁子。这个数值与两个未成对电子的自旋有关（单是这些电子磁矩应为 2.83 玻尔磁子）加上不能淬灭的轨道角动量的贡献。现在 Os^{IV} 也形成具有 t_{2g}^4 组态的正八面体络合物，但这些通常有 1.2 玻尔磁子数量级的磁矩；这样一个磁矩，从表面数值看，意义是不大的，当然也就不能得出这是两个未成对电子出现的任何简单的标致。确实，在较老的文献中天真地认为其中只有一个未成对电子，由此得出错误的结论，就是铱离子是奇数氧化态，而不是 IV 价状态。

在另外情况下也发生了同样的困难，它们的原因在于较重离子的高自旋轨道偶合常数。图 26-1 说明 t_{2g}^4 组态的有效磁矩如何与热能 kT 对自旋轨道偶合常数 λ 之比的关系。对于 Mn^{III} 与 Cr^{II} ， λ 是十分的小以致在室温下 ($kT \cong 200 \text{ 厘米}^{-1}$) 这些离子的两者有效磁矩都处于曲线的平坦地方。那里它们的特征是属于常见的类型。但是 Os^{IV} 有数量级较高的自旋轨道偶合常数，同时在室温下 $\frac{kT}{\lambda}$ 又仍然很小。所以在通常温度下，八面体 Os^{IV} 化合物应该(而

且的确)有低的强烈地依赖于温度的磁矩。假若测量 Os^{IV} 化合物应在十分高的温度下可能进行的话这个温度通常是不可能的——它们应有“正常状态”磁矩,相反,在很低温度 Mn^{III} 及 Cr^{III} 化合物却表现出“反常地”低磁矩。

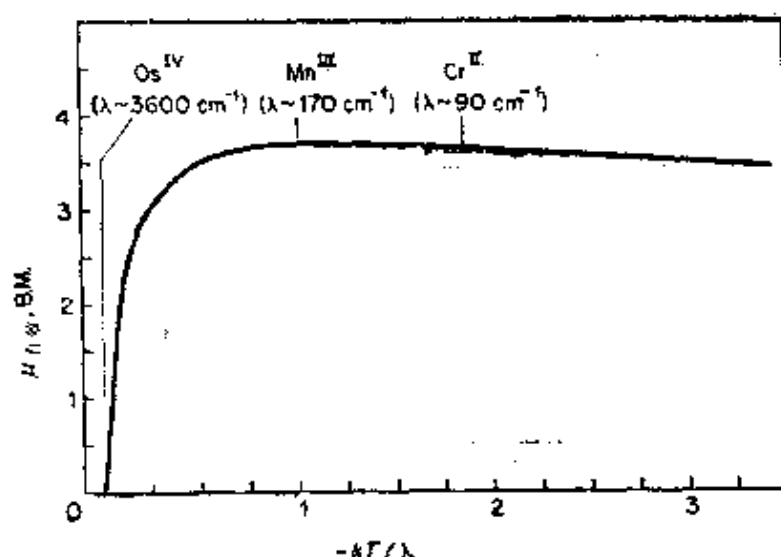


图 26-1 曲线表示在八面体配位中 d^4 离子的有效磁矩与温度及自旋轨道偶合常数 λ 的关系

图 26-1 所示的曲线为 t_2^4 情况时,由于下列自旋轨道偶合常数的影响而产生的。

第一,自旋轨道偶合分裂成最低的三重态成为那样情况,以致在最低的能量组分中自旋及轨道的动量都完全相互抵消。当 λ 及因为这一分裂比有效的热能为大时,在几个自旋轨道分裂组分中体系的波兹曼分布是这样的以致于这些体系的大多数处于最低的一个状态而它对平均磁矩毫无贡献。当然在 OK 所有体系变为非磁状态,同时物质变成完全的抗磁性。但是,第二,自旋轨道偶合使这个最低的非磁状态同某些高位激发态相互作用,结果在所有温度下这最低位状态实际上不是非磁性的,同时在这个温度范围内 $\frac{kT}{\lambda}$ 比 1 小得多所以有效磁矩就随温度的平方根而变化。

当自旋轨道偶合常数大时,在八面体配位场中的 d^1 离子发生

了同样的困难。例如若 $\lambda=500$ (如 Zr^{III}), 在自旋轨道偶合影响下从 $^2T_{2g}$ 项中分裂出来一个没有磁性的基态, 它将如此之低, 以致于在室温下将观察到一个具有与温度无关的磁化率, 相应的一个有效磁矩只有 0.8 玻尔磁子。再者这个磁矩就没有像依据离子的不成对电子数目来作唯一的解释。

更深入这个题目则超过了本书的范围, 但要注意, 如这个例子已说明, 高自旋偶道偶合常数能使第二及第三过渡系金属离子在室温下有磁矩, 这不能通过不成对电子的数目来简单解释, 除非带磁性的稀释样品在测量时超出了相当高的温度范围, 同时这些结果可与理论计算比较, 例如这些低自旋的 d^4 体系在图 26-1 曲线已给以说明。十分复杂的其它体系预料是 d^1, d^2, d^7, d^8, d^9 , (在这里只考虑八面体配位)。 d^6 体系没有顺磁性。(一些与温度无关的类型除外), 因为它们具有没有未成对电子的 t_{2g}^6 组态。 d^3 体系有磁矩, 不管 λ 的大小如何它们完全与温度无关。 d^5 体系有磁矩, 它们只有在当 $\frac{kT}{\lambda}$ 的数值很小时才随温度而变化, 而且即使在此情况下这个温度依赖关系也不是严格的; 但是, 这些体系能表示复杂行为是由于在未磁性稀释的化合物中分子间磁性相互作用的缘故。

对于第二和第三系列元素的化合物及络合物一般性参看二十五章。

26-A. 锆和铪¹

由于镧系收缩的影响, 锆和铪的原子半径(各自为 1.45 和 1.44 Å)及 Zr^{4+} , Hf^{4+} 离子半径(各自为 0.74 和 0.75 Å)实质上是相等的。这个影响造成两个元素有非常相似的化学行为, 超过了任何

1 E. M. Larson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1970, 13, 1. (广泛评论)

同类的一对元素。铪的化学性质较锆的性质研究的少，但只在化合物的溶解度及挥发性上预见到或发现了小的差异。

氧化态及立体化学摘录在表 26-A-1

表 26-A-1 锆和铪的氧化态及立体化学

氧化态	配位数	几何构型	例
Zr^0	6	八面体 (?)	$[Zr(bipy)_3]^+$
Zr^I, Hf^I, d^1	?	?	$ZrCl, HfCl$
Zr^{II}, d^2	?	?	ZrX_2
Zr^{III}, Hf^{III}, d^1	6	八面体	$ZrCl_3, ZrBr_3, ZrI_3, HfI_3$
Zr^{IV}, Hf^{IV}, d^0	4	四面体	$ZrCl_4(g), Zr(CH_2C_6H_5)_4$
	6	八面体	$Li_2ZrF_6, Zr(acac)_2Cl_2, ZrCl_6^{2-}, ZrCl_4(s)$
Zr^{IV}, Hf^{IV}, d^0	7	五角双锥 单盖三棱柱	$Na_3ZrF_6, Na_3HfF_7, K_2CuZrF_{12} \cdot 6H_2O$ $(NH_4)_3ZrF_7$
	8	看本书图 26-A-2 正方反三棱形 十二面体	ZrO_2, HfO_2 (单斜) $Zr(acac)_4, Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $[Zr(C_2O_4)_4]^{4-} [ZrX_4(diams)_2]$ $[Zr_4(OH)_4(H_2O)_{16}]^{8+}$

对锆铪来说与钛比较，最重要的差别在于低氧化态不大重要，这些元素除了它们的四价状态外，很少有证明确实的化合物。像钛一样它们形成间隙硼化物，碳化物，氮化物等等，但是当然这些没有被认为是有一定氧化态的金属，随着原子大小的增加也使其氧化物碱性更强，同时使其水合化学某些方面范围更广泛些，同时允许配位数可达到七和普通的一些化合物配位数是八。

26-A-1. 单质

锆广泛存在于地球表面，但不是很集中的蕴藏。较重要的矿石是斜锆石就是 ZrO_2 的一种形式，及锆石 $ZrSiO_4$ 。锆和铪化学上的相似在它们的地球化学中就是很好的例证，自然界所有的锆矿石中都发现有部分的铪，占锆含量的百分之几。两个元素很难

分离,甚至比附近的镧系元素分离更困难,但现在能用离子交换及溶剂萃取分馏等等方法²令人满意地完成其分离。

金属锆熔点 $1855^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}$, 像钛一样, 又硬又耐腐蚀, 外表像不锈钢。它是用克鲁尔(Kroll)方法制造的(25-A-1 节)。金属铪熔点 $2222^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}$, 与锆相似, 像钛一样, 这些金属有相当的耐酸性, 而它们能最好的溶介在 HF 中形成在溶液中稳定氟络阴离子, 这点是重要的。锆在高温空气中能燃烧此时与氮的反应比氧快, 生成一个氮化物, 氧化物及氮氧化物 ZrON_2 的混合物。

26-A-2. 锆(IV)和铪(IV)的化合物

卤化物 ZrCl_4 是白色固体, 在 331°C 升华, 在蒸气状态它是单体和四面体, 但其固体是锯齿链状的 ZrCl_6 八面体³ 组成(图 26-A-1), 具有与氯原子形成一个扭变的立方密堆积排列。化合物 ZrBr_4 , HfCl_4 , 及 HfBr_4 是同类型的。 ZrCl_4 与 TiCl_4 化学性质相似。它可用加热的锆, 碳化锆, 或 ZrO_2 和炭混合物的氯化方法制备; 它在潮湿的空气中冒烟, 且能被水强烈地水介, 但在室温仅有局部进行水介, 产生稳定的氯氧化物。



ZrCl_4 并与给予体如像乙醚等, 酯类, POCl_3 及 CH_3CN 等化合, 同时与 Cl^- 形成六个配位的络合物⁴。

加入 CsCl 或 RbCl 到 ZrCl_4 的浓 HCl 溶液中可得到六氯锆酸盐 ZrCl_6^{2-} 离子在溶液中不稳定, 甚至在 $15M\text{HCl}$ 溶液中也含有阳离子水合物种。但其氯氧化物能从此溶液中结晶出来。

ZrCl_4 与 2 摩尔某些 $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2$ 化合物(如同 TiCl_4 ,

2 参见 W. Fisher et al., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1966, 5, 15; I. V. Vinarov *Russ. Chem. Rev.*, 1967, 36, 522.

3 B. Krebs, *Z. anorg. Chem.*, 1970, 378, 263.

4 F. M. Chung and A. D. Westland, *Canad. J. Chem.*, 1969, 47, 195.

HfCl₄ 及其它几个第 IV 族元素的四卤化物等) 形成 ZrCl₄(diars)₂ 它有八个配位体的十二面体的构型, 它也形成 1:1 络合物, 但是这些也许是带有八面体 Zr 的二聚体。与 CH₃SCH₂CH₂SCH₃(DTH) 形成 ZrCl₄(DTH)₂, 同时这个化合物显然^{5a} 与 ZrCl₄(diars)₂ 具有相同的结构。ZrCl₄ 与羧酸在高于 100°C 时反应产生 Zr(RCO₂)₄ 化合物, 看来这个化合物含有八个配位分子^{5b}。



图 26-A-1 ZrCl₄ 中的锯齿形 ZrCl₆ 链

ZrBr₄ 同 ZrI₄ 与 ZrCl₄ 相似。ZrF₄ 是白色晶体, 在 903°C 升华。它不像其它卤化物, 不溶解在给予体溶剂中; 它有一个八个配位的结构, 以公用的氟与正方反棱柱体联接的结构。水合氟化物 ZrF₄·H₂O 或 ZrF₄·3H₂O 能从 HF-HNO₃ 溶液中结晶出来。三水合物有一个带有两个氟桥的八个配位体的结构, (H₂O)₃F₃ZrF₂ZrF₃(H₂O)₃, 铪的水合物有同样的化学计量, 但是结构不同, 这个结构是具有 HfF₄(H₂O) 为单元的链经过四个氟原子桥联接起来的键⁶。

锆氧化物及混合氧化物 氢氧化物加入锆(IV) 溶液中制得白色胶凝状 ZrO₂·nH₂O 沉淀, 其中水的含量是可变的; 氢氧化物的存在是不确实的。在强热下这个含水氧化物变成硬的白色的不溶解的 ZrO₂, 这个 ZrO₂ 有很高的熔点(2700°C)。它具有特殊的抵抗酸和碱侵蚀的能力, 好的机械性能; 可作坩埚及炉膛。ZrO₂ 的

5 (a) J. B. Hamilton and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1339; (b) J. Ludwig and D. Schwartz, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 607.

6 D. Hall, C. E. F. Rickard and T. N. Waters, *J. Inorg. Nuclear. Chem.*, 1971, 33, 2395.

单斜晶体(斜锆石)型和一种 HfO_2 型是同晶型的, 在它们结构中金属原子有七个配位体, 如在图 26-A-2 所示。 ZrO_2 的其它三个型状已经描述过, 其中没有一个常在 MO_2 化合物中发现的金红石型结构。

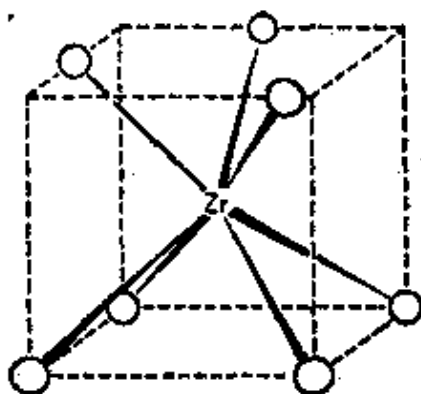
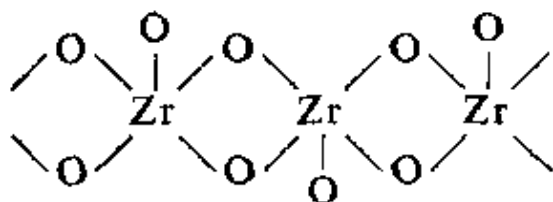
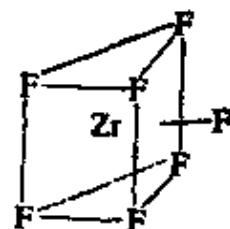


图 26-A-2 ZrO_2 斜锆石型的几何配位

许多叫“锆酸盐”的化合物, 用其它金属的氧化物, 氢氧化物, 硝酸盐等等与类似的锆化合物化合, 同时在 1000°C — 2500°C 下灼烧这个混合物即可制得。这些像它们的钛类似物, 是金属氧化物的混合物, 已知其中没有分离的锆酸盐离子。 CaZrO_3 是与钙钛矿同晶型的。同时有许多 $\text{M}^{\text{II}}\text{ZrO}_4$ 化合物是尖晶石结构。将 ZrO_2 溶解在熔融的 KOH 中同时在 1050°C 下蒸发出过量的溶剂, 则可得结晶状化合物 $\text{K}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$ 及 K_2ZrO_3 。前者含有 ZrO_6 八面体以公有面形成链, 而这个链与另外的链共有边和角。后者含有无限的 ZrO_6 正方角锥型链(26-A-1)⁷。



(26-A-I)



(26-A-II)

立体化学 Zr^{4+} 是较大的, 有高电荷且是球形的没有部分充

7 B. M. Gatehouse and D. J. Lloyd, *Chem. Comm.*, 1969, 606, 727

满的壳层, 给它在立体化学上的优先选择。因此锆(IV)化合物存在高配位数同时有很多种类的配位多面体, 就不足为奇。这个可用氟络合物^{8,9}很好说明。 Li_2ZrF_6 和 $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 含有八面体 ZrF_6^{2-} 离子, 但已知 ZrF_7^{3-} 离子有两种不同结构: Na_3ZrF_7 的五角双锥形和 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ 的一种单盖的三棱柱体 (26-A-II) 在 $\text{K}_2\text{CuZr}_2\text{F}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中含有公用一条边的五角双锥形式的 $\text{Zr}_2\text{F}_{12}^{4-}$ 离子。在 $\text{N}_2\text{H}_5\text{ZrF}_6$ 中并含有公用 F 原子的双盖的三棱柱体发现了几种类型的 ZrF_8^{4-} 单元的结合: $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 具有分立的正方反三棱柱体, 而 $\text{Cu}_3\text{Zr}_2\text{F}_{14} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 含有以公用一个边由两条正方反棱柱体构成的 $\text{Zr}_2\text{F}_{14}^{6-}$ 离子。

具有含氧配位体的高配位数同各种各样的立体化学也是普遍的。于是在 $\text{M}_2^I[\text{Zr}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^I = \text{K}$ 或 NH_4) 中含有 OH 桥双核单元其中每个锆原子是在十二面体的八个配位体中¹⁰, 同时在 $\text{ZrO}_2(\text{OH})\text{OMo}_2\text{O}_4(\text{OH})_5$ 中发现有 ZrO_7 五角双锥形¹¹。

水合化学和络合物 ZrO_2 的碱性大于 TiO_2 且实际上它不溶于过量碱中。由于锆完全水解的倾向较小, 所以锆的水合化学更广泛。虽然如此, 的确发生了水解, 而且假若 Zr^{4+} 水合离子甚至在强酸性溶液中存在, 则就真是十分可疑的。水解出的离子常称为“锆氧”离子写作 ZrO^{2+} 。然而对这样的一个氧合离子存在于溶液中或结晶盐中的可靠证明即使有也很少¹², 虽然已经报道一种

8 J. Fischer *et al.*, *Acta Cryst.*, 1969, A, 25, 5175; *Chem. Comm.*, 1967, 328, 329; 1968, 1137(b) H. J. Hurst and J. C. Taylor, *Acta Cryst.*, 1970, B 26, 2136.

9 B. Prodic, S. Scavicar and B. Matovic, *Acta, cryst.*, 1969, A, 25, 5102.

10 Yu. E. Gorbunova, G. N. Novitskaya, and, V. G. Kuznetsov, *J. struct. Chem.*, 1970 11, 523.

11 A. Clearfield, and, R. H. Blessing *Acta. Cryst.*, 1969, A, 25, 5110

12 W. P. Griffith and, T. D. Wickins, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, 675.

ZrOCl 形式的红外光谱在 877 厘米^{-1} 处有一谱带, 这或许是有 $\text{Zr}=\text{O}$ 基团的征兆¹³。至今还没有对这样的基团以衍射方法直接鉴定过。

最重要的“锆氧”盐是 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 它从稀盐酸溶液中结晶出来, 含有 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ 离子。在这里 Zr 原子位于以一对氢氧桥连接的畸变的正方形中, 同时还与四个水分子连接, 于是这个 Zr 原子以四个氧原子配位构成一个畸变的十二面体排列¹⁴。

在酸性溶液中, 除浓的 HF 外, 那里仅存在 ZrF_6^{2-} 和 HfF_6^{2-} (没有发现有 MF_3^- 形式离子)¹⁵, Zr^{IV} 的酸性溶液中含有聚合的部分水介了的物种。在 1—2M 高氯酸中 $[\text{Zr}_3(\text{OH})_4]^{8+}$ 和 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{8+}$ 被认为是较重要的物种。在 2.8M HCl 中主要络离子显然是三聚的, 也许是 $[\text{Zr}_3(\text{OH})_8\text{Cl}_3]^{3+}$ 及上面提到的离子, 从 HCl 溶液中结晶出来的稳定相 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 含有四聚体。由于溶液的平衡缓慢, 所以溶液的研究就复杂化了。螯合剂如 EDTA 及 NTA 与 Zr^{IV} 可形成络合物; 已指出 $\{\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3]_2\}^{2-}$ 是十二面体¹⁶。

$\text{M}(\text{acac})_2\text{X}_2$ 及 $\text{M}(\text{acac})_3\text{X}$ 类型的乙酰丙酮络合盐是已知的。前者有顺式八面体构型, 但是显然的会离解, 后者却是七个配位体, 同时除 $\text{X}=\text{I}$ 外, 它们不会离解¹⁷。

一些表面上简单的锆盐最好认为本质上是共价分子或是络合

13 K. Technicke and J. Weidlein, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1966, 5, 1041.

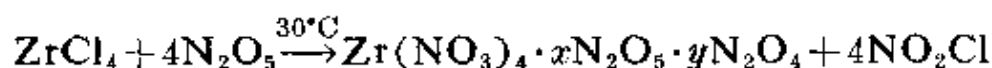
14 T. C. W. Mak, *Canad. J. Chem.*, 1968, 46, 3491.

15 P. A. W. Dean, and D. F. Evans, *J. Chem. Soc., A* 1967, 698.

16 J. L. Hoard, E. W. Silvertown and J. V. Silvertown *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 2300.

17 R. B. Von Dreele, J. J. Stezowski and R. C. Fay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2887.

物;例如羧酸盐, $\text{Zr}(\text{OCOR})_4$, 四(乙酰丙酮盐), 草酸盐, 和硝酸盐。上面这些盐中最后的硝酸盐像 Ti 的硝酸盐, 可用加热最初是 N_2O_5 和 N_2O_4 固体加合物的方法来制造, 得到加合物的反应如下:



它形成无色的能升华的结晶, 红外及拉曼光谱指出¹⁸ 这个分子与 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 及 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 有相同结构。它溶解于水, 但不溶于甲苯, 它与甲苯成硝化酸盐。铪仅给出 $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$, 硝酸根络合物, $\text{M}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ 是知道的但没有结构上的检定。

锆形成硼氢化物¹⁹, $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ 有高对称结构(完全 T_d 对称)表示在图 26-A-3。

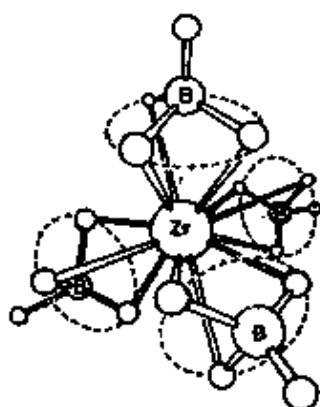


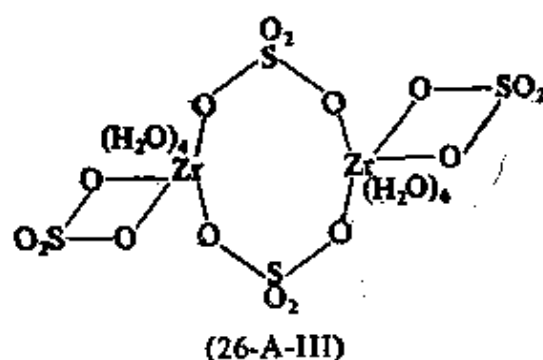
图 26-A-3 $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ 的结构[摘自 P. H. Bird and M. R. Churchill, *Chem. Comm.*, 1967, 403; 又参阅 V. Plato and K. Hedberg *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 590]

以硫酸根为阴离子的锆溶液表示出与 Cl^- , NO_3^- , 或 ClO_4^- 的溶液有重要的差别。甚至在较低酸度, 形成非常中性的和阴离子型的络合物, 它们有些是可以聚合的。结晶物质具有组成为

18 J. Weidlein, U. Muller and K. Dehnike, *Spectrochim. Acta.*, 1968, A, 24, 253.

19 N. Davies, D. Saunders and M. G. H. Wallbrige, *J. Chem. Soc.*, A 1970, 2915; V. Plato and K. Hedberg, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 590.

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 其中 $n=4, 5$ 或 7 , 它们结构已确定。第一个有不定数硫氧桥联的许多层与每个 Zr 为四个水和四个硫酸盐氧原子配位成正方反棱柱体, 当 $n=5$ 或 7 , 这个化合物含有双核离子 (26-A-III) 在其中每个锆是按十二面体配位²⁰。



像 Ce^{IV} , Pu^{IV} 和其它相似的离子, Zr^{IV} 生成不溶解的碘酸盐而且能从硝酸溶液中结晶出来; 它有一个八个配位的反棱柱体, Zr 带有作桥键的 IO_3 基团。草酸盐 $\text{Na}_4[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和它的铪类似物是同晶形的, 有十二面体配位; 虽然同分异构体理论上是可能的, 而用水解和水化的方法却使阴离子失去草酸根, 于是很快的发生了外消旋作用。

26-A-3. 低氧化态

较低氧化态的化学迄今还只是限于较低价的卤化物的非水化学和这样的一些络合物。

三种三卤化物, ZrCl_3 , ZrBr_3 , 和 ZrI_3 是已被完全确定的化合物, 此种化合物能用几种方法制备, 例如用氢或 Zr 来还原四卤化物。它们的磁化率较低从 80K 到 300K 间与温度无关。这三种化合物与 HfI_3 是同类型的; 这个结构²¹ 显然包括一个畸变的六方密堆积阴离子排列, 以阳离子占有附近的八面体间隙如此沿着 c

20 I. J. Bear and W. G. Mumme, *Acta Cryst.*, 1971, B 27, 366, 1373.

方向形成无限的 $Zr(X/2)_n$ 链。原子间电子自旋的配对可以引用来说明磁性²¹。 ZrX_3 化合物在室温很容易与碱如吡啶，联吡啶，二氮杂菲，及 CH_3CN 等反应形成对湿气非常敏感的化合物如像难于化学计量的 $ZrX_3 \cdot 2py$ ， $2ZrX_3 \cdot 5CH_3CN$ 而且到目前为止仍不知道其结构²²。

三碘化锆物相有一特性倾向于非化学计量，其组成变化从 $HfI_{3.6}$ 到高至 $HfI_{3.5}$ 。对任何低价的碘化物²³ 还没有证明。

较低价的锆和铪的氯化物近来已仔细研究过²⁴。已经观察到具有组成靠近 $HfCl_{2.5}$ 和 $ZrCl_{2.5}$ 的非化学计量的物相，但到目前为止，仍没有完全确定。基本上纯的 $ZrCl_2$ 也显然存在。但是最引人注意的是 $ZrCl$ 和 $HfCl$ ，它们是同类型的，带有六方晶胞。它们有很好的亲金属性，同时 $HfCl$ 本质是抗磁性的²⁴。 $ZrBr_2$ 和 ZrI_2 在以前已经报告过，但须进行更仔细的研究。

在联吡啶存在的 THF(四氢呋喃)中用锂使 $ZrCl_4$ 还原得到紫色的 $Zr(dipy)_2$ ，其中配位体上无疑有相当大电子离域作用。一个氧化物 ZrO 据说有 $NaCl$ 型结构已被叙及但是没有进一步检定。

26-A-4. 金属有机化合物

锆和铪的大多数金属有机化合物与它们钛的类似物相似(25-A-5 节)。最普遍的是 $(\eta^5-C_5H_5)_2ZrX_2$ 类型的环戊二烯化合物。锆和铪两者的四环戊二烯是可变的，同时就提出了一个结构问

21 L. F. Dahl *et al.*, *Inorg. chem.*, 1964, **3**, 1236.

22 G. W. A. Fowles, B. J. Russ and G. R. Willey, *chem. Comm.*, 1967, 646.

23 A. W. struss and J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 227.

24 A. W. struss and J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1373; E. M. Larson *et al.*, *chem. Comm.*, 1970, 281.

题^{25,26}。结晶学的计算结果²⁶指出, 不像钛的类似物, 它们不是 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ 类型。建议²⁵说它们是 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}$ 类型这是不正确的, 因为这个需要 20 个电子组态同时已经提出²⁶ 在 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{NO})\text{X}$ 化合物中, 除一个正的 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 和一个 $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ 环外, 发现了有两个强烈倾斜的环。并有一些 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ML}_3$ 化合物其中 $\text{L} = (\text{acac})^-$ 进行很快重排²⁷。

其它能分离析出的是四苯基²⁸和四烯丙基²⁹化合物, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Zr}$ 和 $(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Zr}$ 。不知道有羰基化合物。

26-B. 铌 和 钽¹

铌和钽在许多方面虽是金属, 但在五价氧化态的化学方面与典型的非金属很相似。事实上它们没有阳离子化学, 但形成许多种类的阴离子。卤化物及卤氧化物是它们最重要的简单化合物, 这些化合物大多数是挥发的及很容易水解。在它们较低的氧化态中形成非常大量的金属原子簇化合物。只有铌在水溶液中形成较低价态。氧化态及立体化学(不包括这些原子簇化合物)摘录在表 26-B-1。

25 V. I. Kulishov, N. G. Bokii and Y. T. Struchkov, *J. Struct. Chem.*, 1971, 11, 646

26 J. L. Calderon *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3592.

27 J. J. Howe and, T. J. Pinnavaia, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 7342,

28 U. Zucchini, E. Albizzati and U. Giannini, *J. Organometallic Chem.*, 1971, 26, 357.

29 G. Wilke *et al.*, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1966, 5, 151.

1 F. Fairbrother, *The Chemistry of Niobium and Tantalum*, Elsevier, Amsterdam, 1967; J. O. Hill, I. G. Worsley and L. G. Hepler, *Chem. Rev.*, 1971, 71, 127(氧化势和热力学数据)

表 26-B-1 铌和钽的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	例
$\text{Nb}^{-1}, \text{Ta}^{-1}$	6	八面体(?)	$[\text{M}(\text{CO})_6]^{-}$
$\text{Nb}^{\text{I}}, \text{Ta}^{\text{I}}$	7	π -络合物 ^a	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_4$
$\text{Nb}^{\text{II}}, \text{Ta}^{\text{II}}, d^3$	6	八面体	NbO
$\text{Nb}^{\text{IV}}, \text{Ta}^{\text{IV}}, d^1$	4	畸变四面体	$\text{Nb}(\text{NEt}_2)_4^{\dagger}$
	6	八面体	$\text{MX}_6, \text{MCl}_4\text{py}_2, \text{MCl}_6^{2-}$
	8	十二面体	$\text{NbX}_6(\text{diars})_2$
	8	四面体	ScNbO_4
$\text{Nb}^{\text{V}}, \text{Ta}^{\text{V}}, d^0$	5	三角双锥	$\text{MCl}_5(\text{蒸气})$
	5	畸变四角锥	$\text{Nb}(\text{NMe}_2)_5^{\ddagger}$
	6	八面体	$\text{NaMO}_3(\text{钙钛铁矿})$
			$\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$
			$\text{TaCl}_5 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$
			$\text{TaF}_6\text{NbOCl}_3, \text{M}_2\text{Cl}_{10}, \text{MCl}_6^-$
	7	?	$\text{TaX}_6(\text{diars})$
	7	看本书(I-XXXVI)	$\text{K}_2\text{MF}_7, \text{K}_3\text{NbOF}_6$
	8	正方反棱柱	Na_3TaF_8
	8	?	$\text{Nb}(\text{tropionate})_4^{\dagger}$
	9	π -络合物 ^a	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$

a. 认为 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 占有三个位置。

b. D. C. Bradley and M. M. Chisholm *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1511.

c. C. Heath and M. B. Hursthouse, *Chem. Comm.*, 1971, 143.

26-B-1. 单质

铌在地球表面比钽更丰富，是钽的 10 倍—12 倍。两者(铌和钽)的主要商业来源都是铌铁矿钽铁矿等一系列矿石，矿石的一般组成为 $(\text{Fe}/\text{Mn})(\text{Nb}/\text{Ta})_2\text{O}_6$ ， Fe/Mn 和 Nb/Ta 的比例连续可变。从烧绿石中，一种铌酸钙和铌酸钠的混合物，也可以得到铌。这一金属的分离和制备是复杂的。两个金属是光亮的熔点高 ($\text{Nb} 2468^\circ\text{C}$; $\text{Ta} 2996^\circ\text{C}$) 同时抵抗酸侵蚀能力很强。它们能在 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 混合物中剧烈溶解，在碱中熔化很慢。

26-B-2. 五价的铌和钽, d^2

氧化物 氧化物 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 是致密的白色粉末, 相对来说具有化学上的惰性。除了浓氢氟酸外它们不至于被所有的酸侵蚀; 它们能溶于熔化的碱金属硫酸氢盐, 碱金属碳酸盐或氢氧化物中。它们可用含水氧化物(称为钽酸和铌酸)脱水得到, 或在过量氧存在下, 焙烧某些其它的化合物。其水含量可变的, 含水氧化物是胶状的白色沉淀, 这沉淀可由中和 Nb^V 及 Ta^V 卤化物的酸性溶液中而得到。 Ta_2O_5 能与过量 Ta 原子作为间充物, 在 $\text{TaO}_{2.0}$ 到 $\text{TaO}_{2.5}$ 范围内存在, 因而表现出有金属的导电性²。

铌酸盐与钽酸盐的同多酸阴离子³ 可用以下的方法制得: 在过量的碱金属氢氧化物或碳酸盐中熔融氧化物然后将熔化物溶于

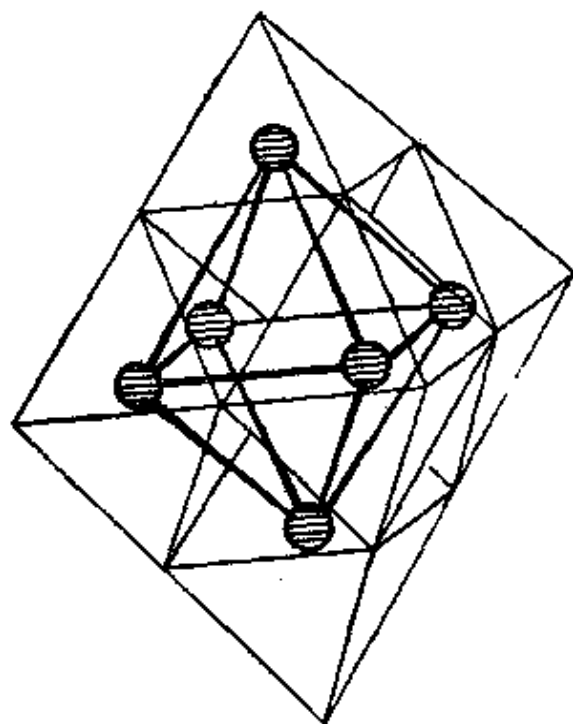


图 26-B-1 $\text{M}_6\text{O}_{15}^{3-}$ 离子的结构($\text{M}=\text{Nb}$ 或 Ta) 中心的氧原子为全体六个八面体公有。(摘自 W. M. Nelson and R. S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 985)

2 D. R. Kudrak and M. J. Sienko, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 880.

3 M. T. Pope and B. W. Dale *Quart. Rev.*, 1968, **22**, 527

水中。这种溶液只有在较高 pH 下才是稳定的：在 $\text{pH} < 7$ 时沉淀出铌酸盐，在 $\text{pH} < 10$ 时沉淀出钽酸盐。在溶液中出现只有一种物种是 $[\text{H}_x\text{M}_6\text{O}_{19}]^{(8-x)-}$ 离子， $x=0, 1$ 或 2 ，虽然常宣称其它类型离子。在晶体中发现有 $\text{M}_6\text{O}_{19}^{8-}$ 离子，同时又相信它存在于溶液中，其结构见图 26-B-1。

杂多铌酸盐和杂多钽酸盐知道的不多但前者的几个已制得，同时已检定过⁴。

除了少数不溶解的镧系的铌酸盐和钽酸盐外，例如 ScNbO_4 ，其中含有分立的四面体 MO_4^{3-} 离子， Nb^{V} 和 Ta^{V} 与氧的配位数基本上总是六，可变化的铌酸盐和钽酸盐其实是金属氧化物的混合物。例如 $\text{M}^{\text{IV}}\text{XO}_3$ 化合物是钙钛矿(图 2-5)结构。几种过氧化铌(IV)例如 $[\text{Nb}(\text{O}_2)_3\text{Phen}]^-$ 也是已知的⁵。

氟化物和氟络合物 直接用金属或五氯化物氟化，可制得五氟化物。二者是易挥发的白色固体(Nb 熔点 80°C ，沸点 235°C ； Ta 熔点 95°C ，沸点 229°C)产生无色液体和蒸气。它们有四聚体的结构，见图 26-B-2；当其熔化时它们显然也是多聚体。氟氧化物 MOF_3 和 MO_2F 是已知的。

金属和五氧化物溶解在 HF 水溶液中得到氟络合物，其组成特别依赖于当时条件。加 CsF 到铌在 50% HF 溶液中则沉淀出 CsNbF_6 ，而在弱酸性溶液时则出现水解的类型 $[\text{NbO}_x\text{F}_y \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{(5-2x-y)-}$ ，并且可分离出这类化合物例如 $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。拉曼和 ^{19}F 核磁共振光谱指出 $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ 离子在直到大约 35% HF 水溶液中出现，而 $[\text{NbF}_6]^-$ 在大约 25% HF 开始的溶液中才

4 B. W. Dale, J. M. Buckley and M. T. Pope, *J. Chem. Soc.*, 1969, 301; C. M. Flynn, Jr. and G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 335.

5 L. N. Komissarova et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1968, 13, 934.

6 G. Mathern, R. Weiss and R. Rohmer, *Chem. Comm.*, 1970, 153

可以检出。虽然在 95—100% HF 中 NbF_7^{2-} 可能出现^{7a}，但 $[\text{NbF}_6]^-$ 在正常情况下是在溶液中形成的最高的含 Nb^v 氟络合物。含有 NbF_7^{2-} 离子的盐能在很高 F^- 浓度的溶液中结晶出来，从低酸度和高 F^- 浓度的溶液中 $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ 离子的盐能分离出来。

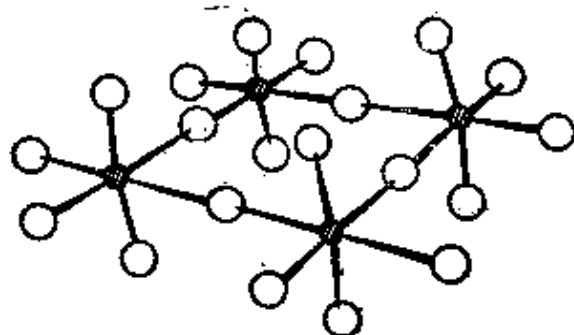
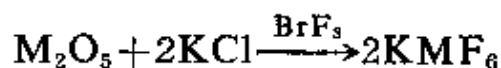


图 26-B-2 NbF_6 和 TaF_6 的四聚体结构(也是 MoF_6 与轻微畸变, RuF_6 和 OsF_6 的结构) Nb—F 键长: 2.06Å, (桥键合)1.77(非桥键合)[摘自 A. J. Edwards, *J. Chem. Soc.*, 1964, 3714.]

晶状的钽氟化合物有如 KTaF_6 , K_2TaF_7 和 K_3TaF_8 等。根据晶体的力量 TaF_8^{3-} 离子像 NbF_7^{2-} 一样, 可以靠晶体力量稳定的, 因为拉曼光谱表明在含水的 HF 或 NH_4F 的溶液中只有 TaF_6 和 TaF_7^{2-} 离子出现。 KTaF_6 和 K_2TaF_7 在无水的 HF 溶液中根据 ^{19}F 核磁共振光谱仅识别出一种是 TaF_6^{7b} 。用异丁基甲基酮⁶ 选择性萃取方法在 HF 溶液中钽能从铌中分离出来。

用干法反应也能制得六氟阴离子



用金属在甲醇中溴化作用, 随后加入 NH_4F 或 KF , 就可制

7a J. A. S. Howell and K. C. Moss, *J. Chem. Soc.*, A 1971, 2481.

7b N. A. Matwiyoff, L. B. Asprey and W. E. Wagerman, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2014.

8 G. B. Alexander, *J. Chem. Educ.*, 1969, 46, 157.

得 $[\text{MOF}_6]^{3-}$ 的盐。

五氟化物与路易斯酸反应, 生成加合物如像 $\text{NbF}_5 \cdot \text{OEt}_2$ 和 $\text{TaF}_5 \cdot \text{SEt}_2$; 这个 2:1 加合物是属于 $[\text{NbF}_4\text{L}_2]^+$, $[\text{NbF}_6]^-$ 类型⁹。

氟化物溶于水可形成清澈的溶液, 同时假如不将溶液煮沸, 则是稳定的, 其中可以完全含有 $[\text{MF}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 和 MF_6^- 离子。

其它铌(V)和钽(V)的卤化物 所有这六种卤化物用金属和过量的卤素直接反应可最好的制得, 它们是黄、棕或紫红色固体。这卤化物在 200—300°C 间熔化和沸腾, 同时溶解在许多的有机液体中如乙醚, CCl_4 等等。它们遇水很快水解出含水的五氧化物和氢卤酸。卤化物在浓盐酸中能得到清澈的溶液形成氧氯络合物。

加合物 氯化物的行为如路易斯酸, 形成 MCl_6 , 和其它络合物如 $\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$ 这里 $\text{L} = \text{R}_2\text{O}, \text{R}_2\text{S}, \text{POCl}_3, 2, 2'$ -联吡啶等等¹⁰。它们也可当作为弗瑞迪-克腊夫茨(Friedel-Crafts)催化剂并且使炔类聚合为烃类。当氯化物与乙醇或碱金属醇盐一起加热时形成了二聚体的醇盐化物 $[\text{M}(\text{OR})_5]_2$ 。二烷基胺化锂也产生络合物, 例如 $\text{M}(\text{NMe}_2)_6^{11}$ 。在甲醇中与二硫代氨基甲酸盐相互作用产生络合物如 $\text{NbCl}(\text{OMe})_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ 这个化合物在空气中稳定¹², 是一单体; 用 CS_2 插入反应的方法(24-A-3 节)也制得二硫代氨基甲酸盐 $\text{Ta}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_5$ 。

胺和五氯化铌相互作用常导致形成还原产物, 例如与吡啶产生 NbCl_4py_2 。

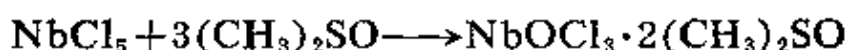
9 J. A. S. Howell and K. C. Moss, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 2483.

10 G. A. Ozin and R. A. Walton, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2236; C Djordjevic and V. Katovic, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2382.

11 C. Heath and M. B. Hursthouse, *Chem. Comm.*, 1971, 143.

12 D. C. Pantaleo and R. C. Johnson, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1248.

卤化物(Cl, Br)也能从某些氧给予体中除去氧例如



VCl_4 与 MoCl_5 进行相似的除去氧反应。

所有的五卤化物能在一个相应卤素的气压下升华而不分解；在蒸气中它们是单体也许是三角双锥体。结晶 NbCl_5 具有二聚体结构如图 26-B-3 所示；与 NbBr_5 , TaCl_5 和 TaBr_5 是同结构的。在 CCl_4 及 MeNO_2 中 NbCl_5 和 TaCl_5 都是二聚体，但在配位体溶剂中则形成加合物。 NbI_5 具有碘原子的六方紧密堆积排列与铌原子在八面体间隙中的结构显然是可能的， TaI_5 却不是类质同晶形物质并且它的结构还不知道。

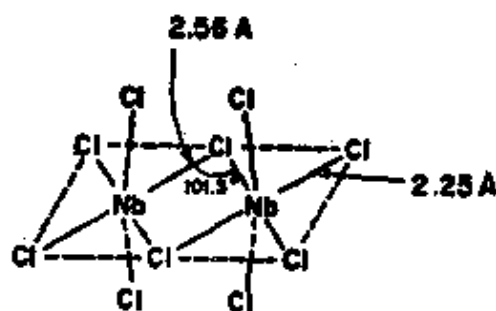


图 26-B-3 NbCl_5 固体的双核结构，这个八面体是畸变的如上所示。

除五氯化物在浓 HCl 溶液中可能存在以外， $[\text{MCl}_6]^-$ 离子显然也存在于五氯化物与除 LiCl 外的所有碱金属氯化物的熔融混合物中。有的化合物组成为 $\text{M}'\text{NbCl}_5$ 或 $\text{M}'\text{TaCl}_5$ 就假定它们含有 $[\text{MCl}_6]^-$ 离子则似乎是合理的。

卤氧化物 已知的卤氧化物有 NbOCl_3 , TaOCl_3 , NbOBr_3 , TaOBr_3 , NbOI_3 及 NbO_2I 。氯化物是白色的，溴化物是黄色的易挥发的固体；但是它们较其相应的五卤化物不易挥发，在五卤化物的制备中若这个体系中的氧没有认真地除去常常发现有少量的卤氧

化物用分步升华比较容易分离。

对 TaOCl_3 来说, 最好的制备方法是用 TaCl_5 的单醚基化物的热解, 而另外的卤氧化物可用控制五卤化物与分子氧间反应来制备。它们全都被水水解成含水的五氧化物。从它们在有浓氢卤酸和碱金属阳离子的溶液中, 卤氧化物的络合物如 M^+NbOCl_4 及 M_2NbOCl_5 能够结晶出来。

三卤氧化物在蒸气状态是单体, 但是与对应的五卤化物比较其挥发性较低, 由 NbOCl_3 的结构来看(见图 26-B-4)这是可以理解的。

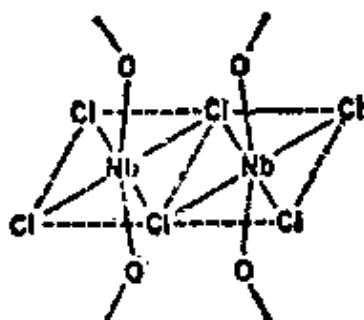


图 26-B-4 NbOCl_3 在晶体中结构, 在平面型 Nb_2Cl_6 基团的无限链间氧原子形成桥键。

五卤化物也与 N_2O_4 在离子性溶剂例如 CH_3CN 中反应生成硝酸盐氧化物的溶剂化物, 例如 $\text{NbO}_2\text{NO}_3 \cdot 0.67\text{CH}_3\text{CN}$, 这类化合物显然是具有氧桥键聚合物。在没有溶剂情况下能得到 $\text{NbO}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{TaO}(\text{NO}_3)_3$ 。

其它化合物 这些包括氮化物, 硫化物, 硅化物, 硒化物和磷化物以及许多合金。确定的氢化物相显然也存在。

没有简单盐类如像硫酸盐, 硝酸盐等等, 硫酸盐如像 $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_3$ 等也许既有氧桥又有硫酸根配位基团。在 HNO_3 、 H_2SO_4 或 HCl 溶液中根据条件不同, Nb^V 能以阳离子、中性和阴离子物种, 水解产物, 聚合物及平衡状态胶体等形式存在。

芳庚酚酮盐离子与 Nb 和 Ta 都形成具有八个配位体的络合物其分子式为 $[(C_7H_5O_2)_4M]^+$

26-B-3. 较低氧化态

氧化物 只有某些较低价态的氧化物 NbO, NbO₂, TaO_x 组成 $x=2$ 到 2.5 包含一个 Ta₂O₅ 相与间充式 Ta 原子, 同时没有分立相或化合物。NbO₂ 具有与金红石型结构, 有一对十分接近 (2.80Å) 的 Nb 原子, 假定它们互相间是以单键结合。NbO 仅有一狭窄的均匀范围。有金属光泽和良好的金属型的导电性¹⁴。

硫化铌和硫化钽都有一系列的络合物。

四卤化物和它们的衍生物 除 TaF₄ 外所有可能的四卤化物都是已知的。氟化铌(IV)是黑色的不挥发的顺磁性固体, 其中每个 Nb 原子位于八面体中心。其它六个四卤化物与 NbF₄ 不同, 而它们的结构和具有抗磁性彼此相似。

四氯化物和四溴化物都是棕黑色或是黑色固体, 可在升高温度下用 H₂, Al, Nb, 或 Ta 还原五卤化物的方法制得。这四种化合物显然是同晶型的。NbCl₄ 的结构已详细研究过。金属原子出现成对移位从它们的八面体中心移向共同的边缘, 于是 Nb—Nb 间距离是 3.06Å 弱的 Nb—Nb 键的形成能说明其抗磁性。

加热 NbI₅ 到 300°C 很容易得到碘化铌(IV)。它是抗磁性的同时又是三晶的一种型式含有不定数八面体键, 与离开中心的 Nb 原子以便形成一对对 Nb—Nb 键, 而其间距离为 3.31Å。TaI₄ 显然与之类似。后者最容易制备, 用 TaI₅ 与过量的吡啶反应得到 TaI₄py₂ 再加热 TaI₄py₂ 使其失去吡啶而得到 TaI₄。

四卤化物与氮 氧和硫给予体¹⁵ 形成许多加合物。与单齿配

14 G. V. Chandra Shekar, J. Mayo, and, J. M. Honig, *J. Solid. State Chem.*, 1970, 2, 528.

15 J. B. Hamilton and. R. E. McCarley. *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1333, 1339.

位基给予体形成的大多是 MX_4L_2 型式, 而且认为具有顺式八面体构型。在一些情况下已经知道, 有可以是顺式和反式同分异构体的两类型式, 例如红的和绿的 $NbBr_4py_2$ 。有少数 1:1 加合物, 已知这些仅有小的顺磁性, 已经假定它具有 $M-M$ 键同时以卤素作桥键的双八面体结构。用螯形配位体 $MeSCH_2CH_2SMe$ (DTH) 和邻苯撑双二甲肼(diars)可得加成物 $NbX_4(DTH)_2$ 和 $MX_4(diars)^{16}$ 。这个结构也许是十二面体。

氯化铌(IV)与多种 β -酮-烯醇分子反应生成八个配位体的四个螯环的分子¹⁷; 它们有一个未成对电子并与类似的 Zr 和 Hf 的化合物不是同结构的。氯化钽(IV)与 β -酮-烯醇分子反应, 经过脱除氧, 所以得不到类似的络合物。

几个 Nb^V 烷氧基化合物如 $[NbCl_5(OC_2H_5)]^{2-}$, $[NbCl(OC_2H_5)_3py]_2$ 和 $Nb[OC_2H_5]_4$ 等的盐也已知道。这些盐首先是其它产物的母体, 在 HCl 饱和的乙醇溶液中用电解还原 $NbCl_5$ 的方法可以得到它们。这些化合物对空气和湿气是很敏感的¹⁸。

氯化铌和硫酸铌在水溶液中也能用 Zn 还原, 但这种类型缺乏证明。

其它低价卤化物 除铌^{IV} 和钽^{IV} 的卤化物外有一个范围相当宽的化合物—或物相, 其中表现氧化数范围从 +2.0 到 +3.1。金属原子簇化合物中有金属—金属键 (20-4 节) 同时在这一领域中, 其特点是金属—金属键结合, 金属原子壳体非化学计量。无水卤化物列于表 26-B-2。

二卤化物只有 $NbBr_2$ 和 NbI_2 , 可是后者尚未确定, 还不曾完全鉴定, 其结构也不知道。

16 R. L. Deutscher and D. L. Kepert, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2305.

17 R. L. Deutscher and D. L. Kepert, *Inorg. Chem. Acta.*, 1970, 4, 645.

18 W. J. Reagan and C. H. Brubaker, Jr., *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 827.

表 26-B-2 铌和钽^b的无水低价卤化物^a

	铌	钽
氟化物	$[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]\text{F}_{8/2}$ “ NbF_3 ” ^c	——
氯化物	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_{4/2}$	$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_{4/2}$
	——	$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_{4/2}$
	$\text{NbCl}_{2.87}-\text{NbCl}_{3.13}$	$\text{TaCl}_{2.9}-\text{TaCl}_{3.1}$
溴化物	NbBr_2	——
	——	$[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]\text{Br}_{4/2}, [\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]\text{Br}_{6/2}$
	$\text{NbBr}_{2.87}-\text{NbBr}_3$	$\text{TaBr}_{2.9}-\text{TaBr}_{3.1}$
碘化物	$\text{NbI}_2(?)$	——
	$[\text{Nb}_6\text{I}_{12}]\text{I}_{8/2}$	——
	——	$[\text{Ta}_6\text{I}_{12}]\text{I}_{4/2}$
	$\text{NbI}_{2.87}-\text{NbI}_3$	TaI_3

a. $\text{X}_{n/2}$ 表示 n 个双桥键卤离子。

b. 混合的 Nb-Ta 原子簇化合物是已知的 (D. Jura and H. Schäfer *Z. Anorg. Chem.*, 1970, 379, 122.)

c. “ NbF_3 ”显然常常含有些氧。Nb(O, F)₃ 的组成存在的范围很广, 但没有确定纯 NbF_3 是否稳定。

其它列在表上的许多卤化物是金属原子簇化合物, 其分子式定为 $[\text{M}_6\text{X}_{12}]\text{X}_{n/2}$ 类型。这些分子式说明这个事实, 即这个化合物由卤离子作桥的许多 $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}, 3+$ 单元构成, 后者以 $\text{X}_{n/2}$ 表示。

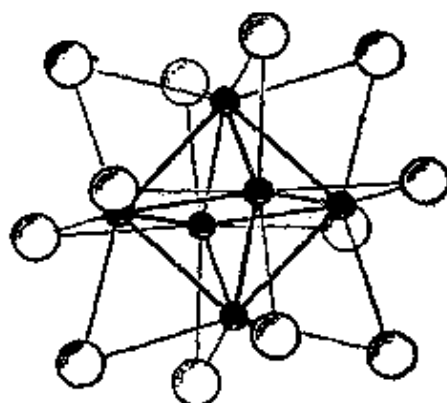


图 26-B-5 在许多低价铌和钽的卤素化合物中发现这类 $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ 单元的结构。[摘自 L. Pauling, *The nature of the Chemical Bond*, 3rd edn., Cornell Univ. Press, 1960]

对于 $n=4$ 或 6, 这化学计量分别为 $\text{MX}_{2.33}$ 和 $\text{MX}_{2.5}$ 。[M_6X_{12}] 单元的结构见图 26-B-5; 它是一个金属原子的八面体沿着每条边有一卤原子作桥, 虽然这些单元不完全限于 Nb 和 Ta, 但它们是 Nb 和 Ta 较低氧化态的化学特性¹⁹。

一个典型的但是很有趣低价卤化物是 Nb_6I_7 , 为了表示它的结构²⁰ 写作 [Nb_6I_8] $\text{I}_{6/2}$ 。[Nb_6I_8] $^{3+}$ 单元是一个在每一个面上有一碘原子作桥的金属原子的八面体, 但在铌和钽的低价卤化物中是一个很普通的排列。[Nb_6I_8] $^{3+}$ 单元有不成对的单电子, 高于 300°C 这个化合物吸收氢气, 而得到抗磁性的 $\text{Nb}_6\text{I}_{11}\text{H}$, 认为 $\text{Nb}_6\text{I}_{11}\text{H}$ 中 H 原子占有 Nb_6 原子簇的中心²¹。

在表 26-B-2 中其余的化合物是三“卤化物”, 非化学计量是其特性。这个非化学计量的倾向通过下面的叙述可以了解。 $\text{NbCl}_{2.67}(\text{Nb}_3\text{Cl}_8)$ 晶体结构是由 Cl^- 离子的一种畸变的六方密堆积排列与铌原子的一种占有八面体间晶格的方式组成的。这一方式就是在相邻的八面体中诸三角形铌原子团很接近, 足够一起键合成金属原子簇化合物。因此 $\text{NbCl}_{2.67}$ (可以假定其它的卤化铌也具有这个化学计量) 在完善的条件下结构上是充分确定的相。 NbCl_4 具有一个与 $\text{NbCl}_{2.67}$ 密切相关的结构, 由 $\text{NbCl}_{2.67}$ 除去铌原子的三分之一通过这样一种方式, 每个 Nb_3 三角形就变成一个成对的 Nb_2 。假定 NbCl_4 在 $\text{NbCl}_{2.67}$ 中的固溶体是稳定到大约组成为 $\text{NbCl}_{3.13}$, 超过这个组成纯 NbCl_4 相就分离出来了。一个相似的解释显然对于“ NbBr_3 ”和“ NbI_3 ”系统可能是适当的, 同时对于“三卤化铌”可能也是适合的。但是在确实解释这个有趣

19 D. Bauer and H. G. Von Schnering, *Z. anorg. Chem.*, 1968, 361, 235.

20 L. R. Bateman, J. F. Blount, and L. F. Dahl, *J. Amer. chem. Soc.*, 1966, 88, 1082; A. Simon, H. G. Von schnering and. H. Schäfer *Z. anorg. Chem.*, 1967, 355, 295.

21 A. Simon, *Z. anorg. Chem.*, 1967, 355, 311.

的问题以前, 现在必须进行进一步的研究。

铌和钽的低价化合物有广泛的溶液化学, 它们全部建立在 $[M_6X_{12}]^{n+}$ ($n=2, 3$, 或 4) 单元基础上。因此根据水合化学, 能够制备 $M_6X_{14} \cdot nH_2O$ ($M=Nb, Ta, X=Cl$ 或 Br 同时 n 通常是 7 或 8) 化合物²²。这物质²² 含有中央离子团 $[M_6X_{12}]^{2+}$ 与配位在金属原子外部空位置上的另外的卤离子及一些水分子; 许多其它的配位体(例如 DMSO, 吡啶-1-氧化物和 Ph_3PO)都能充满这些位置²³。

这 $[M_6X_{12}]^{2+}$ 离子是抗磁性的, 能被氧化成 $[M_6X_{12}]^{3+}$ 离子, 后者有一不成对电子, 同时也能氧化到 $[M_6X_{12}]^{4+}$ 离子, 这种离子再次出现抗磁性; 这些离子的许多盐类, 如 $Nb_6Cl_{15} \cdot 7H_2O$, $Ta_6Cl_{15} \cdot 7H_2O$, $Ta_6Br_{15} \cdot 8H_2O$, $Ta_6Br_{16} \cdot 7H_2O$, $Ta_6Cl_{16} \cdot xH_2O$ 等都能离析出来²⁴。

也有三种 $[Nb_6Cl_{12}]^{n+}$ 物种的阴离子络合物。当 KCl/Nb_6Cl_{14} 或 $KCl/Nb_3Cl_8/Nb$ 混合物加热时, 可得到 $K_4Nb_4Cl_{18}$ 化合物²⁵, 而 $(Et_4N)_nNb_6Cl_{18}$ 化合物²⁶ 中有 ($n=4, 3$, 和 2) 相似的化合物²⁷ 从水溶液中经 $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ 的氧化就能制得。在所有这些化合物中有独立的 $[(Nb_6Cl_{12})Cl_6]^{n-}$ 络离子。 $[(Nb_6Cl_{12})Cl_6]^{3-}$ 离子的电子自旋共振研究指出²⁴ 未成对电子被均匀地离域在六个等价的铌原子上。

22 R. A. McCarCey *et al.* *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1343, 1347, 1361.

23 R. A. Field and D. L. Kepert *J. Less Common Metals*, 1967, **13**, 378.

24 B. Spreckelmeyer and H. Schäfer, *J. Less Common Metals*, 1967, **13**, 122, 127; B. Spreckelmeyer, *Z. anorg. Chem.*, 1968, **358**, 147; J. H. Espenson *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1063; *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1081.

25 A. Simon, H. G. Von Schnering and H. Schäfer, *Z. anorg. Chem.*, 1968, **361**, 235.

26 R. A. Mackay and R. F. Schneider, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 549.

27 P. B. Fleming *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 159.

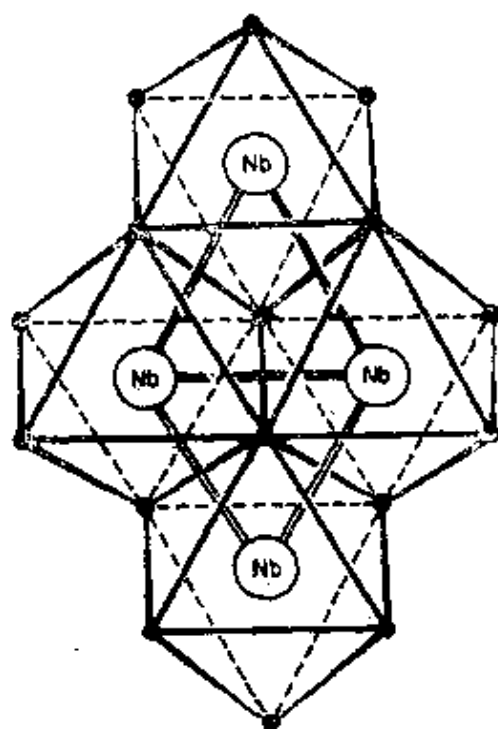
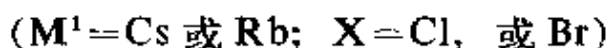


图 26-B-6 在 $M^I Nb_4 X_{11}$ 化合物中重要的结构单元。实心小圈是卤素原子，双线代表 $M-M$ 键。周围的许多卤素原子与其它单元共用

一个有趣的含有金属原子簇化合物系列(见图 26-B-6)如下所述可以得到²⁸:



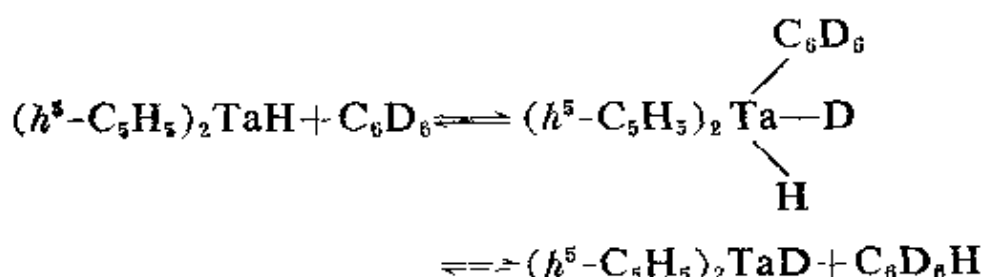
所有四个物质是同类型的, 铌的氯化物和溴化物已经详细研究过, 且有了结果, 即四周 $Nb-Nb$ 键的平均长度是 2.95 和 3.05 Å 同时在氯化物和溴化物中交联键的长度各自是 2.84 和 2.96 Å。

26-B-4. 铌和钽的金属有机化合物

除 $(\eta^5-C_5H_5)_2MX_3$ 和 $(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_4$ 类型的 η^5 -环戊二烯化合物以外, 虽然一些简单的烷基化合物也是已知的(23-6 节)但没有广泛的金属-碳的化学。

28 A. Bröll *et al*; *Z. anorg. Chem.*, 1969, 357.

氢化物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$ 是重要的, 因为核磁共振光谱为氢化物指出一种 A_2X 模型, 提供了金属与环轴成角的证据(23-2 节)。仅仅在高的氢气压力下才能得到铌的类似物, 它在溶液中很快的分解产生一个具有极大活性的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}$ 物种, 虽然能得到显著稳定的乙烯加合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 而 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}$ 没有离析出来。这个 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 提供了烯氢化物的少数例子之一, 它与过量的乙烯形成了乙基化合物。Nb 与 Ta 的化合物在芳香族化合物中催化氢原子交换, 包括一氢化络合物的反应。



虽然芳香化合物的氧化加成作用没有导致这种钽化合物的分离, 而铌的一类却具有这种特性。[参看苯加成物的氧化 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}$ (24-A-2 节)]²⁹

用金属钠在二缩乙二醇二甲醚(diglyme)中在 120°C, 200—350CO 气压下还原 MCl_5 可制得阴离子 $\text{M}(\text{CO})_5^-$ 的羰基盐同时如像 $[\text{Na}(\text{diglyme})_2]^+$ 的盐被分离出来。许多的取代的离子如像 $[\text{M}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^-$ 也能制得³⁰。

26-C. 钼 和 钨

钼和钨在化学上是相似的, 虽然它们各种类型的化合物之间有差别, 但是不容易解释。因此, 一些相同类型的化合物对许多试

29 G. W. Parshall *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5235; 1971, **93**, 3793

30 A. Davison and J. E. Ellis, *J. Organometal Chem.*, 1971, **31**, 239.

剂的反应有显著的差别；例如 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 与乙酸反应生成二乙酸盐，而 $\text{W}(\text{CO})_6$ 则无此反应。

除具有 π -酸配位体的化合物以外，对铬大部分没有相似之处。二价状态对Cr来说已有肯定的解释，但对Mo和W来说除在强M—M键合的化合物以外还不很知道，同时 Cr^{III} 在它的络合物中的高稳定性而Mo或W的化学中对应络合物则没有。对于较重的元素其较高氧化态更普遍和更稳定不易被还原。

Mo和W除多种氧化态以外，都有多样的立体化学，同时它们的化学是在过渡元素中最复杂的。铀有时与Mo，W归在第VI族，虽然常常有点表面的类似同时确实有一些根据，这三个元素形成挥发的六氟化物，卤氧化物和含氧阴离子，它们在某些方面是相似的与硫族相比，除了化学计量上有相似性以外，（例如 SeF_6 ， WF_6 ， SO_4^{2-} ， MoO_4^{2-} ），几乎没有相似之处，而这样的比较也是无益的。

氧化态及立体化学摘录在表 26-C-1

钼是生理活性的过渡元素之一¹。已认为它是动物饮食中所必需的微量元素，但其作用和含量的最低水平没有确定。已肯定固氮菌利用含有Mo和Fe的酶。近来²已得到这种酶（或酶的一部分）纯的晶体。一个分子亚单位似乎具有分子量为270,000到300,000道尔顿，同时含有两个Mo原子和四十个Fe原子，这种蛋白质与仅含铁的另一蛋白质结合在一起才具有催化 N_2 和其它被酶作用物的还原能力。在化学上和结构上细节尚属未知。

近来模仿固氮酶已设计一些模型体系，但酶的活性，其效率的

1 J. T. Spence, *Coordination Chem. Rev.*, 1969, 4, 475 (钼配位化学的生化特征)

2 R. C. Burns, R. D. Holsten and R. W. F. Hardy, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 1970, 39, 90.

表 26-C-1 钼和钨的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	例子
$\text{Mo}^{-\text{II}}\text{W}^{-\text{III}}$	5	?	$[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$
Mo^0W^0d^8	6	八面体	$\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Py}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, $[\text{Mo}(\text{CO})_6\text{I}]^+$ $[\text{Mo}(\text{CN})_5\text{NO}]^{4-}$, $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{diphos})_2$
$\text{Mo}^{\text{I}}, \text{W}^{\text{I}}d^5$	6 ^a	π -络合物	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}^+$, $h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{MoC}_5\text{H}_5$
	7 ^a		$[h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$
	6	?	$\text{MoCl}(\text{N}_2)(\text{diphos})_2$
$\text{Mo}^{\text{II}}, \text{W}^{\text{II}}, d^4$		π -络合物	$h^3\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})\text{Cl}$
	5	看正文	$[\text{Mo}(\text{OCOCH}_3)_2]_4$, $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{2-}$
	6	八面体	$\text{Mo}(\text{diars})_2\text{X}_2$, $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{diars})\text{I}_2$
	7	?	$[\text{Mo}(\text{diars})_2(\text{CO})_2\text{X}]^+$ $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{diars})\text{Br}_2]$
$\text{Mo}^{\text{III}}, \text{W}^{\text{III}}d^3$	9	原子簇化合物	$\text{Mo}_3\text{Cl}_{12}$, W_3Cl_{12}
	6	八面体	$[\text{Mo}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$
	7	?	$[\text{W}(\text{diars})(\text{CO})_3\text{Br}_2]^+$
	8	十二面体(?)	$[\text{Mo}(\text{CN})_7(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$
$\text{Mo}^{\text{IV}}, \text{W}^{\text{IV}}, d^2$	8 ^a	π -络合物	$(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$, $(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$
	9 ^a	π -络合物	$(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_3$
	4	畸变四面体	$\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4$
	6	八面体	$[\text{Mo}(\text{NCS})_6]^{2-}$, $[\text{Mo}(\text{diars})_2\text{Br}_2]^{2+}$ $\text{WBr}_4(\text{MeCN})_2$, $\text{MoOCl}_2(\text{PR}_3)_3$
	6	三角锥	MoS_3
	8	十二面体或正方反棱柱	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$
$\text{Mo}^{\text{V}}, \text{W}^{\text{V}}, d^1$		三角双锥	$\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4$, $\text{W}(\text{8-quinolinolate})_4$
	5	三角双锥	$\text{MoCl}_5(\text{g})$
	6	八面体	$\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}(\text{s})$, $[\text{MoOCl}_2]^{2-}$, WF_6
	8	十二面体或正方反棱柱	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$, $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$
$\text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}, d^0$	4	四面体	MoO_4^{2-} , MoO_2Cl_2 , WO_4^{2-} , WO_2Cl_2
	5?	?	WOCl_4 , MoOF_4
	6	八面体	Mo_2O_7 , WO_3 在多酸中, WCl_6 , MoF_6 , $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$ MoO_3 (畸变的), WO_3 (畸变的)

续表 26-C-1 钼和钨的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	例
$\text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}, d^0$	7	畸变五角双锥	$\text{WOCl}_4(\text{diars}), \text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{ox}]$
	8	?	$\text{MoF}_8^{3-}, \text{WF}_8^{2-}$
	9	?	$\text{WH}_9(\text{Me}_2\text{PhP})_3$

a. 假若 C_6H_5 和 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 占有三个配位体位置。

b. W. D. Bonds, Jr and R. D. Archer, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2057.

水平相当低。只有在附加的含 Fe 蛋白质(假定它作为电子传递系统)和按化学计量的三磷三腺苷(ATP)存在的情况下固氮酶才有活性。因此这模型体系^{3a}包括了 Mo, Fe, 硫代化合物及一个还原剂, 例如 BH_4^- 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 ATP。在大气压下能缓慢还原 N_2 到氨的最有效的模型体系^{3b}是一个含有(毫摩 $\times 10^3$), $\text{Na}_2\text{MoO}_4(60)$, $\text{FeSO}_4(1)$, $\text{NaBH}_4(390)$ 和 2- 胺基乙烷硫醇(60)或牛血清白蛋白(带有 SH 基团的蛋白质)。在强碱溶液中 Mo^{3+} Mg^{2+} 和 Ti^{3+} 的混合物将 N_2 还原到联氨。这个体系也能还原乙炔, 它已被用在作类固氮酶活性的试验。

26-C-1. 单质

关于存在(蕴藏量约 $10^{-4}\%$), 金属的冶炼和性质等方面, 钼和钨明显地相似。

钼主要以灰钼矿 MoS_2 存在, 但是也以钼酸盐如 PbMoO_4 (钼铅矿)和 MgMoO_4 形式存在。发现钨几乎只有钨酸盐形式, 其中主要的一类是钨锰铁矿(同晶形物质 FeWO_4 和 MnWO_4 的一种固溶体和(或)混合物)白钨矿 CaWO_4 , 和钨酸铅矿 PbWO_4 。

在矿中的少量 MoS_2 用泡沫浮选法富集, 将富集物转化为

3a G. N. Schrautzer et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1608, 1803; W. E. Newton et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 268.

3b R. E. E. Hill and R. L. Richards, *Nature*, 1971, 233, 114.

MoO_3 ，纯化后用 H_2 还原成金属。必须避免用碳还原，因为这样产生碳化物而不是金属。

钨矿用机械的和磁选的方法使其富集，富集物用 NaOH 熔融化学浸取。冷却的熔融物用水浸出得到钨酸钠溶液，酸化此溶液得到 WO_3 水化物的沉淀。干燥水合氧化物并用 H_2 还原得到金属。

最初得到的是粉末状的金属，两个都是暗灰色，但当用熔融方法将其转变成块状时，则是有光泽的银白色物质具有典型的金属外表和性质。它们的导电性大约是银的 30%，它们有很高的难熔性， Mo 熔点 2610°C 钨熔点 3410°C 。

两个金属都不容易被酸侵蚀，浓 HNO_3 开始侵蚀钼，但是金属表面马上被钝化了。两个金属都能够溶解但是钨只缓慢进行在浓 HNO_3 及 HF 的混合物中，碱性的氧化剂如熔融的 KNO_3 - NaOH 或 Na_2O_2 很快地侵蚀它们，但含水的强碱则对它没有作用。

两个金属在常温下对氧都是惰性的，但在红热情况下，它们与氧容易化合产生三氧化物。加热时它两者都与氯化合，但是在室温它们能被氟侵蚀，产生六氟化物。

两个金属主要的用于合金钢的生产；甚至加入少量也能很好的增加硬度和强度。“高速”钢就含有 W 和 Cr ，用于制造切割工具，甚至在红热情况下也能保留其硬度。钨也广泛地用于灯丝。元素在高温下与硼，碳氮或硅直接反应得到硬的难熔的及化学惰性的间充式化合物。碳化钨用作尖端切割工具等等。

26-C-2. 氧化物、硫化物及含氧酸

氧化物 已知钼和钨有许多氧化物。简单的氧化物是 MoO_3 ， WO_3 ， Mo_2O_3 ， MoO_2 ， WO_2 。其它的非化学计量氧化物的性质已鉴定，同时有复杂的结构⁴。

4 参看 e. g. E. Gebert and R. J. Ackermann, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 136.

在氧气中加热金属或加热其它化合物如硫化物其主要产物是三氧化物。它们不被酸侵蚀，但是溶解在碱中形成钼酸盐和钨酸盐的溶液，这些将在下面讨论。

MoO_3 在室温下是一白色固体但当加热时变为黄色同时在 795°C 时熔化成深黄色液体，它是钼酸的酐，虽然这些是已知的（见下面），但是它们不直接形成水合物。 MoO_3 有一个罕有的层状结构，其中每个钼原子被一个畸变的氧原子的八面体围绕着。

WO_3 是一柠檬黄色固体熔点 1200°C 。像 CrO_3 它有一稍微畸变的立方三氧化铼结构形式(图 26-D-2)。

在 750°C 加热所需量的粉末状钼与 MoO_3 则可制得 Mo_2O_5 ，它是一个易溶解在温热酸中的紫色固体。将氨加入到含有 Mo^{V} 的溶液中，则沉淀出棕色的 $\text{MoO}(\text{OH})_3$ ；加热时产生 Mo_2O_5 。

用 H_2 或 NH_3 在低于 470°C (高于这个温度则还原到金属) 下还原 MoO_3 ，则可得四价钼的氧化物 MoO_2 ，同时也可用钼与水蒸汽在 800°C 下反应而制得。它是一个带有光泽似铜的棕紫色固体，它不溶解在非氧化性无机酸中，但是溶解在浓硝酸中，随即将钼氧化到 Mo^{VI} ，其结构与金红石型结构相似，但是由于其畸变以致形成强的 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键(参见图 19-5) WO_2 也与之相似。

混合氧化物 用碱金属或碱土金属氧化物与 MoO_3 或 WO_3 熔融，则得到混合氧化物体系，这与在水溶液中制得的钼酸盐或钨酸盐无关系(见下面)。这些通常具有 MoO_6 多面体连接的链式结构但是这种特殊结构类型的稳定性依赖于阳离子的大小。钨酸盐与钼酸盐不同，如像 $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 有一个链，但是 $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 具有 WO_6 八面体，通过八面的角形成六元环， K^+ 离子在此六元环的孔道中⁵。

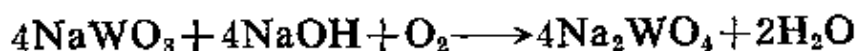
5 B. M. Gatchouse and P. Leverett, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 2107.

兰色氧化物 这些化合物也叫钼兰和钨兰，可用温和的还原方法得到，例如以 Sn^{II} , SO_2 , N_2H_4 , H_2S 等等；还原酸化的钼酸盐和钨酸盐溶液或在水中还原 MoO_3 及 WO_3 的悬浮体。潮湿的氧化钨(VI)只要给紫外光照射就会产生一种兰色。

钼的兰色氧化物含有氧化物和氢氧化物，似乎是“遗传型”化合物的系列(也就是，有同样基本的结构但在阳离子和阴离子电荷上有差别)以淡绿色 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ 为一个界限而 MoO_3 为另一个界限。在这类化合物中钼的平均氧化态在 5 与 6 之间是兰色化合物，例如， $\text{MoO}_{2.9}(\text{OH})$ 和 $\text{MoO}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ 。对于这个兰色物质详细的电子结构方面的解释还没有发现，虽然一般的观点已经指出在 MoO_3 中存在金属原子簇可能有关系。在钨的“兰色氧化物”情况下，一般得到了相似的结果。这些化合物可与兰色的杂多酸进行比较(26-C-3 节)

钨青铜⁶ 在红热情况下用氢还原钨酸钠得到一种外貌像铜似的化学上惰性的物质。用碱金属与 WO_3 进行气相反应也可得到同样物质。

钨青铜一般是非化学计量物质，分子式为 $\text{M}^{\text{I}}_n\text{WO}_3$ ($0 < n \leq 1$)。颜色随组成变化很大，从金黄色($n \approx 0.9$)到兰紫色($n \approx 0.3$)，钨青铜具有 $n > 0.3$ ，是很惰性的且有半金属的性质，特别是有金属光泽和良好的导电性，其中电荷的载体是电子。 $n < 0.3$ 的这些化合物是半导体。它们不溶解在水中，能抵抗除了 HF 外所有酸的侵蚀，同时它们在碱存在时能被氧氧化成钨酸盐(VI)



从结构上钨青铜钠可认为是有缺陷的钙钛矿结构 $\text{M}^{\text{I}}\text{WO}_3$ 相。在这有缺陷的相中 $\text{M}^{\text{I}}_n\text{WO}_3$ 有 $(1-n)\text{W}^{\text{VI}}$ 原子，同时纯的钨

6 P. G. Dickens and M. S. Whittingham. *Quart. Rev.*, 1968, 22, 30, 钨青铜见 B. M. Gatehouse and D. J. Lloyd. *Chem. Comm.*, 1971, 13.

酸钠相中有 $(1-n)$ 个钠的位置没有被占据。虽然带有足够钠的相,也许其 $n \sim 0.95$,但显然没有制得完全纯的钨酸钠。这立方结构崩溃成菱形,然后变为 $n < \sim 0.3$ 的三斜形。在 $n=0$ 的极限时,我们当然已注意到 WO_3 有一个三斜式畸变的 ReO_3 结构(图 26-D-2)。立方的 ReO_3 结构与所有的大阳离子都除去的钙钛矿结构相同。实际上钨青铜的组成范围大约是 $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$ 到 $\text{Na}_{0.95}\text{WO}_3$ 。

钨青铜的半金属性质与事实联系起来可以推定在晶格中钨(V)和钨(VI)原子间没有差别,所有的钨原子显然都是等价的。每个摩尔的几个“额外”电子(除以 WO_3 数)分配在整个晶格,离域在能带内有些与这些金属相似。

硫化物 已知的硫化物有 Mo_2S_3 , MoS_4 , Mo_2S_5 , MoS_3 和 MoS_2 。只有最后的三个是重要的。硫化钨只有 WS_2 和 WS_3 似乎与它们钼的类似物相似。

MoS_2 以元素直接化合的方法能够制得,在 H_2S 中加热氧化钼(VI)或熔化氧化钼(VI)与硫和 K_2CO_3 的混合物也能制得。在高温下它是最稳定的硫化物,同时其它的富有硫的硫化物当在真空中加热时也转变成 MoS_2 。它只溶解在强氧化性酸中如王水和沸腾的浓硫酸中。在升高温度时氯和氧侵蚀它而分别得到 MoCl_5 和 MoO_3 。

MoS_2 具有由许多层硫原子紧密堆积而组成的结构,由于堆积而产生的三角棱形的间隙被Mo原子占有。这个堆积属于准许交替层容易滑动的一类,于是 MoS_2 相似于石墨的机械性能(润滑性)。

当其将 H_2S 通入钼酸盐的微酸性溶液时则可沉淀出棕色的水合 MoS_3 ;通 H_2S 于含稀 HCl 的钨酸盐溶液中则得到钨(V)氧络合物的兰色溶液(26-C-6节)。水合 MoS_3 溶解在煮沸的碱性

硫化物溶液中得到棕红色硫代钼酸盐(见下面)。水合的 Mo_2S_5 可从 Mo^{V} 溶液中沉淀出来。这两种水合硫化物都能脱水。

简单的钼酸盐和钨酸盐 钼和钨的三氧化物溶解在碱金属氢氧化物的水溶液中, 同时从这些溶液中能结晶出简单的或正常的钼酸盐和钨酸盐。它们一般的分子式为 M_2MoO_4 和 M_2WO_4 , 同时含有分立的四面体离子 $^{7a}\text{MoO}_4^{2-}$ 和 WO_4^{2-} 。这些在碱金属盐及少数其它的盐内是正规的, 但是在其它阳离子^{7b}盐中可能是畸变的。现在可以肯定, 在水溶液中 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 离子也是四面体。虽然钼酸盐和钨酸盐能在溶液中被还原(见下面)但它们缺乏像铬酸盐(VI)特性那样强的氧化性。根据复分解反应能制得许多其它金属的正常的钨酸盐和钼酸盐。其碱金属, 铵, 镁和铈盐能溶解于水中, 而其它金属的这些盐几乎全不溶解。

当从制得钼酸盐和钨酸盐溶液为弱酸性时, 形成聚合阴离子, 但从更强的酸性溶液中得到的常叫做钼酸和钨酸。在室温黄色的 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和同晶形的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 能结晶, 前者很慢。从热溶液中可很快得到一水合物。这些化合物是氧化物的水合物。 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中含有公有角的 MoO_6 八面体的片。并且最好写成⁸ $[\text{MoO}_{4/2}\text{O}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 其中有一个 H_2O 与 Mo 结合, 其它的氢键合在晶格中。

氧合阴离子也给出带有硫酸盐和氢氧化化合物的络合物如甘油, 酒石酸盐离子和糖。在碱性溶液中, 过氧化氢给出过氧阴离子, 认为是 $\text{M}_2\text{O}_{11}^{2-}$ 型式的。

一般的胺与钼酸盐形成不确定的络合物或盐, 但是二乙基三

7a F. X. N. M. Kools, A. S. Koster and G. D. Rieck, *Acta Cryst.*, 1970, B26, 1974.

7b B. M. Gatehouse and P. Leverett *J. Chem. Soc., A*, 1969, 849.

8 B. Krebs, *Chem. Comm.*, 1970, 50.

胺却得到唯一的八面体络合物 $\text{MoO}_3 \cdot \text{dien}$ 。

硫代钼酸盐离子与硫代钨酸盐离子与 SO_4^{2-} 在碱金属盐如 K_2MoS_4 中是同类型的。已知的硒代钼酸盐是 $(\text{NH}_4)_2\text{MoSe}_4$ 。硫代钼酸盐酸化时通常形成 H_2S 和硫化物，但是 H_2WS_4 酸已知是不稳定的红色固体¹⁰。 MoS_4^{2-} 和 WS_4^{2-} 离子能当作双齿配位体¹¹，例如在 $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ 离子中含有一正方形 NiS_4 配位基团。

26-C-3. 同多酸和杂多酸及其盐¹²

钼和钨的化学主要特征是形成许多的多钼酸(VI)和多钨酸(VI)及它们的盐类。仅仅 V^V , Nb^V , Ta^V 和 U^{VI} 表示出相似的行为，但是即使如此，它们也处于更有限的范围。

钼和钨的多酸有两种型式：(a)同多酸以及与它们有关的阴离子其中只含有钼或钨同时还有氧和氢。(b)杂多酸以及与它们有关的阴离子，其中含有一个或二个其它元素的原子，除钼或钨外还有氧和氢。所有的聚多阴离子都含有八面体 MoO_6 或 WO_6 基团，于是 MoO_4^{2-} 或 WO_4^{2-} 转变成聚多阴离子需要增加配位数。仍然不清楚为什么只有某些金属氧合离子能聚合，或者为何对于这些金属仅有某些物种，如 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ 或 $\text{Ta}_6\text{O}_{18}^{6-}$ 在给定条件下占优势，或者为何铬酸盐的聚合停止在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。金属和氧轨道重叠产生本质的 π 键合， $\text{M}=\text{O}$ 的能力，当然必须包括在内(4-9节)同样氧原子的基本力量和最初质子化作用的物种

9 A. Müller B. Krebs and E. Diemann, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1967, 6, 257.

10 G. Galto W. and A. Franke, *Z. anorg. Chem.*, 1967, 352, 11, 246.

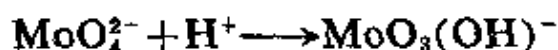
11 W. P. Binnie, M. J. Redman and W. J. Mallio, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1449; A. Müller, E. Diemann and H. -H. Heinsen. *Chem. Ber.*, 1971, 75, 1113; *Z. anorg. Chem.*, 1971, 386, 102.

12 P. G. Rasmussen. *J. Chem. Educ.*, 1967, 44, 277; D. L. Kepert, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1556. K. H. Tytho and O. Glemser, *chimia*, 1969, 23, 494.

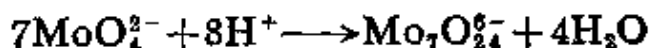
$\text{MoO}_3(\text{OH})^-$ 它以水分子配位来扩展它的配位范围的能力也必须包括在内。金属离子的大小显然是重要的。

许多同多酸盐和杂多酸盐阴离子的晶体化合物的 X-射线研究已经成功,而且将在下面讨论。利用这些结构当作一个指南,在溶液研究方面的解释已取得不少进展,特别在近来的工作中已得到可靠的本质一致的数据。但是必须注意到 X-射线研究没有指出 H 原子的位置,而且结晶学上确定了的基本单元常常存留在溶液中,在溶液中水合作用和质子化作用却又依赖于当时条件。也有这个事实,即一个有特殊结构的盐在一定条件下从溶液中结晶出来未必意味着同样的阴离子是溶液中主要的物种—或者事实上它甚至于存在于溶液中。显然有这种情形,在溶液中的离子和从这种离子得到的晶体有本质上的差别。

同多钼酸盐 当酸化一个只含有 MoO_4^{2-} 和碱金属或铵离子的碱性溶液时,则钼酸盐离子按一定步骤缩聚形成一系列多钼酸盐离子。在这个 pH 下 CrO_4^{2-} 及 MoO_4^{2-} 开始缩合形成 $\text{MoO}_3(\text{OH})^-$:



假定水分子在这时配位,也许产生 $[\text{MoO}(\text{OH})_5]^-$ 。这 $\text{M}=\text{O}$ 基团已经知道有一个强的反位效应(21-16 节),因此 OH 基在反式位置可能是易变的,于是第二步可能形成氧桥 $2[\text{MoO}(\text{OH})_5]^- \rightarrow [(\text{HO})_4\text{OMo}-\text{O}-\text{MoO}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 随后的步骤必然更复杂,当溶液的 pH 低到大约 $\text{pH}=6$ 时聚合作用就能被发觉。根据林德惠斯特(Lindqvist)建议,首先由于它存在于晶体中,在这步中第一个主要反应是形成仲钼酸盐离子:



这个已近乎确定地证明了¹³;在酸性更强些溶液中,形成了八钼酸

13 J. Aveston, E. W. Anacker and J. S. Johnson, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 735; D. S. Honing and K. Kustin, *Inorg. Chem.*, 1972, 11, 65.

盐离子 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 。这些处于平衡状态的两种物种似乎能说明所观察到的大多数现象。在多钼酸盐体系中任何物种的多酸盐离子含有多于1个少于7个Mo原子没有可靠的证明。但是已有一些证明较高的聚合物可以存在,或者可以是局部质子化作用的如 $[\text{H}_8\text{Mo}_7\text{O}_{26}]^{6-}$ 同时有证明指出这类高电荷离子也能束缚相反电荷离子如像 Li^+ 或 Na^+ 。在很强的酸性溶液中,发生了解聚作用,当用盐酸时,高于6M HCl显然形成了 MoO_2Cl_2 或 $\text{Cl}_2\text{OMo}(\mu-\text{O})_2\text{MoOCl}_2$ 。

所谓二钼酸盐和像 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,它往往在 $\text{pH}=5-6$ 范围内从溶液中结晶出来。也许是正常钼酸盐和仲钼酸盐的混合物。许多的三钼酸盐通式为 $\text{M}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 它们似乎含有酸式仲钼酸盐离子或带有七个或更多Mo原子的其它离子。

四钼酸盐或偏钼酸盐 1.5摩尔碱性钼酸盐的浓溶液用1.0摩尔盐酸处理则形成 $\text{M}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,同样含有1.75摩尔钼酸盐溶液用1.0摩尔盐酸处理或者加入计算量的 MoO_3 到仲钼酸铵的溶液中都得到四钼酸盐。从 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 离子中都可得到四钼酸盐和八钼酸盐。

七钼酸盐和八钼酸盐离子它们的晶体结构以及有关的其它杂多酸和同多酸阴离子结构的关系(图26-C-2)已有讨论。

同多钨酸盐 钨酸盐体系的行为与钼酸盐相似。再者,在溶液中的聚合度因 pH 降低而增大,同时许多的钨酸盐 $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{WO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$,在不同 pH 下从溶液中已结晶出含有不同 n 值的钨酸盐。

在溶液中它们的关系可见图26-C-1。已有一些证明即在仲钨酸盐A和Z之间以及仲钨酸盐A和偏钨酸盐之间可能都有中间阶段。所得到的物种可能是水合物,例如 $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ 也可写为 $\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{48}^{10-}$ 。最重要的物种是仲钨酸盐Z,及 Na_2WO_4 的结晶,以每

一些重金属离子)的杂多钼酸盐和杂多钨酸盐在水中是溶解的。但经常发现带有较大阳离子的则是不溶的如 Cs^+ , Pb^{2+} 和 Ba^{2+} 的盐通常是不溶的, NH_4^+ , K^+ , 和 Rb^+ 的盐有时也是不溶的; $[\text{h}^5\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$, R_4N^+ , R_4P^+ 和生物碱的盐一定是不溶的。表26-C-2 摘录了杂多钼酸盐的主要类型。

表 26-C-2 杂多钼酸盐的主要类型

杂原子对钼原子的比率	存在的主要杂原子	阴离子分子式
1:12	系列 A: P^{V} , As^{V} , Si^{IV} , Ge^{IV} $\text{Sn}^{\text{IV}}(?)$, Ti^{IV} , Zr^{IV} 系列 B: Ce^{IV} , Th^{IV} , $\text{Sn}^{\text{IV}}(?)$	$[\text{X}^{\text{n}}+\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-\text{n})-}$
1:11	P^{V} , As^{V} , Ge^{IV} ,	$[\text{X}^{\text{n}}+\text{Mo}_{11}\text{O}_{39}]^{(12-\text{n})-}$ (可能是二聚体)
1:10	P^{V} , As^{V} , Pt^{IV}	$[\text{X}^{\text{n}}+\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{(2x-80-\text{n})-}$ (可能是二聚体)
1:9	Mn^{IV} , Ni^{IV}	$[\text{X}^{\text{n}}+\text{Mo}_9\text{O}_{32}]^{(10-\text{n})-}$
1:6	Te^{VI} , V^{VI} , Co^{III} , Al^{III} , Cr^{III} $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Rh}^{\text{III}}$	$[\text{X}^{\text{n}}+\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{(12-\text{n})-}$
2:18	P^{V} , As^{V}	$[\text{X}_{2\text{n}}+\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{(18-2\text{n})-}$
2:17	P^{V} , As^{V}	$[\text{X}^{\text{n}}+\text{Mo}_{17}\text{O}_{58}]^{(2x-102-2\text{n})-}$
1m:6m ^a	Ni^{II} , Co^{II} , Mn^{II} , Cu^{II} , Sc^{IV} P^{III} , As^{III} , P^{V}	$[\text{X}^{\text{n}}+\text{Mo}_6\text{O}_{24}]_m^{m(2x-36-\text{n})-}$

a. 对于 Co^{II} 的钨酸盐类似物已发现, 共 $m=2$ 。

其中许多具有正确的或相似的杂多钨酸盐类似物。表 26-C-3 按 IUPAC 体系命名原则说明。

表 26-C-3 一些有代表性的杂多酸盐和它们的命名^a

分子式	IUPAC 名称
$\text{Na}_5[\text{P}^{\text{V}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$	十二磷钼酸钠; 十二磷钼酸钠
$\text{H}_3[\text{P}^{\text{V}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$	十二磷钼酸; 十二磷钼酸
$\text{K}_6[\text{Co}_2^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$	双聚 6 钨钴酸钾; 双聚六钨钴酸钾(II)
$\text{Na}_3[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]$	12 铈钼酸钠(IV); 十二铈钼(IV)酸钠

a. 纯化学和应用化学国际联合会推荐。

同多及杂多阴离子的结构 在所有情况下至今已用 X-射线进行了明确的研究, 钼和钨原子位于氧原子的八面体中心, 这类结构是由这些八面体以公用边和公用角(但不是公用面)的方式构成。 在这里所用的这类结构图中, 以简图代表一个 MoO_6 八面体见图 26-C-2a。应该强调对于这个多核的结构有用的数据已表明八面体总是畸变成这样一种方式使金属原子与公用的或内部的氧原子形成的键比与不公用的或外部的氧原子形成的键较长。例如在仲钨酸盐离子中(图 26-C-2d)有三种类型的 $\text{W}-\text{O}$ 键, 就是; 不公用, 双公用, 及三公用氧原子, 这些键长的平均值分别为 1.76, 1.97, 及 2.21Å

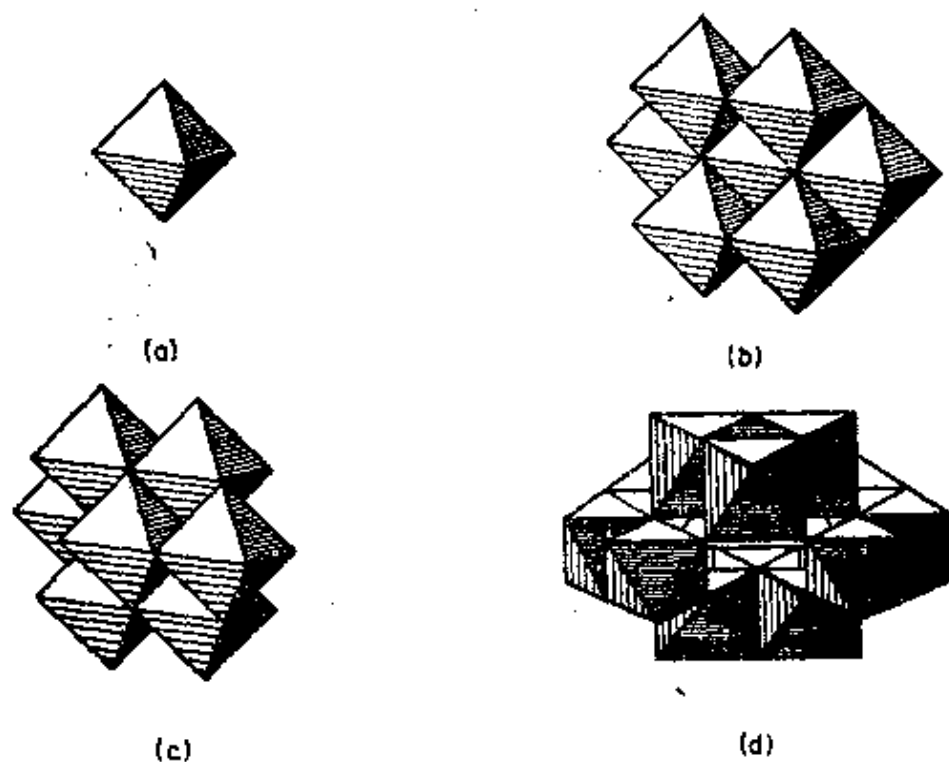


图 26-C-2 (a) 利用 MoO_6 和 WO_6 的八面体的图式描述来表示一些同多酸和杂多酸阴离子的结构。
 (b) 仲钨酸盐阴离子的结构 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$
 (c) 八钨酸盐阴离子的结构 $[\text{Mo}_8\text{O}_{28}]^{4-}$ (注意一个 MoO_6 八面体完全被所见到的七个隐避起来了, 如图所示。
 (d) 在仲钨酸盐离子中 $[\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{12-}$ 单元的结构。

同多酸阴离子的结构确实已从 X-射线晶体的研究中知道在 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中是仲钼酸盐离子 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ，同时在 $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{28} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中是八钼酸盐离子 $[\text{Mo}_8\text{O}_{28}]^{4-}$ ，这两个结构见图 26-C-2b 和 26-C-2c。偏钨酸盐离子在它的钠盐中最好将分子式写作 $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_6[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]$ ，如类型 A(看图 26-C-3)的十二-钨杂多阴离子同十二-钼杂多阴离子一样有同样的结构，它将在下面讨论。在 $(\text{NH}_4)_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 中的仲钨酸盐离子见图 26-C-2d。

所有的带有 P^{V} , As^{V} , Ti^{IV} , 和 Zr^{IV} 的十二-钼杂阴离子同所有的含有杂原子 B^{III} , Ge^{IV} , P^{V} , As^{V} , 和 Si^{IV} 的同晶型十二-钨杂阴离子, 它们的结构示于图 26-C-3。这可以认为是由四组三个 MoO_6 或 WO_6 的八面体组成的。在每一组中有一个氧原子为所有三个八面体公有。在这个完全的结构中这些组是以组间氧原子的公用而定位的。以致四个三方共用的氧原子是置于中心四面体的棱角上。杂原子位于杂多离子中四面体的中心, 而在偏钨酸盐离子中没有杂原子。在十二-杂多阴离子的 A 系列(表 26-C-2)中所有能出现的杂原子种类, 需注意是足够的小, 以致对氧配位数四为合适。

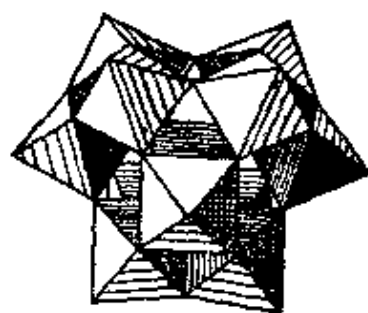


图 26-C-3 一般分子式为 $[\text{X}^{\text{n}}\text{MO}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ 系列 A 十二-钼和十二-钨杂多阴离子的结构

在 B 类型的十二-杂多酸中, 其杂原子类型较在 A 的一类中为大, 同时可期望它们属于氧原子的中心八面体有了杂原子这样一类的结构。它们的结构现在还不知道, 但这是值得注意的, 即十二-钨酸盐结构(图 26-C-2d)恰恰有这样一个中心的八面体。

这九钼杂多阴离子是以这样排列 MoO_6 八面体的方式组成,

以致产生一个中心的氧原子八面体。这个结构示于图 26-C-4。这个结构较细致的鉴定表明它是非对称的，同时这些阴离子应存在于对映体中，但是还不曾报道其分离。

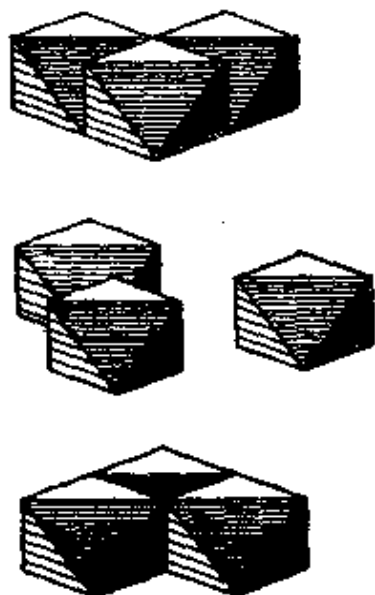


图 26-C-4 九-钼杂多阴离子 $[X^{\text{n}}\text{Mo}_9\text{O}_{32}]^{(10-\text{n})-}$ 结构的剖面图，表示出九个 MoO_6 八面体。当上面和下面的三个一组移成这样与赤道位置公用某些角就产生了中央的氧原子八面体被杂原子占着

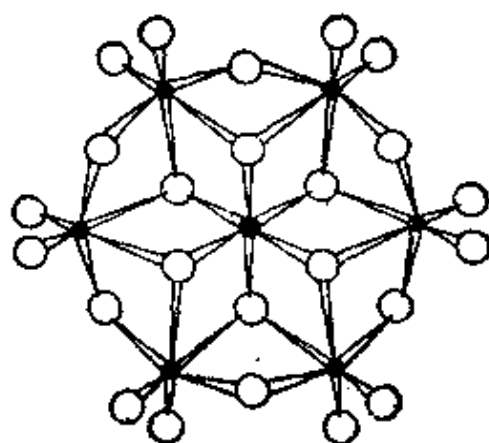


图 26-C-5 $[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ 离子的结构〔摘自 A. Perloff, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2228.〕

关于六钼杂多酸物种已做了一些结构方面的工作。这个系列中 $[\text{MMo}_6\text{O}_{24}\text{H}]^{3-}$ $\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Rh}$, 或 Ga 已有证明它们都具有相同的结构，同时对铬化合物用 X-射线衍射¹⁶ 作了详细的研究。这个阴离子结构见图 26-C-5。对六个氢原子最合适位置是中央八面体的氧原子。有一些种类的 MW_6O_{24} 例如 $[\text{NiW}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$ 已证明有同样的结构，同时很久以前就已指出 $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ 离子具有这个结构类型。

许多二聚体的九-钼杂多酸及九-钨杂多酸阴离子是可能有

16. A. Perloff, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2228.

的, 它们一般式为 $[X_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ 与 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 离子一样有同样的结构, 见图 26-C-6。这个结构能够认为是由两个一半单位组成, 其中每一个来自系列 A, 已撤除三个 MoO_6 阴离子的十二-钼杂多阴离子结构。(图 26-C-3) 这十一-和十-钼杂多酸阴离子也可以是二聚体, 由十二-钼杂多酸阴离子结构的适当部分组成, 但是对它们的结构确实一无所知。

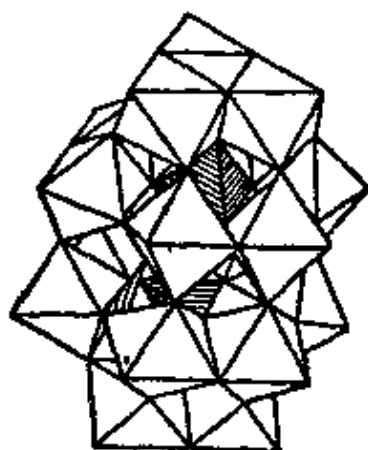


图 26-C-6 二聚体阴离子
 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 的结构

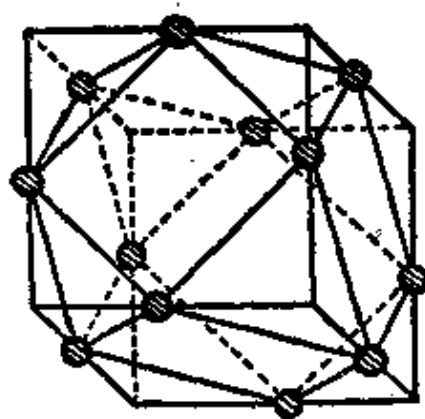
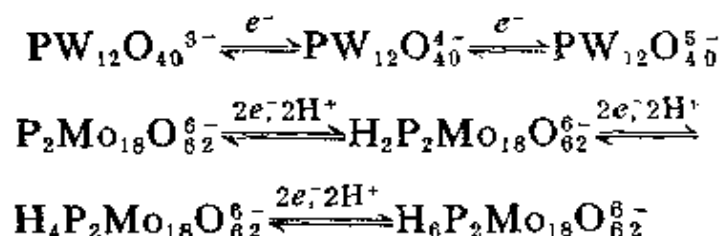


图 26-C-7 在 0.3M $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$
水溶液中 W 原的位置。[摘自 H.
A. Levy, P. A. Agron and M.
D. Danford, *J. Chem Phys.*,
1959, 30, 1486.]

如像对同多酸一样, 已对在溶液中杂多酸阴离子进行了广泛的研究。12 WO_3 、 SiO_2 、2 H_2O 溶液的 X-射线研究已证明 $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 离子具有图 26-C-7 所示的结构, 图 26-C-7 与晶体结构是一致的(图 26-C-3)。

最后, 我们注意到对于杂多酸阴离子有氧化还原化学。十二-钨钴(II)酸盐和十二-钨钴(III)酸盐的相互转变是不大惊奇的, 它包含 Co^{III} 四面体配位的新特性。比较有趣的和新奇的是, 杂多钼酸盐和杂多钨酸阴离子, 具有一个如像 P 它自身没有氧化还原性的中心原子, 但每个阴离子可以得到 1—6 个电子而被还原, 得到物质称为“杂多兰”有关的氧化还原反应是可逆的发生, 显然没有

大的结构变化。分光镜研究指出¹⁷ 加到特殊的 Mo^{V} 或 W^{V} 物种上的电子只是缓慢的从一个金属原子“跳”到另一个金属原子。可见光谱可以给出内部原子价电荷转移谱带。氧化还原系列典型的例子如下:



26-C-4. 卤化物和卤氧络合物

比较重要的卤化物列入表 26-C-4。含有金属原子簇化合物的将在 26-C-8 节讨论。其它包括金属氧化态 III 到 VI 在此讨论。

表 26-C-4 钼和钨的氟化物和氯化物

II	III	IV	V	VI ^a
	MoF_3 黄棕色 无挥发性	MoF_4 黄褐色 无挥发性	$(\text{MoF}_5)_4$ 黄色 熔点 67°C 沸点 213°C	MoF_6 无色 熔点 17.5°C 沸点 35.0°C
		WF_4 红棕色 无挥发性	$(\text{WF}_5)_4$ 黄色 25°C 歧化	WF_6 无色 熔点 23°C 沸点 17.0°C
$\alpha\text{-MoCl}_3$ 棕色	MoCl_3 黑红色	MoCl_4 黑红色	$(\text{MoCl}_5)_2$ 绿-黑色 熔点 194°C 沸点 628°C	$(\text{MoCl}_6)(?)$
		WCl_4 黑色	$(\text{WCl}_5)_2$ 绿-黑色	WCl_6 蓝-黑色 熔点 275°C 沸点 346°C

a. 也有 WBr_6 , WF_5Cl , WCl_5F , WCl_3F_3 。

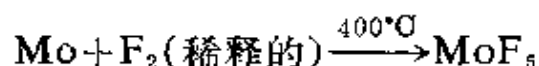
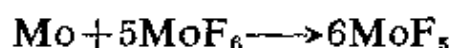
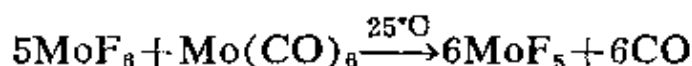
b. 原子簇化合物 $\text{Mo}_9\text{Cl}_{12}$ 是黄色, W_6Cl_{12} 是灰色。

六卤化物 MF_6 是挥发性的无色的抗磁性化合物。两者都容易水解, MoF_6 却容易被还原和被有机物质侵蚀, 而 WF_6 在这些

17 M. J. Pope et al. *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1147, 1152; 1970, 9, 662, 667.

方面却较少活性。在 1967 年已有人主张 $^{18}\text{MoCl}_6$ 是一种黑色粉末, 与 WCl_6 同类型, 对水很敏感, 可用 SOCl_2 作用于 MoO_3 而制备 MoCl_6 , 但进一步的确认, 还只是一个愿望。可用金属的直接氯化而得到 WCl_6 ; 它有适度的挥发性, 在蒸气中是单体, 同时溶解在有机溶液中如 CS_2 , CCl_4 , 乙醇和乙醚。它与冷水反应很慢而与热水反应则很快, 都得到钨酸。它可作苯与丙烯的烃化催化剂在烷基铝存在情况下, 它可作为烯易位的催化剂(二十四章)¹⁹。 WBr_6 也能用金属的直接卤化而得到。它是黑色固体在适当加热下产生 WBr_5 , 这个氯氟化物在热力学上是不稳定的, 最后歧化²⁰ 成 WF_6 或 WCl_6 。

五卤化物 以氮稀释了的氟处理羰基钼, 在 -75°C 得到一个组成为 Mo_2F_9 的产物。这个物质的性质还没有研究过。但是当加热到 150°C 时它产生一个不挥发的剩余物 MoF_4 , 而挥发的 MoF_5 凝聚在仪器的冷的区域。 MoF_5 也可根据下面反应而得到:



将 W 和 WF_6 在 $800-1000\text{K}$ 反应的产物骤冷则可得 WF_5 。 WF_6 在高于 320K 歧化成 WF_4 和 WF_6^{21} 。晶状 MoF_5 和 WF_5 (及 WOF_4 26-C-5 节) 有四聚体结构, 通常许多五氟化物²² 也是如此。

直接氯化金属可以形成 $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$, 它有适当的挥发性, 在蒸气

18 M. Mercer, *Chem. Comm.*, 1967, 119.

19 J. R. Graham and L. H. Slaugh, *Tetrahedron Letters*, 1971, 787.

20 G. W. Fraser, C. J. W. Gibbs and R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.*, A1970, 1708.

21 J. Schröder and F. J. Groewe, *Chem. Ber.*, 1970, 103, 1536.

22 A. J. Edwards, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 909; M. J. Bennett, T. E. Haas, and J. T. Purdham, *Inorg. Chem.*, 1972, 11, 207.

中是单体，它也许有三角双锥结构。但是在结晶中形成具有氯桥的二聚体于是每个钼有六个配位体。 $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ 是顺磁性的，其磁矩($\mu_{\text{有效}}=1.64$ 玻尔磁子在 293K)，表示只不计两个钼原子($\text{Mo}-\text{Mo}=3.84\text{\AA}$)电子的自旋偶合。 $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ 溶解在苯中也溶介在有更大极性的有机溶剂中。它在溶液中是单体同时假定它有溶剂化物。它容易从含氧溶剂中抽出氧而产生氧络合物，同时它也被胺还原成胺基络合物。它很快的被水解。它们的一些反应见图 26-

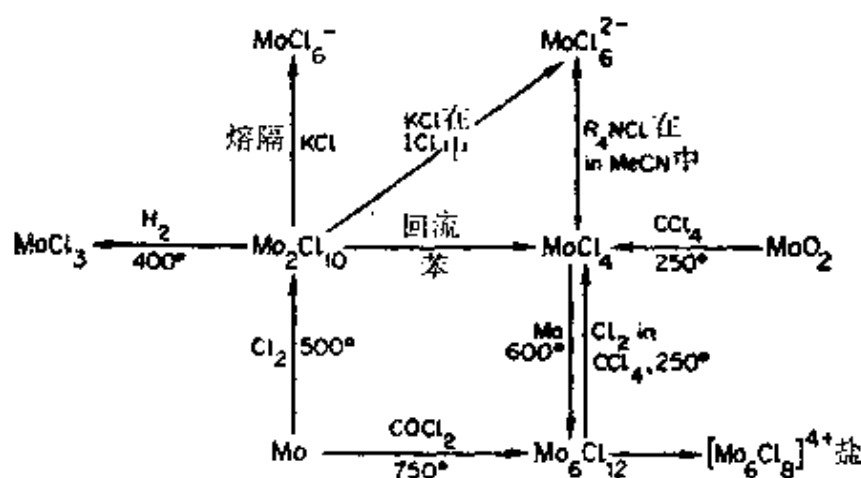


图 26-C-8 氯化钼和氯络合物的制备

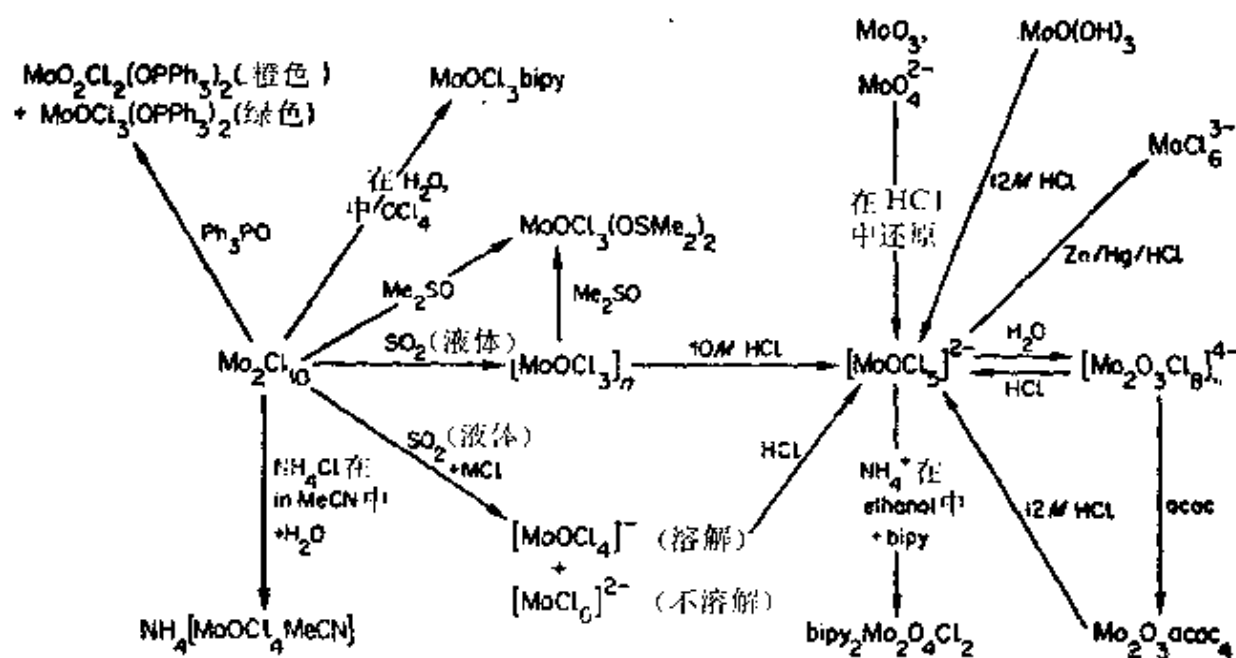
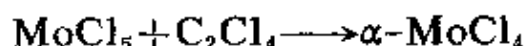


图 26-C-9 五氯化钼和钼氧化物的一些制备和反应

C-8 和 26-C-9, 其中提出了制备低价氯化物和氟氧化物的方法。

用直接方法制备了绿色的 WCl_5 和黑色的 WBr_5 , 这条件是临界的, 特别是温度。两者都不知其结构。

四卤化物包括 MoF_4 和 WF_4 , 前者在上面已提到它是由于 Mo_2F_9 歧化而得, 两者都可用碳氢化物如苯在 $\sim 110^\circ\text{C}$ 下由六卤化物还原而得, 两者都是不挥发的。 MoCl_4 对氧化和水解都很敏感, 它存在两种形式。根据这个反应得



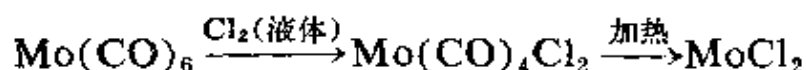
到一种与 NbCl_4 (26-B-3 节) 同晶型的形式²³。当 MoCl_5 用碳氢化物还原时也得到同样形式, 但含有碳。在 MoCl_5 存在下开始加热到 250°C 时 α -形式变成在高温下存在的 β -形式。经 Mo-Mo 内部作用 $\alpha\text{-MoCl}_4$ 有部分的自旋配对作用, 而 β -形式有一氯原子的六方密堆积排列, 因 Mo 原子分布在八面体的间隙中, 以致于没有 Mo-Mo 键形成²⁴。逐渐加热情况下用 Al 还原 WCl_6 能最好的得到 WCl_4 , WCl_4 在 500°C 歧化成 $\text{WCl}_2 + 2\text{WCl}_3$; 它与 $\alpha\text{-MoCl}_4$ 是同类型的。 MoBr_4 , WBr_4 , WI_4 全都存在但还不熟悉。

三卤化物包括 MoF_3 , MoCl_3 , MoBr_3 , MoI_3 , WCl_3 , WBr_3 , 和 WI_3 。 MoF_3 是一非挥发性的棕色固体, 其中发现 Mo 原子是在 F 原子的八面体内, 由 Mo 与 MoF_6 在 $\sim 400^\circ\text{C}$ 反应即可得到。 MoCl_3 有二个多晶型物, 有六方密堆积和立方密堆积的 Cl 原子排列, 同时在每种情况下处于相邻八面体孔穴中成对的钼原子穿过一条共同边的间距为 2.76\AA 。磁性证实了这一预期的 M-M 相互作用。 WCl_3 有一特殊的有趣的原子簇结构(26-C-2 节)。

23 T. M. Brown and E. L. McCann, III, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1227; D. L. Kepert and R. Mandyczewsky *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2091.

24 H. Schäfer et. al. *Z. anorg. Chem.*, 1967, 353, 282 (除 MoCl_6 外, 一篇关于氯化钼的综合评论)

二氯化钼 最普通的二氯化物事实上是将在下面讨论的黄色原子簇化合物 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ 。在约 300°C 或更高些温度下, 干燥的 HCl 作用于 $\text{Mo}_2(\text{OCOCH}_3)_4$, 反应结果产生一棕色二氯化物²⁵。



此物较 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ 更活泼, 溶解在吡啶中, 例如产生一个对空气敏感红色溶液。

卤素络合物 钼(III)但不是钨(III)形成 $[\text{MX}_6]^{3-}$ 类型的络合物。延长 MoO_3 溶液在浓盐酸中的电解还原时间则得到三价钼的络合物溶液, 这个氯络合物 $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ 及 $[\text{MoCl}_6(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 用较大的碱金属阳离子能使其沉淀出来。这个盐是红色的, 在干燥空气中相当稳定。在稀溶液中 MoCl_6^{3-} 离子很容易水合^{26a}。于是溶解 K_3MoCl_6 在含水的 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 中随后用离子交换纯化产生黄色的对空气很敏感的水合离子 $[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。 K_3MoCl_6 与熔融的 KHF_2 反应产生棕色立方的 K_3MoF_6 。 MoX_6^{3-} 盐的磁性行为通常是简单的, 本质上与温度无关有效磁矩大约是 3.8 玻尔磁子, 与预期的 t_{2g}^3 组态符合。

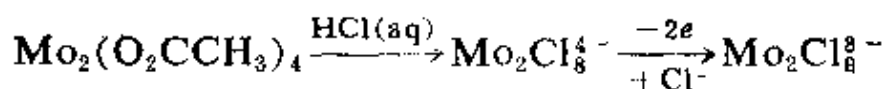
W^{III} 的纯卤素络合物只知有 $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 和 $\text{W}_2\text{Br}_9^{3-}$ 同时也有类似的钨卤络合物。 K_2WO_4 的 HCl 水溶液能被电解还原成 W^{III} 的溶液, 由此用 Cs^+ , R_4N^+ 等等能沉淀出 $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 盐类。相同的方法^{26b} 能用于钼, 调正条件对 $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 比 MoCl_6^{3-} 有利。一种操作使得从 $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ 经过 $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 平稳地得到很纯的 $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 盐(两者将在下面讨论)²⁷。

25 G. Holste and H. Schäfer, *J. Less Common Metals.*, 1970, **20**, 164.

26a A. R. Bowen and H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3287.

26b J. Lewis, R. S. Nyholm and P. W. Smith, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 57.

27 M. J. Bennett, J. V. Brencic and F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 1060.



在那里第二步还原用电解来实现。在密封的管子中²⁸将 CsX 与 MoX_3 加热到 $770-800^\circ\text{C}$ 也可得到较大晶体的 $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{X}_9$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br)但混有其它产物。 0°C 时在饱和的 HBr 水溶液中用配位体交换 $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 最好得到 $\text{W}_2\text{Br}_9^{3-}$ 。²⁹

$\text{M}_2\text{X}_9^{3-}$ 类络离子有共面的双八面体结构(1—XLII), 其中 $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 也有此结构。在 Cr , Mo , W 系列中两个 d^3 离子之间相互作用的强度显著地增加。于是在 $\text{Cr}_2\text{X}_9^{3-}$ 中没有 $\text{M}-\text{M}$ 键, 实际上铬原子相互间是排斥的。从磁性和光谱性质看出 d^3 离子本质上无微扰的。在 $\text{W}_2\text{X}_9^{3-}$ 中极端相反, 这个相互作用是很强的, 是由于结构的显著畸变($\text{W}-\text{W}$, 2.45\AA)和缺少未对电子的结果²⁸。在钨原子间必须有一个 σ 键和两个 π 键³⁰。在 $\text{Mo}_2\text{X}_9^{3-}$ 中则位于中间²⁸。这三个 $\text{M}-\text{M}$ 间相互作用在 $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 中是很强的, 对于 $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ 和 $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$ 来说则有较低强度而且给出 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 距离各为 2.67\AA 和 2.78\AA 。²⁸ 前者如像在两种 $\text{W}_2\text{X}_9^{3-}$ 中有一个小的与温度无关的顺磁性。但是在 $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$ 中磁性则随温度而变化, 这暗示也许 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 间相互作用十分的弱以致在 300°K 给出一些未成对电子。

$\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ 与吡啶³¹ 反应(和几个取代的吡啶)像乙醇³² 一样在产生的化合物中有一个开放的 $\text{W}-\text{Cl}-\text{W}$ 桥, 得到的结构为公

28 R. Saillant and R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1226.

29 J. L. Hayden and R. A. D. Wentworth *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 52 92.

30 F. A. Cotton, *Accounts Chem. Res.*, 1969, 2, 240; *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1967, 17, 25.

31 R. Saillant, J. L. Hayden and R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1497.

32 P. W. Clark and R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1221.

用一个边的两个八面体²⁹；这个分子式是 $W_2Cl_6Py_4$ 和 $W_2Cl_4(OR)_2(ROH)_{40}$

在 IV 和 V 价氧化态中 Mo 和 W 两者都形成八面体卤素络合物。钼(IV)物种常认为是用在 Sn^{II} 或其它试剂还原 Mo^{IV} 的过程中及 Mo^{III} 被氧化的过程中易变的中间物,在一定条件下将 Mo^{III} 和 Mo^{VI} 溶液混合也可以得到钼^{IV} 物种。这两个元素的阴离子络合物有一些也可以离析出来。墨绿色的碱金属盐,例如 K_2MoCl_6 , 以 ICl 当溶剂用 $MoCl_5$ 和 MCl 相互作用可以制得;在液体 SO_2 中能制备黄色的四烷基铵盐。相似的红色的钨盐在 $130^\circ C$ 下加热 WCl_6 和 KI 也可制得。这些化合物因为它们呈现有 K_2PtCl_6 结构;所以证明它们含有八面体的阴离子。用脂肪族胺还原 WCl_6 可以形成胺盐。这个化合物长久以来写成 $K_2[W(OH)Cl_5]$ 现已指出它是 $K_4[Cl_5WOWCl_5]$, 有一弯曲的 $W-O-W$ 基团和在钨原子之间有一小的反铁磁性的相互作用³³。

四价钨盐也有橙色络合物 WCl_4py_2 , 可用吡啶与 K_2WCl_6 作用或者用吡啶处理 WCl_4 而得到, 具有的磁矩比对二个未成对电子只考虑自旋值低得多。一些化合物的确是反铁磁性的, 同时因为 WCl_6^{2-} 盐与 $IrCl_6^{2-}$ 盐有相似的晶体结构, 在这种结构中通过邻近的氯原子发生反铁磁性相互作用, 这种解释也许是通用的。

六氟钼酸盐(IV)例如黑棕色 Na_2MoF_6 , 用过量的 NaI 还原 MoF_6 能够得到, 这大氟钼酸盐(IV)就水解而论较这种 Mo^V 盐更加稳定。

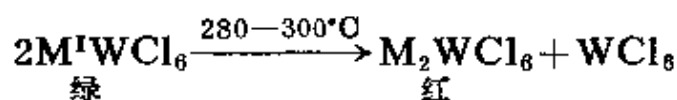
六氟钼酸盐(V)和六氟钨酸盐(V)阴离子可以通过下面反应得到: $W(Mo)(CO)_6 + M^I + IF_5 \longrightarrow M^I[W(Mo)F_6] + 6CO + \text{不确定产物如 Na, K, Rb 或 Cs 盐}$ 。在此 IF_5 既是当作氟化剂, 又是当

33 E König, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1278.

作溶剂。在这些络合物中有很多的离子间电子自旋偶合,以致使它们成为反铁磁性的(Néel 温度约为 100—150K)。这些偶合必须发生在于晶体中相邻的 $[\text{MF}_6]^-$ 单元的氟离子轨道的重叠,也就是,显著的交换过程基本上类似于卤化物,以及一些第一过渡系的两价金属的芳丙烯酰芳烃化物。当然,这种解释须要假定金属 $d\pi(t_{2g})$ 轨道与氟离子 $p\pi$ 轨道有很大的重叠。

从上面反应体系中在一定条件下离析出 K_3MoF_8 及 K_3WF_8 也是可能的。是否在这些化合物中含有八个配位体的金属离子,目前还不知道。

在 CH_2Cl_2 中用 Et_4NCl 与 MoCl_5 反应从而得到 MoCl_6^- 的四乙基铵盐的黑色晶体。相应的绿色 WCl_6^- 和 WBr_6^- 盐能用类似的方法或其它方法制备。这些络合物的磁矩较只考虑自旋值低些,同时 Et_4NWCl_6 确实是反铁磁性的。这个盐热分解成红色 W^{IV} 络合物:



在 KI 存在下用 IF_5 (当作反应介质) 与 $\text{W}(\text{CO})_6$ 反应可得 K_2WF_8 。这个化合物的单位晶胞和 CsWF_7 及 RbWF_7 的单位晶胞都是立方格子。但是关于钨原子的多面配位体的形状也还不知道。同样的没有确定结构的 MF_7^- 离子可用 NOF 及 NO_2F 及 MF_6^- 相互作用而形成 NO^+ 及 NO_2^+ 的盐。

许多化合物和络合物已知含有一种卤素和其它配位体原子的混合物。这类中有 $\text{M}=\text{O}$ 键的将在下节讨论。

五氯化物与乙醇和醇盐离子反应产生几种类型的烷氧基络合物。钨形成广泛的络合物系列³⁴ 包括顺磁性的 $[\text{M}(\text{OR})\text{Cl}_5]^-$ 和

34 C. H. Brubaker, Jr., et al., *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 587, 1645; 1970, 9, 397, 827.

$[M(OR)_2Cl_4]^-$ 离子以及抗磁性的 $W_2Cl_2(OR)_6$ 和 $W_2Cl_4(OR)_6$ 分子, 其中大概有八面体配位的金属原子, 氯原子桥, 如 $W-W$ 键。 $MoCl_5$ 与乙醇和胺反应产生 $MOCl_3(OR)_2$ 和 $MoCl_3(NRR')_2$ 类型的产物, 其中一般地似乎是带有氯原子桥的双核结构。与酚反应的主要产物是 $[MoCl_2(OAr)_3]_2$ 类型。

六卤化钨也与 OH 和 NH 基团反应, 卤素原子被部分或甚至完全的取代了。如已知有 $W(OPh)_6$, 又最近 WCl_6 与 $LiN(CH_3)_2$ 在 $0^\circ C$ 苯/汽油中反应已经发现产生一个少量的橙色晶状的挥发性的化合物 $W(NMe_2)_6$; 这个分子有平面的 WNC_2 基团如此定向以致产生很少有的 T_h 对称性³⁵。 WF_6 与 Me_3SiOMe 反应产生一系列 $WF_{6-n}(OMe)_n$ 化合物, 其中 $n=1-5$ ³⁶。

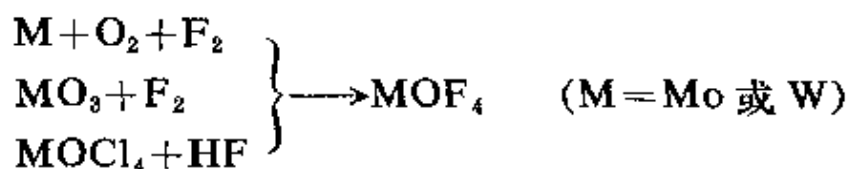
$MoCl_5$ 常常在与配位体反应时被还原产生络合物如像 $MoCl_4py_3$, $MoCl_4bipy$ 及 $MoCl_4(RCN)_2$, 同时钨也有类似物。关于这些反应的过程或络合物的结构详细知道的较少。

也有一些 Mo^{III} 的混合络合物³⁷, 即 $MoCl_3py_3$ 和 $[MoCl_4bipy]^-$ 。

26-C-5. 卤氧化物

氧化态 VI 这类有两种化学计量型式: MOX_4 和 MO_2X_2 钼化合物没有钨化合物稳定, 它们全都能被水很快的水解。它们是金属的卤化作用得到的付产物, 除非这个金属首先仔细的被还原和反应体系中很好的除净了氧气。

$MoOF_4$ 和 WOF_4 两者都可用同样的反应类型而制备, 即



它们都是无色的挥发性固体, 没有六氟化物活泼。 $MoOF_4$ 有八面体单元以氟作桥连成无限的链, 而 MOF_4 有四聚的 NbF_5 结

构²²(图 26-B-2)

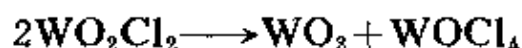
WO_2F_2 已有报告但对它们确实存在还有一些怀疑。用 HF 作用于 MoO_2Cl_2 能够得到 MoO_2F_2 , 它是白色固体在 270°C 一大气压下升华。

用 SOCl_2 与 MoO_3 回流得到一个红色溶液, 蒸发此溶液则可顺利得到绿色结晶的 MoOCl_4 (熔点 $101-103^\circ\text{C}$) 它甚至在 25°C 时就分解成 MoOCl_3 和 Cl_2 , 又很容易被有机溶剂还原成 Mo^{V} 物种。

以氯作用于热的干燥的 MoO_2 则能最好的制得 MoO_2Cl_2 , 它是相当容易挥发和在水中水解, 虽然在强的 HCl 中也以卤氧化物形式存在, 这可能是 $\text{Cl}_2(\text{O})\text{MoO}_2\text{MoOCl}_2$ 。

当 MoO_3 用干燥的氯化氢在 $150-200^\circ\text{C}$ 时处理则得到一个浅黄色的, 易挥发的化合物, 且它能溶解于许多极性的有机溶剂中, 它的化学计量为 $\text{Mo}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ 但可能是二聚体。

当 WO_3 在 CCl_4 , 光气, 或 PCl_5 蒸气中加热时就一块儿形成两种氯氧化钨。它们容易分离, 因为 MOCl_4 的挥发性大于 WO_2Cl_2 。当强热到 200°C 以上则发生下面的反应:



WOCl_4 形成深红色结晶和一种红色单体蒸气, 一般有较高的活性。它被水猛烈地水解。发现 WO_2Cl_2 是黄色晶体它不如 WOCl_4 活泼; 它被冷水只缓慢的水解。

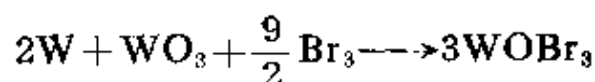
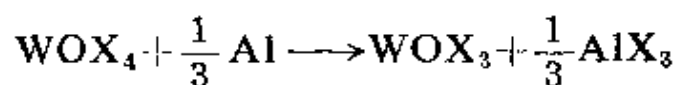
氧化态^V 有四种主要化合物, 黑色的 MoOCl_3 和 MoOBr ,

35 D. C. Bradley et. al. *Chem. Comm.*, 1969, 1261.

33 L. B. Handy and F. E. Brinckman. *Chem. Comm.*, 1970, 214.

37. D. W. Dubois, R. T. Iwamoto and. J. Kleinberg, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 815.

橄榄色 WOCl_3 和棕到黑的 WOBr_3 。制备的方法^{38,39} 包括:



所有四种卤氧化物表现为结晶形式与 NbOCl_3 同类型, 但是 MoOCl_3 有第二种(单斜晶体)形状的结构^{38,40} 见图 26-C-10, Mo^{V} , W^{V} , 和 W^{VI} ⁴¹ 的卤氧化物的硫代类似物也已知。

26-C-6. 氧络合物⁴²

有许多氧化态为 V 和 VI 的钼的化合物和络合物, 其中有一个以上的氧原子和钼结合形成重键, 因为已证明它们接近双键, 故能以 $\text{M}=\text{O}$ 表示。它们也有氧络合物类具有不是线性的就是非线性的 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 桥。对 Cr 来说在这类氧络合物化学中有一定的相似



图 26-C-10 在单斜晶体 MoOCl_3 中的 MoOCl_3 八面体的无限链的一部分。黑圈和虚线的圈各自代表上面和下面的氯原子, 黑点是氧原子

-
- 38 M. G. B. Drew and I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., A* 1970, 22.
 39 J. Tillack and R. Kaiser, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1968, 7, 294.
 40 G. Ferguson, M. Mercer, and D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc., A* 1969, 2415.
 41 M. G. B. Drew and R. Mandyczewsky, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2815.
 42 (a) P. C. H. Mitchell, *Quart. Rev.*, 1966, 20, 103; *Coordination Chem. Rev.*, 1966, 1, 315; (这些参考文献提供了关于 Mo 络合物的一般详述) (b) W. P. Griffith, *Coordination Chem. Rev.*, 1970, 5, 459.

性,同时钨也形成一些类似的化合物,对钼来说已知有非常广泛的化学。一些重要的关系已经总结在上面图 26-C-9 中

钼氧络合物(IV)虽然也了解不多,但已制得⁴³例如 $[\text{MoOCl}(\text{diphos})_2]^+$ 和 $\text{MoOCl}_2(\text{PMePh})_3$ 。

钼(V)络合物 广泛范围的 Mo^{V} 化合物已能制得,用化学方法如汞在摇动情况下去还原在酸性溶液中的钼酸盐或 MoO_3 ,或者用电化学方法如电解还原钼酸盐或 MoO_3 皆可。生成的各种络合物的性质严格地依赖于存在的阴离子及 pH 和浓度条件。也许最重要的络合物是翡翠绿色的络离子 $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$,它常常是用作制备其它 Mo^{VI} 化合物的原料, $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ 在许多盐中能离析出来。还原 Mo^{VI} 的盐酸溶液或者从 MoCl_5 中能够得到这种盐。 MoCl_5 溶液在含氧溶剂中含有氧络合物,如我们已经见过,在乙醇或甲醇中的绿色溶液能用来制备。由于 MoCl_5 的吸氧倾向可以用 MoCl_5 与氧化合物如像 Me_2SO 或 Ph_3PO 反应制备氧络合物如 $\text{MoOCl}_3(\text{OSMe}_2)_2$ 。

据说 KCl 加到 MoCl_5 的浓盐酸溶液中最容易得到五氯氧钼酸盐。这个 MoOCl_5^{2-} 的盐类是顺磁性的, $\mu_{\text{有效}}$ 约为 1.67 玻尔磁子,表明有一个未成对电子与轻微的反铁磁性或其它效应。根据在溶液中和在晶体中强的四方畸变则能确定其光谱。

假如以二氧化硫作溶剂,则能得到 MoOCl_4^- 离子的盐,例如:



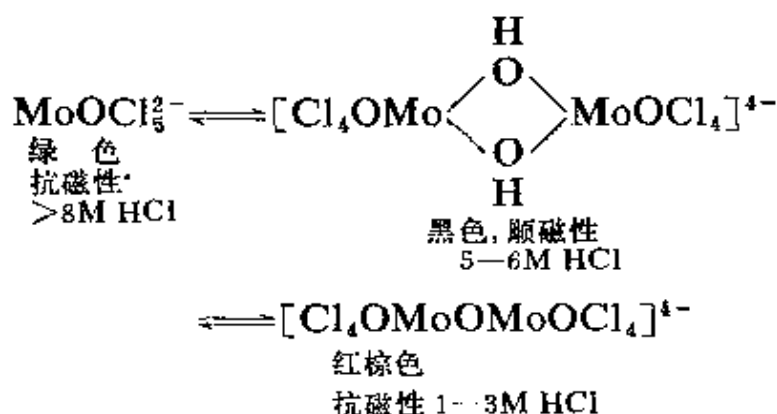
在溶液中这个离子大概是溶剂化物和能离析出溶剂化物的盐,如 $\text{K}[\text{MoOCl}_4\text{MeCN}]$ 。

钨的类似物也是知道的,如当在 12MHCl 中还原 WO_4^{2-} 时能

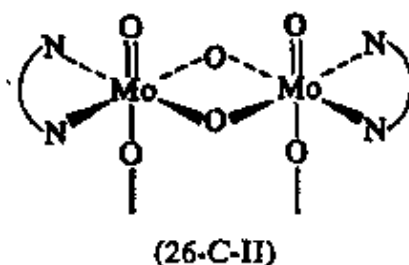
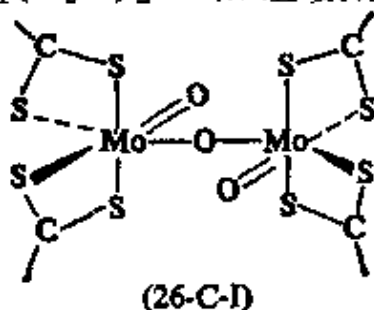
43 A. V. Butcher and I. Chatt. *J. Chem. Soc., A.* 1971, 2356; S. Midollini and M. Bacci, *J. Chem. Soc. A.* 1970, 2964; L. Manojlovic-Muir, *J. Chem. Soc. A.* 1971, 2796.

够得到兰色的 WOCl_5^{2-} 离子的盐。

当将 MoCl_5 溶解在浓 HCl 中同时加入固体 NaOH , 开始是 MoOCl_4^{2-} 的绿色溶液而后变成黑色并且几乎是不透明的, 最后在小于 4M HCl 时则形成红棕色。加入酸则向相反方向变化, 存在二个二聚体, 同时按下式⁴⁴ 建立了平衡:



基本上所有的钼(V)氧络合物包含有 MoO , Mo_2O_3 , 或 Mo_2O_4 单元, 和已知有一很大范围的阴离子型和中性络合物。带有氧桥的物种最普遍的不是有线性的就是有弯曲的 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 桥。线性桥包括 $d\pi \rightarrow p\pi$ 成键(参看 4-9 节)同时导至这个络合物是抗磁性的。一个已经知道结构的络合物是黄原酸盐即 $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{COEt})_4$ (26-C-1), 对桥来说其中有顺式的氧原子双键。双氧桥一般少有⁴⁵, 但已证明存在于草酸盐阴离子 $[(\text{H}_2\text{O})_{\text{OX}}(\text{O})\text{MoO}_2\text{Mo}(\text{O})_{\text{OX}}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 和组氨酸络合物 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L-组氨酸})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



- 44 R. Colton and G. G. Rose *Austral. J. Chem.*, 1968, **21**, 883; M. G. B. Drew and A. Kay, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1846, 1851.
- 45 L. T. J. Delbaere and C. K. Prout, *Chem. Comm.*, 1971, 162.

(26-C-II)。

其它例子是 $\text{MoOCl}_3(\text{bipy})$, $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{bipy})_2$ 和 $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{bipy})_2$ 与某些阴离子(特别是乙二胺四乙酸及其衍生物)可以得到一些十分稳定的氧钼(V)络合物。于是二乙基三胺五醋酸与 Mo^V 在 3M HCl 中得到晶状 $\text{H}_3[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OH})_4\text{DTPA}]$ 它在空气中是很稳定的, 八羟基喹啉-五磺酸也产生一种稳定络合物。

鉴于对钼酶体系例如黄质氧化酶的模型感兴趣, 对于带有氨基酸, 半胱氨酸, 和有机硫化物等的 Mo^V 和 Mo^{VI} 络合物已经充分研究过⁴⁶。已知具有双硫桥络合物与桥键的双氧络合物相似, 而且已能从硫代钼酸盐的溶液或者将 H_2S 通入各种含氧络合物溶液而制得。

钼(VI)和钨(VI)的络合物 氧化钼(VI)溶解在含水的 HCl 中产生氯氧化物的阴离子。在 12 M 酸中 $[\text{MoO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 占优势而在 6 M 酸中 $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 是主要物种⁴⁷。钼(VI)有一个显著的倾向就是易形成氧络合物特别是双氧形式的络合物。按照振动光谱这些化合物中压倒多数有非线性的 MoO_2 基团。也就是氧原子在八面体配位中占有顺式位置⁴⁸。例如 $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNR})_2]$ 和 $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ 。在 $[\text{8-喹啉酸盐}]_2\text{MoO}_2$ 情况下用 X-射线结晶分析⁴⁹。已经证明其有顺式构型。

像 Mo^V , Mo^{VI} 形成具有 $\text{Mo}=\text{O}$ 和 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 基团的许多种类的双核氧络合物。在 $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 中的阴离子

46 参照 A. Kay and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc., A* 1970, 2421; R. N. Jowitt and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1702; T. J. Huang and G. P. Haight *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 611; B. Spivac *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 5265.

47 W. P. Griffith and T. D. Wickins, *J. Chem. Soc., A* 1967, 675.

48 W. P. Griffith and T. D. Wickins, *J. Chem. Soc., A* 1968, 400; F. W. Moore and R. E. Rice, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2510.

49 L. O. Atovmyan and Yu. A. Sokolova, *Chem. Comm.*, 1969, 649.

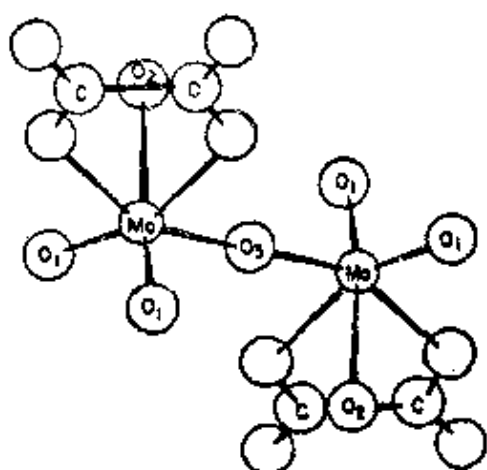
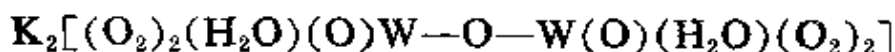


图 26-C-11 在 $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ 中阴离子的结构

具有中心对称的结构见图 26-C-11；桥基 $Mo-O-Mo$ 是线性的和对称的。

钨(VI)形成少数氧络合物例如 WOF_5^- , $WO_2F_4^{2-}$, $WO_2Cl_2^{2-}$, $WO_3F_3^-$ ；这些不是双核的，但一些弯曲的氧桥络合物离子是已知的，例如过氧络合物



26-C-7. 其它的非原子簇化合物和低氧化态的络合物

用六羰基类作为原料已经得到大多数这些物质。

双核络合物与肆重键 羰基钼容易与羧酸反应产生黄色晶状的化合物 $Mo_2(OOCR)_4$ ，这个化合物对热非常稳定。它们有醋酸铜结构，其中 $Mo-Mo$ 间距大约为 2.12\AA ，且表明有四重键(19-11节)。醋酸盐与很浓的 HCl 反应⁵⁰，产生 $Mo_2Cl_8^{4-}$ 离子(19-11节)也含有 $Mo-Mo$ 肆重键并有同在 $ReCl_8^{2-}$ 中一样的 D_{4h} 结构，有 $Mo-Mo$ 间距大约为 2.14\AA 它们是等电子的(19-11节和图 26-D-5)在微弱的氧化条件下醋酸盐与盐酸反应产生 $Mo_2Cl_8^{3-}$ ，其结构与 $Mo_2Cl_8^{4-}$ 完全不同，也就是缺少一个氯原子桥的 $W_2Cl_9^{3-}$ 类型结构。在四烯丙基二钼中($Mo-Mo=2.18\text{\AA}$)也有一对成肆重

50 J. V. Brencic and F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 1970. 9. 346, 351.

键的钼原子与它们的钼类似物⁵¹是同结构的。在 $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$ 同强的非络合酸的质子化作用时⁵², 或者在 $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ 转化成 $\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4^{2-}$ 同时用 Ba^{2+} 除去硫酸根时^{20a} 可得到对空气很敏感的 Mo_2^{4+} , 这个与 Rh_2^{4+} 相似(26-G-4 节)。

钨(II)形成 M—M 重键的倾向更少。 $\text{W}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$ 化合物较钼的这些化合物更不稳定, 同时事实上不曾明确地指出与它们有相同结构⁵³。已知二价钨^{II} 无双核含卤络合物或者烯丙基衍生物。但是 Mo^{III} 和 W^{III} 烷基类 $\text{Mo}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6$ 是同晶形的, 同时有一个短的重 M—M 键(23-6 节)钼和钨的新戊基化物也是相似的⁵⁴。

羰基、叔膦及有关物种 羰基化物的主要化学在二十二章已讨论过。 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 与液态氯在 -78°C 反应产生黄色抗磁性的, 显然是双核的有七个配位体的化合物 $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]_x$ 。这个化合物容易与 Ph_3P 和 Ph_3As 反应, 如产生 $\text{Mo}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Cl}_2$ 化合物⁵⁵。 $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br) 与过量的异氰化物反应产生抗磁的有七个配位体的 $\text{Mo}(\text{CNR})_5\text{X}_2$ 络合物⁵⁶。

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ 容易与 N, P 及 As 给予体反应同时取代一个到四个羰基。进一步与 Cl_2 , Br_2 , 或 I_2 反应产生六个和七个配位体的 Mo^{I} , Mo^{II} 和 Mo^{III} 等多种的络合物。

叔膦和其它不含羰基⁵⁷ 的给予配位体的钼和钨络合物有很多

51 F. A. Cotton and J. R. PiPal. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5441.

52 P. Legzedins, G. L. Rempel and. J. Wilkinson *Chem. Comm.*, 1969, 825.

53 F. A. Cotton and M. Jeremic, *Synthesis Inorg. Organometal Chem.*, 1971, **1**, 265.

54 F. Huq *et. al.* *Chem. Comm.*, 1971, 1079, 1477.

55 R. Colton and I. B. Tompkins, *Austral. J. Chem.*, 1966, **19**, 1143.

56 F. Bonati and G. Minghetti, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 2642.

57 J. R. Moss and. B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., A* 1970, 595; A. V. Butcher and J. Chatt *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2652.

种类, 这些化合物可以卤化物或者络合物如像 $\text{MoCl}_4(\text{EtCN})_2$ 制备。

对于羰基化合物的附图(图 26-C-12)是代表性的, 大多数这样络合物的磁性是复杂的。配位体为七的 Mo^{II} 络合物磁矩为 0.4 到 1.1 玻尔磁子与温度无关, 但显然没有未成对电子。虽然它们磁矩全在 1.4—2.0 玻尔磁子范围内, Mo^{I} 和 Mo^{III} 类络合物认为有单个未成对电子; Mo^{II} 类络合物大概就有二个未成对电子。

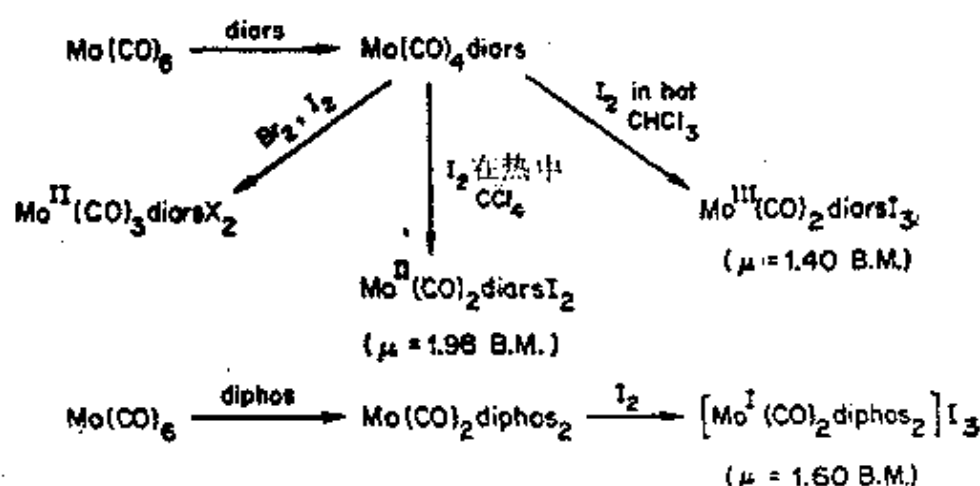


图 26-C-12 一些含有羰基的钼种和磷络合物的制备

钼和钨形成一系列的多氢化物如像 $\text{MoH}_4(\text{PMePh}_2)_4$ 和 $\text{WH}_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ 。在一些情况下核磁共振光谱指出氢原子是等价的而分子是不断变化的⁵⁸。

Mo(CO)_6 与 MoF_6 反应产生 $[\text{Mo(CO)}_2\text{F}_4]_2$, 这个结构是推测的⁵⁹。

钼形成一个有三乙醚丙酮化合物, 此物对空气敏感是紫棕色固体可在乙醚丙酮中加热 Mo(CO)_6 或 K_3MoCl_6 来制备。

ClNO 与 Mo(CO)_6 反应产生一个黑绿色的聚合物 $\text{Mo(NO)}_2\text{Cl}_2$, 此物与许多另外的给予体 L 反应形成 $\text{Mo(NO)}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$

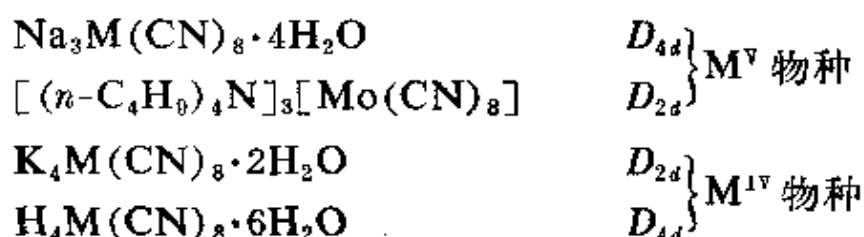
58 P. Pennella, *Chem. Comm.*, 1971, 158; P. Jesson *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5261; B. Bell *et al.*, *Chem. Comm.*, 1972, 34.

59 T. A. O'Donnell and K. A. Phillips, *Inorg. Chem.* 1970, **9**, 2611.

化合物。

有许多($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{M}(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{M}=\text{Mo}$, 或 W ; $\text{X}=\text{Cl}$, H , CH_3 等等……) 分子, 这些有一广泛和重要的化学。

氰基络合物 知道的最清楚和最充分研究过的氰络合物是八氰离子 $\text{M}(\text{CN})_8^{3-}$ 和 $\text{M}(\text{CN})_8^{4-}$ ($\text{M}=\text{Mo}$ 或 W)。这里发生兴趣的是集中在它们的结构上, 其结构随周围环境而变。十二面体 (D_{2d}) 和正方反三棱柱 (D_{4d}) 的结构有同样的能量, 对于前者注意其变动特性已在上面叙述 (1-9 节)。在固体化合物^{60,61} 中发现 $\text{M}(\text{CN})_8^{3-}$ 离子的结构如下所述 (M 表示 Mo 和 W 化合物有很固定结构):



于是在稳定一个或其它几何构型上周围的环境似乎起着—个决定性的作用。溶液的研究自然是少有结论的。大多数溶液的拉曼和红外光谱研究并无结果, 虽说近来已断定拉曼光谱明确支持⁶² 在水溶液中 $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ 有 D_{2d} 结构, 电子自旋共振研究首先认为在溶液中有利于 $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ 的 D_{4d} 对称性。但是最近这个问题已被怀疑⁶¹。在水溶液中 $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ 的 ^{13}C -核磁共振光谱指出不是 D_{4d} 对称性就是一个变化的 D_{2d} 结构。经过 D_{4d} 中间物的重排 (1-9 节)。

60 L. C. D. Bok, J. G. Leipolt and S. S. Basson, *Acta Cryst.*, 1970, B26, 684; J. L. Hoard T. A. Hamor and M. D. Glick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 3177.

61 B. J. Corden, J. A. Cunningham and R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 356.

62 T. V. Long II. and G. A. Vernon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1919.

在水溶液中的 $M(CN)_8^{4-}$ 离子经过几个中间物被光化学转变成可离析的物种, 长期以来认为它是 $[M(CN)_4(OH)_4]^{4-}$, 但最近指出⁶³ 它是有六个配位体的反式二氧络合物 $[MO_2(CN)_4]^{4-}$ 。

一个 Mo^{III} 的氰络合物据报导是 $K_4Mo(CN)_7 \cdot 2H_2O$ 它易氧化成 $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$ 。室温的 $\mu_{有效} = 1.75$ 玻尔磁子。显然只存在一个未成对电子, 曾认为是 d 轨道在对称性必然低的 $[Mo(CN)_7]^{4-}$ 或是 $[Mo(CN)_7(H_2O)]^{4-}$ 离子内分裂的结果。

用 III, IV, V 氧化态的钼可以形成硫代氰酸盐, 后者是氧络离子类型例如 $[MoO(NCS)_5]^{2-}$ 。已确实证明 $[MoO(NCS)_6]^{3-}$ 离子有 N 键合的硫代氰酸盐离子, 同时好像在所有其它硫代氰酸钼络合物中也有这种情况。

26-C-8. 金属原子簇化合物

有许多含有金属原子簇的钼和钨的低价化合物(主要是氧化态 II)。主要结构单元如图 26-C-13 所示, 由一个在每个三角形面上带有一个桥键原子的金属原子的八面体组成, 全部单元有完全的 O_h 对称性。对于在二氯化钼中⁶⁴ 的 $(Mo_6Cl_8)^{4+}$ 单元和在 $(Mo_6Br_8)Br_4(H_2O)_2^{65}$ 中的 $[Mo_6Br_8]^{4+}$ 单元详细的大小是可以得到

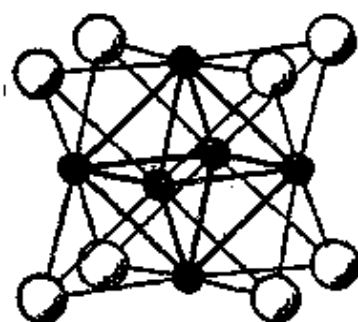


图 26-C-13 在所有钼和钨的金属原子簇化合物中找到的主要结构单元 $M_6X_8^{4+}$

63 E. G. Arumyan, A. S. Antsishkina and E. Y. Balma, *Zhur Strukt. Khim.*, 1966, **11**, 2400.

64 H. Schäfer et al. *Z anorg. Chem.*, 1967, **353**, 281.

的。 $(M_6X_8)^{4+}$ 单元有能力与六个电子对给予体配位, 每个金属原子与其一个沿着八面体的一个四重轴配位, 早就已知它们常常如此。如在二氯化钼“ $MoCl_2$ ”中 $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ 单元通过桥键氯原子联接(每单元四个)同时在剩余的二个配位的位置上有非桥键氯原子。在 $[(Mo)_6Br_8]Br_4(H_2O)_2$ 中这六个外界的位置被四个溴原子和两个水分子占据。 $Mo-Mo$ 间距是 $2.62-2.64\text{\AA}$ 与只有一个金属—金属键的观点⁶⁰ 是一致的。

这些原子簇化合物平常的合成路线从制备无水卤化物开始。 Mo_6Cl_2 的制备如图 26-C-8 所示, Mo_6Cl_2 是一黄色非挥发性固体。在 $450^\circ-500^\circ C$ WX_4 的歧化或者在一个适当的温度梯度下⁶⁶ 用铝还原 WBr_5 都可制得卤化钨 W_6X_{12} ($X=Cl$ 或 Br)。在 $540^\circ C$ 下熔融 W_6Cl_{12} 与 10 倍过量的 $KI-LiI$ 的混合物可以得到 W_6I_{12} 。

在 $(M_6X_8)^{4+}$ 单元中成桥的基团遇到只有慢的取代反应, 而这六个外界的配合体却是易变的, 后者显然主要是通过离解历程发生了取代反应。于是有可能得到多种占有外界位置的配合体的化合物, 如混合卤化物 $(M_6X_8)Y_4$, 许多 $[(M_6X_8)Y_6]^{2-}$ 盐的阴离子^{66,67} 和许多络合物⁶⁸ 如 $[(Mo_6Cl_8)Cl_3(Ph_3P)_3]^+$, $[(Mo_6Cl_8)Cl(Ph_3P)_2]$, $[(Mo_6Cl_8)L_6]^{4+}$ ($L=Me_2SO$ 或 Me_2NCHO) 及可与之比较的钨的化合物⁶⁹。

短时间的煮沸 Mo_6X_{12} ($X=Cl$ 或 Br) 与 $NaOMe$ 的甲醇溶液

65 L. G. Guggenberger and A. W. Sleight *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2041.

66 R. D. Hogue and R. E. McCarley. *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1354.

67 F. A. Cotton R. M. Wing and R. A. Zimmerman. *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 11.

68 J. E. Fergusson B. H. Robinson and C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc., A* 1967, 486.

69 R. D. Hogue and R. E. McCarley, Abs. A. C. S. National Meeting April, 1969 No. 178.

产生 $\text{Na}_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)(\text{OMe})_6]$, 但长时间的煮沸则导致形成能自燃的 $\text{Na}_2\{[\text{Mo}_6(\text{OMe})_8](\text{OMe})_6\}$ 。酚基也已被引入外界的和桥键的位置⁷⁰。在水溶液中 $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$ 单元对于强的亲质子基团如 OH^- , CN^- 和 SH^- 是不稳定的。

尽管钼的各物种有低的表观氧化数, 但它们作为还原剂的倾向较少。但是钨的化合物在水溶液中有相当的还原活性。回想 $(\text{Nb}_6\text{X}_{12})^{2+}$ 和 $(\text{Ta}_6\text{X}_{12})^{2+}$ (26-B-3 节) 能经受可逆氧化到 3+ 和 4+ 价物种。对于 $(\text{Mo}_6\text{X}_8)^{4+}$ 物种的氧化(或还原)是可能的, 却没有证明, 但是 W_6Cl_{12} 和 W_6Br_{12} 在升高温度下被游离的卤素氧化。在 W_6Br_{12} 情况下, 假如温度保持低于 150°C (高于此温度则得到 WBr_6) 产物⁷¹ 是 W_6Br_{14} , W_6Br_{16} , 和 W_6Br_{18} 。在所有这些产物中 W_6Br_8 基团的两个电子已被氧化。 W_6Br_{14} 可以写成 $(\text{W}_6\text{Br}_8)\text{Br}_6$, 而其它的含有桥键作用的 Br_4^{2-} 单元同时可写成 $(\text{W}_6\text{Br}_8)\text{Br}_4(\text{Br}_4)_{2/2}$ 和 $(\text{W}_6\text{Br}_8)\text{Br}_2(\text{Br}_4)_{4/2}$ 。

Cl_2 与 W_6Cl_{12} 在 100°C 反应结果引起结构的变化。产物是化学计量的 WCl_3 同时已指出含有 $(\text{W}_6\text{Cl}_{12})^{6+}$ 单元, 与发现在铌和钽的原子簇化合物中特有的 $(\text{M}_6\text{X}_{12})^{n+}$ 单元同结构(图 26-B-5) 同时 WCl_3 完全的分子式是 $(\text{W}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_8^{72}$ 。

-
- 70 P. Nannelli and B. P. Block, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 2423; 1969, **8**, 1767.
 71 H. Schäfer and R. Siepmann *Z. anorg. Chem.*, 1968, **357**, 273; R. Siepmann and H. -G. Von Schnering *Z. anorg. Chem.*, 1968, **357**, 289.
 72 R. Siepmann H G. Von Schnering and H. Schäfer, *Angew. Chem. Internat. Edn*, 1967, **6**, 637.

26-D. 铼和铼¹

铼和铼在化学上很相似而与锰即使在少数化学计量的化合物中相似, 如 MnO_4^- , TcO_4^- , ReO_4^- 系列和金属羰基化合物等, 但仍有重要的区别。对锰来说最稳定的和特征的氧化态是 II, 对氧化态 II 来说高自旋的 Mn^{2+} 阳离子的化学是主要的。铼和铼实际上没有阳离子化学, 特别是不形成氧化态 II 的化合物, 而有氧化态 IV 特别是 V 的广泛的化学。 TcO_4^- 和 ReO_4^- 离子较 MnO_4^- 的氧化性小很多。 Re^{III} 在它的卤化物中的特性是形成金属—金属键。铼在某种程度上也如此而锰完全不形成这样化合物。确实铼表示出在氧化态至少到 IV 时显著地倾向形成 M—M 键。在 Re_2X_9^- 离子中 $\text{Re—Re}=2.71\text{\AA}$, 同时在 $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ 中其平均氧化数是 +4.33, $\text{Re}(\text{O})_2\text{Re}$ 基团的 Re—Re 间距是 2.42\AA^2

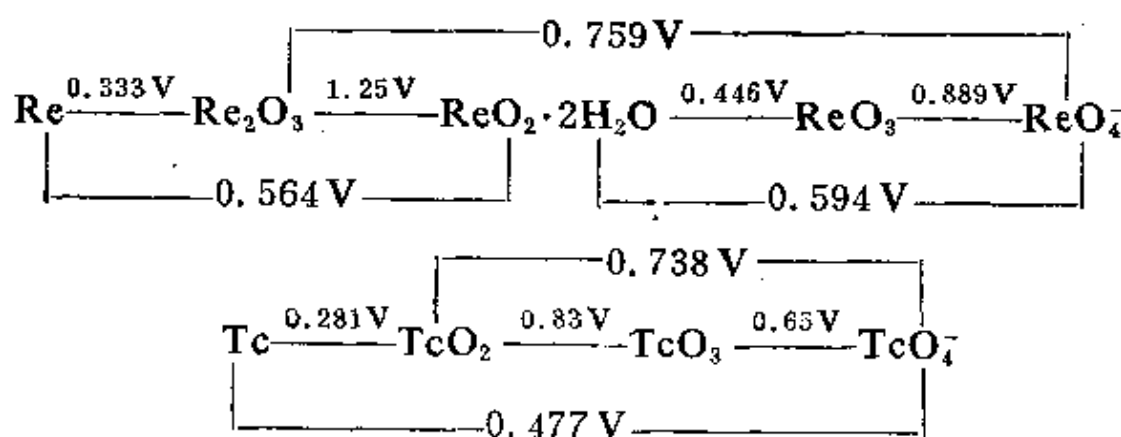


图 26-D-1 铼和铼在碱性溶液中的电势数据[R. H. Buseg, E. D. Sprague and R. B. Bevan *J. Phys. Chem.* 1969, **73**, 1039]

- 1 R. Colton, *The Chemistry of Rhenium and Technetium* Wiley-Interscience 1966; R. D Peacock *The Chemistry of Technetium and Rhenium*, Elsevier 1966; K. V. Kotegov, O. N. Pavlov and V. P. Shvedov, *Adv. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, **11**, 1 (铼); J. E. Fergusson, *Coordination Chem. Rev.*, 1966, **1**, 459 (铼络合物).
- 2 M Longo and A. W. Sleight. *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 108.

表 26-D-1 铼和铼的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	例
$\text{Tc}^{-1}, \text{Re}^{-1}$	5	?	$[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$
$\text{Tc}^0, \text{Re}^0, d^7$	6	八面体	$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}, \text{Re}(\text{CO})_{10}$
$\text{Tc}^1, \text{Re}^1, d^6$	6^b	π -络合物	$h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_5, h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$
	6	八面体	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}, \text{K}_3[\text{Re}(\text{CN})_6]$ $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Py}_2\text{Cl}, [(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC})_6\text{Re}]^+$ ReX_2TAS
$\text{Tc}^{\text{II}}, \text{Re}^{\text{II}}, d^5$	5	?	
	6	八面体	$\text{Re}(\text{diars})_2\text{Cl}_2, \text{Tc}(\text{diars})_2\text{Cl}_2$
$\text{Tc}^{\text{III}}, \text{Re}^{\text{III}}, d^4$	$7, 8^b$	π -络合物	$(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}, (h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}_2^+$
	5	三角双锥?	$(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{ReCl}_3$
	6	八面体	$[\text{Tc}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^+, \text{ReCl}_3\text{acac}(\text{PPh}_3)_2$ $mer\text{-ReCl}_3(\text{PR})_3$
		三角棱柱	$\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$
$\text{Tc}^{\text{IV}}, \text{Re}^{\text{IV}}, d^3$		金属原子簇化合物 ^a	$\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}, \text{Re}_3\text{X}_9^{3-}, \text{Re}_3\text{X}_9\text{L}_3$
	6^a	八面体	$\text{K}_2\text{TcI}_6, \text{K}_2\text{ReCl}_6, \text{ReI}_4\text{Py}_2$ $\text{TcCl}_4, \text{ReCl}_4, [\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{2+}, \text{ReCl}_4\text{diars}$
	7	?	$[\text{ReCOdiars}_2\text{I}_2](\text{ClO}_4)_2$
$\text{Tc}^{\text{V}}, \text{Re}^{\text{V}}, d^3$	5	三角双锥?	$\text{ReCl}_5(\text{g}), \text{ReF}_5, \text{NReCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
		正方锥	$[\text{ReOX}_4]^-$
	6^a	八面体	$\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2, [\text{ReOCl}_5]^{2-}$ $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}, \text{Tc}(\text{NCS})_6^-$
	7	?	ReOCl_3TAS
	8	十二面体(?)	$[\text{Re}(\text{diars})_2\text{Cl}_4]^+, \text{K}_3[\text{Re}(\text{CN})_6]$
$\text{Tc}^{\text{VI}}, \text{Re}^{\text{VI}}, d^1$	6	八面体	$\text{ReO}_3, \text{ReF}_6$
	7	?	$\text{ReOCl}_6^{2-}, \text{ReF}_7(?)$
	8	正方反棱柱	ReF_8^{2-}
	4^a	四面体	$\text{ReO}_4^-, \text{TcO}_4^-, \text{ReO}_3\text{Cl}, \text{Re}_2\text{O}_7$
$\text{Tc}^{\text{VII}}, \text{Re}^{\text{VII}}, d^0$	6	八面体	$\text{ReO}_3\text{Cl}_3^{2-}$
	7	五角双锥	ReF_7
	9	三盖三棱柱	ReH_9^{2-}

a. 最普通状态。

b. 假定 $h^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 占有三个配位体位置。

虽则只有很少的阳离子水合化学,而在水溶液中的含氧阴离子 TcO_4^- 和 ReO_4^- 完全知道。这些离子在水溶液中含有不同阴离子时的还原的极谱研究已经做过。但是虽然标准的电势数值与观察到还原步骤吻合,而这种物种存在的确切性质是不清楚的。最后的还原看来包括氢化物的形成(26-D-9 节)。一些电势数据(使用有限制)如图 26-D-1 所示。元素的氧化态和立体化学摘录在表 26-D-1。

26-D-1. 单质

虽然铼的存在从周期表中很早就预言了。在 1925 年根据它的 X-射线光谱首先检出铼;过几年后纳达克,勃勒奇,(Naddack, Breg) 和塔克(Tacke)从辉钼矿中分离出大约一克铼。现在从煅烧硫化钼矿的烟道灰中和从冶炼一些铜矿的炉渣中,在一个适当的大的规模上回收了铼。这个元素通常以高铼酸盐离子 ReO_4^- 形式留在氧化性溶液中,浓缩以后加入 KCl , 则微溶盐 KReO_4 被沉淀出来了。

所有钨的同位素都有不稳定的倾向 β 衰变或电子捕获同时仅像从铀的自发裂变中许多碎片一样。在自然界有迹量的钨存在,这个元素是第一个放射性同位素的发现者——匹列尔(Perrier)和赛格雷(Segre)命名的。三个同位素的半衰期都大于 10^5 年,但唯一占很大比例的一个是 $^{90}\text{Tc}(\beta^-, 2.12 \times 10^5 \text{ 年})$ 。从废裂变产物的溶液中除去镭和铀而回收了钨。对于钨的供给是一个有趣的讽刺,钨不存在于自然界,而铼在自然界中存在,但是由于增加了许多反应器,而铼在地壳中的丰度很低($\sim 10^{-8}\%$),就可能容易使钨的供应超过铼。

这两金属外表上与铂相似,但是通常得到的灰色粉末,除了钨(3400°C)以外铼有比任何金属都高的熔点(3180°C)用 NH_4MO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$ 在 H_2 中热分解可以得到铼和钨。也可用在 2N

H_2SO_4 溶液中电解 NH_4TcO_4 同时继续加入 H_2O_2 再氧化产生的棕色固体而制得铼。铼能从硫酸溶液中用电沉积方法得到, 虽然想得到凝聚沉积要求特殊条件。两个金属的结晶以六方密堆积排列。它们在氧中高于 400°C 以上燃烧产生能升华的 M_2O_7 , 在潮湿的空气中这两个金属缓慢氧化成含氧酸。含氧酸也可用金属溶解在浓硝酸或热浓硫酸中而制得。这两个金属不溶解在氢氟酸或盐酸中但可方便地溶解在温热的溴水中。铼可溶解在过氧化氢中, 锇不溶解。

虽然 TcO_4^- 离子据说对于钢的腐蚀是一种优秀的阻蚀剂, 但现在还没有应用铼。

铼用在 W-Re 温差热电偶上³; Pt-Re 合金催化剂对于石油的重整⁴, 据说比单独用铂有更长的寿命。

铼和铱的二元化合物

26-D-2. 氧化物和硫化物

已知的氧化物见表 26-D-2, 燃烧金属可得到挥发性的七氧化物。假若蒸发含有 TcO_4^- 的酸性溶液则这个氧化物被驱逐出去。事实上这能被利用来离析和分离铼, 铼在蒸发时即 100°C 时不能从酸性溶液中失去。但是它从热的浓硫酸中蒸馏出来。这七氧化物容易溶解在水中, 产生酸的溶液, 同时 Re_2O_7 潮解。这些氧化物在结构上及许多物理性质上有差别。 Re_2O_7 的结构由 ReO_4 四面体与 ReO_6 八面体公用角交替无限排列而组成⁵, 而 Tc_2O_7 由

3 Y. Tseng, S. Schnatz and E. D. Zysk, *Engelhard Tech. Bull.*, 1970, 11, 12.

4 M. J. Sterba and V. Haenschel, *World Petroleum*, 1971, 42, 192.

5 B. Krebs, A. Muller and H. Beyer, *Chem Comm.*, 1968, 263.

表 26-D-2 铼^a和铽的氧化物

铼		铽	
氧化物	颜 色	氧化物	颜 色
$\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	黑	TcC_2	黑 色
ReO_2	棕	$\text{TcO}_3(?)$	
ReO_3	红		
Re_2O_5	蓝		
Re_2O_7	黄(熔点 220°C)	Tc_2O_7	黄色(熔点 119.5°C)

a. 低价氧化物水合物分子式为 $\text{Re}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Re}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 这些化合物已用 Zn 还原弱酸性的 ReO_4^- 溶液而得到; 但它们还没有充分的研究过。

分子组成, 在分子中 TcO_4 四面体公有一个氧原子同时 $\text{Tc}-\text{O}-\text{Tc}$ 链是线性的⁶。

在 P_2O_5 上蒸发 Re_2O_7 的水溶液则得到淡黄色的晶体叫“过铼酸”。这些实际上是 $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$, 它是双核的带有四面体和八面体的两个铼原子, 像在 Re_2O_7 中两个铼一样, 即 $\text{O}_3\text{Re}-\text{O}-\text{ReO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 。Re—O—Re 键本质上是线性的。

用 NH_4MO_4 热分解或在 $200-300^\circ\text{C}$ 加热 $\text{M}_2\text{O}_7 + \text{M}$ 可以得到低价氧化物。将碱加入 M^{IV} 溶液例如 ReCl_6^{2-} , 或对铽可用锌还原在盐酸溶液中 TcO_4^- , 则能得到二氧化物的水合物 $\text{MO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对铼来说其倍半氧化物的水合物 $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 容易地被水氧化成 $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 这已有报道。在硫酸溶液中电解还原高铼酸盐曾制得五氧化物, 它在 200°C 以上分解。

TcO_2 和 ReO_2 都有畸变的金红石型结构与 MoO_2 同类型; 于是本质上的金属—金属间互相作用假定是存在的但是 M—M 间距离还没有报道。

6 B Krebs, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, 8, 381; 也参照 H. Selig and S Fried, *Inorg. Nuclear Chem. Letters.*, 1971, 7, 315.

7 J Beyer, O. Glemser and B. Krebs *Angew. Chem. Internat. Edn.* 1968, 7, 295.

氧化铼(VI)有一个在其它氧化物如 CrO_3 , WO_3 中已经发现的结构, 并接近有关的钙钛矿结构(图 2-5)它通常叫做 ReO_3 结构, 如图 26-D-2 所示。

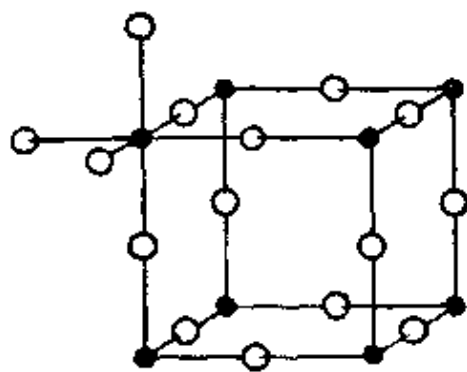


图 26-D-2 ReO_3 结构。每个金属原子位于氧原子的八面体中心。这个结构接近于钙钛矿结构(图 2-5)因为后者从这个出发用一个大阳离子插入所指出的立方体中心而得到

几对硫化物 TcS_2 , ReS_2 和 Tc_2S_7 , Re_2S_7 , 是同晶型的, 用硫化氢饱和含 2—6N 盐酸的 TcO_4^- 和 ReO_4^- 溶液, 则得到黑色的七硫化物。这个沉淀对于当时条件是

敏感的同时经常是不完全的。以含氧络阴离子的中性溶液与硫代乙酰胺或硫代硫酸钠处理, 随后酸化则有一个较好的产率。沉淀中过量的硫可用 CS_2 萃取。用 H_2 还原 Re_2S_7 可得 ReS_3 。

在真空中加热七硫化物与硫混合物可以得到二硫化物, 它们倾向于非化学计量。

硫化铼对于有机物质的氢化作用是一个有效的催化剂, 同时它们胜过多相的铂金属催化剂, 对于用硫化物^{8a}它们是不中毒的。它们催化无机还原反应的一例是在 100°C 使 NO 变成 N_2O ^{8b}

26-D-3. 卤化物

已知的这两个元素的卤化物见表 26-D-3。在 400°C 从铼的氟化作用结果可得 TcF_6 ; 它在镍中或在干燥的派勒克斯(Pyrex)牌硬玻璃器皿中是长期稳定的。它像 ReF_6 , 在水解时产生一种黑色沉淀, 推测是 TcO_2 的水合物。以 CCl_4 与 Tc_2O_7 在一个弹内作用则可得到顺磁性的红色晶体 TcCl_4 , 同时它是金属直接氯化的

8a W. H. Davenport, V. Kollonitsch and. C. H. Kline, *Ind. Eng. Chem.*, 1968, 60, 11, (Re 的催化应用)。

8b L. H. Slough, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 920.

主要产物。 TcCl_4 有一个很相似于 ZrCl_4 (图 26-A-1) 的结构, 其中连接有 TcCl_6 八面体⁹。两者的磁性行为 (在 300°C 时 $\mu_{\text{有效}} = 3.48$ 玻尔磁子) 和结构 ($\text{Tc}-\text{Tc} = 3.62 \text{ \AA}$) 与 ReCl_4 相反 (看下面) 指出没有 $\text{Tc}-\text{Tc}$ 键。

表 26-D-3 铼和铼的卤化物

		TcCl_4 红-棕色 ReF_6 蓝色 >300° 升华	ReF_5 绿黄色 熔点 48°C ReCl_5 深红棕色 熔点 261°C ReBr_4 深棕色	TcF_6 金黄色 熔点 33°C ReF_6 淡黄色 熔点 18.7°C ReCl_5 墨绿色 熔点 29°C	ReF_7 淡黄色
ReI_2 黑色	Re_3Cl_9 深红色 Re_3Br_9 红棕色 Re_3I_9 黑色	ReCl_4 黑色 ReBr_4 深红色 ReI_4 黑色			

在 120°C 用元素直接相互作用则得到 ReF_6 。分光镜研究指出它是一个八面体分子, 它的受强自旋轨道耦合影响的 d^1 体系的吸收光谱也已分析过。 ReF_6 和 TcF_6 的磁矩由于同样原因都比只考虑自旋值小很多。这个化合物对于湿气很敏感同时水解产生 ReO_2 , HReO_4 , 和 HF 。

ReF_7 是已知的七卤化物中唯一稳定的物质, 这与 IF_7 不同但它与结晶学上相似¹⁰。假若在 400°C 和压力下 F_2 与 Re 的直接相互作用则得到的是 ReF_7 而不是 ReF_6 。它溶解在液态 HF 中但 ReF_7 分子显然是完整的¹¹。用金属羰基化物去还原 ReF_6 得到同

9 M. Elder and B. R. Penfold, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 1197.

10 S. Siegel and D. A. Northrop, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 2187.

11 H. Selig and E. L. Garner, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, 30, 658.

氟氧化物和 ReF_4 一起的 ReF_5 。用 Re 在 500°C 去还原 ReF_6 则能最好的制得¹² 非挥发性的 ReF_4 。在 SF_6 或 PF_5 ¹³ 气氛中电爆炸铼丝也可能得到 ReF_7 , ReF_6 , 同一些低价氟化物。

ReF_6 与 BCl_3 在低温下相互作用则制得六氯化铼¹⁴；除去过量的 BCl_3 留下一个绿色到黑色很易挥发的固体。 ReCl_6 被水解和歧化成 ReO_4^- 和 ReO_2 的水合物，加热时分解成 ReCl_5 和 Cl_2 。假若铼的金属粉末(混杂着 KCl)在 500°C 在氯气中加热则主要得到一深红棕色蒸气 ReCl_5 ，它凝结成一深红棕色固体；在高温下氯化产生 ReCl_5 和 ReCl_6 的混合物。用煮沸的 CCl_4 萃取各种 ReCl_6^{2-} 盐也可得到 ReCl_5 。因为这些盐类可从相应的高铼酸盐用 CCl_4 在 400°C 还原或按其它方法容易制得，所以这是一个不需要金属的有效的制备方法。 ReCl_5 很快被水解或潮湿的空气水解同时被许多常常是 Re^{IV} 络合物(见下面)的配位体¹⁵ 所还原。它的结构¹⁶ 为 $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$ 其中铼原子占据邻近的公用一个边的八面体，同时互相排斥($\text{Re}-\text{Re}=3.74\text{\AA}$)磁性(79–301K 时 $\mu=1.79$ 玻尔磁子， $\theta=164^\circ$)虽然没有 $\text{Re}-\text{Re}$ 键但包含本质上相互作用的磁性交换。

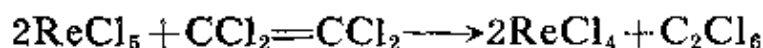
在氯气氛中加热 ReCl_5 由于它失掉了氯，而形成氯化铼(III)(见下面)。

用 SOCl_2 与 $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 作用制备 ReCl_4 早些时候的报道



- 12 D. E. Lavelle R. M. Steele and W. T. Smith Jr., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1966, **28**, 260.
- 13 R. L. Johnson and B. Siegel, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, **31**, 2391.
- 14 J. H. Canterford and A. B. Waugh, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, 1971, **7**, 395.
- 15 D. A. Edwards and R. T. Ward, *J. Chem. Soc.*, A 1970, 1617.
- 16 K. Mucker G. S. Smith and Q. Johnson, *Acta. Cryst.*, 1968, B24, 874.

是值得怀疑的¹⁷,但是这个物质能用几种方法¹⁸制备,就是:



ReCl_4 由 Cl 原子的紧密堆积排列与邻近的两个由 Re 原子占有间隙的八面体组成,邻近的八面体有一公用面与 Re—Re 间距仅是 2.73\AA 说明其中有一个键¹⁹。这物质显然仅是亚稳定的,同时有比较复杂的还没有充分了解的活泼性。

在 650°C 由铼的溴化作用可以得到五溴化物,当加热时它容易分解成 Re_3Br_9 。仔细蒸发在过量的 HBr 或 HI 中的 HReO_4 溶液则得到四溴化物和四碘化物。四碘化物是不稳定的,在一密封管中加热到 350°C 时产生 ReI_3 。 110°C 在氮气中则可得 ReI_2 , 这个物质是抗磁性的,同时认为它是带有 Re—Re 键的聚合物。

卤化铼(III) 氯化物、溴化物和碘化物结构上已鉴定过,它们的真实分子式为 Re_3X_9 。它们不是同晶型的。但是它们²⁰全由 Re_3X_9 单元组成以公用的卤原子将这些单元连接起来如图 26-D-3 所示的 Re_3Cl_9 结构。 Re_3X_9 单元是金属原子簇化合物,Re—Re 距离是 $\sim 2.48\text{\AA}$ M—M 的键级是 2 如别处(19-11 节)所说明的。

17 I. R. Anderson and J. C. sheldon, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2602.

18 (a) C. J. L. Lock et al. *Canad. J. Chem.*, 1969, 47, 1069; J. H. Canterford and R. Colton, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, 1968, 4, 607; A Brignole and F. A. Cotton. *Chem. Comm.*, 1971, 706; (b) F. A. Cotton W. R. Robinson, and R. A. Walton. *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 223; R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2534.

19 M. J. Bennett F. A. Cotton B. M. Foxman and. P. F. Stokely. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2759.

20 F. A. Cotton. S. J. Lippard and J. T. Mague, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 508; M. J. Bennett F. A. Cotton. and B. M. Foxman *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1563.

Re_3X_9 单元是如此稳定以致在温度 600°C 附近还持久的存在于蒸气中²¹, 这些是形成大部分 Re^{III} 化学的结构基础。

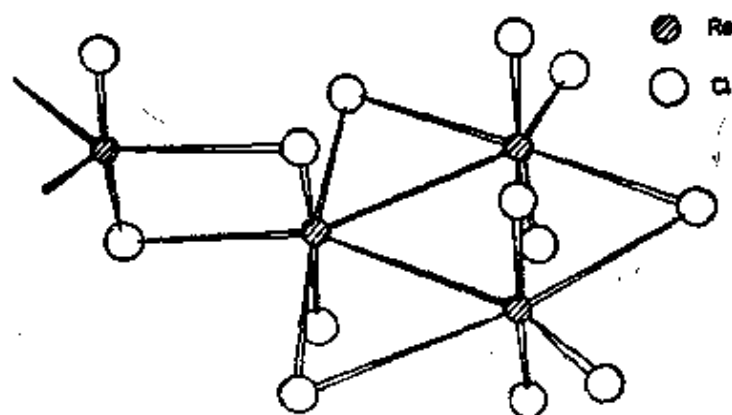


图 26-D-3 Re_3Cl_9 的结构, 指出如何从氯原子桥键联接的三核分子

卤络合物 卤化物 Re_3Cl_9 和 Re_3Br_9 能各自溶解在浓 HCl 或 HBr 中。不知道在溶液中的确实物种, 但是用许多大的一价阳离子 M 已得到下面类型的物质: $\text{M}_3\text{Re}_3\text{X}_{12}$, $\text{M}_2\text{Re}_3\text{X}_{11}$, $\text{MRe}_3\text{X}_{10}$ 和 $\text{M}_2\text{Re}_4\text{Br}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。根据存留的 Re_3X_9 单元解释前三个异常的化学计量是简单的。这三个外界的位置(见图 26-D-4)是另外的配位体如 X^{n-} 离子依附的位置, 随这一阳离子晶体堆积的因素和溶液中的平衡而定, 这些位置中的一个或二个或所有的三个在被沉淀的络合物阴离子中都可以被充满。最后叙述的化合物是由 $\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{H}_2\text{O})_3$ 组成, 在那里外界的位置被水分子²⁰ 和 ReBr_6^{2-} 离子占有, 后者由于 Re^{III} 的部分氧化而产生, 这个化合物能从含有等摩尔量的 Re_3Br_9 和 ReBr_6^{2-} 中直接沉淀出来。

交换研究已经指出²², 在 $\text{Re}_3\text{X}_3\text{X}'_6\text{X}''_3$ 一类中配位体的不稳定性次序是: $\text{X}'' \gg \text{X}'$ (非桥键) $> \text{X}$ (桥键); 因此有可能得到带有混合配位体的化合物例如²³ $\text{CsRe}_3\text{Cl}_3\text{Br}_7(\text{H}_2\text{O})_2$, 其中有一 (Re_3Cl_3)

21 A. Buchler, P. E. Blackburn and J. L. Stauffer. *J. Phys. Chem.*, 1966, 70 685; K. Rinke M. Klein and H. Schäfer *J. Less-Common Metals*, 1967, 12, 497.

22 J. E. Fergusson, *Coordination Chem. Rev.*, 1966, 1, 459.

23 M. Elder *et al.* *Chem. Comm.*, 1969. 731.

的核心, 同时 Br 原子在 X' 位置上, X'' 位置被二个水分子和一个 Br⁻ 占有。

在 HCl 或 HBr 溶液中用 H₂ 或 H₃PO₂ 还原 ReO₄⁻ 可以得到完全不同的各种 Re^{III} 卤络合物。这些是 Re₂X₈²⁻ 离子它们有图 26-D-5 所示的这种结构²⁴。凭这个异常的重叠结构解释了 Re—Re 四重键的组成, 这已在别处介绍过 (19-11 节)。用 Re₃Cl₉ 与熔融的 Et₂NH₂⁺Cl⁻ 在 127°C²⁵ 处理可以方便地得到 Re₂Cl₈²⁻ 离子。同时这个也许是最方便的制备方法。Re₂X₈²⁻ 离子能还原成 Re₂X₈³⁻ 和 Re₂X₈⁴⁻ 物种²⁶, 推测其中是保留了 Re₂X₈²⁻ 结构。Tc₂X₈²⁻ 离子确实已证明有掩蔽 (D_{4h}) 结构²⁷。用 Cl₂ 或 Br₂ 氧化 ReCl₈²⁻ 或 Re₂Br₈²⁻ 离子则转变成 Re₂X₈²⁻ 离子²⁸, 后者也能被还原成 Re₂X₈³⁻ 离子; Re₂Cl₉⁻ 离子也可用其它方法^{18b, 29} 得到。Re₂X₈²⁻ 的进一步反应将在下面叙述 (26-D-8 节)。

ReCl₄(CH₃CN)₂ 的还原导至 [ReCl₄(CH₃CN)₂]⁻ 离子³⁰ 的生成是有趣的, 后者较 Re₂Cl₈²⁻ 离子更稳定。

金属铼在 500—550°C 与 PCl₅ 反应产生 [PCl₄]⁺[ReCl₆]⁻。在不同条件下的 PReCl₈, 也可能得到的是³¹ [PCl₄]₂[Re₂Cl₈]²⁻。根据下面反应铼(V)也形成 ReF₆ 离子。

24 F. A. Cotton, B. G. DeBoer and J. Jeremic, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2143.

25 R. Bailey and J. McIntyre, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 1940.

26 F. A. Cotton, W. R. Robinson and R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1257.

27 W. K. Bratton and F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 978.

28 F. Bonati and F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1353.

29 E. A. Allen *et. al.* *Inorg. Nuclear Chem. Letters.*, 1969, 5, 239.

30 G. Rouschias and G. Wilkinson *J. Chem. Soc., A*, 1968, 489.

31 P. W. Fraiss, A. Guest and C. J. L. Lock, *Chem. Comm.*, 1970, 1612 and Personal Communication from C. J. L. Lock.

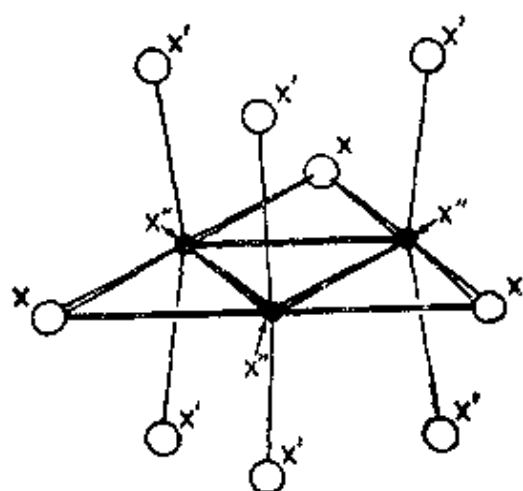


图 26-D-4 一个孤立的 Re_3X_9 单元草图它有 D_{3h} 对称性。
用 $\text{X}^n \rightarrow$ 表示可以被另外三个配位体依附的三个位置

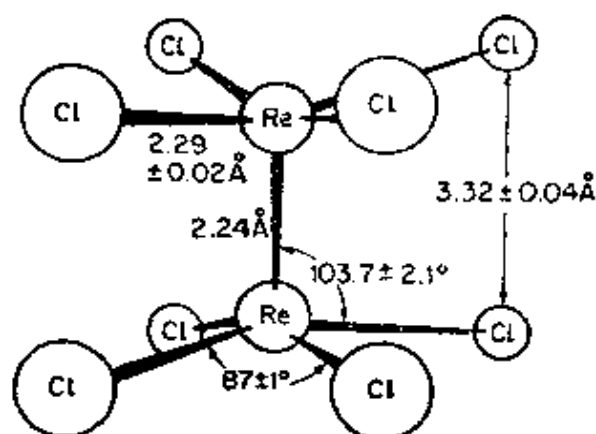


图 26-D-5 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 离子的结构



还有一种 $\text{Re}(\text{SCN})_6^-$ 离子，它是 ReCl_5 与熔融的 KSCN 反应时形成的³²一种钨的同类物³³。这许多的 ReX_6 化合物具有 1.3—2.7 玻尔磁子的磁矩(在 300°C)，其氟化物盐类是强的反铁磁性。

Re^{IV} 和 Tc^{IV} 形成稳定的 MX_6^{2-} 离子。 ReF_6^{2-} 在水溶液中，甚至在强碱性溶液中也是十分稳定的；奇怪的是 TcF_6^{2-} 目前还没有报道过。最重要的和最有用的络合物是六氯化物的盐类，用 8—13 M 盐酸还原 TcO_4^- 或 ReO_4^- 可以得到，加入 KI 作还原剂则更好。在 TcO_4^- 情况下它被还原，实际上首先³⁴产生 $\text{K}_2(\text{TcCl}_5\text{OH})$ 的沉淀，然后重新溶解在过量的 HCl 中产生 $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ 。 K_2TcCl_6 (黄

32 R. A. Bailey and S. L. Kozak, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 2155.

33 T. C. Schwochau and H. H. Pieper *Inorg. Nuclear. Chem. Letters.*, 1968, 7, 11.

34 J. E. Fergusson et al., *J. Chem. Soc., A* 1967, 1423.

色)和 K_2ReCl_6 (黄绿色) 形成大的八面体同晶型的结晶。这些盐和其它盐的溶解度是与六氯铂酸盐类似其中大的一价阳离子产生不溶的盐类。在水中 K_2ReCl_6 水解产生 $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。用盐酸还原 TcO_4^- 或 ReO_4^- 的过程中能离析出氧化态 V 的中间络合物(见下面)。Tc 和 Re 的六溴化络合物用 HBr 作用于氯的络合物可以制得, 将溴化物与 HI 加热制备六碘络合物。

液态 ReF_6 与碱金属氟化物反应产生比较不稳定盐 M^+ReF_7 和 M_2^+ReF_8 。在 K_2ReF_8 中有分立的 ReF_8^{2-} 离子, 这离子有一正方反棱柱构型³⁵。

含氧化合物

特别对铼来说, 含氧化合物是主要的, 同时较高的氧化态特别是 V 和 VII 是重要的。所有的含氧化合物和络合物在一起讨论, 比在分别氧化数下讨论方便。

26-D-4. 简单的含氧阴离子

MO_4^- 离子 高铈酸和高铼酸在这些元素形成的化合物中最重要, 所有的铈或铼的化合物用 HNO_3 , H_2O_2 , 或其它强氧化剂氧化均可形成酸溶液或它们的盐。纯的高铼酸没有被离析出来。但是已经得到认为是 HTcO_4 的一个红色结晶产物。两个酸在水溶液中都是强酸, 碱金属高铼酸的溶解度一般与高氯酸盐相似。但高铈酸盐比随便那个都更易溶解在水中(参看 KReO_4 9.8 克/升, KTcO_4 126 克/升, 20°C)用氯化四苯砷和硝酸灵与两个阴离子生成的不溶的沉淀, 适用于重量分析测定。

四面体的 TcO_4^- 和 ReO_4^- 离子不像 MnO_4^- 在碱性溶液中是十分稳定的。它们也是比 MnO_4^- 弱得多的氧化剂, 但它们能被

35 P. A. Kozmin *J. Strukt. Chem.*, 1964, 5, 60.

HCl, HBr 或 HI 还原。在酸性溶液中这两个离子能被萃取到许多有机溶剂中如像磷酸三丁酯, 环胺也能从碱性溶液中萃取它们。由于离子被有机物质还原, 这样萃取提纯方法遇到困难。这类阴离子容易被阴离子交换树脂吸附, 同时它们能被高氯酸从树脂上洗下来。 ReO_4^- 离子起一配位体作用³⁶, 它较 ClO_4^- 或 BF_4^- 配位能力更强但比 Cl^- 或 Br^- 为弱。

当 $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2 + \text{BaCO}_3$ 按化学计量比例混合而且加热时以最适宜的温度和时间, 则分别得到所谓中高铼酸盐 $\text{Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$ 和正高铼酸盐 $\text{Ba}_5(\text{ReO}_6)_2$ 。它们的结构是不确定³⁷, 而分光镜数据指出后者³⁸ 是分立的 ReO_6^{5-} 八面体。

26-D-5. 卤氧化物分子和阴离子

卤氧化物 卤氧化物列入表 26-D-4 中。它们大多数没有广泛的鉴定; 高价铈和高价铼的卤氧化物也许知道的最多是 MO_3X 。它们可用许多方法制备, 包括氧与卤化物作用及卤素与氧化物作用。卤氧化物容易水解。两个 ReO_3F 和 ReO_3Cl 已证明有 C_{3v} 对称性, $\text{Re}-\text{O}$ 距离分别为 1.69 和 1.76 Å, 表明含有双键。

简单的卤氧阴离子 这些可以认为是由卤氧化物加上卤离子, 虽然实际制备方法是很少的。事实上 $\text{Cs}[\text{ReOCl}_5]$ 是在 SOCl_2 中将 CsCl 加入到 ReOCl_4 而制得³⁹。 $\text{Cs}_2[\text{ReO}_3\text{Cl}_3]$ 是用气体 HCl 饱和的 ReO_4^- 浓盐酸溶液中被沉淀出来, ReO_3Cl 可能是一中间体。红外光谱指出此阴离子为顺式结构⁴⁰。除 ReOCl_5^- 外还有一种 Re^{VI} 卤氧阴离子, 蓝色的 ReOF_5^- 由 K_2ReF_8 水解而得。

许多简单的卤氧阴离子的形成是用氧化态 V 的这类金属, 最

36 H. G. Mayfield Jr., and W. E. Bull. *Inorg. Chim. Acta.*, 1969, 3, 676.

37 S. K. Majumdar R. A. Pacer and C. L. Rulfs, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 33.

38 E. J. Baran and A. Muller. *Z anorg. Chem.*, 1969, 368, 168.

39 R. Colton, *Austral. J. Chem.*, 1965, 18, 435.

表 26-D 4 铼和铼的卤氧化物

V	VI	VII
TcOCl_3 棕色~500°C升华 TcOBr_3 棕色 ReOF_3 黑色, 非挥发性 $\text{ReOCl}_3(?)^a$ $\text{ReOBr}_3(?)^b$	TcOF_3 蓝色 TcOCl_4 紫色, 熔点 35°C ReOF_4 蓝色, 熔点 107.8°C ReOCl_4 绿棕色, 熔点 30°C ReOBr_4 蓝色, 大于 80°C 分解	TcO_3F 黄色熔点 18.3°C TcO_3Cl 无色液体, 沸点 ~25°C ReO_3F 黄色, 熔点 147°C ReO_3Cl 无色液体, 沸点 131°C ReO_3Br 无色, 熔点 39.5°C ReOF_5 奶油色, 熔点 34.5°C ReO_2F_3 浅黄色, 熔点 90°C

a. 认为是 ReOCl_3 的制备方法最近已有报道, [P. W. Fraiss. C. J. L. Lock and A. Guest. *Chem. Comm.*, 1971, 75] 但以后的工作证明此物质不是 ReOCl_3 [C. J. Lock, Personal Communication]。

b. 没有足够的鉴定。

c. 一个绿色多晶型物有分立的三聚体 $(\text{TcOE}_4)_3$, 它有对称的 $\text{Tc}-\text{F}-\text{Tc}$ 桥 (A. J. Edwards, G. R. Jones and R. J. C. Sills, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2521)。

普通的是 MOX_4^- 和 MOX_5^{2-} 类型。用空气氧化 $\text{Re}_3\text{Br}_{12}^{3-}(\text{aq})$ 或用 Zn 处理 KReO_4 的 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液, 随后加 HBr 水溶液都能得到 ReOBr_4^- 离子。其它 X 基可用复分解作用的方法引入。 ReOBr_4^- 离子有 C_{4v} 对称性带有一个键长为 1.71—1.73 Å $\text{Re}=\text{O}$ 键。常常有其它的配位体 (H_2O , CH_3CN) 给氧原子较弱的反式配位⁴¹。

用大的阳离子如 Et_4N^+ 加入浓盐酸的 ReCl_5 溶液能最好制

40 D. E. Grove N. P. Johnson and G. wilkinson, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1196.

41 F. A. Cotton and S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 1621; 1966, 5, 9, 416.

备 $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ 的盐,然而在浓盐酸溶液中 Re^{V} 也能以 $[\text{ReOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ 和 $[\text{ReCl}_4(\text{OH})_2]^{-42}$ 形式存在。 $[\text{TcOCl}_5]^{2-}$ 离子也存在⁴³。

知道铼单独形成氧桥物种 $[\text{Cl}_5\text{Re}-\text{O}-\text{ReCl}_5]^{4-}$,其中有一线性的 ReORE 基团。这一阴离子的抗磁性是由于成桥的氧原子的 π 电子相互作用的结果。

二氧络合物 铼形成许多含有 ReO_2 单元的络合物。大多数含有 Re^{V} ,最重要的例子是⁴⁴ $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{ReO}_2\text{en}_2]^+$, $[\text{ReO}_2\text{Py}_4]^+$ 和 $[\text{ReO}_2(\text{NH}_3)_4]^+$,所有这些用分光镜已证明它有线性的 OREO 基团,这已用X-射线研究 $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ 所证实。阴离子 $[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{CN})_8]^{6-}$,根据磁性和分光镜的证据指出,有一稀奇的氰桥结构 $\text{Re}(\text{O})_2(\text{CN})_3-\text{CN}-\text{Re}(\text{O})(\text{CN})_4$ 。甚至某些三氧络合物也已经得到。通 HCl (气)和 HBr (气)到 KReO_4 的DMF(二甲甲酰胺)或DMSO(二甲亚砜)溶液中则得到⁴⁵化合物 ReO_3XL_2 ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br ; $\text{L}=\text{DMSO}$ 或 DMF)。

26-D-6. 较复杂的含氧络合物

含有磷配位体的氧铼化合物有一很广泛和重要的化学;在这化学中关键分子是 $\text{ReOX}_3(\text{PR}_3)_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br)($\text{R}_3=\text{Ph}_3$ 或 Et_2Ph)。主要的氯络合物为 $\text{ReOCl}_3(\text{Ph}_3)_2$,用 ReO_4^- 与 PR_3 在含有 HCl 的乙醇中相互作用可以得到。绿色 $\text{ReOCl}_3(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ 的结构是畸变的八面体,在八面体中 Cl 在氧对面和磷配位体的互相间是反位的,这和其它有关的络合物,包括 $\text{ReOX}_2(\text{OR})_4(\text{PR}_3)_2$ 型,用不同溶剂结晶都能得到其同分异构体。但是看来在

42 J. A. Casey and R. K. Murmann *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 78.

43 B. Jezowska-Trzebiatowska *et al.*, *J. Strukt. Chem.*, 1967, **8**, 519, 524.

44 W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 211; R. H. Fenn, A. J. Graham and N. P. Johnson, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 2880.

45 H.-A. Lehmann and C. Ringel, *Z. anorg. Chem.*, 1969, **366**, 73.

溶液中平衡很快发生。 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 的一些较重要的反应见图 26-D-6 所示。卤化物离子(或其它配位体)和 $\text{Re}=\text{O}$ 键相反是不稳定的,例如在乙醇中它容易被取代,产生 $\text{ReOX}_2(\text{OEt})(\text{PR}_3)_2$ 化合物。

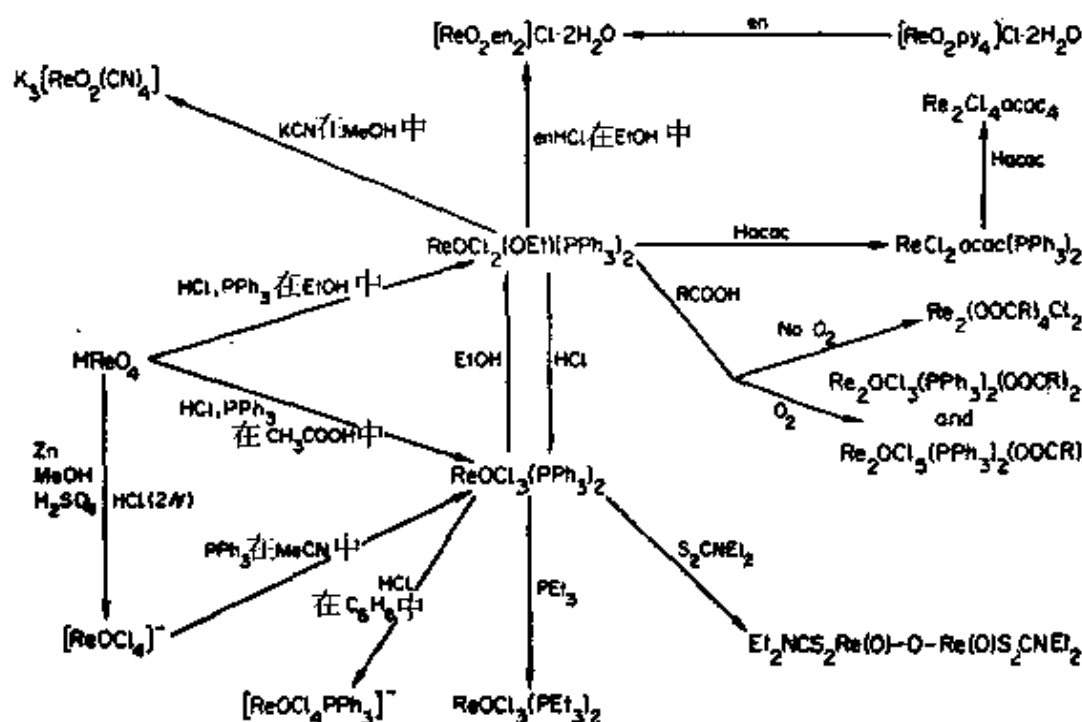


图 26-D-6 一些 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 的反应。有关的化合物也就是已知用许多 PR_3 , AsR_3 , 或 SbR_3 基团代替了 PPh_3 同时有相似的但不总是相等的反应

化合物 $\text{ReO}(\text{OEt})\text{I}_2\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{PPh}_3$ 或 py) 通过下面反应能转变成反式二氧络合物⁴⁶:



$\text{ReOCl}_3(\text{PR}_3)_2$ 化合物与羧酸在空气存在下的反应^{47a} 导致形成两系列双核络合物 $\text{Re}_2\text{OCl}_5(\text{PR}_3)_2(\text{OOCR})$ 和 $\text{Re}_2\text{OCl}_3(\text{PR}_3)_2(\text{OOCR})_2$ 。虽然它们最初形成的分子式稍有不同,这些结构^{47b}表

46 M. Freni et al., *Gazz. Chim. Ital.*, 1969, 99, 286, 641.

47 (a) G. Rouschias and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1966, 465;

(b) F. A. Cotton and B. M. Foxman, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1784; F. A. Cotton, R. Eiss and B. M. Foxman, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 950.

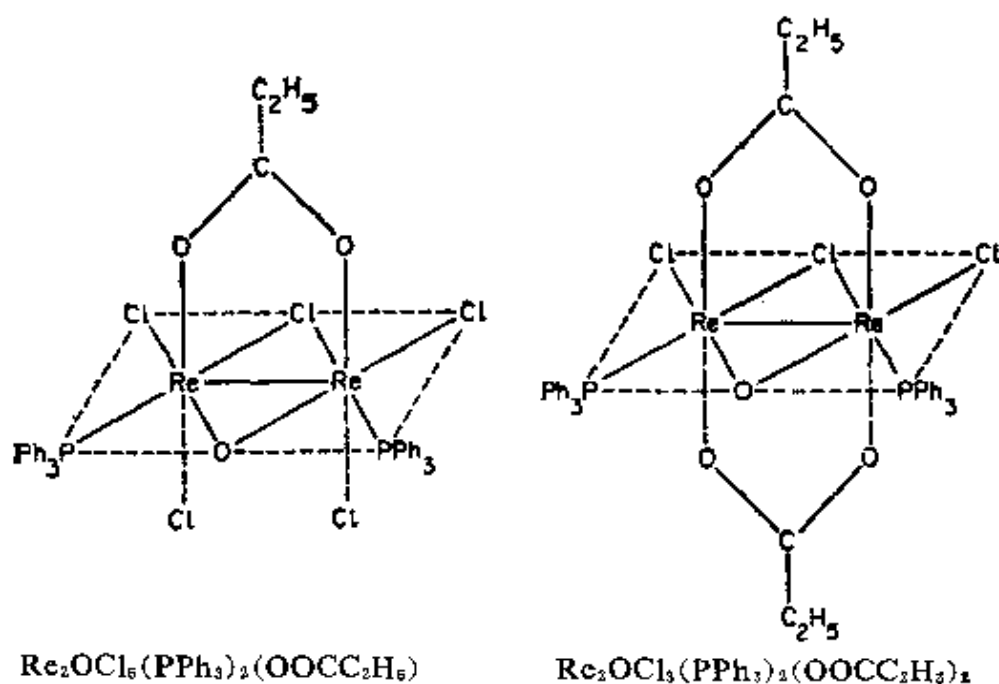


图 26-D-7 二桥双核氧铼络合物结构

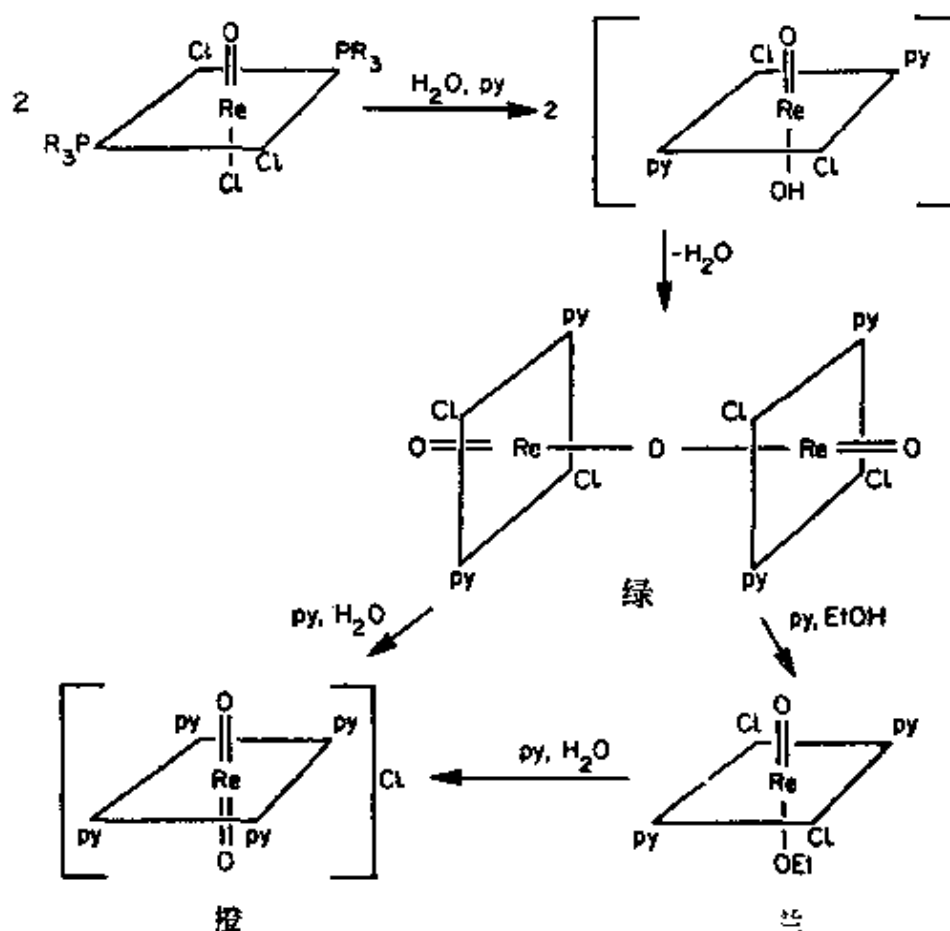


图 26-D-8 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 与水和吡啶的反应

示于图 26-D-7。虽然两者表观氧化数不同(+4.0 和 +3.5),但都有键长为 2.51—2.52Å 的 Re—Re 键。这种相似性可假定是由于在两种情形下桥键系统的抑制作用几乎相等。

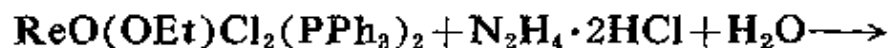
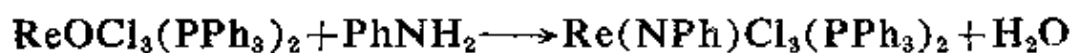
$\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$, $\text{ReO}(\text{OEt})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 或 $[\text{ReOX}_4]$ 的更不平常的反应之一是与潮湿的吡啶反应,最后产物是橙色盐 $[\text{ReO}_2\text{py}_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。一个中间络合物 $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4\text{py}_4$ 也能离析出来。暗示与 $\text{Re}=\text{O}$ 成反位的不安定氯的置换导致不能离析的羟基物种,这有可能缩合成有氧桥的络合物。这个机理也根据二氧络合物是最后产物和对应的反式-氧-乙氧基化合物的稳定性的事实而提出的,如图 26-D-8 所示。

在二硫代氨基甲酸盐络合物中,例如在 $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{NCtEt}_2)_4$ 和在 $[(\text{CN})_4\text{OReOReO}(\text{CN})_4]^{4-}$ 离子中已证实线型 $\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}$ 基团的存在⁴⁸, $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{NCtEt}_2)_4$ 可用 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{NCtEt}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在丙酮中处理得到。

其它络合物

26-D-7. 与氮配位体的络合物

铼形成含有 $\text{Re}=\text{N}$ 和 $\text{Re}\equiv\text{N}$ 键^{48,49} 的络合物,有代表性的制备反应是

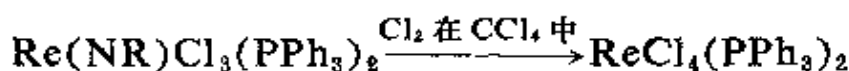


48 R. Shandles, E. O. Schlemper and R. Kent Murinann *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2745.

49 J. Chatt *et. al.*, *J. Chem. Soc.*, A 1970, 2239, 1971, 2631, 和参考 V. F. Duckworth *et. al.*, *Chem. Comm.*, 1970, 1082; J. T. Moelwyn-Hughes, A. W. B. Garner and A. S. Howard. *J. Chem. Soc.*, A 1971, 2361,



烷基亚胺络合物与 Cl_2 按这个方程反应



在 $\text{ReNCl}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$ 中 $\text{Re}\equiv\text{N}$ 显示电子给予体的性质⁵⁰，像膦的那些与接受体 BX_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ 或 Br) 和 $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ 形成加合物的特性⁵⁰。 $\text{ReNBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 与 KCN 反应产生 $\text{K}_2[\text{ReN}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Re}\equiv\text{N}$ 键非常短，键长为 1.53\AA ⁵¹。

铼-氮键长的变化是有点迷惑不解。如在 $\text{ReNCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 中有一介于三角双锥和正方锥中间的构型。 $\text{Re}-\text{N}$ 距离是 1.60\AA ，而在八面体的 $\text{ReNCl}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$ 中它是 1.79\AA ⁵²，这一很大差异不曾给予满意的解释。甚至一个更奇怪的事实是在两个具有 $\text{R}=\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ 或 $\text{R}=\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 的 $\text{Re}(\text{NR})\text{Cl}_3(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ 化合物中 $\text{Re}-\text{N}$ 的距离，在那里应假定键级是 2，为 $1.685-1.710\text{\AA}$ ，其中键距比推测的 $\text{ReNCl}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$ 的三重键 (1.79\AA) 要短⁵³。

铼也形成一系列 $\text{Re}(\text{N}_2)\text{X}(\text{PR}_3)_4$ 类型的 N_2 络合物(22-10 节)其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br ，同时 PR_3 不是单膦就是螯形二膦⁵⁴ 的一半。二氮能起给予体的作用产生桥式络合物，例如 $(\text{PhMe}_2\text{P})_4\text{ClReN}_2\text{CrCl}_3(\text{THF})_2$ 。

50 J. Chatt and B. T. Heaton *J. Chem. Soc., A*, 1971, 705.

51 W. O. Davies *et. al.*, *Chem. Comm.*, 1969, 736.

52 J. A. Ibers *et. al.*, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 197, 264.

53 D. Bright and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1099; 1969, 8, 703.

54 J. Chatt *et. al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 702; B. R. Davies and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 578.

26-D-8. 具有金属—金属键的络合物

许多络合物可从三核和双核的卤化铼(III)及保留着 Re_3 和 Re_2 单元的卤络合物(26-D-3 节)中而得到。

以三核体系为例重要的例子是这类, 其中图 26-D-4 的 X'' 位置被中性的配位体 L 所占有产生化学计量 $\text{Re}_3\text{X}_9\text{L}_3$ 分子。在此例中 $\text{L}=\text{PEt}_2\text{Ph}$, 其结构的类型已用 X-射线衍射确定。

在 ReX_6^{2-} 络离子上进行许多取代反应⁵⁵ 也是可能的。用膦类与之反应, 得到类如⁵⁶ 图 26-D-9a 所示的简单的 1,2-二取代络合物。 ReCl_6^{2-} 与 $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (DTH) 反应产生 $\text{Re}_2\text{Cl}_6(\text{DTH})_2$, 它具有图 26-D-10 所示的结构⁵⁷。在这里发生了还原

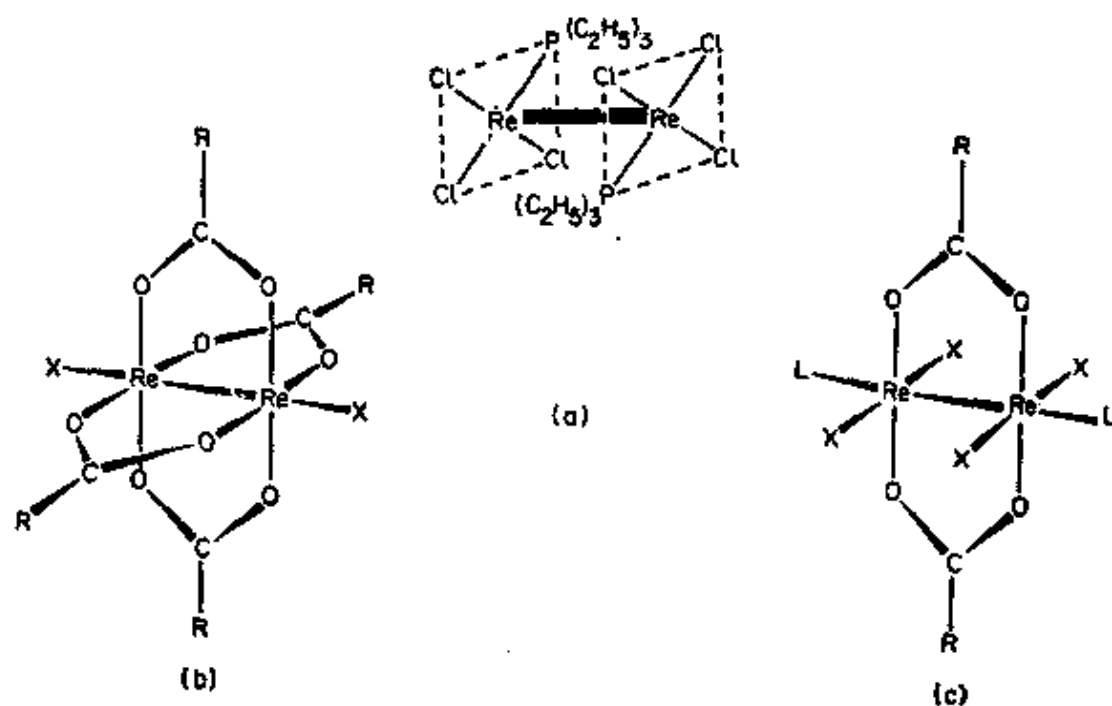


图 26-D-9 一些由 $\text{Re}_2\text{X}_6^{2-}$ 离子得来的络合物全部含有 $\text{Re}-\text{Re}$ 四重键

55 F. A. Cotton et. al., *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 929.

56 F. A. Cotton and B. M. Foxman, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2135.

57 M. J. Bennett, F. A. Cotton and R. A. Walton. *Proc. Roy. Soc., A*. 1968, 303. 175.

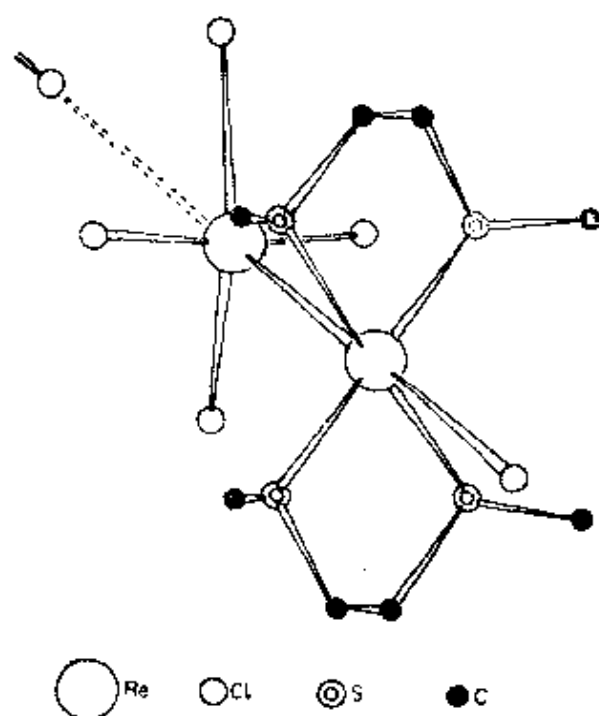


图 26-D-10 $\text{Re}_2\text{Cl}_6(\text{DTH})_2$ 的结构。在晶体中分子形成键虚线的键表示一个弱的分子间键

作用,同时电子分配是这样,即在铼原子间仅有一个三重键。这转动构型是拐折的而不是重叠结构。

$\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 络离子与羧酸⁵⁸ 反应产生⁵⁹ 如图 26-D-9b, c, 所示类型的络合物。用 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 与 RCOOH 反应也能得到产量极高的络合物 $\text{Re}_2(\text{OOCR})_4\text{Cl}_2^{47a}$

26-D-9. 其它各类

铼(II)络合物 这类化合物中少数已充分证实。最可信的是含有多配位基磷和肼配位的铼的络合物, 即: $[\text{ReCl}(\text{N}_2)(\text{diphos})_2]^+$, 用亚锡酸盐还原 $[\text{Re}(\text{diars})_3]\text{Cl}_3$ 得到的络合物 $\text{ReCl}_2(\text{diars})$ 同时还有一些 $\text{ReX}_2(\text{TAS})$ 和 $\text{ReX}_2(\text{QAS})$ 络合物。在这

58 F. A. Cotton C. Oldham and R. A. Walton. *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 1798.

59 M. J. Bennett *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1570; W. K. Bratton and F. A. Cotton *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1299.

些 diars 类络合物中它们的结构甚至它们的配位数没有一个已经确定。因为它们用在分子量测定时太难溶了。老的文献叙述了“ $\text{ReX}_2(\text{PR}_3)_2$ ”络合物，但是这些实际上是已经提到的 $\text{ReNX}_2(\text{PR}_3)_2$ 物种。

铼(III)络合物 除多核络合物在以前几节中讨论过外，还有许多单核类络合物^{60,61}。例如 $\text{ReCl}_3(\text{RCN})(\text{PPh}_3)_2$ ⁶¹, ReCl_3py_3 , $\text{ReCl}_3\text{py}_2\text{Ph}_3$, $\text{ReCl}(\text{acac})_2\text{PPh}_3$ 和 $[\text{ReCl}_4(\text{MeCN})_2]^-$ 离子等已在上面叙及。所有这些看来是八面体和单体，具有磁矩 1.6—2.0 玻尔磁子。

铼(IV)和锝(IV)络合物 除了上面提到的重要的 MX_6^{2-} 络合物以外，还有其它 Re^{IV} 和 Tc^{IV} 类络合物虽然它们不丰富。将卤素加到 $\text{ReX}_3(\text{PR}_3)_3$ 上 ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br) 以及在丙酮⁶² 中 ReCl_5 与还原性的 PPh_3 相互作用产生 $\text{ReX}_4(\text{PR}_3)_2$ 络合物，此络合物用其它方法也能得到。反式- $[\text{ReCl}_4(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$ 在 20°C $\mu_{\text{eff}}=3.64$ 玻尔磁子。按此它是一个八面体 d^3 离子的络合物。用 diars 处理 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 产生 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{diarsCl}$ ，后者能被氯化而产生 $\text{ReCl}_4\text{diars}$ 。从 ReCl_5 出发用直接相互作用⁶³ 方法也能得到四氢呋喃盐 $\text{ReCl}_4(\text{THF})_2$ 和一些相似的硫化物络合物。

对于锝，配位体与 TcCl_4 直接反应产生如 $\text{TcCl}_4(\text{PPh}_3)_2$ $[\text{TcCl}_4\text{dipy}]$ 和 $[\text{TcCl}_2\text{dipy}_2]\text{Cl}$ ⁶⁴ 等络合物。

60 G. Rouschias and G. Wilkinson *J. Chem. Soc., A*, 1967, 993; 1968, 489; P. Gunz and G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 2228.

61 M. G. B. Drew, D. G. Tisley and, R. A. Walton *Chem. Comm.*, 1970, 600.

62 H. Gehreke Jr. and G. Eastland, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2722. (看参考文献 14).

63 E. A. Allen et. al., *J. Chem. Soc., A* 1970, 788.

64 J. E. Fergusson and, J. H. Hickford, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1966, 28, 2293.

在 $\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$ 中发现铼是三棱柱配位的⁶⁵ 而在 ReH_9^{2-} 离子中它是九个配位体。 ReH_9^{2-} 有三盖三棱柱体 (D_{3h}) 结构 (图 26-D-11)。

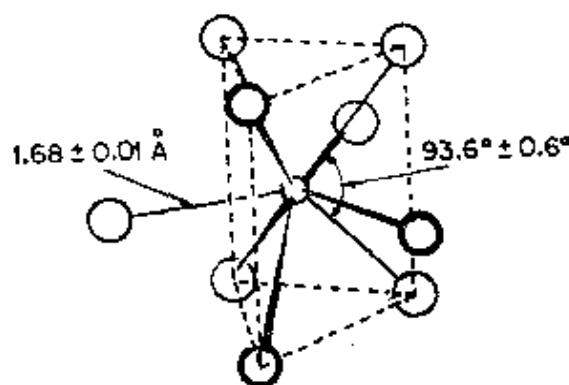


图 26-D-11 ReH_9^{2-} 的结构: $\text{Re}-\text{H}$ 距离为 1.68\AA 与单键半径的总和是一致的。(Re = 1.28\AA)

除了 ReH_9^{2-} 离子以外还有一个铼的类似物。即使存在着两个不同的质子环境这两类络合物都存在一条尖锐的质子核磁共振信号。这是由于一种迅速的分子内位置交换作用的结果, 这已经在(图 1-19)叙述过。在乙醇中用过量的金属钠去还原 NaReO_4 则得到 ReH_9^{2-} 离子; 许多纯盐的离析需要小心谨慎的工作方法⁶⁶, ReH_9^{2-} 离子与各种各样的膦和肼反应产生混杂氢类络合物如 $[\text{ReH}_8\text{PR}_3]^-$ 和 $\text{ReH}_5(\text{AsR}_3)_3$; 从叔膦类如 $\text{ReCl}_4(\text{PR}_3)_2$ 和 $\text{ReOCl}_3(\text{PR}_3)_2$ ⁶⁷ 能制得带有七个, 五个和不定氢原子数的 PR_3 类型的络合物。再者在所有这些氢络合物中被束缚的氢原子是核磁共振等价的, 于是提出了它们有不断变化的特性⁶⁸。

65 R. Eisenberg and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 411.

66 A. P. Ginsberg, and C. R. Sprinkle, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2212; M. Basch and A. P. Ginsberg, *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 854.

67 J. Chatt and R. S. Coffey, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1963.

68 A. P. Ginsberg, *Chem. Comm.*, 1968, 857; M. Freni et al., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 3211.

有机衍生物 这些有机衍生物中我们知道的很少，主要有 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ ， $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ ，几个 $\text{RRe}(\text{CO})_5$ 化合物 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ， CH_3 ， C_3H_7 等等) 和化合物 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Re}(\text{CO})_2$ 。这些化合物中的第一个值得注意的是最初充分鉴定的稳定的过渡金属氢化物，观察到有高场核磁共振化学位移特性。在 90°C 和 250 大气压下用 CO 处理就产生了 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Re}(\text{CO})_2$ ，它的结构已经确定见图 26-D-12(a)。由于催化氢化作用的缘故，每一摩尔物质需要一摩尔以上的氢气，这样能使结构(a)转变为结构(b)。

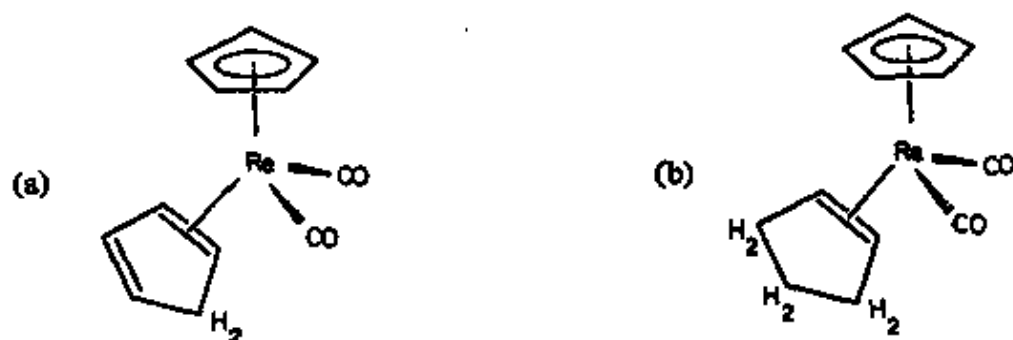


图 26-D-12 (a) $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Re}(\text{CO})_2$ 假定的结构(b) 它的氢化产物的结构

26-E. 铂系金属

26-E-1. 概述

钌、铑、铈、铱、钯和铂是第 VIII 族中六个最重的元素。它们是稀有元素；金属铂是最常见的，在地壳中丰度为 $10^{-6}\%$ 左右而其余的元素丰度约为 $10^{-7}\%$ 。它们以金属、通常以合金(如铱铑合金)、砷化物、硫化物和其它矿石的形式存在于自然界中。这些元素不仅经常相互伴生而且也与货币金属铜、银、金共存。主要的产地是南非洲、加拿大和苏联。

鉴于矿石的组成差别很大，提取的方法也应该注意随之改变。南非洲的硫化镍铜矿是一个重要的原料；矿石用重力和浮选的物质

理方法富集后,与石灰、焦炭和沙子在酸性转炉中熔炼。把所得到的硫化镍铜“冰铜”铸成阳极。在硫酸溶液中进行电解, Cu 被沉积在阴极上而 Ni 留在溶液中,继续用电沉积法从溶液中回收 Ni,而铂系金属,银和金则富集在阳极泥中¹。后来分离各元素的程序是很复杂的。虽然大多数的分离²是用分级沉淀或分级结晶法,可是某些离子交换和溶剂萃取方法也是可行的。

26-E-2. 金属

某些性质列在表 26-E-1 中

表 26-E-1 铂系金属的某些性质³

元素	熔点(°C)	形 式	最 好 的 溶 剂
Ru	~2310	灰白色,易脆很硬	碱性氧化熔融物
Os	~3050	灰白色,易脆很硬	碱性氧化熔融物
Rh	1960	银白色,软 有延展性	热的浓 H ₂ SO ₄ 在 125~150°C 浓 HCl + NaClO ₃
Ir	2443	银白色,硬易脆	在 125°~150°C 浓 HCl + NaClO ₃
Pd	1552	灰白色,有光泽有可 锻性、延展性	浓 HNO ₃ , HCl + Cl ₂
Pt	1769	灰白色,有光泽有可 锻性、延展性	王水

最初是用灼烧六氯络阴离子的铵盐方法得到了海棉状或粉末状的金属。这些元素几乎所有的络合物和二元化合物在空气或氧气中,当加热到 200°C 以上时都得到金属;而钌被氧化成挥发性的 OsO₄,钌在暗红炽热下生成 RuO₂,所以必须在氢气中还原。用镁、锌、氢气或其它还原剂(如草酸、甲酸);或在适当条件下用电解还

- 1 T. Papademetriou and J. R. Grasso, *Engelhard Tech. Bull.*, 1970, 10, 121
- 2 F. E. Beamish, *Talanta*, 1967, 14, 991, 1133 1966, 13, 773
- 3 更详细的性质,见 *Physical properties of the Precious Metals*, Engelhard Industries, 1965; J. Lopus, *Catalyst Rev.*, 1969, 2, 161.

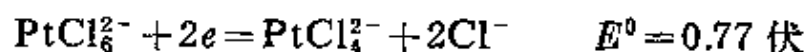
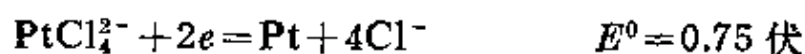
原盐或络合物的酸性溶液也可得到粉末状的金属。

特别是在特殊条件下把这些金属盐吸附到活性炭或氧化铝载体上在原位置还原成金属网或箔，它们广泛地用作气相或溶液中许多反应的催化剂。铂的最大应用之一是用在原油的重整即“铂重整”。应用在均相反应中的商品是比较少的，但是 Pd 盐应用于斯密特(Smidt)过程中(24-B-6 节)和氯化铑用于醋酸合成中(24-B-4 节)。工业上和实验室中，催化还原反应是特别重要的⁴。

铂或它的合金用作电器接触器、印刷电路、以及电镀。

Ru 和 Os 在 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 以下与无机酸不作用，而用碱的氧化熔融如 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$ ， KClO_3 等却能很好地溶解它。Rh 和 Ir 能特别抗酸的侵蚀，若为整块金属，甚至王水亦不能使两种金属溶解。粉末状的铑能溶解在王水中或热的浓 H_2SO_4 中。在氧气的压力下或氯酸钠存在下，在密闭的管内 $125\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下两种金属也能溶解于浓 HCl 中。在炽热的 Cl_2 作用下得到三氯化物。

Pd 和 Pt 比其它金属稍活泼些。Pd 用硝酸溶解后生成 $\text{Pd}^{IV}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2$ ；大块的金属与硝酸作用缓慢，而氧和氮的氧化物可加速此反应。海绵状的 Pd 也能慢慢地溶解在含有氯气或氧气的 HCl 中。铂很能耐酸的侵蚀而不被任何的单一无机酸所腐蚀，不过它易溶于王水中，甚至能慢慢地溶解在空气存在下的 HCl 中，这是因为：



铂并不是通常所认为的那种惰性物质。至少有七十个氧化-还原和分解反应是用金属铂催化的。例如 $\text{Ce}^{IV}-\text{Br}^-$ 的反应和

⁴ 例如，见，P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press 1968; also the Periodicals *Advances in Catalysis*, *Catalyst Reviews*, etc.

N_2H_4 分解成 N_2 和 NH_3 的反应。从反应电对的电化学性质的知识能够预言催化反应能否发生⁵。

Pd 和 Pt 均能迅速地与熔融的碱金属氧化物、特别是与它们的过氧化物及红热下的 F_2 和 Cl_2 起化学反应。用铂做实验室器皿, 加热时它与 P、Si、Pb、As、Sb、S 和 Se 这些元素结合。所以当这些元素的化合物同铂接触时在还原条件下加热, 金属受到腐蚀, 这一点很重要。

Pd 和 Pt 均具有吸附大量氢分子的本领, 并用 Pd 通过扩散净化 H_2 (见 5-16 节)

26-E-3. 铂系金属化学概述

这些元素的化学有一些共同的特点, 然而有很大变化, 其变化决定于氧化态的不同稳定性、立体化学等等。主要的一般相似点列于下面:

1. 二元化合物。有着大量的氧化物、硫化物、磷化物等等, 但是最重要的是卤化物。

2. 水合化学。水合化学几乎全都是络合物。存在着 Ru^{II} , Ru^{III} , Rh^{III} 和 Pd^{II} 的水合离子, 但是除 ClO_4^- 、 BF_4^- 、或对-甲苯磺酸根等以外的阴离子存在时也能形成络离子。许多想像简单溶液(如硫酸铑溶液)的确切性质是复杂的和常常是不清楚的。

许多的络离子都溶于水, 主要是卤化物或氮给予配位体。交换反应和动力学研究得出许多原因是有趣的: (a) 反位效应, 特别是具有正方形 Pt^{II} , (b) 三个过渡金属系的离子间的取代机理的不同, 以及 (c) 重金属络离子非常迅速的电子转移过程。

尽管所涉及物种可能常常不完全一致, 但是许多电势知识已

5 M. Spiro and A. B. Ravnö, *J. Chem. Soc.*, 1965, 78; M. D. Archer and M. Spiro, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 68, 78.

由极谱和其它研究而蒐集得到⁶。

3. 具有 π -酸配位体的化合物。(a)除了 Pd 和 Pt 都能形成二元羰基化物外(22-3 节)。大多数是多核羰基化物。已经知道了 Pd 和 Pt 的取代的多核羰基化物,所有六个元素均产生羰基卤化物和繁多的含有其它配位体的羰基络合物。

(b)对于 Ru,一氧化氮络合物是 Ru 化学的基本特点。

(c)特别广泛地研究了具有三烷基、三芳基磷和取代的磷类络合物的形成而对 R_3As 和 R_2S 络合物的形成研究得比较少。最为重要的是与三苯基磷和甲基取代磷形成的络合物,例如 $PPhMe_2$ 。 $PPhMe_2$ 络合物比 PPh_3 络合物更易溶于有机溶剂。而且也证明了用核磁共振有效偶合法来测定构型是特别有用的。

对于所有元素至少有一种氧化态的 PR_3 同 CO, 链烯, 卤化物和氢化物为配位体的混合络合物是共同的。

(d) 所有这些元素与碳成键的倾向强烈,特别是与链烯和炔; Pt^{II} , Pt^{IV} 以及 Pd^{II} 在很小范围内形成 σ 键的倾向很强烈,而 Pd^{II} 很容易形成 π -烯丙基物种。(23-5 节)

(e) 最大特点是形成氢化络合物,当较高氧化态的金属卤化物被还原时,特别是在叔磷或其它配位体存在时,可以形成 $M-M$ 键。从反应介质如乙醇或二甲基甲酰胺中除去氢是共同的。

(f) 对于 d^8 离子, Rh^I , Ir^I , Pd^{II} , Pt^{II} 的正常配位是正方形(尽管五-配位的物种是很普通的),氧化加成反应(24-A-2 节)是非常重要的。

最后,应该看到金属铂化学是一个非常活跃的研究领域,甚至不算非常多的专利,每年还发表了数百篇的研究论文。

6 R. N. Goldberg and L. G. Hepler, *Chem. Rev.*, 1968, 68, 229(铂系金属化合物的热力学数据和它们氧化-还原电势的权威性搜集,也有许多叙述性化学)。

二元化合物

26-E-4. 氧化物, 硫化物, 磷化物等

氧化物 众所周知的无水氧化物列于表 26-E-2 中; Ru^{IV} 和 Os 的四氧化物在后面讨论(26-F-1 节)。氧化物对于酸的水溶液一般是稍微惰性的, 用氢气还原得到金属, 在加热时便分解。许多金属氧化物的混合物, 例如 BaRuO_3 , CaIrO_3 , $\text{Ti}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ 等是已

表 26-E-2 铂系金属的无水氧化物^a

氧化物	颜色/形式	结 构	注 释
RuO_2	蓝 黑	金红石	在 1250°C 用 O_2 作用于 Ru 或在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 与 RuCl_3 反应; 通常 O -不充足
RuO_4	橙黄色结晶, 熔点 25°C , 沸点 100°C	四面体 分 子	26-F-1 节
OsO_2	铜 色	金红石	将 Os 在 NO 中或与 OsO_4 加热, 或使 $\text{OsO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 脱水
OsO_4	无色结晶 熔点 40°C , 沸点 101°C	四面体 分 子	在空气中加热 Os 所得正常产物, 见 26-F-1 节
Rh_2O_3	褐 色	刚 玉	加热 Rh^{III} 的硝酸盐或水合 Rh_2O_3
RhO_2	黑 色	金红石	在 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 高压 O_2 下加热水合 Rh_2O_3
Ir_2O_3	褐 色		加热 $\text{K}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2CO_3 得不纯物。
IrO_2	黑 色	金红石	$\text{Ir} + \text{O}_2$ 的正常产物; $>1100^\circ\text{C}$ 分解
PdO	黑 色		由 $\text{Pd} + \text{O}_2$ 生成; 875°C 分解, 不溶于任何酸。
PtO_2	褐 色		水合 PtO_2 脱水, 650°C 分解

- a. 在 $800\sim 1500^\circ\text{C}$ 氧气中, 存在气态氧化物: RuO_3 , OsO_3 , RhO_2 , IrO_2 , PtO_2 。存在着许多其它性质不固定的固体: RuO_3 , OsO_3 , Ru_2O_5 , Rh_2O_5 , Os_2O_5 , Ru_2O_{10} 。
- b. 磁学性质见 J. M. Fletcher *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 653。
- c. 已知二种形式的 PtO_2 和 Pt_3O_4 : H. R. Hoekstra, S. Siegel and S. Tani, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 141; *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 3803; O. Muller and R. Roy, *J. Less Common Metals.*, 1968, 16, 129 (also Rh)。

知的。^{7a}

水合氧化物 当 NaOH 加到金属水溶液中, 通常沉淀出水合氧化物, 但是从强碱离子中游离出它们是困难的而有时很容易变成胶体。刚得到的新鲜沉淀可以溶解在酸中但是老化以后不仅溶解相当困难而且或者根本不溶。

从 Ru^{III} 氯化物溶液中得到的大概是 $\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 它很容易被空气氧化, 可能氧化成黑色的 $\text{Ru}_2\text{O}_{2+x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 用乙醇, 氢气等还原 RuO_4 或 RuO_4^{2-} 溶液也形成 $\text{RuO}_{2+x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ^{7b}。还原 OsO_4 或把 OH^- 加到 OsCl_6^{2-} 溶液中会产生 $\text{OsO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 是从 Rh^{III} 溶液中形成的黄色沉淀。在碱性溶液中, 强氧化剂使它能转变成 $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 后者在脱水时失去氧。 $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 仅在潮湿的空气中能得到; 至少它部分地被空气氧化成 $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 无论是用温和的氧化剂与 $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 作用还是在 H_2O_2 存在时把 OH^- 加到 IrCl_6^{3-} 中均形成 $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。在 NaHCO_3 缓冲溶液中用 ClO_2^- 或 BrO_3^- 对 Rh 和 Ir 的溶液作用得到它们的氧化物的沉淀, 为这些元素提供了较好的选择性分离。

$\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 是一种黄色胶状沉淀, 在空气中干燥时含水量减少转变成褐色, 在 100°C 时失去更多的水, 最终变成黑色; 要完全脱水, 一定失氧。

PtCl_6^{2-} 同 Na_2CO_3 一起煮沸, 得到红棕色的 $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。它溶解在酸中也溶解在强碱中产生了被认为是六羟基合铂的溶液, $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ 。水合氧化物加热到 200°C 左右就变成不溶性的。用 NaNO_3 和氯铂酸在 550°C 左右熔融所形成的褐色氧化物, 然后用水萃取可溶性盐, 这就是所知的爱登斯(Adams')催化剂, 它

7a R. D. Shannon, D. B. Rogers and C. T. Frewitt, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 713, 719, 723.

7b J. M. Fletcher *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 653.

广泛地用在有机化学的催化还原反应中。

把 OH^- 加到 PtCl_4^{2-} 中得到了很不稳定的 Pt^{II} 的水合氧化物; 在 $120\sim 150^\circ\text{C}$, CO_2 中干燥后, 它近似地成为 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ 但是在较高温度下干燥时产生 PtO_2 和 Pt 。

硫化物, 磷化物和相似化合物 金属和其它元素如 S, Se, Te, P, As, Bi, Sn 或 Pb 在选择适当的条件下直接相互作用产生出黑色的、常常是半金属的固体, 它能抵抗除硝酸以外的任何酸的腐蚀。这个产物可以是化学计量的化合物和/或是非-化学计量的相, 这一点取决于制备的条件。

硫属化合物⁸和磷化物通常稍类似于其它过渡金属。确实许多磷化物的例子与铁系磷化物是同构体, 即。 Ru_2P 与 Co_2P ; RuP 与 FeP 和 CoP ; RhP_3 , PdP_3 与 CoP_3 和 NiP_3 它们分别为同构体。

H_2S 通入金属铂盐溶液亦能得到硫化物。所以从 PtCl_4^{2-} 和 PtCl_6^{2-} 分别得到 PtS 和 PtS_2 ; 从 Pd^{II} 溶液得 PdS , 当它与 S 共热便产生 PdS_2 ; Ph^{III} 和 Ir^{III} 的硫化物没有严格确定的组成认为是 $\text{M}_2\text{S}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

26-E-5. 铂系金属的卤化物⁹

我们这里主要讨论二元卤化物。所有的铂系金属均能形成多种氧化态的卤素络合物, 而这些络合物, 和它们密切相关的水合卤化物一样, 分别在各自的有关元素中讨论。

氟化物 这些化合物列于表 26-E-3 中。最有趣的是六氟化

8 A. Wold, in *Platinum Group Metals and Compounds*, Adv. Chem. Series, No. 98, Amer. Chem. Soc., 1971.

9 J. H. Canterford and R. Colton, *Halides of the Second and Third Row Transition Series*; Interscience-Wiley, 1968 (一本述及卤化物和卤化物络合物的参考书); G. Thiele and K. Brodersen, *Fortschr, Chem. Forsch.*, 1968, 10, 631 (卤化铂的结构化学)。

表 26-E-3 铂系金属的氟化物

II	III	IV	V	VI
—	RuF_3 褐色	RuF_4 沙黄色	$[\text{RuF}_5]_4$, 暗绿色 ^b 熔点: 86.5°C 沸点 227°C	RuF_6 暗褐色 熔点 54°C
—	—	OsF_4 黄色	$[\text{OsF}_5]_4$, 蓝灰色 ^b 熔点: 70°C , 沸点 225.9°C	$[\text{OsF}_6]^a$ 淡黄 ^b 熔点 33.2°C , 沸点 47°C
—	RhF_3 红色	RhF_4 紫红色	$[\text{RhF}_5]_4$ 暗红	RhF_6 黑色
—	IrF_3 黑色	—	$[\text{IrF}_5]_4$ 黄绿色, 熔点 104°C	$[\text{IrF}_6]$ 黄色, 熔点 44.8°C 沸点 53.6°C
PdF_2 紫色	c	PdF_4 砖红	—	—
—	—	PtF_4 黄褐色	$[\text{PtF}_5]_4$ 深红色 ^a 熔点 80°C	PtF_6 暗红 熔点 61.3°C , 沸点 69.1°C

a. OsF_7 , 在激烈条件下制备 (500°C , 400 大气压 F_2), -100°C 以上解离, 仅在高压 F_2 下稳定 (O. Glemser *et al.*, *Chem. Ber.*, 1966, 99, 2652); 对于 OsF_6 的存在是有些证据的。

b. 无色蒸气。

c. PdF_3 是 $\text{Pd}^{2+}\text{PdF}_6^{2-}$ 。

物, 仅仅 Pd 的六氟化物尚未知道。OsF₆ 是 Os 在 300°C 时氟化的正常产物, 是本族中最为稳定的化合物, 其它的六氟化物是氟化反应的最初产物, 但由于它们热不稳定性, 所以从气相中收集必须要冷却。铂丝在氟中用电流点火后, 继续到反应放热产生 PtF₆ 的红色蒸气。

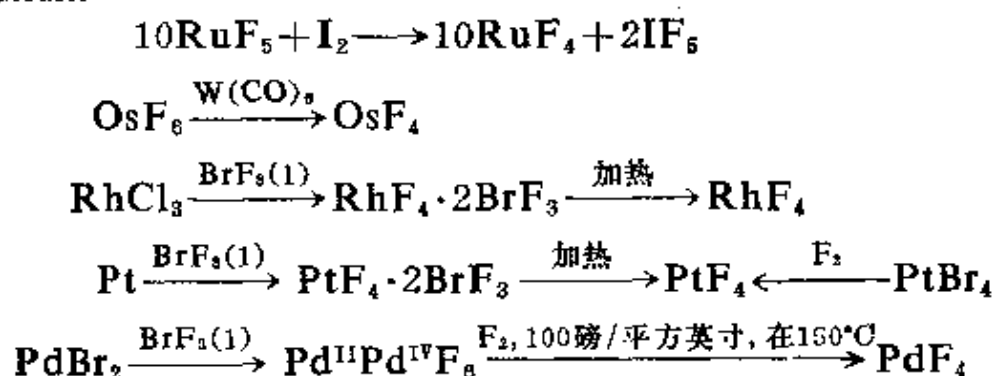
六氟化物的稳定性按 $\text{W} > \text{Re} > \text{Os} > \text{Ir} > \text{Pt}$, 和 $\text{Ru} > \text{Rh}$ 的顺序, 解离成氟和较低价氟化物。PtF₆ 是已知最强的氧化剂之一; 它与氧和氙反应产生 $\text{O}_2^+\text{PtF}_6^-$ 和 $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_n$ 。(14-5 节和 17-4 节)。化合物的挥发性也是随着质量的增加而降低。

所有六氟化物都是非常活泼的和腐蚀性的物质，而通常必须在 Ni 或蒙乃尔(Monel)合金器皿中处理，必要时可用石英器皿。在室温下实际上只有 PtF_6 和 RhF_6 才同玻璃反应(即使是严格的干燥)。除了热解离以外，紫外线照射也引起分解成较低价的氟化物，即 OsF_6 分解成 OsF_5 。六氟化物的蒸气与水蒸气发生水解反应，而与水反应激烈，例如 IrF_6 与水反应生成 HF ， O_2 ， O_3 和水合 IrO_2 ，而 OsF_6 与水反应生成 OsO_4 ， HF 和 OsF_5 。六氟化物是八面体构型，仔细地研究了它们的磁性和光谱性质。

五氟化物是由 MF_6 的热分解或金属的控制氟化而得到的。所以 Ru 在 300°C 时氟化的正常产物是 RuF_5 和 PtCl_2 在 350°C 时氟化的正常产物是 PtF_5 。 OsF_5 通常是用 OsF_6 的紫外分解或者在 IF_5 中用 I_2 还原得到。在 400°C 时 Rh 的氟化产生 RhF_5 而 Ir 在 $\sim 360^\circ\text{C}$ 氟化产生 IrF_5 。

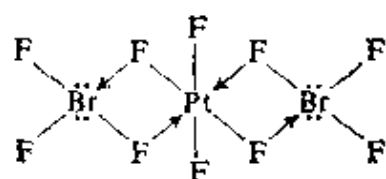
所有五氟化物都是同晶型的，也是很活泼的，可以水解的物质。最显著的特点是聚合而产生具有非线型 $\text{M}-\text{F}-\text{M}$ 桥的四聚物¹⁰，除了稍微畸变以外都类似于 Nb、Ta 和 Mo(26-B-2 节)的五氟化物。加热时颜色要发生某些变化，如绿色的 $[\text{OsF}_5]_4 \rightarrow$ 绿色的液体 \rightarrow 兰色液体 \rightarrow 无色蒸气，这大概是由于解聚的缘故。

四氟化物通过如下反应得到：



如上述 BrF_3 的加合物的形成是重金属氟化物的制备中一个

10 S. J. Mitchell and J. H. Holloway, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 2789.

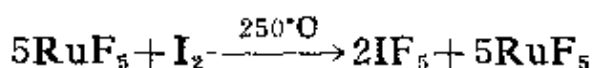


(26-E-1)

十分共同的特点;这些加合物可以是离子型的,即, $[\text{BrF}_2^+]_2 \cdot \text{MF}_6^{2-}$,但是它们更可能如图(26-E-1)型的氟桥物种或单桥聚合物。

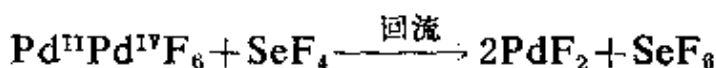
四氟化物遇水激烈地水解。在 PdF_4 和 PtF_4 中,金属在二个变平的四面体的中心(参看 UCl_4)是八配位的。

三氟化物。 RuF_3 最好是用还原法制备:



Rh 或 RhCl_3 在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 下直接氟化产生 RhF_3 ; 固体 RhF_3 不与水或碱作用。 IrF_3 只能用间接地还原 IrF_5 的方法制备,如在 50°C 用 Ir 还原,它对于水的反应也比较惰性。 Rh 和 Ir 的三氟化物具有稍微畸变了 ReO_3 结构。

二氟化物。二氟化钯可以用下面的反应来制备:



这仅是 Pd^{II} 的一个简单化合物,它是顺磁性的化合物以及磁矩与所观察到的八面体配位是一致的。 Pd^{2+} 离子也存在于 $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6$, $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{F}_6$ 和 $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Ge}^{\text{IV}}\text{F}_6$ 化合物中,把 BrF_3 加到 PdBr_2 和 SnBr_4 的混合物中就可得到这些化合物。

氟化物,溴化物和碘化物 无水卤化物(除氟化物以外一见表 26-E-3)列于表 26-E-4 中;它们通常是在选择适当的条件下直接相互作用得到的。较高氧化态的卤化物加热后形成较低氧化态的卤化物。

除了 Pd 和 Pt 的卤化物外一般是不溶于水的,稍有惰性而对于制备络合物用处不大。在以后讨论的水合卤化物为此目的而常用到。

表 26-E-4 铂系金属无水氯化物、溴化物和碘化物^a

氧化态	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
II	—	—	—	—	PdCl ₂ ^b 红 色	PtCl ₂ ^b 黑红色
	—	—	—	—	PdBr ₂ 红黑色	PtBr ₂ 褐 色
	—	^c	—	—	PdI ₂ 黑 色	PtI ₂ 黑 色
III	RuCl ₃ ^e	OsCl ₃ 暗灰色	RhCl ₃ 红 色	IrCl ₃ 棕 红	—	PtCl ₃ 绿 黑
	RuBr ₃ 暗 褐	OsBr ₃ 黑 色	RhBr ₃ 暗 红	IrBr ₃ 黄 色	—	PtBr ₃ 绿黑色
	RuI ₃ 黑 色	OsI ₃ 黑 色	RhI ₃ (?) 黑 色	IrI ₃ 黑 色	—	PtI ₃ (?) 黑 色
IV	^d	OsCl ₄ —	—	IrCl ₄ (?) —	—	PtCl ₄ 红 棕
	—	黑 色	—	—	—	PtBr ₄ 暗 红
	—	OsBr ₄ 黑 色	—	IrBr ₄ (?) —	—	PtI ₄ 棕 黑
	—	—	—	IrI ₄ (?) —	—	—

a. 灰色金属性的 OsI 和 Rh 和 Ir 的较低价卤化物的存在有些证据。

b. 两种或多种多晶体；粉末状 PtCl₂ 为淡黄褐色。

c. 两种形式， α -RuCl₃ 黑色， β -RuCl₃ 褐色。

d. 某些证明 RuCl₄ 以蒸气状态存在。

e. 所谓较低价碘化物是 OsI₃ 和氧化的混合物。(H. Schäfer *et al.*, *Z. anorg. Chem.*, 1971, 383, 49)。

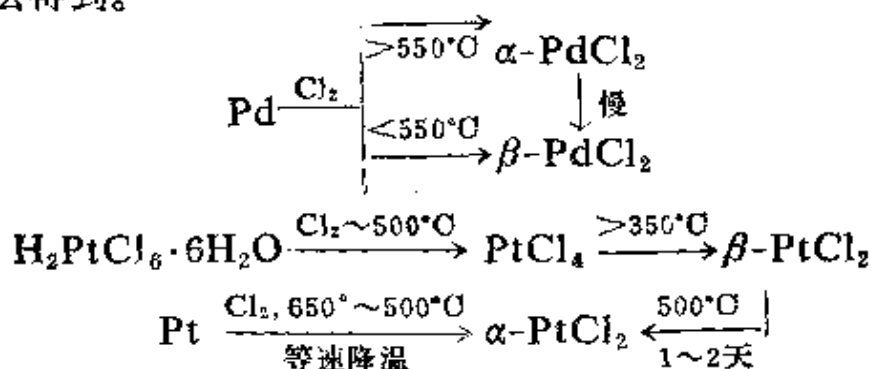
三氯化钨有二种形式。金属与 Cl₂+CO 在 370°C 时相互作用产生 β -型，它在 450°C Cl₂ 中转变成黑色的叶片状的 α -型。它具有层式晶格和反铁磁性。从三氯化钨的水溶液与 KI 沉淀得到所谓碘化物，在它的红外光谱中常常含有强的 OH 谱带，这大概是在晶格中有 OH 桥。

四氯化钨是温度在 650°C 以上使用过量 Cl₂ 制备的；另一方面也生成了有三氯化物的混合物。把低压氯气通入系统中在 470°C

时 OsCl_4 分解便得到三氯化铱的混合物。

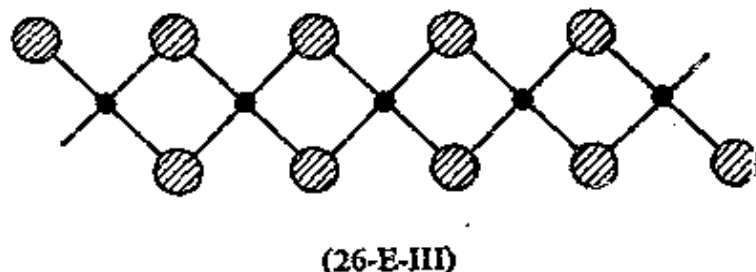
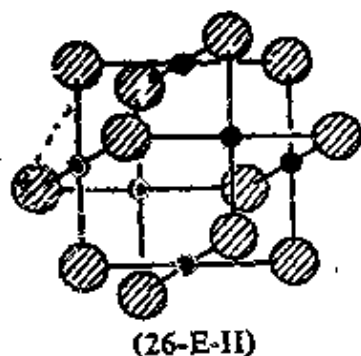
三氯化铑有着与 AlCl_3 一样的层式晶格的同构体, 它是非常惰性的。然而, 当 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (见下文) 在干燥的 HCl 中, 180°C 脱水后得到很活泼的红色产物, 溶解于水或四氢呋喃中; 加热到 300°C 就失去了这种性质。

二氯化钯和二氯化铂二种化合物均存在二种形式, 都可以按附图方法得到。



这些氯化物不像离子型和顺磁性的卤化镍或 PdF_2 , 是分子型或多聚物, 是抗磁性的, 而且波恩-哈柏 (Born-Haber) 计算指出离子晶格应当是吸热的。

这些化合物的 β -型是同晶的并有着以 M_6Cl_{12} 为单位的分子结构 (26-E-II); 主要是通过卤桥而不是通过金属—金属键) 似乎使结构大都变得稳定。 $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ 溶解在苯中的事实说明了分子的性质¹²。



11 R. Mattes, *Z. anorg. Chem.*, 1969, 364, 290.

12 U. Wiese et al., *Angew. Chem. Internat Edn.*, 1970, 9, 158

尽管 β - PtCl_2 的结构是不明确的, 但它与具有平面链 (26-E-III) 的 α - PdCl_2 的结构是不同的。

氯化亚钯可溶解在盐酸中, 形成 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 离子而且也与许多配位体 L, 例如胺类、苕腈和膦类进行反应产生 L_2PdCl_2 和 $[\text{LPdCl}_2]_2$ 类型的络合物; PtCl_2 与 PdCl_2 相似。

绿黑色的三氯化物, PtCl_3 , 含有 Pt^{II} 和 Pt^{IV} 具有以 $[\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}]$ 为单元的无限的链, $(1/\infty)[\text{PtCl}_2\text{Cl}_{1/2}]$ 含有通过公用边相连的 PtCl_6 畸变八面体, 类似于 PtI_4 的链。氯化物和 PtBr_3 和 PtI_3 相似, 是由 Pt 和卤素在温度梯度下反应制备的¹²。

氯化铂通常是氯铂酸在 Cl_2 中加热到 300°C 得到的。带红褐色的结晶易溶于水, 大概产生 $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 离子, 并能溶解在极性溶剂中。它的结构尚不知道而 PtI_4 具有 PtI_6 八面体结构通过碘桥连结, 并带有两个顺式非成桥的 I 原子。¹³

卤氧化物和络卤化物。许多铂系金属的络氟化物和其它的卤氧化物已鉴定, 如: RuOF_4 , OsO_3F_2 , OsOF_5 , $\text{PtO}_x\text{F}_{3-x} (?)$, OsOCl_4 , 和 Os_2OCl_6 。这些化合物及络氟阴离子是不太重要的或没有多大用处的, 但是某些络氯阴离子将在后面各节讨论。

26-F. 钨和钼¹

26-F-1. 概述: 立体化学

钨和钼化学除了像硫化物或磷化物以及具有像 CO , PR_3 , 或 $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 为配位体的络合物以外, 与铁化学略相似。高氧化态, VI 和 VIII, 比铁更容易得到, 四氧化物, MO_4 , 卤氧化物和络氧阴离

13 K. Brodersen, G. Thiele and B. Holle, *Z. anorg. Chem.*, 1969, 369, 154

1 W. P. Griffith, *The Chemistry of the Rare Platinum Metals; Os, Ru, Ir and Rh*, Interscience-Wiley, 1969; B. R. James, *Inorg. Chem. Acta Rev.*, 1970, 4, 73 (钨络合物的均相催化作用)

子的化学是广泛而重要的。Ru、Os 和 Re 化学，特别是在络氧、氮及氮化物的络合物方面是类似的。

对于钌，主要的较低氧化态有零，II 和 III，而对于锇则是 0，III

表 26-F-1 钌和锇的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	实 例
Ru^{-II}	4	四面体(?)	$\text{Ru}(\text{CO})_4^{2-}$ (?), $[\text{Ru}(\text{diphos})_2]^{2-}$
Ru^0, Os^0	5	三角双锥?	$\text{Ru}(\text{CO})_5, \text{Os}(\text{CO})_5, \text{Ru}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_2$
Ru^I, d^7	6^d		$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2, [\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}]_2$
$\text{Ru}^{II}, \text{Os}^{II}, d^6$	5	见本文	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$
	5	三角双锥	$\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$
	6^a	八面体	$[\text{RuNOCl}_5]^{2-}, [\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+},$ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-},$ $\text{RuCl}_2\text{CO}(\text{PEtPh}_2)_3,$ $\text{OsHCl}(\text{diphos})_2$
$\text{Ru}^{III}, \text{Os}^{III}, d^5$	$6^{a,b}$	八面体	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{2+}, [\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ $[\text{Os}(\text{didy})_3]^{2+}, \text{K}_3\text{RuF}_6, [\text{OsCl}_5]^{2-}$
$\text{Ru}^{IV}, \text{Os}^{IV}, d^4$	$6^{a,b}$	八面体	$\text{K}_2\text{OsCl}_6, \text{K}_2\text{RuCl}_6,$ $[\text{Os}(\text{diars})_2\text{X}_2]^{2+}, \text{RuO}_2^+$
$\text{Ru}^V, \text{Os}^V, d^4$	7	?	$\text{OsH}_4(\text{PMePh})_2$
	5在蒸气中(?)		RuF_5
$\text{Ru}^{VI}, \text{Os}^{VI}, d^2$	6	八面体	$\text{KRuF}_6, \text{NaOsF}_6, (\text{RuF}_6)_4$
	4	四面体	RuO_4^-
	5	?	OsOCl_4
	6^b	八面体	$\text{RuF}_6, \text{OsF}_6, [\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-},$ $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}, [\text{OsNCl}_5]^{2-}$
$\text{Ru}^{VII}, \text{Os}^{VII}, d^1$	4	四面体	RuO_4^-
	6	八面体	OsOF_6
$\text{Ru}^{VIII}, \text{Os}^{VIII}, d^0$	4	四面体	$\text{RuO}_4, \text{OsO}_4, [\text{OsO}_3\text{N}]^-$
	5	?	OsO_3F_2
	6	八面体	$[\text{OsO}_3\text{F}_3]^- [\text{OsO}_4(\text{OH}_2)]^{2-}$

a. 对于 Ru 是最普通的状态。

b. 对于 Os 是最普通的状态。

c. 存在金属—金属键。

d. 若为 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ，假定占有三配位的位置。

和IV。尽管在二甲基乙酰胺中用氢还原 RuCl_3 所得到的对空气敏感的褐色溶液可能含有 Ru^{I} 物种²。但是对二种元素氧化态 I (化合物中以金属—金属键形式除外)的存在没有良好证据。它们的氧化态和立体化学简略地列在表 26-F-1 中。

氧化态 0, d^8 。这种氧化态的化学主要是金属羰基化物, 已经知道了两种元素的单核和多核羰基化物。二种类型都能发生取代反应并在多核类中常保留着簇状的结构。它们也发生质子化反应, 已知了各种各样的氢化物。我们没有明确地解释这些化合物而在其它章节中记录了一些化学性质 (二十二, 二十三和二十四章) 而某些性质在本章的后部分讨论。

氧化态 II, d^6 。已知道许多具有 CO , PR_3 和类似的 π -酸配位体的 Ru 和 Os 络合物。也存在着大量的其它配位体的 (主要是氯, 氨和其它胺) 络合物。已制备出 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 水合离子, 但是它很容易被氧化成 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。钌的最特征的络合物是芳胺类络合物。

全部 Ru^{II} 和 Os^{II} 络合物正如 t_{2g}^6 组态所预料的那样, 是八面体和抗磁性的。虽然这些化合物相当不稳定的, 但反应常常继续保持构型, 所以认为反应是一个缔合机理。

氧化态 III, d^5 。以 π -酸和 σ -给予体为配位体的络合物化学都是很广泛的。钌(III) 物种比钌(III) 物种更普遍。所有络合物都是具有一个未成对电子的低自旋型八面体的络合物。

我们注意到许多 Ru 的络合物具有分数氧化数, 如在 $[\text{Ru}_2(\text{OOCCH}_3)_4]^+$ 中为 2.5 而更为普遍的是 3.5, 如在“钌红”中(见下文)。

氧化态 IV, d^4 。在这种氧化态中, 虽然有少数的阳离子型的物

2 B. Hui and B. R. James, *Chem. Comm.*, 1969, 198.

种如 $[\text{Os}(\text{diars})_2\text{X}_2]^{+}$ ，更多的还是中性或阴离子型络合物；但是与 II 和 III 氧化态比较只得到较少的络合物。然而，对于 Os 却是主要氧化态， OsCl_6^{2-} 离子是很稳定的。

另外，混合氧化态的化合物是共有的，而在高氯酸盐或其它不络合的介质中可能存在着多核络合物。

Ru^{IV} 和 Os^{IV} 络合物都是八面体或畸变的八面体结构，因此应该具有 t_{2g}^4 电子组态。当金属离子的轨道自旋偶合常数变成像在 Os^{IV} 中一样高时图 26-1 前的一段，那么这种组态就特别决定于不规则的磁性。在这种情况下主要作用是使得有效磁矩远低于只考虑自旋值(2.84 玻尔磁子)，在室温下 Os^{IV} 络合物的特征值是 1.2~1.7 玻尔磁子范围内。当温度降低时，有效磁矩将随着绝对温度的平方根而减少。在室温下 Ru^{IV} 络合物的正常的磁矩实际上是 2.7~2.9 玻尔磁子，但是当温度降低时，它也随 $T^{1/2}$ 而减少。在 Ru^{IV} 和 Os^{IV} 络合物中关于 $d-d$ 跃迁了解的很少，这是因为强的电荷转移谱带严重地掩蔽了有关的吸收谱带。

钌和锇的四氧化物可以从水溶液中能够把它蒸馏出来，利用它们高挥发性很容易回收和分离。硝酸能充分氧化锇化合物，但是对钌需要更强的氧化剂。因此 OsO_4 是商品原料，用浓 HCl 还原 RuO_4 所得到的“ $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ”是制备钌化合物的常用原料，所以我们首先讨论高氧化态。

26-F-2. 钌和锇(VI), (VII) 和 (VIII) 络氧化物

四氧化钌和四氧化锇以及络氧阴离子提供一些更为奇异的和很有用的化学特征。较重要的化合物或离子如表 26-F-2 所示。

四氧化物, RuO_4 和 OsO_4 这两个挥发性的、晶体(表 26-E-2, 26-E-4 节)是具有刺激性的、类似臭氧气味的特征的有毒物质。 OsO_4 对眼睛是特别危险的，因为它容易被有机物质还原成黑色氧化物，实际已利用它的稀的水溶液作为生物着色剂。

表 26-F-2 某些Ru和Os的络氯化物和离子

VIII	VII	VI
RuO_4	RuO_4^-	RuO_4^{2-} $\text{RuO}_2\text{Cl}_4^{2-}$
OsO_4		$[\text{OsO}_2\text{X}_4]^{2-a}$
OsO_4N^-		$[\text{OsO}_2(\text{OH})_2\text{X}_2]^{2-b}$
$\text{OsO}_4\text{X}_2^{2-a}$	OsOF_6	

a. $\text{X}=\text{F}$ 或 OH 。

b. $\text{X}=\text{Cl}$, CN 或 0.5 草酸根等。

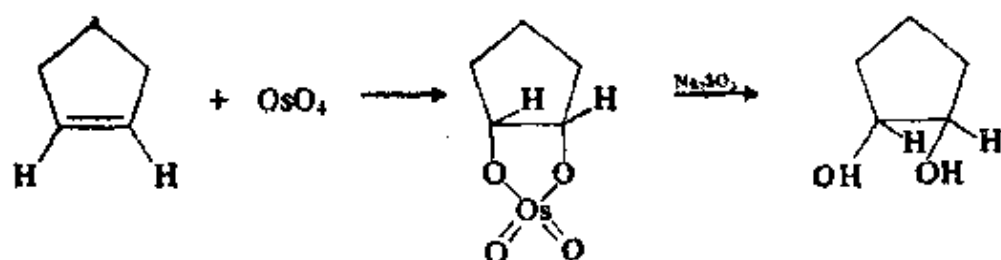
用氧化剂如: MnO_4^- , AuCl_4^- , BrO_3^- 或 Cl_2 处理酸性钌溶液时, 得到四氧化钌; 氧化物可以从溶液中蒸馏出或用气流吹出。也可以采用浓的高氯酸溶液蒸馏法或把 Cl_2 通到 NaOH 的钌酸盐的熔融物中来制备。

用燃烧钌的方法或用硝酸、硫酸中的过二硫酸盐或类似试剂氧化钌的溶液可以得到四氧化钌。

二种化合物均是四面体结构³。它们极易溶于 CCl_4 中, 并且用 CCl_4 可以从水溶液中萃取它们。 RuO_4 完全溶于稀的硫酸中产生金黄色的溶液; OsO_4 是微溶性的。它们四氧化物都是强氧化剂。 $\sim 180^\circ\text{C}$ 以上, RuO_4 能爆炸, 产生 RuO_2 和 O_2 , 而光使它慢慢地分解; 在对热、光稳定性两方面, OsO_4 更为稳定。发现 OsO_4 在有机化学中有专门的用处⁴, 由于它能够加成到烯烃的双键上产生顺式酯, 然后又能被 Na_2SO_3 还原成顺式-二羟基化合物:

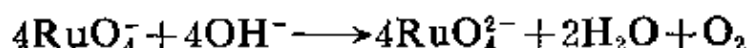
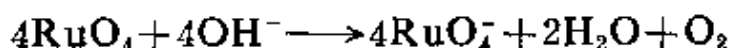
3 R. S. McDowell and M. Goldblatt. *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 625.

4 L. F. Fieser and M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vols. 1 and 2, Wiley, 1967, 1969; P. N. Rylander, *Engelhard Tech. Bull.* 1969, 9, 90.



在 H_2O_2 或 ClO_2 参加下, 应用氧化物的催化作用也能达到同样目的。四氧化钌同有机物反应更激烈, 但有些也用作氧化剂⁵; 在次氯酸钠溶液中用 RuCl_3 是一个方便的催化方法⁶。

RuO_4 和 OsO_4 均能溶解在碱金属的氢氧化物溶液中, 但是性质完全不同。 RuO_4 首先被氢氧化物还原成高钌酸盐(VII), 然后进一步被还原成钌酸盐(VI):



另一方面, OsO_4 生成 $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 离子, 在下面讨论。 Ru 和 Os 之间所表现出的差别是由于 $5d$ 金属络氧阴离子有增大配位层的能力。 ReO_4^- 有类似的行为, 在浓碱中产生黄色的内消旋式高铼酸:



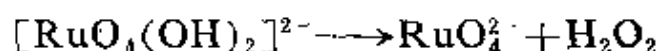
钌酸盐 (VI) 和 (VII) Ru 和 Mn 的络阴离子非常相似, MO_4^- 和 MO_4^{2-} 都已知道。

Ru 或它的化合物在氧化剂存在下同碱熔融产生了含有高钌酸根离子 RuO_4^- 的绿色熔融物。由于碱的浓度大, 溶于水后得到深橙色稳定的钌酸根(VI)离子, RuO_4^{2-} 。然而, 假如在冰冷的 $1M$ KOH 中收集 RuO_4^- , 可以得到黑色的 KRuO_4 晶体, 干燥时, 它是稳定的。淡黄绿色的高钌酸盐溶液能被氢氧根离子还原, 动力学研

5 P. N. Rylander, *Engelhard Tech. Bull.*, 1969, 9, 135.

6 S. Wolfe, S. K. Hasan and J. R. Campbell, *Chem. Comm.*, 1970, 1420.

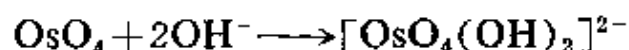
究认为与含有 OH^- 配位的不稳定的中间体有关—与 $3d$ 轨道的金属络氧阴离子相比, 对另外 OH^- 的存在没有证据证明, 因为在还原 $[\text{RuO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 时也形成 H_2O_2 , RuO_4^- 被 H_2O_2 不完全还原到 RuO_4^{2-} , 所以这样的一步



好象是有道理的。

四面体 RuO_4^{2-} 离子在碱性溶液中具有中等的稳定性。它与钼(VI)酸盐相反, 具有两个不成对的电子是顺磁性的。可以看到许多钌类化合物特别是在碱性溶液中能被 KMnO_4 氧化成 RuO_4^{2-} ; 被次氯酸盐氧化成 RuO_4 和 RuO_4^{2-} 离子的混合物; 被 Br_2 氧化成 RuO_4 。 RuO_4 离子可以很方便地被碘离子还原成 RuO_4^{2-} , 若 I^- 过量则能进一步还原。

钨酸盐 OsO_4 可适度地溶解在水中, 它在水溶液中的吸收光谱和在正己烷中一样, 表示它仍是四面体。然而, 在强碱溶液中能发生 OH^- 离子配位形成深红色的溶液:



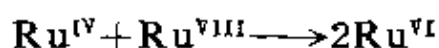
从这个溶液中可以分离出如 $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ 的红色盐。这种“高钨酸盐”具有反式-羟基。用乙醇或其它试剂还原这样的高钨酸盐溶液产生钨(VI)酸盐离子, 它在水溶液中是粉红色, 在甲醇中是兰色, 金属在碱中熔融氧化也得到它的盐; 在溶液和盐中的 $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ 离子是八面体。与相应的 RuO_4^{2-} 离子不同, 它是抗磁性的。由于离子的抗磁性, 它的取代衍生物如 $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, 均具有反式-二氧基, 这些都可以用配位场理论来解释。假如 z 轴通过两个氧化物的配位体和 x 及 y 轴通过 OH , e_g 能级将按正方形场分裂成为 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 二个单重态而 t_{2g} 能级产生一个单重态, d_{xy} 和一个双重态, d_{xz}, d_{yz} , 氧化物配位体通过 π 重叠(主要与 d_{xz} 和 d_{yz})形成 $\text{Os}=\text{O}$ 键。因此, 降低了这些轨道

稳定性,留下低能量的 d_{xy} 轨道,被两个电子占据,导致了抗磁性。

其它络氧物种 用气态 HCl 和 Cl_2 处理 RuO_4 时,产生 $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$ 吸湿性的晶体,由它可以制备 Rb 和 Cs 的盐。 $[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 离子被水分解:



但是,有证据证明其它的 Ru^{VI} 物种存在于溶液中。假如在稀 H_2SO_4 中用 Na_2SO_3 或 FeSO_4 还原 RuO_4 ,就得到了含有 Ru^{VI} 绿色的溶液;尽管这类化合物的真正本质还不知道,大概是生成 $[\text{RuO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ 离子。新制备的深褐色的 Ru^{IV} 溶液与 RuO_4 在稀 H_2SO_4 中混合可以生成 $[\text{RuO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ 绿色离子:



在几小时内这个绿色溶液就分解成 Ru^{IV} 和相似于氧化态 VI , VII , VIII 的所有钌类化合物,它们都能被过量的碘离子还原成 Ru^{III} 。

钨酸根离子 $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ 能同各种离子如 Cl^- 、 Br^- 、 CN^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 NO_2^- 发生取代反应产生橙色或红色晶状的盐,常常叫做钨基衍生物。也可以由 OsO_4 直接同相应化合物作用得到它们,例如与 KCN 水溶液得到 $\text{K}_2[\text{OsO}_2[\text{CN}]_4]$ 盐。这个特殊的离子用盐酸或硫酸处理也不变化,尽管其它的络氧阴离子比上述钨基盐更要稳定,但是在水溶液中仍是不很稳定的。

还有 $[\text{OsO}_2(\text{OH})_2\text{X}_2]^{2-}$ 类型的衍生物,碱金属氟化物在低温下作用于 OsO_4 产生红色或棕色 $[\text{OsO}_4\text{F}_2]^{2-}$ 离子盐,它溶于水,但不稳定。

在 250°C 将 OsO_2 氟化产生绿色的 OsOF_5 (熔点 59°C)⁷。下面叙述络氧氮化合物。

7 N. Bartlett, N. K. Jha and J. Trotter, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 536, 543.

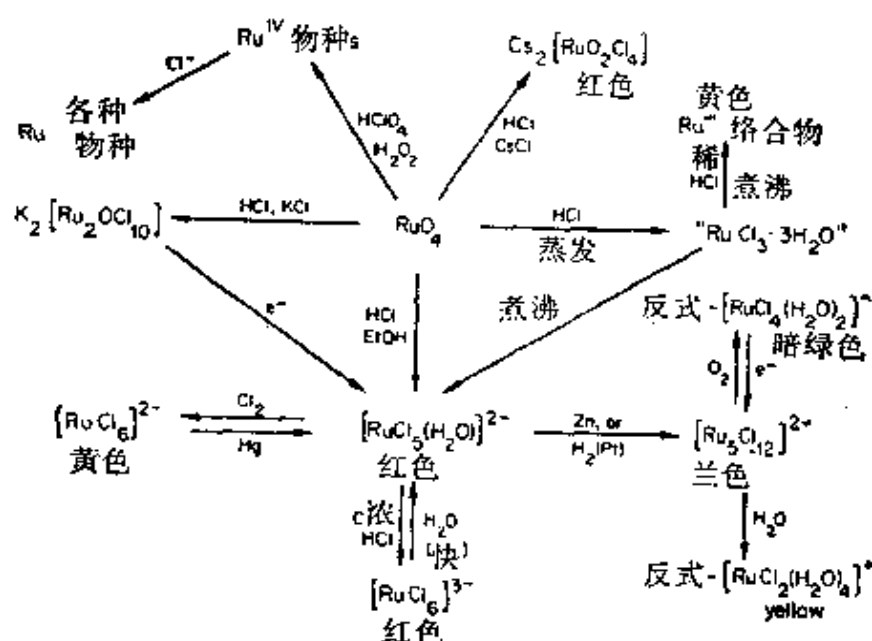


图 26-F-1 氯钌络合物的某些反应

26-F-3. 钌和铑的络氯化合物

鉴于水溶液中的络氯化合物的重要性，我们把不同的氧化态一起讨论。

氯钌络合物 图 26-F-1 给出了氯钌络合物的某些常见的反应。

氯钌 (IV) 络合物 在 KCl 存在时用 HCl 还原 RuO_4 产生 $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ 的红色结晶，这是 $\text{M}_2\text{OX}_{10}^{4-}$ 离子 ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br , $\text{M}=\text{Ru}$ 或 Os) 的第一个例子。这个络合物具有图 26-F-2 所示的结构。用简单的分子轨道处理 $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$ 基可以解释离子的抗磁性。如果我们假定把这个原子沿着配位体系的 z 轴方向放置，而且假定环绕在每个 Ru^{IV} 离子的配位场必须是八面体，在同氧反应之前每个钌 (IV) 离子将具有 $d_{xy}^2, d_{xz}^1, d_{yz}^1$ 组态。每个 Ru^{IV} 的 d_{xz} 轨道和氧的 p_z 轨道作用下形成三个三中心的分子轨道，一个成键轨道，一个近似的非键轨道和一个反键轨道。四个电子 (每个 Ru^{IV} 提供一个和氧提供二个) 将占据两个较低分子轨道。同样类型

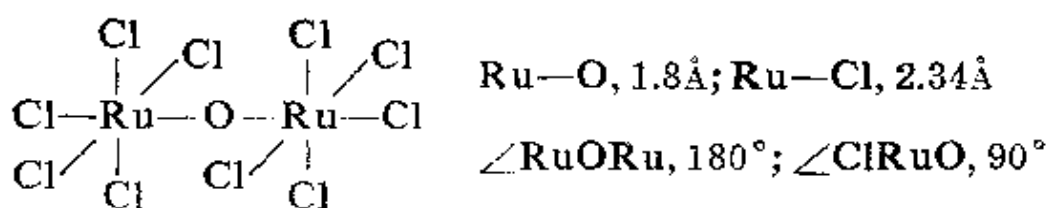


图 26-F-2 $[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]^{4-}$ 离子的结构

的相互作用也发生在 $\text{Ru}d_{yz}-\text{O}p_y-\text{Ru}d_{yz}$ 组的轨道。因此所有电子自旋变成配对。

$[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{2-}$ 的还原反应常常产生 Ru^{III} 物种，所以制备简单的六氯络钌(IV)酸根离子或它的盐最好用氯气氧化氯钌(III)物种。虽然在溶液中离子是黄色的，而盐却是深褐色的或紫色的；它们与其它的八面体 Os, Ir, Pd 和 Pt 盐是同晶型的。

水溶液中， $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ 是较不稳定的。用 H_2O_2 还原 HClO_4 中的 RuO_4 可以得到含有 Ru^{IV} 的高氯酸盐溶液，包含各种缺乏特点的物种⁸，大概部分是多核的并可能具有混合氧化态； Cl^- 加到这样的溶液中产生了一系列的颜色变化，这种变化所持续的时间取决于 pH 和 Cl^- 的浓度。无疑也包括了多核络合物及络氯、水合和羟基类的络合物。

氯钌(III)络合物 这是一类有特点的络合物。在浓 HCl 中收集 RuO_4 并蒸发溶液得到了一种深红色的、潮解性的、结晶状的物质。这个商品常常叫“ $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ”，是制备许多钌化合物的出发点。而含有 Ru^{III} 物种。例如 $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ ，好象也含有某些 Ru^{IV} 的多核络合物。 $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ 易溶于水，乙醇，丙酮及类似的溶剂中。因此能够很容易地同可溶性的有机化合物如膦类及链烯类化合物起反应。虽然深红色 $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ 水溶液用 Ag^+ 处理时开始不生成 AgCl 沉淀，但由于水解而迅速变黑。当加热 $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ 的稀 HCl 溶液或同 Hg 一起振荡(作为对 Ru^{IV} 的

8 R. M. Wallace and R. C. Propst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3779.

还原剂)结果产生的黄色溶液不仅含有水合离子 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 而且也含有络氯化物种,例如顺式- $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, 链节- $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 和顺-和反式- $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 。这些化合物可以用离子交换分离和用它们的电子光谱鉴定。只有与很高的 Cl^- 浓度才形成 $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ 。水取代 Cl^- 的速度随 Cl^- 存在的数量增多而增大,因此 $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ 在水中水合成 $[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 约几秒钟,而 $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 转变成 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的半反应时间为一年左右。通过 $[\text{Ru}_5\text{Cl}_{12}]^{2-}$ 的氧化反应可以很好地得到黄色的反式- $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 和绿色的反式- $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ 。(见下文)

氯钌(III)物种能够催化用 H_2O 还原 Fe^{3+} 的反应,也可以催化乙炔水合反应。同 CO 或甲酸反应,形成氯 Ru^{III} 物种。如下面讨论(也参照图 26-F-3)。

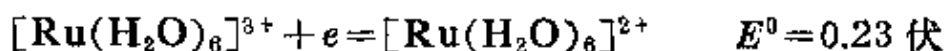
氯钌(II)络合物 我们很早就知道氯钌(III)络合物的 HCl 溶液用电解法或化学法还原,如在 Ti^{3+} 或铂黑存在下用 H_2 (2大气压)还原便得到了深兰黑水色溶液。用 HCl 处理醋酸盐, $\text{Ru}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_4\text{Cl}$, (Ru 的氧化态+2.5)和六氨络合物⁹, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 也得到兰色的溶液。各种兰色物种的组成还没有解决,但是它们可能都含有钌+2.5氧化态。有些盐¹⁰是 $\text{Ru}_2\text{Cl}_{9+n}^{(2-n)+}$ 型的阳离子,或者还是阴离子类型,取决于氯化物的浓度;已知有 $\text{Ru}_5\text{Cl}_{12}^{2-}$ 离子的盐。由氨络合物形成的兰色盐组成好像是 $[\text{Ru}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ 。

氯化物溶液对空气是敏感的并形成反式- $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$;缺乏空气时,被水氧化产生氢气和黄色的反式- $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 。在甲醇中还原 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 所制备的兰色溶液为制备其它 Ru^{II}

9 F. Bottomley and S. B. Tong, *Can. J. Chem.*, 1971, 49, 3739.

10 E. E. Mercer and P. E. Dumas, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2755.

和 Ru^{III} 络合物提供了有用原料¹¹。用 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的溶液电解还原, 加入 AgBF_4 从溶液中除去多余的 Cl^- , 然后用离子交换法分离, 得到粉红色的 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的溶液; 此溶液被空气成 ClO_2^- 氧化¹²:



钌络合物 $\text{Os}-\text{Cl}$ 络合物化学类似于 Ru , 但并不广泛。

在有 KCl 参加下用 HCl 还原 OsO_4 产生了 $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ 和 $\text{K}_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$, 它们类似于 Ru 类化合物。在 HCl 中如果用乙醇或 Fe^{2+} 作还原剂, 就形成了黄橙色的 $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ 离子并能够分离出从橙到褐色的各种颜色的盐, 其颜色取决于阳离子的性质。这种盐与 PtCl_6^{2-} 盐是同晶型的。这种离子可以被还原成 OsCl_6^{3-} , 但不像 Ru 的同类物, 对进一步还原成 Os^{II} 物种没有证据。 Os^{III} 络合物稍不稳定, 在溶液中水解成水合氧化物。

26-F-4. 氮给予体配位体化学

将这些化合物一起考虑是最方便的。

钌(II)氨络合物¹³ 存在着非常广泛的钌氨络合物而且特别有趣因为它们很容易形成分子氮(N_2)络合物。

最普通的原料是 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 。前者是制得的第一个 N_2 络合物¹⁴, 用胼与氯化钌的水溶液作用是很容易生成。钌存在着一个相似化合物。六氨络合物¹⁵, 这是用 Zn

11 J. D. Gilbert, D. Rose and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2765.

12 R. R. Buckley and E. E. Mercer, *J. Phys. Chem.*, 1960, 70, 3103; T. W. Kallen and J. E. Earley, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1149; C. Creutz and H. Taube, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2664.

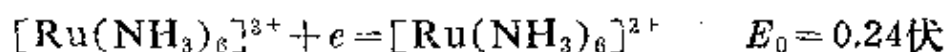
13 P. C. Ford, *Coordination Chem. Rev.*, 1970, 5, 75; J. Chatt et al., *J. Chem. Soc., A*, 1971, 3168; A. M. Zwickel and C. Creutz, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2395.

14 A. D. Allen et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 5595.

15 F. M. Lever and A. R. Powell, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1477.



粉强烈还原氨的, 含有卤化钌溶液的 NH_4Cl^+ , 制成的橙色的结晶可能混有分子氮络合物, 这可由它约在 2100 厘米^{-1} 处的红外谱带检出。六氨络合物有强烈还原能力,

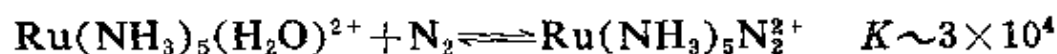
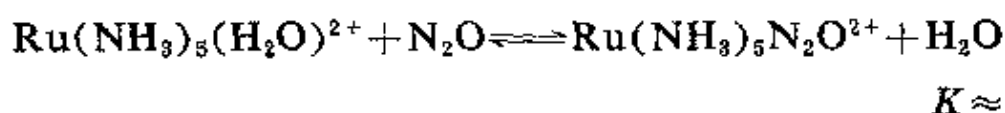


但是由外层反应机理¹⁶ 所产生的电子转移足以是充分惰性取代。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的水合显著地依赖于 H^+ 离子浓度, 而与其它的水合是不同的, 例如 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 。这就提出了质子化的中间体的建议, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{H}]^{3+}$, 尽管没有得到直接证据; 当然, 在多电子体系中金属的质子化是有重要先例的(参照 24-A-2 节)。

Ru^{II} 和 Ru^{III} 氨络合物的某些更为重要的反应列于图 26-F-3 中。

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 基有显著的 π 键性质, 不仅能形成 N_2 、 CO 及相似的络合物, 而且在腈类络合物中, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NCR}]^{2+}$, CN 的伸缩频率实际上比自由腈要低, 而在其它金属腈络合物中, 即使在 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{NCR}]^{3+}$ 中频率常常是较高的, 这些事实均说明了 π 键这种性质¹⁷。

一水五氨络合物与 N_2^{18} 和 N_2O^{19} 按下列反应式:

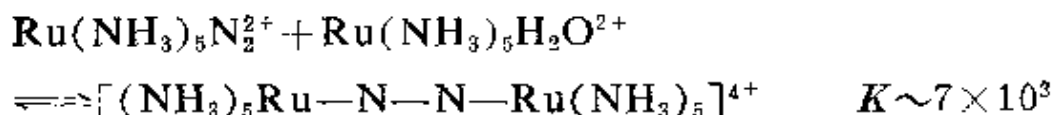


16 H. Taube *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1976, 2369; 1970, **9**, 2627.

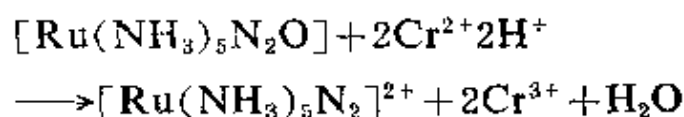
17 R. E. Clarke and P. C. Ford, *Inorg. Chem.*, 1970, **9** 227, 495; P. C. Ford, *Chem. Comm.*, 1971, 7.

18 J. N. Armor and H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6170; E. L. Farquhar, L. Rosnock and S. E. Gill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 417; C. M. Elson *et al.*, *Chem. Comm.*, 1970 875.

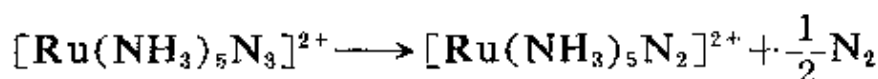
19 F. Bottomley and J. R. Crawford, *Chem. Comm.*, 1971, 177; J. N. Armor and H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6476.



最后的反应，形成了桥式离子，是 N_2 配位的给予体性质的例证（参照 26-D-7 节）。 $\text{Ru}-\text{N}-\text{N}-\text{Ru}$ 基接近于线型， $\text{N}-\text{N}$ 距离为 1.124\AA ，仅比 N_2 本身 (1.0976\AA) 稍长。用分子轨道理论²⁰ 可以描述这种成键与上面讨论的 $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$ 情况相似。 N_2O 络合物非常迅速地被 Cr^{2+} 还原形成 N_2 络合物，总反应是：



很明显 N_2O 的配位低于 $\text{N}-\text{O}$ 键强，但是还原反应的真正的过程还不清楚。最后，叠氮基 Ru^{III} 氨络合物是不稳定的：



但是，酸存在时，也形成了桥式二聚体，可能包含有硝基苯抽出物络合物， $\text{Ru}=\text{NH}^{21}$ 。

有许多其它氨络合物的衍生物。一类，由 NaHSO_3 作用于 Ru^{III} 氨络合物形成含有 SO_2 ， HSO_3^- 或 SO_3^{2-} 的衍生物；在 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ 中， RuSO_2 基是平面型，大概是通过硫原子 π -相互作用成键²²。

Ru^{II} 和 Os^{II} 与 N-配位体的其它络合物。乙二胺和其它胺与 Ru^{II} 形成类似络合物，但只知道少数 Os^{II} 的络合物。然而，与芳胺形成的络合物如 2, 2'-联吡啶是非常稳定的阳离子，例如 $[\text{Os}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 。它们是在配位体存在下还原 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$ 得到的。当 (+) 酒石酸钠作为还原剂时，形成了左旋

20 I. M. Treitel et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6512.

21 L. A. P. Kane-Maguire et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5865.

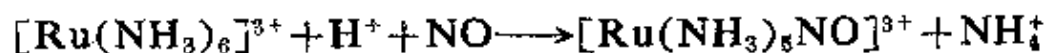
22 L. H. Vogt, J. L. Kotz and S. E. Wiberly, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 1157.

异构体,而这个非常不对称的合成包含有还原剂配位的中间体,因此决定了它的立体化学。 $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ 离子具有深红色并和其它的铂系金属联吡啶络合物一样是一种发光体,可做为感光剂²³。

钌(III)和铱(III)胺和胺的络合物。我们仅仅知道少数 Os^{III} 的胺络合物,但是 Ru^{III} 却有几种类型胺络合物,图 26-F-3 中表示出它们的某些反应。两种元素均形成 2,2'-联吡啶和 1,10-二氮杂菲络合物。

用 Cr^{2+} 和其它还原剂还原 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$ 型的氨络合物已进行了详细研究²⁴。除了此反应电子进入 t_{2g} 而不进入 e_g 能级外与 Co^{III} 络合物的反应相似,结果得到的 Ru^{II} 络合物是抗磁性的。成桥物种大概是中间体。

在某些反应中,似乎配位体进攻金属原子的 d 电子密度是决定反应速率的一步。因此六氨络合物, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 在室温下水合反应是无比的慢,但是同 NO 反应是迅速的:



由于用 Ru^{III} 的不成对 d 电子进行成键,就会得到七-配位的中间体或活化络合物²⁵。

“钌红”。钌氨络合物化学的特征是形成很红的颜色或棕色物种,常常叫做钌红。因此,如果市售的氯化钌在空气中用氨处理几天,就得到了红色的溶液。另一种办法,如果用回流乙醇还原氯 Ru^{III} 络合物,用氨处理所得到的溶液并在 90°C 下暴露在空气中不时加入较多的氨,进而得到了红色溶液。溶液结晶析出钌红。

23 J. N. Demas and A. W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1801.

24 W. G. Movius and R. G. Linck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2677.

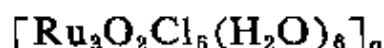
25 J. N. Armor, H. A. Scheidegger and H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 5928.

这类化合物的结构看来是在金属原子间具有氧桥^{26a}的三核线型的结构,



乙二胺衍生物, $[(\text{NH}_3)_5\text{RuORu}(\text{en})_2\text{ORu}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_6$ 这种类型的结构已被 X-射线衍射所证明^{26b}。

由于 Ru 的平均氧化态是 $3\frac{1}{3}$, 所以金属原子必须有不同形式的氧化态。抗磁性可认为是在 $[\text{M}_2\text{OX}_{10}]^{4-}$ 离子中的 $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$ π 成键的结果。上述离子在酸性溶液中能被空气、 Fe^{3+} 或 Ce^{4+} 氧化成电荷为 +7 有相同组成的棕色顺磁性离子。在 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的紫色水溶液中可能存在相应的三核络氯化物, 如



氧桥物种的另一种类型是 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]^+$, $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$; py。它有一个三-配位的中心 O 原子, 类似于 Cr_3O 和 Fe_3O 的醋酸络合物(25-C-4 节), 但是它们在可逆还原反应方面有差别^{26c}。

26-F-5. 钌和铑的氧化氮络合物

形成一氧化氮络合物是钌化学一个显著特征; 铑的一氧化氮络合物研究得比较少, 但已知的比 Ru 的相似物更稳定。

RuNO 基可以存在于阴离子和阳离子八面体络合物中非常稳定。它能经受各种取代和氧化还原反应。任何时候经硝酸处理过的钌溶液或化合物可以认为含有一氧化氮与金属成键。用红外吸收光谱可以在约 $1930-1845 \text{ 厘米}^{-1}$ 处鉴出 NO 的存在。

几乎任何配位体都能与 RuNO 基共存; RuNO 的膦类络合

26 (a) J. E. Early and T. Fealey, *Chem. Comm.*, 1971, 331; W. P. Griffith, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2270, and references therein; C. A. Clausen, III, R. A. Prados and, M. L. Good, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, 1971, 7, 485; (b) P. M. Smith *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1943; (c) F. A. Cotton *et al.*, *Chem. Comm.*, 1971, 967.

物在下节中讨论, 常见的络合物有 $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{2+}$ 和 $\text{Ru}(\text{NO})[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_3$ 。可以用各种方法得到这些络合物而 NO 源可以是 HNO_3 , NO, NO_2 或 NO_2^- 。举几个例子来说明制备方法。如果 RuO_4 在 $\sim 8\text{M HCl}$ 中同 HNO_3 一起蒸发, 得到紫色溶液, 向此溶液加入氯化铵便沉淀出盐 $(\text{NH}_4)_2[\text{RuNOCl}_5]$ 。如果这盐同氨一起煮沸, 就转变成金黄色的盐 $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 。当市售的“氯化钌”在 HCl 溶液中与 NO 和 NO_2 一起加热, 得到了一种梅李色的溶液, 从中能够产生砖红色的 $\text{RuNOCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。碱加到溶液中产生黑棕色的胶状沉淀 $\text{RuNO}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。当这个氢氧化物同 8M HNO_3 一起煮沸并蒸发溶液, 从所得的红色溶液用离子交换分离可以鉴定这些络离子如 $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_4\text{H}_2\text{O}]^-$, $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 和 $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ 。存在的其它络阴离子有中性物种, 其中主要的一个是 $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, 它可以被磷酸三丁酯萃取。

仅仅在少数的情况下知道 RuNO 基才受到作用; 这一点类似于为大家所熟知的 OH^- 作用于 FeNO 产生 FeNO_2 的反应 (24-A-4 节), 即:



加酸反应就相反²⁷。

绝大多数的 RuNO 络合物通式为 $\text{Ru}(\text{NO})\text{L}_5$, 其中金属原子形式上是二价的, 如果我们假定电子从 NO 转移到金属 Ru^{II} , 随后由 NO^+ 提供电子而形成 Ru^{III} 。对于铁, 除了氰化物作一种缔合的配位体外, 这样的八面体络合物知道很少, 二种元素的不同性质, 部分可归因于钌 t_{2g}^3, e_g^2 比较低的稳定化能, 因此而引起的

27 T. J. Meyer, J. B. Godwin and N. Winterton, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 471, 2150.

Ru^{III} 容易接受 NO 的电子产生 $\text{Ru}^{\text{II}}(t_{2g}^6)$; Ru^{3+} ($\sim 0.72\text{\AA}$) 的半径比 Fe^{3+} ($\sim 0.64\text{\AA}$) 大, 这对于 NO π 键也会是更有利于 $d\pi-p\pi$ 重叠。

X-射线研究认为 Ru—N—O 键在某些络合物中可能是非线型的, 但在 $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{NO})(\text{OH})]$ 中 Ru—N—O 基是线型的, Ru—N 键短与 $\text{Ru}=\text{N}^+=\ddot{\text{O}}$ 构型一致; NO 和 OH 基是相互反位的。NO 强烈的反位已由与它反位的配位体(如 NH_3 或 Cl^-) 的容易取代所表明。

26-F-6. Ru 和 Os 的叔膦及有关的络合物

和其它铂系金属一样, 充分研究过的领域有三烷基膦和三芳基膦, 相应的膦化物、及少数的砷化物的化学。已知有极其广泛的络合物, 尽管存在着 0, III 及不大常见的氧化态 IV 的化合物, 但主要是氧化态 II 的络合物²⁸。通常与 PR_3 基一起结合的其他配位体是卤素、H、烷基和芳基, CO, NO, 链烯烃等。

主要的制备路线如下^{28,29}。

(a) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, K_2OsCl_6 或其它卤类化合物在乙醇或其它溶剂中与 PR_3 相互作用。在许多这类反应中产生氢化络合物或羰基络合物, 氢化物或 CO 均可以从溶剂分子抽提出来。硼氢化钠也能作为还原剂²⁹。

(b) 在 CO 存在下无论是用 Zn 还原卤化物如 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 或者金属羰基化合物同膦化物反应均可得到氧化态为 0 的络合物。多核羰基化合物如 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 同膦反应倾向于保持簇状的

28 例如, 见, I. Chatt *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 854; 1971, 895, 1169; M. S. Lupin and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 740; T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 889 (包含许多文献); F. G. Moers, *Chem. Comm.*, 1971, 79.

29 S. D. Robinson *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 639, 2947; J. C. S. Dalton, 1972, 1.

结构³⁰。

(c) 对于 M^0 和 M^{II} 物种，同卤素或其它分子的氧化加成反应产生已被氧化的物种。

(d) CO 或甲酸同 Ru 和 Os 的络氯化物作用形成含有羰基的络离子³¹，如 $M(CO)Cl_5^{2-}$ ，顺式- $M(CO)_2Cl_4^{2-}$ 和 $M(CO)_3Cl_3^-$ 而把膦化物加到这个溶液中便产生了置换的产物。

钌的某些典型反应表示在图 26-F-4 中，图中的反应一般也能代表钌。应当注意各种膦有不同位阻和碱性，常常产生不同类

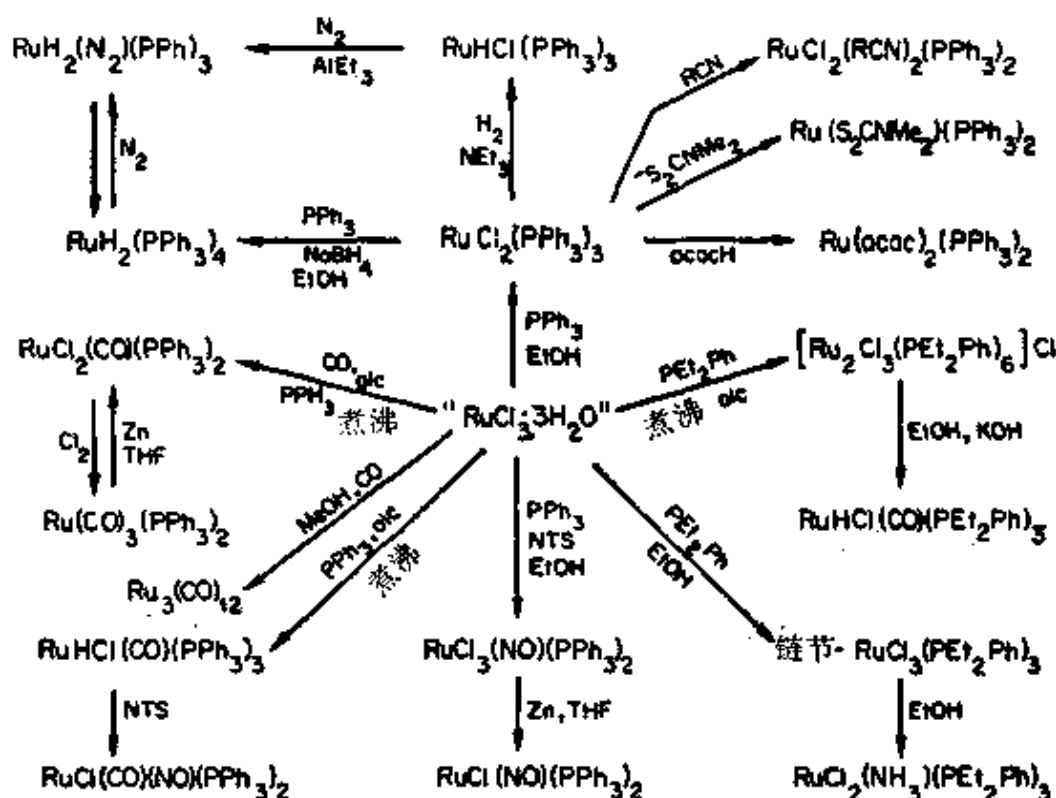


图 26-F-4 钌的叔膦络合物的某些反应 (alc=二甲氧基乙醇;
NTS=N-甲基-N-亚硝基-对-甲苯磺酰胺)。

30 例如，见 F. L'Eplattenier and F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1290; M. I. Bruce and F. G. A. Stone, *Angew. Chem. Internat. Edn.* 1968, **7**, 427.

31 M. J. Cleare and W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, 1969, 372; J. A. Stanko and S. Chaipayungpundhu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5580.

型的产物。反应条件也是严格的；例如，三烷基磷和 RuCl_3 在乙醇中短时间反应生成了 $\text{RuCl}_3(\text{PR}_3)_3$ ，而延长反应时间便生成 $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_6]\text{Cl}$ 。

我们只能选择少数化合物来讨论。有两种原因，红棕色晶状的 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 是有趣的。首先，它是五-配位的 Ru^{II} 的一个特殊的例子。一个苯环中的一个氢原子实际上阻塞了第六个位置，因此是一个似八面体结构。在另一处已知由于非键的配位体的原子占据配位的位置以便实现优先配位（参照 26-H-2 节）。很明显这个位置与苯环上的 $\alpha\text{-H}$ 原子转移到金属上或者失去 $\alpha\text{-H}$ 原子的反应是密切相关的（二十四章及下面）。第二，碱存在下用 H_2 很容易使 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 转变为 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ 。这个产物是已知的链烯烃均相加氢反应的最活泼的催化剂之一，而对 1- 烯烃非常特效（24-B-2 节）；它可以催化用氧氧化环己烯^{32a} 和催化加 HCN 到烯烃中产生腈的反应^{32b}。一氯一氢络合物与三角双锥结构的二氯络合物不同，所有配位体的明显位阻因素是重要的。一氯一氢络合物同醛反应失氢后形成具有 π -键的酮基络合物^{32c}。

二氢化物， $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_n$ ($n=3$ 或 4) 可以用硼氢化物的还原得到。它们与 H_2 , CO , N_2 等发生可逆加成反应，也能与聚丙烯腈发生可逆加成反应^{29,33}。某些烷基芳基膦和它们的亚磷酸盐相似物，如 $\text{H}_2\text{Ru}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ 提供了非刚性八面体分子的异常例子（见一章图 1-17 下的那一段）³⁴。

许多络合物，特别是 Ru^{III} ，都具有卤桥结构，有些具有三桥结

32 (a) S. Cenini A. Fusi and G. Capparella, *Inorg. Nucl. Chem. Letts.*, 1972, 8, 127. (b) Du Pont, French Patent 1603, 513 (1971). (c) R. R. Hitch, S. K. Gondal and C. T. Sears, *Chem. Comm.*, 1971, 777.

33 T. I. Eliades, R. O. Harris and M. C. Zia, *Chem. Comm.*, 1970, 1709.

34 P. Meakin *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 3484.

构³⁵, 如 $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PEt}_2\text{Ph})_6]^+$ 。Ru^{III}和Os^{III}络合物具有八面体配位的金属原子。

铱的这些化合物氧化态主要是IV³⁶。OsH₄(PMe₂Ph)₃是有趣的一类络合物, 它是下列络合物的一种:



这列络合物配位数是从九降到六。

铱也能形成各种分子氮络合物³⁷, 例如, OsCl₂(N₂)(PEt₃)₂, 是用OsCl₃(PEt₃)₃与Zn在四氢呋喃中、在N₂气流下相互作用生成的。类似Ru络合物不能离析出来, 但用螯合磷分子氮络合物对Fe, Ru和Os的反式-M(H)(N₂)(二磷)₂型的络合物可以离析出来³⁸。螯合磷类络合物也是很有趣的, 在于它们提供了氢从配位体转移到金属上的第一个例子(24-A-4节)。

最后, 例如有几种氧化态的亚硝基络合物[RuCl(CO)–(NO)(PPh₃)₂和OsCl(NO)₂(PPh₃)₂]⁺(参照图26-F-4)。后者和它的相似物RuCl(NO)₂(PPh₃)₂⁺是由NO⁺PF₆[–]与RuCl(NO)(PPh₃)₂]作用制得的, (这种化合物在它的氧化加成反应中类似于IrCl(CO)(PPh₃)₂) 它们具有线型和弯曲的Ru–N–O基特别有趣⁴⁰。

35 K. A. Rospin, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 461.

36 B. E. Mann, C. Masters and B. L. Shaw, *Chem. Comm.*, 1970, 1041; B. Bell, J. Chatt, and G. J. Leigh, *Chem. Comm.*, 1970, 576; F. L'Epitanier, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 965; H. P. Ganz and G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 2229.

37 J. Chatt, G. J. Leigh, and R. L. Richards, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2243; P. K. Maples, F. Basolo and R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 765.

38 G. M. Bancroft *et al.*, *J. Chem. Soc., A* 1970, 2146.

39 K. R. Laing and W. R. Roper, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2149.

40 C. G. Pierpont *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 4761; J. M. Waters and K. R. Whittle, *Chem. Comm.*, 1971, 518.

26-F-7. 其它钌(II)和(III)的络合物

除上面讨论的络合物以外,存在着许多氧配位体的络合物,最为有代表性的是草酸如 $[\text{Ru}(\text{ox})_3]^{3-}$ 和乙酰丙酮络合物 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 。许多硫给予体的络合物也已知⁴¹。

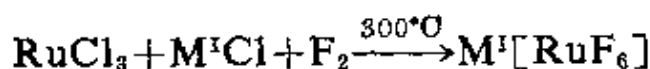
用醋酸(或其它羧酸)回流 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 得到



络合物,同时还有上面所看到的以氧为中心的三聚物。Cl 原子在 $\text{Ru}_2(\text{OOCR})_4$ 单元间起桥的作用,其中 Ru 的平均氧化态是 2.5⁴²。

26-F-8. 钌(V)和铱(V)络合物, d^3

这种氧化态是不利的,除了氟化物和少数的络合物外,不存在简单的化合物。八面体六氟络合物可以用各种非水反应制备,如下面所示:



颜色随着制备的方法不同而发生变化,大概是由于存在着微量的杂质。例如,由高温氟化制得的 KRuF_6 样品是淡蓝色,而从三氟化溴溶液制备的样品可以是淡粉红色或淡黄色。

氟钌(V)络合物溶解在水中,并放出氧气发生还原反应成 $[\text{RuF}_6]^{2-}$ 也产生痕量的 RuO_4 。铱盐溶解在水中不发生反应,但是当加入碱后,放出氧而形成 $[\text{OsF}_6]^{2-}$ 。

$[\text{MF}_6]^-$ 离子有三个不成对电子具有 t_{2g}^3 组态。它们的磁矩与

41 J. Chatt, G. J. Leigh and A. P. Storace, *J. Chem. Soc. A.* 1971, 1380

42 M. J. Bennett, K. G. Caulton and F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1.

温度无关, $[\text{RuF}_6]^-$ 盐平均为 ~ 3.7 玻尔磁子。而 $[\text{OsF}_6]^-$ 盐为 3.2 玻尔磁子。与只考虑自旋磁矩(3.87 玻尔磁子)不同可能由于部分某些二级自旋-轨道偶合效应, 但是, 由于所观察到的磁矩多半比只用这种处理解释的低, 大概也是由于反铁磁性的相互作用。

26-F-9. Ru 和 Os 氮化物的络合物

$[\text{OsO}_3\text{N}]^-$, 是制得的络离子的第一个实例, 其中氮与过渡金属通过重键结合。

OsO_4 在 KOH 溶液中用浓氨处理, 带有黄棕色的 $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 转变成黄色并能从溶液可以得到桔黄色的 $\text{K}[\text{OsO}_3\text{N}]$ 结晶。已指出该离子是一个畸变的四面体(C_{3v})。红外光谱表明在 1023, 858 和 890 厘米^{-1} 处有三个主要谱带, 首先用 ^{15}N 置换成同位素取代物, 证实了确定的 Os-N 伸缩频率; 提出高值可以认为是 Os-N 重键特性, 我们可以写成这样形式 $\text{Os}\equiv\text{N}$ 。

虽然 $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$ 离子在碱溶液中是稳定的, 它很容易被 HCl 或 HBr 还原, 从它所产生的红色溶液中能够得到红色结晶的盐, 如 $\text{K}_2[\text{Os}^{\text{VI}}\text{NCl}_5]^{43}$ 。这个氯氮络阴离子是抗磁性的并假定有两个电子处于低的 d 能级中(参照上面钨基衍生物)。用酸化的氯化亚锡进一步还原可以得到 $[\text{Os}^{\text{III}}\text{NH}_3\text{Cl}_5]^{2-}$ 离子的盐。

叔丁胺作用于 OsO_4 的石油溶液产生 $\text{OsO}_3\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ 的黄色结晶, 它能溶解在有机溶剂中。某些其它胺的作用是类似的。

已知 Os 和 Ru 都有氮化物的双核络合物, 可以是阴离子或阳离子, 这决定于配位体的存在⁴⁴。用 HCl 和 SnCl_2 还原 $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$ 得到了 $\text{K}_3[\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ 钌络合物; 氮能使它转变成 $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2]^{3+}$, 在其它的类似转换中也能制备保留

43 D. Bright and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 709.

44 M. J. Cleare and W. P. Griffith, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1117; M. Ciechanowicz and A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 1972.

着 $Rn-N-Ru$ 基的络合物。

除了 $[Ru_2N(NH_3)_8Cl_2]^{+3}$ 具有线形的 $Ru^{IV}-N-Ru^{IV}$ 基外, 结构和成键与 $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ 类似。盐的水溶液对钌的电沉积是有用的⁴⁵。

26-G. 铑 和 铱¹

26-G-1. 概述: 立体化学

铑和铱与钌和锇不同, 不能形成络氧阴离子或挥发性的氧化物, 它们的化学主要集中各种氧化态周围, 对锇是 -I, 0, I 和 III, 对铱是 I, III, IV。氧化态超过 IV 只限于六氟络合物和 IrF_6^- 离子的盐。

氧化态 -I 和 0。 主要涉及羰基络阴离子, 多核羰基络合物, 和具有其它配位体如 PPh_3 取代的羰基络合物(见二十三章)。

氧化态 I, d^8 。 无论是正方形还是五-配位的抗磁性物种主要有 CO、叔膦和链烯烃作为配位体, 更普通的是卤化物或 H^- 离子为配位体。氧化加成反应产生的 Rh^{III} 和 Ir^{III} 类络合物是铑铱化学的一个重要特点(参照 24-A-2 节)。

氧化态 II, d^7 。 尽管这种 Rh^{II} 类络合物在还原反应中可能是中间体, 但是对可与 Rh^{II} 络合物比较的 Co^{2+} 络合物, 如 $Co(NH_3)_6^{2+}$ 或 $CoCl_4^{2-}$ 的存在没有证据。

最确定的物种是具有金属碳键的一些稳定膦类络合物, 成桥的羧酸盐 $Rh_2(OOCR)_4$ 和 Rh_2^{4+} 离子。

45 L. Greenspan, *Engelhard Tech. Bull.*, 1970, 11, 76; C. W. Bradford, M. J. Cleare and H. Middleton, *Platinum Metal Rev.*, 1969, 13, 90.

1 W. P. Griffith, *The Chemistry of the Rarer Platinum Metals*, Interscience-Wiley, 1968; B. R. James, *Coordination Chem. Rev.*, 1966, 1, 505 (在溶液中 Rh^I 和 Rh^{III} 的反应和催化性质。)

氧化态 III, d^8 。两种元素均能广泛形成“正常的”八面体和具有氮和氧配位体的抗磁性络合物。另外,已知与 CO, PR_3 及相似配位体的络合物也很广泛、不胜枚举。其中许多络合物是从正方形 M^{I} 物种通过氧化加成反应得到。

氧化态 IV, d^5 。这种氧化态对于 Rh 是不太重要的,只有少

表 26-G-1 铑和铱的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	示 例
$\text{Rh}^{\text{I}}, \text{Ir}^{\text{I}}$	4	四面体	$\text{Rh}(\text{CO})_5, [\text{Ir}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^-$, $\text{IrNO}(\text{PPh}_3)_3$
$\text{Rh}^{\text{II}}, \text{Ir}^{\text{II}}$	4	簇 状	$\text{Rh}_3(\text{CO})_{10}, \text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$
$\text{Rh}^{\text{I}}, \text{Ir}^{\text{I}}, d^8$	$4^a, b$	平面型	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{RhCl}(\text{AsPh}_3),$ $\text{IrClCo}(\text{PEt}_3)_2$
	5	三角双锥	$\text{HRh}(\text{diphos})_2\text{HIrCO}(\text{PPh}_3)_2,$ $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4, (\text{C}_6\text{H}_{10})_2\text{RhSnCl}_3$
$\text{Rh}^{\text{II}}, d^7$	1	?	$[\text{RhI}_2(\text{CNPh})_3]^{2+}$
	4	正方形	$[\text{Rh}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2]^{3-},$ $\text{RhCl}_2[\text{P}(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_2]_2$
	5	?	$[\text{Rh}(\text{opy})_2\text{Cl}]^+$
	5	醋酸 Cu^{II} 结构	$[\text{Rh}(\text{OCOR})_2]_2$
	6	醋酸 Cu^{II} 结构	$[\text{Ph}_3\text{PRh}(\text{OCOCH}_3)_2]_2$
$\text{Rh}^{\text{III}}, \text{Ir}^{\text{III}}, d^6$	5	tbp (三角双锥)	$\text{IrH}_3(\text{PR}_3)_2$
	5	正方形锥体	$\text{RhI}_2(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2$
	$6^a, b$	八面体	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}, \text{RhCl}_6^{3-},$ $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3, \text{RhCl}_3(\text{PEt}_3)_3,$ $\text{IrCl}_6^{3-}, [\text{Rh}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^+,$ $\text{RhF}_3, \text{IrF}_3(\text{ReO}_4 \text{型})$
$\text{Rh}^{\text{IV}}, \text{Ir}^{\text{IV}}, d^5$	6^b	八面体	$\text{K}_2\text{RhF}_6, [\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-},$ $\text{IrCl}_6^{3-}, \text{IrO}_2$ (金红石型)
$\text{Ir}^{\text{V}}, d^4$	6	八面体	CsIrF_6
	7	?	$\text{IrH}_5(\text{PPhEt}_2)_2$
$\text{Rh}^{\text{VI}}, \text{Ir}^{\text{VI}}, d^3$	6	八面体	$\text{RhF}_6, \text{IrF}_6$

a. 对于 Rh 是最普通状态。

b. 对于 Ir 是最普通状态。

c. V. G. Albano, P. Belloni and M. Sansoni, *J. Chem. Soc., A* 1971, 2420。

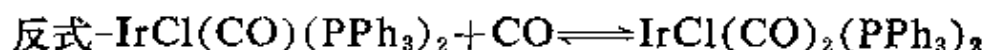
数络合物有特征。然而对 Ir 氧化态 IV 是充分明确的, 存在着许多稳定的顺磁性络离子。

氧化态和立体化学汇总在表 26-G-1。

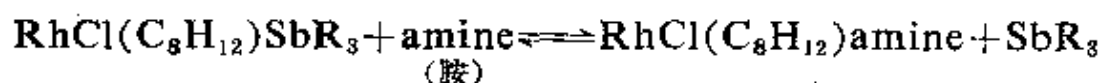
26-G-2. 铑(I)和铱(I)络合物, d^8 。

两种元素氧化态 I 的化学是很广泛的, 但是含有 π -酸配位体如 CO, PR_3 , 链烯烃等的络合物是特有的。某些化学性质早已在二十三章和二十四章讨论过。

铑(I)和铱(I)均能形成正方形和五-配位的络合物, 后者常常是用中性配位体加到前者中所产生, 例如:



确定五-和四-配位络合物的相对稳定性的标准决不是充分的。正方形物种的取代反应通过含有五-配位的中间体的结合途径产生, 常常是迅速的, 例如²。



制取 Rh^{I} 和 Ir^{I} 络合物一定是用某些还原的方法, 在络合配位体存在时用类似的 M^{III} 络合物或者用络卤化物如 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或用 K_2IrCl_6 还原。正如在钉中所看到, 在一定的情况下乙醇、醛或甲酸可以提供 CO 或/和 H; 配位体本身也可以做还原剂。

铑。 Rh^{I} 络合物的一些制备方法和反应表示在图 26-G-1 和 26-G-4 中。我们仅讨论少数的更为重要的化合物。

在 100°C 左右用乙醇饱和的 CO 通过 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 最容易制得双(二羰基)二氯合二铑 $[\text{Rh(CO)}_2\text{Cl}]_2$, 升华后成为红色的针状结晶。它的结构表示在图 26-G-2 中, 配位在每个 Rh 原子周围是平面型的, 沿着 Cl-Cl 连线, 有一个明显的二面角的氯桥。似

2 L. Cattalini, R. Ugo and A. Orio, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4800.

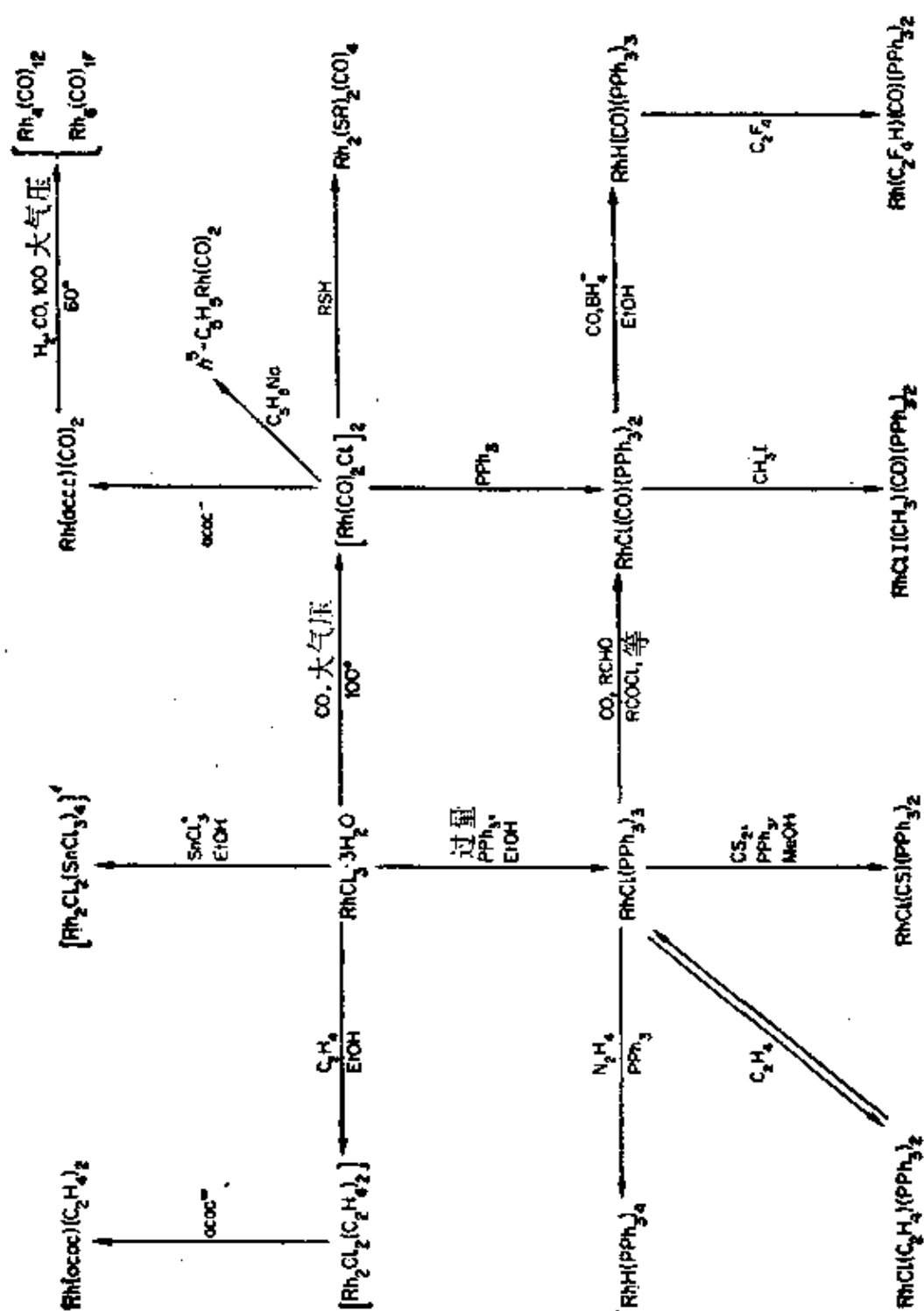


图 26-G-1 铑(I)化合物的制备和反应

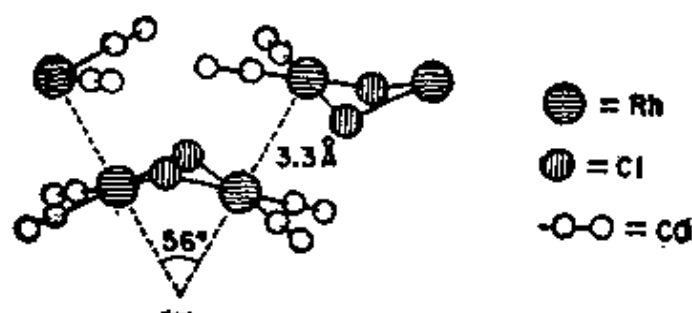
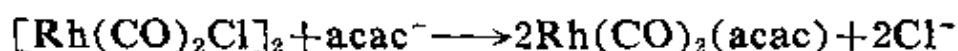
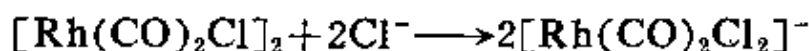


图 26-G-2 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 的晶体结构

乎垂直于配位平面的铑轨道中电子间存在某些直接相互作用。在铑和铱的 β -酮络合物中如 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 和在 $\text{Ir}(\text{CO})_2$ (8-喹啉酸盐)中, 在晶格中明显地存在着金属-金属相互作用, 产生出半导体的性质³。

这种双-羰基氯化物常常是制备其它铑(I)络合物的原料, 在给予体配位体的作用下很容易被分裂产生顺式二羰基络合物, 例如:



反式-氯羰基双-(三苯基膦)合铑。 尽管它不像铱的相似物有广泛地研究, 但却是一个重要的化合物, 也是制备将在下面讨论的更重要络合物 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 的一个中间体。

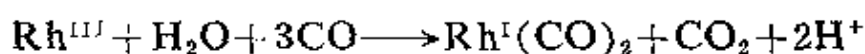
用甲醛既作 CO 原又作为还原剂, 在乙醇中还原 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 最好地得到了黄色晶状络合物。用 PPh_3 劈裂 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 氯桥和 CO 作用于 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (见下面)也可以生成它。

然虽它容易被 Cl_2 氧化成 $\text{RhCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, 这个氧化加合物通常比反式- $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 稳定性差, 反应方程式为:

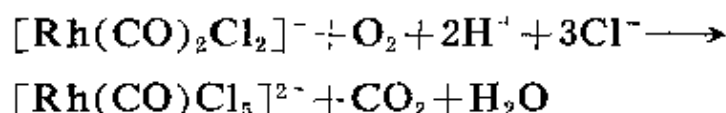
3 R. Ugo *et al.*, *J. Organometallic Chem.*, 1968, 11, 159, 341; L. L. Interrante and F. P. Bundy, *Chem. Comm.*, 1970, 584.

反式- $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Rh}^{\text{III}}\text{HCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$
 一般平衡很容易向左移动。

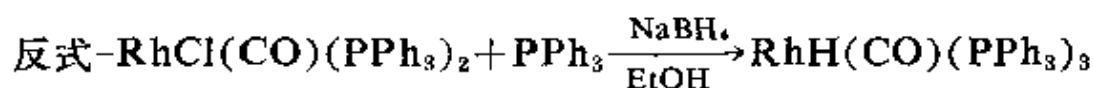
其它羰基铑类络合物。除上面看到的 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2^-$ 以外, 还知道其它羰基络阴离子, 最好的制法是用 CO^{4a} 或甲酸^{4b} 与 RhCl_3 溶液作用。在 CO 还原反应中存在着一个 Rh^{III} 络合物的中间体 $[\text{RhCl}_5\text{CO}]^{2-}$, 发生还原反应大概是电子由 H_2O 转移到 CO , 产生了甲酸络合物的中间体, 进一步失去 CO_2 (参照 24-A-4 节)⁴, 所以总反应是:



最终产物, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2^-$, 在 HCl 溶液中可以被 O_2 重新氧化, 所以存在着一个 CO 氧化成 CO_2 的催化循环过程:



一氢一羰基三-(三苯基磷)合铑。这个黄色的晶体具有赤道磷基的三角双锥结构。最好是用 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 通过下面反应制备:



在过量的 PPh_3 存在下, 实际上用任何铑化合物在 $\text{CO} + \text{H}_2$ 的加压下的反应也可以生成。

然而络合物经历一系列反应⁵, 它最重要的是作为链烯烃的醛化催化剂(见 24-B-3 节)。

4 (a) B. R. James, G. L. Rempel and F. T. T. Ng, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2454; C. K. Thomas and G. Petrow, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 566;

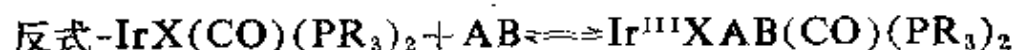
4 (b) M. J. Cleare and W. P. Griffith, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2738; D. Forster, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2556.

5 例如见, C. K. Brown *et. al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 850, 3120.

一氯三(三苯基膦)合铑。这是一个用过量的三苯基膦还原 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液生成这种奇异的红紫色晶体。它广泛地作为均相加氢催化剂(24-A-3 节),但是它也能发生许多氧化加成和其它反应(图 26-G-1)。它能催化用氧来氧化环己烷和其它分子的反应,但在本质上这个反应表现为游离基反应⁶。在室温下,它常常也能从金属羰基络合物和从有机化合物⁷(如酰氯和醛)中很容易提取 CO。若是用醛,反应是一个包含有 RCHO 首先氧化加成到金属上的典型醛化的可逆反应⁸。这个金属产物常常是反式- $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 而在高温下这个络合物可做为脱羰基反应的催化剂。

$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 的晶体结构与许多其它 Rh^{I} 络合物一样,不是平面型,而是畸变的四面体⁹。

铱。 Ir^{I} 的最重要络合物是反式- $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 和其它膦为配位体的类似络合物。对这些络合物已进行了许多研究,如它们所提供的一些氧化加成反应的最明显的例子(二十三章,24-A-2 节),因为下列平衡:



反应容易向着氧化方向进行,氧化的化合物常常是稳定的八面体络合物,这和许多铑的相似物不同。

6 J. E. Blum *et al.*, *J. Chem. Soc., B*, 1969, 1000; J. E. Baldwin and J. C. Swallow, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, 8, 601; L. W. Fine, M. Grayson and V. H. Suggs, *J. Organometallic Chem.*, 1970, 22, 219.

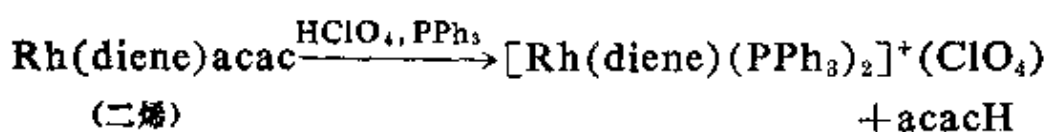
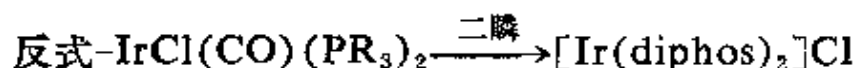
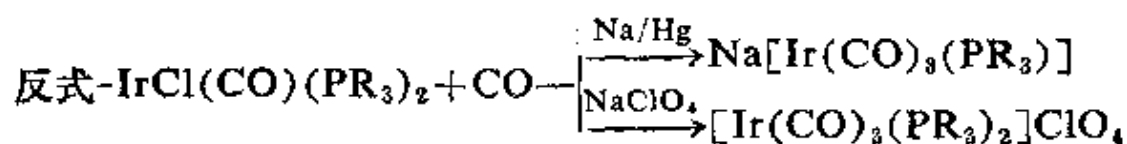
7 J. Tsuji and K. Ohno, *Synthesis*, 1969, 157. (评论)

8 M. C. Baird, C. J. Nyman and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 232.

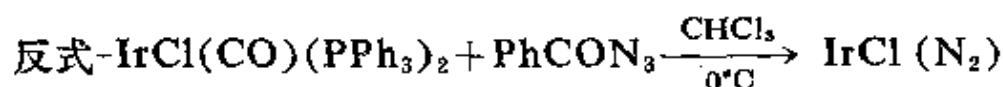
9 P. B. Hitchcock, M. McPartlin and R. Mason, *Chem. Comm.*, 1969, 1367.

通常在一个大气压的 CO 作用下, 氯铱酸钠和磷于 2-甲氧基乙醇或二甘醇中回流制备这些络合物。

对铑和铱的各种有关的阳离子¹⁰和某些阴离子物种不是四-配位就是五-配位, 例如:

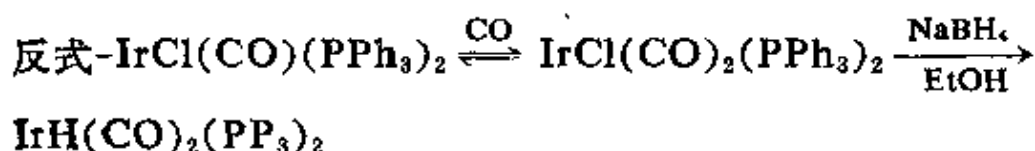


阳离子的亚硝酰络合物 $[\text{IrClNO(PPh}_3)_2]^+$, 与上面的羰基络合物是等电子的, 也能发生氧化-加成反应; 铱的 NO 化学非常广泛¹¹。尽管用下列反应可以得到分子氮类似的羰基络合物¹²:



$(\text{PPh}_3)_2 + \text{PhCONCO}$ 但它是很不稳定的。

羰基络合物能够很容易转变成五-配位的氢化物:



这是很有趣的, 它比铑的相似络合物要稳定得多, 所以认为在醛化反应中的中间体许多是质子型的, 后来已离析出来 (24-B-3 节)。

10 A. J. Deeming and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 376; M. C. Hall, B. T. Kilbourn and K. A. Taylor, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2538; L. M. Haines, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1684, 1693; R. R. Schrock and J. A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2397; M. Green *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 2334.

11 C. A. Reed and W. R. Roper, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 3054; D. P. Mingos and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1105.

12 J. Chatt, D. P. Melville and R. L. Richards, *J. Chem. Soc., A*, 1969,

另一点,铱像铑一样形成链烯烃络合物。诸如环辛烯或 1, 5-环辛二烯(COD)化合物,例如 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 同烯烃在乙醇中煮沸形成了 $[\text{IrCl}(\text{COD})_2]_2$;这个产物可以转变成 $\text{IrCH}_3(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$,它表现异常的不断变化的性质¹³。乙烯形成特殊的五-配位络合物 $\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ ¹⁴。

最后, PPh_3 与 $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ 作用能得到 $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ ¹⁵。后者不同于 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, 同 H_2 发生不可逆反应产生 $\text{IrClH}_2(\text{PPh}_3)_3$ 。因为这八面体络合物在溶液中不解离,所以它就不能在 25°C 时作为烯烃的加氢催化剂 (24-B-2 节), 然而在紫外光照射下能发生反应。相反, 双三苯基膦络合物, $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2$, 是用 PPh_3 与环辛烯络合物 $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ 在原位置上作用制成的, 它是一种活性催化剂^{1b}。这些叙述清楚地表明为使烯烃配位到氢化络合物上必须要有一个空位。

26-G-3. Rh(III) 和 Ir(III) 络合物, d^6

两种元素形成许多阳离子的, 中性的以及阴离子的八面体络合物; 与 Co^{III} 络合物相反, 还原 Rh^{III} 和 Ir^{III} 不能产生二价络合物(除了少数特殊情况以外)。因此, 随着配位体的性质和条件的不同, (通常存在的是卤素、水或胺配位体)可以还原到金属或 M^{II} 的氢化物或者当含有 π -成键配位体时得到 M^{I} 。

而 Rh^{III} , Ir^{III} 与 Co^{III} 类似能与 CN^- 和 NO_2^- 生成络阴离

2841.

13 J. R. Shapley and J. A. Osborne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6976.

14 A. Van der Ent and T. C. Van Soest *Chem. Comm.*, 1970, 225.

15 M. A. Bennett and D. L. Milner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6983.

16 H. van Gaal, H. G. A. M. Cuppers and A. van der Ent, *Chem. Comm.* 1970, 1694.

子, 所不同的是 Rh 和 Ir 同卤化物反应容易生成八面体络合物, 例如 $[\text{RhCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 和 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, 以及同含氧配位体如草酸, EDTA 等也产生八面体络合物。

所有三个元素的阳离子和中性络合物动力学上一般都是惰性的, 但是 Rh^{III} 的络阴离子常常是不稳定的。相反, Ir^{III} 的络阴离子是惰性的, 制备这种络合物要比相应的 Rh 络合物要困难的多。

已证明铑的络合阳离子特别适用于研究八面体络合物的反位效应¹⁷。

Rh^{III} 络合物的磁性和光谱性质是相当简单的。所有的络合物, 确实全部铑(III)化合物, 是抗磁性的。甚至包括 $[\text{RhF}_6]^{3-}$ 离子, 它与 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 离子相似, 是 Co^{III} , Rh^{III} , 或 Ir^{III} 离子在八面体配位中高自旋的唯一例子。所以, 八面体 d^6 组态的固有倾向是采用低自旋的 t_{2g}^6 排布(见 20-1 节)。这与较高的过渡系正三价离子的络合物中较高的配位场强占优势是相符的, 而且所有 $4d^n$ 和 $5d^n$ 组态比 $3d^n$ 组态更倾向自旋配对的事实, 综合各种因素显然不可能存在任何高自旋 Rh^{III} 或 Ir^{III} 的八面体络合物。

Rh^{III} 络合物的可见光谱与 Co^{III} 络合物的解释是一样的。正

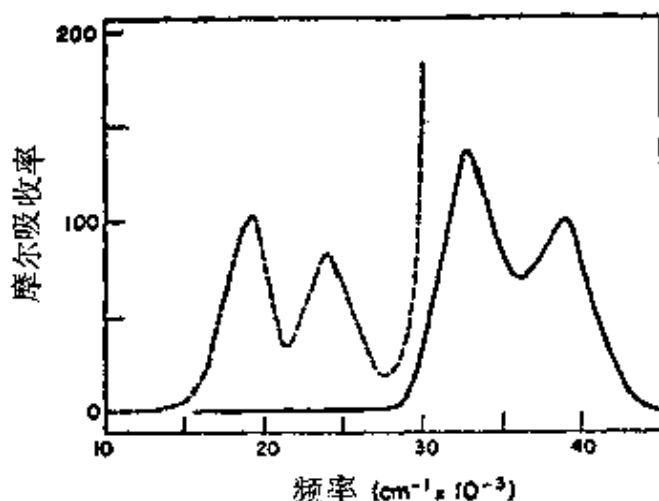


图 26-G-3 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (···) 和 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (—) 离子的可见光谱

17 A. J. Poë and K. Shaw, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 393.

如图 26-G-3 所表明的 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 和 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 离子, 一般有二个谱带偏于可见区的兰端, 由于电荷转移跃迁(见 20-18 节)产生一些附加吸收使 $\text{Rh}(\text{III})$ 化合物呈特征的橙, 红, 黄或棕色。这些谱带认为是从基态 $^1A_{1g}$ 跃迁到 $^1T_{1g}$ 和较高状态 $^1T_{2g}$, 正如在 Fe^{II} 和 Co^{III} 的能级图中所表明(附录)。 Ir^{III} 络合物的光谱有类似的解释。

水合铑离子。 铑与钴不同, 能生成稳定的黄色水合离子, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。水合 Rh_2O_3 溶解在冷的无机酸中得到 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 或反复蒸发水合 RhCl_3 的 HClO_4 溶液得到它的高氯酸盐。用 H_2^{18}O 同位素交换法研究证实水合数是 5.9 ± 0.4 。这个离子是酸性的, $\text{p}K_a \sim 3.3$, 在低于 $0.1M$ 左右的酸性溶液中生成 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 。呈潮解的高氯酸盐晶体与其它含有正八面体阳离子的盐如, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ 是同晶型的。这个水合离子也存在于矾中, $\text{M}^+\text{Rh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 在 0°C 真空蒸发水合 Rh_2O_3 在 H_2SO_4 中的溶液得到黄色的硫酸盐, $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 。在 100°C 时蒸发黄色溶液得到红色的硫酸盐 $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 它与 Ba^{2+} 离子不生成沉淀, 因而可推测它是一种硫酸络合物。

水合铱(III)离子没有确定。水合 Ir_2O_3 在用 SO_2 所饱和的水溶液中能结晶出亚硫酸盐, $\text{Ir}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 从排出空气的水合氧化物的硫酸溶液中可以离析出硫酸盐, 但是这些化合物的结构是未知的。

$\text{Rh}^{\text{III}}-\text{Cl}$ 体系。 当 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 同稀 HCl 一起加热形成的物种, 黄色的阳离子, $[\text{RhCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 和 $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 已经用离子交换法研究, 它们的形成常数和光谱均已鉴定。加入酸生成红色的 $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 的顺式和反式异构体, 红色的阴离子, $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ 和 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, 而最后生成了玫瑰红的 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 。

深红色、结晶，易潮解的三氯化物 $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n 常是 3 或 4)，是铑(III)化合物的最为重要的一个化合物，常用作制备铑络合物的原料。(见图 26-G-1 和 26-G-4)。把水合 Rh_2O_3 溶解到盐酸中，蒸发热溶液就得到 $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。它易溶于水和乙醇中，生成红棕色的溶液。水合物和它的水溶液的真正本质还不清楚。新制得的溶液与 Ag^+ 作用不生成沉淀，可推测是含有一种或多种中性的，大概是多核的络氯化物。煮沸时，溶液产生 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ，把它同过量的 HCl 一起加热产生 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 。六氯合铑酸盐通常是在氯气中加热金属 Rh 和碱金属氯化物(加少量的碳)，用水萃取熔融物并结晶得到的。

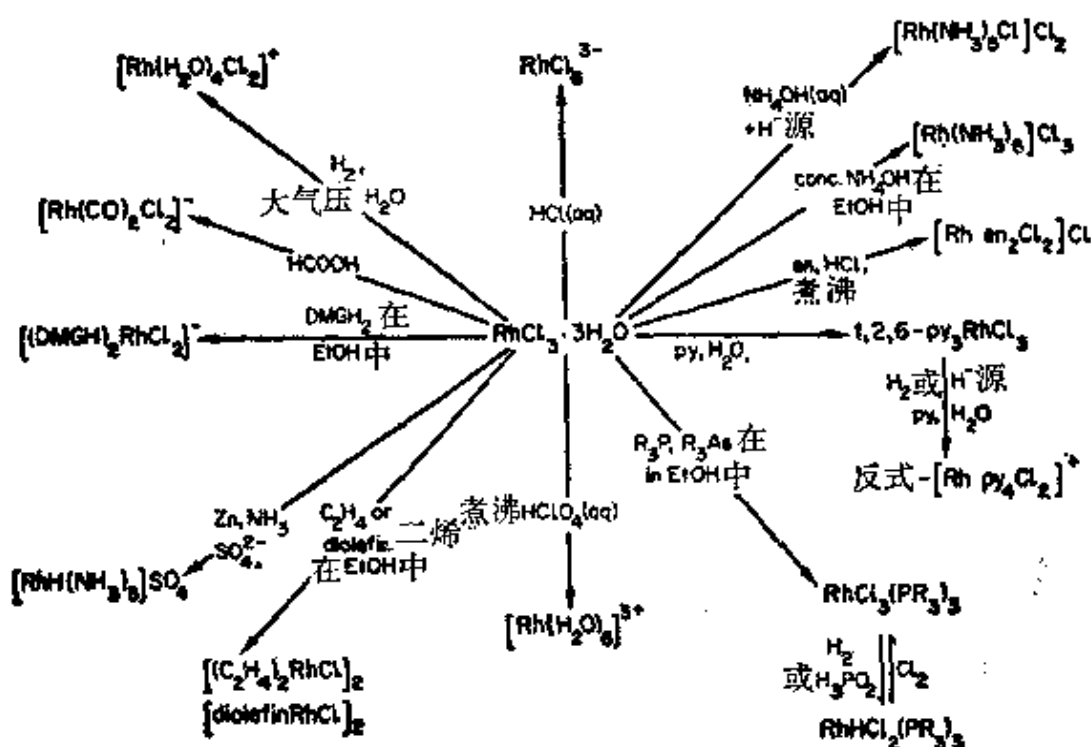


图 26-G-4 三氯化铑的一些反应

三氯化铑已用作许多有机反应的催化剂。因此，在水乳液中它能诱导丁二烯按立体规则聚合成反式-聚丁二烯，而且它能催化在乙醇溶液中各种链烯烃的异构化反应。

水合 Ir_2O_3 溶解在适当的酸中得到了几种暗绿色、水合的

Ir^{III} 的卤化物。通过 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 的水合所形成各物种, 如, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{-}$, 和 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ 的性质已进行了很详细地研究¹⁸。

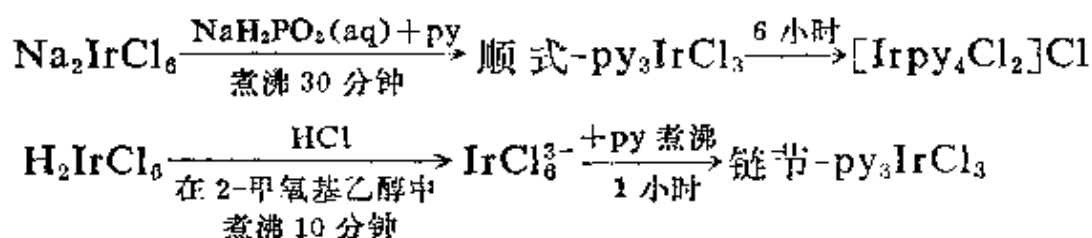
阳离子络合物。 Rh 和 Ir 均生成类似钴的氨型络合物 $[\text{ML}_6]^{3+}$, $[\text{ML}_5\text{X}]^{2+}$, 及 $[\text{ML}_4\text{X}_2]^{+}$, 其中 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 是一个典型的例子。制备盐有各种方法, 但是常见方法是用 $\text{RhCl}_3(\text{aq})$ 的水溶液同配位体相互作用。

从 $\text{RhCl}_3(\text{aq})$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ 或 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 生成的络离子常常是加入能提供氢化物离子作为还原剂来催化反应进行, 如乙二胺配位体本身也可有这方面的作用。在认识这种催化作用的一般的性质很久以前 Delépine 就发现了乙醇的效应。现在似乎制备许多铑络合物仅仅是因为乙醇作为一种溶剂。吡啶同 $\text{RhCl}_3(\text{aq})$ 的作用主要产生 Rhpy_3Cl_3 和同 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ 水溶液作用产生 $[\text{Rhpy}_2\text{Cl}_4]^{-}$, 这就是吡啶催化作用的一个例子。加入乙醇, 肼, BH_4^{-} 或其它还原物质—甚至分子氢在 25°C 和 ≤ 1 大气压—迅速转变成反式- $[\text{Rhpy}_4\text{Cl}_2]^{+}$ 。这个反应的动力学研究认为在催化反应中由于 $[\text{Rh}(\text{Co})_2\text{Cl}]_2$ 和 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 比产生氢化物的物质更有效, 所以含有的是 Rh^{I} 络合物而不是氢化络合物¹⁹。 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 在乙醇 ClO_4^{-} 溶液中同 2, 2'-联吡啶的反应, 能离析出对空气敏感的棕色络合物 $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{bipy}_2]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 得到更进一步的证明²⁰。

合成 Ir^{III} 络合物也发生类似的催化作用, 但是反应速率与铑

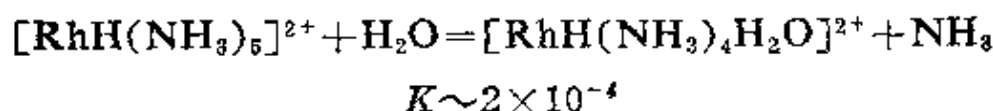
-
- 18 A. J. P. Domingos, A. M. T. S. Domingos and J. M. Peixoto Cabral, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 2563.
19 J. V. Rund, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 26; R. D. Gillard, B. T. Heaton and D. H. Vaughan, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1840.
20 G. C. Kulasingam, W. R. McWhinnie and J. D. Miller, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 521.

的体系相比更慢。因此 $\text{Na}_2\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ 转变成 py_3IrCl_3 和反式- $[\text{IrPy}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 通常用弹式反应。按下式达到非常迅速的转换:



用次磷酸作催化剂²¹也能类似地得到反式- $[\text{Iren}_2\text{Cl}_2]^+$ 。

氢化络合物。 用 NH_3 或胺能够得到相当稳定的八面体铑的氢化络合物。因此在 SO_4^{2-} 存在时用 Zn 还原 NH_4OH 中的 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 产生了白色的, 对空气稳定的, 结晶状的盐 $[\text{RhH}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ 。在水溶液中离子解离成:



同其它胺类作用也能发生各种取代反应。同链烯烃反应能得到非常稳定的烷基衍生物, 如 $[\text{RhC}_2\text{H}_5(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4^{22a}$ 。 NaCN 在无水甲醇中作用于 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 产生 $\text{Na}_3[\text{RhH}(\text{CN})_5]^{22b}$ 。空气氧化氢化络合物首先形成氢过氧化络合物而后形成兰色的超氧络合物²³。

中性络合物。 乙酰丙酮和含水的 Rh_2O_3 相互作用产生三乙酰丙酮络合物, 这个络合物可分解成对映体。它也能发生已配位的配位体各种亲电子取代反应, 例如氯化作用。已经用核磁共振光谱研究了不对称的三氟乙酰丙酮络合物的顺式和反式异构体的立体化学和(外)消旋作用; 该化合物对异构化反应是非常稳定的。

21 R. A. Bauer and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2231, 2237.

22 (a) K. Thomas and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 356;

22 (b) R. A. Jewsbury and J. P. Maher, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 1840.

23 A. W. Addison and R. D. Gillard, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 2523.

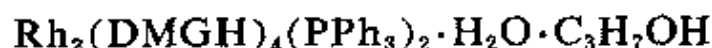
以 CO , PR_3 , 吡啶等作为配位体的中性络合物可以直接从 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 Na_3IrCl_6 制备, 但是正如上面所说, 它们用 M^{I} 络合物的氧化加成方法制备是很普遍的而又很容易得到。典型的分子式是 MCl_3L_3 , MHCl_2L_3 , $\text{MCl}_3(\text{CO})\text{L}_2$ 等。铱的二甲基硫氧络合物 $\text{IrCl}_3(\text{OSMe}_2)_3$, 能够催化还原环己酮成为竖位醇和 α 、 β -不饱和酮的加氢化反应²⁴, 反应经过一个氢化络合物的中间体。

26-G-4. 铑(II)络合物, d^7

加热 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和羧酸钠盐的甲醇溶液产生墨绿色的溶液, 从这个溶液中可以结晶出甲醇溶剂化的二核羧酸络合物 $[\text{Rh}(\text{OOCR})_2\text{MeOH}]_2$ ²⁵。这个和未溶剂化的化合物有着四桥型的结构(19-11节)²⁶。末端的位置能被配位体而不是被甲醇占有; 与氧给予体的加合物是绿色或兰色的, 与 π -酸配位体如 PPh_3 的加合物它们从橙到红色²⁷。

强的非络合酸作用于醋酸盐, 在溶液中便能得到绿色的抗磁性的离子 Rh_2^{4+} ²⁵; 用 Cr^{2+} 还原 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]^{2+}$ 也能形成 Rh_2^{4+} 离子²⁸。虽然在 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 中蒸发醋酸盐的溶液可以得到非常吸湿性的固体, 但至今没有结晶出 Rh_2^{4+} 离子的盐。

最后, 丁二酮肟络合物,



具有一个金属—金属键, 同羧酸络合物相反, 没有桥基²⁹。还原铑

24 H. B. Henbest and R. B. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, B, 1970, 785; M. McPartlin and R. Mason, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 2206; M. Gulloatti et al., *J. Chem. Soc.*, C, 1971, 2652.

25 P. Legzdins et al., *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 3322.

26 F. A. Cotton et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2926.

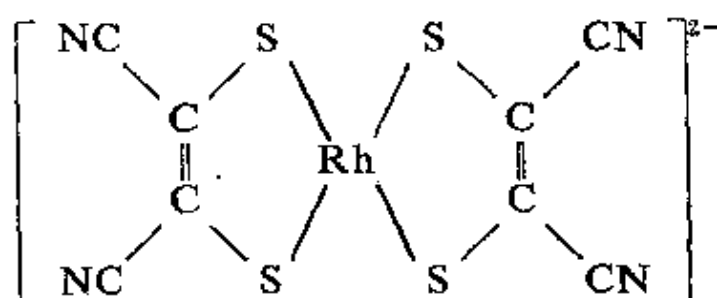
27 L. Dubicki and R. L. Martin, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 673.

28 H. Maspero and H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 7361.

29 K. G. Caulton and F. A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1914.

的丁二酮肟络合物的行为类似于维生素 B₁₂(25-F-7 节)的钴肟络合物³⁰; 用电化学方法还原反式-[Rh(en)₂Cl₂]⁺产生了一种所谓 [en₂(H₂O)RhRh(en)₂(H₂O)]⁴⁺ 的络合物³¹。

顺磁性 Rh^{II} 络合物 Rh^{II} 的醋酸盐, 顺丁烯二酰肼二噻茂钠和季铵氢氧化物在甲醇中相互作用产生红色溶液和含有(26-G-1)的绿色阴离子的盐。



(26-G-1)

这个盐是顺磁性的, 但是金属氧化态的意义是不明确的(22-16 节)。当 PPh₃ 与 RhCl₃·3H₂O 在甲醇中反应, 虽然除了形成 RhCl(PPh₃)₃ 外, 也能形成痕量的顺磁性的络合物, 当使用三-邻-甲苯基膦时便得到了兰色的顺磁性络合物 RhCl₂(邻-tol₃P)₂³²。可以确信, 由于每个膦配位体的一个甲基位于平面的上和下面产生一个似八面体络合物(参照 RuCl₂(PPh₃)₃, 26-F-6 节), 所以使得 Rh^{II} 的正方形络合物稳定化。

26-G-5. 铑(IV)和铱(IV)络合物, d⁵

铑 用 O₃ 或铊酸钠溶液氧化硫酸 Rh^{III} 溶液产生可能含有 Rh^{IV} 的红色溶液。较高氧化态, 即 V 和 VI, 尽管未必有, 但是

30 J. M. Weber and G. N. Schrauzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 726.

31 R. D. Gillard, B. T. Heaton and D. H. Vaughan, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 734.

32 M. A. Bennett and P. A. Longstaff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6267; 也见 C. Masters and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 3678.

Rh^{III} 和次溴酸盐的反应认为是能够产生的³³。

唯一充分确定的物种是卤化物 RhF_6^{2-} 和 RhCl_6^{2-} 。当 RhCl_3 和碱金属氯化物用 F_2 或 BrF_3 处理时, 得到了黄色的 RhF_6^{2-} , 容易水解的盐。磁矩约为 1.8 玻尔磁子与 t_{2g}^5 组态符合。

在 CsCl 存在下用 Cl_2 氧化冰冷的 RhCl_6^{3-} 溶液制备出暗绿色的化合物 Cs_2RhCl_6 。它与 Cs_2PtCl_6 是同晶型的。该盐在水中分解。

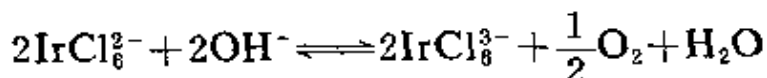
铱 相反, 氧化态为 IV 的铱是比较稳定的。预料存在着结晶六氟合铱络合物, 但也存在着特征的六氯合铱和六溴合铱络阴离子及各种水合络离子如 $[\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ 和 $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 。许多三聚体的氧桥和氮桥络合物³⁴, 如绿色的 $\text{K}_4[\text{Ir}_3\text{N}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ 是用 Na_3IrCl_6 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在浓 H_2SO_4 中煮沸制得的, 铱的平均氧化态是 $3\frac{2}{3}$ (参照 12-7 节)。

六氯合铱(IV)络合物是氯化粉末状的铱和碱金属氯化物混合物, 或者, 在溶液中, 把碱金属氯化物加到悬浮在盐酸中的水合 IrO_2 来制备。

黑色结晶的钠盐, Na_2IrCl_6 很易溶于水, 是制备其它 Ir^{IV} 络合物的常用原料。

所谓的“氯铱酸”是用王水处理铵盐得到的; 它溶解在乙醚中和羟基化的溶剂中, 组成大概是 $(\text{H}_3\text{O})_2\text{IrCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

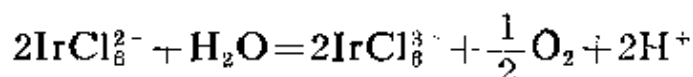
在碱性溶液中暗红棕色的 IrCl_6^{2-} 是稍不稳定的, 几分钟内自发的发生还原反应³⁵成为淡黄绿色的 IrCl_6^{3-} :



34 D. B. Brown *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2315; M. Ciechanowicz *et al.*, *Chem. Comm.*, 1971, 876.

35 D. W. Fine, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1014.

从已知的电势可以把酸式反应写成:



$$K = 7 \times 10^{-8} \text{ 大气压}^{\frac{1}{2}} \text{ 摩}^2 \text{ 升}^{-2} (25^\circ\text{C})$$

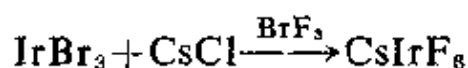
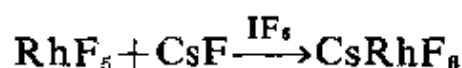
因此在强酸中, 比如说 $12M\text{HCl}$, 在冷的条件下 IrCl_6^{3-} 部分地被氧化成 IrCl_6^{2-} 而在加热时完全被氧化成 IrCl_6^{2-36} , 可是在强碱中 ($\text{pH} > 11$) IrCl_6^{2-} 能迅速地定量地被还原成 IrCl_6^{3-} 。

IrCl_6^{2-} 被 KI 或草酸钠容易而又定量地还原成 IrCl_6^{3-} 。在中性溶液中 IrCl_6^{2-} 能缓慢地发生自发的还原反应。许多有机化合物能被 IrCl_6^{2-} 所氧化³⁶。

八面体 Ir^{IV} , t_{2g}^5 , 有一个不成对电子。对于纯的 IrCl_6^{2-} 盐 $\mu_{\text{有效}}$ 值是低的, $1.6-1.7$ 玻尔磁子, 这是由于反铁磁性的相互作用结果。用同晶型的 PtCl_6^{2-} 盐稀释求出正常值。

26-G-6. 铑(V)和铱(V)络合物, d^4

只有 Rh^V 和 Ir^V 的六氟络离子是知道的。它们的盐可以用如下反应制备:



红棕色的 Rh 盐与 CsPtF_6 是同晶型。铱盐是粉红色的, 在 273°C 时磁矩约为 1.25 玻尔磁子, 磁矩与温度有关, 认为是由于强的轨道自旋偶合并可能是反铁磁的相互作用。它们溶解在水中放出 O_2 同时被还原成 IrCl_6^{2-} 。唯一所知道的其它络合物是多氢化物 $\text{IrH}_5(\text{PR}_3)_2$ ³⁷。

36 R. Cecil, A. J. Fear and J. S. Littler, *J. Chem. Soc., B*, 1970, 632.

37 B. E. Mann, C. Masters and B. L. Shaw, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1971, 33, 2195.

26-H. 钯 和 铂¹

26-H-1. 概述: 立体化学

Pd 和 Pt 的主要氧化态是 II 和 IV。氧化态为 0 与叔膦和羰基配位体的化学是有限的。V 和 VI 较高氧化态仅存在于氟络合物之中(26-E-5 节)。与 Ni 相反, 没有证据证明氧化态为 III 的化合物, 虽然在 Pt 络合物的氧化反应或光照或电辐射下² 可以形成作为中间体不稳定的 Pt^{III} 物种和 $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$ 络合物³, 总而言之形式上含有 Pd^{3+} 。

氧化态 0, d^{10} 。除了不存在二元羰基络合物外, 这类化合物一般类似于 Ni^0 。主要络合物是叔膦类络合物, 著名的是三苯基膦络合物; PF_3 化合物 $\text{M}(\text{PF}_3)_4$ 类似于 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ 的挥发性。许多 CO 和膦类化合物是簇状的化合物。

氧化态 II, d^8 。 Pd^{2+} 离子存在于 PdF_2 中(26-E-5 节), 是顺磁性的。而在水溶液中 $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 离子是抗磁性的, 推测是正方形配位。然而, 通常 Pd^{II} 和 Pt^{II} 络合物是正方形或五-配位的, 并且是抗磁性的。它们可能存在着全部的类型, 如 ML_4^{2+} , ML_3X^+ , 顺式和反式- ML_2X_2 , MLX_3 和 MX_4^{2-} , 这里 X 是负一价的而 L 是中性配位体。有着螯合酸或其它螯合配位体的相似的类型是共同的。

通常, Pd^{II} 和 Pt^{II} 对于(在脂肪胺和 NO_2 中)氮、卤素, 氰根

-
- 1 J. R. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1962, 4, 133 (Ni, Pd 和 Pt 化学的比较); 也见文献 27~31.
 - 2 R. C. Wright and G. S. Laurence, *Chem. Comm.*, 1972, 132; J. Halpern and M. Pribanic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 5942.
 - 3 L. F. Warren and M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 1157.

和重给予体原子,如 P、As、S 和 Se 表现出好的选择性,而对于氧和氟有相对小的亲合力。重原子给予体的强成键作用,在很大程度上由金属的充满的 $d\pi$ 轨道 (d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz}) 与重原子的价层中的 $d\pi$ 空轨道的重叠而形成的金属-配位体 π 键所决定。这种 π 键与已讨论过的反位效应有关(21-16 节)。氰根离子,硝基和一氧化碳与 Pd^{II} 和 Pt^{II} 结合有点含有 π 键,在这种情况下是由已充满的金属 $d\pi$ 轨道与配位体空的 $p\pi$ 反键分子轨道重叠的结果而成键的。在这些络合物中,通常 Ni 与 Pd 和 Pt 是非常相似的。

甚至与非 π -键配位体形成的阳离子物种和与卤离子形成的阴离子物种与等电子的 Rh^{I} 和 Ir^{I} 物种比较,大多数 Rh^{I} 和 Ir^{I} 络合物含有 π 键。这个差别大概是较高电荷所引起的。另外,虽然 Pd^{II} 和 Pt^{II} 物种与中性分子加成生成五和六配位物种;但并不那么容易;正方形 d^8 络合物还有着氧化加成反应的特性,除强氧化剂以外倾向于可逆反应,这大概是由于 $\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{IV}}$ 的激发能比 $\text{M}^{\text{I}}-\text{M}^{\text{III}}$ 大的结果。钯(II)络合物比 Pt^{II} 的类似物热力学和动力学性质都是稍不稳定的,但另一方面,两系列络合物通常是相似的。 Pt^{II} (及 Pt^{IV})的络合物的动力学上的惰性使它们在配位化学的发展中起了非常重要的作用。几何异构和反应历程⁴的许多研究已经对我们了解络合物有着深远的影响。两种元素容易产生丙烯基络合物,而铂与链烯及炔类络合物形成 σ 键更为常见(二十三和二十四章)。

氧化态 IV, d^6 。 虽然存在 Pd^{IV} 化合物,但是它们一般比 Pt^{IV} 化合物不稳定。配位数常常是六。 $\text{Pt}(\text{IV})$ 络合物的取代反应由 Pt^{II} 物种的存在而大大加快⁴。溶液在光照下容易发生光化学反应。

4 D. S. Martin, Jr., *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1967, 1, 87; W. R. Mason *Coord. Chem. Rev.*, 1972, 7, 241.

某些铂化合物如顺式- $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ 和顺式- $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 有着重要的生理的性质, 也可能作为防癌剂^{5a}。某些铑络合物, 如, 反式- $[\text{Rhpy}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 也表现出抗细菌的活力^{5b}。

氧化态和立体化学总结在表 26-H-1 中。

表 26-H-1 铑和铂的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	示 例
$\text{Pd}^0, \text{Pt}^0, d^{10}$	3	平 面	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$
	4	畸 变	$\text{Pd}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$
	4	四 面 体	$\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2, \text{Pd}(\text{PF}_3)_4$
$\text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}, d^8$	4 ^{a, b}	平 面	$[\text{PdCl}_2]_n, [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2, \text{PdO}, \text{PtO}$ $\text{PtCl}_4^{2-}, \text{PtHBr}(\text{PEt}_3)_2, [\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-},$ $\text{PtS}, [\text{PdPy}_2\text{Cl}]_2, \text{PdS}, \text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$
		三角双锥	$[\text{Pd}(\text{diars})_2\text{Cl}]^+, [\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$
		八 面 体	$\text{PdF}_2(\text{金红石型}), [\text{PtNOCl}_3]_6^{3-},$ $\text{Pd}[\text{diars})_2]_2, \text{Pd}(\text{DMGH})_2,$
	6 ^b	八 面 体	$[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}]^{2+}, \text{PdCl}_6^{2-}, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+},$ $[\text{Me}_3\text{PtCl}]_4$
$\text{Pt}^{\text{V}}, d^5$	6	八 面 体	$[\text{PtF}_6]_4$
		八 面 体	PtF_6^-
$\text{Pt}^{\text{VI}}, d^4$	6	八 面 体	PtF_6

a. 对 Pd 是最普通的状态。

b. 对 Pt 是最普通的状态。

c. 具有一组平面的氮原子与弱的 Pd...Pd 键成为一个畸变八面体。

26-H-2. 铑(II)和铂(II)的络合物, d^8

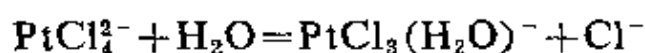
正如前面章节所提到的, 在平面正方形 d^8 络合物上存在着非键电子密度和两个空的配位位置均导致亲核进攻和亲电子进攻的

5 (a) B. J. Leonard *et al.*, *Nature*, 1971, 234, 43; (b) R. D. Gillard, *Platinum Metals Rev.*, 1970, 14, 50.

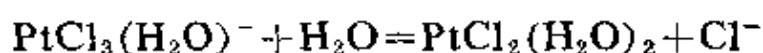
敏感性。在正方形络合物的溶液中, 另外位置可能被溶剂分子占

据而正方形络合物的许多反应按缔合反应机理进行(参照 21-15 节)。

络卤阴离子。 MCl_4^{2-} 离子是其中最为重要的物种,正如它们的盐通常作为制备氧化态为 II 和 0 的其它络合物的原料。当 PdCl_2 溶解到 HCl 水溶液中或当 PdCl_6^{2-} 被海绵状的 Pd 还原就形成了淡黄色的 PdCl_4^{2-} 。红色的 PdCl_4^{2-} 离子通常是用化学计量的盐酸胍,草酸或其它还原剂还原 PtCl_6^{2-} 来制备的。但不能得到纯净的钠盐。在水中, PtCl_4^{2-} 的溶剂分解作用是很彻底的,但反应速率慢⁶:



$$K = 1.34 \times 10^{-2} M \quad (25^\circ, \mu 0.5)$$



$$K = 1.1 \times 10^{-3} M$$

所以 $10^{-3} M$ 的 K_2PtCl_4 的溶液在平衡时仅含有 5% 的 PtCl_4^{2-} 同时有 53% 的一水合和 42% 的二水合络合物。

两种金属均能生成溴和碘的络阴离子,如果使用像 Et_4N^+ 这样大的阳离子就可以得到卤桥离子 $\text{M}_2\text{X}_6^{2-}$ 的盐⁷。 MX_4^{2-} 和 $\text{M}_2\text{X}_6^{2-}$ 都是正方形,但是在晶体中, K_2MCl_4 中的离子是一个靠着一个堆积的。而含有 MCl_4^{2-} 离子的另一种不同的堆积在下面讨论, $\text{M}-\text{M}$ 距离 ($\text{Pd} 4.10 \text{ \AA}$ 和 $\text{Pt} 4.13 \text{ \AA}$) 比任何化学键都大;同样在二聚体离子中,金属—金属间的相互作用没有证明⁸。

PdCl_4^{2-} 盐的催化反应和其它反应已经在其它地方讨论过

6 L. I. Elding, *Acta Chem. Scand.*, 1970, **24**, 1331, 1341, 1527.

7 P. M. Henry, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 373.

8 P. Day, M. J. Smith and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 668.

(18—19 节; 24—B—6 节)。

水合钯(II)离子; 络氧酸化合物 钯能形成水合离子, 但铂不能, 从稀的非络合酸的 PdO 溶液中能够结晶出棕色的易潮解的盐如 $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ 。在 $3.94M$ 的 HClO_4 中 Pd/Pd^{2+} 表观电势在 25°C 时为 -0.979 伏⁹。

用液体 N_2O_4 处理水合的硝酸盐便得到可升华的无水硝酸盐; 它表现出具有桥键和非桥键的 NO_3 根。

所得到的棕色醋酸盐晶体是一个更重要的化合物。在晶体中它是一个三聚体 $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_2]_3$, 金属原子在具有桥键的醋酸根三角形内, Pd 原子超出氧原子所组成的正方形平面 0.25\AA 左右¹⁰。在苯中加热离解成单聚体, 三聚体的类似分裂也可以由给予配位体作用于醋酸盐和其它羧酸盐生成黄色反式-络合物, $\text{Pd}(\text{OOCR})_2\text{L}_2$ 而达到。

亚铂醋酸盐与 Pd 化合物不是同晶型的, 不被配位体分裂; 用醋酸与 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 的硝酸溶液作用制备这种化合物有些危险, 已知这种溶液能爆炸。

亚钯醋酸盐在乙烯基醋酸盐的合成方面进行了广泛地研究(24-B-6 节)。在酸性介质中与苯和其它芳香族烃类的反应中在某些方面它的作用像 Hg^{II} 和 Pb^{IV} 的醋酸盐¹¹。因此, 在醋酸中, 它特别能进攻甲苯的侧链。

中性络合物¹² 大多数 Pd 和 Pt 络合物的通式是 MXYL_1L_2 ,

9 R. M. Izatt et al., *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2514.

10 A. C. Skapski and M. L. Smart, *Chem. Comm.*, 1970, 658.

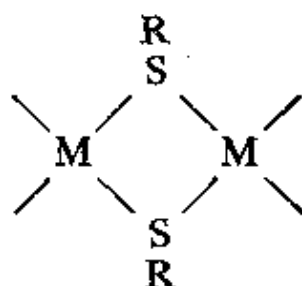
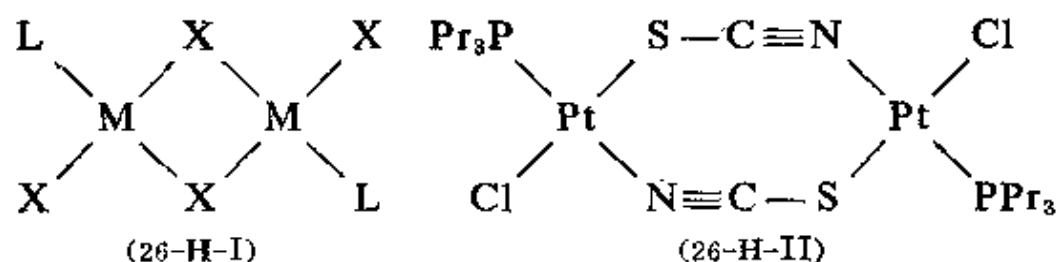
11 R. G. Brown and J. M. Davidson, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1321; M. O. Unger and R. A. Fouty, *J. Org. Chem.*, 1969, 34, 18; P. M. Henry, *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 1886.

12 M. Orchin and P. J. Schmidt, *Coordination Chem. Rev.*, 1968, 3, 123, 345 (Pt^{II} 的吡啶和吡啶 N-氧化物络合物)

这里X和Y是阴离子而L是中性给予配位体如 NR_3 , PR_3 , SR_2 , CO , 链烯烃等。除了像 Cl^- , SCN^- 等离子外, X或Y也可以是H或烷基或芳基。普通钯化合物常做为原料的有双(苯基氰)二氯合钯, $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, 它是由 PdCl_2 溶解在配位体中而进行结晶来制备的。

除了单核类的络合物外, 存在着许多重要的(26-H-I)型的桥连双核络合物, (26-H-II)型是一种特殊的例子。对于(26-H-II)的三苯基膦钯的类似物, 已知有键合异构体而成键的方式与溶剂有关¹³。

对于 Pt^{II} , 阴离子的成桥倾向的顺序是 $\text{SnCl}_3^- < \text{RSO}_2^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{R}_2\text{PO}^- < \text{SR}^- < \text{PR}_2^-$ ¹⁴。SR和 PR_2 基形成四元环



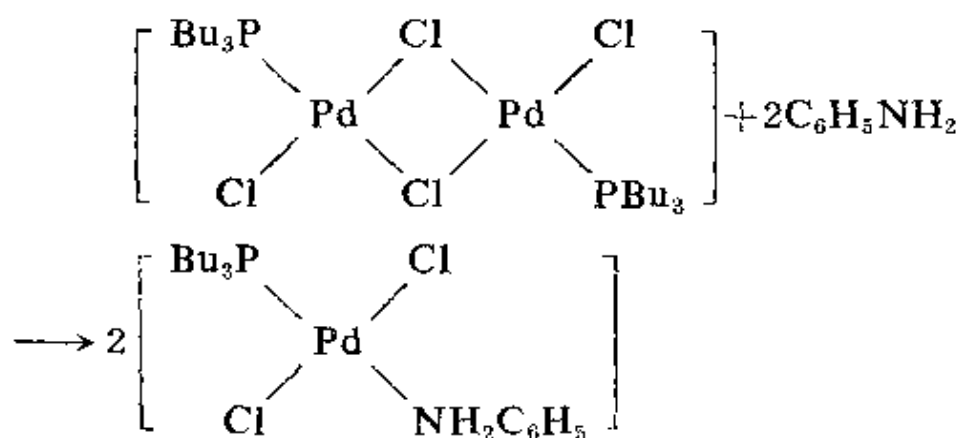
(26-H-III)

(26-H-III)的强的倾向可以解释为: 由于充满金属 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道与硫或磷的空的 d 轨道重叠而引起非定域键。

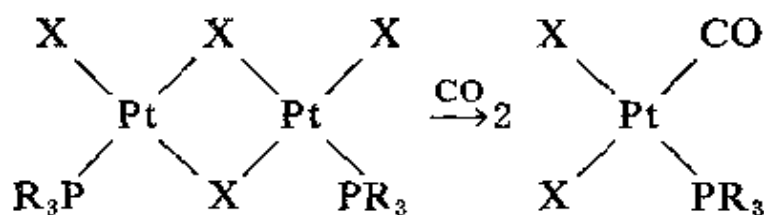
13 D. W. Meek, P. E. Nicpon and I. Meek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5351; J. L. Burmeister, R. L. Hassel and R. D. Phelan, *Chem. Comm.*, 1970, 679; G. Beran and G. J. Palenik, *Chem. Comm.*, 1970, 1354.

14 J. Chatt and D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1770.

卤桥络合物最为常见，桥键物种受到给予配位体分裂生成单核物种很平常，例：



当成桥的是 Cl^- 或 Br^- 时，平衡一般向单核络合物方向移动。可以假定是这种桥的分裂反应应该生成反式单核络合物，确实反式异构体可能是离解反应的最初产物。然而，由于顺式-和反式-异构体的相对稳定性取决于所含有的配位体的特性和溶剂（参照24-4-2节的讨论），结果可能得到混合物。在某些情况下，正如磷与CO或 C_2H_4 络合物的分裂中，得到的顺式产物在热力学上比反式异构体更为稳定，推测其原因是由于 π -键配位体的高的反位效应。



阳离子物种 有许多这种物种，可能最重要是与胺的络合物，如， $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ， $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$ 等。卤化物溶液与配位体的直接相互作用通常很容易形成这些络合物，也能得到许多盐。

正方形络合物中轴的相互作用。金属—金属间相互作用。在溶剂中，正方形物种上的空位毫无疑问被溶剂分子所占据，但是在晶体中，可能存在着金属同另一个正方形上的金属相互作用，或者同另一个正方形上配位体的一个原子或几个原子相互作用。

在某些 Pd^{II} , Pt^{II} 和 Ni^{II} 的晶体化合物中, 已证实在堆积中排列的正方形单元上的金属原子间的相互作用, 纵然金属—金属间的距离很长, 也认为代表成键。所以, 在 $\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2$ ¹⁵ 中, 它的结构如图 26-H-1a 表示, 这种弱键可以认为是相邻金属原子上 d 轨道间的相互作用。为大家所熟悉的镍和钯丁二酮肟络合物的堆积提供了另外例子¹⁶, 丁二酮肟铂的络合物有着不同的结构, 每个 Pt 原子和相邻 $\text{Pt}(\text{DMGH})_2$ 单元上氧原子间存在着弱的分子间相互作用。(参照下面)

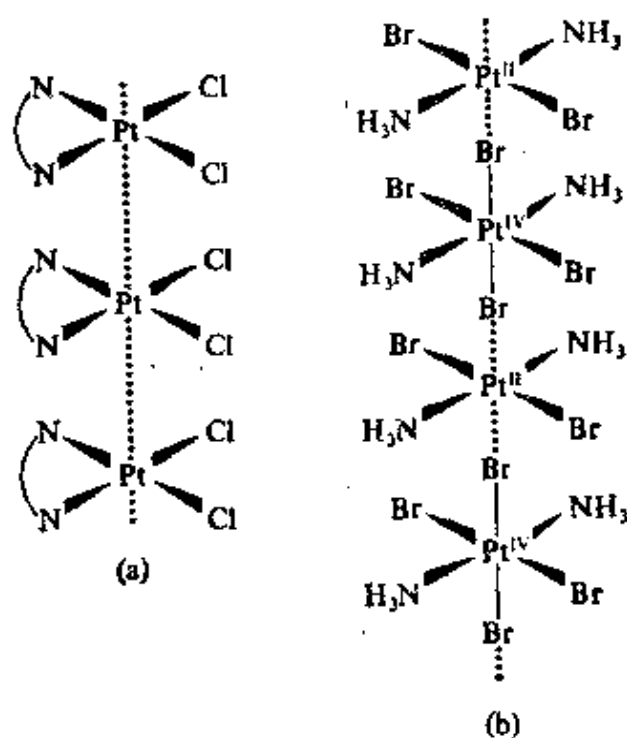


图 26-H-1 (a) $\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2$ 分子的平面的线状堆积。(b) 在 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ 中具有溴离子桥的 Pt^{II} 和 Pt^{IV} 原子交替的键 $\text{Pt}^{\text{II}} \cdots \text{Br}$ (键) = 3.1 \AA 。

金属—金属相互作用在许多 Pd 的络盐和 Pt 的阴离子和阳离子物种中是非常重要的。

最著名的一个例子是梅格斯(Magnus)绿色盐, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$

15 D. S. Martin *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1276.

[PtCl₄]⁻。其它包括[Pd(NH₃)₄][Pd(SCN)₄]⁻, [Pt(CH₃NH₂)₄][PtBr₄]⁻和[Cu(NH₃)₄][PtCl₄]⁻。它们一般具有像 Magnus 绿色盐一样的结构。在这个盐中阴离子和阳离子按着平行平面的方式堆积并产生金属原子的链。看来 M 和 M' 常常是 Pt^{II}。这种物质显示绿色 (尽管组成的阳离子是无色的或淡黄色而阴离子是红色的)。已经观察到在金属链的方向上具有偏振光高度吸收的显著的二色性, 以及电导率也有很大的增加¹⁷。如果空间位阻也是很大的, 如在 [Pt(EtNH₂)₄][PtCl₄]⁻ 中, 就采用不同的结构, 而化合物则显示粉红色, 这仅仅是构成化合物的离子的颜色的总和。

有一类含有 M^{II} 和 M^{IV} 有相似链结构的有关化合物, 但是与上面不同各金属通过卤桥连结¹⁸。在卤桥中有相似的行为, 即沿着 —Cl—M^{II}—Cl—M^{IV}— 链的方向上有高的电导率, 如在 [Pd^{II}(NH₃)₂Cl₂][Pd^{IV}(NH₃)₂Cl₄] 中。因此伍尔夫腊姆 (Wolfram) 红色盐是具有八面体的 [Pt(EtNH₂)₄Cl₂]⁺ 离子和平面的 [Pt(EtNH₂)₄]²⁺ 离子以链的方式连接的, 另外四个 Cl⁻ 离子在晶格内。典型的结构如图 26-H-1 表示。

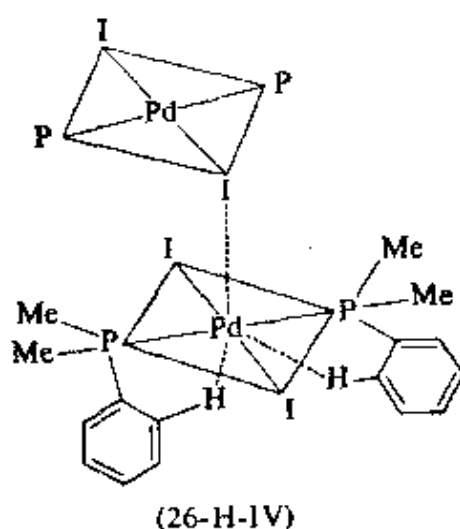
金属—配位体相互作用。无论是分子间还是分子内的金属原子和连通的配位体之间可能存在着相互作用也得到了很好的证明。

在反式-PdI₂(PMe₂Ph)₂ 的络合物中, 已配位磷上的苯基中的 α-H 原子占据着轴的一个位置 (参看 24-A-4 节和 26-F-6 节) 而轴上的相反的位置被相邻分子的一个碘离子所占据, 所以结果得到了一个似-七-配位络合物 (26-H-IV)¹⁹。

17 L. V. Interrante *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1169, 1174; P. S. Gomm *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 2154.

18 M. B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1967, 10, 351; H. Krogman, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, 8, 35; P. Day, *Inorg. Chem. Acta Revs.*, 1969, 3, 81.

19 N. A. Bailey and R. Mason, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2594.



在氨络合物中如 $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$, 红外证明认为不规则的 N-H 伸缩频率可归因于 H 和金属的已充满 d_{xy} 或 d_{xz} 轨道间相互作用形成氢键的类型。钯络合物没有显示这种效应, 可能是由于 $4d$ 轨道的较小的空间伸展。

最后, 另一种情况是 $[\text{Pd}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Cl}]^+$ 络离子, 这里乙烯基整个离开了轴的位置, 所以动力学上, 在取代反应中, 离子的性质像一个八面体而不是正方形络合物²⁰。

Pd^{II} 和 Pt^{II} 的五配位络合物 一般认为正方形的络合物的许多取代和异构反应正常地发生是由于包含有畸变的五-配位的中间物的缔合路径²¹, 对于溶剂化的作用就是一个很好的证明, 例如, $\text{PtCl}_2(n\text{-Bu}_3\text{P})_2$ 由于 CH_3CN 的溶剂化作用。 $\text{PtCl}_2(n\text{-Bu}_3\text{P})_2$ 的顺式-反式-异构化的作用和 Pd 络合物相似, 当磷存在时是非常快, 而在缺少过量的磷时异构化的作用慢到不能测量。由于五-配位状态的假旋转(1-9节)毫无疑问也发生异构化作用。在这种情况下, 因为极性溶剂实际上是慢反应, 所以未必有离子反应

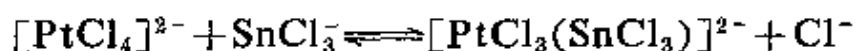
20 J. B. Goddard and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 936, 和其中的文献。

21 P. Haake and R. M. Pfeiffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 4986, 5242.

机理。另一方面光化学异构化作用看来是通过四面体中间物而发生的,而热的异构化包含着离子的机理。

有着许多的相当稳定的、可分离的 Pd^{II} 和 Pt^{II} 的五-配位络合物。首先,多功能配位体如三-[邻-(二苯肼)-苯肼](QAS) 产生出 $[\text{Pd}(\text{QAS})\text{X}]^+\text{X}^-$ 型的盐,而其它类似络合物可由某些叔膦来制备。

虽然 PtCl_4^{2-} 不能表现出与过量的 Cl^- 离子配位,在溶液中似乎能生成 PdX_4^{2-} 和 $[\text{PdPhen}_2]^{2+}$ ²²。然而,对于单齿的配位体最特征的情况是以三氯锡(II)酸根作为配位体(参照 11-10 节)。过量的 SnCl_3^- 加到 3M HCl 的 PtCl_4^{2-} 中或 SnCl_2 加到 Na_2PtCl_4 的乙醇溶液中所得到的红色溶液可以分离出 $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ 离子,像 R_4N^+ 或 R_4P^+ 盐。 $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ 离子仅存在于固体之中; SnCl_3^- - PtCl_4^{2-} 溶液的性质是非常复杂的,它取决于浓度,酸度,时间和温度。所包括的几个取代反应,首先是:



SnCl_3^- 离子有强的反位效应(参照 21-16 节),因此可以预料反位的 Cl^- 是不稳定的,容易生成反式- $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ 反式异构体和热力学上更为稳定的黄色顺式-异构体都能存在于溶液之中。在较高的锡的浓度下,一定存在着另一类化合物直到最大量;平衡似乎也很容易变化。在丙酮溶液中,得到了一种阴离子 $[\text{Pt}_3\text{Sn}_2\text{Cl}_{20}]^{4-}$ 。已知有一些 Pt_3Sn_2 这样簇状的络合物;它们是具有 Sn 原子轴的三角双锥体²³。

Pt—Sn 络合物能催化乙烯和某些其它烯烃化合物的加氢反

22 见,例如: C. M. Harris, S. E. Livingstone and I. H. Rees, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1505.

23 A. Terzis, T. C. Strekas and T. G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2617.

应;这个作用毫无疑问与这种络合物在溶液中容易解离有联系,由于 SnCl_4 的反位效应的增强,留下了空位供烯烃和氢的配位(也参照 24-A-1 节)。

最后,许多的二硫代络合物如二硫代氨基甲酸酯和二硫代磷酸酯与膦络合物形成加合物, $\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{PMePh}_2)$ 。其中某些络合物在溶液中核磁共振的性质认为是平面和五-配位络合物间的平衡²⁴。

Pd^{II} 和 Pt^{II} 的八面体络合物 这是非常少的,而在固体中它们可能是八面体。在溶液中可能发生解离,例如,反式 $\text{Ml}_2(\text{diars})_2$ 。

膦类络合物 Pd^{II} 和 Pt^{II} 的叔膦络合物已进行了广泛的研究;已经知道了许多络合物而这些络合物常常细致地研究过,特别是以核磁共振的观点来研究。因此,通过 ^{31}P — ^{195}Pt 偶合常数²⁵能够得到 π -键的概念和反位效应。偶合常数是反式-配位体的一个灵敏的函数,而对顺式-配位体是相对不灵敏的,因此在进行结构排布中是常用的方法。例如,反式- $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2$ 仅有一个 $J_{\text{Pt-P}}2800$ 赫兹简单共振,反过来,顺式异构体有 $J_{\text{Pt-P}}$ 值为 1580 和 4140 赫兹的两个 ^{31}P 共振。用这种方法得到的配位体的反位效应的次序与其它方法所得到的次序是相似的。对氢和烷基膦络合物研究得很充分,并在下面讨论。

由于它们动力学上的惰性, PtCl_2L_2 型的 Pt^{II} 络合物可以分离出烯烃,丙二烯,叔膦或膦类的光学异构体。这种络合物在 25°C 时光学上是稳定的,用适当的操作能够分离出它们的对映体²⁶。

24 J. P. Fackler, Jr., J. A. Fetchin and W. C. Seidel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1217.

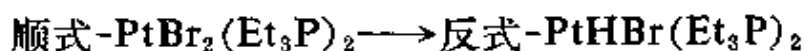
25 J. F. Nixon and A. Pidcock, *Ann Rev. NMR Spectroscopy*, 1969, **2**, 346; F. H. Allen, A. P. decock and C. R. Waterhouse, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 2080, 2087.

26 B. Bosnich and S. W. Wild, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 459; P. H. Boyle, *Quart. Rev.* 1971, **25**, 323.

钯(II)和铂(II)的金属有机和氢络合物²⁷ Pd 和 Pt 的烯烃, 烯丙基和炔的络合物已在前面章节进行了广泛的讨论, 正如钯类络合物已用在催化剂中(二十三和二十四章)。这里, 我们主要讨论 MXHL_2 和 MXRL_2 型的络合物, 其中 X 是卤素, R 是烷基或芳基而 L 常常是叔膦。

氢化物。氢化物具有反式的结构, 顺式类络合物似乎不存在²⁸。关于铂化合物进行了许多的研究, 因为可比较的钯的(镍也是)氢络合物通常在热力学上是不稳定的; 一些化合物如反式- $\text{PdClH}(\text{PR}_3)_2$ (R = 环己基或芳基)已经制得²⁹。

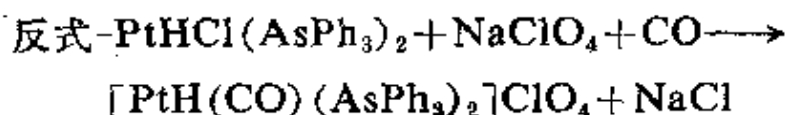
膦和砷氢化物的制备是由相应的卤化物(顺式-异构体通常是最活泼的)同各种氢的传递剂作用如乙醇中的 KOH, 在 95°C , 50 大气压下的 H_2 , 或在 THF 中的 LiAlH_4 最为方便, 用 90% 水合肼, 例如:



KOH-乙醇还原作用是制备氢化物或氢羧基络合物的一种普通的方法, 但是详细的反应历程的研究是不够的。

-
- 27 F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, 1969, 69, 799 (全部类型有机化合物和它们在催化中的应用的广泛评论); F. R. Hartley, *Organometallic Chem. Rev.*, A, 1970, 6, 119 (制备有机化合物的原料); R. J. Cross, *Organometallic Chem. Rev.*, A, 1967, 2, 97 (Pt^{II} 同 C, H 和 IV 族元素的 σ -络合物); J. H. Nelson and H. B. Jonassen, *Coordination Chem. Rev.*, 1971, 6, 27 (Ni, Pd 和 Pt 的单烯烃和乙炔络合物); U. Belluco *et al.*, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1969, 3, 19 (Pt^{II} 的不饱和碳氢络合物); P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Vols. 1, 2. Academic Press, 1971 (包括催化反应的广泛的解释); U. Belluco *et al.*, *Inorg. Chem. Acta Rev.*, 1970, 4, 7 (同 IV 族给予配位体络合物); 亦看二十三和二十四章文献。
- 28 I. Collamati, A. Furlani and G. Attioli, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 1694.
- 29 M. L. H. Green, H. Munakata and T. Saito, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 469; K. Kudo *et al.*, *Chem. Lomm*, 1970, 1701.

Pt^{II} 的氢络合物通常对空气是稳定的、无色晶体,溶于有机溶剂并且可以升华。它们的化学反应类似于其它氢类化合物。它们也能加上 HCl 或 CH_3I 产生八面体 Pt^{IV} 络合物,但是它们常常容易失去加上的分子。阳离子氢类络合物也能用下面类型的反应来制取³⁰, 链烯和氢化物



与铂成键的非常有趣例子已在 24-B-1 节注释。

氢络合物的核磁共振和红外光谱是有趣的,因为所得到的情况与反位效应有关(参照上面³¹P-nmr)。因为取决于同氢化物反位的配位体,所以有着强烈的依赖于 Pt-H 伸缩频率,质子的化学位移和 $^{195}\text{Pt-H}$ 和 $^{31}\text{P-H}$ 偶合常数^{30,31}。例如,对于反位配位体的 Pt-H 伸缩频率和化学位移随 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{NCS} < \text{SnCl}_3 < \text{CN}$ 顺序而增加。

烷基和芳基络合物。这种物种通常是白色的,对空气稳定的晶体,是由烷基锂或格氏试剂作用于卤化物而得到的³²。一个典型的例子就是反式- $\text{PtBrCH}_3(\text{PEt}_3)_2$ 。烷基络合物也可以用烯烃加成在 Pt-H 键上(24-A-4 节)或者用插入到其它的 Pt-C 键的反应来制备³³。并制备出了 Pt 或 Pd 同 Si 、 Ge 或其它金属元素成键的许多密切相关的化合物,一些典型的化合物具有 Pt-SiR_3 基的键³⁴。它们可以通过钠盐与铂的卤化物作用或把卤化物加到

30 M. J. Church and M. J. Mays, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 1938.

31 P. R. Dean and J. C. Green, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 3047; E. R. Birnbaum, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, 1971, 7, 233.

32 R. G. Cross and R. Wardle, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 841.

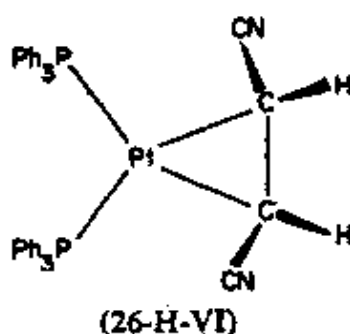
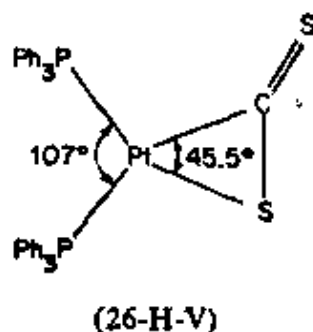
33 H. C. Clark and R. J. Puddephat, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2670.

34 J. Chatt, C. Eaborn and P. N. Kapoor, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 881.

Pd^0 或 Pt^0 化合物上来制备的(见下面)。

烷基络合物的核磁共振光谱,正如络氢化合物一样,已经仔细地研究过³⁵。可以看到铂的乙酰丙酮络合物常常与 γ -碳原子形成 $\text{Pt}-\text{C}$ 键而不是通常的金属—氧键,所以如在 $\text{PtCl}(\text{acac})(\text{diphos})$ 中乙酰丙酮是单齿配位基³⁶。

三元环络合物。各种不饱和的分子的加成,特别是加到零价的 Pd 和 Pt 的三苯基膦络合物上,造成金属原子作为三元环的组成部分的络合物,形式上无论如何是以二价态存在。在二十四章举过这样的例子(24-A-2节),某些例子在图26-H-3(26-H-4节)中列出,但是另些例子还有 CS_2 络合物(26-H-V)³⁷和丁烯二腈络合物(26-H-VI)(也见23-1节和23-4节)。³⁸



在这样络合物和有关的烯烃及乙炔络合物的成键问题³⁹,认为是 Pt^0 的络合物(见下面),无论是使用分子轨道法或是用价键法来处理均得到很好的结果,已在另一处讨论(23-1节)。

35 M. J. Church and M. J. Mays, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 3074; F. H. Allen and A. Pidcock, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2700; C. D. Cook and K. Y. Wan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2595.

36 R. Mason, G. B. Robertson and P. L. Pauling, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 485; G. Hulley, B. F. G. Johnson and J. Lewis, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1732.

37 R. Mason and A. I. M. Rae, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1767.

38 C. Pannatoni *et al.*, *J. Chem. Soc., B*, 1970, 371.

39 G. Bombieri *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1313; C. D. Cook *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1904.

26-H-3. Pd(IV) 和 Pt(IV) 的络合物, d^6

钯 Pd^{IV} 的络合物比简单的 Pd^{IV} 化合物更稳定, 但知道的却是少数, 除了 Pd 溶解在溶硝酸中所形成的络合物以外, (26-E-2 节) 它们主要是八面体的络卤阴离子。Ni, Pd 和 Pt 的氟络合物也都非常相似的, 并被水迅速水解⁴⁰。络氯和络溴离子对水解是稳定的, 但是在热水的作用下被分解成 Pd^{II} 络合物和卤素。当 Pd 溶解到王水中或 PdCl_4^{2-} 溶液用氯气处理就形成红色的 PdCl_2^+ 离子。

在 KCN 存在时用过硫酸盐氧化 K_2PdCl_4 产生黄色 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ 盐⁴¹。

联氨络合物, 如 Pdpy_2Cl_4 , 当 Pdpy_2Cl_2 悬浮在氯仿中用氯气处理就得到了呈现出深橙色的晶状粉末 Pdpy_2Cl_4 , 它的稳定性是有限的。在潮湿的空气中迅速失氯或失溴。其它络合物如 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ 是稳定的。

铂 与 Pd^{IV} 是明显不同, 铂(IV) 形成许多热力学上稳定和动力学上惰性的络合物。据知, Pt^{IV} 络合物是正八面体; 而事实上, Pt^{IV} 有形成六配位的显著的倾向; 在某些化合物中就采用了十分异常的结构。对于规则的一个明显的例外是 $h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$, 但正像带有 $h^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 的其它络合物一样, 可把环看作是占有八面体的三个位置。 Pt^{IV} 倾向于六配位存在着几个有趣的例子, 而为了达到这个目的就需要成新的键。(见下面)

Pt^{IV} 的最为广泛和典型的一类络合物是从六氨络合物, $[\text{PtAm}_6]\text{X}_4$, 到 $\text{M}_2^+[\text{PtX}_6]$ 络合物伸展到整个范围, 包括所有的中间物如 $[\text{PtAm}_4\text{X}_2]\text{X}_2$ 和 $\text{M}^+[\text{PtAmX}_5]$ 。一些络合物作为经典证明的例子是很有名的, 维尔纳提出的这些例子建议 Pt^{IV} 的配位

40 N. A. Matwiyoff *et al*, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 750.

41 H. Siebert and A. Siebert, *Z. anorg. Chem.*, 1970, 378, 160.

数是六。在这些络合物中的胺包括有氨、胍、羟氨和乙二胺，以及酸式基团，包括卤素，硫代氰酸盐，氢氧根和硝基。尽管在所有类型的化合物中我们所知道的不是全部的取代基发生各种可能的结合，但是可以说，只有少数例外，它们一般是可以相互变化的。

最重要的 Pt^{IV} 化合物是红色的六氯铂酸根离子， PtCl_6^{2-} 的盐。“酸”，通常认为是六氯铂酸，是一个铯盐(表 5-2)，六氯铂酸或它的 Na 或 K 盐是制备许多 Pt 化合物的普通的原料。Pt 溶解在王水或用氯气所饱和的 HCl 中就形成了这个离子。用 Cl_2 和 Br_2 氧化 PtCl_4^{2-} 和其它 Pt^{II} 络合物已经细致的研究过^{41a}。

铂(IV)-碳键^{27,42}。 Pt^{IV} 的特征是带有一个 $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}$ 基的化合物的稳定性。在这些化合物中， Pt^{IV} 都是八面体配位的⁴³。因此卤化物是四聚体，例如具有三种方式卤桥的 $[\text{Me}_3\text{PtCl}]_4$ ^{43b}。在水溶液中同非配位的阴离子如 BF_4^- 或 ClO_4^- 可生成非常稳定的八面体离子⁴⁴ $[\text{Me}_3\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 。四甲基铂的水溶液不能存在，认为这个化合物实际上是 $[\text{Me}_3\text{Pt}(\text{OH})]_4$ ⁴⁵。

很早就知道三甲基铂乙酰丙酮， $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)]_2$ 在非配位溶剂中是二聚体，结构如图 26-H-2a 表示⁴⁶。乙酰丙酮的作

41a M. M. Jones and K. A. Morgan, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1972, **34**, 259, 275.

42 J. S. Thayer, *Organometallic Chem. Rev.*, **A**, 1970, **5**, 53.

43 (a) J. D. Ruddick, and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **A**, 1969, 2801;
(b) R. N. Hargreaves and M. R. Truter, *J. Chem. Soc.*, **A**, 1971, 90.

44 D. E. Clegg, J. R. Hall and N. S. Hain, *Austral. J. Chem.*, 1970, **23**, 1981; K. Kite and D. R. Rosseinsky, *Chem. Comm.*, 1971, 205.

45 P. A. Bulliner, V. A. Maroni and T. G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1887.

46 R. N. Hargreaves and M. R. Truter, *J. Chem. Soc.*, **A**, 1969, 2282;
关于 Pt 和其它金属的 β -二酮的 C 成键的评论看: D. Gibson, *Coordination Chem. Rev.*, 1969, **4**, 225.

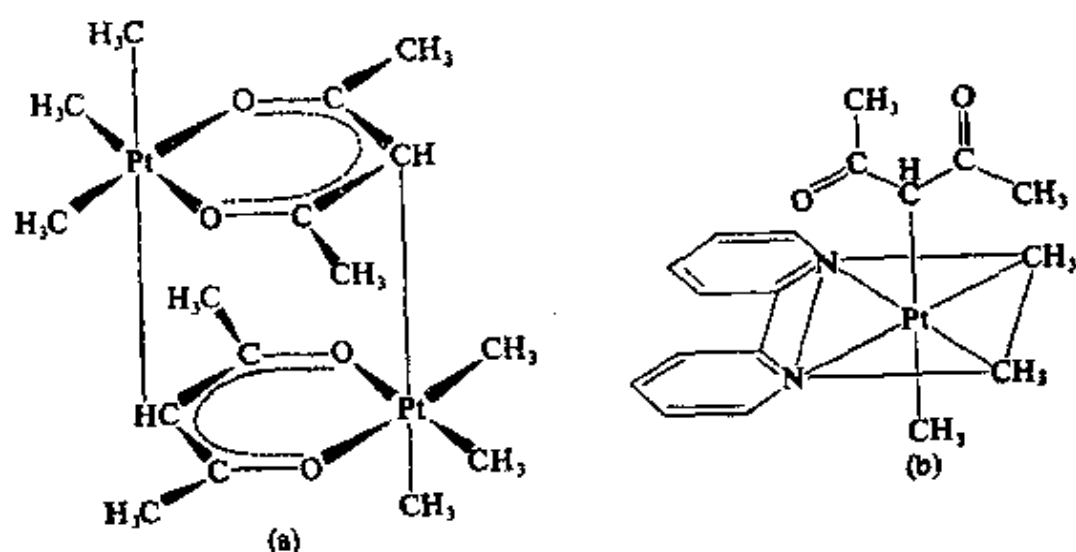
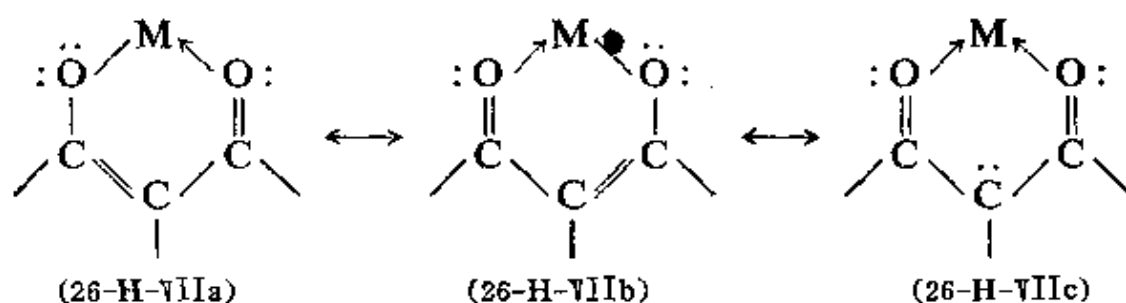


图 26-H-2 (a)三甲基铂乙酰丙酮二聚体的分子结构, 说明 Pt^{IV} 是如何得到八面体配位的。(b)三甲基铂(IV)乙酰丙酮的联吡啶加合物的分子结构的示意图

用是作为三配位基的配位体, 除了二个氧原子是唯一正常的给予体原子外, 第三个给予体原子是环上的中间碳原子。这个碳原子的给予体的能力或许最好是如图 (26-H-VII) 表示的螯合环共振结构来解释。一般只考虑 (26-H-VIIa) 和 (26-H-VIIb), 而 (26-H-VIIc) 也是完全有事实根据的, 在 $\text{Pt}(\text{IV})$ 的二聚体中必占有优势。其它的 Me_3Pt 的衍生物 Pt 也以八面体形式配位。



在单体化合物中, $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dipy})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)$, 正如前面所见到的 Pt^{II} 络合物中同乙酰丙酮离子 (图 26-H-2b) 仅仅形成一个键实现了六而不是七配位的。从 $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)]_2$ 与联吡啶的作用来制备 $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dipy})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)$ 的事实说明了 $\text{Pt}-\text{C}$ 键是常常强的, 反应时是 $\text{Pt}-\text{O}$ 键断开而不是 $\text{Pt}-\text{C}$ 键断开。

最后，环丙烷与氯铂酸作用得到的化合物类似于四聚体烷基络合物，但是它具有环丁烷合铂环⁴⁷。

26-H-4. 钯(0)和铂(0)的络合物, d^{10} ⁴⁸。

氧化态为零的化学是相当广泛的，特别重要的是三苯基膦络合物；这个化合物能够广泛发生各种氧化加成反应。

通常，除了没有已知的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的类似物外，这些化合物类似于 Ni^0 的化合物。并确信是由于形成 π 键的倾向较弱，可能是与 Pd 和 Pt 的较高的离子化电势有关。很有意思的是：当三苯基膦为配位体时，它是一个较好的 σ -给予体，亦是较弱的 π -接受体，存在着相当稳定的羰基化合物，例如 $\text{Pd}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 和 $\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ ⁴⁹。

最为广泛的一类化合物是与叔膦的络合物，例如， $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ ， $\text{Pt}[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{F}]_4$ ， $\text{Pt}(\text{diphos})_2$ 等。如 PF_3 或 $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_2$ 在高压下同氯化物相互作用容易得到氟膦化合物^{50,51}。它们是挥发性的液体，但是 $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ 在 -20°C 以上分解。虽然它们容易按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应历程被其它膦取代⁵¹，假定电子密度从金属移动的原因是由于诱导效应，但它们不发生氧化加成反应。它们是四面体结构。

尽管还不知道二元羰基络合物，但用 CO 同 Na_2PtCl_4 的乙醇溶液作用可以得到多核羰基络合物， $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_n$ ；这种络合物

47 S. E. Binns et al., *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1227.

48 R. Ugo, *Coordination Chem. Rev.*, 1968, 3, 319.

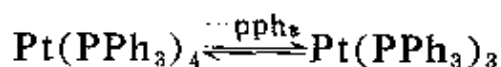
49 V. G. Albano, G. M. B. Ricci and P. L. Belloni, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2109; *Chem. Comm.*, 1969, 899; M. Kudo, M. Hidai and Y. Uchida, *J. Organ. Chem.*, 1971, 33, 393.

50 J. F. Nixon and M. D. Sexton, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 321.

51 R. D. Johnson, F. Basolo and R. G. Pearson, *Inorg Chem.*, 1971, 10, 247.

对空气敏感，它同 PPh_3 反应生成 $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh})_4$ ⁵²。许多膦取代羰基络合物是簇状结构，已知的有 $\text{Pt}(\text{CO})\text{L}_3$, $\text{Pd}_3(\text{CO})_3\text{L}$, $\text{Pt}_4(\text{CO})_5\text{L}_4$ ⁵³。

三苯基膦络合物⁵⁴ 零价物种最重要。它是由胂与 K_2PdCl_4 或 K_2PtCl_4 的乙醇溶液作用制备的。产生了氢化物的中间体而这个化合物能被像 KOH 强碱所脱氢。根据反应条件可以得到白色的晶体 $\text{M}(\text{PPh}_3)_3$ 或 $\text{M}(\text{PPh}_3)_4$ 。它们的主要特征是解离⁵⁵：



但是在缺少痕量氧时，提出第二步解离成 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 大概是不能发生的。对于这个反应的主要推动力是空间效应。这些化合物广

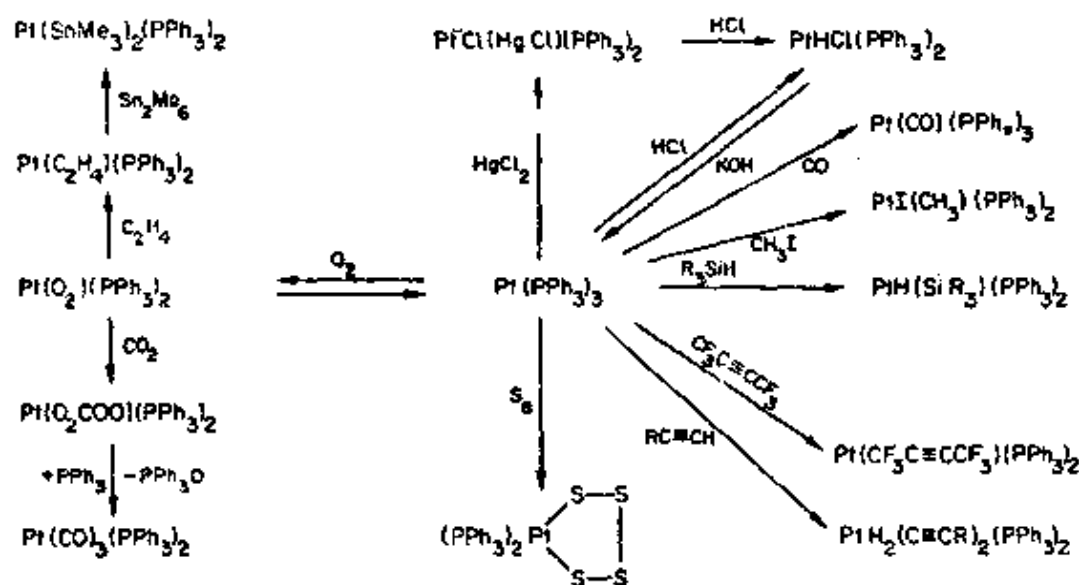


图 26-H-3 三-(三苯基膦)铂的氧化加成及有关的反应。与 $\text{Pt}(\text{pph}_3)_4$ 的反应及相应的 Pd 络合物是相似的

- 52 G. Booth and J. Chatt, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2131.
 53 P. Chini *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1538, 1542; R. G. Vranka *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 1574.
 54 D. M. Blake and C. J. Nyman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5359; R. Ugo *et al.*, *Inorg. Chem. Acta*, 1970, 4, 390; H. C. Clark and K. Itoh, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1707.
 55 J. Halpern and A. L. Pickard, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2798.

泛地发生氧化加成反应是值得注意的^{54,56}, 它们即能生成正常的正方形 M^{II} 络合物也能生成三元环络合物。图 26-H-3 给出了一些例子。

也知道了各种有关的但形式上是零价的链烯烃⁵⁷和乙炔⁵⁸化合物。存在着 $(R_3P)_2Pt(R^1R^2=CR^3R^4)$ 和 $(R_3P)_2Pt(R^1C\equiv CR^2)$ 类型的络合物。这些络合物也具有三元环, 但是例如在 $(Ph_3P)_2Pt(CF_2=CCl_2)$ 中, 那里两个 P 原子, Pt 和两个 C 原子是共平面的, 金属被认为是三配位的, 而烯烃仅占一个配位的位置。

氧络合物, 例如, $(Ph_3P)_2Pt(O_2)$ 能作为对 CO, CO_2 , SO_2 , PPh_3 等的氧化剂, 具有过氧化物中间体的特征(二十四章 24-B-1)。最后, 奇异的 $M(PhCH=CHCOCH=CHPh)_n$, $n=2, 3$, 二苄叉丙酮的 Pd 和 Pt 的化合物是由配位体同 Na_2PdCl_4 或 K_2PtCl_4 在热的甲醇中相互作用制得的。配位体似乎是通过 π -羰基成键而不是通过烯基成键⁵⁹。

26-I. 银 和 金

银和金像铜一样, 在充满的 d 电子层外还有一个单个 s 电子, 尽管 Ag、Au 和 Cu 之间在电子结构和电离势有一些相似, 而许

56 S. Cenini *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 113, 409, 416, 522; D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 254; J. Chatt and D. P. Mingos, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1243; R. D. W. Kemmitt, R. D. Peacock and J. Stocks, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 846.

57 对于结构和文献见: J. N. Francis, A. McAdam, and J. A. Ibers, *J. Organometallic Chem.*, 1971, 29, 131, 149; R. Van der Linde and R. O. de Jongh, *Chem. Comm.*, 1971, 563.

58 J. H. Nelson, J. J. R. Reed and H. B. Jonassen, *J. Organometallic Chem.*, 1971, 29, 163; M. A. Bennett *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3797.

59 K. Moseley and P. M. Maitlis, *Chem. Comm.*, 1971, 982.

多的差别是不能简单地说明。

在相同氧化态中除了化合物的明显的相似的化学计量以外(不一定有同样的结构),在族内有些相似,或至少三个元素中两个元素之间有些相似:

1. 这些金属的所有晶体有同样的面心立方晶格。

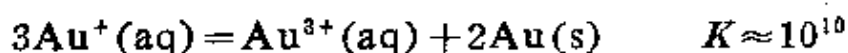
2. Cu_2O 和 Ag_2O 有同样的体心立方结构,其中金属原子具有两个靠近的氧原子而每个氧被四个金属原子按四面体方式所环绕。

3. 虽然许多金属的络卤化物的稳定常数的次序是 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$,可是 Cu^{I} 和 Ag^{I} 属于贵金属离子的一组,所以与上面的次序相反。

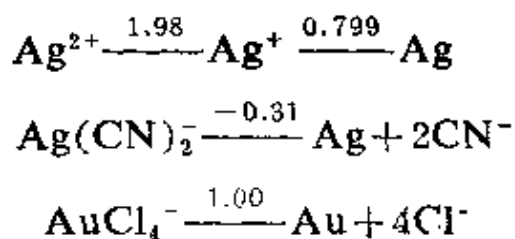
4. Cu^{I} 和 Ag^{I} (Au^{I} 程度较小) 形成了很多的相同类型的离子和化合物,例如 $[\text{MCl}_2]^-$, $[\text{Et}_3\text{AsMI}]_4$ 和 K_2MCl_3 。

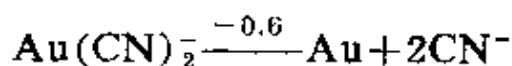
5. Cu^{II} 和 Ag^{II} 的一些络合物是同晶型的,而 Ag^{III} , Au^{III} 和 Cu^{III} 也形成类似的络合物。

除了络离子外,只有 Ag^+ 是稳定的阳离子,相反 Au^+ 离子非常不稳定的,有关歧化反应:



金(III)在所有溶液中一定是被络合的,常常以阴离子类型存在,例如 $[\text{AuCl}_2\text{OH}]^-$ 。其它的氧化态, Ag^{II} , Ag^{III} 和 Au^{I} 对水不稳定或只以难溶的化合物存在或以络合物种存在。标准电势的相互比较的应用是有限的,特别是因为标准电势强烈地依赖于阴离子的性质;一些有用的标准电势是:





在二硫代烯基化合物和 $[\text{Au}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^{2-}$ 中形式上存在着金(II) (22-16节)但是在其它方面可能仅以短暂的中间体存在于反应中。

氧化态和立体化学列于表 26-I-1 中。

表 26-I-1 银和金的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	示 例
$\text{Ag}^{\text{I}}, d^{10}$	2 ^a	直线型	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, AgSCN
	3	三角形	$[\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{PEt}_2]_2\text{AgI}$
	4 ^a	四面体	$[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$, $[\text{AgIPR}_3]_4$, $[\text{AgSCNPPPh}_3]_n$, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+\text{ClO}_4^-$
	6	八面体	AgF , AgCl , AgBr (NaCl 结构)
$\text{Ag}^{\text{II}}, d^9$	4	平面型	$[\text{Agpy}_4]^{2+}$
	6	畸变的八面体	$\text{Ag}(2,6\text{-吡啶二羧酸盐}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Ag}^{\text{III}}, d^8$	4	平面型	AgF_4^- , 在 AgO 中 $\frac{1}{2}$ 个银原子, $[\text{Ag}(\text{ebg})_2]^{3+}$ ^b
	6	八面体	$[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$, Cs_2KAgF_6
$\text{Au}^{\text{I}}, d^{10}$	2 ^a	直线型	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $\text{EtP}_2 \cdot \text{AuC} \equiv \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{AuI})_n$
	4	四面体	$[\text{Au}(\text{diars})_2]^+\text{I}^-$
$\text{Au}^{\text{III}}, d^8$	4 ^a	平面型	$[\text{AuBr}_4]^-$, Au_2Cl_6 , $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuBr}]_2$, R_2PAuX_3 , $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$
	5	三角双锥体	$[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}]^{2+}$
	6	八面体	AuBr_6^{3-} , 反式- $[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}_2]^+$

a. 最普通状态。

b. 见图 26-I-IV。

26-I-1. 单质

单质以游离态和以硫化物及砷化物的形式分布于自然界中; 银也能以氯化物, AgCl 的形式存在。银常常是从铜和铅矿中逐渐富集而回收的。单质通常在空气存在时用氰化物溶液处理后而被萃取, 并加入 Zn 再从溶液中回收单质。再用电沉积法提纯。

银是一种白色，有金属光泽，软的，和可锻性的金属(熔点 961°C)；在已知的电导率和热导率中是最高的金属。除了对于硫和硫化氢能使银的表面迅速变黑外，化学活性比铜差。金属能溶解在氧化性的酸中以及在氧和过氧化物存在下的氰化物溶液中。

金¹是一柔软的、黄色的金属(熔点 1063°C) 是任何元素中延展性最高的一个。它在化学上是不活泼的，不能被氧或硫侵蚀，但是它容易同卤素或同含有或产生氯的溶液如王水反应；它能在空气或过氧化氢存在下溶解于氰化物溶液形成 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 。用各种还原剂如 SnCl_2 ，在适当的条件下，还原 AuCl_4^- 的溶液可以产生含有胶体金的深色溶液。

银和金都能形成许多合金，金的一些物质可以认为是化合物，例 Cs^+Au^- 或 AuTe_2^{2a} ；金也能形成许多很稳定的气体分子，例如， AlAu 或 NiAu^{2b} 。

由于 Ag 和 Au 化合物的化学的差别很大，我们分别来讨论。

26-I-2. 银化合物³

银(I), d^{10} , 化合物 银(I) Ag^I 是正常的状态，占优势的氧化态。众所周知的银离子， Ag^+ ，在水溶液中明显地溶剂化，但在盐中不存在水合离子，所有这些盐实际上都是无水的。 AgNO_3 ， AgClO_3 和 AgClO_4 是水溶性的，而 Ag_2SO_4 和 AgOOCCH_3 是微溶的。络氧阴离子的盐本质上主要是离子性的，卤化物 AgCl 和

1 E. M. Wise. ed., *Gold: Recovery, Properties and Applications*, Van Nostrand, 1964.

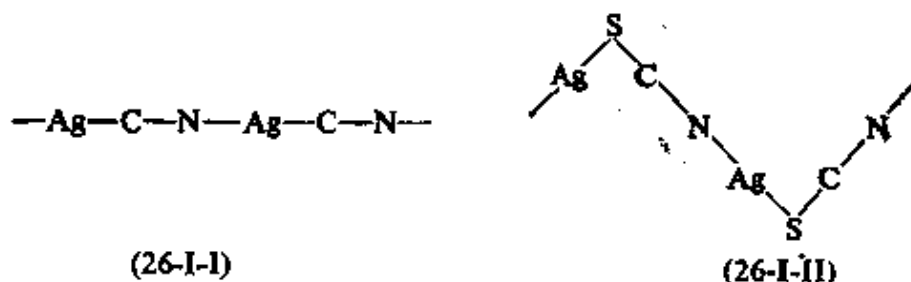
2 (a) R. F. L. Andon, J. F. Martin and K. C. Mills, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1788.

(b) K. A. Gingerich and H. C. Finkelbein, *Chem. Comm.*, 1969, 901.

3 L. M. Gedansky and L. G. Hepler, *Engelhard Tech. Bull.*, 1969, 9, 117(收集了银及其化合物在固相和溶液中的热力学和电势数据,附 100 篇文献)

AgBr 具有 NaCl 结构, 但不溶于水, 似乎在 $\text{Ag}\cdots\text{X}$ 的相互作用中有显著的共价特性, 而在象 AgCN 和 AgSCN 这样的化合物中具有链状的结构(26-I-I 和 26-I-II)认为这些键是以共价为主。

Ag^{I} 和 Au^{I} , 与 Cu^{I} 和 Hg^{II} 一起, 表示显著倾向于直线型,



二-重配位。这可能由于已充满电子的 d 轨道和未充满的 s 轨道间的能量差较小(Ag^{I} 的 $4d, 5s$), 这可能使 d_{z^2} 和 s 轨道进行广泛的杂化, 如图 26-I-1 所示。最初在 d_{z^2} 轨道的电子对占据 ψ_1 , 产生了比较高电子密度的一个圆形区域稍微排斥了配位体, 而在这个环的上、下区域电子密度较低。配位体被吸引到环的上下。 ψ_2 和 p_z 轨道进一步混合形成两个杂化轨道适合于能形成一对直线型的共价键。

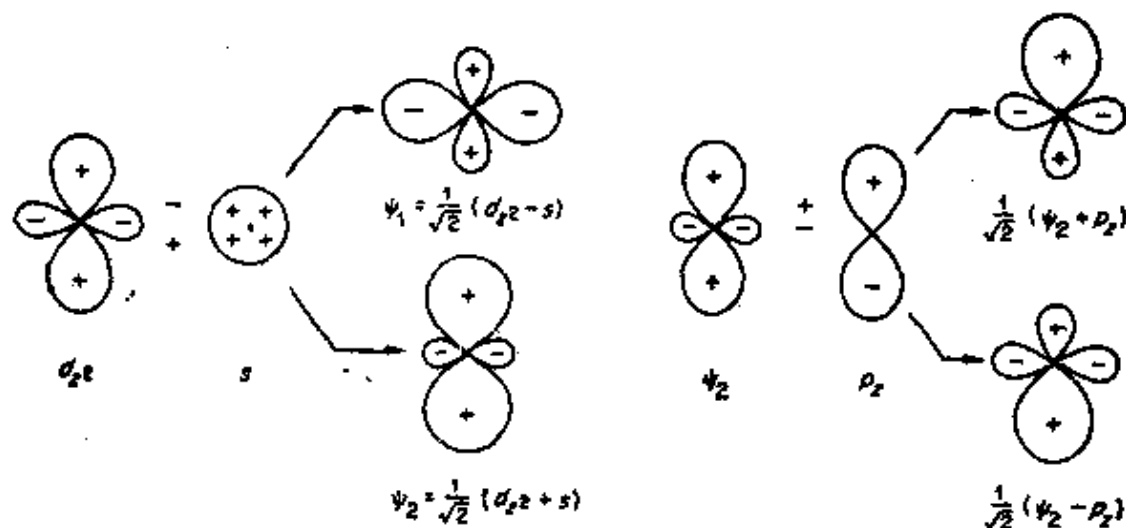
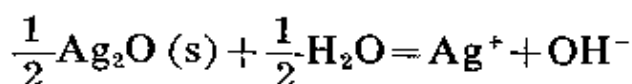


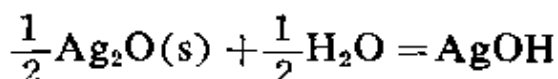
图 26-I-1 草图表明的杂化轨道是由一个 d_{z^2} 和一个 s 轨道形成的, ψ_1 和 ψ_2 , 而由 ψ_2 和一个 p_z 轨道可以形成杂化。在每个草图中, z 轴是垂直的而实际的轨道是大概绕 z 轴来旋转所产生的图形。

二元化合物 氧化银。碱金属氢氧化物加到 Ag^+ 溶液便产生

黑棕色的沉淀，从碱金属离子游离出沉淀是困难的。氧化银有强碱性，它的水悬浮液有碱性：



$$\log K = -7.42 (25^\circ\text{C}, 3M \text{NaClO}_4)$$



$$\log K = -5.75$$

它们从空气中吸收二氧化碳生成 Ag_2CO_3 。约在 160°C 以上氧化物分解并容易被氢还原成金属。氧化银在强碱溶液中比在水中更易溶解，形成了 AgOH 和 $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ 。由于卤化银不溶于水，所以用悬浮的氧化银处理溶于水的卤化物是制备氢氧化物的有用方法。碱金属银的氧化物含有 $\text{Ag}_4\text{O}_4^{4-}$ 与铜(25-H-2节)和金相似。

硫化银。硫化氢作用于银的溶液就产生黑色的 Ag_2S ，在所有银的化合物中它是最难溶于水的 ($\log K_{\text{sp}} \approx -50$) 常常看到银器上涂有一层黑色这就是硫化物；它在稀的碳酸钠溶液中与铝接触容易被还原。

卤化银。氟化物是唯一能形成水合物如 $\text{AgF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，是 Ag_2O 在 HF 的水溶液中结晶制取的。 X^- 加到 Ag^+ 溶液就得到了其它熟悉的卤化物沉淀⁴；颜色和在其中的难溶性按 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ 逐渐增大。可以得到比较强韧的氯化银片，能透过许多的红外区域，用作电池的材料。氯化银和溴化银是感光物质。由于它们在照像术上的重要性已进行了广泛地研究。

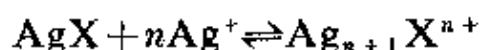
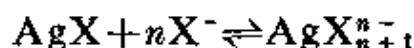
银(I)络合物 溶液或固体中存在着各种各样的银络合物。由于最稳定的 Ag^+ 络合物是线型结构， $\text{L}-\text{Ag}-\text{L}$ ，螯合配位体不能形成这样简单的离子，所以倾向于产生多核络离子。对于单齿配

4 R. Ramette, *J. Chem. Educ.*, 1960, 37, 348 (AgCl 的溶解和平衡)

位体能存在 AgL^+ , AgL_2^+ , AgL_3^+ 和 AgL_4^+ 物种, 但是常数 K_1 和 K_2 常常大而 K_3 和 K_4 较小; 所以主要物种通常是直线型的 AgL_2^+ 型。然而, 配位数对于配位体和阴离子的性质是敏感的, 能存在各种类型络离子除了前面讨论过的线性杂化外⁵, Ag^+ 的 sp^2 和 sp^3 有成键的可能性。

对氧配位体的络合物没有充分地了解。带有 N, P, As, S, Se 等给予体原子的配位体能生成许多络合物, 但这是可疑的, 尽管在前面这个过渡系中有着重要的 π -键的形式, 但是真正有助于成键的是 P, S 等给予体原子。所以, 在对酸中给予体原子所形成的络合物的研究看, 例如 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{As}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, 它仅生成 1:1 的络合物, 与 P, S 和 Se 化合物相似, 这种络合物比它们的 N 的相似络合物要稳定的多, 这是由于 Ag^+ 的极化力和“软”给予体原子的高的可极化性而造成的⁶。

络卤化物 不溶性的卤化物例如 AgCl 显著地溶于浓 HNO_3 和 HCl 中。它们亦能溶解在高浓度的卤离子中, 亦能溶解在 CH_3CN , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, 丙酮和其它溶剂的 AgNO_3 或 AgClO_4 的溶液中^{7,8}。因此形成了络阴离子或络阳离子:



离子的稳定性通常是 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ 。在 Cs_2AgI_3 中有 AgI_4 共用角的链, 而在 $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Ag}_2\text{I}_3$ 中 AgI_4 四面体共用边⁹。 Ag_4I_5 和 $\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$

5 看, 例如磷络合物: E. L. Muttarties and C. W. Allegranti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4114.

6 L. D. Pettit and A. Royston, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1970.

7 D. C. Luehrs, R. Iwamoto and J. Kleinberg, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 201.

8 D. C. Luehrs and K. Abote, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, **31**, 549.

9 P. A. Tucker and P. Woodward, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1337.

的盐具有槽结构而行为像是固体电解质¹⁰。

尽管 AgI 微溶于氨中, 但是卤化物也能溶解在 NH_3 , CN^- , 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 溶液中, 生成络合物。不溶于水的氰化银, 也能溶在 CN^- 中, 亦溶在液体 HF 中, 这是由于质子化形成了一个 HCN 给予体络合物, AgNCH^{+11} 。

其它络合物 上述络离子的盐常常能够容易地离析出来, 另外也知道 $[\text{AgL}_4]\text{ClO}_4$, AgL_2X , AgL_3X 类型的叔磷或亚磷酸盐化合物。对于乙二胺, 所得到的络合物取决于条件, 如在 $\text{ClAgNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{AgCl}$ 中, Ag^+ 通过桥连或聚合使它保持二-配位。

下面讨论 Ag^{I} 的有机化合物。

Ag(II) 化合物, d^9 。¹² Ag^{2+} 离子已充分确定并知道有许多络合物, 但是仅存在一个二元化合物, AgF_2 ; 氧化物, AgO , 实际上是 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$, 我们在下面 Ag^{III} 中做适当地讨论。

AgF 或其它银化合物在 F_2 中加热得到暗棕色固体氟化银(II)。 AgF_2 似乎确实是 Ag^{II} 化合物, 但是它是反铁磁性的, 有效磁矩(298K) 远低于一个未成对电子的只考虑自旋值。它常用作氟化剂(参看 16-19 节)。在潮湿气氛中立刻水解。

二价银离子, Ag^{2+} 有着一个未成对的电子, 是顺磁性的, 在 HClO_4 或 HNO_3 溶液中用臭氧氧化 Ag^+ 或把 AgO 溶解到酸中得到的。

$\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ 电对的电势在 4MHClO_4 中是 +2.00 伏, 在 4M HNO_3 中是 +1.93 伏, 说明 Ag^{2+} 是强氧化剂。有证据证明在溶液中 Ag^{2+} 被 NO_3^- , SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 络合, 例如在 HClO_4 溶液中 Ag^+

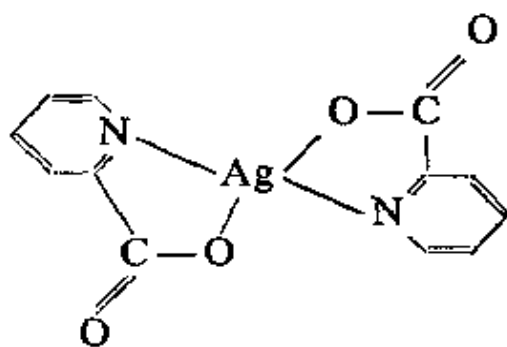
10 S. Geller and M. D. Lind, *J. Chem. phys.*, 1970, 52, 5854.

11 M. F. A. Dove and J. G. Hallett, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 278.

12 J. A. McMillan, *Chem. Rev.*, 1962, 62, 65 (Ag 的较高氧化态的广泛评论)。

离子的电子光谱取决于酸的浓度。 Ag^{2+} 离子能被水还原,即使在强酸溶液中也如此,但是机理复杂¹³。

许多氧化反应,例如,过二硫酸根离子氧化草酸的反应就是由 Ag^+ 催化,动力学上最恰当的解释是假定开始氧化成 Ag^{2+} ,然后再被作用物还原^{14a}。 Ag^{II} 的络合物例如(26-I-III)也能够促进羧酸的脱羧^{14b}。



(26-I-III)

络合物 已知许多 Ag^{II} 的络合物,它们通常是用过硫酸盐氧化含有络合配位体的 Ag^+ 溶液来制备的。

用中性配位体,形成了诸如 $[\text{Agpy}_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{dipy})_2]^{2+}$ 和 $[\text{Ag}(\text{Phen})_2]^{2+}$ 阳离子物种的结晶状的盐,而与负一价的螯合配位体如2-吡啶羧酸盐,就得到了如(26-I-III)一类中性络合物¹⁵。

Ag^{II} 络合物 $\mu_{\text{有效}} = 1.75 - 2.2$ 玻尔磁子,与 d^9 组态一致,而它们的电子光谱与正方形配位符合。 $[\text{Agpy}_4]\text{S}_2\text{O}_8$ 盐和2-吡啶羧酸盐(26-I-III)与平面铜(II)类似物是同晶型的。明显例外的是2,3-和2,6-吡啶二羧酸盐, $\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,它具有畸变很

13 A. Viste *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 631.

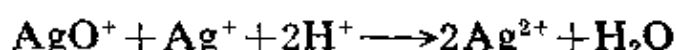
14 J. M. Anderson and J. K. Kochi, (a) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92 1651; (b) *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 986.

15 M. G. B. Drew, R. W. Matthews and R. A. Walton, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 1405; W. H. Thorpe and J. K. Kochi, *J. Inorg. Nuclear chem.*, 1971, 33, 3958.

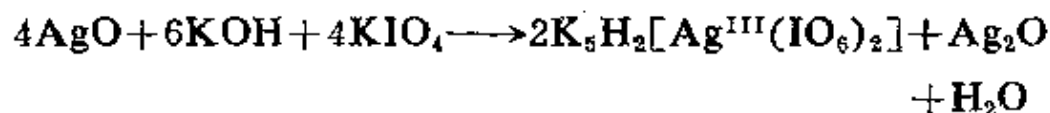
大的八面结构¹⁶。

银(III), d^8 , 化合物。二元化合物 Ag^+ 在强碱溶液中阳极氧化得到的一种黑色氧化物, 可能是 Ag_2O , 但不容易提纯。很有特点的黑色的所谓“氧化银(II)”是用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在 NaOH 溶液中氧化 Ag_2O 制备的, 或者, $2M \text{AgNO}_3$ 的控制电解也得到了像单晶的氧化物¹⁷。

氧化银(III)是一种半导体, 到 $\sim 100^\circ\text{C}$ 是稳定的, 它溶解于酸放出氧, 在溶液中产生一些 Ag^{2+} 。它是一种强氧化剂。因为 AgO 是抗磁性的, 事实上它不可能是氧化银(II)。中子衍射表明它是 $\text{Ag}^I\text{Ag}^{III}\text{O}_2$ 在晶格中有两类银原子, 一种是与 Ag^I 线状配位两个氧原子而另一个 Ag^{III} 相对于氧是正方形的。当 AgO 溶解在酸时就形成了 Ag^{II} , 可能按下列方程:



但是, 在强碱溶液中存在着络合剂, 就得到了 Ag^{III} 络合物(见下面)。用下面的反应可以分离 Ag^I 和 Ag^{III} ¹⁸。



我们这里提出化学计量上特殊的一种盐 $\text{Ag}_7\text{O}_8^+\text{HF}_2^-$, 这种黑色针状结晶是电解 AgF 的水溶液得到的。这个盐含有一个多面体离子 Ag_6O_8^+ , 它作为方格子围住 Ag^+ 和 HF_2^- 。因此该盐含有平均氧化态为 $2\frac{3}{7}$ 的 Ag^I 和 Ag^{III} ¹⁸。

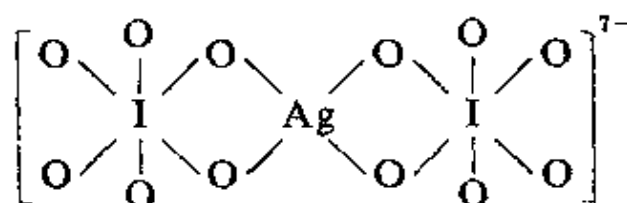
16 M. G. B. Drew *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7769; *J. Chem. Soc. A*, 1571, 2559.

17 L. Norris, *Chem. Eng. News*, 1969, Aug. 11th, P. 32.

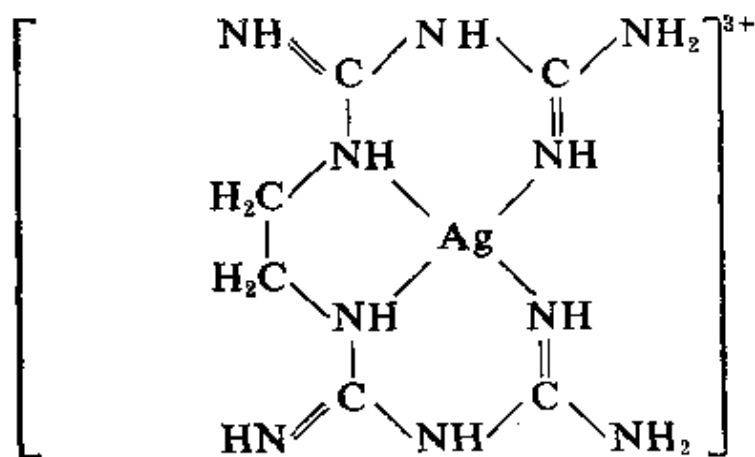
18 J. L. Servian and H. D. Buenaflama, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, 1969, 337.

19 A. C. Gossard *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7121.

络合物 强碱溶液中, 在高碘酸根或碲酸根离子存在下用 $S_2O_8^{2-}$ 氧化 Ag_2O 最容易得到 Ag^{III} 的络合物。代表性的化合物是: $K_6H[Ag(IO_6)_2 \cdot 10H_2O]$ 和 $Na_6H_3[Ag(TeO_6)_2] \cdot 18H_2O$ 。这类化合物类似于 Cu^{III} 的化合物。由于相似, 高碘酸盐阴离子的结构大概是 (26-I-IV) 类型, 其中与碘成键的一个或多个氧原子可以质子化, 这样的 OH 根与水形成 H 键。一种非常稳定的 Ag^{III} 络合物是 Ag^{III} 与乙烯双胍 (26-I-V) 的络合物。它是在乙烯双胍硫酸盐存在下用过二硫酸钾溶液与 Ag_2SO_4 作用得到红色硫酸盐。用复分解反应可制备氢氧化物, 硝酸盐, 高氯酸盐。这些盐是抗磁性的, 每克原子的银能氧化二克当量的碘离子。



(26-I-IV)



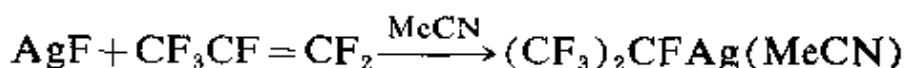
(26-I-V)

黄色的氟络合物, 如 $KAgF_4$ 或 Cs_2KAgF_6 是很少见到的, 在 $300^\circ C$ F_2 与化学计量的碱金属氯化物和硝酸银的混合物作用而得到。 AgF_6^{3-} 离子根据它的磁性和电子吸收光谱表明是八面体²⁰

20 G. C. Allen and K. D. Warren, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1895.

($\mu_{\text{有效}} = 2.6$ 玻尔磁子在 298°C ; $\Delta_0 = 18,400 \text{ 厘米}^{-1}$)

有机银化合物²¹ 有机银化合物都是 Ag^I 的化合物。用常用的烷基化试剂能制备的 σ -键的烷基化物和芳基化物, 它们是很不稳定的; 因此黄色的固体, CH_3Ag 在 -30°C 以上迅速地分解。然而, 按下面的反应可以得到比较稳定的氟代烷基化合物²²:



当这个化合物非溶剂化时, 大概是簇状的。

由乙炔, 烯烃和芳香族化合物得到的化合物是唯一重要的一类化合物(二十三章)。

不饱和烃化合物。实际上所有烯烃和许多芳香化合物, 当烃与 AgNO_3 或 AgBF_4 的水溶液一起摇动后都能产生络合物。在许多情况下可以得到晶体, 甚至不能形成固体也可以通过研究 Ag^+ 在水和有机溶剂相的分配来测定平衡常数。固体络合物的化学计量取决于条件, 可以是 3:1, 2:1 或 1:1 并且已经测定了许多络合物的结构; Ag^+ 可以形成 1, 2 或 3 个双键。在有些情况中, 可以导致聚合物的形成, 与 Cu^I 烯烃络合物比较相似(25-H-2 节)。

晶体 Ag^+ 络合物的形成可以提供一个简单的提纯特殊烯烃或分离混合物的方法, 例如 1, 3-, 1, 4-和 1, 5-环辛二烯或 α -和 β -蒎烯的光学异构体, 由于络合物的稳定性的不同, 能把它们分开。

其它不饱和化合物如乙醇或酯也能形成络合物, 如果存在适当的官能团, 就可能形成螯合物; 所以 2-烯丙基吡啶

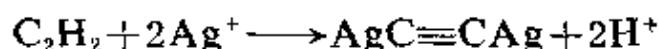


通过双键和 N 原子与 Ag^+ 成键。

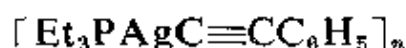
21 C. D. M. Beverwijk *et al.*, *Organometallic Chem. Rev.*, **A**, 1970, **5**, 215(广泛的评论)。

22 W. T. Miller, R. H. Snider and R. J. Hummel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6532.

炔基化合物类似于 Cu^+ 形成的化合物 (25-H-2 节)。乙炔同 Ag^+ 溶液相互作用产生一种黄色沉淀:



但是取代炔烃的络合物是白色沉淀 $[\text{RC}\equiv\text{CAg}]_n$, 它是不溶性的, 可能由于 Ag^+ 和三键间的 π -键而聚合, 正如在铜化合物中所讨论的那样。用更强的配位体配位如膦化物可以破坏这个化合物, 但是鉴于同样的原因得到的产物仍是多聚体, 例如



在硝基苯中是二聚体。

26-I-3. 金化合物²³

金化学在任何氧化态中主要有一种络合物。用 ^{197}Au 可以进行穆斯堡光谱的研究²⁴。

二元化合物 对于氧化亚金的存在没有充分证据, 但氧化金 Au_2O_3 可以制得, 溶液中形成 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 棕色沉淀再脱水就成棕色粉末 Au_2O_3 。在 $\sim 150^\circ\text{C}$ 时它分解成金和氧气, 但是在高压氧气下观察到的其它氧化物相²⁵ 和碱金属金的氧化物, 例如含有一个正方形 $\text{Au}_4\text{O}_4^{4-}$ 为单元存在的 CsAuO 。氢氧化金(III)是弱酸, 能溶解在 OH^- 溶液中生成可能是 $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ 型的物种。

氟化金(III) 制备的最好方法是 Au_2Cl_6 在 300°C 下氟化生成橙色的晶体, 在 500°C 时分解成金属。它由顺式氟桥与正方形 AuF_4 为单元连成链的独特结构²⁶。相邻链的 F 原子与轴位置上

23 L. M. Gedansky and L. G. Hepler, *Engelhard Tech. Bull.*, 1969, 10, 5(化合物和水溶液的热化学和电势的数据)。

24 J. S. Charlton and D. I. Nichols, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1484.

25 O. Muller, R. E. Newnham, and R. Roy, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 2966; K. Hesterman and R. Hoppe, *Z. anorg. Chem.*, 1968, 360, 113.

26 F. W. B. Einstein *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1967, 478.

的原子相互作用是弱的。

氯化物和溴化物是红色的结晶，在 200°C 由直接相互作用制备的；在固体和在蒸气中都是二聚体， Au_2X_6 。它们溶解在水中生成水解物种，但是在 HX 中就得到了 AuX_4^- 离子（见下面）。

氯化亚金是用 Au_2Cl_6 在 160°C 下加热形成的，是一种黄色粉末，在较高温度下解离亦被水分解；碘化物具有直线型 $\text{I}-\text{Au}-\text{I}$ 键的 $\text{I}-\text{Au}-\text{I}-\text{Au}-\text{I}$ 链。

金(I)络合物 在水溶液存在着几种稳定的金(I)络合物，最重要的络合物是 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ， AuCl_2^- 和硫代硫酸盐类络合物。氰络合物是特别稳定的($K=4\times 10^{28}$)，当用过量的氰化物处理 AuCN 或更常用的，在空气或过氧化氢存在时用碱金属氰化物处理金时，都形成金(I)的氰络合物。可以得到晶状的化合物，例如 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 和游离酸 $\text{HAu}(\text{CN})_2$ ，蒸发它的溶液可离析出来。正如在其它的游离的氰基酸中，形成了具有一 $\text{CN}-\text{H}-\text{CN}$ —键的氢键晶格。

可以得到磷、砷和硫化物配位体被取代的许多 $\text{Au}(\text{I})$ 络合物和一氧化碳 $\text{Au}(\text{I})$ 络合物。同具有四配位于金属原子的铜(I)和银(I)络合物不同，金(I)络合物，尽管不是一成不变的，通常是单体²⁷。所以，三氯化磷或三烷基磷作用于氯化金在乙醚中还原 Au^{III} 得到 R_3PAuCl 晶体。这种类型的卤化物同钠盐反应，例如用 $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ 形成 $\text{Ph}_3\text{PAuCo}(\text{CO})_4$ 。用 NaBH_4 还原三苯基磷络合物， R_3PAuX 形成了多核的金簇状化合物^{28a}。正如在图26-I-2中表明的是二种有 Au_{11} 簇的化合物，总而言之形式上是由三个

27 D. I. Nichols and A. S. Charleston, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2581; A. D. Westland, *Canad. J. Chem.*, 1969, 47, 4135.

28. (a) F. Cariati *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 1971, 5, 172; *Chem. Comm.*, 1971, 1423; (b) F. J. Farrell and T. G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1606.

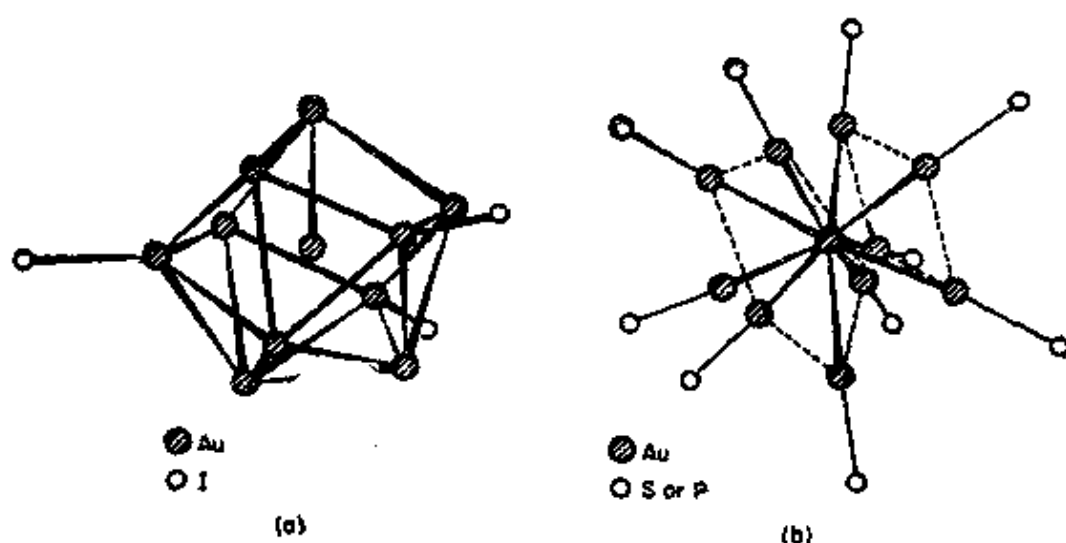


图 26-I-2 Au_{11} 簇状化合物的结构: (a) $\text{Au}_{11}\text{I}_3[\text{P}-(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3]_7$
 (b) $\text{Au}_{17}(\text{SCN})_2(\text{pph}_3)_7$. 摘自 V. G. Albano *et al.*, *Chem. Comm.*, 1970, 1210; and M. McPartlin, R. Mason and L. Malatesta, *Chem. Comm.* 1969, 334.]

Au^1 和八个 Au^0 原子组成的。可以粗略地认为是一个具有一个中心金原子的二十面体结构；八个顶点每一个均被金原子占有而余下的三个顶点仅被一个单价的金原子占有。金的烷基硫化物 $(\text{AuSR})_n$ 看来十分肯定，萜烯硫化所得到的相似的金化合物在有机溶剂中溶解很多（“液体金”），被用作修饰陶磁和玻璃制品，由于这种物质的金含量特别的高，所以也含有金簇。关于一些复杂的多金化合物许多还留待研究。二硫代氨基甲酸盐是 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)]_2$ 具有金属—金属键和一个 $-\text{CS}_2-$ 桥的二聚体^{28b}。

金(III)络合物 金(III)与Pt(II)是等电子的，所以它的络合物与Pt(II)络合物表明许多结构是相似的。

络卤化合物。 BrF_3 作用于金和碱金属氯化物的混合物得到了四氟金酸根离子的盐； KAuF_4 与 KBrF_4 是同晶型的，有一个正方形 AuF_4^- 离子²⁹。

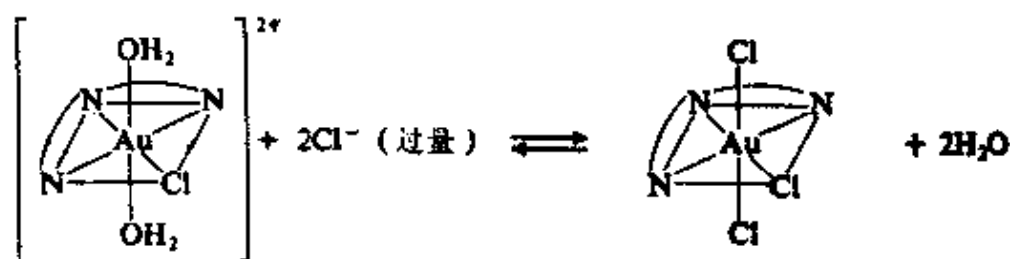
当金溶解到王水中或 Au_2Cl_6 溶解在 HCl 中并蒸发 AuCl_4^- 溶

29 A. J. Edwards and G. R. Jones, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1936.

液, 得到了络氯金酸如黄色结晶 $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{AuCl}_4]^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。其它的水溶性盐, 例如 KAuCl_4 和 $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 也容易地得到。 $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{AuCl}_4]^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在水中, 发生水解成为 AuCl_3OH^- ³⁰。金可以从稀的盐酸溶液中被有很高分离系数的溶剂萃取, 如萃取到乙酸乙酯中或乙醚中; 这类化合物在有机溶剂中似乎是 $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$, 假定其中一个离子对与一个铯离子结合。金容易从这些溶液中回收, 例如, 用 SO_2 进行沉淀。

其它阴离子络合物。有几种其它阴离子络合物例如 $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ 其中 NO_3 是单齿配位基³¹, 和硫酸根络合物。它对于氧给予配位体有较大的亲合势, $\text{Au}(\text{III})$ 与 $\text{Pt}(\text{II})$ 是不同的。

阳离子络合物。有许多四配位络合物例如 $[\text{AuCl}_2\text{py}_2]\text{Cl}$, $[\text{AuPhenCl}_2]\text{Cl}$ 。氯金酸同二乙撑三胺反应生成四氯金酸氨, $[\text{Au}(\text{dienCl})]\text{Cl}_2$ 或 $[\text{Au}(\text{dienH})\text{Cl}]\text{Cl}$, 产物取决于浓度和 pH ³²。在 $[\text{Au}(\text{dienCl})]^{2+}$ 中各种阴离子的取代作用的动力学可以同平面型 Pt^{II} 的情况相比较; 证明在溶液中也发生轴向的相互作用, 例如,



根据分子轨道理论已解释了电子光谱。

使用有螯合作用的联胍配位体在碘化钠存在时与四氯金(III)

30 F. H. Fry, G. A. Hamilton and J. Turkevitch, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 1943.

31 C. D. Garner and S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 3092.

32 C. F. Wieck and F. Basolv, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 576.

酸钠反应得到了金(III)络合物。也可以得到碘化物 $[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}_2]\text{I}$ 及其它阳离子, $[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}]^{2-}$ 和 $[\text{Au}(\text{diars})_2]^{3+}$ 。可以认为这些对 Au^{III} 是六、五和四配位的物种分别具有八面体³³, 三角双锥及平面型的结构。也存在螯合磷的络合物。

有机金化合物³⁴ 过渡金属的有机金属化合物中最早制成的是金的烷基衍生物。已知金(I)和金(III)化合物都与碳和烯烃络合物成 σ -键。

金(I)络合物主要是 RAuL 型, 这里 L 是一种稳定的配位体, 例如 R_2S , R_3P 或 RNC 。它们从相应的卤化物和烷基锂或格氏试剂, 如 $\text{FC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ ³⁵ 的作用制得。乙炔化物也已知, 如



烷基金(III)只有当其它配位体, 如三苯基磷存在时, 象在 $(\text{CH}_3)_3\text{AuPPh}_3$ 中^{36a} 常常是稳定的, 但 $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 在乙醚中稳定^{36b}, 顺式- $\text{AuCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PPh}_3)$ 是平面型的³⁷。这里主要化学是二烷基物种, R_2AuX , 特别是甲基化合物已进行广泛研究³⁸, 它们形成络离子如 $\text{MeAu}(\text{OH})_2^-$, $\text{Me}_2\text{AuBr}_2^-$, $\text{Me}_2\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ 。卤化物是具有卤桥的二聚体, 而氰化物和氢氧化物形成四聚体, 前者用线型的 $\text{Au}-\text{CN}-\text{Au}$ 桥连, 后者是通过有角度的羟桥连结。

33 V. F. Duckworth and N. C. Stephenson, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1661.

34 B. Armer and H. Schmidbauer, *Angew. Chem. Internat. Edn*, 1970, 9, 101 (广泛的评论)

35 L. G. Vaughan and W. A. Sheppard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6151, 和其中的文献。

36 (a) A. Shiotani, H. F. Klein and H. Schmidbauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1557; (b) L. G. Vaughan and W. A. Sheppard, *J. Organometallic Chem.*, 1970, 22, 739.

37 R. W. Baker and P. Pauling, *Chem. Comm.*, 1969, 745.

38 R. S. Tobias *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2639. (韩淑芸, 王茂连译)

第二十七章 镧系元素; 铈和钇

27-1. 概述

周期表中镧以后的 14 个元素称为镧系元素, 它们的 14 个 4f

表 27-1 镧系元素原子和离子的某些性质

原子序数	名称	符号	电子组态 ^{a, b}				电离势总和 (电子伏特) ^c	标准电极电势 (伏) ^d	M ³⁺ 半径 ^{e, f}
			原 子	M ²⁺	M ³⁺	M ⁴⁺			
57	镧	La	5d ¹ 6s ²	5d ¹	[Xe]	—	36.2	-2.52	1.061
58	铈	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ²	4f ¹	[Xe]	36.4	-2.48	1.034
59	镨	Pr	4f ³ 6s ²	4f ³	4f ²	4f ¹	37.55	-2.47	1.013
60	钕	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²	38.4	-2.44	0.995
61	钐	Pm	4f ⁵ 6s ²	—	4f ⁴	—	—	-2.42	0.979
62	铕	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵	—	40.4	-2.41	0.964
63	钆	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶	—	41.8	-2.41	0.950
64	铈	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹	4f ⁷	—	38.8	-2.40	0.938
65	铈	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁹	4f ⁸	4f ⁷	39.3	-2.39	0.923
66	铈	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰	4f ⁹	4f ⁸	40.4	-2.35	0.908
67	铈	Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹	4f ¹⁰	—	40.8	-2.32	0.894
68	铈	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹²	4f ¹¹	—	40.5	-2.30	0.881
69	铈	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²	—	41.85	-2.28	0.869
70	铈	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³	—	43.5	-2.27	0.858
71	铈	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	—	4f ¹⁴	—	40.4	-2.25	0.848

- 只列出价层电子, 即给出[Xe]壳层外的电子。
- 一长划表示在任何能离析的化合物中不知道有这种氧化态。已研究过 M³⁺ 取代 CaF₂ 晶格中的 Ca²⁺ 后 M²⁺ 离子性质的稳定化。见 D. S. McClure and Z. Kiss, *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 3251, and K. E. Johnson and J. N. Sandoe, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1644.
- 第一到第三电离势是由氧化物和砷化物的波恩-哈伯循环导出的; 见 M. M. Faktor and R. Hanks, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 1649, and 文献 1。
- 对 M = M³⁺ + 3e 言; Y = -2.37 伏; Sc = -1.88 伏。
- D. H. Templeton and C. H. Dauben, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, 76, 5237.
- Y³⁺ 的半径 = 0.88 Å, Sc³⁺ 的半径 = 0.68 Å; W. H. Zachariasen in G. T. Seaborg and I. J. Katz, *The Actinide Elements*, McGraw-Hill, New York, 1954.

电子是逐个加到镧的组态中去的。由于镧系元素这词用来表示这些元素形成性质极为相似的一组,在化学方面镧是典型的,因此该词常包括镧本身在内。表 27-1 列出了原子和离子的某些性质。由于原子和离子的电子光谱很复杂给分析带来了困难,所以电子组态并不完全都确实知道。

这些元素的化学行为主要是离子的,即主要由 M^{3+} 离子的大小来决定。因为钇在过渡元素第 III 族镧上面,并有惰性气体原子实的同镧相似的 +3 离子,其原子半径和离子半径很接近于 Tb 和 Dy 的相应值(由镧系“收缩”所导致的结果,在下文中讨论),所以钇列入本章中讨论。在自然界中一般发现钇与镧系元素在一起,钇的化合物与 Tb^{III} 、 Dy^{III} 化合物相似。第 III 族较轻元素铈有较小的离子半径,因此它的化学行为在 Al 和镧系元素之间,但铈也列入本章的讨论范围。

27-2. 氧化态

镧系元素的前三个电离势比较低,(它们的总和汇列于表 27-1 中),因此这些元素有较高的正电性,它们的化合物基本上都是离子性的。

所有镧系元素和 Sc、Y 都形成 M^{3+} 。某些元素表明有 +2 或 +4 氧化态,但它们往往比 +3 氧化态不稳定。 M^{2+} 和 M^{4+} 的存在在某种程度上可能与电子结构和电离势有关¹。它们有特殊的稳定性与空的、半充满的或刚好全充满的 f 壳层有关。至少,在标准的过渡系(特别是 Mn^{2+}) 和第一短周期元素的电离势中看到相同的现象。这种稳定性反映了壳层半充满后的交换能在电离的

1 讨论内容见 D. A. Johnson, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1525, 1528, 2578; 也见 D. A. Johnson, *Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University press, 1968; and O. Johnson, *J. Chem. Educ.*, 1970, 47, 431.

损耗上降为零，因而使 Eu 和 Gd 之间的第三电离势大大下降。从 $f^1 \rightarrow f^0$ 交换能之差从零逐渐增加直到 $f^{14} \rightarrow f^{13}$ 为止。

对充满 $\frac{3}{4}$ 壳层前后的第三电离势发生转折问题有一些证据，它暗示 Dy^{2+} 可能比 Dy^{3+} 稳定，但已知没有离析出过 Dy^{2+} 的化合物。

钪、钇和镱只形成 M^{3+} 离子，因为它们失掉三个电子以后剩下的是惰性气体组态。相似地，Lu 和 Gd 也只形成 M^{3+} 离子，因为它们失掉三个电子以后分别具有稳定的 $4f^{14}$ 和 $4f^7$ 组态。这五种情况中，在化学反应条件下失掉的电子从不少于三个，因为 M^{2+} 和 M^+ 离子一定比 M^{3+} 大得很多。于是电离步骤所节省下来的能量一定少于较小的 M^{3+} 离子与 M^{2+} 或 M^+ 离子的晶格能或水合能相比而得的盐类的附加晶格能或水合能。

对于失掉电子后可以达到 f^0 、 f^7 或 f^{14} 组态的元素能形成最稳定的 M^{2+} 和 M^{4+} 离子。例如 Ce^{4+} 和 Tb^{4+} 分别达到了 f^0 和 f^7 组态，而 Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 分别具有 f^7 和 f^{14} 组态。这些事实似乎支持这样的观点：即 f^0 、 f^7 和 f^{14} 组态的“特殊稳定性”是重要的，它决定于除了 III 以外氧化态的存在。这种论证不能使人信服，我们注意到 Sm 和 Tm 给出具有 f^6 和 f^{13} 组态的 M^{2+} 物种，但没有 M^+ 离子，而 Pr 和 Nd 给出具有 f^1 和 f^2 组态的 M^{4+} 离子，但没有 5 或 6 价的物种。显然， Sm^{II} 特别是 Tm^{II} ， Pr^{IV} 和 Nd^{IV} 状态是很不稳定的，但稳定性的思想早已受到只有接近 f^0 、 f^7 或 f^{14} 的组态（即使这样的组态实际上不能达到）的帮助，这种观点的正确性可疑。 $\text{Nd}^{2+}(f^4)$ 的存在还有对 Pr^{2+} 和 Ce^{2+} 在晶格中存在的证明，提供了特别令人信服的理由去相信，虽然 f^0 、 f^7 、 f^{14} 组态的特殊稳定性可能是一个因素，但其它热力学和动力学因素对决定氧化态的稳定性是同等重要，或更重要。

27-3. 镧系收缩

这个名称在上面讨论第三过渡系时已用过，因为它对第三过渡系元素的性质有着某些重要影响。镧系收缩是无机化学中一个重要现象，镧系元素的原子半径和离子半径随着原子序数的增加而逐渐减小；即 La 具有最大的原子半径和离子半径而 Lu 最小（表 27-1；也见图 28-2）。要注意 La^{3+} 的半径比 Y^{3+} 约大 0.18\AA ，如果不插进 14 个镧系元素，我们可以预期 Hf^{4+} 的离子半径要比 Zr^{4+} 约大 0.2\AA 。然而，镧系收缩总共达到 0.21\AA ，几乎完全抵销了预期的增加数，结果 Hf^{4+} 和 Zr^{4+} 的离子半径如前面所见到的那样几乎相同。

镧系收缩的原因与 d 区过渡元素系发生不显著收缩的原因相同，即由于在同一亚层内电子互相屏蔽不完全。如果我们从 La 到 Lu，逐步增加一个核电荷和一个 $4f$ 电子。由于轨道的形状， $4f$ 电子的互相屏蔽很不完全（比 d 电子间互相屏蔽更不完全），因此每增加一个 $4f$ 电子，每个 $4f$ 电子所受到的有效核电荷在逐渐增加，因此引起整个 $4f$ 亚层的体积缩小。这种连续收缩的积累便是总的镧系收缩。

也应当注意到这种收缩不是十分规则的（虽然是稳步的），加入第一个 f 电子时发生最大的收缩；在 f^7 以后也似乎有较大的收缩，即 Tb 和 Gd 之间。镧系元素化合物的某些化学性质表明与依离子大小推得的规律性有相当的偏离（见下文）。

27-4. 磁性和光谱性质

在某些方面，镧系元素的磁性和光谱行为与 d 区过渡元素有根本的差别，其基本原因是决定镧系元素离子性质的是 $4f$ 电子，并且由于 $5s^2$ 和 $5p^6$ 亚层复盖在 $4f$ 轨道上使 $4f$ 轨道对外力的影响受到很有效的屏蔽。因此，由不同 $4f^n$ 组态所产生的各种状态，只稍受周围离子的影响，对某一给定离子而言在它的所有化合物

中,实际上它是保持不变的。

由罗塞尔-桑德尔(Russell-Saunders)偶合图(作了有效的近似), $4f^n$ 组态的各种状态都已给出。此外,自旋轨道偶合常数非常大(数量级为 1000 厘米^{-1})。所有结果都是这样(只有少数例外), 镧系元素离子具有总角动量为 J 的单一定值的基态, 以及第二个最低的 J 态, 后者能量高出许多倍 kT (常温时等于 $\sim 200 \text{ 厘米}^{-1}$), 因此实际上并不填充(图 27-1a)。

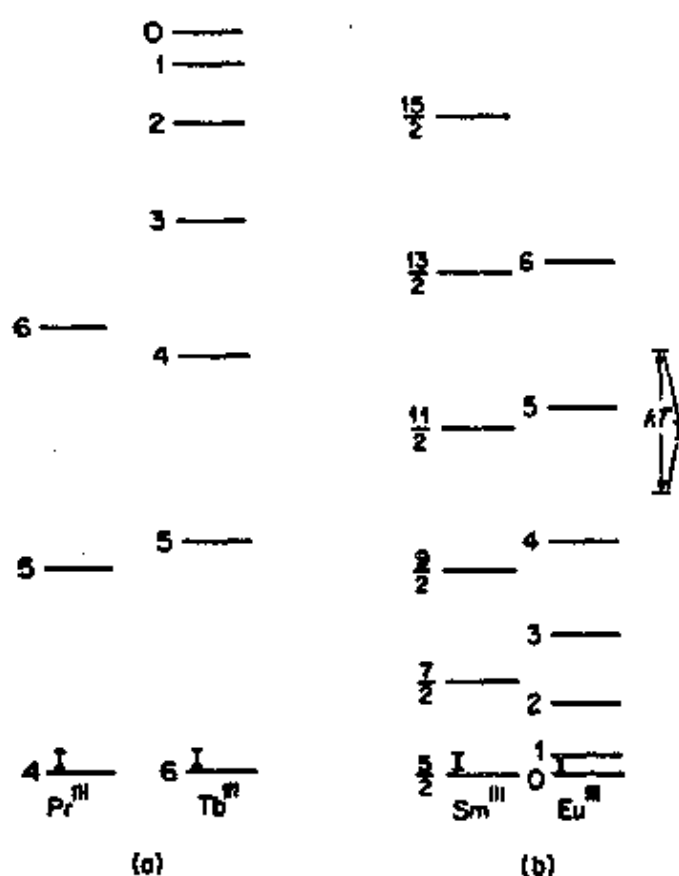


图 27-1 几个镧系元素的 J 态: (a) 几种情况中的两种, 与 kT 相比, 此 J 态有宽的分裂, (b) 以与 kT 相同数量级或小于 kT 的分裂的另两种情况

因此从只有一个定值的 J 态方案考虑, 应该单调地给出磁化率和磁矩, 计算所得结果确实这样(只有二个例外), 与实验值十分一致(图 27-2)。对 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 讲, 第一激发态被证明与基态很接近(图 27-1b), 对这种状态(就 Eu^{3+} 来说, 甚至第二和第三激发态)

在常温下就明显地填充。因为这些激发态比基态具有较高的 J 值，实际磁矩大于只考虑基态所算得的磁矩。若考虑激发态的填充，计算所得的结果与实验很一致(图 27-2)。

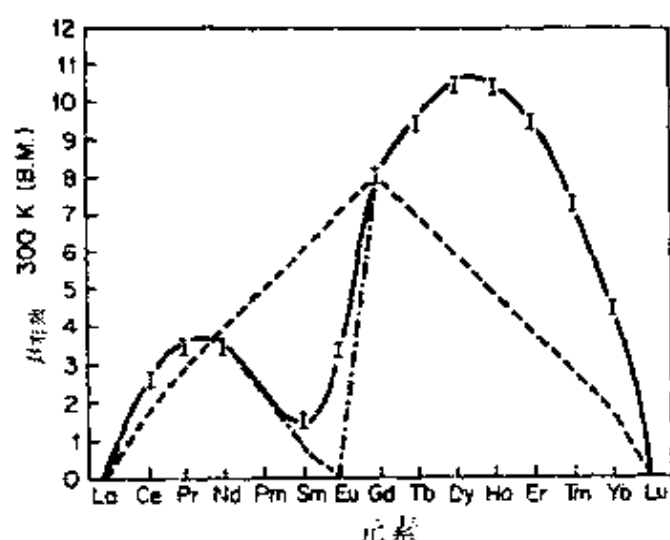


图 27-2 300K 时，镧系 M^{3+} 离子的有效磁矩(玻尔磁子)的测量值和计算值。I 是实验值的范围；——是对适当 J 基态所给出计算值，对 Sm 和 Eu 是反常的；……是给出的计算值对 Sm 和 Eu 没有反常；……是给出的只考虑自旋的计算值

应当着重指出，磁性行为取决于 J 值与取决于 S' 值(“只考虑自旋”行为)是有本质不同的，后者对许多 d 区过渡元素是一种很好的近似方法。只有在 f^0, f^7 和 f^{14} 的情况下，它们没有轨道角动量($J=S$)，两种处理方法才得到相同结果。外场对镧系元素既不显著分裂自由离子项也不猝灭轨道角动量。

因为 f 轨道周围的离子充分屏蔽使 f^n 组态的各种状态被外场分裂时只达到 ~ 100 厘米 $^{-1}$ 程度。当电子从 f^n 组态的一个 J 态跃迁到这种组态的另一个 J 态时有着极为锐形的吸收带。这种跃迁称为 $f-f$ 跃迁，镧系元素各自由原子的 $f-f$ 跃迁相似，但与 $d-d$ 跃迁所观察到宽带很不相同。实际上，发现镧系 +3 离子的可见和紫外光谱所有吸收带具有类似线状特征。虽然正常地表示出吸收带较少依赖于配位体的性质，但某些镧系 M^{3+} 离子(具有三

个或多个三个 f 电子或等量孔穴)具有一个或更多的跃迁,这表明 H_2O 被其它配位体取代时,谱带强度有所增加²。由于配位体—金属电荷迁移与还原配位体也有谱带³。

将 M^{2+} 离子捕集在基质晶格(例如 CaF_2 或 BaF_2)中,其吸收谱带一般加宽;文献 4 已详细解释了各种谱带⁴。

M^{3+} 离子的颜色和电子基态列于表 27-2 中。 $La-Gd$ 系列颜色次序与 $Lu-Gd$ 系列意外地重复。如前面讨论所谈到,它们颜色归因于 $f-f$ 跃迁,实际上取决于离子的环境。

表 27-2 M^{3+} 离子的电子基态与颜色

离 子	基 态	颜 色	离 子	基 态
La	1S_0	无 色	Lu	1S_0
Ce	$^2F_{5/2}$	无 色	Yb	$^3F_{7/2}$
Pr	3H_4	绿 色	Tm	3H_6
Nd	$^4I_{9/2}$	淡紫色	Er	$^4I_{15/2}$
Pm	6I_4	粉红; 黄色	Ho	6I_8
Sm	$^6H_{5/2}$	黄 色	Dy	$^6H_{15/2}$
Eu	7F_0	浅粉红	Tb	7F_6
Gd	$^8S_{7/2}$	无 色	Gd	$^8S_{7/2}$

某些镧系元素离子的荧光或发光是光谱行为的一个重要特征,特别是当 Y 和 Eu 用在镧系元素氧化物,硅酸盐或过渡金属氧化物晶格中作为敏化剂时。氧化物磷光体用于彩色电视显象管。有些 +2 离子被捕集在 CaF_2 晶格中,像络合阴离子的有机阳离子盐,如 $[Eu\beta\text{-二酮}_4]^+$, 显示出激光活性。

27-5. 配位数和立体化学

离子的配位数和立体化学列于表 27-3 中。在离子晶体和络合

2 讨论和参考文献见 L. J. Katzin, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1649.

3 J. C. Barnes, *J. Chem. Soc.*, 1964, 3880.

4 K. E. Johnson and J. N. Sandoe, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1694.

表 27-3 镧系元素离子的氧化态、配位数和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	例子
+2	6	NaCl 型	EuTe, SmO, YbSe
	6	CdI ₂ 型	YbI ₂
	8	CaF ₂ 型	SmF ₂
+3	6	八面体	[Er(NCS) ₆] ³⁻ , [Sc(NCS) ₂ bipy ₂] ⁺
	6	AlCl ₃ 型	MCl ₃ (Tb--Lu)
	7	单盖三角棱柱	Gd ₂ S ₃ , Y(acac) ₃ ·H ₂ O
	7	面-盖畸变八面体	Y(PhCOC ₆ H ₄ COMe) ₃ ·H ₂ O
	7	ZrO ₂ 型	ScOF
	8	畸变四方反棱柱	Y(acac) ₃ ·3H ₂ O; La(acac) ₃ (H ₂ O) ₂
	8	十二面体	Cs[Y(CF ₃ COCHCOCF ₃) ₄]; NH ₄ [Pr(TTA) ₄]H ₂ O
	8	双盖三角棱柱	Gd ₂ S ₃ ; MX ₃ (PuBr ₃ 型)
	9	三盖畸变三角棱柱	[Nd(H ₂ O) ₉] ³⁺ ; Y(OH) ₃ ; K[Laedta]·8H ₂ O La ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O
	9	络合物型	LaF ₃ , MCl ₃ (La--Gd)
	10	络合物型	La ₂ (CO ₃) ₃ ·8H ₂ O
	10	双盖十二面体	Ce(NO ₃) ₃ ²⁻
	12	畸变十二面体	Ce(NO ₃) ₃ ¹⁻
+4	6	八面体	Cs ₂ CeCl ₆
	8	阿基米得反棱柱	Ce(acac) ₄
	8	畸变四方反棱柱(链)	(NH ₄) ₂ CeF ₆
	8	CaF ₂ 型	CeO ₂
	10	络合物型 ^a	Ce(NO ₃) ₄ (OPPh ₃) ₂
	12	畸变十二面体	(NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]

a. 含有四个双齿 NO₃ 根 (MaZhar-ul-Haque *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 115. 物中配位数都超过六, 这符合一般规律而并不例外。已明确地确定配位数为六的镧系元素络合物很少, 有许多络合物可以描述为大家所熟悉的溶剂分子与金属的结合, 导致一般配位数为七、八和九。与 *d* 区过渡元素相比, 镧系元素离子与各种配位体(氧除外)形成较少的络合物, 甚至与氮配位体结合的络合物也常常容易水解。在这一系列络合物中 π 键没有起任何重要作用。这些差别可

以认为部分由于不能利用 f 轨道形成能导致共价键增强的杂化轨道, 部分由于镧系元离子(半径 $0.85-1.06\text{\AA}$)比过渡元素离子(如 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} , 半径 $0.60-0.65\text{\AA}$)大一些, 而使它们静电引力减小。

由于镧系收缩结果, 已预期到 La—Lu 系列中配位数的变化。

固态 在镧系的晶体中, 结构类型可以有显著的变化(一个点阵或更多的点阵); 一种化合物经过这种变换点阵后出现两种或更多种形式的晶体。举例如下:

(a) 无水卤化物, La—Gd 的 MCl_3 具有 UCl_3 型晶格, 都是九配位的。 TbCl_3 和 DyCl_3 的一种形式是 PuBr_3 型晶格, 最后的 Tb—Lu 氯化物具有八面体 AlCl_3 -型结构⁵。

(b) M_2S_3 系列⁶ 有三种主要结构类型, La—Dy(正交, 八或七-配位); Dy—Tm(单斜, 七或六-配位); Ho_2S_3 实际上它的一半 Ho 原子是六-配位, 另一半是七-配位; Yb 和 Lu 刚玉类型, 六-配位)。

(c) 一些挥发性螯合物的汽化热从 Pr 到 Lu 显示出不规则的减小, 但在 Gd 处是一平台⁷。

溶液 溶液中可能发生类似的调整, 但在这里, 由于可能存在的复杂性, 很难明确鉴定它们的差别⁸。溶液的各种物理性质暗示一般较轻元素 $\text{La}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$ 具有九配位, 而 $\text{Gd}^{3+}-\text{Lu}^{3+}$ 系列一般

5 B. Morosin, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 3007.

6 C. T. Prewitt and A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1090, 2283.

7 R. E. Sievers *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 1649.

8 S. Sierkiewski, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, **32**, 419; L. J. Nugent *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, **32**, 3485 (在镧系和镧系元素络合物形成中的不规则性的讨论); A. Fratiello *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 2552.

是八配位。必须记住,较小的离子由于它们的体积小,所以能预料到近邻的配位数较少,例如在络离子中。尽管如此在溶液中对溶剂合离子讲,较小离子的较大极化力会导致较大的溶剂合半径,这是用一些物理参数例如离子交换行为来测得的。举例如下:

(a) 络合物的形成速率数据⁹和某些稳定性⁸呈现出大约在 Gd^{3+} 处有一转折。

(b) Nd^{3+} 溶液及其络合物的某些吸收谱带依赖于浓度、溶剂和过量阴离子的存在。要把这种谱带改变,归因于分子(或离子)在配位和对称性方面的改变¹⁰。

(c) 用超声波法测定 MSO_4^+ 离子取代过程的速率数据,暗示配位层可能有改变,从 La^{3+} 端的八到 Lu^{3+} 端的九为止¹¹。

然而必须注意,虽然 M^{3+} 离子的早期熵数据提出了水合数的改变,而最近研究表明并不这样¹²。

27-6. 存在和离析

基于镧系元素存在于氧化物的(或老习惯叫做“土”)混合物中,所以一开始就被称为稀土元素。它们不是稀有元素,在地壳中绝对丰度较高。甚至最稀有的铽与普通的铈($\sim 2 \times 10^{-5}$ 重量%)一样,比 As、Cd、Hg 或 Se 还普通,它们通常不认为是稀有的。在斯堪的那维亚、印度、苏联和美国有重大价值的矿床,而其它许多地方以较小的矿床形式广泛地存在着。这些矿床是由许多种矿物所组成的,最重要的一种是独居石,它通常以可变组分的一种重黑矿砂存在。独居石实质上是一种镧系元素的正磷酸盐,但大多数独居石矿砂中存在大量(直到 30%)的钍。矿物中单个镧系元素

9 H. B. Silver, R. D. Farina and J. H. Swinehart, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 89.

10 D. G. Karraker, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 473; 1967, 6, 1863.

11 N. Purche and C. A. Vincent, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, 63, 2745.

12 R. J. Hinckley and J. W. Cobble, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 917.

的分布通常是这样的, La、Ce、Pr 和 Nd 约占 90%, 其余由 Y 和较重元素共同组成。独居石和其它矿物所含的镧系元素通常以 +3 氧化态存在, 含 Eu 较贫乏, 因为 Eu 较强倾向于以 +2 状态存在, 常常更集中在钙族元素矿物中。

钷¹³在自然界中只以痕量存在于铀矿中 (4×10^{-5} 克/千克) 作为一种 ²³⁸U 的自发裂变碎片¹⁴。用离子交换法¹⁵从核反应器的裂变产物中能分离出毫克量的粉红色 ¹⁴⁷Pm³⁺ 盐, 从核反应器中形成是 ¹⁴⁷Pm(β^- , 半衰期 2.64 年)。

用草酸盐或氟化物沉淀可从硝酸溶液中将镧系元素与大多数其它元素分离。然后用离子交换法将镧系元素互相分离, 此法已大规模用于工业生产。通常是铈和钕先分离出来, 将 Ce^{III} 氧化到 Ce^{IV}, 再用不溶于 6M HNO₃ 的碘酸盐沉淀来分离或用溶剂萃取法分离, Eu³⁺ 被还原到 Eu²⁺ 后用沉淀法以不溶性的 EuSO₄ 分离出去。

离子交换行为首先决定于水合离子半径, La 应当结合得最紧密, Lu 最差; 因此洗提次序是 Lu → La。在适当 pH 时用适当络合剂能加强这种趋势; 最小半径的离子形成最强络合物, 因此对水相选择性有所增加。在 25°C 和 pH 3.35 时最好的配位体之一是 α -羟基异丁酸 (CH₃)₂CH(OH)COOH¹⁶, 但也可使用 EDTA H₄ 和其它羟基或胺基羧酸等。洗提液经草酸盐离子处理形成不溶性的草酸盐, 然后灼烧成氧化物。

不过溶解在煤油或其它惰性溶剂中的磷酸三丁酯可从硝酸溶液中容易地把 Ce^{IV} (Zr^{IV}、Tn^{IV} 和 Pu^{IV} 也这样) 萃取出来, 因此

13 P. Weigel, *Fortscher. Chem. Forsch.*, 1969, **12**, 539 (评论)。

14 M. Attrep and P. K. Koroda, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, **30**, 699.

15 E. J. Wheelwright, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, **31**, 3287.

16 R. L. Ritzman et al., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1966, **28**, 2758.

Ce^{IV} 很容易从 +3 镧系元素离子中分离出来, 在适当条件下用各种磷酸酯或酸也能萃取三价镧系元素的硝酸盐。在给定的条件下, 可萃取性随着原子序数的增加而增加; 在强酸或高浓度的硝酸盐中可萃取性较高。

27-7. 金属

制备较轻的金属(La—Gd)是通过在 1000°C 或更高的温度下用 Ca 还原三氯化物的方法, 而用钙还原三氟化物来制备其它金属(Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Y), 因为它们的氯化物挥发太厉害。Pm 是用 Li 还原 PmF_3 来制备的。Sm 和 Yb 的三氯化物只被 Ca 还原到二氯化物, 所以制备金属 Sm 和 Yb 的方法是在高温下用 La 还原氧化物 M_2O_3 。

镧系元素金属呈银白色且很活泼。它们与水都能直接作用, 冷时缓慢, 加热时反应迅速并放出氢气。它们的高电势(表 27-1)表明它们正电特性。它们在空气中容易失去光泽, 都容易燃烧得到三氧化物, (除了铈生成 CeO_2 以外)。钇能显著抵抗空气的氧化甚至直到 1000°C , 因为形成了氧化物保护膜。金属与氢反应是放热反应, 虽然开始时常常须要加热到 $300-400^{\circ}\text{C}$ 。结果形成了 MH_2 和 MH_3 氢化物相, 它们通常以缺陷状态存在, 具有显著的热稳定性, 在某些情况下可以稳定到 900°C (见 5-16 节)。在提高温度时, 金属也容易与 C, N_2 , Si, P, S, 卤素和其它非金属反应。

原子体积, 密度和金属的某些其它物理性质, 除了 Eu 和 Yb (偶而有 Sm 和 Tm) 以外, 沿着系列平滑地变化。例如, 图 27-3 表明了原子体积和汽化热的曲线。恰好在以二价状态存在具有最大倾向的镧系元素处发生偏差; 可以假定这些元素倾向只提供两个电子给金属的导带, 因此剩下较大原子实使键力降低。

金属 Eu 和 Yb 溶解在 -78°C 的液氨中得到兰色溶液, 浓缩时变为金色。兰色溶液的光谱缓慢褪色, 预料是因为出现 M^{2+} 和

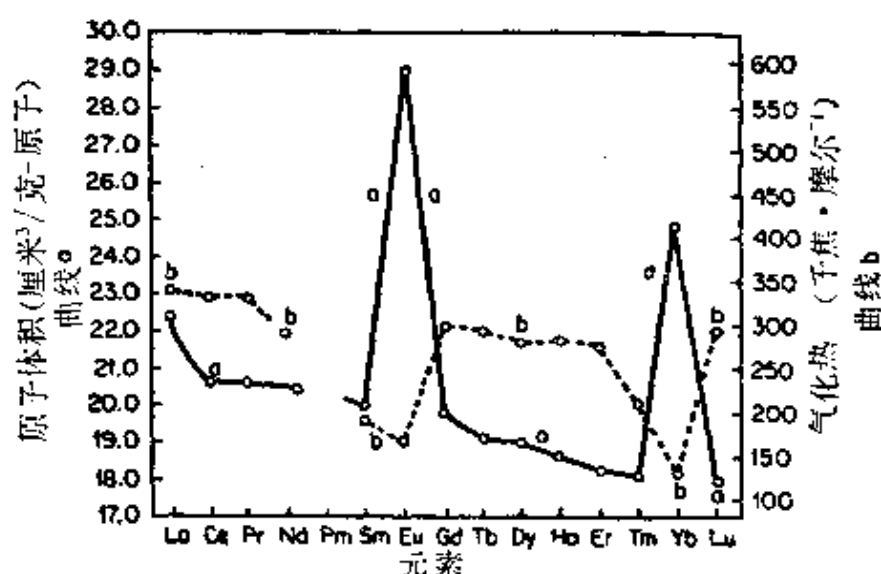


图 27-3 镧系元素金属的原子体积(曲线 a)和气化热(曲线 b)。

溶剂化电子的缘故¹⁷。

三价状态

27-8. 二元化合物

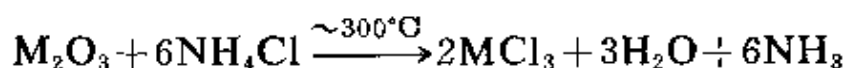
三价状态是所有镧系元素特征之一。它们形成的氧化物 M_2O_3 与 Ca—Ba 族氧化物相似，从空气中吸收二氧化碳和水分别生成碳酸盐和氢氧化物。氢氧化物 $M(OH)_3$ 是定组成化合物，并具有六方结构，它们不仅是水合氧化物。氢氧化物的碱性随着原子序数增加而减小，正如从离子半径减小所预期的那样。用氨或稀碱从水溶液中沉淀出胶状的氢氧化物沉淀，但它们不是两性氢氧化物。

在卤化物中，由于氟化物的不溶性所以氟化物特别重要。在 M^{3+} 溶液(甚至在 $3MHNO_3$)中加入氢氟酸或氟离子时，形成氟化物沉淀是镧系元素离子的特征检定方法。氟化物(尤其是重镧系

17 S. Salot and J. C. Warf. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1932.

元素)稍溶于过量的 HF 中,因为生成了络合物。氟化物可以再溶解在用硼酸饱和的 3N 硝酸中,因硼酸使 F^- 转变成 BF_4^- 。氯化物溶于水,从溶液中能结晶出水合物来,La—Nd 组常常带有 $7H_2O$, Nd—Lu 组(包括 Y)带有 $6H_2O$;也能得到它种水合物。

从水合物中不容易制得无水氯化物,因为加热时,失去氯化氢(得到氯氧化物 $MOCl$)比失水更容易。(而钪和铈分别得到 Sc_2O_3 和 CeO_2)。制备无水氯化物¹⁸是用氯化铵与氧化物一起加热的办法:



或用 2,2-二甲氧基丙烷处理水合物,得到甲醇合盐, $MCl_3 \cdot 4CH_3OH$ (参见 16-8 节)¹⁹。

溴化物和碘化物与氯化物很相似。

提高温度时,通过直接互相作用可以得到许多其它二元化合物,例如半导体的硫化物²⁰ M_2S_3 ,它也可以在 $1100^\circ C$ 时用 H_2S 与 MCl_3 作用制得。又如第 V 族化合物 MX , 其中 $X = N, P, As, Sb$ 或 Bi , 它们具有 $NaCl$ 结构;硼化物 MB_4, MB_6 ; 和碳化物 MC_2, M_2C_3 (10-2 节和 27-14 节)等。

27-9. 含氧酸盐

将氧化物溶于酸中很容易得到含有 $[M(H_2O)_n]^{3+}$ 的普通酸的水合盐,并能结晶出来。

复盐是很普通的,最重要的是硝酸复盐和硫酸复盐,例如

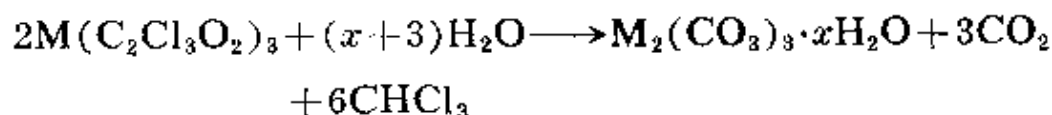
18 K. Johnson and J. R. Mackenzie, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, **32**, 43.

19 L. F. Quil and G. W. Clink, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 1433.

20 例如见 N. L. Eatough, A. W. Webb and H. T. Hall, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2069; A. W. Webb and H. T. Hall, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1084.

$2\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。根据这类硫酸复盐的溶解度, 粗略地可分为两组: 铈组 La—Eu 和钇组 Gd—Lu 和 Y。Ce 组的硫酸复盐只微溶于硫酸钠中, 而 Y 组的硫酸复盐显著溶于硫酸钠。因此, 全部镧系元素能很快分为两组。许多硝酸复盐在过去被应用于分级结晶, 来进一步分离 Ce 组元素。

从稀硝酸溶液中形成草酸盐沉淀对镧系元素是定量的和很专门的分离方法, 接着灼烧成氧化物, 用此法可以进行重量分析。草酸盐沉淀的真实性质决定于条件, 在硝酸溶液中, 主要离子是 Hox^- , 与铵离子形成复盐 $\text{NH}_4\text{Mox}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y=1$ 或 3)。在中性溶液中, 草酸铵与轻镧系元素生成正常的草酸盐, 而与重镧系元素形成混合物。用 $0.1\text{N}\text{HNO}_3$ (含某些离子) 洗涤复盐得到正常草酸盐。磷酸盐微溶于稀酸溶液。虽然碳酸盐²¹ 存在, 但许多是碱式碳酸盐, 制备正常碳酸盐最好通过氯乙酸盐水解:



$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 具有十配位 La 的络合物结构, 其中有单齿和双齿的碳酸根离子²²。

27-10. 络合物²³

水合离子 M^{3+} 在水中水解:



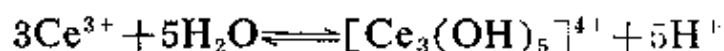
随着原子序数的增加水解趋势增加, 这如从半径收缩所预期的那

21 R. P. Turcotte, J. O. Sawyer, and L. Eyring, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 238; F. Fromage and A. Morgant, *Bull. Soc. Chim. France*, 1967, 2611.

22 D. B. Shim and H. A. Eick, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1340.

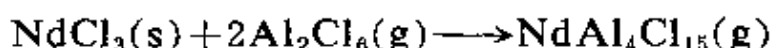
23 T. Moeller et al., *Chem. Rev.*, 1965, 4, *Progr. Sci. Tech. Rare Earths*, 1968, 3, 61.

样。钇水解主要生成 MOH^+ , 但也有 $\text{M}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 离子; 而对 Ce^{3+} 讲只有 1% 左右的金属离子水解且不生成沉淀, 这种情况下的主要平衡似乎是:



卤素络合物 在水溶液中与氟离子形成较弱的络合物 $\text{MF}^{2+}(\text{aq})$, 很少证实有络合阴离子的形成; 与镧系元素的区别是它们在强 HCl 溶液中能形成络合物。然而用非水介质, (如乙醇或乙腈) 能制备出弱络离子 MX_6^{3-} 的盐²⁴; 碘络合物极弱, 在非水溶剂(即使有过量 I^- 存在时)中解离, 它们受潮气和氧气的作用。

有 AlCl_3 存在时, 无水氯化物惊人地挥发, 认为这是由于形成了络合物的缘故²⁵, 例如:



氧配位体 最稳定和最普通的镧系元素络合物, 是与氧配位体整合的络合物。如上面所提到的, 利用 EDTA 型阴离子和羧基酸(如酒石酸和柠檬酸)在离子交换分离中对形成水溶性络合物是很重要的。可以假定所有这些络合物的配位数都超过六, 如 $[\text{La}(\text{OH}_2)_4\text{EDTAH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

对 β -二酮(如乙酰丙酮)的络合物已进行过广泛研究, 尤其是它的一些氟化衍生物所生成的络合物是挥发性的²⁶, 因此适用于气相色谱分离。

用常规的方法制备的 β -二酮盐^{26a} 常常得到水合物或溶剂合物, 如 $[\text{M}(\text{acac})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。常常很难去掉它的溶剂, 特

24 J. L. Ryan, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2053.

25 H. A. øye and D. M. Gruen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2229.

26 例如见, H. A. Swain and D. G. Karraker, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1971, 33, 2851.

26a M. F. Richardson and R. E. Sievers, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 498; J. Selbin, N. Ahmad and N. Bhacca, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1333.

别是水;虽然经长时间的在 MgClO_4 上干燥而并不分解,但产生吸水性很强的 $\text{M}(\beta\text{-二酮})_3$ 。溶剂合物的结构是知道的,具有一定 >6 的配位数(见表 27-3)。顺式- β -二酮盐更特征的是络合成 $[\text{M}(\beta\text{-二酮})_4]^-$ 络阴离子,它的碱金属盐常常有挥发性。

β -二酮盐络合物(特别是 Eu 和 Pr 的络合物)的重要应用是溶于有机溶剂(如 1,1,2,2,3,3-六氟-7,7-二甲基-4,6-辛二酮)中的它在核磁共振光谱中被用作位移剂。此顺磁性络合物能使复杂分子的质子解蔽,从而大大改善共振线的分离^{26b}。

单齿氧配位体络合物的稳定性比螯合物小,在水溶液中倾向于解离,并且 M^{3+} 离子在水溶液中与硝酸盐和硫酸盐结合生成 MNO_3^{2+} , MSO_4^+ 等离子,阴离子的碳酸盐络合物也是已知的。许多含氧配位体的镧系元素结晶化合物或盐,可在乙醇溶液中从镧系元素的盐与下列配位体作用来制得:(a)与六甲基磷酸胺生成六配位的 $[\text{M}(\text{HMPA})_6](\text{ClO}_4)_3$ ²⁷, (b)与三苯基膦氧化物或三苯基胂氧化物²⁸和吡啶 *N*-氧化物²⁹生成 $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{OAsPh}_3)_4$ (其中具有已配位的硝酸根)和 $[\text{M}(\text{PyO})_6](\text{ClO}_4)_3$, (c)与 DMSO ³⁰, 生成 $(\text{DMSO})_n\text{M}(\text{NO}_3)_3$ 。

氮配位体 直到近来才知道有少数 N 络合物。在无水条件下,以 CH_3CN 作为溶剂,已得到聚胺络合物,例如 Men_3Cl_3 和

26b 见 W. Dew. Horrocks, Jr., and J. P. Snipe III, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6800.

27 J. T. Donoghue *et al.*, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 1431.

28 D. R. Cousins and F. A. Hart, *J. Inorg. Nuclear chem.*, 1967, 29, 1754, 2965.

29 V. N. Krisnamurthy and S. Soundararajan, *Can. J. Chem.*, 1967, 45, 189.

30 S. K. Ramalingam and S. Soundararajan, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1967, 29, 1763.

$[\text{Mdien}_4(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2^{31}$ 。这些络合物被水分解，且不溶于有机溶剂。有相似的芳族胺的络合物，例如 $[\text{M}(\text{三吡啶})_3](\text{ClO}_4)_3$ 和 $[\text{Mphen}](\text{SCN})_3$ 。这些络合物通常水合，无疑其配位数超过六，如发现具有单盖的四方反棱柱结构^{31a}的 $[\text{Pr}(\text{三吡啶})(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配位数是九。吡啶络合物很弱，只存在溶液中³²。由红外光谱表明存在有多种通过 *N*-结合的硫氰根络合物，例如 $\text{M}(\text{NCS})_3(\text{OPPh}_3)_4$ 和 $[\text{M}(\text{NCS})_6]^{3-}$ 。在水溶液中，硫氰根络合物有可观的形成常数，在离子交换分离中 SCN^- 可用作洗提液。

硫配位体 只有一种氨基酸盐络合物，它容易水解，它是由 MBr_3 和 NaS_2CNR_2 在乙醇溶液中制得的，当使用过量的试剂时，得到了 $[\text{M}(\text{dtc})_4]^-$ 络阴离子^{33a}。

有机化合物³⁴ M^{3+} 的最特征的有机化合物(如环戊二烯的化合物 $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ， $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 3\text{THF}$ 和 $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_{11})$)热稳定性是很高的，但对空气和水敏感。这些络合物有离子性，它们的磁矩与 M^{3+} 离子相似；在真空中 $\sim 200^\circ\text{C}$ 时升华，可推测其为分子。晶体中 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm}$ 的结构是复杂的，其中一个环似乎一种桥

31 J. H. Forsberg and C. A. Wathen, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1379; L. J. charpentier and T. Moeller, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, 32, 3574.

31a L. J. Radonovich and M. D. Glick, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1463.

32 T. Moeller *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 7274; *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, 32, 333.

33 D. R. Cousins and F. A. Hart, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, 30, 3009; J. L. Martin *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 1968, 90, 4493.

33a T. H. Siddall and W. E. Stewart, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, 32, 1147.

34 H. Gysling and M. Tsutsui, *Adv. Organometallic Chem.*, 1970, 9, 361 (镧系和铜系元素有机化合物评论)。

基的作用³⁵。

对 M^2 离子, 热稳定的环戊二烯化合物也是知道的³⁶。在液氨中用金属 Eu 和 Yb 与环辛四烯反应制得^{36a} 化学计量的热稳定物质 C_8H_8M , 它可能含有 M^{2+} 和 $C_8H_8^{2-}$ 。在 THF 中 KC_8H_8 和 Ce, Pr, Nd, Sm 或 Eu 卤化物相互作用得到化学计量的盐 $K[M(COT)_2]$, 此盐有类似二茂铁夹心结构, 在此结构中似乎有环辛四烯(COT)离子和金属离子^{36b}。

铈和铈形成苯基化合物 $M(C_6H_5)_3$, 但对空气和水很敏感; 镧和镧与苯基生成络合物, 看上去是 $Li[M(C_6H_5)_4]$ 。

特征性很差和能自燃的物质可能是烷基络合物, 是用甲基锂与金属卤化物作用来制得³⁷。

在 THF 中金属铈, 钐和铈与烷基卤化物作用也生成类似的格氏试剂 $RMgI$ ^{37a}。

铈³⁸

27-11.

铈, $[Ar]3d^14s^2$ 与第 III 族 Al 同属是 Sc, Y, La, Ac 分族的

35 C. H. Wong, T. Y. Lee and Y. T. Lee, *Acta Cryst.*, 1970, B, **25**, 2580.

36 G. W. Watt and E. W. Gillow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 775.

36a R. G. Hayes and J. L. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6876.

36b F. Mares, K. Hodgson and A. Streitwieser, Jr., *J. Organometallic Chem.*, 1970, **24**, C 68; 也见, K. O. Hodgson and K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 171.

37 F. A. Hart, A. G. Massey and M. Saran, *J. Organometallic Chem.*, 1970, **21**, 147; R. S. P. Coutts and P. C. Wailes, *J. Organometallic Chem.*, 1970, **25**, 117.

37a D. F. Evans, G. V. Fazakerley and R. F. Phillips, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1931.

38 G. A. Melson and R. W. Stoltz, *Coordination Chem. Rev.*, 1971, **7**, 133(配位化学评论)。

第一个成员。钪的离子半径 $\sim 0.7\text{\AA}$ ，比 Y 和镧系元素离子的半径小很多，因此它的化学行为与同属的 Al 更相似。确实，事实上钪的化合物不知道配位数有超过六的，这点与 Al 显著相似。对低氧化态的存在没有证明，虽然 Sc 和 ScX_3 相互作用生成异常化学计量的相³⁹，例如 $\text{ScI}_{2.17}$ 和 $\text{ScBr}_{2.30}$ 。

钪十分普通，它的丰度与砷相似，是硼的两倍。它不容易被利用，部分由于缺乏富矿，部分由于分离困难。用阳离子交换法，以草酸作洗提液可以从镧系元素中把钪分离出来^{39a}。

氧化物 Sc_2O_3 与 Al_2O_3 相似，碱性比镧系元素氧化物弱。加碱于 Sc^{3+} 溶液中生成水合氧化物 $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，但已知有一种结构与 $\text{AlO}(\text{OH})$ 相同的氢氧化物 $\text{ScO}(\text{OH})$ 。水合氧化物是两性的，溶于浓 NaOH 中。它的盐 $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可以从溶液中结晶出来，但阴离子只有在氢氧根浓度 $> 8M$ 时才稳定。将 Sc_2O_3 和碱金属氧化物熔融也能制得“钪酸盐”例如 LiScO_2 。

Sc^{3+} 离子比镧系元素离子更容易水解；在高氯酸溶液中主要离子⁴⁰ 是 ScOH^{2+} ， $\text{Sc}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ， $\text{Sc}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 和 $\text{Sc}_3(\text{OH})_5^{4+}$ ，但在氯化物介质中也存在象 ScCl^{2+} 那样的离子。

卤化物 氟化物不溶于水，但易溶于过量的 HF 或 NH_4F 中生成象 ScF_6^{3-} 那样的氟络合物，在 $\text{NaF}-\text{ScF}_3$ 体系中⁴¹ 存在着 Na_3ScF_6 和 NaScF_4 的冰晶石相，这确证了钪与 Al 的相似性。卤化物 ScCl_3 容易水解，它比镧系元素卤化物在更低温度下就升华，并能与 FeCl_3 (25-E-3 节) 同晶型的不同结构的固体⁴² 结合。 ScCl_3

39 B. C. McCollum and J. D. Corbett, *Chem. Comm.*, 1968, 1666.

39a K. A. Orlandini, *Inorg. Nuclear Chem. Lett.*, 1969, 5, 325.

40 D. L. Cole, L. D. Rich, J. Owen and E. M. Eyring, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 682.

41 R. E. Thoma and R. H. Karraker, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 1933.

42 N. N. Greenwood and R. L. Tranter, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2878.

与 AlCl_3 不同, 不能用作弗瑞迪-克拉夫茨(Friedel-Crafts)催化剂。

含氧酸盐和络合物 已知有简单水合含氧酸盐和一些复盐如 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 它不溶于 K_2SO_4 溶液中。铈的酒石酸盐、磷酸盐和草酸盐的铵复盐也不溶于水。

铈的 β -二酮盐与 Al 相似, 而与镧系元素不相似; 它的乙酰丙酮盐通常是无水的, 在 200°C 附近升华。在 pH1.5—2 用苯可以从水溶液中萃取出 TTA 络合物, 而 8-羟基喹啉盐(参考 A1)可以被 CHCl_3 定量地萃取; Sc^{3+} 也可以用季铵盐⁴³ 从硫酸盐水溶液中萃取出来。

虽然加硫氰酸盐于酸性 Sc^{3+} 溶液中形成黄色, 起初认为由于形成了络合物, 但现知黄色是由有机硫化物 $\text{NH}_2\text{C}=\text{NC}(\text{S})\text{SS}$ 所产生的, 从水溶液中得到的是组成不定的络合物。

能制得许多八面体络合物, 诸如 $[\text{Sc}(\text{DMSO})_6](\text{ClO}_4)_3$ 和 $[\text{Scbipy}_3](\text{SCN})_3$ 等⁴⁴。

氧化态 IV

27-12. 铈(IV)

在水溶液和固体化合物中能充分稳定存在的正四价镧系元素化合物只有铈(IV)。高铈(Ceric)和铈(Cerous)一般用来指定 IV 和 III 价状态。

Ce^{IV} 的二元固体化合物只有氧化物 CeO_2 , 水合氧化物 $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 和氟化物 CeF_4 。在空气或氧气中将金属铈、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、或

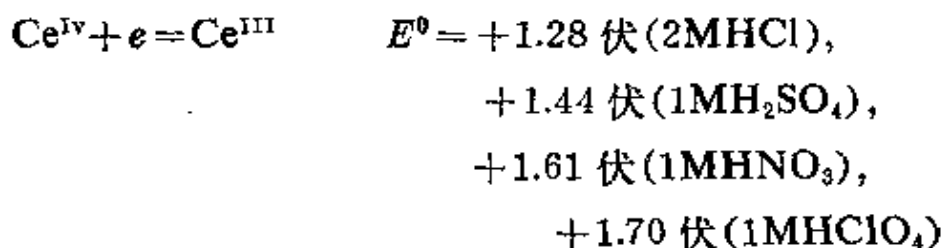
43 R. W. Catrall and J. E. Slater, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 598.

44 N. P. Crawford and G. A. Melson, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 427, 1049; 1970, 141.

任何一种 Ce^{III} 的含氧酸盐(如草酸盐、碳酸盐或硝酸盐)加热时就得到二氧化铈 CeO_2 , 纯净时它呈白色; CeO_2 是很惰性的物质, 不受强酸或强碱的作用; 然而能溶于还原剂(H_2O_2 , Sn^{II} 等)存在的酸中。水合氧化铈 $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 是一种黄色胶状沉淀, 由碱与 Ce^{IV} 溶液作用而得到; 它很容易再溶解在酸中。室温下, 氟与无水 CeCl_3 或 CeF_3 作用制得 CeF_4 , 它对冷水比较惰性, 在 $200-300^\circ\text{C}$ 用氢还原到 CeF_3 。

用很强氧化剂(如过二硫酸盐或铋酸盐在硝酸中)与 Ce^{III} 溶液作用得到 Ce^{IV} 溶液。 Ce^{IV} 的水溶液化学与 Zr 、 Hf 相似, 特别与四价镧系元素相似。因此 Ce^{IV} 生成的磷酸盐不溶于 4NHNO_3 , 碘酸盐不溶于 6NHNO_3 中, 象一种不溶的草酸盐一样。磷酸盐和碘酸盐沉淀可以用来从三价镧系元素中分离 Ce^{IV} 。用磷酸三丁酯和相似的萃取剂可以萃取 Ce^{IV} , 它比 M^{III} 镧系元素离子更容易萃取到有机溶剂中。

水合离子 $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 是一种相当强的酸, 除了在很低 pH 外, 它发生水解和聚合。可能只有在浓的高氯酸溶液中存在 $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 离子。在其它酸介质中有阴离子的配位, 这说明 $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ 电对的电势决定于酸介质的性质:



比较在硫酸中的电势(SO_4^{2-} 浓度大时, 主要是 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ 离子), 可见它能使水氧化:

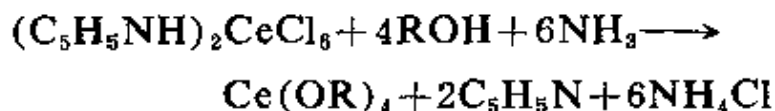


表明 Ce^{IV} 酸性溶液一般用在分析上是亚稳的。水的氧化在动力学上是受控制的, 但能被新的玻璃表面所暂时催化。

铈(IV)不仅在分析中用作氧化剂,而且也用于有机化学中,一般在醋酸介质中应用。固体醋酸盐是亮黄色的,用臭氧氧化 Ce^{III} 醋酸盐可以制得⁴⁵。醋酸铈(IV)使醛和酮在 α -碳原子上氧化,例如使苯甲醛氧化成安息香,而六硝酸根铈酸铵将甲苯氧化成醛。这种氧化作用似乎经过开始形成 1:1 络合物而进行的; 醇的络合物呈红色⁴⁶。

铈的络阴离子非常容易形成,有些盐以前认为是复盐,必须重新来描述它,明显的是作为分析标准溶液“硝酸高铈铵”,它可以从 HNO_3 中结晶出来。实际上,它在晶体和溶液中都是具有双齿 NO_3 根的 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ ⁴⁷。在 CeF_4 的 NH_4F 溶液中平衡时,固相是 $(\text{NH}_4)_4[\text{CeF}_6]$, 虽然从 28% NH_4F 溶液中可以生长出 $(\text{NH}_3)\text{CeF}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 来; 加热时,八氟高铈酸盐变成 $(\text{NH}_4)_2\text{CeF}_6$ ⁴⁸。

水溶液中, Ce^{IV} 氧化溶 HCl 到 Cl_2 , 但在二噁烷中 CeO_2 与 HCl 反应得到橙色针状 $[\text{CeCl}_6]^{2-}$ 离子的铈盐; 相应的吡啶盐到 120°C 是热稳定的,可用它来制备高铈的醇盐:



高铈的异丙醇盐是晶体,真空中于 170°C 升华,可以用醇交换异丙醇化合物来制备,但其它醇盐是非挥发性的,可能由于通过 $\text{Ce}-\text{O}(\text{R})-\text{Ce}$ 桥而聚合。

27-13. 其它四价化合物

铈(IV) 知道只有少数 $\text{Pr}(\text{IV})$ 固体化合物,最普通的是黑色

45 N. E. May and J. K. Kochi, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, **30**, 884.

46 W. S. Trahanovsky et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 5060, 5068.

47 T. A. Beineke and J. Delgaudio, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 715.

48 R. A. Penneman and A. Rosenzweig, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 627.

非计量氧化物,由 Pr^{III} 盐或其氧化物在空气中加热而形成。镨的氧化物体系常常写成 Pr_6O_{11} , 实际上是很复杂的⁴⁹, 它具有五种稳定相, 每一个相含有在 Pr_2O_3 与 PrO_2 之间的 Pr^{3+} 和 Pr^{4+} 。

当碱金属氟化物与 Pr 盐以正确的化学计量比混合后, 在 F_2 中加热到 $300-500^\circ\text{C}$ 时, 得到象 NaPrF_6 或 Na_2PrF_6 那样的化合物。虽然 PrF_4 不能从 PrF_3 的直接氟化作用得到, 但干燥的 HF 与 Na_2PrF_6 作用可以得到 PrF_4^{50} 。

在这些化合物中有四价 Pr, 这一点早已被磁性、光谱和 X-射线的数据所确定。

Pr^{IV} 是很强的氧化剂, $\text{Pr}^{\text{IV}}/\text{Pr}^{\text{III}}$ 电对的标准电极电势估算值为 2.9 伏。这样大的电势以致 Pr^{IV} 能使水氧化, 因此 Pr^{IV} 不存在于溶液中是不奇怪的。 Pr_6O_{11} 溶于酸中产生水合 Pr^{III} , 并随所用酸的不同, 放出氧气、氯气等。

有一些证据表明, N_2O_5 和 O_3 与 PrO_2 作用部分形成 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_4$ 。

铽(IV) 化学行为与 Pr^{IV} 相似。 $\text{Tb}-\text{O}$ 体系是复杂和非化学计量的, 在通常条件下灼烧含氧酸盐, 得到组分大概为 Tb_4O_7 的氧化物。这种化学式 $\text{TbO}_{1.75}$ (用小的全体数字) 最接近于所得稳定固相的真实化学式, 它随制备细节的不同, 从 $\text{TbO}_{1.71}$ 到 $\text{TbO}_{1.81}$ 。对平均式 Tb_4O_7 言, 其中 Tb^{III} 和 Tb^{IV} 以等量存在。 TbO_2 具有萤石结构, 在 450°C 时, 用原子氧氧化 Tb_2O_3 能够得到。 TbF_4 无色, 与 CeF_4 和 ThF_4 具有相同结构, 在 $300^\circ-400^\circ\text{C}$ 时, 用气体氟

49 J. M. Warmkessel, S. H. Lin and L. Eyring, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 875; S. Randers, K. C. Patel, and C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 64.

50 L. B. Asprey, J. S. Coleman and M. J. Reisfeld *Advances in Chemistry Series*, No. 71, P. 122, *Amer. Chem. Soc.*, Washington D. C., 1967.

与 TbF_3 作用而得到, 已知有 MnTbF_{n+4} 型 ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{或 Cs}; n \geq 2$) 化合物。

对 $\text{Tb}^{\text{IV}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ 标准电极电势没有数字估计, 但一定比 +1.23 伏更为正, 因为任何含 Tb^{IV} 氧化物溶解在溶液中只产生 Tb^{III} 并放出氧气。 TbF_4 的活泼性比 CeF_4 小, 甚至与热水也不能迅速反应。

铈(IV)和镱(IV) 由于对这些元素高价氧化物制备的要求, 而假定含有 Nd^{IV} 和 Dy^{IV} 是错误的。甚至用原子氧处理 Nd_2O_3 所得到的产物中也不含有 Nd^{IV} 。只有在 RbCl 和 CsCl 与 NdCl_3 和 DyCl_3 的混合物的氟化产物中存在 Nd^{IV} 和 Dy^{IV} 有充分的证据。显然, 用这种方法可以形成象 Cs_3NdF_7 和 Cs_3DyF_7 那样的化合物, 至少可以部分形成。

二 价 状 态

27-14.

二价状态如 M^{2+} , 对 Sm, Eu 和 Yb (表 27-4) 的溶液和固体化合物都是十分肯定的。而 Tm^{2+} 和 Nd^{2+} 还不十分肯定, 但所有

表 27-4 镧系元素 M^{2+} 离电的性质

离 子	颜 色	E^0 (伏) ^a	晶体半径 (Å)
Sm^{2+}	血红色	-1.55	1.11
Eu^{2+}	无 色	-0.43	1.10
Yb^{2+}	黄 色	-1.15	0.93

a. 对 $\text{M}^{3+} + e = \text{M}^{2+}$ 。这些元素和其它镧系和锆系元素的电势已经用电势和最低量电子转移谱带的波数之间的关系估算出来 (见 L. J. Nugent, R. D. Baybarz and J. L. Burnett, *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 1178)。

镧系元素+2离子都能制得,并可用还原方法将它们稳定在 CaF_2 、 SrF_2 或 BaF_2 晶格中,例如用Ca还原 CaF_2 中的 MF_3 。

水溶液 用Zn或Mg还原 Eu^{3+} 水溶液,可以容易地制得最稳定的 Eu^{2+} 离子。其它 M^{2+} 离子需要用钠汞齐,但 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 都可以从水溶液中或熔化的卤化物中用电解还原制得⁵¹。为了与其它单电子还原剂⁵²的电子转移机理比较,对 Eu^{2+} 的溶液已进行过许多研究。二价离子迅速被 O_2 氧化,但与其它离子反应的速率常常与根据标准电极电势所预计的不同。因此, Eu^{2+} 还原 V^{3+} 比 Cr^{2+} ($E^0 = -0.41$ 伏)还原 V^{3+} 更慢,但它们均不能还原 ClO_4^- ,虽然 V^{2+} ($E^0 = -0.25$ 伏)是较弱的还原剂,但能还原 ClO_4^- 。这些差别的原因不完全清楚,但可能与电子组态和形成具有桥基的过渡态的能力有关(见21-18节)。

镧系元素 M^{2+} 离子与II族离子(特别是 Ba^{2+})相似。因此它们的硫酸盐不溶于水,而氢氧化物溶于水。 Eu^{2+} 离子能容易地从其它镧系元素中分离出来,即先用Zn将它们还原,接着用碳酸盐-游离氨沉淀其它氢氧化物。 Eu^{2+} 对EDTA的络合常数在 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 之间,这一事实⁵³也表明它们的相似性。

固体镧化合物 固体镧氧化物、硫族化合物、卤化物、碳酸盐、磷酸盐等可由还原相应的 Eu^{3+} 化合物或由 EuCl_2 复分解反应制得。金属镧与液氨在 50°C 时反应得到有机胺化物 $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$,加热时得到 EuN^{54} 。 Eu^{2+} 的化合物一般与 Sr^{2+} 化合物同结构或与

51 例如见, K. E. Johnson, J. R. McKenzie and J. N. Sandoe, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 2644.

52 例如见, J. H. Espenson et al., *J. Amer. chem. Soc.*, 1969, 91, 599, 7311.

53 J. C. Barnes and P. A. Bristol, *Inorg. Nuclear Chem. Lett.*, 1969, 5, 565.

54 R. Juza and C. Hadenfeldt, *Naturwiss.*, 1968, 55, 228; 也参考 L. M. Slauch, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 851

Ba²⁺化合物类似。除了 La、Ce、Pr、Gd、Tb 和 Er 以外，定组成的低价氟化物和氯化物似乎存在⁵⁷。

其它化合物 对一些其它元素讲，存在着低价氧化物的主张是谬误的⁵⁵。“氧化物”Sm₂O 似乎是氢化物 SmH₂ 或 SmH_{1-x}O_x，而 Y 的“氧化物”是一种氧碳化合物 Yb₂^{III}OC^{55a}。

金属与三碘化物反应，或金属 Nd 和 Gd 与它们的氯化物⁵⁸反应得到类似金属的固体。这些化合物可以写为 M³⁺(X⁻)₂e，其中奇数价电子位于金属导带内。化合物 GdCl_{1.58} 是晶体，其中具有排列在八面体中的金属原子的一个特殊的链。

其它形式的二价化合物是氢化物 MH₂(5-16 节)，和硫化物 MS，例如金黄色 LaS。这些硫化物具有 NaCl 型结构并是金属性导体；它们最好写为 M³⁺(S²⁻)e。类似的有碳化物 MC₂，它水解时生成乙炔和 M³⁺(C₂²⁻)e。依据 Sm、Eu 和 Yb 硫化物的磁化率，它们是以 M²⁺状态存在。

最后，我们注意到 Sm、Eu 和 Yb 在液氨中与 2,2'-联吡啶或 1,10-二氮杂菲(L)反应的兰色溶液，从中得到化学计量的化合物 ML₄，依据它们的磁性最好用游离基阴离子形式⁵⁸来表示，例如 M²⁺(bipy⁻)₂(biPy)₂。三溴化钕和联吡啶锂在 THF 中相互反应

55 见 G. J. McCarthy and W. B. White, *J. Less Common Metals*, 1970, **22**, 409.

55a G. J. McCarthy, W. B. White and R. Roy, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 1236; J. M. Haschke and H. A. Eick, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 851.

56 D. A. Lokken and J. D. Corbett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1799 和其中的文献。

57 J. J. Stezowski and H. A. Eick, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1102; D. E. Johnson, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2578; P. E. Caro and J. D. Corbett, *J. Less Common Metals*, 1969, **18**, 1.

58 G. R. Feistel and T. P. Mathai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 2988.

制得⁵⁹ 黑色、感光的 Ndbipy_4 , 它同样是化学计量的化合物, 但是否类似 $\text{M}^{2+}(\text{bipy}^-)_2(\text{bipy})_2$ 形式还不清楚。在压力下, Yb 和 NH_3 相互作用制得二氨化合物 $\text{Yb}(\text{NH}_2)_2$ ⁶⁰。

补充读物

Asprey, L. B., and B. B. Cunningham, *progr. Inorg. Chem.*, 1960, 2, 267. (某些镧系和锕系元素的异常氧化态)。

Bagnall, K. W., ed., *Lanthanides and Actinides*, Butterworth, 1972.

Brown, D. *Halides of the Lanthanides and Actinides*, Interscience-Wiley, 1968(一本权威性的专著)。

Callow, R. J., *The Industrial chemistry of the Lanthanous, Yttrium, Thorium and Uranium*, pergamon press, 1967.

——, *The Rare Earth Industry*, pergamon press, 1966 (来源、回收和应用)。

Hirschorn, I. S., *Chem. Tech.*, 1971, 314(镧系金属的应用)。

Lanthanide-Actinide Chemistry, F. R. Fields and T. Moller, eds., Advances in Chemistry Series No. 71, Amer. chem. Soc., Washington D. C., 1967(会议报告)。

Misumi, S., S. Kida and M. Aihari, *Coordination Chem. Rev.*, 1968, 3, 189(光谱和溶液性质)。

Moeller, T., *The chemistry of the Lanthanides*, Reinhold, 1963 (一本导论性的论述, 但有权威性, 全书自始至终处于这种水平)。

Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Vol. 1, 1964 (有关萃取, 溶液化学、磁性、分析、卤化物、氧化物等一系列评论)。

Sinha, S. P., *Complexes of the Rare Earths*, Pergamon press,

59 S. Herzog and R. Schuster, *Z. Chem.*, 1967, 7, 26, 281.

60 J. C. Warf and V. Gutmann, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1971, 33, 1583.

1966(着重于光谱)。

——, *Europium*, Springer verlag, 1968.

The Rare Earths, Spedding F. H., and A. M. Daane, eds., wiley, 1951 (包含存在、萃取过程、制备、金属和合金的性质的详细讨论, 也叙述了应用)。

Topp, N. E., *The Chemistry of the Rare Earth Elements*, Elsevier, 1965.

Vickery, R. C., *Analytical Chemistry of the Rare Earths*, Pergamon press. 1961.

——, *Chemistry of Yttrium and Scandium*, pergamon press, 1961.

Wybourne, B. G., *Spectroscopic properties of Rare Earths*, Wiley, 1965(原子光谱和各种盐的特殊光谱的综论)。

Yost, D. M. H. Russell and C. S. Garner, *The Rare Earth Elements and Their Compounds*, Wiley 1947 (一本经典的书, 内有早期文献; 仍有参考价值)。(俞国禎译)

第二十八章 锕系元素

概 述

28-1. 存在

锕系元素及其一些特性列于表 28-1 中, 它们的所有同位素均为放射性元素。表 28-2 列举了已获得的可称量的主要同位素。

在地球上所以存在着 Ac、Pa、U 和 Th 应归结于同位素 ^{235}U 、 ^{238}U 、和 ^{232}Th 有着很长的半衰期, 以致于从它们产生以后便能长久存在。它们是在蜕变系列中形成锕和钍的原始物, 曾在铀和钍

表 28-1 锕系元素和它们的某些特性

原子序数	符号	名称	电子组态	原子序数	符号	名称	电子组态
89	Ac	锕	$6d^1 7s^2$	103	Lr	镱 ^a	$5f^{14} 6d^1 7s^2$
90	Th	钍	$6d^2 7s^2$	104	Rf	𬬻 ^b (准铪)	
91	Pa	镤	$5f^2 6d^1 7s^2$ 或 $5f^1 6d^2 7s^2$	105	Ha	𬬹 ^b (准钽)	
92	U	铀	$5f^3 6d^1 7s^2$	106		准钨	
93	Np	镎	$5f^4 7s^2$	107		准铼	
94	Pu	钚	$5f^6 7s^2$	108		准铈	
95	Am	镅	$5f^7 7s^2$	109		准镱	
96	Cm	锔	$5f^7 6d^1 7s^2$	110		准铂	
97	Bk	锫	$5f^8 6d^1 7s^2$ 或 $5f^9 7s^2$	111		准金	
98	Cf	锿	$5f^{10} 7s^2$	112		准汞	
99	Es	镱	$5f^{11} 7s^2$				
100	Fm	镱	$5f^{12} 7s^2$				
101	Md	钿	$5f^{13} 7s^2$				
102	No	锿 ^a	$5f^{14} 7s^2$				

a. 名称“nobelium”是一个未定的同位素, 对于真正的同位素现已采用。

b. 名称“joliotium”(103)和“Kurchatovium”(104)是苏联作者所采用的 参考 cf. I Zvarra et al., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, 321885。

表 28-1 (续)

元 素	金 属		标准电极 电势 E° (伏) ^c	离子半径(\AA) ^d	
	熔点($^\circ\text{C}$)	半径(\AA)		M^{3+}	M^{4+}
Ac	1050	1.88	~ -2.6	1.11	—
Th	~ 1750	1.795		—	0.90
Pa	1560	1.64		—	0.96
U	1132	1.57	-1.80	1.03	0.93
Np	639	1.56	-1.83	1.01	0.92
Pu	640	1.60	-2.03	1.00	0.90
Am	944	1.74	-2.36	0.99	0.89
Cm	1350	1.75		0.985	0.88
Bk	986 ^f	1.76		0.98	
Cf				0.977	

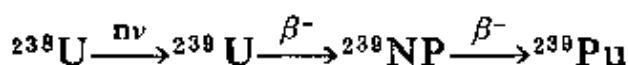
c. $\text{M}^{3+} + 3e = \text{M}$ 和 $1M \text{ HClO}_4$ 溶液

d. 在正八面体氟化物中, MF_6 , $\text{M}-\text{F}$ 键长随着原子序数的增加而减小, 即 $\text{U}-\text{F}$ 1.994 \AA , $\text{Np}-\text{F}$ 1.981 \AA , $\text{Pu}-\text{F}$ 1.969 \AA 。

e. $\text{Th}^{4+} + 4e = \text{Th}$ $E^\circ = -1.90$ 伏。

f. J. A. Fahey *et al.*, *Inorg. Nucl. Chem. Letters.*, 1972, 101.

矿中发现过这两种元素。超铀元素最稳定的同位素的半衰期指出, 任何初始量的这些元素似乎很久以前就消失了。然而, 在铀矿^{1a}中分离出过痕量的镅和钷, 它们是通过中子反应连续形成的, 例如:



中子系列是从 ^{235}U 的自然裂变或来自于存在在铀矿中的轻元素的 α, n 反应产生的。

近来在古老的含铀的矿中发现了痕量的 ^{244}Pu , 人们认为 Pu 起源于原始矿物中, 但并没有排除 ^{1b} 通过宇宙射线相互作用而形

1 (a) 见 W. A. Myers 和 M. Lindner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1971, 33, 3233

1 (b) D. C. Hoffman *et al.*, *Nature*, 1971, 234, 123, 132.

表 28-2 可称量^a的能利用的主要钚的同位素

同位素	半衰期	来 源
^{227}Ac	21.7 年	天然; $^{226}\text{Ra}(n\gamma)^{227}\text{Ra} \xrightarrow[41.2 \text{ 分}]{\beta^-} ^{227}\text{Ac}$
^{232}Th	1.39×10^{10} 年	天然; 丰度 100%
^{231}Pa	3.28×10^5 年	天然; 铀矿中的百万分之 0.34
^{235}U	7.13×10^8 年	天然; 丰度 0.7204%
^{238}U	4.50×10^9 年	天然; 丰度 99.2739%
^{237}Np	2.20×10^6 年	$^{235}\text{U}(n\gamma)^{236}\text{U}(n\gamma)^{237}\text{U} \xrightarrow[6.75 \text{ 天}]{\beta^-} ^{237}\text{Np}$ (和 $^{238}\text{U}(n, 2n)^{237}\text{U}$)
^{238}Pu	86.4 年	$^{237}\text{Np}(n\gamma)^{238}\text{Np} \xrightarrow[2.1 \text{ 天}]{\beta^-} ^{238}\text{Pu}$
^{239}Pu	24,360 年	$^{238}\text{U}(n\gamma)^{239}\text{U} \xrightarrow[23.5 \text{ 分}]{\beta^-} ^{239}\text{Np} \xrightarrow[2.35 \text{ 天}]{\beta^-} ^{239}\text{Pu}$
^{240}Pu	3.79×10^5 年	在 ^{239}Pu 中连续的 $n\gamma$ 反应
^{241}Pu	8.28×10^7 年	在 ^{240}Pu 中连续的 $n\gamma$ 反应
^{241}Am	433 年	$^{240}\text{Pu}(n\gamma)^{241}\text{Pu} \xrightarrow[13.2 \text{ 年}]{\beta^-} ^{241}\text{Am}$
^{242}Am	7650 年	在 ^{241}Pu 上连续的 $n\gamma$ 反应
^{242}Cm	162.5 天	$^{241}\text{Am}(n\gamma)^{242}\text{Am} \xrightarrow[16.0 \text{ 小时}]{\beta^-} ^{242}\text{Cm}$
^{244}Cm	17.6 年	$^{239}\text{Pu}(4n\gamma)^{243}\text{Pu} \xrightarrow[5.0 \text{ 小时}]{\beta^-} ^{243}\text{Am}(n\gamma)^{244}\text{Am} \xrightarrow[26 \text{ 分}]{\beta^-} ^{244}\text{Cm}$
^{240}Bk	314 天	在 ^{239}Pu 上连续的 $n\gamma$ 反应
^{242}Cf	2.57 年	在 ^{241}Pu 上连续的 $n\gamma$ 反应

a. ^{237}Np 和 ^{239}Pu 可获得几十克的量; ^{238}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Am , ^{242}Am 和 ^{244}Cm 可获 100 克以上的量; ^{243}Pu , ^{242}Cf , ^{240}Bk , ^{243}Cm (4.7×10^5 年), ^{243}Es (20 天), ^{254}Es (对 α 来说 1.52 年) 可获毫克量 ^{257}Fm (94 天) 可获微克量。已知另一些长寿命的同位素利用加速器仅获痕量, 例如 ^{247}Bk ($\sim 10^4$ 年)。

成的 Pu^{1b} 。

麦克米伦(McMillan)和阿贝松(Abelson)、西博格(Seaborg)、麦克米伦(McMillan)、肯尼迪(Kennedy)、和威豪(Wahl)各自从铀的轰击中获得了痕量的最早的超铀元素镅和钚。1940 年从核

反应器的铀燃料元素中定量的获得了这两种元素。作为核燃料只有 Pu 能正常的回收和利用,像 ^{235}U 一样,它进行了裂变;它的核性能显然排除了它在氢弹中的利用。在高速核加速器中 ^{239}Pu 连续获得中子就可得到重元素的确定同位素; ($>10^{15}$ 中子厘米 $^{-2}$ 秒 $^{-1}$)。其它元素可以通过加速重离子 B、C、N、O 或 Ne 在 Pu、Am 或 Cm 上的反应而制得。

镧($Z=100$)以上的元素存在时间很短,最稳定是 ^{258}Md (53天)、 ^{255}No (185秒)、 ^{256}Lr (45秒)、和 ^{261}Rf (约70秒)。同位素的核性质,例如它们的衰变方式和半衰期,采取精确核分类能够预示¹。除了 Pa($Z=91$)以外的元素,自发核裂变显得尤为重要,而且对于给定同位素的寿命确定一个限定因素。 $Z=104$ 号元素类似于钍。因为 6d 层已填充电子以后的元素直到 $Z=114$ 都具有类似于从 Hf 到 Pb 这些元素的化学性质。

28-2. 电子结构;与镧系化合物相比较

重元素的原子光谱是很复杂的而且根据量子数和构型²很难确定它的位置。而化学行为最低能级是很重要的而且 $5f^7 7s^2$ 和 $5f^{n-1} 6d 7s^2$ 之间电子的竞争是有趣的。图 28-1 表示镧、镧二系列近似的相对位置。 f 壳层的前半部分元素近似是电子从 $5f$ 跃迁到 $6d$ 比相应的镧系元素电子从 $4f$ 跃迁到 $5d$ 所需要的能量要少;因此镧系元素倾向于提供更多的价电子而显高价态。而镧系的后半部分更加类似于镧系。

另一个区别是 $5f$ 轨道相对于 $6s$ 和 $6p$ 轨道比 $4f$ 轨道相对于 $5s$ 和 $5p$ 轨道有更大的空间伸展。实验表明 $5f$ 轨道有很大的空

1 (c) G. T. Seaborg, *Ann. Rev. Nuclear Sci.*, 1968, 18, 53.

2 讨论和数据见 M. Freil in *Lanthanide and Actinide chemistry, Advances in chemistry Monograph No. 71*. P. 188, Amer. Chem. Soc., Washington D. C., 1967.

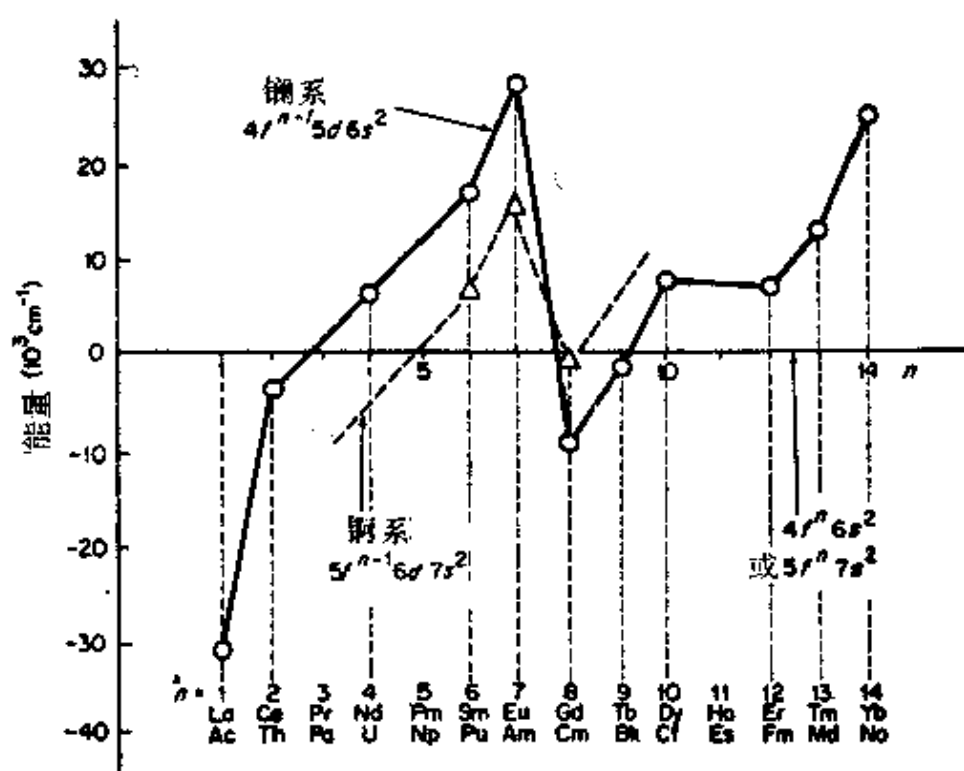


图 28-1 对于中性的镧系和锕系原子来说 f^ns^2 和 $f^{n-1}ds^2$ 组态的
近似的相对位置。[摘自 Dr. M. Fred 提供的附加数据文献 2.]

间伸展；在 CaF_2 晶格里 UF_3 的电子自旋共振谱表明这种结构应
归于氟核和 U^{3+} 离子电子自旋的相互影响。这意味着 $5f$ 轨道和氟
的一个小的重 σ 叠构成一个 f 共价，有利于离子键。用铈离子没
有观察到类似的效应。在镧系元素中由于处在内层 $4f$ 轨道的电
子不能参加成键，而实际上可以说利用 $4f$ 轨道成键的化合物是不
存在的。

因而，在锕系中，某一原子序数（特别 U-Am ）范围内 $5f$ 、 $6d$ 、
 $7s$ 、 $7p$ 轨道的能量可以做粗略的比较，因为轨道也能在空间重叠，
它们中的一个或全部都能成键。在化学上镧系比锕系更倾向于形
成络合物这一事实表明了上述情况，镧系的键几乎全部是离子键。
的确，锕系甚至能与某些 π 键配位基团形成像与卤化物、硫酸盐和
其它离子一样的络合物。与镧系化学性质的区别通常归因于包括
 $5f$ 电子的共价杂化键合的贡献。

进一步说：因为 $5f$ 、 $6d$ 、 $7s$ 和 $7p$ 能级是可以比较的，电子从一个能级转移到另一个能级所具有的能量，和从 $5f$ 到 $6d$ ，可以认为正好处在化学键能的区域内。在一确定氧化态里元素的电子结构在化合物间可以变化而在溶液里取决于配位基的性质。如果说轨道用于成键或者有意思的断定成键是共价型还是离子型往往是不可能的。

28-3. 离子半径

表 28-1 中列出了最普通的氧化态的离子半径，而且在图 28-2 中与镧系的这些离子作了比较。有一个明显的“镧系”收缩，使两系列半径的类似性同由此决定的化学性质变化规律的类似性相符合，例如：卤化物水解的热力学结果就是一个例证。在相同氧化态里相似化合物具有相似的晶体结构而只有参数不同也是一般的情况。

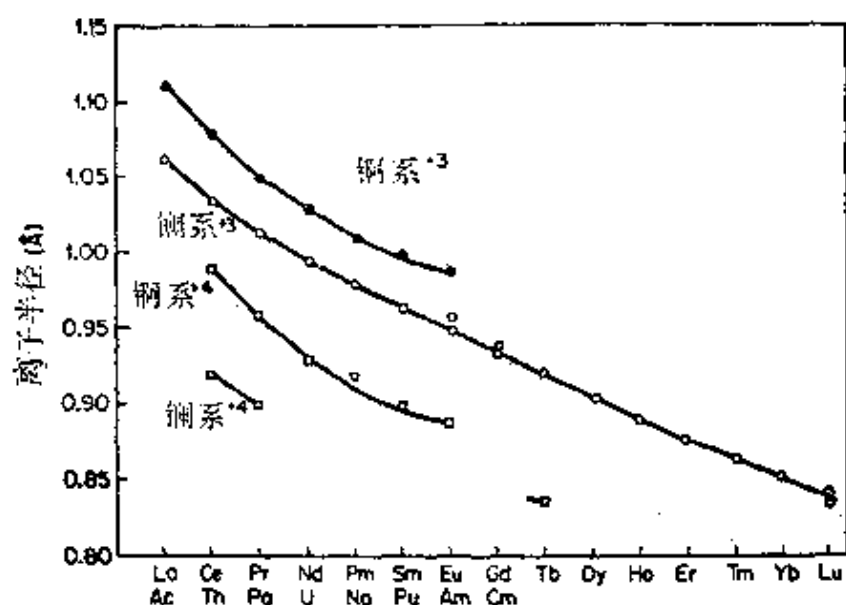


图 28-2 镧系和锕系的离子半径 [摘自 D. Brown *Halides of the Lanthanides and Actinides*, Interscience-Wiley, 1968.]

28-4. 吸收光谱和磁性

镧系离子的电子吸收光谱类似于镧系化合物，这是由于 $5f^n$

能级上电子的跃迁和包含一些狭带, 比较不受配位场的影响; 强度大约是镧系带的 10 倍。

钢系离子的磁性比镧系离子更难以解释。实验磁矩值在一般情况下比用罗塞尔-桑德斯 (Russell-saunders) 偶合计算值要低得多, 这些表现应归结为类似于 d 过渡元素系列中起作用的配位场效应以及偶合型式的不适当。因为 $5f$ 轨道在某种程度上能够参与共价键, 而配位体对其影响是预料到的。

28-5. 氧化态; 立体化学

表 28-3 銅系元素的氧化态

- a. 粗体字表示最稳定的价态。
- b. 只有固态。
- c. 在 CaF_2 晶体中
- d. 迄今只在溶液中
- e. 没有特殊的性质。

价的镧。Th 和另外+4价的元素表明类似于Hf 或 Ce^{IV}, 而 Pa 和 +5 价的元素可以说类似于 Ta^V。后面叙述的U、Np、Pu 和 Am 在二氧离子MO₂⁺中的+5价态除外, 这些离子和+6价态的MO₂²⁺离子显示出异常的特性。正像下面讨论的那样。

虽然在镧系化合物中对共价键的程度确实有些疑问, 利用f 轨道的各种轨道组合的角度分布和相对强度在某种意义上从理论上做出了类似于轻元素的图形。例如: sf 是线形; sf³ 是四面体;

表 28-4 镧系的立体化学

氧化态	配位数	几何构型 ^a	例
+3	5	三角双锥	AcF ₃ , BaUF ₆ (LaF ₃ 型)
	6	八面体	Macac ₃ , [M(H ₂ O) ₆] ³⁺
	8	双盖三棱柱形	PuBr ₃ , [AmCl ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺
	9		UCl ₃ , AmCl ₃ (也有La—GdCl ₃)
+4	6	八面体	UCl ₆ ²⁻ , UCl ₄ (PEt ₃) ₂
	8	立方体(O _h)	(Et ₃ N) ₄ [U(NCS) ₆]
		十二面体	[Thox ₄] ⁴⁻ , Th(S ₂ CNEt ₂) ₄
		萤石结构正方反棱柱形	ThO ₂ , UO ₂
	9	畸变的正方反棱柱形	ThI ₄ (S), Uacac ₄ , (NH ₄) ₂ UF ₆
	10	双盖正方反棱柱形	(NH ₄) ₂ ThF ₆
	10	?	K ₄ Thox ₄ ·4H ₂ O
	12	不规则的二十面体	M(tropolonate) ₅ M=Th 或 U [Th(NO ₃) ₆] ²⁻
+5	6	八面体	UF ₆ , α-UF ₆ (无限长链)
	7		β-UF ₆
	8	立方(O _h)	Na ₃ MF ₆ (M=U, Np)
	9	络合物	PaF ₇ ²⁻ 在 K ₂ PaF ₇ 中
+6	6	八面体	UF ₆ , Li ₂ UO ₆ 畸变的, UCl ₆
	6—8	见正文	MO ₂ ²⁺ 络合物
	8	?	M ₂ U ₂ F ₆

a. 对晶体结构的详细讨论可知, 许多晶体结构是复杂的, 见 A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* 3rd edn. Oxford University Press, 1962, p.959.

sf^2d 是正方形; d^2sf^3 是正八面体。例如, 在 PuO_2^{2+} 、 NpCl_4 和 UCl_6 中可以认为是采用这些杂化而形成的轨道。然而鉴于价层电子能级相近, 而且这些重原子的大小相近的轨道相互重叠, 因此在个别的情况下能够选定几种同样有效的图形。在这种情况下, 实际上轨道必须采用所有可能形式的某种混合, 除非作为一种方便的一级近似处由以外, 用单一形式来处理键合是不恰当的。

表 28-4 给出了锕系化合物和络合物立体化学的例子。对 +3 价氧化态来说, 常常发现八面体配位数类似于镧系是很明显的, 但高配位数(例在 UCl_6 中是九)也是普通的。尤其八配位数是 +4 价氧化态的特征。 TnAcac_4 就是一个例子, 它与铀类是同晶型的而且具有一个以稍微畸变的正方反棱柱形为基础的结构。根据纯的静电作用能预示这个结构, 但化合物的挥发性不是共价键的判据, 仅仅是分子近球形的性质和外层原子的价键饱和的反映。对 Th^{IV} 和 U^{IV} 而言, 充分确定 10-配位数的阴离子 $\text{M}(\text{tropolonate})_2$ 已经制备出来。

锕系元素的普通化学

在给定的氧化态中由于锕系化合物的制备和性质极其类似, 因此对讨论某些通性是方便的, 根据这一特点对元素的分离只能另做讨论。元素的化学分离方法下面也要进行讨论。

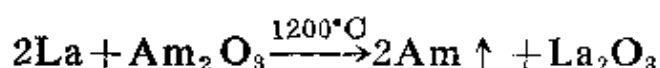
28-6. 金属

锕系金属通过适当的方法都可制备出 10^{-6} 克的量, 作为第一个制得的 Cm, 其量可达上千克。在 $1100^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 时用 Li、Mg、Ca 或 Ba 的蒸气还原无水的氟化物 MF_3 或 MF_4 来制备金属 Cm;

3 E. L. Muetertics, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4420; J. Selbin 和 D. Ortega, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, 30, 315.

其氯化物或氧化物也可用类似的方法还原。为了大规模制取铀，通常用 Mg 或 Ca 来还原。

其它的制备方法：用热解法(德波衣(de Boer)过程)从 ThI_4 中可制得非常纯的 Th。一般情况下不采用电解法，但自 ThF_4 、KCN 和 NaCl 的熔融盐中能够获得 Th。Am 可用挥发法制取，Am 的挥发性比其它锕系化合物大得多：



用熔融的 Zn—Mg 合金自 MgCl_2 、 MgF_2 和 CmO_2 的熔融盐中提取 1 克左右的 Cm，过剩的合金用蒸馏法除掉⁴；铀通过 Na/Hg 在醋酸铀酰⁵上作用而获得铀汞齐，而且铀能从这种汞齐中回收。

金属的熔点在表 28-1 中给出。

铀 是银白色的金属，由于它具有放射性在黑暗处发光，由于裂变和高度的活性使它具有放射性。

钍 是一种白色的金属，但在空气中失去金属的光泽。它很容易加工和锻造。类似于镧系金属，具有很高的正电性，当粉碎时会发生火花。它可与沸水作用，在 250°C 时与 O_2 作用， 800°C 时与 N_2 作用。稀 HF 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、浓 HCl 或 H_3PO_4 与钍只是缓慢作用，而浓 HNO_3 使钍钝化。热的 $12M$ 的盐酸与钍作用得到了一个近似于 $\text{ThO}_{1.3}\text{Cl}_{0.7}\text{H}_{1.3}$ 的复杂氢化物的黑色残渣。

镤 它是一种不太活泼有光泽和展性的金属；在空气中失去金属光泽。

铈 为了将铈用在核反应器中，铈必须非常纯净而且没有像

4 I. D. Eubanks and M. C. Thompson, J. Inorg. Nuclear Chem., 1969, 31, 187.

5 Y. Kobayashi and T. Ishimori J. Inorg. Nuclear Chem., 1969, 31, 981.

B 或 Cd 这种对热中子具有很高吸附能力的元素存在。

铀是密度最大的金属之一 (25°C 时 $19.07 \text{ 克}\cdot\text{厘米}^{-3}$) 并具有三种结晶变体。它能形成一个广泛的金属间充化合物—— U_6M_x , U_6Ni , USn_3 等, 由于它的晶体结构的独特性, 使它不能形成广泛的固溶体。铀具有化学活性, 可以和许多元素直接化合。在空气中表面迅速变成黄色而后成为黑色的非保护膜。研成粉末的铀常常自燃。与 H_2O 的反应是复杂的; 与沸水作用形成 UO_2 和氢, 氢与金属反应形成引起裂变的氢化物。铀迅速溶解在盐酸(常常留下黑色的残渣; 参照 Th) 和硝酸中, 在硫酸、磷酸或氢氟酸中只是缓慢溶解。它不受强碱的影响。铀的一个重要反应是与氢作用形成氢化物(见 5-16 节)这种氢化物是合成铀的化合物的有用原料。

钍 是类似于铀的银白色的金属其密度更大($20.45 \text{ 克}\cdot\text{厘米}^{-3}$)并具有三种变体。

钷 是一种在化学性质上更加类似于铀的金属, 它能自燃由于它对人的健康有害, 所以处理钷时必须小心。还有, 在某一临界大小以上纯金属能够引起核爆炸。这种金属很奇特, 低于它的熔点至少能形成六种同素异形体; 而每一种都具有不同的密度、膨胀系数和电阻率; 并还有异常现象, 如加热时相膨胀电阻减小。钷能形成多种合金。

镱 它是类似于镧系的第一个镧系金属。它熔点较高密度($13.7 \text{ 克}\cdot\text{厘米}^{-3}$)较它前面的金属低得多。它的正电性比 Pu 更大, 可与轻的镧系化合物相比较。

铕 该金属类似于 Gd, 它具有较高的熔点和磁性。

28-7. +2 氧化态

对镧系来说, 这是一个异常价态, 而这种价态目前只限于 Am (Eu 的 $5f$ 相似物) 和 Cf—No 组。这一点可能与电子从 $5f$ 激发到 $6d$ 比镧系元素的电子从 $4f$ 激发到 $5d$ 的能量大些有关, 而且在

这个系列的末端+2价态是比较稳定的。

Am^{2+} 离子已知只出现在 CaF_2 晶格中, CaF_2 晶格已被旋光和电子自旋光谱所鉴定。对 Cf、Es、Fm 和 Md 而言, 在溶液中有 M^{2+} 离子存在的证据。它们的电势值列于表 28-5 中。

表 28-5 镧系元素的电势, $\text{M}^{3+} + e = \text{M}^{2+}$, E° 伏特

元 素	测定值	计算值 ^a	元 素	测定值	计算值 ^a
Am	—	-2.6	Es	-1.6	-1.6
Cm	—	-5.0	Fm	—	-1.3
Bk	—	-3.4	Md	-0.15	
Cf	-1.9	-2.0	No	+1.45	

a. M^{3+} 最低能级电子转移带的波数和 E° 之间的关系(L. J. Nugent, R. D. Baybarz 和 J. L. Burnett, *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 1178)。

Md^{2+} 离子特别稳定⁰, 甚至比 Eu^{2+} 或 Yb^{2+} 还要稳定些。 Md^{3+} 可用 Zn/Hg 还原而且用硫酸盐能够使它沉淀。此外, 还知道, +2 离子的性质类似于+2价镧系离子或 Ba^{2+} 。

28-8. +3 氧化态

除了 Th 和 Pa 之外, +3 价是所有镧系元素最普通的一种价态。对 Ac、Am 和超 Am 元素而言+3 价是正常氧化态。

它的普通的化学性质极其类似于镧系元素。卤化物, MX_3 , 很易制备并很易水解成 MOX 。已知只有 Ac、Pu 和较重的元素有 M_2O_3 氧化物。在水溶液中有 M^{3+} 离子, 并能够沉淀为难溶的水合氟化物和草酸盐。同晶型的晶体是普通的。在+3价离子中, U^{3+} 最易氧化, 甚至能被空气或水缓慢地氧化。因为这两个系列的离子大小相近, 形成的络离子和它们的稳定常数相近似, 因此很难从镧系元素中分离锕系元素, 但正像下面(见 28-28 节)所描述的那样, 可以通过离子交换或溶剂萃取的方法达到分离的目的。

28-9. +4 氧化态

这种氧化态比镧系元素要普遍得多, 在镧系中已知的只有 Ce^{IV} 能够在溶液中存在。+4 价也是 Th 的主要氧化态; Pa^{IV} U^{IV} 和 Pu^{IV} 在溶液中相当稳定; Am^{IV} 和 Cm^{IV} 很容易还原, 而在酸性较低的浓氟化物中仅以络离子形式存在, 对 Am 来说, 也能在磷酸盐的溶液中存在⁷。Bk 后面的元素不能被氧化。而其它的一些性质如氢氧化物、水合氟化物和磷酸盐在水中溶解很少这一点类似于镧系化合物。其它重要之点: (a) 二氧化物, MO_2 从 Th 到 Bk 都具有萤石晶格。(b) 四氟化物, MF_4 , 与镧系的四氟化物是同构体。(c) 已知只有 Th、Pa、U 和 Np 有氯化物和溴化物, 大概这是由于卤素不能氧化较重的金属; 只有 Th、Pa 和 U 有碘化物存在。(d) 人们也得到了从 Th—Np 的卤氧化物, 例如, 反应:



(e) 在水溶液中水解, 络合和歧化反应是很重要的, 下面讨论。

28-10. +5 氧化态⁹

+5 价态是 Pa 的正常氧化态, 在化学性质上与 Nb 和 Ta 非常类似。

另一些元素, 只得到了少许的固体化合物。而只有 Pa 和 U 有卤化物。已知从 Pa—Pu 都有氟络阴离子的盐如 MF_6^- 、 MF_7^{2-} 和 MF_8^{2-} , 而 Np 和 Pu 只能采用固相反应制取相应的化合物。已知 Pa、U、和 Np 有卤氧化物, MOCl_3 。

6 J. Malý, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 741.

7 E. Yaniv, M. Givon 和 Y. Marcus, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 369.

8 K. W. Bagnell, D. Brown 和 J. F. Easy, *J. Chem. Soc., A* 1968, 288.

9 J. Selbin 和 J. D. Ortega, *Chem. Rev.*, 1969, 69, 657 (有关钒(V)化学的广泛评论)。

与 Nb 和 Ta 族的重要区别是二氧离子 MO_2^+ 的形成, 对 U、Np、Pu 和 Am 化学来说 MO_2^+ 是很重要的。下面将进一步讨论这些离子, 但在这里我们注意到利用歧化反应的难易来决定它们在水溶液中的稳定性, 例如:



其稳定性的顺序是 $\text{U} < \text{Pu} < \text{Np} \sim \text{Am}$ 。

28-11. +6 氧化态

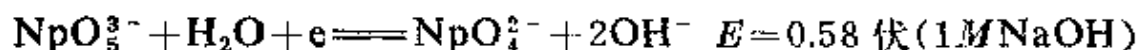
在简单化合物中这种价态仅出现在 U、Np 和 Pu 的六氟化物中, MF_6 。没有 AmF_6 存在的证据。

在固体和液体中+6价态的主要化学性质是 U、Np、Pu 和 Am 的二氧离子, MO_2^+ 。下面讨论这些特殊的离子。

28-12. +7 氧化态

苏联作者近来才发现这种氧化态的存在, 迄今只知 Np 和 Pu 有+7氧化态¹⁰。

臭氧在“铈酸盐”(参照铈酸盐, 28-22节), $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的悬浮液上作用, 随后加 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 得到了 NpO_5^{3-} 或很可能是¹¹ $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ 离子的一种盐。有些盐与 Tc 和 Re 族是同晶型的。Np 的+7氧化态已通过特征的穆斯堡光谱法确定, 其异构体的转变可能与 5f 电子存在的数目有关¹¹。在 NaOH 溶液中 Np^{V} 或 Np^{VI} 的电解或臭氧氧化能得到 NpO_5^{3-} 的绿色溶液, 这个溶液在 25°C 时只能缓慢被还原:



对 Pu 来说¹², PuO_2 和 Li_2O 是在 430°C 下暴露在氧中得到的

10 R. C. Thompson 和 J. C. Sullivan *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **92**, 3028; S. K. Awasthi *et al.* *Inorg. Nucl. Chem. letters* 1971, **7**, 145.

11 K. Fröhlich, P. Gülich 和 C. Keller. *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1972, **11**, 57.

12 C. Keller 和 H. Seiffert. *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, **8**, 279.

Li_3PuO_6 不稳定的绿色水溶液。这个性质类似于 Re^{VII} 和 Tc^{VII} 。

28-13. 二氧离子 MO_2^+ 和 MO_2^{2+}

这些离子就 $\text{M}-\text{O}$ 键的强度而论是非常稳定的(见下面)。不像某些氧合离子那样它们经过种种化学变化后仍保持不变, 而其化学性质类似于那些性质介于大小相近但电荷稍有不同的 M^+ 或 M^{2+} 阳离子之间。 MO_2 基团甚至或多或少的作为一价基团出现在确定的氧化物和氧合离子结构中, 而且, 由于 MoO_2F_2 或 WO_2F_2 是分子卤化物, 在 UO_2F_2 中有一个带有 F 桥的 $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ 的线性基团。通过用 $\text{H}_2^{18}\text{O} > 10^4$ 小时交换的非常长的半衰期来表示 UO_2^{2+} 和 PuO_2^{2+} 离子在水溶液中的稳定性; 如有还原态的物质存在能促进这种交换, 对 PuO_2^{2+} 来说, 自身还原归因于放射效应。

氧合离子不仅在结晶化合物中而且在溶液中都具有明显的线型结构。这个离子与负离子和中性分子可以形成多种络合物。结晶学数据表明: 四、五或六-配位原子位于 $\text{O}-\text{M}-\text{O}$ 基的赤道平面上; 配位原子能否完全共平面取决于环境。在赤道平面上平面型的五和六配位是普遍的, 给出的几何构型似乎比皱褶的六角形结构稳定得多。平面型五-配位是对一些氢氧化物和其它结构物的

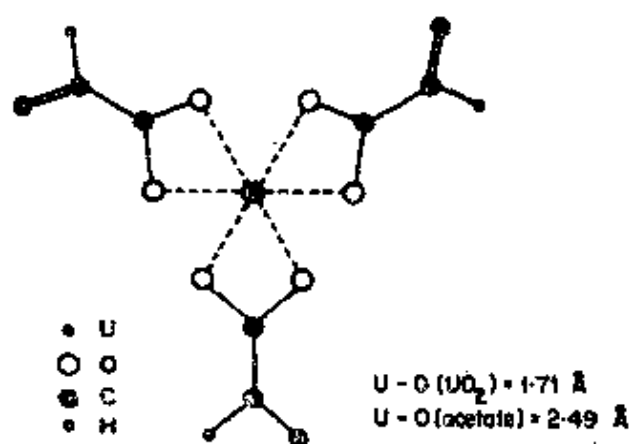


图 28-3 在 $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{OCOCH}_3)_4]$ 中阴离子的结构

最合理化处理,如同在水解液中多核铀酰离子的行为一样。图 28-3 所示的醋酸铀酰钠就是络盐的阴离子结构的一个例子;羧酸根是等价的双齿配位体。在其它种类^{13a}的络盐中发现过类似的结构例如: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2[\text{OP}(\text{OEt}_3)]_2$ 和 $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ 。

对于这种较重的原子精确地配置氧原子及估计 $\text{M}-\text{O}$ 键的距离是困难的,但可以肯定 $\text{M}-\text{O}$ 距离不是常数。对 UO_2^{2+} 来说 $\text{M}-\text{O}$ 距离似乎是在 $1.6-2.0\text{\AA}$ 这个范围。因此已广泛使用红外数据来关联键长 $r(\text{\AA})$ 和力常数 k (千分之一达因 \AA^{-1}), 所用定则如下:

$$r_{\text{U}-\text{O}} = 1.08k^{-1/3} + 1.17$$

将这个定则与 X-射线结果^{13b}相比是一致的。

MO_2^{2+} 离子键强像化学稳定性一样减小的趋势,其顺序 $\text{U} > \text{Np} > \text{Pu} > \text{Am}$ 。 $\text{U}-\text{O}$ 键的力常数似乎也是高的,表明其多重性大于二。适宜的 d 轨道和 f 轨道能够结合成一个 σ 键和二一个 π 键的分子轨道。在 UO_2^{2+} 离子中分子轨道被填满,并且电子相继填到非键轨道中¹⁴。分子轨道法对于氧合离子的光谱和磁性数据给予详细说明。它也提供了 $\text{U}-\text{Am}$ 稳定顺序和 PaO_2^{2+} 不存在的数据。而后者可与事实联系起来,对 Pa 而言, $6d$ 能级比 $5f$ 能级高些,然而 $\text{U}(5f^3 6d^1 7s^2)$ 却相反,因此,对 Pa 来说, $5f\sigma-2p\sigma$ 金属-氧重叠很小。 UO_2^{2+} 离子的不稳定性可能与 $5f$ 电子总负荷的能量的敏感性有关,因此大大影响了 $\text{U}-\text{O}$ 的重叠。

13a N. Kent Dalley, M. H. Mueller 和 S. H. Simonsen, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 323.

13b J. I. Bullock, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 781(很多 UO_2^{2+} 化合物的数据)

14 J. T. Bell, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 703; 也见 S. P. McGlynn and J. K. Smith, *J. Mol. Spectroscopy*, 1961, 8, 164, 188.

28-14. 在水溶液中的锕系离子¹⁵

锕系离子在水溶液中的表观还原电势列于表 28-6 中, 从表中

表 28-6 在 25°C 时, 1M 高氯酸溶液中锕系离子表观还原电势
(伏特、括号[]表示估计值)

$\text{Ac}^{3+} \xrightarrow{\text{约}-2.6} \text{Ac}$	
$\text{Th}^{4+} \xrightarrow{-1.90} \text{Th}$	
$\text{PaO}_2^+ \xrightarrow{[-0.1]} \text{Pa}^{4+} \xrightarrow{[-0.9]} \text{Pa}$	
$\begin{array}{c} \text{+0.32} \\ \hline \text{UO}_2^{2+} \xrightarrow{+0.063^a} \text{UO}_2^+ \xrightarrow{+0.58} \text{U}^{4+} \xrightarrow{-0.631} \text{U}^{3+} \xrightarrow{-1.80} \text{U} \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{0.938} \\ \hline \text{NpO}_2^{2+} \xrightarrow{1.137^a} \text{NpO}_2^+ \xrightarrow{0.739} \text{Np}^{4+} \xrightarrow{0.155} \text{Np}^{3+} \xrightarrow{-1.83} \text{Np} \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{0.447} \\ \hline \text{PuO}_2^{2+} \xrightarrow{0.9133^a} \text{PuO}_2^+ \xrightarrow{1.1721} \text{Pu}^{4+} \xrightarrow{0.9818} \text{Pu}^{3+} \xrightarrow{-2.03} \text{Pu} \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{1.0228} \\ \hline \text{AmO}_2^{2+} \xrightarrow{1.6^a} \text{AmO}_2^+ \xrightarrow{1.04} \text{Am}^{4+} \xrightarrow{2.6 \text{ 到 } 2.9} \text{Am}^{3+} \xrightarrow{<-1.5} \text{Am}^{2+} \xrightarrow{[>-2.7]} \text{Am} \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{1.69} \\ \hline \text{Bk}^{4+} \xrightarrow{[1.6]^b} \text{Bk}^{3+} \end{array}$	

注:

1. $\text{PaO}_2^+ + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pa} + 2\text{H}_2\text{O}$, $E = [-1.0]$ 。
2. 包括氧转移的电对, 例如, $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 是不可逆的而且于氢离子浓度有关。 $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ 电对是可逆的。
- a. U、Np、Pu、和 Am 的准确 E° 值分别为 0.163、1.236、1.013, 和 1.7 伏 (J. R. Brand and J. W. Cobble, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 912)
- b. 在 0.1M H_2SO_4 中直接测量, $E = 1.43$ 伏 (R. C. Propst and M. L. Hyder, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, 32, 2205)。

15 A. D. Jones and G. R. Choppin, *Actinide Chem. Rev.*, 1969, 1, 311
(络离子的广泛评论)。

表 28-7 水溶液中主要锕系离子^a

离子	颜色	制 备	稳 定 性
U^{3+}	红棕色	Na 或 Zn/Hg 与 UO_2^{2+} 作用	水可使之缓慢氧化, 空气能使之迅速变成 U^{4+}
Np^{3+}	淡紫色的	H_2 (Pt) 或电解	在水中稳定, 空气使之氧化成 Np^{4+}
Pu^{3+}	蓝紫色	SO_2 , NH_2OH 与高价离子作用	在水和空气(中)稳定, 很易氧化到 Pu^{4+}
Am^{3+}	粉红色	I^- , SO_2 等与高价离子作用	稳定, 很难氧化
Cm^{3+}	淡黄色		稳定, 化学上不氧化
U^{4+}	绿 色	空气或 O_2 与 U^{3+} 作用	稳定, 被空气缓慢氧化到 UO_2^{2+}
Np^{4+}	黄绿色	在 H_2SO_4 中 SO_2 与 NpO_2^{2+} 作用	稳定被空气缓慢氧化到 NpO_2^{2+}
Pu^{4+}	褐 色	SO_2 或 NO_2^- 与 PuO_2^{2+} 作用	在 6M 酸中稳定, 在低浓度酸中歧化 $\rightarrow Pu^{3+} + PuO_2^{2+}$
Am^{4+}	粉红色	$Am(OH)_3$ 在 15M NH_4F 中	稳定存在于 15M NH_4F 中, 可被 I^- 还原
Cm^{4+}	淡黄色	CmF_3 在 15M CsF 中	在 25°C 时仅能稳定存在 1 小时
UO_2^+	?	瞬间离子	pH=2—4 最稳定; 歧化成 U^{4+} 和 UO_2
NpO_2^+	绿 色	Np^{4+} 和热 HNO_3 作用	稳定; 只在强酸中歧化
PuO_2^+	?	羟氨与 PuO_2^{2+} 作用	常常歧化; 在低酸度中最稳定
AmO_2^+	淡黄色	Am^{3+} 与 OCl^- , 冷 $S_2O_8^{2-}$ 作用	在强酸中歧化; 用自身 α 放射产物还原(2% 每小时)
UO_2^{2+}	黄 色	用 HNO_3 等氧化 U^{4+}	非常稳定; 很难还原。
NpO_2^{2+}	粉红色	用 Ce^{4+} , MnO_4^- , O_3	稳定, 易还原。
PuO_2^{2+}	黄绿色	BrO_3^- 等氧化	稳定, 很易还原。
AmO_2^{2+}	黄棕色	低价态离子。	用自身 α 放射产物还原(4% 每小时)

a Ac^{3+} , Th^{4+} , Cm^{3+} 和 Pa 离子是无色的。

b 取决于离子的浓度和性质。

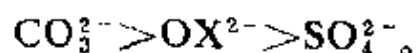
c 氟络离子, MF_6^{3-} 。

可清楚看到金属正电的特性随着原子序数的增加而增加而且高氧化态的稳定性减小。表 28-7 给出了各种锕系离子的比较。也必须注意到：用 α 辐射或自身裂变比较短寿命的同位素的衰变其热效应和化学效应应归结于高能级的放射性不仅出现在固体中而且也在溶液中出现。例如： ^{238}Pu 、 ^{241}Am 和 ^{242}Cm 热值计算分别为 0.5, 0.1 和 122 瓦特·克⁻¹。辐射导致 H_2O 分解成 H 和 OH 基团， H_2O_2 产物等，在溶液中高氧化态的 Pu^{V} 、 Pu^{VI} 和 $\text{Am}^{\text{IV-VI}}$ 被还原。短寿命的同位素如 ^{242}Cm (163 天) 的化学反应现象不同于使用长寿命的同位素的现象；因此只有使用 ^{244}Cm (17.6 年) 时才能观察到 Cm^{IV} 的行为。

各种阳离子物种的可能性(特别是 U、Np、Pu 和 Am)把复杂性引进水溶液化学中。于是 Pa 的所有四种氧化态以可观的浓度共存于溶液中。除了高氯酸盐离子而外的阳离子、中性分子或阴离子物种参加的情况下使溶液化学和氧化还原电势更加复杂。第二，甚至在低 pH 值的溶液中也发生水解并形成聚合离子。第三，某些离子的歧化更加复杂，而这种歧化特别取决于 pH。

对于许多锕系离子由于水解外推到无限稀释的溶液是不可能的，例如， Pu^{4+} 在低于 0.05 M 的酸中不能存在，有时只能给出近似的氧化电势。这个电势对阴离子和其它条件是敏感的。

锕系元素形成络合物的倾向远大于镧系元素。因此有一个广泛的卤族络合物的系列，与许多氧合阴离子例如 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 OX^{2-} 、 CO_3^{2-} 磷酸盐等形成络离子。在溶液中形成络离子存在大量的数据，因为它是与溶剂萃取、离子交换、及包括锕系元素的工艺学中的沉淀反应有直接联系的第一位重要的数据。一般来说形成络离子的倾向减小直接受离子大小和电荷等因素控制，因此顺序一般是： $\text{M}^{4+} > \text{MO}_2^{3+} > \text{M}^{3+} > \text{MO}_2^+$ 。对阴离子而言，络合能力的顺序一般来说：价负离子， $\text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$ ；二价负离子，



28-15. 络合物

铀系的许多络合物化学是在水溶液中。然而，许多中性络合物以及卤素和中性配位体之间的络合物和 Pn_3PO 或者 Me_2SO 是已知的。极少数的络合物是由 π 酸基形成，与 d 区元素形成明显的对比，例如，并没有与 NO 或链烯成键的证据。在 4K^{16a} 时羰基铀已捕集在基体上。

只有稳定的有机化合物^{16b}，例如 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Am}$ 或 $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Th}$ 和 $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Pu}^{17}$ ，用包括 f 轨道的适当杂化图形能够解释这些化合物的夹心型结构和键。（参照 23-2 节）用 UCl_4 和 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ 或环辛四烯阴离子， $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ 的钾盐在 THF 中作用可获得这些对空气敏感的物质。丙烯基 $(\text{C}_3\text{M}_5)_4\text{U}$ ，在 -20°C^{18} 以上是不稳定的。

铯

28-16. 元素及其化合物

最初从含有微量铯的铀矿中分离出铯，但现在是通过中子在镭中捕集（表 28-2）毫克量的铯。+3 价的铯离子是从过量的镭中分离出来，而且用离子交换洗提法或用噻吩甲酰三氟丙酮溶剂萃取生成了 Th、Po、Bi 和 Pb 同位素。

16a J. L. Slater *et al.*, *J. Chem. phys.*, 1971, 55, 5129

16b H. Gysling and M. Tsutsui, *Adv. Organometal. Chem.*, 1970, 9, 361

17 P. G. Laubereau and J. H. Burns, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1091; B. Kanellakopulos *et al.*, *J. Organometal. Chem.*, 1970, 25, 123, 507; D. Karraker *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 7343; K. O. Hodgson *et al.*, *Chem. Comm.*, 1971, 1592.

18 G. Lugli *et al.*, *Inorg. Chem. Acta*, 1969, 3, 252.

人们对 Ac^{3+} 在固体化合物及溶液中的一般化学性质已有了认识, 从在周期表中的位置和惰性气体结构的离子半径(Ac^{3+} , 1.10; La^{3+} , 1.06Å)的类似性可以预料它们非常类似于镧。因此铀的确是第 III 族的成员, 与镧的区别只是预料中的碱性增加。在阳离子交换树脂上水合离子的强烈吸附, 用磷酸三丁酯从浓硝酸溶液中离子的较差萃取率, 在 1000°C 时用水蒸汽使三卤化物水解成卤氧化物 AcOX ·这足以表明碱性增加的特性; 镧卤化物在 1000°C 时被水蒸汽水解成氧化物。

铀系化合物的晶体结构已被研究, 例如, AcH_3 , AcF_3 , Ac_2S_3 和 AcOCl 与类似的镧化合物一样。

在初始的纯物质中由于迅速产生它的衰变产物具有强烈的 γ 辐射使得人们对毫克量的铀的研究都是困难的。

钍

钍广泛地分布在自然界中, 它大量沉积的主要矿物有独居石, 是含有铀、钍和其它镧系元素的复杂磷酸盐。从独居石中提取钍是复杂的, 主要问题是破坏坚固的粗矿石和从钍和磷酸盐中分离钍。一种方法是用 NaOH 熔化; 除去难溶的氢氧化物并用盐酸溶解, 当溶液的 pH 值调到 5.8 时, 所有的钍和钍与 3% 的镧系元素一起以氢氧化物的形式沉淀下来。用磷酸三丁酯从 $>6M$ 的盐酸溶液中萃取回收钍或用异丁甲基酮或其它的酮从在有像硝酸铝作为“盐析剂”这种过量盐存在的硝酸溶液中萃取回收钍。

28-17. 钍的二元化合物

一些典型的钍的化合物列于表 28-8 中。

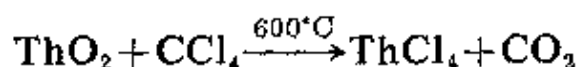
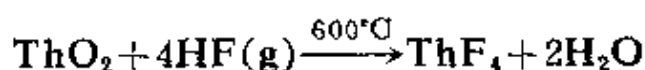
氧化物和氢氧化物, 灼烧含氧酸盐或其氢氧化物只能得到 ThO_2 。而后者不溶于过量的强碱性的氢氧化物中, 虽然它和

表 28-8 某些钍的化合物

化合物	形式	熔点(°C)	性 质
ThO ₂	白色晶体 萤石结构	3220	稳定、耐熔、溶于 HF+HNO ₃ 中
ThN	耐熔固体	2500	遇水缓慢水解
ThS ₂	紫色固体	1905	跟金属一样, 溶在酸中。
ThCl ₄	四方白色晶体	770	溶解在水中并水解: 路易斯酸
Th(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O	白色晶体 斜方晶系		易溶解在水、乙醇、酮和醚中。
Th(IO ₃) ₄	白色晶体		自 50% 的 HNO ₃ 中析出, 非常难溶。
Th(C ₂ H ₃ O ₂) ₄	白色晶体	171	在 160°C 真空条件下升华。
Th(BH ₄) ₄	白色晶体	204	在大约 40°C 真空条件下升华
Th(C ₂ O ₄) ₂ ·6H ₂ O	白色晶体		从 2M 的 HNO ₃ 中沉淀出来

Th⁴⁺ 或 Fe³⁺ 离子或稀酸加热容易胶溶, 胶体以纤维状存在于浓溶胶中卷成球形, 但稀释能展开。过氧化氢加到 Th⁴⁺ 盐中得到了一种除过氧化物外的含有过剩阴离子组成易变的白色难溶的沉淀物; 其组成大概是 Th(O₂)_{3.2}X_{0.5}O_{3.15}⁻, 通常被认为是钍的过氧化物。

卤化物 用干法反应可以制备无水卤化物。例如



它们都是白色晶体, 除了 ThF₄ 而外, 在 500°~600°C 真空条件下都能升华。用氢氟酸的水溶液从 Th⁴⁺ 的溶液中沉淀出水合四氟化物; 在氟化氢气氛中加热能够脱水。其它的卤化物溶于酸并部分水解。它们的性质像路易斯酸而且一般与氨、胺、酮、乙醇和给予体分子形成络合物。

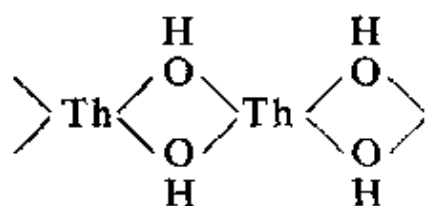
卤氧化物, ThOX₂, 在 600°C 时, ThO₂ 和 ThX₄ 相互作用可制得; 它们似乎有一个 —Th—O—Th—O— 链。

其它二元化合物 在升高温度的条件下, 元素直接作用获得了各种硼化物、硫化物、碳化物、氮化物等。像其它的锕系和镧系化合物一样, 在升高温度时, 钍也与氢作用。能够获得组成范围内的产物, 但有二个确定的相, ThH_2 和 Th_4H_{15} , 已鉴定。

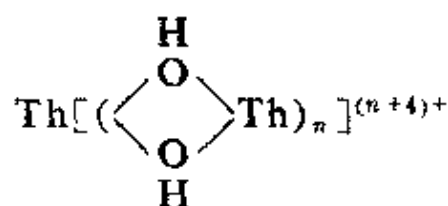
28-18. 钍的含氧酸盐, 水溶液和络合物

强无机酸的钍盐通常含有可变量的结晶水。硝酸盐 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是最普通的盐和制备其它钍的化合物的常用原料。这种盐易溶于水、醇、酮、醚和酯中。钍的溶液与各种试剂生成难溶的沉淀物, 最重要的是氢氧化物、过氧化物、氟化物、碘酸盐、草酸盐和磷酸盐; 而后四种甚至可以从 6M 的强酸溶液中沉淀出来, 这有利于钍从除了具有相似性质的 +3 和 +4 价态阳离子以外的那些元素中分离出来。

Th^{4+} 离子比另一些 +4 价离子更难于水解, 但在 pH 值高于 ~3 的水溶液中会彻底水解; 形成的物种是复杂的并取决于 pH 的条件, 阴离子的性质, 浓度等。在高氯酸盐溶液中主要的离子似乎是 $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ 、 $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Th}_2(\text{OH})_6^{4+}$ 、 $\text{Th}_4(\text{OH})_{12}^{8+}$, 而最后的产物是六聚物 $\text{Th}_6(\text{OH})_{18}^{12+}$; 然而, 所有这些物种都有加合水¹⁹。 Nb^{V} 、 Ce^{IV} 、和 U^{IV} 也都存在六聚离子; 在硫酸盐的晶体中发现有 $[\text{M}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ 离子。用羟基或含氧桥连接金属原子。在氢氧化物的晶体中, $\text{Th}(\text{OH})_4$ 或 $\text{Th}(\text{OH})_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 化合物已确定为似链式结构, 重复单元是 $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$; 在溶液中, 聚合物可能具有类似于(28-1)形式或可能是交联形式。



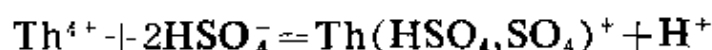
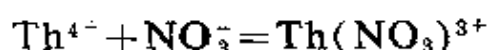
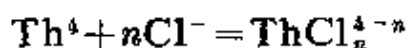
(28-1a)



(28-1b)

19 W. E. Bacon and G. H. Brown, *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 4163.

Th^{4+} 离子上的高电荷使它很易形成络合物,而且在溶液中与除了高氯酸盐以外的阴离子形成复杂的物种,它们可以部分的水解和聚合。已经测出下面反应的平衡常数:



已经分离出许多络阴离子的盐;比较重要的一些盐是 $\text{K}_4\text{ThOX}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{20a}$, $\text{M}^{\text{II}}[\text{Th}(\text{NO}_3)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, (在此 NO_3^- 根是双齿配位体), $(\text{NH}_4)_4\text{ThF}_8^{20b}$, 及 EDTA 和相关酸的络合物。

用 8-羟基喹啉²¹ 和 β -二酮形成中性络合物;后一种类型的一个例子是四-(1,3-二苯基丙酮基),它是四方反棱柱形的结构²²。

从 ThCl_4 , $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2$ 获得的二硫代氨基酸盐²³ 对空气是敏感的并且与 U、Np 和 Pu 族是同晶型的。其它的络合物包括加合物²⁴ 例如: $\text{ThCl}_4\text{Phen}_2$ 和 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{Ph}_3\text{PO}$ 。

28-19. 低氧化态

没有证据表明在溶液中存在任何低氧化态的物质,在固体化合物里即使存在也是很少见的。

在 800°C 时,将 ThI_4 和 Th 加热得到一种对空气敏感的抗磁性的金黄色的固体,并具有一个低的电阻。尽管化学计量的

20 (a) M. N. Akhtar and A. J. Smith, *Chem. Comm.*, 1969, 705. (b) R. A. Penneman *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1379; *Acta Cryst.*, 1969, B, 25, 1958.

21 B. C. Baker and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1160.

22 C. Wiedenheft, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1174.

23 D. Brown, G. Holah and C. E. F. Rickard, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 423.

24 B. C. Smith and M. A. Wassef, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1817.

ThI₂ 化合物有一个复杂的层状结构²⁵, 相应的化学式子: Th⁴⁺(I⁻)₂(e⁻)₂, 因此类似于镧的低价碘化物(见 27-14 节)化学计量的硫化物 ThS 和 Th₂S₃ 无疑是类似的, 具有 Th⁴⁺ 和 S²⁻ 离子, 电子在传导带中。

铕

在沥青油矿中发现了 ²³¹Pa, 然而, 即使是富矿也仅含有 1/10⁷ 的 Pa。从提取铀的矿渣中分离铕是很困难的, 这确实是铕化学研究的课题, 这主要是因为化合物极易水解。在溶液中形成了多聚离子和胶体粒子, 而这些粒子被载在沉淀上以及吸附在容器上; 在溶液中除了含有可观量的无机酸、络合剂或像 F⁻ 这样的络离子以外, 这些困难几乎是不能克服的。

用磷酸三丁酯、异丁甲基酮或其它的有机溶剂从 2-8M 的硝酸或盐酸中萃取回收铕。铕能用含水的酸性氟化物溶液从溶剂中解脱出来; 加 Al³⁺ 的溶液或硼酸能与氟离子形成较铕更强的络合物, 于是可以再萃取进一步纯化铕。含有氢氟酸和盐酸混合的阴离子交换过程也能够用来做淋洗剂, 因为在这些溶液中形成了铕的氟络或氯络阴离子, 英国原子能局从布拉柴维尔刚果矿冶炼提取铀的 60 吨淤渣中采用 12 级过程分离出大约 125 克铕; 以前仅能分离出大约 1 克的铕。这个方法包括用 4MHNO₃-0.5MHF, 从残渣中沥滤铕, 然后用 20% 的磷酸三丁酯的煤油溶液从这些溶液中萃取 Pa^v。之后在水合 Al₂O₃ 的沉淀上捕集 Pa, 用二丁基酮从 HCl-HF 溶液萃取、从盐酸溶液中进行阴离子交换而分离, 最后用 H₂O₂ 从稀 H₂SO₄ 溶液中沉淀使 Pa 纯化。

25 L. J. Guggenberger and R. A. Jacobsen, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2257.

28-20. 镨(V)的化合物²⁶

比较少的化合物已被鉴定, 其中的一部分及它们的制备在图 28-4 中给出。

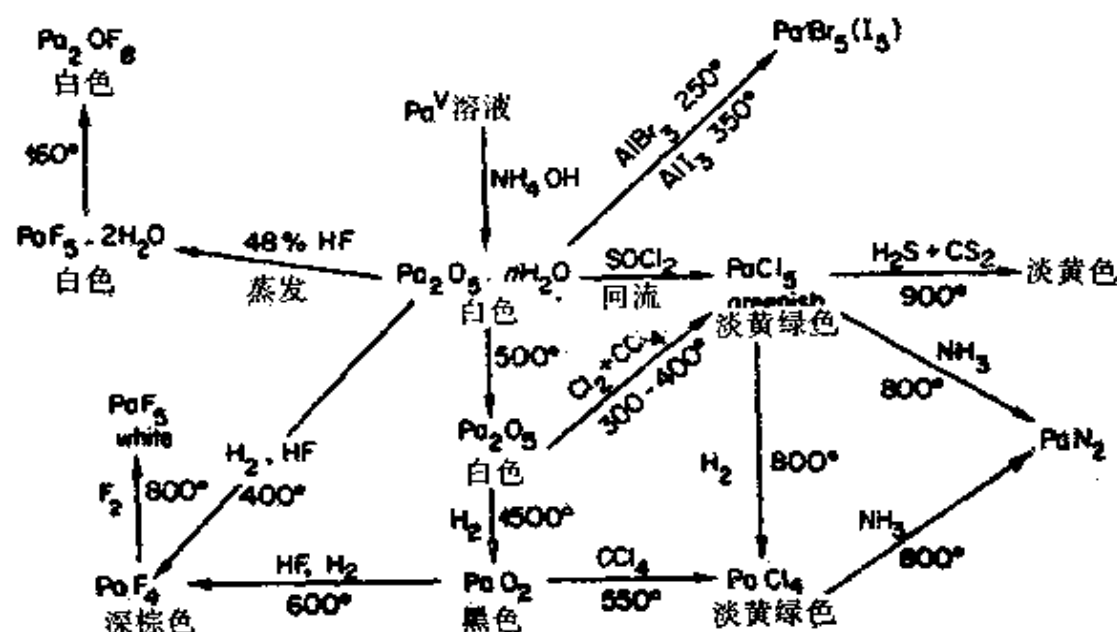


图 28-4 镨化物的制备

五氧化物, Pa_2O_5 , 在空气中燃烧镨的其它化合物获得, 它具有立方晶格, 在真空中加热它得到一种黑色低氧化物相 $\text{PaO}_{2.3}$ 最后为 PaO_2 , 但实际的情况要更复杂些。

水合的 Pa_2O_5 类似于铌, 光谱表明它存在着 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 键。

通过 PaF_4 的氟化反应获得的五氟化物是一种白色的吸湿固体, 它比钷、铌、钽的五氟化物挥发性小得多, 但在高于 500°C 真空条件下升华。它易溶于 $1M$ 或强的 HF 中, 但蒸发水溶液只能得到混合物。 60°C 时 HF 气在水合的 Pa_2O_5 上作用得到 $\text{PaF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

26 D. Brown, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1969, 12, 1 (Pa 的一般评论);

R. Muxart, R. Guillaumont and G. Bouissieres, *Actinides Rev.*, 1969, 1, 233(固态, Pa^{V} 和 Pa^{IV} 的化合物)。

当加热它时得到一种氟氧化物²⁷。

五氯化物, PaCl_5 , 160°C 在真空中升华。它极易水解成卤氧化物并溶在 THF 中。它有一种完全不同于 UCl_5 或 TaCl_5 (见 26-B-2 节) 的结构, 具有不规则的五角双锥体 PaCl_7 基团共用边所组成的无限长的链。

水溶液化学²⁸, Pa 在溶液中的化学有点像铈和钽, 但由于 Pa 水解和形成胶状羟基物种更不容易处理。

在高氯酸中, 可能存在的阳离子有 $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$ 和 $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$; 但是; 当 Cl^- , NO_3^- 或其它络合阴离子存在时, 根据条件从阳离子到阴离子的整个范围的物种都可能存在。许多络阴离子已十分肯定。抑制水解的氟络离子已很好的研究过了, PaF_6^- , PaF_7^{2-} 和 PaF_8^{3-} 的盐已分离出来。在 K_2PaF_7 中有一 PaF_6 基团通过两个不对称桥连成无限长链, 而 Na_3PaF_6 与 U 和 Np 的类似物是同构体²⁹, Pa 在 F 原子的稍畸变立方体的中心; 在 RbPaF_6 中 Pa 原子也是八-配位。

在像 SOCl_2 或 CH_3CN ³⁰ 这样的溶剂中 PaX_5 与 MX 相互作用能够制得 Pa^{V} 的氯和溴的阴离子盐。

另外一些稳定的络阴离子的盐用 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , 酒石酸和柠檬酸盐制成的。中性络合物与 β -二酮如 TTA 以及与烷基磷酸盐可用苯或 CCl_4 从水溶液中萃取出来。

28-21. 铕(IV)的化合物

氟化物, PaF_4 是一个高熔点的化合物, 难溶于 HNO_3 —HF 的

27 D. Brown and J. F. Easy, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 3378.

28 R. Guillaumont, G. Bouissieres and R. Muxart, *Actinides Rev.*, 1968, 1, 135(溶液中 Pa^{V} 和 Pa^{IV} 的广泛评论)

29 D. Brown, J. F. Easy and C. E. F. Rickard, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1161.

30 D. Brown and P. J. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1967, 243, 247, 719.

溶液中;这个盐和 PaCl_4 是同晶型的相当于 Th 和 U 的卤化物。 PO_2 与包括 Th—Am 在内的二氧化物同晶型。

在水溶液中用 Cr^{2+} 或铈汞齐还原 Pa^{V} 也能获得较低价态的物质,但所得溶液迅速被空气氧化。 PaCl_4 的溶液在 HCl , H_2SO_4 , HClO_4 中有极其类似的吸收光谱,其光谱类似于 $\text{Ce}^{\text{III}}(4f^1)$ 。混合在 Cs_2ZrCl_6 里的 Pa^{IV} 吸收光谱和电子自旋光谱与 Pa^{IV} 的 $5f^1$ 组态比与 $6d^1$ 组态更一致,对 U^{IV} 也有类似的研究,混合在 Cs_2ZrCl_6 中的 U^{IV} 也显示了 U^{IV} 离子的 $5f^2$ 的组态。 Pa^{IV} 的氯、溴³⁰ 和其它络离子已鉴定。一种有机化合物, $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Pa}$, 也已制得³¹。

铀³²

1789 年卡腊帕罗丝(Klaproth)发现了铀。直到 1939 年哈姆(Hahn)和斯丘莱曼(Strassman)发现铀裂变以前,铀的商品重要性很小;它的矿是镭的来源,有少量被用在有色玻璃和陶瓷中,而大量的铀被抛掉。铀是重要的核燃料;就相继的三个元素来说它的化学重要性处于一个典型的地位。

虽然铀比 Ag、Hg、Cd、或 Bi 的贮量丰富,由于分布广泛,而使其相对于经济上可开采的贮量很小。最重要的矿是氧化物,天然氧化铀(沥青铀矿的一种),这种矿物有可变的组成类似于 UO_2 和铀的钒酸盐。

萃取铀的方法是多种而复杂的,但最后一步一般采用乙醚或某些其它有机溶剂从水溶液中萃取硝酸铀酰。

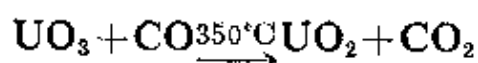
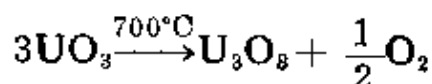
31 F. Baumgarten *et al.*, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, 8, 202.

32 E. H. P. Cordfunke, *The Chemistry of Uranium*, Elsevier, 1969(专论,包括核应用); *The Recovery of Uranium*, Internat. Atomic Energy Agency, Proceedings series, STI-PUB-262, Vienna, 1971.

28-22. 铀的化合物

铀的化合物化学已有了详细的研究, 在这里只能描述比较重要的方面。通常 Np、Pu、和 Am 化合物的计量化学、结构和性质类似于铀的这些化合物; 铀的 III、IV 价态化合物的性质类似于镭系的化合物。

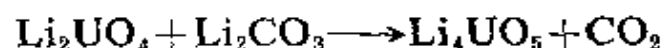
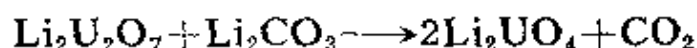
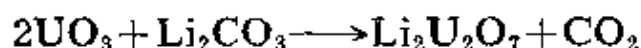
氧化铀 U—O 体系是已知的最复杂氧化物中的一种, 由于部分比较稳定氧化态的多重性; 化学计量的偏差是有规则的而不例外, 化学计量公式必须认为是理想的组成。例如, 在二氧化物中, UO_2 , 在结构明显变化被觉察以前, 能够加入大约过量 10% 的氧原子, 则 UO_2 相从 UO_2 扩展到 $\text{UO}_{2.25}$ 。主要的氧化物是: UO_2 , 棕黑色的; 暗绿黑色的 U_3O_8 和橙黄色的 UO_3 。这些氧化物的每一种都有不同的热稳定性的结晶变体, 不同的热力学稳定性和颜色。三氧化物, UO_3 , 是通过硝酸铀酰或更好的“重铀酸铵”在 350°C 时热分解得到的 (见下文)。多晶型物质具有一个由铀酰离子采用 U—O—U 键通过赤道氧给出一个层状的结构。在 UO_2F_2 (F 桥) 和某些铀酸盐中也出现了相同类型的结构。其它氧化物能从以下反应获得:



所有的氧化物易溶于硝酸而得到 UO_2^{2+} 盐。将过氧化氢加到 $\text{pH} = 2.5 \sim 3.5$ 的铀酰溶液中得到了一种淡黄色的沉淀物, 分子式近似为 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。U^{VI} 的过氧体系是非常复杂的; 这个特殊的过氧化物最好写成 $\text{UO}_2^{2+}(\text{O}_2^{2-}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 用 NaOH 和 H_2O_2 处理它得到一种非常稳定的盐, $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 全部阴离子是由线型的 UO_2 与在赤道面上三个过氧基构成³³。

33 N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 1588.

铀酸盐 氧化铀与碱金属或碱土金属的碳酸盐熔融或醋酸铀酰阴离子热分解得到橙色或黄色物质，一般被认为是铀酸盐³⁴、例如：



也可以混合其它金属氧化物而且这种三元物质最好看作为混合的氧化物。通常化学计量的铀酸盐是： $\text{M}_2^{\text{II}}\text{U}_x\text{O}_{3x+2}$ ，但只有 $\text{M}_4^{\text{II}}\text{UO}_5$ ， $\text{M}_3^{\text{III}}\text{UO}_6$ 是已知的。与 Mo 或 W 相反，在溶液中的 U 似乎没有同多酸或杂多酸阴离子。将氨水加到 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中得到的有用物质叫做“重铀酸铵”。这是主要的水合物 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

碱土金属铀酸盐不含有单个 UO_4^{2-} 离子；它们具有一个不对称的氧配位，以致于使二个 $\text{U}-\text{O}$ 键最短，约 1.92\AA 组成一种铀酰基团，与另一个在平面内与这个 UO_2 轴垂直的较长的 $\text{U}-\text{O}$ 键连结成链或层。然而， Na_4UO_5 和 $\text{M}_3^{\text{III}}\text{UO}_6$ 没有这种铀酰基团；前者有一个共用对角的 UO_6 八面体带，使之构成无限长的 $-\text{U}-\text{O}-\text{U}-\text{O}-$ 链，平面内的 UO_4 基垂直于这个链；在链中的 $\text{U}-\text{O}$ 键比 UO_2 基中的 $\text{U}-\text{O}$ 键长些。

其它的二元化合物 铀可直接与 B, C, Si, N, P, As, Sb, Se, S, Te, 等作用，生成半金属化合物，这种化合物常常是非化学计量，类似于氧化物。例如，它们中的某些硅化物化学上是惰性的，硫化物³⁵，特别是 US 可用来做耐火材料。

铀的卤化物 主要的卤化物列于表 28-9 中；对它们已做了详细研究，其化学性质、结构和热力学性质是已知的。

34 E. H. P. Cordfunke and B. O. Loopstra, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1971, 33, 2427.

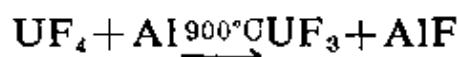
35 F. Grønvald *et al.*, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, 30, 2117, 2127.

表 28-9 卤化铀^a

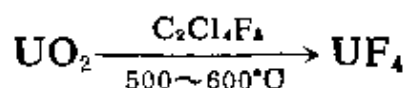
+3	+4	+5	+6
UF ₃ 绿色	UF ₄ 绿色	UF ₅ 淡蓝色	UF ₆ 白色
UCl ₃ 红色	UCl ₄ 绿色	U ₂ Cl ₁₀ 红棕色	UCl ₆ 黑色
UBr ₃ 红色	UBr ₄ 棕色	—	—
UI ₃ 黑色	UI ₄ 黑色	—	—

a. 除了 UF₄ 和 UF₆ 以外已知的其它氟化物有: U₂F₈, U₄F₁₄ 和 U₆F₃₂ 它们都是黑色的, Pa 具有一种化学计量不定的氟化物, Pu 也有一种红色的 Pu₄F₁₇ 固体。

氟化物 三氟化物, UF₃, 是高熔点, 非挥发性类似于镧的氟化物的晶体, 它难溶于水和稀酸; 用铝还原 UF₄ 可制得 UF₃:



沉淀 U⁴⁺ 溶液能够得到含水的四氟化物, 而无水的氟化物可用下面反应来完成:

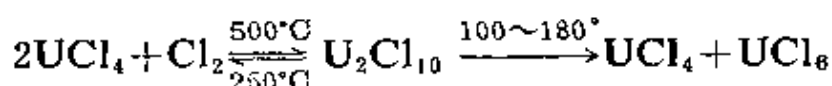


非挥发性的四氟化物固体难溶于水但易溶在氧化剂的溶液中。六氟化物, UF₆, 在约 400°C 时, 氟与低价的氟化物作用可制得 UF₆, 它是一种无色的晶体, 熔点 64.1°C, 25°C 时的蒸汽压为 115 毫米。UF₆ 是唯一易挥发的铀化物, 由于 UF₆ 用于分离铀的同位素, 通过气体扩散来制取纯的 ²³⁵U 核燃料, 所以对它的物理性质做了广泛深入的研究。气体时, UF₆ 的结构是正八面体, 在分子晶体中有一个稍许畸变的四边形。UF₆ 是一种强氟化剂, 能使许多物质转变成氟化物, 例如, 使 CS₂ 转变成 SF₄、(CF₃)₂S₃ 等; 并能迅速水解。UF₆ 和 UF₄ 相互作用可得到中间氟化物, UF₅, U₂F₉ 和 U₄F₁₄; 它们很易歧化, 例如,



240°C UF_4 与 F_2 , 65°C 时 UF_6 与 HBr 作用可制得 UF_5 ; 它有一个聚合的链状结构。 U_2F_9 的九-配位体在结晶学上具有等同的铀原子; 黑色是由于在激发态电荷跃迁而得到了形式上的 +4, +5 原子。

氯化物 只有在无水条件下能制取 UCl_3 , 例如, 氯化氢在 UH_3 上作用; 用锌汞齐还原 UO_2^{2+} 的酸性溶液而得到的水溶液被空气迅速氧化成 U^{4+} 。最重要的氯化物是 UCl_4 , UCl_4 最好的制备方法是 UO_3 用六氯化丙烯廻流的液相氯化作用, 最初的产物认为是受热分解的 UCl_6 。 UCl_4 溶于极性有机溶剂和水中。 UCl_5 和 UCl_6 均溶于 CCl_4 中; 它们强烈的水解。加热时 UCl_5 歧化, 但下面的反应通过冷却可以分离出气体产物:



含有 U_2Cl_{10} 分子的蒸汽³⁶(大概是 CCl_4 溶液)可能具有双卤桥的正八面体 U^v 。在晶体中已确定了 U_2Cl_{10} 单元, 是一个类似于 Ta、Mo 和 Re(见 26-B-2 和 26-D-3 节)的另一种 M_2Cl_{10} 卤化物。

卤素络合物 所有卤化物都能形成卤素络合物, 其中的 F^- 、 Cl^- 络合物是早已知道的。它们通过卤化物与碱金属卤化物在熔融状态或在 SOCl_2 溶剂中相互作用而获得, 有时在氟化物的水溶液中进行。

在一个封闭的试管里或把 UF_4 溶在 RbF 中能够制得绿色的 UF_5^- , UF_6^{2-} , UF_7^{3-} 和 UF_8^{4-} 氟络合物, 但最有趣的也许是在溶液中 U^v 离子以氟络离子形式起稳定作用(见下面)。因此在 48% 的 HF 中 UF_6 的深蓝色的溶液只能被空气缓慢氧化, 冷却时得到大的 $\text{HUF}_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ 蓝色晶体。用水稀释时水解成 UO_2^{2+} 并产生难溶的 UF_4 , 但加入 Rb 或 Cs 的氟化物得到了一种与 $\text{CsNb}(\text{Ta})\text{F}_6$ 是

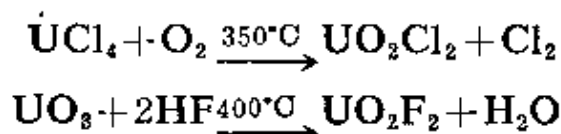
36 D. M. Green and R. L. McBeth, *Inorg., Chem.*, 1969, 8, 2625.

同构体的稳定的蓝色盐。用液态 HF 做溶剂 ClF_5 和 MF 相互作用很易制得这些盐。吸收光谱表明几乎是对称正八面体。

对 U^{VI} 而言, 在钠盐和钾盐中已证实了 UF_7 和 UF_8^{2-} 离子的存在。

对 U^{IV} 和 U^{V} 来说, 黄色盐, 例如: K_2UCl_6 , $(\text{Me}_4\text{N})\text{UCl}_6$, 和 $(\text{Me}_4\text{N})_3\text{UCl}_8$ 是已知的; UCl_5 也能与 PCl_5 反应得到 $[\text{PCl}_4]^+ [\text{UCl}_6]^-$ 而当 U_3O_8 与六氯丙烯共沸时形成了化学计量 UCl_5L 的三氯代丙烯酰氯 (L) 暗红色的络合物。用 SOCl_2^{37} 与这个物质发生取代反应也能制取其它加合物。

卤氧化物 稳定的铀酰化合物, UO_2X_2 , 溶于水, 它们可用下面反应制取:



其它化合物和络合物 对歧化反应稳定的少数 U^{V} 化合物之一是醇盐, $[\text{U}(\text{OE}_t)_5]_2$, 含有 U^{V} 的 $[\text{U}(\text{OE}_t)_5]_2$ 盐有一个采用双醇盐桥完成的八面体配位。最后, 确定出 U^{IV} 与 β -二酮³⁸, 8-喹啉醇⁴⁰, 二乙基氨羧酸⁴¹ 的络合物。它们类似于 Th、Np 和 Pu^{IV} 的这些络合物。

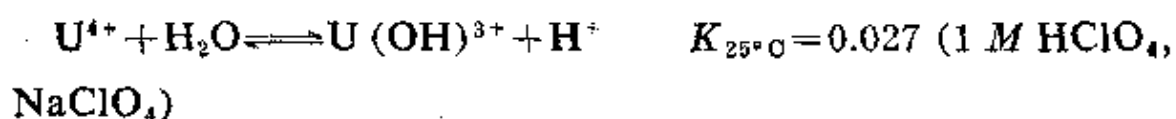
28-23. 铀的水溶液化学

在水溶液中, 除了四种氧化态的物种以外, 铀离子能够产生非

-
- 37 J. Selbin *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 976; *Chem. Comm.*, 1969, 759.
 38 D. G. Karraker, T. H. Siddall and W. E. Stewart, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 711.
 39 C. Wiedenheft, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1174; T. H. Siddell and W. E. Stewart, *Chem. Comm.*, 1969, 922; H. Titz, *Acta. Chem. Scand.*, 1970, 24, 405.
 40 B. C. Baker and D. J. Sawyer, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1160.
 41 D. Brown, D. G. Holah and C. E. F. Rickard, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 786.

常复杂的物质,其原因除了 ClO_4^- 离子而外,它能与所有的离子发生络合反应以及水解反应,在适当的条件下产生了聚合离子。在 $1M \text{ HClO}_4$ 中 U 的表观电势列在表 28-6 中;在有其它阴离子存在时其值不同:于是,在 $1M \text{ HClO}_4$ 中, $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 电对电势为 -0.631 伏,但在 $1M \text{ HCl}$ 中其值为 -0.640 伏。简单的离子和它们的性质也已列在表 28-7 中。铀盐的水溶液由于水解而显酸性,水解按着 $\text{U}^{3+} < \text{UO}_2^{2+} < \text{U}^{4+}$ 的顺序增大。对铀酰和 U^{4+} 溶液已做了特别充分地研究。在 25°C 时, UO_2^{2+} 水解的主要产物是 UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 和 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3^+$,但体系是复杂的,存在的物种取决于介质;在高温下,单体是最稳定的,但水解成 UO_3 的速率增加了。 UO_3 在 UO_2^{2+} 溶液中大量溶解的原因是 UO_2OH^+ 的形成和聚合的羟基桥物种。

U^{4+} 离子在 1 摩尔的酸中仅轻微的水解:



但在微酸性溶液中也能产生多核物种。

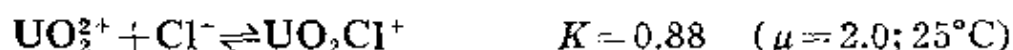
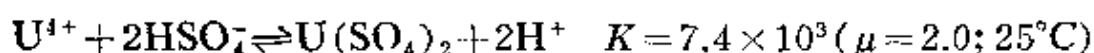
U^{4+} 离子在酸性溶液中与 F^- , PO_4^{3-} , IO_3^- 生成难溶性的沉淀物(参照 Th^{4+})。

虽然通过极谱法能够获得 UO_2^+ 存在的证据,而 U(V) 离子, UO_2^+ , 极其不稳定容易歧化,在许多情况下只能瞬时存在。在有蔗糖和类似物质存在下 UO_2^+ 离子也是铀酰离子的光化学还原反应的中间物。这个离子在 $\text{pH}=2\sim 4$ 的范围内是非常稳定的,而歧化反应得到的 U^{4+} 和 UO_2^{2+} 慢到可以忽略的程度。相反,在二甲基亚砷中 UO_2^{2+} 离子还原得到 UO_2^+ , UO_2^+ 的浓度足够高时可在光谱中找到。而且歧化反应发现它具有约一小时的半衰期⁴²。以

42 D. Cohen, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, 32, 3525.

上事实表明, U^{IV} 在 HF 溶液中以 UF_6 形式稳定存在, 同样在浓的 Cl^- 和 CO_3^{2-} 溶液⁴² 中也能稳定存在。

光谱和其它研究表明, 在 UO_2^{2+} 和 U^{4+} 水溶液中, 常常很易形成络离子, 例如:



也有硝酸盐的络合物, U^{IV} 的硝酸溶液中含有 $[U(NO_3)_2(H_2O)_4]^{3+}$ 和类似的物种; 在浓硝酸溶液中似乎能形成 $[U(NO_3)_6]^{2-}$ 而且能沉淀出铀盐。

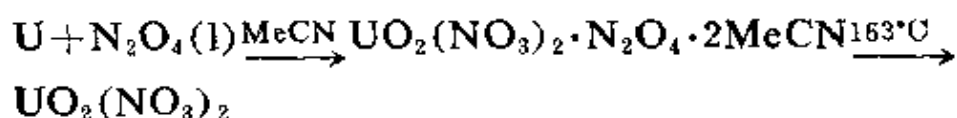
UO_2^{2+} 的还原性, 特别是用 Cr^{2+} 还原已做了研究, 它似乎有一个亮绿色的中间络合物, 大概是 $[(H_2O)_5Cr^{III}-O-U^{IV}O(H_2O)_n]^{4+}$, 进一步反应得到了 Cr^{III} 和 U^{IV} 。在 PuO_2^{2+} 的还原反应中也出现了类似中间物, 而 Np 的一种中间物用离子交换法已经分离出来。这里应注意与此相关的是用各种试剂氧化 U^{4+} 的可逆过程已做了详细的研究; 唯一的可能是由于 UO_2^{2+} 与 H_2O 的缓慢交换。利用 ^{18}O 示踪原子发现了 PbO_2 、 H_2O 、或 MnO_2 能产生 UO_2^{2+} , 事实上所有 O 原子来自固体氧化剂, 然而对于 O_2 和 O_3 来说, 仅有一个 O 原子从氧化剂转移到 U^{IV} 上。

用柠檬酸和其它有机酸盐阴离子、硫氰酸盐和磷酸盐也能形成络离子。由于磷酸盐矿物中存在铀, 例如, $UO_2H_2PO_4^+$ 和 $UO_2H_3PO_3^+$, 所以磷酸盐是重要的, 而高浓度的阴离子络合物是已知的。

28-24. 铀酰盐

最普通和最重要的铀盐是硝酸盐, 硝酸盐带有六个、三个或二个结晶水这取决于这种盐是从稀、浓或发烟硝酸中制得的。硝酸盐最特殊的和最重要的性质是它在许多醚、醇、酮和酯中的溶解

度——它在有机相和水相中的自身分配。硝酸盐也很易从水溶液中萃取出来,因为除了 MO_2^{2+} 离子而外,少数的其它金属硝酸盐可被萃取,所以这个操作对铀的分离和纯化已成为经典的方法。很多资料是有用的,对 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ -溶剂体系的相图已经确定出来。盐效应,例如, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 或 NH_4NO_3 作“盐析剂”实际上增加了对技术有价值的萃取率。有机相的研究表明, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 伴随有四个水分子到溶剂中,但它很少或者不电离,而硝酸根毫无疑问配位在 UO_2 体系的赤道面上。对硝酸铀酰而言,一个重要的萃取剂是磷酸三丁酯,它对有效比来说不需加盐析剂。无水的硝酸铀酰通过这样的反应来获得:



用有机酸、硫酸盐、卤化物等可制取其它铀酰盐;水溶性醋酸在有过量醋酸钠存在的稀醋酸溶液中得到一种 $\text{NaUO}_2(\text{OCOCH}_3)_3$ 的结晶沉淀物。

镎、钚⁴³和镅

28-25. 单质的分离

虽然这些元素的几种同位素都已知道,但表 28-2 只列出了能够制取可称量的那些同位素。在核反应器的铀燃料元素中发现了 ^{237}Np 和 ^{238}Pu ,自此核燃料中已分离出上千克的钚。也发现有大量的 ^{237}Np ,并且用中子照射 NpO_2 转变成 ^{238}Pu 而回收,并用它做卫星的能源,纯钚用强烈的中子照射产生镅。围绕着这些元素萃取中的问题包括所耗原料的回收和危险裂变产物的除去,同时

43 J. M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*, Gordon and Breach, 1970.

产生了可与它们本身量相比较的人造元素。不仅化学问题本身难以克服，而且对具有很高放射性液体或固体的处理（在这种情况下，钚有很大毒性是格外危险的，因即使1微克可使人致死）必须发展遥控操作。为了从燃料元素中大量萃取 Np、Pu、和 Am，要详细研究辐射效应对结构的影响也须要研究对原料处理的问题。分离 Np、Pu、和 Am 有许多程序，包括沉淀、溶剂萃取、利用化合物的不同挥发性等，我们只能给予扼要的说明。最重要的分离方法是根据下列化学性质而建立的。

1. 氧化态的稳定性 所涉及的重要离子的稳定性是： $\text{UO}_2^{2+} > \text{NpO}_2^{2+} > \text{PuO}_2^{2+} > \text{AmO}_2^{2+}$ ； $\text{Am}^{3+} > \text{Pu}^{3+} \gg \text{Np}^{3+}$ ， U^{4+} 。因此可以通过选择适当的氧化剂或还原剂的方法获得一种溶液，在这种溶液中，元素具有不同的氧化态。不同氧化态的物质可用沉淀法或溶剂萃取法分离（见表 28-7）。例如，Pu 能氧化成 PuO_2^{2+} ，而 Am 以 Am^{3+} 形式留下——前者能用溶剂萃取法除去，而后者通过形成 AmF_3 沉淀方除去。

2. 在有机溶剂中的可萃取性 正如前面所提到的 MO_2^{2+} 离子能从硝酸盐溶液中萃取到有机溶剂中。 M^{4+} 离子能从 6M 硝酸溶液中萃取到磷酸三丁酯的煤油溶液中， M^{3+} 也能从 10~16 M 硝酸中被萃取出来，相邻的锕系元素采用适当的条件也能够分离。

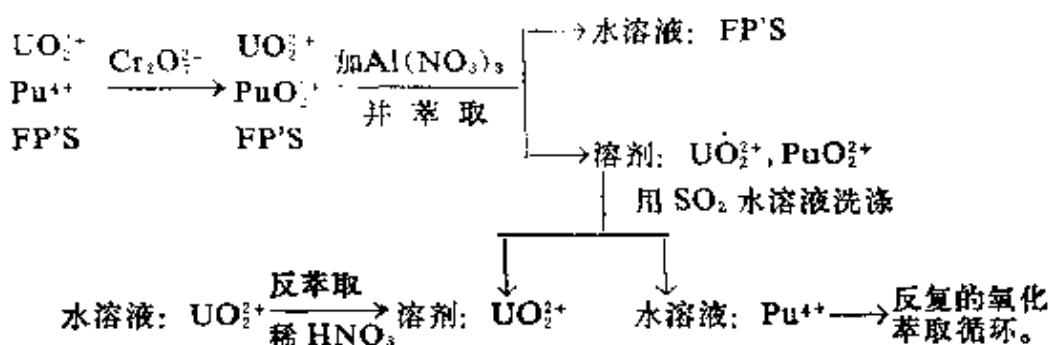
3. 沉淀反应 只有 M^{3+} 和 M^{4+} 从酸性溶液中生成难溶的氟化物或磷酸盐；但高氧化态不沉淀，而与硫酸盐或其它离子形成络合物能防止沉淀。

4. 离子交换法 虽然用离子交换法能够分离锕系离子的阳离子和阴离子，但它们只适合于少量的物质，因为已发现它们更多的用于超铀元素的分离上，这些过程下面讨论。

下面的例子是从铀中分离钚；从 U 中分离 Np 和 Am 已设计出类似的流程，所涉及的基本原理是相同的。钚萃取的最初始原

料是在硝酸中铀燃料元素的一种溶液(加上铝或其它保护套)、氧化还原循环与溶剂萃取和(或)沉淀法的结合除去大量的裂变产物(FP'S); 然而, 某些元素——最显著的钚可以形成阳离子的, 中性分子和阴离子的亚硝基络合物——可能需要特殊的分离步骤。最初的硝酸铀酰溶液含有 Pu^{4+} , 因为硝酸不能将其氧化到 Pu^{V} 或 Pu^{VI} 。

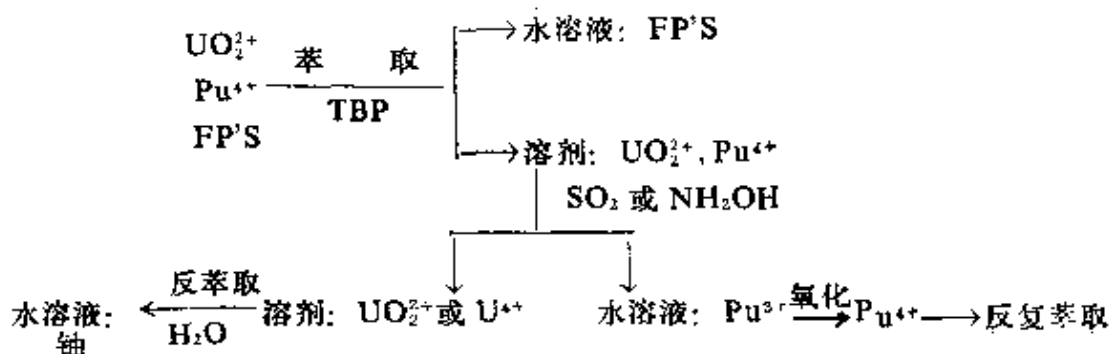
1. 异丁基甲基酮(异己酮)法。如示意图 28-1



图表 28-1

2. 磷酸三丁酯法 从 6N 硝酸溶液到 30% 的磷酸三丁酯的煤油溶液中的萃取系数是: $\text{Pu}^{4+} > \text{PuO}_2^{2+}$; $\text{Np}^{4+} \sim \text{NpO}_2^{2+} \gg \text{Pu}^{3+}$; $\text{UO}_2^{2+} > \text{NpO}_2^{2+} > \text{PuO}_2^{2+}$; 在 6M 酸中 M^{3+} 离子萃取系数很低, 但从 12M 盐酸或 16M 硝酸萃取率增加, 其顺序是 $\text{Np} < \text{Pu} < \text{Am} < \text{Cm} < \text{Bk}$ 。

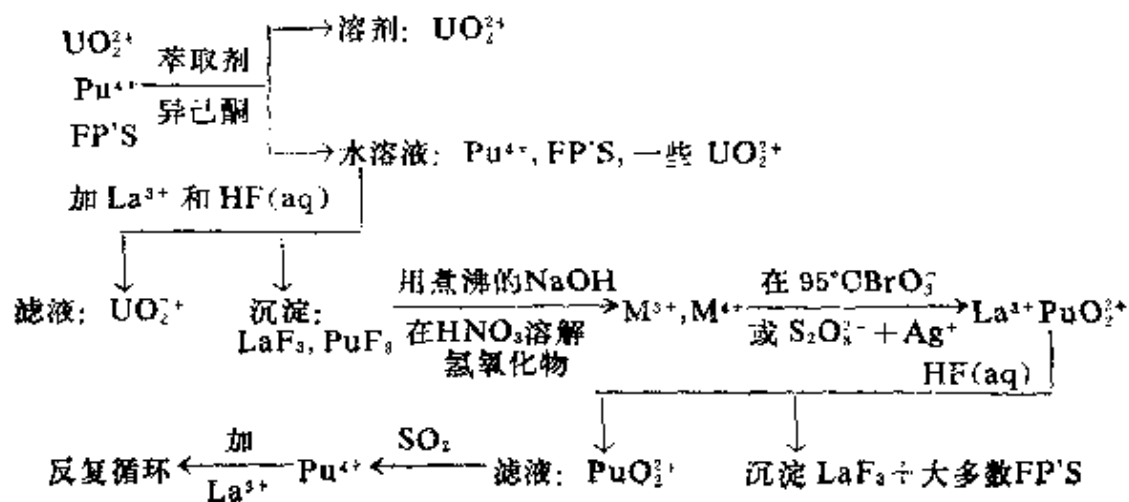
因此在 U—Pu 分离中, 加 NO_2^- 之后, 使全部的 Pu 氧化到 Pu^{4+} , 我们用示意图 28-2 表示



图表 28-2

^{237}Np 的萃取, 包括控制氧化态和溶剂萃取的类似原理; Pu 用氨基磺酸亚铁加联氨还原到不能萃取的 Pu^{III} , 而 Np^{IV} 留在溶剂中, 从溶剂中用水反萃取 Np 这是从 U 中分离 Np 的差别。

3. 镧的氟化物循环 这个经典流程首先是由麦克米伦 (McMillan) 和阿贝松 (Abelson) 发展起来的分离镧的一种手段, 而且用在别处也很有效。对于 $\text{U}-\text{Pu}$ 分离, 我们有示意图 28-3。这个循环表明: 反复加入少量的镧的载体和少量溶液直到钚成为一个大量的相为止。这个氟化物循环也用于用磷酸铋作一种载体与开始沉淀 Pu^{4+} 结合起来使用。



图表 28-3

28-26. 二元化合物

氧化物 三种类型的氧化物都有各种固溶体和其它非化学计量的复杂化合物。一氧化物是间充化合物。 Np 、 Pu 、和 Am 的最重要的氧化物是二氧化物, 在空气中; 加热任何一种氧化态的硝酸盐或氢氧化物均能得到二氧化物; 它们与 UO_2 是同构体, 通常, PuO_2 是非化学计量而且可以有不同的颜色, 但在 1200°C 时灼烧获得化学计量的氧化物。氧化物 Np_3O_8 与 U_3O_8 是同晶型, 在特殊条件下能够获得 Np_3O_8 。臭氧与 M^{IV} 的氢氧化物的悬浮液作用产生水合的三氧化物, 棕色的 $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 和金

黄色的 $\text{PuO}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$, 但是, 与U相对比, U也能得到 $\text{UO}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$, 已知没有无水的三氧化物。在 300°C 以上获得了黑色的 Np_2O_6 。在熔融的 LiClO_4 中用氧化法也能制得 $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 Np_2O_6 。在 600°C 时, 用氢还原黑色 AmO_2 得到粉红色双晶的 Am_2O_3 , 在锕系中它是第一个类似于镧系的倍半氧化物。

卤化物 各种卤化物列于表 28-10 中

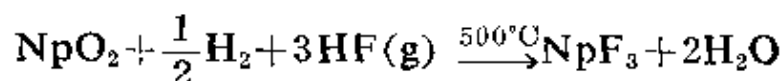
表 28-10 镎、钚、和镅^a的卤化物

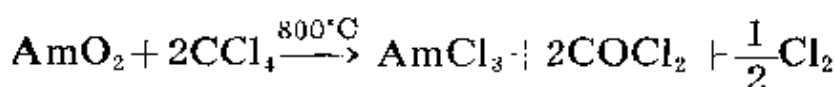
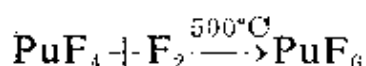
+3	+4	+6
NpF_3 , 紫黑色	NpF_4 , 绿色	NpF_6 , 橙色 熔点 55.1°C
PuF_3 , 紫色	PuF_4 , 棕色	PuF_6 , 红棕色, 熔点 51.6°C^b
AmF_3 , 粉色	AmF_4 , 褐色	——
NpCl_3 , 白色	NpCl_4 , 红棕色	
PuCl_3 , 鲜绿色	——	
AmCl_3 , 粉色	——	
NpBr_3 , 绿色	NpBr_4 , 红棕色	
PuBr_3 , 绿色	——	
AmBr_3 , 白色	——	
NpI_3 , 棕色	——	
PuI_3 , 绿色	——	
AmI_3 , 黄色		

a. 某些卤氧化物: $\text{M}^{\text{III}}\text{OX}$, $\text{M}^{\text{V}}\text{OF}_3$ 和 $\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{F}_2$ 是已知的。

b. 与铀情况不同, 在 MF_4 转化成 MF_6 时, 没有形成中间氟化物。(参照 L. E. Trevarrow, T. J. Gerding and M. J. Steindler, *J. Inorg. Nuclear Chem.* 1968, **30**, 2671)。

Np、Pu、和 Am 的卤化物与铀的卤化物是同构型的, 而且化学性质也与铀的卤化物相类似。清楚地表明高氧化态化合物的稳定性减小, 而且这种倾向持续到以后的元素。其卤化物采用了类似于铀卤化物的制取方法。例如:





氟化物, MF_3 和 MF_4 , 可以从水溶液中以水合物的形式沉淀出来。六氟化物因易挥发, 已经研究得很多了; 熔点和稳定性按 $\text{U} > \text{Np} > \text{Pu}$ 的顺序减小。 PuF_6 比 UF_6 的稳定性小得多, 在平衡时, PuF_6 的分压仅仅是氟压力的 0.004%。因此在 750°C 时用 PuF_4 氟化作用形成的 PuF_6 必须用一个液氮瓶急冷。用 α -射线破坏 PuF_6 引起它自身蜕变, 特别是在固态时, 由于 Pu 有毒, 所以必须非常仔细的处理它。 PuF_6 含有二个非键的 $5f$ 电子, 因而是顺磁性的); 然而, 和 UF_6 一样, 所有的价电子都包含在价键中, 它仅仅显示一个小的与温度无关的顺磁性。由于 f 能级的分裂得到了一个成对占有的低能级轨道。因而通过配位场理论解释了这种现象。

依据电子自旋光谱和吸收光谱得知, NpF_6 有一个 $5f^1$ 的组态正八面体场使 $5f$ 电子分裂成七重简并轨道, 并且留下一个只有自旋简并的基态。轨道角动量的猝灭类似于第一列 d 过渡区。与铜系中能量很低的 $4f$ 电子相比较, 铜系中 $5f$ 能级和价电子极其相近提供了进一步的证据。在固体中, NpF_6 稍许畸变, 当用 UF_6 稀释时, 它的磁性取决于它的环境。

其它化合物 众所周知, 许多化合物尤其是铀其大多数化合物很类似于它们的铀化物。 Np 、 Pu 、和 Am 的氢化物类似于钍胜于类似于铀而且是复杂的。除了化学计量的氢化物 PuH_2 和 AmH_2 而外, 也发现了非化学计量的氢化物 $\text{MH}_{2.7}$ 。

正如铀的情况一样, 人们知道了许多络盐, 例如, Cs_2PuCl_6 , NaPuF_6 , KPuO_2F_3 , $\text{NaPu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CsNp}(\text{NO}_3)_6$ 。通过蒸发 Pu^{IV} 的硝酸盐溶液获得了一种简单固体水合硝酸盐

$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$; 在 $150\sim 180^\circ\text{C}$ 时, 在空气中得到了 $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ 。在 PuF_7^- 离子和 PuF_6^- 离子的盐中也发现了 Pu^{V} 。

28-27. 镱、钷⁴⁴和镅的水溶液化学

表 28-6 中给出了表观还原电势, 表 28-7 中给出了这些离子的一般稳定性。

Pu 、 Am^{V} 、 Am^{VI} 特别是 $^{\text{IV}}\text{Am}$ 的水溶液由于它们的 α 辐射, 所以能迅速的进行自身还原。

对 Np 而言, 与铀的情况相同, 四种氧化态的电势已区分开来, 在这四种氧化态中 NpO_2^+ 是比较稳定的用 Cl^- 还原 NpO_2^{2+} 的早期证据表示是由于铂的催化但速率很低。然而对 Pu 来说, 在 $1M$ HClO_4 中, 四种氧化态都以较大的浓度共存, 所以不能区分它们的电势; 由于 PuO_2^+ 各对的电势与氢离子浓度密切相关, 所以 PuO_2^+ 的稳定性随着酸度的减小而增加。在有限的浓度里能足以稳定存在的 Am 的离子是 Am^{3+} , AmO_2^+ 和 AmO_2^{2+} ; 要使 Am 达到较高的氧化态必须用很强的氧化剂, 因为 Am 通常以 Am^{3+} 离子的形式稳定的存在。在碱性溶液中, 更有利于 Am^{IV} 的稳定性, 而在 $1M$ 的碱溶液中: $\text{Am}(\text{OH})_4-\text{Am}(\text{OH})_3$ 电对的 E^0 值为 $+0.5$ 伏, 比在酸中 $\text{Am}^{4+}/\text{Am}^{3+}$ 电对值几乎少 2 伏。因此用次氯酸盐与粉红色的 $\text{Am}(\text{OH})_3$ 作用, 很易转变成黑色的 $\text{Am}(\text{OH})_4$ (或 $\text{AmO}_2(\text{aq})$)。这个黑色的氢氧化物也能溶解在 $13M$ 的氟化氨溶液中, 并得到一个能沉淀出 $(\text{NH}_4)_4\text{AmF}_8$ 的稳定溶液; 在这个盐溶液中, 阴离子大概具有一个像 AmF_4 一样的四方反棱柱的结构。

正如铀的情况一样, 由于水解, 形成聚合离子, 与阴离子(高氯酸盐除外)形成络合物以及某些氧化态的歧化反应的缘故使得溶

44 J. M. Cleveland, *Co-ordination Chem. Rev.*, 1970, 5, 101 (钷的水溶液络合物的广泛评论。)

液化学很复杂。离子从水中置换质子的倾向随着电荷的增加和离子半径的减小而增加。因此,对每一种氧化态而言,水解的倾向按着同样的顺序增加,即: $\text{Am} > \text{Pu} > \text{Np} > \text{U}$ 和 $\text{M}^{4+} > \text{MO}_2^{2+} > \text{M}^{3+} > \text{MO}_2^+$; 除了分子量达到 10^{10} 这样大的 Pu 的聚合物种而外,像 NpO_2OH^+ 、或 PuOH^{3+} 这样的简单离子已被人们所了解。

总的说来,和水解的次序一样,络合的倾向也减小。络合物的形成改变了氧化电势,有时影响了氧化态相对的稳定性;因此, Np^{4+} 和 NpO_2^{2+} 的硫酸盐络合物的形成足以能引起 NpO_2^+ 的歧化。人们对这个歧化反应做了详细的研究;图 28-5 和图 28-6 包括了对某些复杂性的解释

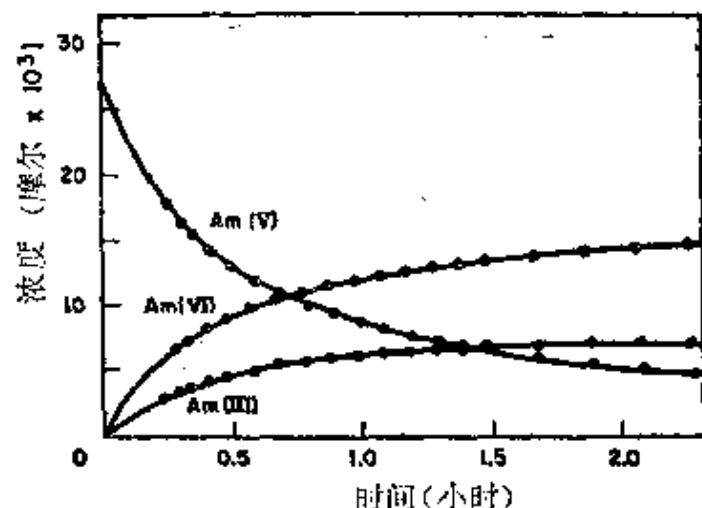
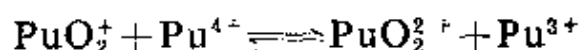
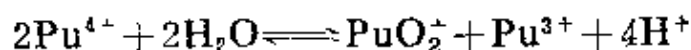
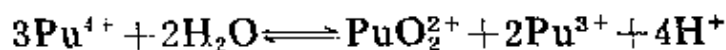


图 28-5 25°C 在 6 M 的 HClO_4 中 AmO_2^+ 的歧化。净反应 $3\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ = 2\text{AmO}_2^{2+} + \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ [摘自 J. S. Coleman, *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 53.]

在酸度较低的情况下,这些歧化反应的类型是:



在 25° 和 1M HClO_4 中则有:

$$K = \frac{[\text{Pu}^{\text{VI}}][\text{Pu}^{\text{III}}]}{[\text{Pu}^{\text{V}}][\text{Pu}^{\text{IV}}]} = 10.7$$

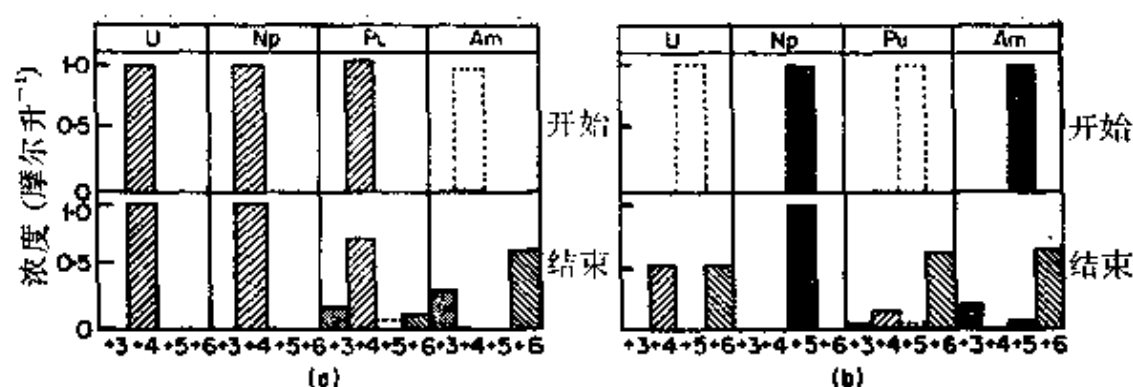


图 28-6 25°C 在 1 M 的酸中 (a) +4 价 (b) +5 价离子的歧化反应
[摘自 J. J. Katz and G. T. Seaborg, *The Chemistry of The Actinide Elements*, Methuen, London, 1957.]

这个式子表明,所有四种氧化态都能以适当的量存在。

碳酸盐提供了一个形成络合物的例子; 因为 $\text{Cm}(\text{OH})_3$ 难溶于 NaHCO_3 而且不能氧化成可溶性的络合物。因此可利用这一点将 Am 从 Cm 中分离出来。然而,在 25°C 时用 O_3 处理存在于 2M Na_2CO_3 溶液中的 Am^{3+} 则得到一个组成不定的红棕色的 Am^{VI} 的碳酸盐的络阴离子; 然而, 90°C 时, 如果没有 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 存在, 则还原成 $[\text{Am}^{\text{V}}\text{O}_2\text{CO}_3]^-$ 离子。在 0.1M 的 NaHCO_3 溶液中 $\text{Am}^{\text{VI}}/\text{Am}^{\text{V}}$ 电对的电势值估计大约为 1 伏。在有 KHCO_3 存在情况下, 用 KI 还原 MO_2^{3+} , 之后用有 O_3 的稀硝酸溶液氧化也能得到 Np^{V} , Pu^{V} 和 Am^{V} 的碳酸盐络合物。 $\text{KM}^{\text{V}}\text{O}_2\text{CO}_3$ 同用 K^+ 离子结合的层状结构是同构体。

也有六配位的 AmF_6^{2-} 盐。 Np, Pu, Am 的沉淀反应与铀相对应的氧化态所形成的那些盐相类似, 例如, $\text{NaM}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OCOC H}_3)_3$ 或 MF_3 。

超铀元素

同位素 ^{242}Cm 首先是从 ^{239}Pu 的 α -衰变的产物中分离出来的,

而且它的发现实际上比镅早。从第一颗氢弹爆炸(1952)或在加速器轰击的产物中首先确定了其它元素的同位素。虽然 Cm、Bk、Cf 已经获得了可称量的量(表 28-2), 在微量规模上也有许多的化学报导。剩余的元素只是通过它们的化学行为在微量的规模上连同它们的特殊核裂变性质已被鉴定。

对这些元素来说, 锕系和镧系元素的对应揭示得最清楚。镅的位置对应于 *f* 层已半充满的钆。对 Cm 来说在溶液中 +3 价氧化态是正常氧化态, 但, 不像钆那样, 人们已经获得了它的一种固体的四氟化物, CmF_4 。镨有 +3 和 +4 氧化态, 可以预料它的位置对应于铀, 但在溶液中不存在 +4 价的铀而 +4 价的镨却能存在于溶液中。

Cf 以前其它的元素, 仅有 +3 氧化态。Am 的 +3 氧化态的离子和超镅元素之间的极其类似性意味着比较常规的化学操作要成功地分离前面的锕系元素是不适用的, 而许多分离需要高度选择性的离子交换流程, 下面讨论; M^{3+} 离子从 10-16*M* 的硝酸溶液中用磷酸三丁酯的溶剂萃取也能得到适当的分离。

28-28. 离子交换分离

在超镅元素的鉴定中离子交换是不可缺少的, 而且对前面的元素, 特别是痕量物质也是重要的。在二十七章中我们已看到镧系 +3 价离子从阳离子交换柱上可用各种络合剂淋洗, 例如, 缓冲的柠檬酸盐, 乳酸盐或二羟基丁酸盐溶液, 而淋洗次序遵循水合离子半径的次序, 因此, 镧先被淋洗下来而镅最后。

通过与镧系离子的详细比较及对像 Np^{3+} 或 Pu^{3+} 这样较轻的锕系元素的外推数据大约能够精确的预测较重的锕系元素的淋洗次序。由于特征的核辐射甚至可以识别元素的几个原子。

在分离中的主要问题是 (a) 锕系作为一组从镧系离子中分离出来 (在产生锕系元素的轰击中作为裂变碎片而形成) (b)

镧系元素彼此分离。

用浓盐酸作淋洗剂能够解决前一个问题；因为镧系离子更容易形成氯的络合物，它们首先从离子交换柱上解析下来，因此可以有有效的分离一组；相反，镧系较强的吸附在阳离子交换柱上。虽然某些镧系离子在阳离子交换柱上用浓盐酸淋洗能分离，但解析是不令人满意的，特别是 Cf 和 Es 的分离。在提高温度时，（直到 90°C ）操作中等交联度的强碱型的阴离子交换树脂，用 $10M$ LiCl 作淋洗剂，则有一个比较有效的组分离。除了提供一个镧系-镧系二组分离而外，镧系元素分成 Pu、Am—Cm, Bk, 和 Cf—Es 几个组。Gd 和 Ho 以及 Cm 和 Es 的淋洗次序相反现在还不能解释，除此之外，淋洗次序按着原子序数 Z 增加的次序进行的，其中 La 是最后一个被强烈的吸附。

用柠檬酸或类似的淋洗剂可以使镧系离子彼此间有效的分离；在某些典型的淋洗曲线中相应的镧系元素的相对位置并列在图 28-7 中。我们可以看到，在二个系列中相应元素的间隔出现了非常显著的类似性。在 Gd 与 Tb 之间以及 Cm 和 Bk 之间有一

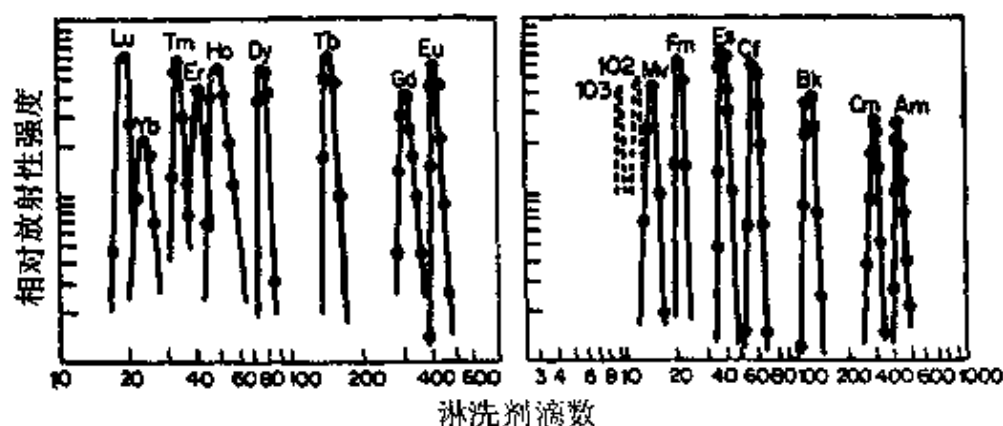


图 28-7 镧的+3价离子(左)和锕的+3价离子(右)从 Dowex 50 阳离子交换柱中的淋洗。2-羟基丁酸铵的缓冲溶液是淋洗剂。用虚线表示 102 号和 103 号元素的预计位置(在这里没有观察到) (摘自 J. J. Katz and G. T. Seaborg, *The Chemistry of The Actinide Elements*, Methuen, London, 1957.)

个明显的断裂，这可归因于它们各自有一个半充满的 4f 和 5f 壳层使离子半径变化很小而产生的。淋洗顺序常常不像图 28-7 那样正规。用某些络合剂，例如，硫氰酸盐，发现有更复杂的淋洗顺序，但仍有利于净化，例如，能够提高 Am 的纯度⁴⁵。

用离子交换分离后，用氟化物或草酸盐可以使锔系化合物以常量沉淀出来或者以迹量的物质捕集在难溶的氟化物的沉淀上。

28-29. 几种元素的化合物

锔 已知固体锔的化合物有： CmF_3 、 CmF_4 、 CmCl_3 、 CmBr_3 ，白色的 Cm_2O_3 (熔点 2265°C)⁴⁶ 和黑色的 CmO_2 。人们已做了 X-射线结构研究，但有困难因为这个化合物与其它锔系化合物是同晶的。为了避免由于放射性薄膜形成的烟雾，并且由于放射的质点使晶格破坏，因而用 X-射线结构研究必须使用 0.5×10^{-6} 克数量级的物质。

鉴于 Cm 在锔系中的位置，由大量实验确定了 Cm 在溶液中仅有 +3 氧化态；而 Cm 的低氧化态还没有找到证据。关于 +4 氧化态 $\text{Cm}^{4+}/\text{Cm}^{3+}$ 电对的电势一定比 $\text{Am}^{4+}/\text{Am}^{3+}$ 大得多，其值是 2.6~2.9 伏，因此 Cm^{4+} 的溶液一定是不稳定的。当 CmF_3 干法氟化制备 CmF_4 时，在 0°C 时用 15M CsF 处理，则得到一种淡黄色的溶液，在比溶液中含有 Cm^{4+} 的氟络合物。由于 α 辐射效应使 Cm^{4+} 还原， 10°C 时，这种溶液只能存在 1 小时；它的光谱类似于等电子体 Am^{3+} 离子。

Cm^{3+} 离子的液相反应极其类似于镧系和锆系的 +3 氧化态

45 J. S. Coleman, L. B. Asprey and R. C. Chisholm, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 1166.

46 P. K. Smith, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 241; Cm—O₂ 体系，见 T. Chikalla and L. Eyring, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 85.

的离子,而且氟化物、草酸盐、磷酸盐、碘酸盐和氢氧化物是难溶的。虽然络合能力比前面的元素似乎弱一些,但在溶液中有络合的证据。

在用 LaF_3 稀释的 CmF_3 上磁化率的测量以及 CmF_3 和 GdF_3 吸收光谱的极其类似支持了这个离子有 $5f^7$ 组态的假说。

镱和 Tb 组一样,能够预料 Bk 有 +4 氧化态,而这种价态不仅存在于固态中,而且也存在于溶液中^{47a}。 BrO_3^- 能使 Bk^{3+} 氧化,而且 Bk^{4+} 离子与 Ce^{4+} 或 Zr^{4+} 以磷酸盐或碘酸盐的形式可以共沉淀。这个离子也能用双(2-乙基·己基)磷酸氢盐的己烷溶液或类似的络合剂萃取。 Bk^{IV} 有时是一个较 Ce^{IV} 还弱的氧化剂。

人们已知的少数几种固体化合物有: BkF_3 (LaF_3 型), BkCl_3 (UCl_3 型), BkOCl , BkF_4 (UF_4 型)^{48b}, Bk_2O_3 和 BkO_2 (萤石型)⁴⁹ 和水合的 $[\text{BkCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ ^{48b}。通过橙色 Cs_2BkCl_6 的离析也可表明 Bk^{IV} 类似于 Ce^{IV} ; CsCl 和 Cl_2 在绿色的含水氧化物的浓盐酸溶液上作用能获得橙色的 Cs_2BkCl_6 , 而这种绿色的氧化物是在 2M 的 H_2SO_4 溶液中用 BrO_3^- 在 90°C 加氨⁵⁰ 条件下氧化 Bk^{III} 得到的。

铈 对于高于 +3 氧化态存在的唯一证据来自于电解氧化⁵¹,

-
- 47 (a) R. C. Propst and M. L. Hyder, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, **32**, 2205;
47 (b) B. Weaver and J. N. Stevenson, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1971, **33**, 1877.
48 (a) J. R. Peterson and B. B. Cunningham, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, **30**, 823, 1775; (b) T. K. Keenan and L. B. Asprey, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 235.
49 (a) R. D. Baybarz, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, **30**, 1769; (b) J. H. Burns and J. R. Peterson, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 147.
50 L. R. Morss and J. Fuger, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 1433.
51 R. L. Propst and M. L. Hyder, *Nature*, 1969, **221**, 1142.

这大概是由于 Cf^v 的 $5f$ 壳层在这种状态时是半充满的原因。

已经获得了许多固体化合物,例如, Cf_2O_3 , CfCl_3 , CfOCl , 相应的溴化物和碘化物,还有 Cf_2S_3 ⁵²。

镱 EsCl_3 和 EsOCl 的晶体结构已经测定出来⁵³, 而且对 Es^{3+} 的吸收光谱已有记载。

100-103 号元素和超铀系元素化合物 100—103 号元素似乎有 +3 氧化态,但是 +2 氧化态似乎比镧系后面的几个元素要稳定些。因此 Md^{3+} 很易还原成 Md^{2+} , 而 +2 氧化态的 No 是最稳定的,后面的铀系元素锘,似乎 +3 氧化态非常稳定(参照镱)⁵⁴。

从 104 号以上的元素应该表现特征的组的行为而且用 ^{261}Rf 的离子交换研究确认 104 号元素类似于铪的行为。

关于首先发现 104 号元素的同位素一直有争论,俄国人认为这似乎有矛盾并且他们不支持⁵⁶ 这一点。

虽然现在没有确实重元素的报导,但已取消了对 112 号元素的同位素的分离的主张,核性质的预言暗示能够制取长寿命的各种同位素。

补 充 读 物

Actinide Reviews, A. H. W. Aten, Jr., ed., Elsevier, Vol. 1,

52 S. Fried, D. Cohen, S. Siegel and B. Tani, *Inorg. Nuclear Chem. lett.*, 1968, 4, 495.

53 D. K. Fujita, B. B. Cunningham, T. C. parsons and J. R. peterson, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 245, 307.

54 R. Silva, T. Sikkeland, N. Nurmia and A. Ghiorso, *Inorg. Nuclear Chem. lett.*, 1970, 6, 733.

55 A. Ghiorso *et al.*, *Inorg. Nuclear Chem. lett.*, 1970, 6, 871; *Nature*, 1971, 229, 603.

56 (a) I. Zvara *et al.*, (b) A. Ghiorso *et al.*, *Inorg. Nucl. Chem. lett.*, 1971, 7, 1109, 1117.

1968(包括核性质, 分离, 化学, 等各种课题。)

Asprey, L. B., and R. A. penneman, *Chem, Eng. News*, 1967, July 31, p75(一个好综合性评论)。

Bagnall, K. W., *Coordination Chem. Rev.*, 1967, 2, 145(铜系卤化物的配位化学)。

Bagnall, K. W., ed., *Lanthanides and Actinides*, Butterworth, 1972. Brown, D., *Halides of Lanthanides and Actinides*, Wiley-Interscience, 1968(详细的专题)。

Comyns, A. E., *Chem. Rev.*, 1960, 60, 115(铜系配位化学的综合评论)。

Friedlander, G., J. W. Kennedy and J. M. Miller, *Nuclear and Radiochemistry*, 2nd edn., Wiley, New York, 1964(放射性和核稳定性的讨论)。

Hyde, E. K., I. perlman and G. T. Seaborg, *The Nuclear properties of The Heavy Elements*, Vols. I-III, Prentice-Hall, New Jersey, 1964(核结构, 放射性和裂变方面的综合参考论文)。

Katz, J. J., and G. T. Seaborg, *The Chemistry of The Actinide Elements*, Methuen, London, 1957(一本写得很清楚的参考书)。

Keller, C., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1965, 4, 903 (用重离子轰击的超铀元素的合成)。

Keller, C., *The Chemistry of The Transuranium Elements*, Verlag Chemie, 1971(综合专题)。

Lanthanide/Actinide Chemistry, Advances in Chemistry Series No. 71, Amer. Chem. Soc., Washington D. C., 1967(论文集)

Makarov, E. S., *Crystal Chemistry of simple Compounds of U, Th, Pu, and Np(transl.)* Consultants Bureau, New York, 1959.

Martin, F. S., and G. L. Miles, *Chemical processing of Nuclear Fuels*, Butterworths, London, 1958(从反应器燃料中分离铜系元素的流程)。

Oetting, F., *Chem. Rev.*, 1967, 67, 261(钷化物的热力学性质)。

Rabinowitch, E., and R. Linn Belford, *Spectroscopy and photochemistry of uranyl Compounds*, Macmillan, New York, 1964 (广

泛的评论).

Rand, M. H., and O. Kubaschewski, *The Thermodynamic properties of uranium Compounds*, Wiley, New York. 1963.

Roberts, L. E. J., *Quart. Rev.*, 1961, 15, 442 (锕系元素的氧化物)

Seaborg, G. T., *Man-Made Transuranium Elements*, prentice-Hall, 1963 (随着历史发展逐渐丰富的写得清楚而且作了适当说明的一本导论).

Yaffé, L., ed., *Nuclear Chemistry*, 2 Vols, Academic press, 1968. (王杏桥译)

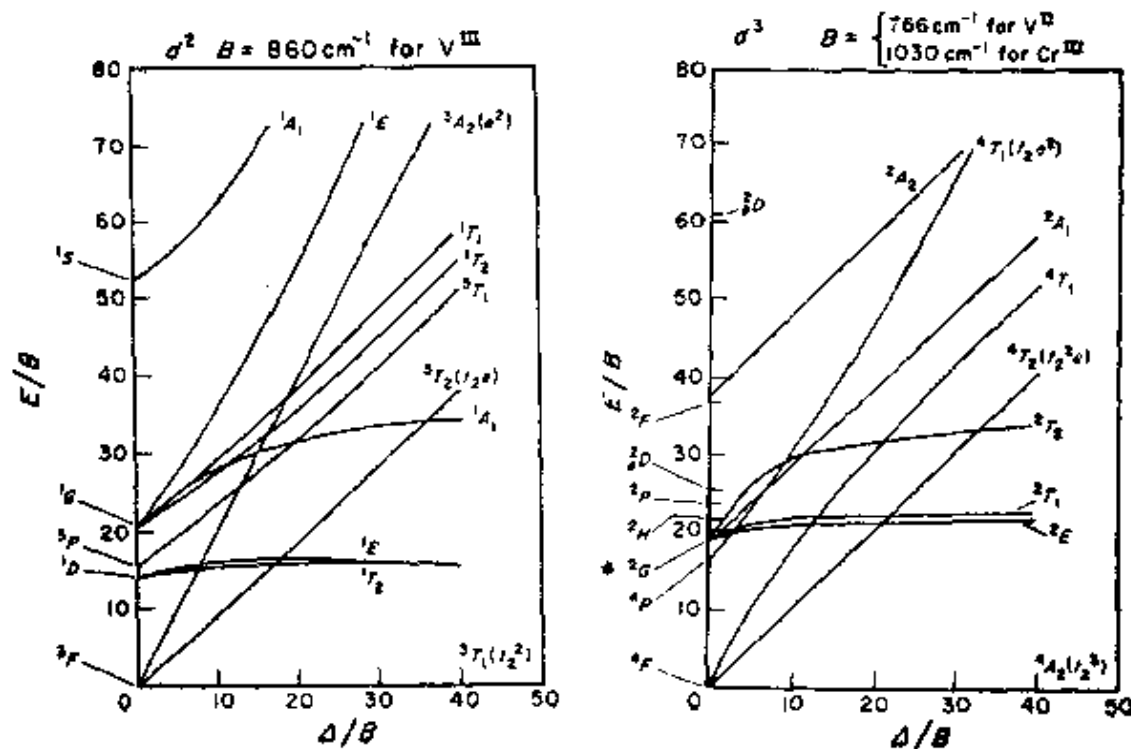
附录

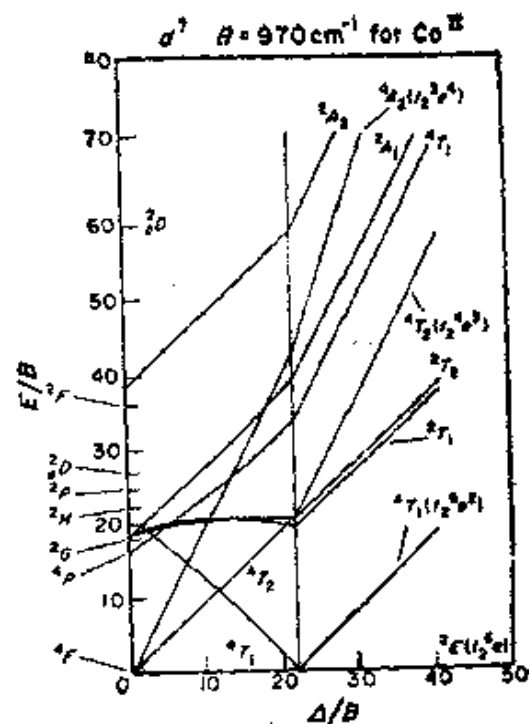
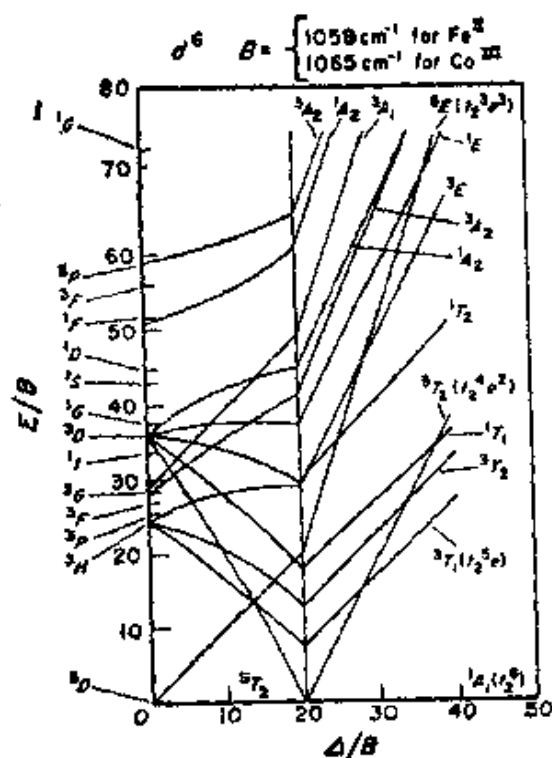
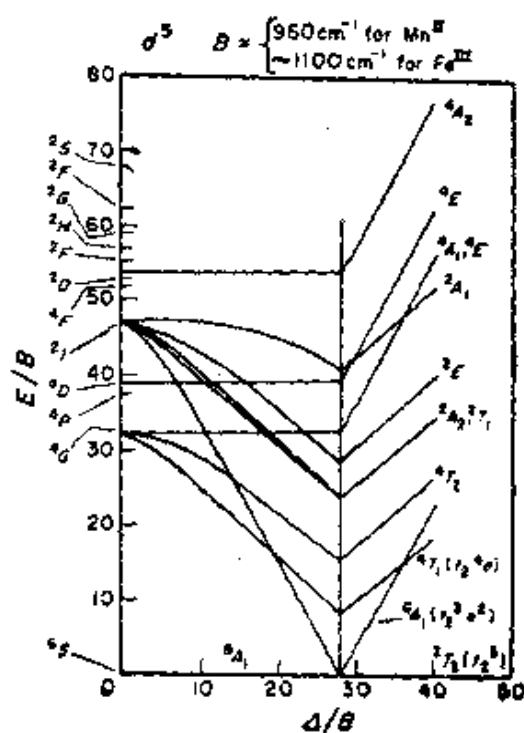
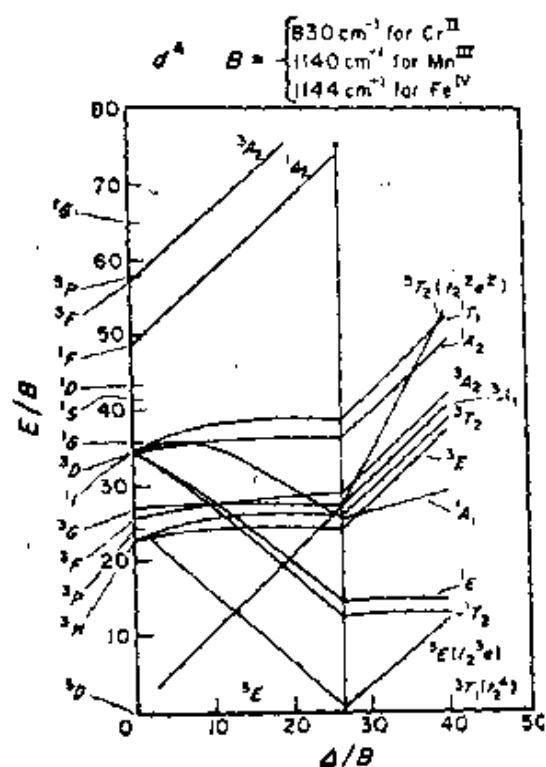
能级图

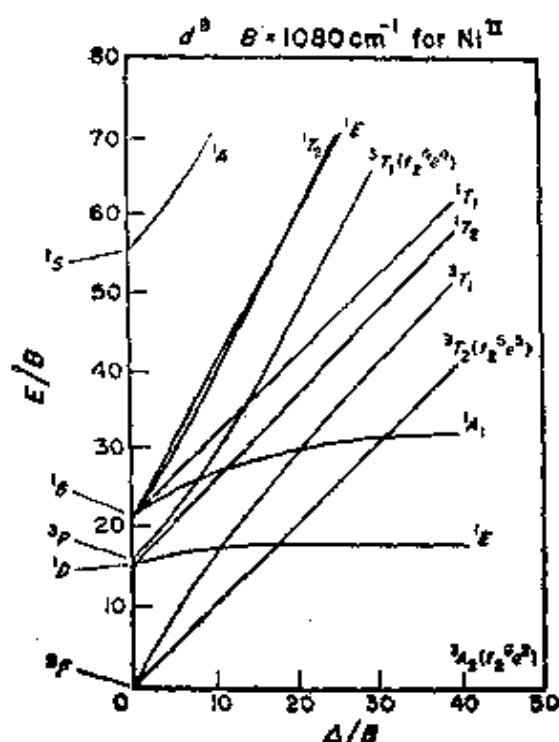
在此是在八面体对称轴上对 d^2-d^8 组态的半定量的能级图的完整位置。(After Tanabe and Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 753 (1954))。

一般文献

在每一章里列了文献和读物, 打算包括辅助文献, 即有关章节的评论和特殊课题的专论。在此我们提到了无机化学中资料的更一般的出处。







综合提纲

Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemi. (无机化学手册).

这套丛书包括所有元素的化学的详细论述。(按照惯例作为有机化学的碳化学部分除外。)有些卷是老的但有补充的卷(比一般文献晚十年)定期发行。在较新的卷册中有英语小标题。

Mellor's *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*(无机化学和理论化学丛书), Longmans, Green, London and Wiley, New York。直到现在比 Gmelin 的范围还小, 但是最近开始有补充编。

Pascal's Nouveau Traite' de Chimie Min'eraie, (无机化学新论) Mason, Paris.

类似于 Gmelin 虽然综合性的较少, 最近的卷册是比较新的而且有重要资料。

简短的提纲和参考书

Brauer, G., ed., *Handbook of preparative Inorganic Chemistry*,
2nd ed., Academic press, New York, 1963.

对许多化合物制备试验方法和技术的描述。

Ferraro, J. R., *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Heyden, 1971.

Hampel, E. F., ed., *The Encyclopedia of The Chemical Elements*, Reinhold, New York. 对存在、精炼、应用和个别元素的物理性质写得格外好。

Moody, G. J., and J. D. R. Thomas, *Dipole Moments in Inorganic Chemistry*, Edward Arnold, 1971.

Nakamoto, K., *Infrared spectra of Inorganic and coordination compounds*, 2nd ed., Wiley-Interscience, 1970.

Rao, C. N. R., and J. R. Ferraro, *Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, vol. 1, 1970, Academic press.

Remy, H., *Treatise on Inorganic chemistry* J. S. Anderson (翻译), Vols. I, II, Elsevier, New York, 1956.

这本书包含许多有关元素和它们的化合物的详细报导。

Shriver, D. F., *The Manipulation of Air Sensitive compounds*, McGraw-Hill, 1969.

Sidgwick, N. V., *The Chemical Elements and Their compounds* (2 Volumes), Oxford University press, 1950. 这是一本极好和专用的书,值得认真学习精读。但许多解释现在已完全陈旧了。

Sneed, M. C., J. L. Maynard and R. C. Brasted (还有其它执笔者), *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Van Nostrand, New York 各卷中包括元素及其化合物和其它选题,这些都是有用的原始资料,但没有其它丛书详细。

Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Clarendon press, Oxford, 1962. 众所周知这本书的第三版是对结构化学的实验方法和氧化物,硫化物,硅化物、金属和合金等详细的固态结构来说是一本杰出的综合性书籍。除了某些元素的化合物而外。对学生来说是一本值得推荐的普通读物。

Winnacker, K., and L. Kuchler, eds., *Chemische Technologie*, 3rd ed., Vols. 1, 2, Carl Hanser Verlag, München, 1969.

Technology of inorganic compounds.

Nomenclature of Inorganic Chemistry, 2nd ed., IUPAC, Butterworth, 1971.

年度评论和丛书

Carlin, R. L., ed., *progress in Transition Metal Chemistry*, Dekker, New York, vol. 1, 1965.

Emeléus, H. J., and A. G. Sharpe, eds., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic press, Vol. 13, 1970. Annual Volumes.

Jolly, W. L., ed., *preparative Inorganic Reactions*, Interscience Wiley, Vol. 7, 1971. 连续出版各卷并且说明了制备的方法。用经典的方法论述化合物。

Jonassen, H. G., and A. Weissberger, eds., *Technique of Inorganic Chemistry*, Interscience-Wiley, New York. 有关特殊实验方法的论文丛书。

Lippard, S. J., ed., *Progress in Inorganic Chemistry*, Interscience-Wiley, Vol. 14, 1971. Annual volumes.

Annual Reports, Quarterly Reviews and Specialist periodical Reports of The Chemical Society, London, 直到现在经常评论。可是不需要详细的评论,特别有趣的是专家的报告: *Spectroscopic properties of Inorganic and organometallic Compounds*, Vol. 1, 1968, 包括核磁共振,核四极共振和其它光谱学; *Electronic Structure and Magnetism of Inorganic Compounds*, Vol. 1, 1972; *Inorganic Reaction Mechanisms*, Vol. 1, 1972; *Inorganic Chemistry of Transition Elements*, Vol. 1, 1972; *Organometallic Chemistry*, Vol. 1, 1972; *Chemical society Reviews* 化学会评论,此评论是最新的化学会出版,在1972年合并了 *Quart. Rev.*, (季度评论)和 *R. I. C. reviews*(皇家化学会评论). *Inorganic Syntheses*(无机合成), McGraw-Hill, Vol. 13, 1972. 校对年度丛书以后,详述了重要的无机化合物的合成操作并简述了它们的性质。

MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry Series One; University park press-Butterworths. Reference Series 1971-1972. (王杏乔 译)

元素周期表

周 期	族 Ia	族 IIa	族 IIIa	族 IVa	族 Va	族 VIa	族 VIIa	族 VIII	族 Ib	族 IIB	族 IIIB	族 IVb	族 Vb	族 VIb	族 VIIb	族 0		
1 1s	1 H														1 H	2 He		
2 2s2p	3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3 3s3p	11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4 4s3d4p	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 5s4d5p	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 6s (4f) 5d 6p	55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 7s (5f) 6d	87 Fr	88 Ra	89** Ac															

*镧系 4f	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
--------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

**锕系 5f	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
---------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

a. 地球上原始存在的元素。最后一位数字的可靠性为 ± 1 , 下标数字的可靠性为 ± 3 。 b. 天然同位素丰度的变化使原子量精度受到限制。 c. 原子量的变化可能由于人工同位素的分离。 d. 最常用的长寿命同位素。 e. 一种新的电量测定给出 65.377 ± 0.003 (*Chem. Eng. News*, 1971, Sept. 27, p. 32)。

原子量(国际纯化学和应用化学学会, 1971; 以 $^{12}\text{C}=12.000$)^a为标准

氢	1.0079 ^b	钪	50.941 ₄	铈	102.9055	铟	167.2 ₄
氦	4.00260	钛	51.996	铈	106.4	铊	168.9342
锂	6.941 ^{b,c}	锰	54.9380	银	107.868	铋	173.0 ₄
铍	9.01218	铁	55.84 ₇	镉	112.41	铊	174.97
硼	10.81 ^b	钴	58.9332	铟	114.82	铅	178.4 ₉
碳	12.011 ^b	镍	58.7 ₁	锡	118.6 ₉	铊	180.947 ₉
氮	14.0067	铜	63.54 ^b	铋	121.7 ₅	铋	183.8 ₅
氧	15.999 ^{b,c}	锌	63.58 ^c	碲	127.6 ₉	铈	186.2
氟	18.9984	镓	69.72	碘	126.9045	铈	190.2
氛	20.17 ₉	锗	72.5 ₉	氙	131.30	铈	192.22
钠	22.98977	砷	74.9216	铀	132.9054	铈	195.0 ₉
镁	24.305	硒	78.9 ₆	钍	137.3 ₄	金	196.9665
铝	26.98154	溴	79.904	镧	138.905 ₅	汞	200.5 ₉
硅	28.08 ^b	氩	83.80	铈	140.12	铊	204.3 ₇
磷	30.97376	钾	85.467 ₉	镨	140.9077	铅	207.2 ^b
硫	32.06 ^b	铈	87.62	钕	144.2 ₄	铋	208.9804
氯	35.453	钇	88.9059	钐	150.4	铋	226.0254 ^d
氩	39.94 ^b	锆	91.22	铈	151.96	铈	232.0381
钾	39.09 ₈	铌	92.9064	钬	157.2 ₅	铈	231.0359
钙	40.08	钼	95.94	铈	158.9254	铈	238.029 ^c
钪	44.9559	镉	98.0962 ^d	铈	162.5 ₉	铈	237.0482
钛	47.9 ₄	钽	101.0 ₇	铈	164.9304		