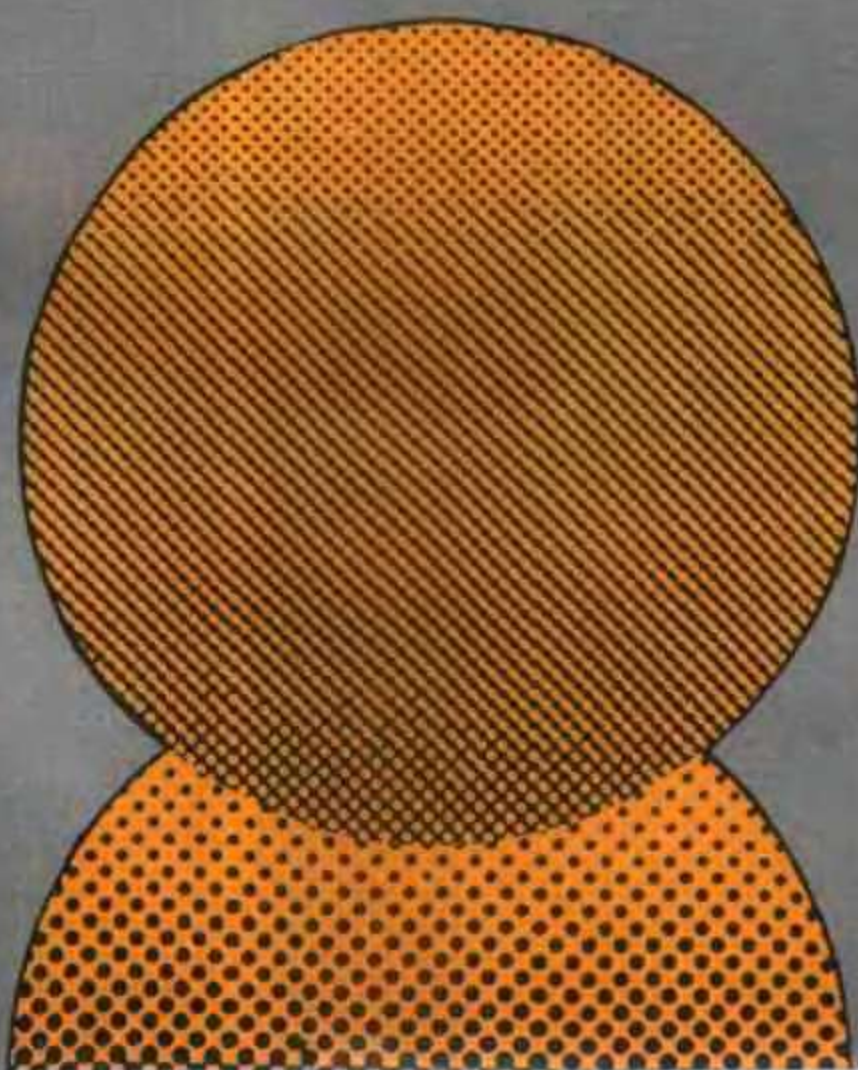


[英] N.N. 格林伍德
A. 厄恩肖 著

元素化学

下册

王曾雋	张庆芳	
林蕴和	董松琦	
马今也	朱 谌	译
曹庭礼	王曾雋	校



高等教育出版社

元 素 化 学

下 册

[英] N.N.Greenwood
A.Earnshaw 著

王曾隽 张庆芳 林蕴和
董松琦 马今也 朱 湛 译
曹庭礼 王曾隽 校

高等教育出版社

(京)112号

图字: 01-1995-743号

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

图书在版编目(CIP)数据

元素化学 下册/(英)格林伍德(Greenwood, N. N.)
著;王曾雋等译.—北京: 高等教育出版社, 1996
ISBN 7-04-005581-3

I.元… II.①格… ②王… III.化学元素 IV.0611

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第22502号

*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街55号

邮政编码: 100009 传真: 64014048 电话: 64054588

新华书店总店北京发行所发行

国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本850×1168 1/32 印张19 字数480 000

1996年9月第1版 1996年11月第1次印刷

印数0001-1170

定价 21.50 元

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

版权所有,不得翻印

责任编辑	耿承延
封面设计	王 睢
责任绘图	黄 蕾
版式设计	杨凤玲
责任校对	毛海翔
责任印制	杨 明

目 录

第19章 配位化合物	(1)
19.1 引言.....	(1)
19.2 配体的类型.....	(2)
19.3 配位化合物的稳定性.....	(6)
19.4 各种配位数.....	(11)
19.5 异构现象.....	(23)
19.6 配位键.....	(28)
19.7 晶体场理论.....	(31)
19.8 配合物的颜色.....	(37)
19.9 晶体场分裂的热力学效应.....	(46)
19.10 配合物的磁性.....	(48)
19.11 配位场理论.....	(49)
19.12 分子轨道理论.....	(50)
第20章 钪钇镧和铈	
20.1 引言.....	(53)
20.2 元素.....	(54)
20.2.1 元素在地球上的丰度和分布.....	(54)
20.2.2 金属的制备与用途.....	(55)
20.2.3 元素的性质.....	(56)
20.2.4 单质的化学反应性及趋势.....	(58)
20.3 钪、钇、镧和铈的化合物.....	(59)
20.3.1 简单化合物.....	(59)
20.3.2 配合物.....	(61)
20.3.3 有机金属化合物.....	(64)

第21章 钛 锆 铪

21.1 引言	(65)
21.2 元素	(66)
21.2.1 元素在地球上的丰度和分布	(66)
21.2.2 金属的制备与用途	(67)
21.2.3 元素的性质	(69)
21.2.4 单质的化学反应性及趋势	(70)
21.3 钛、锆、铪的化合物	(73)
21.3.1 氧化物和硫化物	(73)
21.3.2 混合或复合氧化物	(79)
21.3.3 卤化物	(81)
21.3.4 具有含氧阴离子的化合物	(84)
21.3.5 配合物	(85)
氧化态IV(d^0)	(85)
氧化态III(d^1)	(90)
更低的氧化态	(93)
21.3.6 有机金属化合物	(95)

第22章 钒 铌 钽

22.1 引言	(100)
22.2 元素	(101)
22.2.1 元素在地球上的丰度和分布	(101)
22.2.2 金属的制备与用途	(102)
22.2.3 原子性质与单质的物理性质	(104)
22.2.4 单质的化学反应性及趋势	(105)
22.3 钒、铌、钽的化合物	(108)
22.3.1 氧化物	(108)
22.3.2 同多金属酸盐	(112)
22.3.3 硫化物、硒化物和碲化物	(117)
22.3.4 卤化物和卤氧化物	(119)

22.3.5	具有含氧阴离子的化合物·····	(125)
22.3.6	配合物·····	(126)
	氧化态 V (d^0)·····	(126)
	氧化态 IV (d^1)·····	(127)
	氧化态 III (d^2)·····	(130)
	氧化态 II (d^3)·····	(134)
22.3.7	有机金属化合物·····	(134)

第23章 铬 钼 钨

23.1	引言·····	(139)
23.2	元素·····	(140)
23.2.1	元素在地球上的丰度和分布·····	(140)
23.2.2	金属的制备与用途·····	(140)
23.2.3	元素的性质·····	(142)
23.2.4	单质的化学反应性及趋势·····	(143)
23.3	铬、钼、钨的化合物·····	(147)
23.3.1	铬、钼、钨的氧化物·····	(147)
23.3.2	同多金属酸盐·····	(151)
23.3.3	杂多金属酸盐·····	(160)
23.3.4	钨青铜和钼青铜·····	(162)
23.3.5	硫化物、硒化物和碲化物·····	(163)
23.3.6	卤化物与卤氧化物·····	(165)
23.3.7	铬、钼、钨的配合物·····	(172)
	氧化态 VI (d^0)·····	(172)
	氧化态 V (d^1)·····	(172)
	氧化态 IV (d^2)·····	(174)
	氧化态 III (d^3)·····	(176)
	氧化态 II (d^4)·····	(182)
23.3.8	生物活性和固氮作用·····	(188)
23.3.9	有机金属化合物·····	(192)

第24章 锰 锝 铼

24.1	引言	(196)
24.2	元素	(197)
24.2.1	元素在地球上的丰度和分布	(197)
24.2.2	金属的制备与用途	(198)
24.2.3	元素的性质	(200)
24.2.4	单质的化学反应性及趋势	(201)
24.3	锰、锝、铼的化合物	(206)
24.3.1	氧化物与硫属化物	(206)
24.3.2	含氧阴离子	(211)
24.3.3	卤化物与卤氧化物	(213)
24.3.4	锰、锝、铼的配合物	(218)
	氧化态VII(d^0)	(218)
	氧化态VI(d^1)	(219)
	氧化态V(d^2)	(220)
	氧化态IV(d^3)	(220)
	氧化态III(d^4)	(221)
	氧化态II(d^5)	(225)
	更低的氧化态	(229)
24.3.5	有机金属化合物	(229)

第25章 铁 钌 铑

25.1	引言	(239)
25.2	元素	(240)
25.2.1	元素在地球上的丰度和分布	(240)
25.2.2	单质的制备与用途	(241)
25.2.3	元素的性质	(247)
25.2.4	单质的化学反应性及趋势	(250)
25.3	铁、钌和铑的化合物	(255)
25.3.1	氧化物和其它硫属化物	(256)

25.3.2	复合金属氧化物和含氧阴离子	(259)
25.3.3	卤化物和卤氧化物	(261)
25.3.4	配合物	(265)
	氧化态 VIII(d^0)	(265)
	氧化态 VII(d^1)	(266)
	氧化态 VI(d^2)	(266)
	氧化态 V(d^3)	(268)
	氧化态 IV(d^4)	(268)
	氧化态 III(d^5)	(271)
	氧化态 II(d^6)	(277)
	更低的氧化态	(286)
25.3.5	铁的生物化学	(286)
	血红蛋白和肌红蛋白	(287)
	细胞色素	(292)
	铁—硫蛋白质	(293)
25.3.6	有机金属化合物	(296)
	羰基化合物	(296)
	羰基氢化物和金属羧酸根阴离子	(297)
	羰基卤化物和其它取代羰基化合物	(301)
	二茂铁和其它环戊二烯基化合物	(302)

第26章 钴 镍 铈

26.1	引言	(306)
26.2	元素	(307)
26.2.1	元素在地球上的丰度和分布	(307)
26.2.2	单质的制备与用途	(307)
26.2.3	元素的性质	(310)
26.2.4	单质的化学反应性及趋势	(312)
26.3	钴、镍和铈的化合物	(314)
26.3.1	氧化物和硫化物	(314)

26.3.2	卤化物	(316)
26.3.3	配合物	(319)
	氧化态 IV (d^6)	(319)
	氧化态 III (d^7)	(320)
	氧化态 II (d^7)	(333)
	氧化态 I (d^8)	(340)
	更低的氧化态	(345)
26.3.4	钴的生物化学	(346)
26.3.5	有机金属化合物	(350)
	羰合物	(350)
	环戊二烯基化合物	(354)

第27章 镍 钯 铂

27.1	引言	(355)
27.2	元素	(356)
27.2.1	元素在地球上的丰度和分布	(356)
27.2.2	单质的制备与用途	(357)
27.2.3	元素的性质	(361)
27.2.4	单质的化学反应性及趋势	(362)
27.3	镍、钯和铂的化合物	(365)
27.3.1	Pd/H ₂ 体系	(365)
27.3.2	氧化物和硫属化物	(367)
27.3.3	卤化物	(368)
27.3.4	配合物	(371)
	氧化态 IV (d^8)	(371)
	氧化态 III (d^7)	(372)
	氧化态 II (d^8)	(374)
	氧化态 I (d^9)	(391)
	氧化态 0 (d^{10})	(391)
27.3.5	有机金属化合物	(392)

σ 键合的化合物	(393)
羰合物	(394)
环戊二烯基化合物	(395)
烯炔配合物和炔炔配合物	(397)
π -烯丙基配合物	(399)

第28章 铜 银 金

28.1 引言	(401)
28.2 元素	(402)
28.2.1 元素在地球上的丰度和分布	(402)
28.2.2 单质的制备与用途	(403)
28.2.3 原子性质及单质的物理性质	(406)
28.2.4 单质的化学反应性及趋势	(408)
28.3 铜、银、金的化合物	(413)
28.3.1 氧化物和硫化物	(413)
28.3.2 卤化物	(415)
28.3.3 照相术	(419)
28.3.4 配合物	(422)
氧化态 III (d^8)	(422)
氧化态 II (d^9)	(424)
铜(II)的电子光谱与磁性	(432)
氧化态 I (d^{10})	(433)
金的簇合物	(437)
28.3.5 铜的生物化学	(440)
28.3.6 有机金属化合物	(441)

第29章 锌 镉 汞

29.1 引言	(444)
29.2 元素	(445)
29.2.1 元素在地球上的丰度和分布	(445)
29.2.2 单质的制备与用途	(446)

29.2.3	元素的性质	(449)
29.2.4	单质的化学反应性及趋势	(451)
29.3	锌、镉、汞的化合物	(454)
29.3.1	氧化物和硫属化物	(455)
29.3.2	卤化物	(459)
29.3.3	汞(I)的化合物	(462)
	汞的多聚阳离子	(464)
29.3.4	锌(II)和镉(II)的化合物	(466)
29.3.5	汞(II)的化合物	(468)
	Hg ^{II} —N化合物	(470)
29.3.6	有机金属化合物	(473)
29.3.7	在生物及环境方面的重要性	(478)

第30章 镧系元素($Z=58—71$)

30.1	引言	(482)
30.2	元素	(486)
30.2.1	元素在地球上的丰度和分布	(486)
30.2.2	单质的制备与用途	(487)
30.2.3	元素的性质	(491)
30.2.4	单质的化学反应性及趋势	(497)
30.3	镧系元素的化合物	(501)
30.3.1	氧化物和硫属化物	(501)
30.3.2	卤化物	(504)
30.3.3	磁性和光谱学性质	(508)
30.3.4	配合物	(512)
	氧化态IV	(512)
	氧化态III	(513)
	氧化态II	(517)
30.3.5	有机金属化合物	(518)
	环戊二烯基与有关化合物	(518)

烷基与芳基化合物	(519)
第31章 钢系元素($Z=90—103$)	
31.1 引言	(521)
31.2 元素	(527)
31.2.1 元素在地球上的丰度和分布	(527)
31.2.2 单质的制备与用途	(529)
核反应堆与原子能	(530)
核燃料的回收	(536)
31.2.3 元素的性质	(540)
31.2.4 单质的化学反应性及趋势	(541)
31.3 钢系元素的化合物	(548)
31.3.1 氧化物与硫属化物	(549)
31.3.2 复合金属氧化物	(551)
31.3.3 卤化物	(552)
31.3.4 磁性及光谱性质	(557)
31.3.5 配合物	(558)
氧化态VII	(559)
氧化态VI	(559)
氧化态V	(561)
氧化态IV	(562)
氧化态III	(566)
氧化态II	(567)
31.3.6 有机金属化合物	(567)
附录1 原子轨道	(571)
附录2 对称元素、对称操作和点群	(576)
附录3 一些非SI单位及换算因数	(579)
附录4 元素在地壳岩层中的丰度	(581)

附录5	各种氧化态的有效离子半径.....	(582)
附录6	诺贝尔化学奖.....	(583)
附录7	诺贝尔物理学奖.....	(588)

第 19 章

配位化合物

19.1 引 言

在周期表中位于碱土金属之后,由填充 $3d$, $4d$ 和 $5d$ 亚层而产生的三系列元素,通常称为“过渡元素”,该术语有时也推广到包括镧系和锕系(或内过渡)元素。它们表现出区别于其它族元素的一些特征性质:

(i) 它们都是金属,因而具有光泽和延展性以及良好的电和热的传导性。除此之外,它们的熔点和沸点都很高,而且普遍地都很坚硬。

(ii) 它们中的大部分都呈现多种氧化态,过渡元素的氧化数可以改变 ± 1 ,而不像表现多种氧化态的主族元素那样,通常是改变 ± 2 。

(iii) 它们有与Lewis碱形成配位化合物的强烈倾向。

(i)和(ii)将在以后几章作更详细的讨论,本章主要是对主题(iii)进行阐述。

当Lewis碱(配体)¹以其孤对电子与Lewis酸(受体)结合,即形成配位化合物,或简称配合物。如果配体由多个原子组成,其中直接同受体连结的原子称之为“给体原子”。这种类型的键已经讨论过了 (§6.7.1),并且曾经以第ⅢB族元素的三卤化物形成的加合

¹ W.H.Brock, K.A.Jensen, C.K.Jørgensen, and G.B.Kauffman, *The origin and dissemination of the term "ligand" in Chemistry*, *Ambix* 27, 171—83 (1981).

物为例加以说明 (§7.3.2); 它也是过渡元素化学很多方面的基础。过渡金属离子与配体之间的键的确切性质变化非常大, 虽然分界线必定是很难划定的, 习惯上还是区分出两个极端。一种情况是将这种键很方便地认为是一个 σ 单键, 其中金属的氧化数为+2或更高。另一种情况, 如果键是多重键, 则配体既是 σ 给体, 同时又是 π 受体 (§19.1.2)。这种情况以羰基 (§8.9.1) 和其它有机金属化合物 (§8.9) 为代表, 而且还包括金属的形式氧化数为+1或更低的情况, 不过这些氧化数的意义常常是不清楚的。把“配合物”这一术语局限于前一种化合物较为方便, 而且正是通过研究这类物质, A. Werner才在1893 — 1913年间奠定了配位化学的基础^{1a} (亦见 §19.4)。

19.2 配体的类型

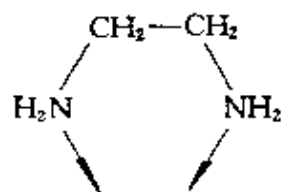
配体可以非常方便地根据其所含给体原子数来分类, 并且按照数目是1, 2, 3, 4, 5或6, 分别称之为单-, 双-, 三-, 四-, 五-和六-齿体。单齿配体可以是像卤离子那样简单的单原子离子, 或者是含有一个属于第VI或第V甚至第IV族的配位原子(如 CN^-)的多原子离子或分子。双齿配体常常是螯合配体(源自希腊文 $\chi\eta\lambda\eta'$, 本意蟹爪), 最常见的情况是双齿配体与金属离子生成五元或六元螯环^{1b,1c}。例如:

^{1a} G.B.Kauffman, *Alfred Werner Founder of Coordination Theory*, Springer, Berlin, 1966, 127pp.

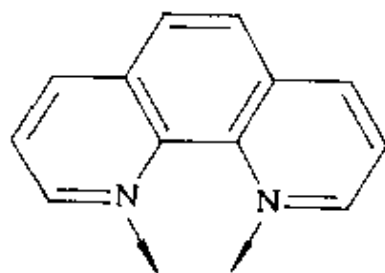
^{1b} C.F.Bell, *Principles and Applications of Metal Chelation*, Oxford University Press Oxford, 1977, 147pp.

^{1c} G.A.Melson(ed), *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York, 1979, 664pp.

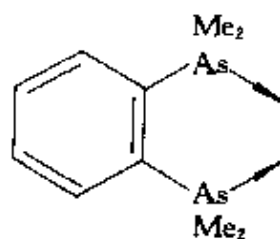
乙二胺, en:



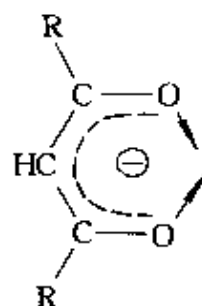
1,10 - 邻二氮菲, phen:



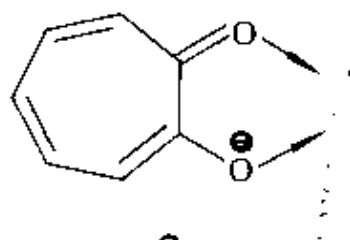
邻-亚苯基双(二甲肼), diars:
[1,2-双二甲肼基苯]



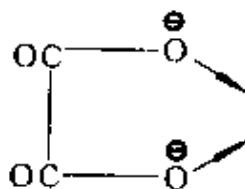
β -二酮基(如R=Me, 为乙酰丙酮基, acac):



草酚酮基:

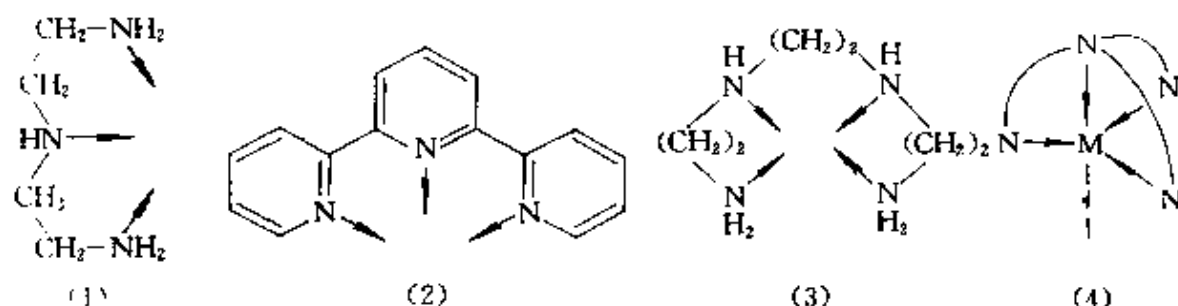


草酸根:

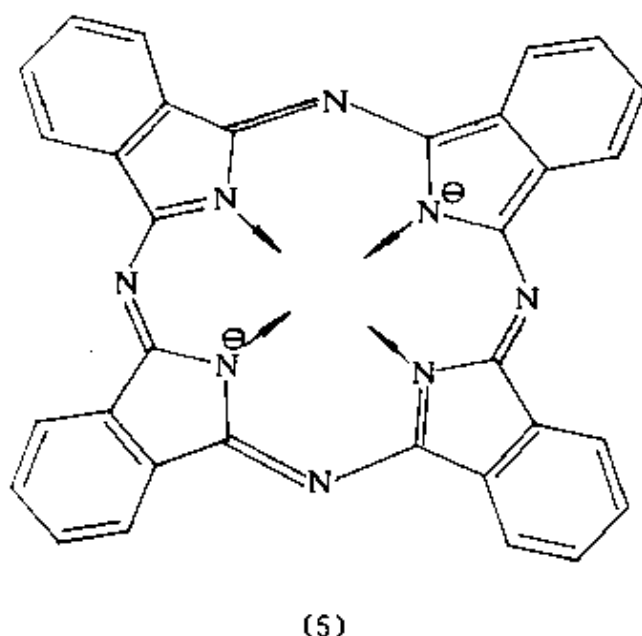


三齿配体与单个金属离子配位时形成双环体系因而

会对配合物的结构有所限制,特别是当环中包括共轭双键而带有刚性时更是如此。容易弯曲的二亚乙基三胺, dien(1), 相对说来对空间无要求, 然而三联吡啶terpy(2), 只有当3个配位氮原子与金属离子在同一平面时才能配位。

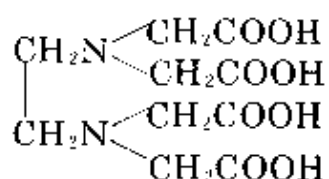


四齿配体配位时产生3个环, 在有的情况下是4个环, 这样一来, 可能由于选用适当的配体而使配合物的立体化学受到更大的限制。开链配体三亚乙基四胺trien(3), 像二亚乙基三胺一样也是容易弯曲和对空间无要求的, 然而三乙胺基三胺tren, 即

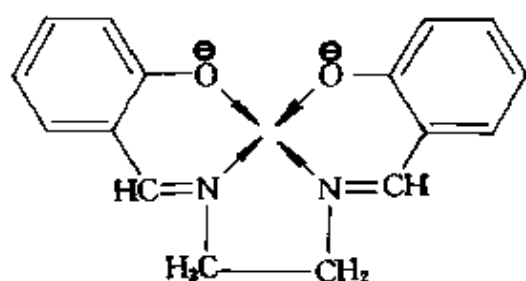


$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$, 是所谓“三脚架”型配体之一, 它完全不可能形

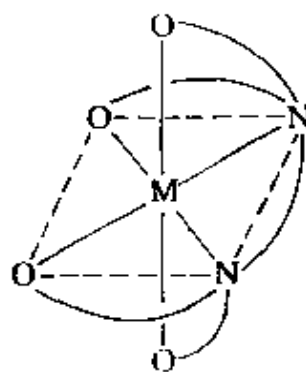
成平面型配合物,而是呈三角双锥型结构(4)。相比之下,高度共轭的酞菁(5),是曾经提到过的冠醚(§4.3.6)类大型环状配体的一个例子,它迫使配合物采取实质上的平面型结构,并且已经证实这对于顺利形成像包含在血红素(§25.3.5), B_{12} (§26.3.4)和叶绿素中的卟啉是一种很有利的模式。另一种熟知的而且常用于合成载氧体分子的配体是双(水杨醛)乙二胺salen(6)。来自乙二胺四乙酸 $EDTAH_4$ 即



的阴离子经常作为五齿配体和六齿配体的例子。它在金属离子的容量分析中有着异常广泛的应用。如果是完全电离的阴离子 $EDTA^{4-}$,则有四个氧和两个氮作为给体原子,并且容易弯曲可以环绕种种金属离子,则生成含有五个五元环的拟八面体配合物(7):



(6)



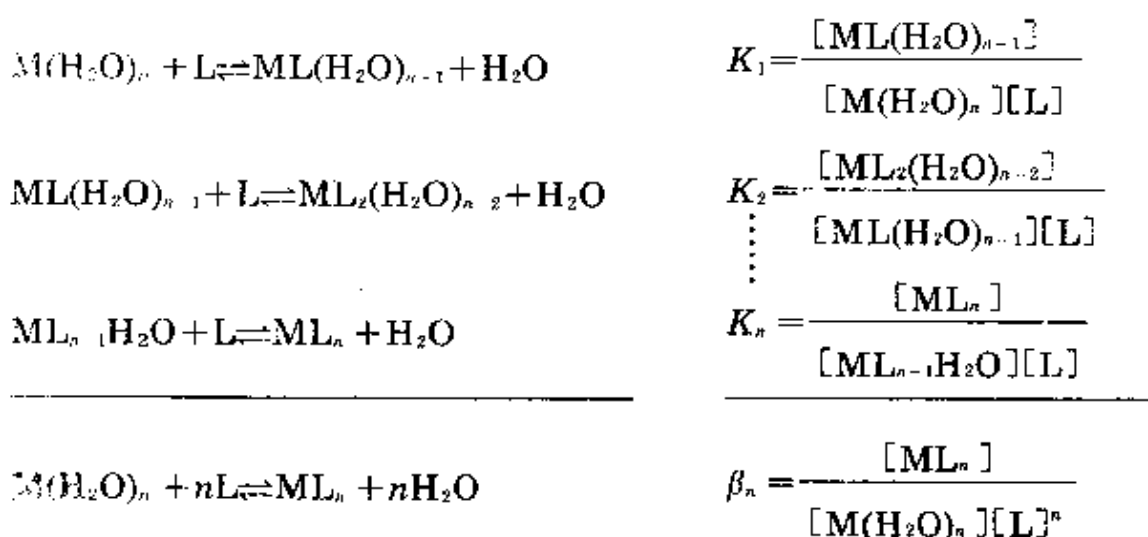
(7)

在未完全电离型 $EDTAH^3$ 中,有一个氧原子不能再同金属配位,该阴离子为五齿配体。

两可性配体具有一个以上的配位原子可以通过或者这一端,或者另一端进行配位,这就可能产生键合异构现象(§19.5),最普通的例子是 NO_2^- 离子(§11.3.7)和 SCN^- 离子(§8.8)。这样的配体还能以两个给体位置同时配位,从而充当搭桥的配体。

19.3 配位化合物的稳定性

由于配合物一般不是在气相中从其组分来制备,其稳定性的量度必然包含着与某些起始原料的稳定性相比较之意。如果我们所考虑的配合物是由配体从金属离子的含水配合物中取代水而形成的,则绝大多数的定量测定都是在水溶液中进行的。为简明起见,设L为忽略其电荷的单齿配体,假若过程以分步表示,则其逐级稳定(或形成)常数 K 如下所示:^{*}



按照惯例,被取代的水可予以忽略,因为水的浓度可认为是恒定的。累积稳定(或形成)常数 β_n 可以清楚地用各个逐级常数来表达:

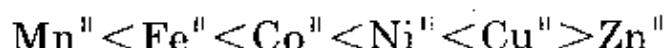
$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdots \cdots K_n$$

这是已达成平衡时与其体系有关的热力学常数,必须同动力学上与达成平衡时的速度有关的活性或惰性的任何观念区别开来。

* 这些常数以浓度表示,意味着有关浓度的活度系数已被假定为1。当溶剂为纯水时,该式只有在无限稀释时才是正确的,因此稳定常数应该是在一系列浓度并外推到浓度为零时的基础上测定而取得的。可是在实际上,更常用的是在浓度相对高的稳定电解质(如 $3\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 NaClO_4)中测定,以便维持一个恒定的离子强度,从而保证活度系数基本上保持恒定。这种方法得到的稳定常数(有时称为“浓度商”或“化学计量稳定常数”)是指在 $3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{NaClO}_4(\text{aq})$ 标准态溶液中的真实热力学稳定常数,当然,它们不同于以纯溶剂作标准态的溶液的稳定常数。

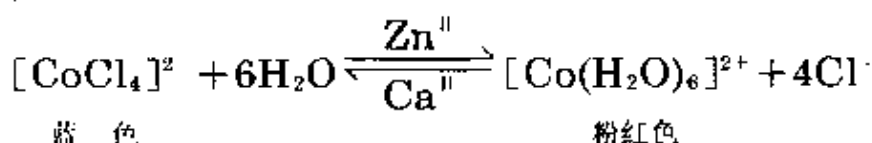
目前已经积累了大量的数据²,由此可以推断出许多有关决定配合物的稳定性的因素的结论。其中有些如下:

(i) 金属离子及其电荷 对于一定的金属和配体来说,一般是金属的氧化态为+3时比+2时的稳定性强些。此外,第一过渡系二价离子的相应配合物,如果不考虑含有特殊配体,其稳定性一般照如下的Irving-Williams³序列(1953):



此序列与阳离子半径大小次序相反(附录5)。至少对于氧化态为+2和+3的金属来说,这些观察结论和认为配位键有很大的静电作用的观点一致。这是马上将要讨论的晶体场理论的被人们接受的一个主要因素(§19.7)。

(ii) 金属与给体原子的关系 某些金属离子(被称为 α 类受体,也可以叫作“硬”酸)同含有配位原子N、O或F的给体能形成很稳定的配合物。另一些金属离子(被称为 β 类受体,也可以叫作“软”酸)能同配位原子为N、O或F族中较重元素的配体形成很稳定的配合物。I A和II A族的金属加上内过渡元素以及过渡系(III A \rightarrow VA)*前面的元素属于 α 类。过渡元素Rh, Pd, Ag和Ir, Pt, Au, Hg属于 β 类,而其余的过渡元素则可以看作是交界类(图19.1)。 α 类的II A族元素和 β 类边缘上的II B族*元素之间的差异可以很好地用下列平衡来说明:



² L.G.Sillen and A.E.Martell, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, The Chemical Society, London, Special Publications No.17, 1964, 754pp., and No.25, 1971, 865pp. *Stability Constants of Metal-ion Complexes*. Part A. *Inorganic Ligands* (E.Höglfeldt ed), 1982, pp.310. Part B. *Organic Ligands* (D.Perrin ed.), 1979, pp. 1263 Pergamon Press, Oxford.

³ H.M.N.H.Irving and R.J.P.Williams, *The stability of transition metal Complexes*, *J.Chem.Soc.* 1953, 3192—210.

* 原书用III A到VII A依次代表第III到VII类副族元素,此处即指钪副族、钛副族及钒副族。II B族为锌副族。——校者注

																		1	2																
																		3	4																
																		5	6	7	8	9	10												
																		11	12																
																		13	14	15	16	17	18												
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																		
87	88	89	104	105	106	107																													
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																						
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																						

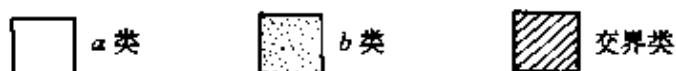
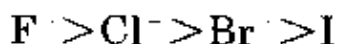


图 19.1 处于常见氧化态的受体原子的分类

若加入 Ca^{II} 会使平衡左移, 因为 Ca^{II} 优先与 H_2O 成键, 而加入 Zn^{II} 时, 由于 Zn^{II} 有部分的 b 类性质, 优先与较重的 Cl^- 结合, 故使平衡右移。

看来正如 Ahrland 等人在 1958 年提出的⁴, 这种区别至少可以部分地解释为: a 类受体是电正性较强的元素, 它们倾向于和便于静电成键的配体生成它们最稳定的配合物, 例如它们与卤素离子生成的配合物的稳定性应该按下列顺序降低:



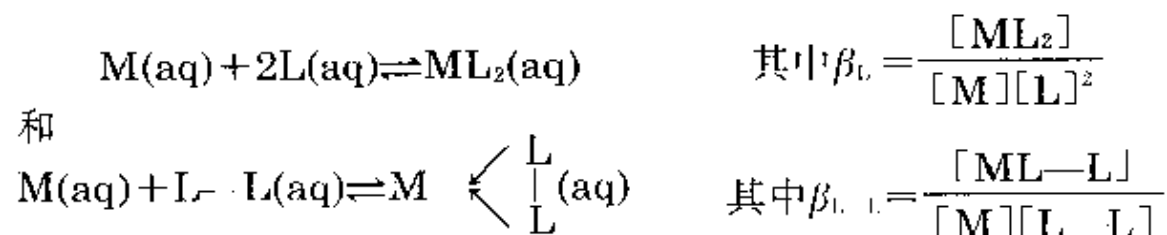
另一方面, b 类受体的电正性较弱, 还有较接近填满的 d 轨道, 它们只和那些不但有孤对电子而且还有空的 π 轨道可供容纳来自金属 d

⁴S. Ahrland, J. Chatt, and N. R. Davies, The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions, *Q. Revs.* 12, 265—76 (1958).

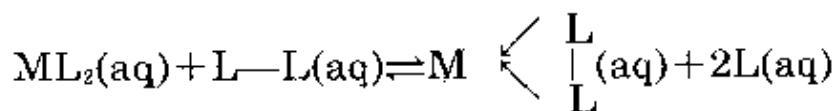
轨道的某些电荷的配体才能形成最稳定的配合物。这时, 稳定顺序和 σ 类受体的情况相反, 随着重卤素离子中空的 d 轨道接受电子能力的增加, 配合物的稳定性按下列顺序增加:



(iii) 配体的类型 在比较不同配体形成的配合物的稳定性时, 极为重要的因素之一是形成螯环的可能性。如果 L 是单齿配体, $L-L$ 是双齿配体, 可以通过下列两个反应对这一点加以说明:



也可以看作是两者合并而得到的取代反应:



其中

$$K = \frac{[ML-L][L]^2}{[ML_2][L-L]} = \frac{\beta_{L-L}}{\beta_L}$$

实验表明, 当 L 和 $L-L$ 所提供的给体原子是相同元素, 而且由 $L-L$ 配位而形成的螯环没有经受过份的扭曲时, $L-L$ 将取代 L , 取代反应的平衡将向右边移动。这种得力于螯合作用的稳定性称为螯合效应⁵, 它不仅在生物体系中而且在分析化学上都有很重要的意义。此效应常常以 $\beta_{L-L} > \beta_L$ 或 $K > 1$ 来表示, 当已获得 ΔH° 数据时, ΔG° 和 ΔS° 可由下列热力学关系式来计算:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta \quad \text{和} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

根据上式求得的 ΔS° 的数值表明, 螯合效应常常是由于螯环的形

⁵ D.C.Munro, Misunderstandings over the chelate effect, *Chem. Br.* **13**, 100-5 (1977).

成更有利于熵变。然而上述定义造成的缺点是 β_L 和 $\beta_{L/L}$ 具有不同的量纲,因此不能直接比较。建议用无量纲单位的“摩尔分数”代替常用的 mol dm^{-3} 来表示浓度,以克服此缺点。因为在 25°C 时纯水的浓度近似 55.5mol dm^{-3} ,用摩尔分数表示的浓度等于其摩尔浓度, (mol dm^{-3}) 除以 55.5 。因此,当 β_L 增大 $(55.5)^2$ 倍时, $\beta_{L/L}$ 仅随之增大 (55.5) 倍,故从这两者推导的 ΔG° 和 ΔS° 值是完全不同的。对于 $L=\text{甲胺}$,和 $L-L=\text{乙二胺}$ 的 Cd^{II} 的配合物来说,这种单位改变的影响列于表19.1。它表明螯合的熵值增益以及相应的螯合效应在以摩尔分数代替 mol dm^{-3} 时实质上消失了。

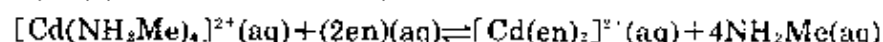
表 19.1 25°C 时某些 Cd^{II} 的配合物的稳定常数和热力学函数

配合物	$\log\beta$	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔG° (kJ mol^{-1})	$T\Delta S^\circ$ (kJ mol^{-1})
(a) $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{Me})_4]^{2+}$	6.55	-57.32	-37.41	-19.91
	<i>13.53</i>		<i>-72.20</i>	<i>+19.98</i>
(b) $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$	10.62	56.48	-60.67	+4.19
	<i>14.11</i>		<i>-80.51</i>	<i>+24.04</i>
(b)-(a)之差值	4.07	+0.84	-23.26	+24.1
	<i>0.58</i>		<i>-3.31</i>	<i>+4.06</i>

正体字数值系以 mol dm^{-3} 为浓度单位

斜体字数值系以摩尔分数为浓度单位

(b)-(a)之差相应于下列取代反应



消除矛盾的关键在于不可避免地包含在上述 β_L 和 $\beta_{L/L}$ 的定义中的标准态或参比态的假定。为了保证 β_L 和 $\beta_{L/L}$ 是无量纲的(如果取它们的对数值,必须是这样),当表示浓度的单位有量纲时,必须取实际浓度同某种标准态浓度的比值。因此,任何 β 的表示式,一定要并入一个由标准态浓度组成的附加因子,而表示式 $\Delta G^\circ = -RT\ln\beta$ 必须有一个包含该因子的对数的附加项。要是没有这一项那就意味着无论采用什么单位,所选择的标准态的浓度=1。只有这样与 β 相应的因子才能为1,其对数为零。必须强调,不考虑定义上的细微差别,在平常可达到的实验条件下,上面所指

出的螯合配体常趋向取代单齿配体以组成不扭曲的配合物的规则仍然是正确的。

也许最能满意地解释螯合效应的是G.Schwarzenbach⁶在1952年提出的模型。假若L和L—L的浓度相近,并竞争金属上的两个配位点,它们中的任何一个配合到第一个配位点上的机会可认为是相等的。然而,一旦L—L的一端连接上了,其另一端占据第二配位点的机会就比L的机会大得多,这是因为L—L的另一端必然更靠近第二配位点,因而在其附近它的有效浓度远高于L的浓度。由于 ΔG° 表示各反应物的浓度为1时,转变成浓度为1的生成物的趋势,当浓度的单位像所规定的那样,其值为1时,如果相当于一稀溶液,显然,按照 ΔG° 或 β 所表示的L—L优于L的模型,L—L的转化效益是很大的。反之,要是其值为1相当于一个非常高的浓度,则其转化效益很小甚至没有。在平常实践中,甚至浓度为 1 mol dm^{-3} 也被认为是很高的,因而摩尔分数为1的浓度同样是太高了,仅有设想上的意义,所以选择后一种单位可能得出异乎寻常的结果应不足为奇。

五或六元环的螯合效应通常是最显著的。比它小的环一般要遭到过分的扭曲,而环过于大则其占领第二配位点的效能迅速下降,当然,一个配合物中的环愈多,则其整体的稳定性愈大。

19.4 各种配位数⁷

1893年26岁的Alfred Werner[†]提出早期的配位理论^{1a}。据说在做了一次使他的设想得以具体化的梦之后,记下了他的见解,在

⁶ G.Schwarzenbach, Der Chelateffekt, *Helv. Chim. Acta* 35, 2344—59 (1952).

[†] 1866年出生在法国阿尔萨斯(Alsace)的布尔豪斯(Mulhouse)。他是在法国出生,在德国受教育,工作在瑞士苏黎世(Zürich), 1894年成为瑞士公民。

⁷ B.F.G.Johnson, Transition metal chemistry, Chap.52 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.4, pp 673—779, Pergamon Press, Oxford, 1973; E.L.Muetterties and C.M.Wright, Molecular Polyhedra of high coordination number, *Q.Revs.* 21, 109—94 (1967).

中午就写好了论文,该论文是使他终于在1913年获得诺贝尔化学奖的研究工作的起点”。其论文的主要观点是认为金属离子有两种形式的化合价:(i)必须被阴离子满足的主价或电价,也就是现在所说的“氧化态”;(ii)与中心金属互成固定方向的副价,既能被负离子也能被中性分子所满足。这是各种配位化合物的立体化学的理论基础。在没有现代化学家所使用的物理手段,特别是尚无X射线结晶学的情况下,早期科学工作者不得不靠纯化学方法来验证这些立体化学的重要理论。在那以后20年左右的时间里,他们制备了大量的各种金属的配合物的异构体进行计算,藉以鉴别在立体化学上的差异。

“副价”这个词现在已经被术语“配位数”所代替。这可以定义为与中心原子或离子相结合的给体(配位)原子的数目。多年以来对这种意义的配位数和结晶学意义的配位数(在离子晶体中最邻近的反荷离子数)曾经是加以区别的。虽然前一定义适用于能独立存在于晶体或溶液中的物种而后者用于扩展的晶格体系,这种差别是有几分人为的,特别是鉴于晶体场理论(它是最常用的配位化合物键合理论之一)假定配价键完全是离子型的!的确这个概念可以推广到所有的分子。例如可以把 TiCl_4 看成是由 Ti^{4+} 与 4Cl^- 组成的配合物,其中每个 Cl^- 的一对孤对电子都同 Ti^{4+} 共用,形成实质上的共价键。

过渡元素中最常出现的配位数是4和6,但已知的有从2到9,在少数例子中甚至有更高的配位数。以下将结合典型例子逐一讨论各种配位数的立体化学。

下面概括了确定一个特定金属和配体最有利的配位数的较重

* J.C.Bailar(ed.), *Chemistry of the Coordination compounds*, Reinhold, New York, 1956, 834pp; Werner Centennial, Am. Chem. Soc. Adv. in Chemistry Series No. 62 (ed. R.F. Gould), Washington, 1967, 661pp G.B. Kauffman, Alfred Werner's research on structural isomerism, *Coord. Chem. Revs.* 11, 161—88 (1973); Alfred Werner's research on optically active Coordination Compounds, *Coord. Chem. Revs.* 12, 105—49 (1974).

要的因素。不过重要的是要认识到由于涉及到的因素这么多,对大部分实验观察作出不同程度上似乎合理的解释是不困难的,所以在对待这样的解释时要谨慎小心。

(i) 如果静电作用力是主要的,则金属与配体之间的吸引力应超过使其不稳定的配体之间的排斥力。吸引力是与金属和配体的电荷的乘积成正比,然而排斥力是与配体的电荷的平方成正比。高电荷阳离子和低电荷配体常倾向于高配位数,像卤离子就比 O^{2-} 更有利于形成高配位数。

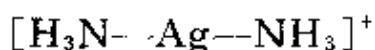
(ii) 能够适合一个特定阳离子周围的给定配体的分子(原子)数必然有一个上限。对于单原子配体来说,正像品格中的情况一样,其极限同阳离子和阴离子的半径比有关。

(iii) 当共价性居重要地位时,要以孤对电子形式从配体向阳离子转移电荷以使电荷分布均匀。配体越容易被极化,用来满足特定阳离子的配位数就越低。然而,如果可能从阳离子经由合适的 π 轨道向配体反馈电荷,那就能容纳较多的配体。例如,在水溶液中 Fe^{III} 与难极化的 F^- 形成 $[FeF_5(H_2O)]^{2-}$,与易极化的 Cl^- 形成 $[FeCl_4]^-$,但与更易极化的 CN^- 则形成 $[Fe(CN)_6]^{3-}$,这是因为 CN^- 有空的反键 π^* 轨道可接受阳离子的反馈。

(iv) 在共价化合物中,金属有对称性及能量都合适的空轨道可以容纳来自配体的电子对,这也是重要的。这大概是在周期表中 Ag 、 Au 、 Hg 区域(此处 d 轨道已填满)出现最低配位数(2和3)的主要原因之一。不过,如果反过来断定说,过渡系和内过渡系前部分的元素由于有空的 d 或 f 轨道才能表现最高的配位数那就轻率了。看来电荷高而又相当大的阳离子与多个较难极化的配体之间的静电引力更可能实现高配位数。

1. 配位数2

这种配位数的例子实质上只限于 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 和 Hg^{II} 的直线型 $D_{\infty h}$ 配合物,属于这类的一个熟知的例子是在 Ag^+ 的水溶液中加入氨形成的氨合物:



2. 配位数3^{5a}

这种配位数较少见, $[\text{HgI}_3]^-$ 是经常引用的例子, 但其配位数与对应的阳离子有关。在 $[\text{SMe}_3][\text{HgI}_3]$ 中, Hg^{II} 处在由碘离子构成的等边三角形(D_{3h})的中心, 然而在 $[\text{NMe}_4][\text{HgI}_3]$ 中, 阴离子看来像是聚合成4-配位的 Hg^{II} 的松散连接的链。其它例子是以配体庞大为特色, 例如, $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$, $[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_3]\text{Cl}$ 和 $[\text{Cu}(\text{SPPH}_3)_3]\text{ClO}_4$ 。

3. 配位数4

这是很常见的配位数, 其立体化学上的构型基本上是四面体的 T_d , 或者是平面正方型的 D_{4h} 。这样的配合物可认为是在具有球形对称的电子组态的中心阳离子周围形成的, 各配体之间彼此尽可能离得远一些, 也就是在阳离子周围互成四面体形配置。这已经在配阴离子如 BF_4^- 中见到过, 也经常出现在过渡金属在族氧化态时的配合物, 以及电子组态为 d^5 和 d^{10} 的离子的配合物之中。 $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 和 $[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$ 可以作为这些类型的例子。具有其它 d 电子组态特别是 d^8 的中心阳离子, 可能形成平面正方型配合物, 在这种类型中, Pd^{II} 和 Pt^{II} 的配合物占多数。另外, 四面体型和平面正方型之间在能量上的差异是很小的, 在这样的情况下也许两种形式都可能存在, 事实上, 像一些 Ni^{II} 的配合物就可能发生这样的互变现象 (§27.3.4)。在 Cu^{II} 的配合物系列 M_2^+CuX_4 中, 不同的 M^+ 和 X 生成的阴配离子在立体化学的分类上可以是平面正方型, 如 $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$, 也可能是四面体型, 如 $(\text{CS}_2\text{CuBr}_4)$ 。图19.2表明从平面正方型转变为四面体型要求使一对配体 L , L 旋转 90° , 同时键角 LML 变动 19.5° 。看来从一个极端到另一个极端连续系列

^{5a} P.G.Eller, D.C.Bradley, M.B.Hursthouse, and D.W.Meek, Three coordination in metal complexes, *Coord. Chem. Revs.* **24**, 1—95 (1977).

的畸变是有可能实现的。

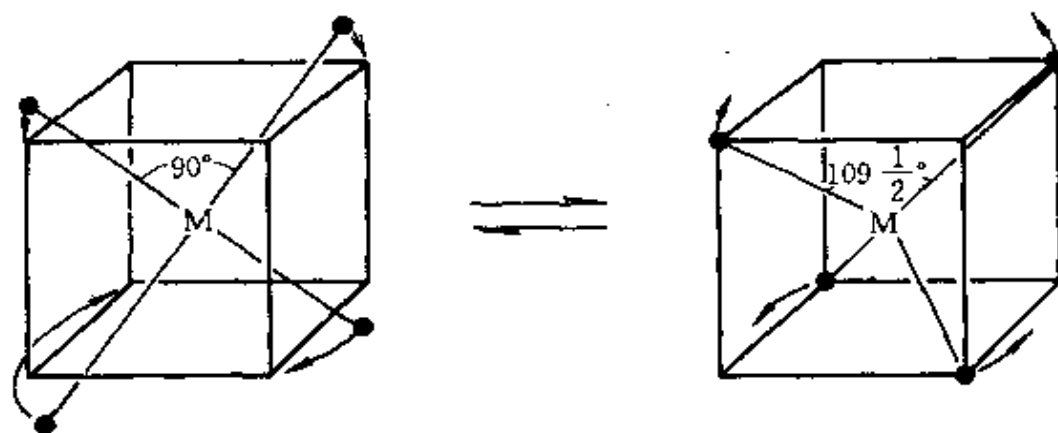
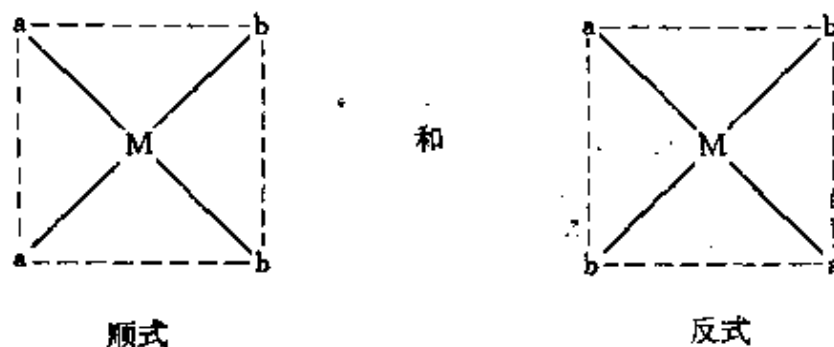


图 19.2 平面正方与四面体几何构型互变的图解

配位数为4的配合物为早期靠制备方法建立立体化学提供了良好的例子。如果a和b都是单齿配体,对于 $[Ma_2b_2]$ 型配合物来说,若为四面体结构则没有异构现象,而平面正方形结构就会有顺式和反式异构体:



制得了 $[PtCl_2(NH_3)_2]$ 的两个异构体就是它具有平面结构的好证据^{*}。

4. 配位数5⁸⁾

* 单靠这个证据,从逻辑上看也可能有一种异构体是四面体式的,但早期的配位化学家曾假定“副价”的方向是固定的,从而排除了这种可能性。X射线结构分析表明,对 Pt^{II} 配合物来说,这些化学家是正确的。

⁸⁾ J.S.Wood, Stereochemical and electronic structural aspects of five coordination, *Prog. Inorg. Chem.* **16**, 227—486(1972).

配位数为5的配合物远比想象的普遍得多, 目前已知从 d^1 到 d^9 所有的电子组态都可能采取5-配位方式。这种配位形式可以分为两种极限的立体化学结构(图19.3)。首先被证实的5-配位化合物的例子之一是 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, 它属于正方锥 C_4 结构, 其中 $=\text{O}$ 占据

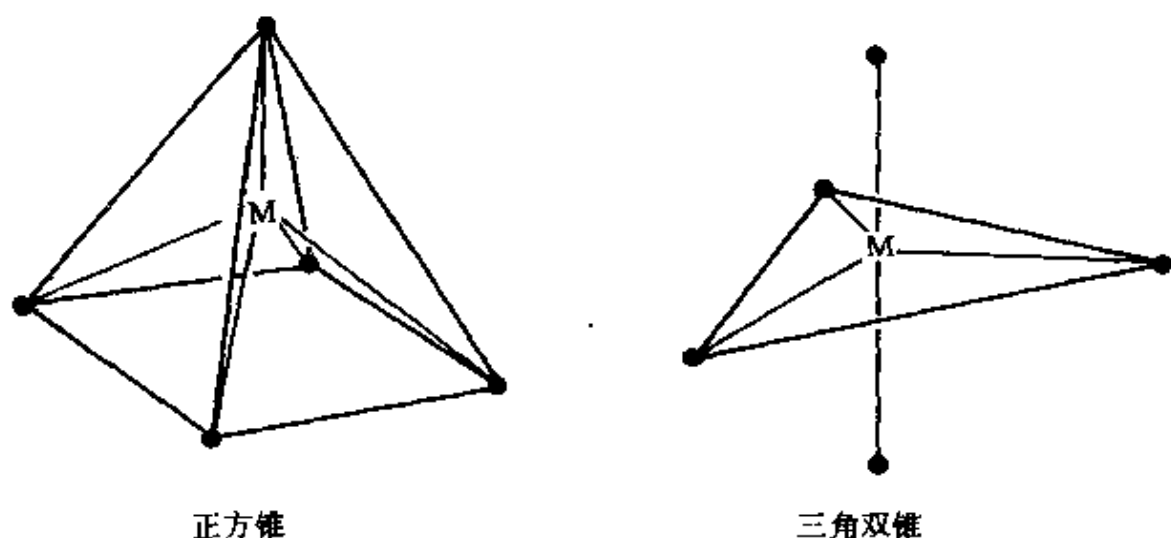


图 19.3 5-配位的极限立体化学

一个顶端位置。然而很多这种配位数的配合物具有介乎这两种极端形式之间的结构, 看来它们之间的互变所需的能量相当小⁹。由于这种立体化学的非刚性, 一些5-配位数的化合物在某种意义上被描绘成“流变的”。也就是说, 它们同时有两种或多种在化学上彼此相当的构型, 并以某些物理仪器(通常指核磁共振仪)难以分辨的速度进行互变, 只能“看到”它们随时间的平均状态。如果 ML_5 具有三角双锥 D_{3h} 结构, 则两个配体必须在“中轴”上, 而三个配体在“赤道”面上, 但是通过正方锥中间体互变是可能的(图19.4)。这个机理说明三角双锥型的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (§25.3.6)的 ^{13}C 核磁共振谱区分不出两种不同的碳原子核的原因, 见 (§12.3.3) 有关 PF_5 的讨论。

⁹ E.L. Muettertorties and R.A. Schunn. Pentaco-ordination *Q. Revs.* 20, 245-99(1966).

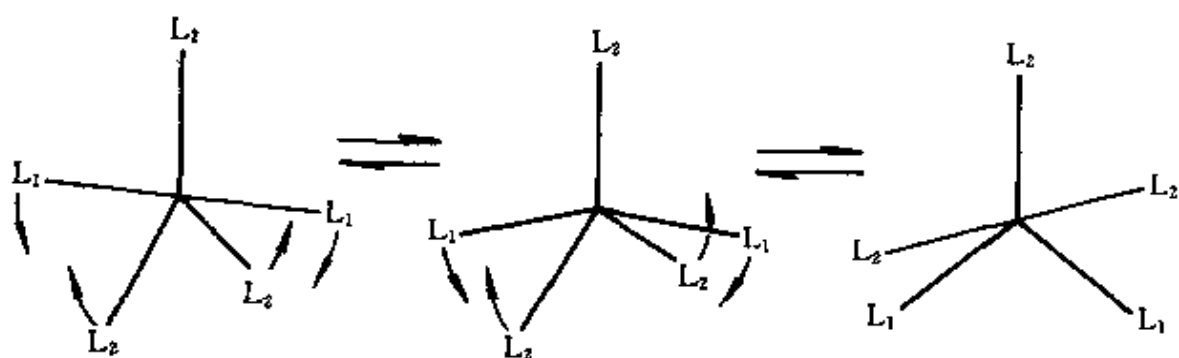
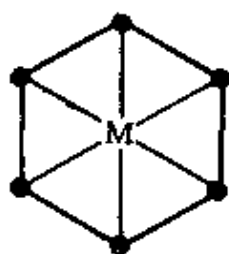


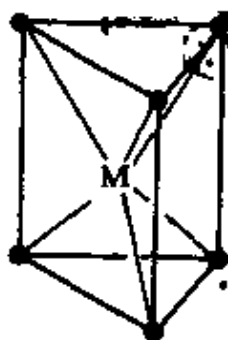
图 19.4 三角双锥构型经由四方锥的互变 注意左边三角双锥中的轴向配体 L_1 变为右边三角双锥中的赤道方向配体 同时两个 L_2 配体由赤道方向转为轴向的

5. 配位数 6^{9a}

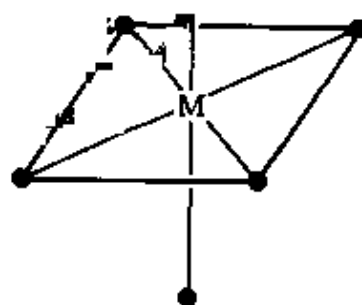
这是过渡元素的配合物中最普遍的配位数。对于 Ma_4b_2 型化合物可以通过检查其三种对称结构(图19.5)并知能生成3,3,2种异构体来认识。对于 Ma_3b_3 型化合物同样如此。



平面六边形



三棱柱

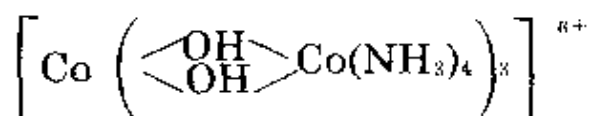


八面体

图 19.5 配位数为6的化合物可能有的几何体化学结构

D L Kepert, Aspects of the stereochemistry of six-coordination *Prog Inorg Chem*, 23, 1- 66(1977)

化合物的立体化学,已经制得许多这类化合物,尤其是 $M=Cr^{III}$ 和 Co^{III} 的,但均未发现超过两个以上的异构体。当然,这不过是八面体结构的反证,而这种证明例子的数量极大却令人信服。更多的正面的证据是Werner提供的,他在1914年第一次把完全是无机类的化合物拆分成旋光异构体。



而无论是平面型的或三棱柱型的结构都不可能产生这种旋光异构体。

然而,不能认为每一种配位数为6的配合物都是八面体型¹⁰。三棱柱型的第一个例子是在1923年发表的具有层状晶格的 MoS_2 和 WS_2 。现在已知的有限的其它例子是后来在1965年发表¹¹的 $[Re(S_2C_2Ph)_3]$ 的结构(图19.6)。

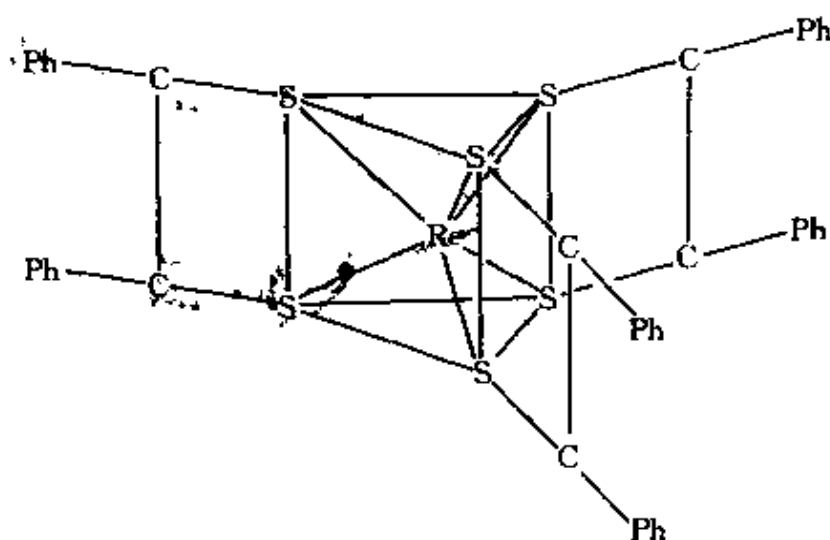
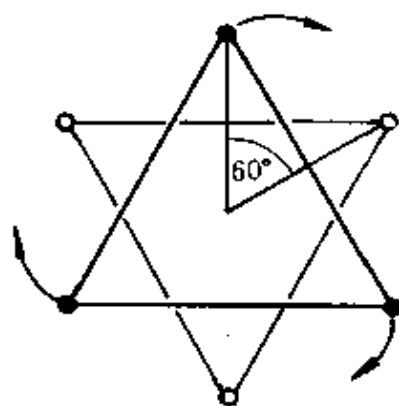


图 19.6 $[Re(S_2C_2Ph)_3]$ 的三棱柱结构

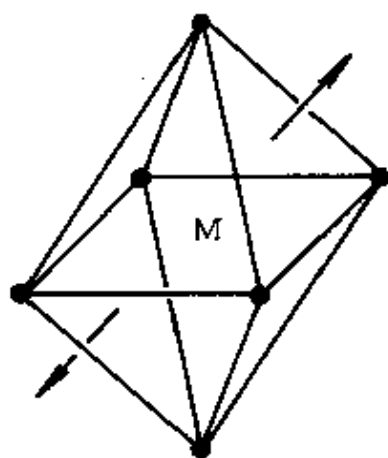
¹⁰ R.A.D.Wentworth, Trigonal prismatic vs. octahedral stereochemistry in complexes derived from innocent ligands. *Coord. Chem. Revs.* **9**, 171—87 (1972—3).

¹¹ R. Eisenberg and J.A. Ibers, Trigonal prismatic coordination the molecular structure of tris(cis-1,2-diphenyl-1,2-dithiolato)rhenium. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3776—8 (1965).

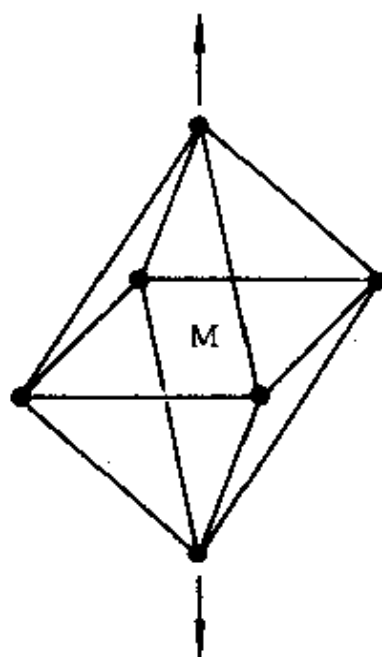
八面体的一个面如下图所示那样沿着八面体的三重轴相对于其反面旋转一定角度也可能生成介于中间的结构,并能根据其“扭转角”的大小来分辨。扭转 60° 就足以使八面体转变为三棱柱:



其实大多数配位数为6的化合物是正八面体或是畸变的八面体,除了刚才讨论过的扭曲畸变之外,还有两种其它类型的畸变:三方型畸变和四方型畸变,意思是分别沿着八面体相应的三重轴和四重轴缩短或伸长(图19.7)。



三方型伸长



四方型伸长

图 19.7 八面体的几何畸变

6. 配位数^{11a}

^{11a} D.L.Kepert, Aspects of the stereochemistry of seven-coordination, *Prog. Inorg. Chem.* **25**, 41—144(1979); M.G.B.Drew, Seven-coordination chemistry, *ibid.* **23**, 67—210(1977).

这类配位数的配合物主要表现三种立体结构:五角双锥型 D_{5h} , 加冠三棱柱型 C_{2v} 和加冠八面体型 C_{3v} , 后两种可以在三棱柱的一个长方形面的上方或在八面体的一个三角形面的上方相应地加上第七个配体而构成。这些结构可以适当地想象成是外接在球形之内的(图19.8)。

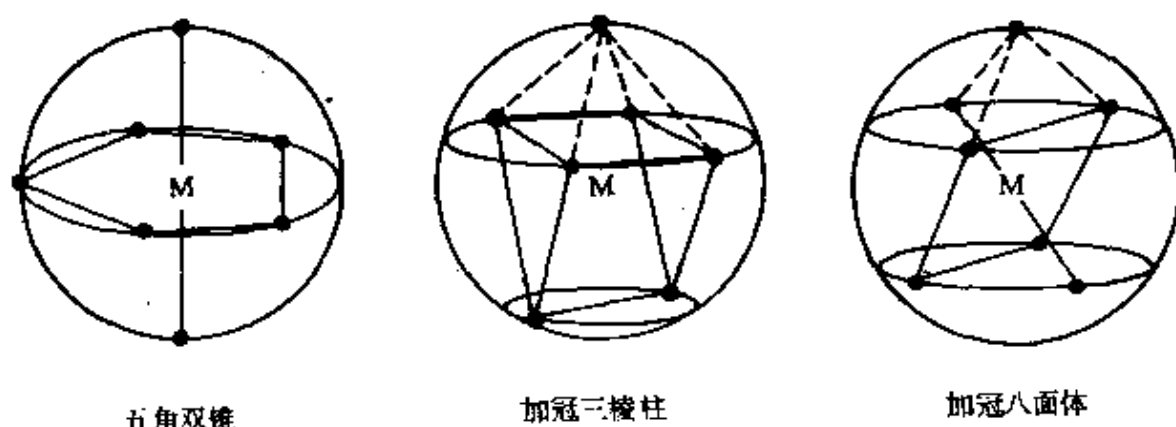


图 19.8 配位数为7的化合物的三种主要立体化学结构

如同其它高配位数一样, 看来这些结构之间在能量上的差别不大。在预测一特定配合物的几何构型时, 像对应离子的电荷数和螯合配体的立体化学条件这些因素大概是决定性的, 而先前的论据是靠不住的。 $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ 和 $[\text{HfF}_7]^{3-}$ 具有五角双锥结构。然而二价阴配离子 $[\text{NbF}_7]^{2-}$ 和 $[\text{TaF}_7]^{2-}$ 是加冠三棱柱型。 $[\text{NbOF}_6]$ 可以作为加冠八面体结构的例子。

7. 配位数^{11b}

最对称的结构可能要属立方型 O_h , 但是除了像 CsCl 和 CaF_2 这类扩展的离子晶格以外, 因配体间的斥力(见 § 31.3.5)几乎经常引起立方体变形而使这种对称性降低, 受此影响所形成的结构中最重要的是正方反棱柱 D_{4h} , 和十二面体 D_{2d} (图19.9)。

^{11b} D.L. Kepert. Aspects of the stereochemistry of eight-coordination, *Prog. Inorg. Chem.* 24, 179—249(1978).

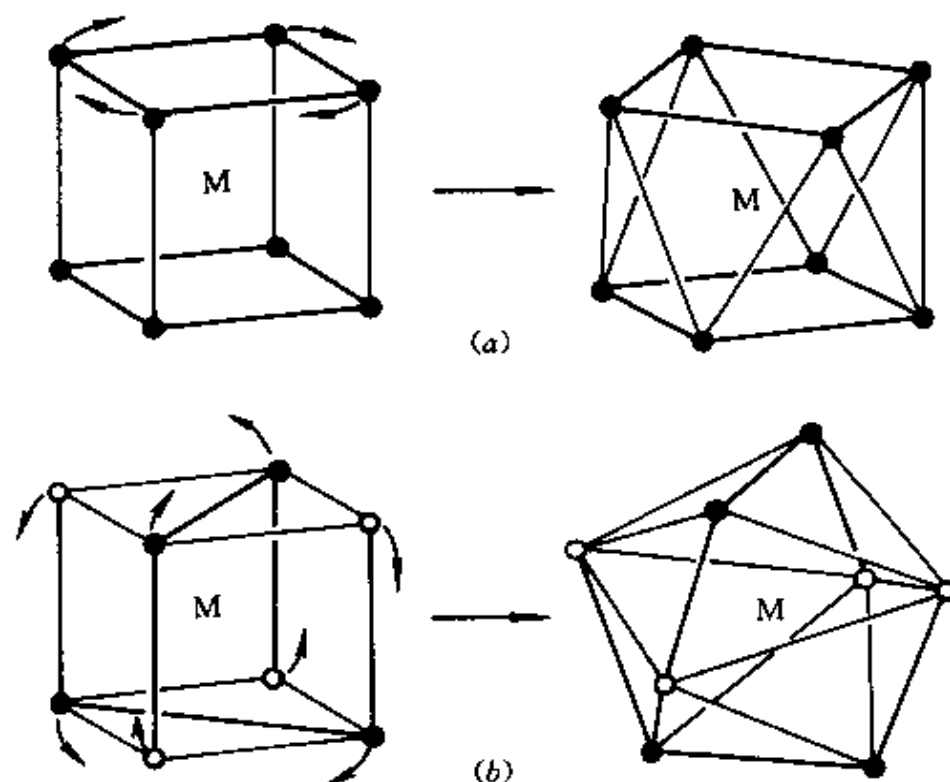


图 19.9 (a) 立方体的一个面旋转 45° 向正方反棱柱转变
(b) 立方体向十二面体转变

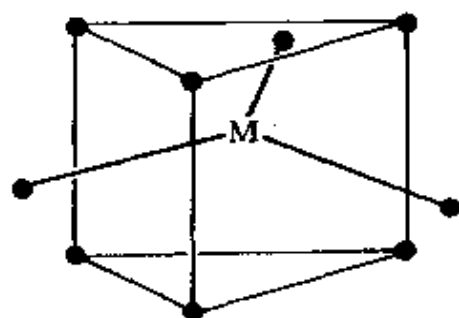
还有, 这些形式的能量很相近, 偏离理想结构的畸变使得难以指定是这种还是另一种结构, 而实际上见到的特定结构必定是由多种因素交互作用而成的。 $[\text{TaF}_8]^{4-}$, $[\text{ReF}_8]^{2-}$ 和 $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$ 是正方反棱柱, 而 $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ 和 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ 是十二面体。硝酸盐 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 和 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 都可以看作是十二面体, 前者有些变形^{11c}。每一个硝酸根离子是双齿的, 但是2个氧原子是必须靠在一起的, 以便金属周围的4个氮原子形成扁平的四面体, 从这样的观点出发, 可能更容易使这种配合物的结构形象化 (§21.3.5)。

8. 配位数¹²

^{11c} C.C.Addison, N.Logan, S.C.Wallwork, and C.D.Garner, *Structural aspects of coordinated nitrate groups*, *Q.Revs.* **25**, 289–322 (1971).

¹² M.C.Favas and D.L.Kepert, *Aspects of the stereochemistry of nine coordination, ten—coordination, and twelve—coordination*, *Prog.Inorg.Chem.* **28**, 309–67 (1981).

大部分配位数为9的化合物的立体化学结构近似于在三棱柱的3个矩形面的上方各放一个配体而形成的三冠三棱柱 D_{3h} (见左图)



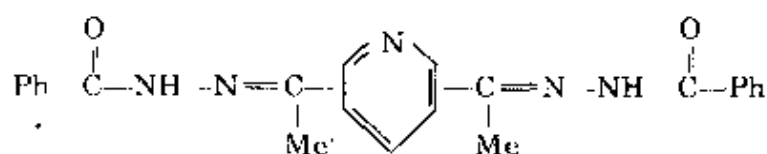
在这种排列的已知例子之中有些是 $[M(H_2O)_9]^{3+}$ 型镧系盐类的水合离子和 $[ReH_9]^{2-}$ 。后者是令人感兴趣的,其中小体积的配体H可供铼达到高配位数。配位数为9的化合物偶尔也形成加冠正方反棱柱 C_{4v} 排列,其中第九个

配体处于正方形面上方,例如含以Cl桥连的 $[\{LaCl(H_2O)_7\}_2]^{4+}$ 。

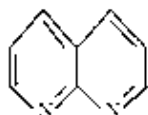
9. 配位数大于9¹²

这样高的配位数不常见,也难于表达出它们的结构的基本特征,因为已经被准确测定过的结构太少。它们主要是从镧系和锕系中较前面的一些元素的离子中发现的,因而使人联想到它们的形成需要有容易进入的空 f 轨道。看来键主要是离子型的,而且真正重要的是要求这些中心元素能生成电荷足够高的稳定阳离子,以便吸引大量的阴离子,还要求阳离子体积大到足以保证各配体之间的排斥力不会太大而不被接受。 $K_4[Th(O_2CCO_2)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (双冠正方反棱柱 D_{4d})和 $[La(EDTA)(H_2O)_4]$ 可以作为10-配位化合物的例子。更高的配位数只有靠像 NO_3^- , SO_4^{2-} 和给体原子靠得很近的(即齿距很小的配体)与1,8-萘啶这些螯合配体才能得到¹³。 $[La(DAPBAH)(NO_3)_3]^+$ 是一个很好的例

DAPBAH = 2,6-二乙酰吡啶双(苯酸胺):



子^{12a}(见§31.3.5)。其中DAPBAH的5个给体原子在同一平面上,而3个双齿的硝酸根中的N原子(但不包括充当给体的氧原子)位于垂直于前一平面的另一平面上。 $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 中的配离子 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ 含有配位数为12的Ce,它是变形的二十面体型,然而它可以更清楚地被设想成围绕 Ce^{III} 的氮原子呈八面体型排列。另一个例子是 $[\text{Pr}(\text{naph})_6]^{3+}$,式中naph为1,8-萘啶。



特别是在金属有机化合物 (§8.9.6; §8.9.7) 和金属的硼氢化物 (§6.4.4) 中已知有更高的配位数(高达16)。

19.5 异构现象¹³

异构体是指具有相同的化学组成但结构不同的化合物。异构现象在配位化合物中是很普遍的。在初期阐述配合物立体化学时已提到它们的重要性,虽然现在意义重大的异构体制备已不再常见,制备化学家仍然应该意识到他所要制备的化合物的多样性。较重要的不同类型的异构现象列举如下:

构象异构现象

原则上任何配位数只要有一种以上的已知的立体化学结构,都可能发生这种类型的异构现象(亦称“多元”异构),然而实际能生成的异构体需要有相对的稳定性,为了能进行分离,必须有明显的能垒以阻止它们互变。这种行为主要限于4-配位的 $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物。 $[\text{NiCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Ph})_2]$ 是一个例子,已知它既有平面正方型的也有四面体型的 (§27.3.4)。

几何异构现象

^{12a} J.E.Thomas,R.C.Palenik,and G.J.Palenik,A decahexahedral lanthanum complex:synthesis and Characterization of the eleven coordinate trisnitrato[2,6-diacetylpyridinebis(benzoic acid hydrazone)]-Lanthanum (III).*Inorg.Chim.Acta* 37,1459—1460(1979).

¹³ J.C.BailarJr(ed.),*Chemistry of the coordination Compounds*, Chaps 7 and 8,pp. 261—353. Reinhold New York,1956.

这在平面正方型和八面体型的配合物中具有很重要的意义, 其中给定的配体或特殊的给体原子可以占据与另一个同种配体相邻的位置(顺式), 或者彼此相对的位置(反式)(图19.10)。

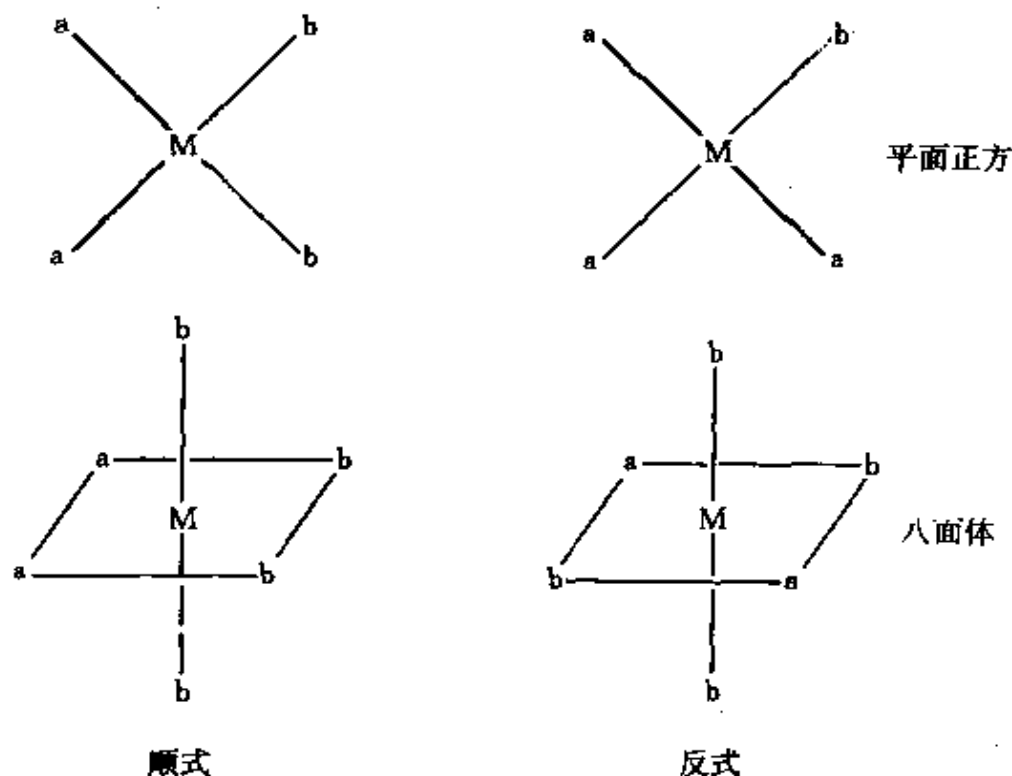


图 19.10 顺式和反式异构体

八面体型配合物 $[Ma_3b_3]$ 能发生相似类型的异构现象, 因为每一组3个同种给体原子既能占据八面体的一个面上的相邻位置(面式, fac), 也能占据八面体的经向子午线位置(经式, mer)(图19.10A)。几何异构体在多种物理性质上有所不同, 这些性质中偶极矩以及可见光谱和紫外光谱常常占有判断性的重要地位。

旋光异构现象

旋光异构体也称对映结构体或对映异构体, 它们是一对分子, 彼此互为对方不可重合的镜像。这类异构体具有手征(源自希腊文 $\chi\epsilon\rho$, 本意手)的特性, 即偏手性(或旋向性), 实际上它们之间仅有的物理的或化学的差别, 是当旋转通过轴线的平面时, 其中之一向左, 而另一则向右。因而它们被称为左旋(*l*或 $-$)和右旋(*d*或 $+$)异构体。

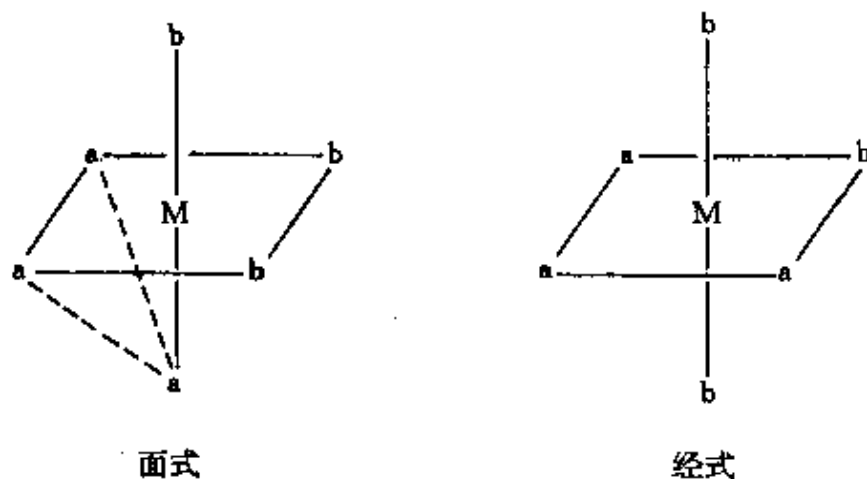


图 19.10A 面式和经式异构体

在已知的旋光异构现象有一些例子是含有不对称双齿配体的平面正方形和四面体型配合物, 但更多的例子是有螯合配体的八面体型化合物, 例如 $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ 和 $[\text{Co}(\text{EDTA})]$ (图19.11)。

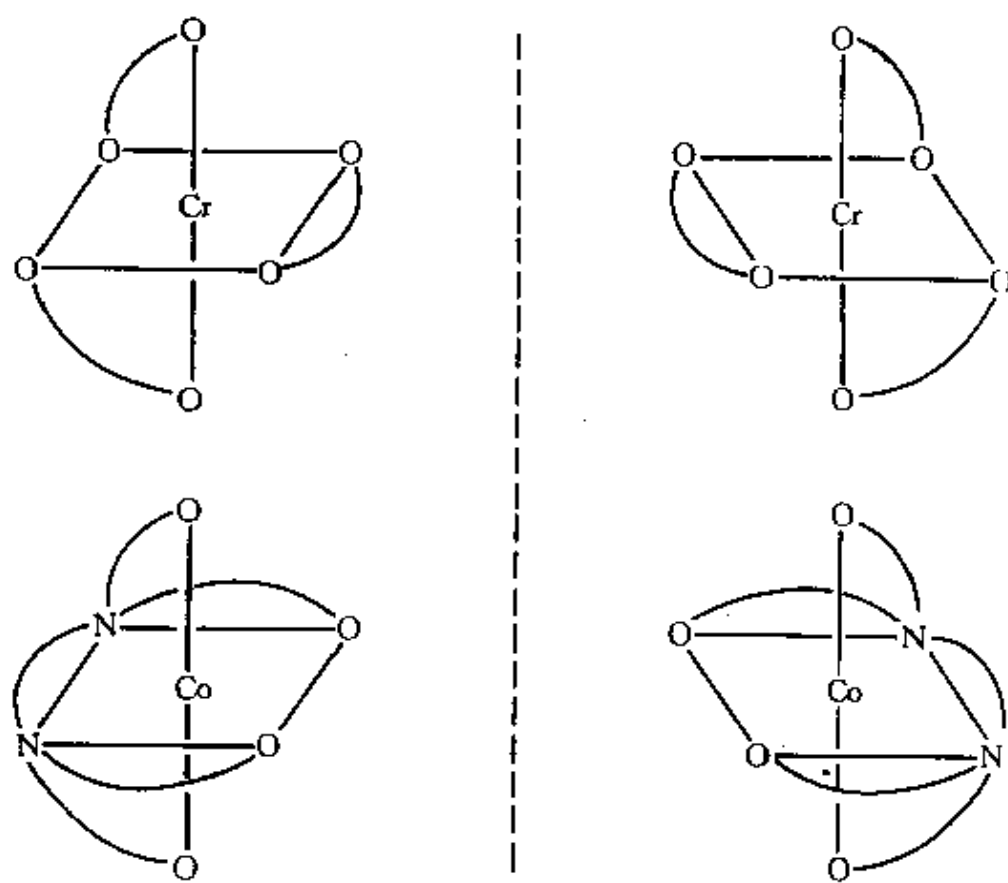
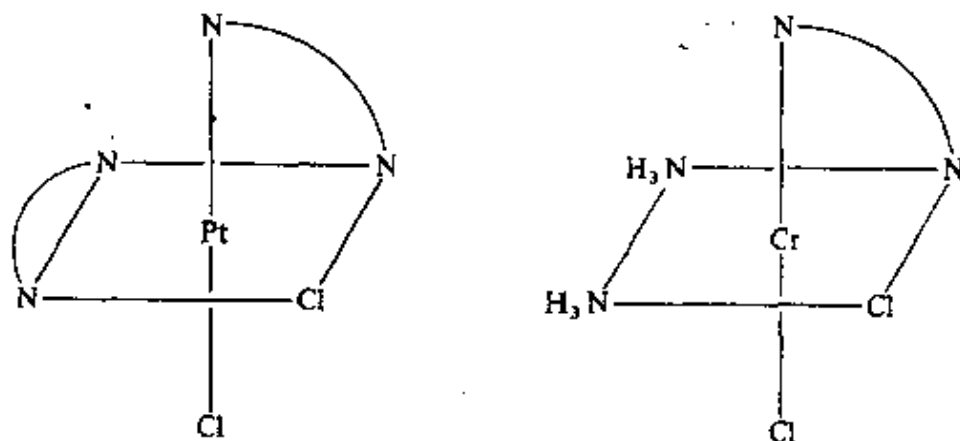


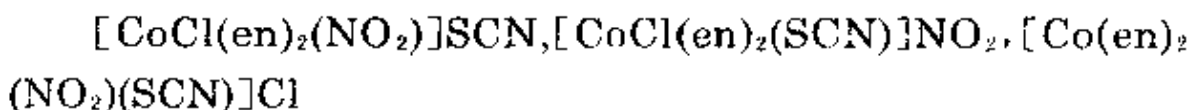
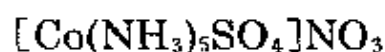
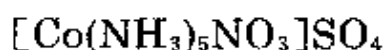
图 19.11 不可重合的镜像

如果有多个单齿配体存在,能够实现八面体配合物的拆分(即分离出两种光学异构体)就证明两个相同的单齿配体互成顺式。因此把 $[\text{PtCl}_2(\text{en})_2]^{2+}$ 拆分就证明它是顺式的,而在 $[\text{CrCl}_2\text{en}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的两种已知的几何异构体中能够被拆分的一种必定是顺—顺结构*,因为反式异构体将生成可重合的也即完全等价的镜像:



电离异构现象

这种类型的异构现象是因异构体在溶液中能产生不同的离子而发生的。当配合物是由一个配离子和一个自身就是潜在配体的反荷离子组成的配合物就有这种可能性。以下几组是电离异构的例证:



这类异构现象还可再细分为“水合异构”,发生在水分子既可在配位内界,也可在外界的情况下。以 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为代表,它有 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (紫色), $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (灰绿色),和 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (深绿色)3种不同存在形式。它们分别在水溶液中同 AgNO_3 作用,使3, 2, 1个氯离子很快沉淀出来从而可以区别它们。

* 即 NH_3 与 NH_3 成顺位, Cl与Cl也成顺位。——译者注

键合异构现象

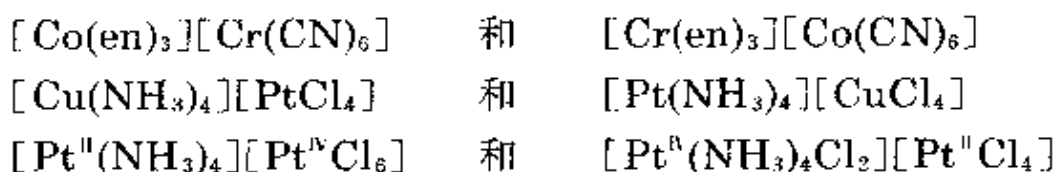
原则上任何含有两可性配体的配合物都可能有一种异构体。然而,这种配体能在不同情况下通过两个不同给体原子中的任一原子进行配位并不能保证它与同种阳离子能形成可分离的键合异构体。其实,只有极少部分两可性配体的配合物有实际上独立存在的键合异构体,这些主要限于 NO_2^- 的配合物 (§ 11.3.7), 其次是 SCN^- (§ 8.8)。例子是:



必须注意,按照惯例,通常是将两可性配体的给体原子写在前面,也就是说,硝基合,写成 $-\text{NO}_2$;亚硝酸合,写成 $-\text{ONO}$,异硫氰酸根 $-\text{N}$ 合,写成 $-\text{NCS}$;硫氰酸根 $-\text{S}$ 合,写成 $-\text{SCN}$ 。不同键的红外光谱各不相同,经常由此来区分这样的异构物。

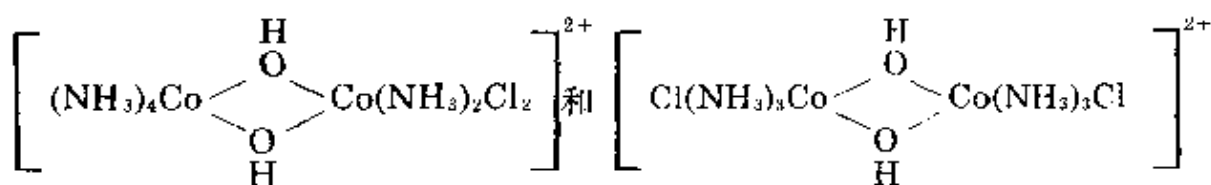
配位异构现象

在由配阴离子和配阳离子形成的配合物中,有可能改变离子之间的配体分布,从而导致如下的异构体:



可以看出,其它中间形式的异构体也是可能的,但在上述的例子中,它们没有分离出来。预计配位异构体之间的物理和化学性质上总会有实质上的差异。

如果两个配位中心不是分离的,而是靠成桥基团连接起来时,异构体时常称之为“配位位置异构体”,如



聚合异构现象

分子的组成是某简单化学计量比的倍数,或者严格地说由最简单的单元的重复而构成的化合物是聚合物。不过,“聚合异构”这个名称广泛地适用于具有相同的实验式但分子的排列不同的情况。化学计量的实验式 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 适用于3种已知的化合物: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]_2$ 和 $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtCl}_4]$ (单体 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 的顺式和反式异构体除外)。实验式 $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ 实际上有7种已知的化合物。显然,在化学性质和物理性质像导电性上可以预料到会有不容忽视的差别。

配体异构现象

如果一个配体本身有不同的异构形式,那么相应的配合物当然也有异构体,这称为“配体异构体”。例如在 $[\text{CoCl}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]\text{Cl}_2$ 中,甲苯胺可以是邻位-、间位-或对位-形式。

19.6 配位键(参看 § 6.7)

在详细说明配位键本质之前,其概念可以认为是一个阳离子同具有孤对电子的离子或分子之间的相互作用。实际上,现在已清楚地知道,在不同的配合物中键的性质可以包括从静电型的到共价型的全部键型。因此那些甚至建立在互不相容的假定的基础上的学说,都能在不同的情况中成为适用的而被接受;现已废弃的描述配位键的形容词:“配价的”,“半极性的”和“共价离子性的”是这种两分法的反映。这些阐述中的最佳者是N.V.Sidgwick在1927年发展的观点,认为配位键是由给体原子向中心金属给出孤对电子而形成的共价键。由于惰性气体是极端不活泼的。化合物中的原子通过共享或转移电子以达成惰气型的电子排布而趋于稳定,Sidgwick还联想到,在配合物中金属离子趋向于结合足够的配体围绕着它以保证其核外电子数(其“有效原子序数”或EAN)与下一个惰性气体的电子数相同。如果这是正确的,那么金属离子在每一种氧化态中各有一特定的配位数,但事实并不总是如此。不管怎样,

EAN规则在使简单金属羰合物的配位数和结构合理化中仍然是有效的。

L. Pauling在其价键理论(VB)中,将电子对馈赠概念加以发展,认为是金属的轨道有接纳这些电子对的需要,也是金属轨道杂化的立体化学的结果(1931—1933年)。因而他能解释在20世纪30年代已知的许多有关配合物的立体化学和动力学性质,并论证了测得的配合物磁性对判断结构的重要性。遗憾的是该理论对光谱性质提不出令人满意的解释,终于被晶体场理论(CF)所取代。

大约在发展价键理论的同时,晶体场理论也被H. Bethe, J. H. van Vleck以及其他物理学家用来解释过渡金属水合盐的颜色和磁性(1933—1936年)。它的基础是假定配位键完全是静电性的。这在化学家看来是荒谬的。然而到了20世纪50年代一些理论化学家已用它来解释过渡金属配合物的电子光谱。尤其是经过改进并纳入某些共价键的可能性后,在解释第一过渡系的 M^{II} 和 M^{III} 离子的性质方面有显著的成就。(这以后,该理论常称为配体场理论,但这个名称还没有被普遍承认。)

为了全面考虑离子性和共价性,必须求助于跟价键理论和晶体场理论一样,也是在20世纪30年代产生的分子轨道理论(MO)。它之所以没有完全取代其它的化学键理论,是因为定量计算太困难,并且它也不像晶体场理论那样清楚而形象化。

价键理论¹⁴

这个理论用假想的步骤描述配位化合物的形成:

- (i) 从金属移去电子,以生成相应的阳离子;
- (ii) 这些金属的原子轨道进行杂化,提供一组指向配体的等价杂化轨道;
- (iii) 为了保证杂化轨道是空的,金属中的电子就要根据需要

¹⁴ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* 3rd edn., chap. 5, pp. 145—82. Cornell University Press New York, 1960.

进行重排;

(iv)中心离子的杂化轨道同含有孤对电子的配体轨道重叠,以形成 σ 共价键。

杂化作用的一般类型以及杂化轨道的空间分布列于表19.2中,这些涉及价键理论描述配合物的例子可用下列 Co^{2+} 在4-和6-配位的配合物中的电子组态的图解来说明:

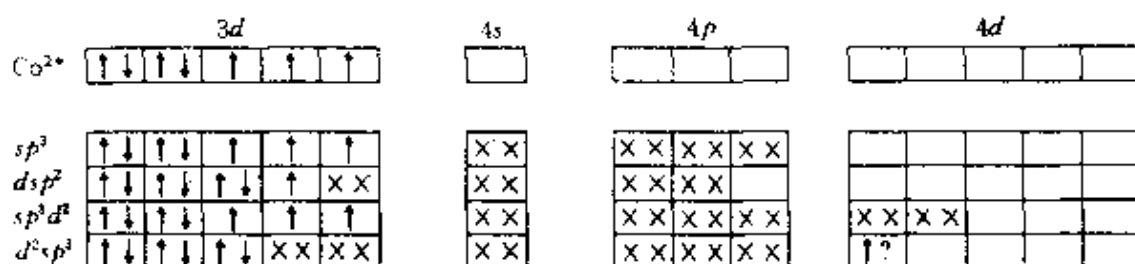


表 19.2 不同类型杂化轨道的空间排列

配位数	原子轨道	杂化轨道	空间排列
2	sp	sp	直线型
3	sp, p	sp^2	平面三角型
4	sp, p, p	sp^3	四面体型
4	sp, p, d	dsp^2 或 sp^2d	平面正方型
5	sp, p, p, d	dsp^3 或 sp^3d	三角双锥型
5	sp, p, p, d, d	dsp^3 或 sp^3d	正方锥型
6	sp, p, p, d, d, d	d^2sp^3 或 sp^3d^2	八面体型

(a) 尽管在本节中说得很明确以使描述更清晰,重要的是别忘了杂化不是一种现象,只是一种数学处理手段,而且杂化轨道没有现实中的物理意义。

显然有两种八面体配合物。其中一种使用3d轨道成键而另一种则使用4d轨道成键,这些分别称为“共价的”或“内轨型”和“离子的”或“外轨型”。在前一种情况中需要有一个未成对的电子跃迁到还未确定的外层轨道上去,这同 Co^{2+} 配合物确实容易氧化成 Co^{3+} 配合物这一事实相符。还可以看出,4-配位化合物以及6-配位化合物的两种形式在未成对电子数方面不同,出现了非键电子。由于一配合物的磁矩取决于未成对的电子数,因而磁矩的测定能够提供有关结构和键型的有用的指示。遗憾的是价键理论不能来说明

磁性的其它方面,像磁矩随温度的变化,对光谱的特性也提不出任何解释。已经发现过渡金属配合物有多种颜色,这与主族元素化合物形成了鲜明的对比,从这个事实来看,这是一个严重的缺陷。正如下一节所指出的价键理论在很大程度上已被晶体场理论加以改进。

19.7 晶体场理论

在这个近似理论中,配位键被设想为完全由带正电荷的阳离子与配体之间的静电引力构成的,即使这种配体实际上没有净剩的电荷,至少有以孤对电子形式指向阳离子的负电荷。

其次的,但时常是决定性的影响是由配体产生的静电场使金属中原来简并的 d 轨道分裂(见附录 I)。要了解何以会发生这种情况,需要考虑 d 轨道的相应角度波函数的图形(图19.12)。

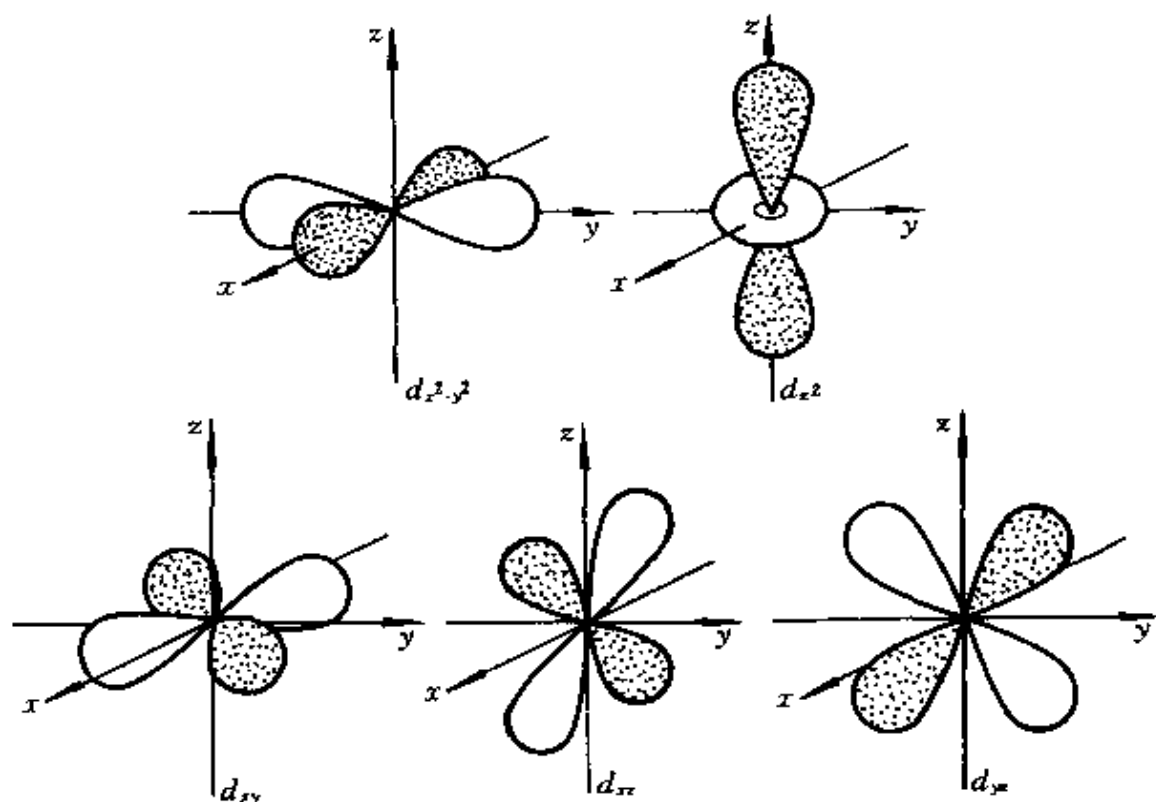


图 19.12 d 轨道的方向性,参看附录 I

d 轨道可分为两种类型:电子云位于互相垂直的 x -、 y -和 z -轴

上的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_z , 以及电子云伸向坐标轴之间的 d_{xy} , d_{yz} 和 d_{xz} 。例如, 一个八面体配合物可以想象是由6个配体(用负的点电荷代表)沿 $x-$, $y-$ 和 $z-$ 轴向阳离子靠近直到它们达到最终平衡位置而组成的。随着配体的靠近, 金属 d 轨道中的电子要受到排斥, 也就是说 d 轨道的能量将要升高, 但程度不同。直接朝着配体的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_z 轨道所受的影响大于伸向配体之间的 d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} 轨道。如图19.13所示, 这种效应可以设想分为两个阶段。首先, 如果把 d 轨道从整体上看

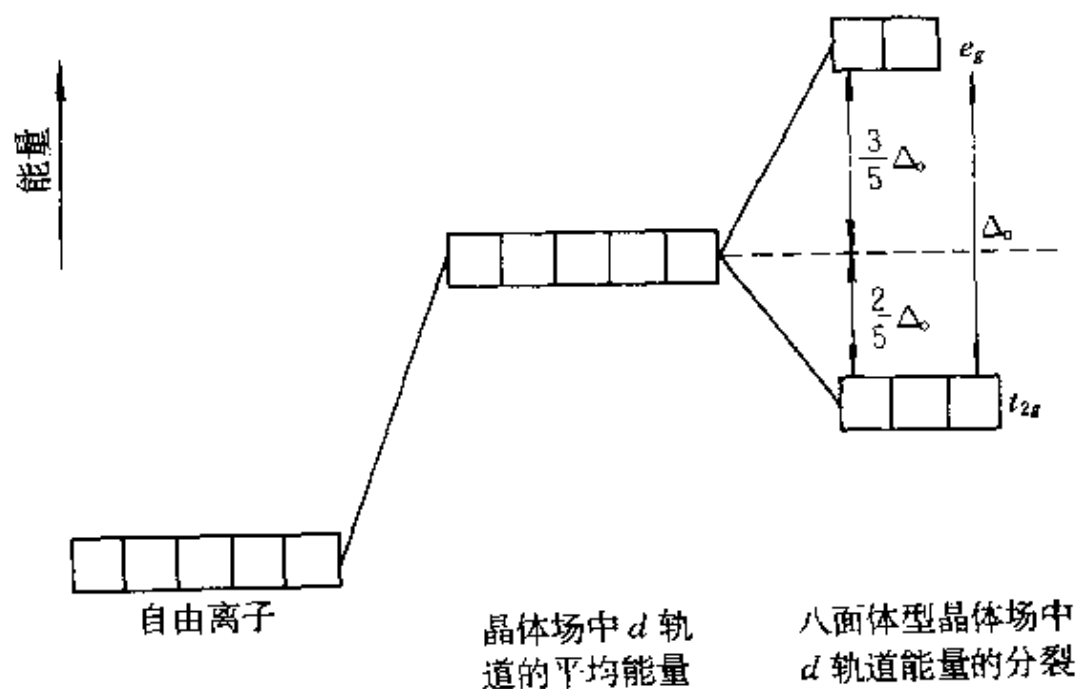


图 19.13 八面体型晶体场对一个自由离子的 d 轨道的影响

成是球形对称的, 因而各自受到同样的影响, 在能量上有一个平均增值。其次, 如上所述, 有两个轨道是轴向的, 而三个轨道是非轴向的, 因此所受到配体的影响是不同的, 故 d 轨道的能量分裂成两组。相对于“平均”能量而言, 轴向轨道(称为 e_g 组)的能量升高, 而非轴向轨道(称为 t_{2g} 组)的能量降低。其差值用符号 Δ_o 或 $10Dq$ 表示。能量的主要变化发生在第一阶段, 但重要的是第二阶段, 因为它可能导致金属离子 d 电子的重排。由于迫使2个电子同占一个轨道需要能量, d 电子倾向保持不成对以便符合Hund规则 (§19.8)。不管怎样,

它们总是要求占据能量尽可能低的轨道。如果 Δ_o 相当大,那些如要排到 e_g 轨道上才能保持不成对的电子可能被迫改成在较低的 t_{2g} 轨道上成对。 d^1, d^2 和 d^3 组态没有这种问题(因为 t_{2g} 组轨道保持简并), d^8 和 d^9 也没有这种情况,其中电子已按需要在较低 t_{2g} 组轨道中成对。但是对于 d^4, d^5, d^6 和 d^7 组态来说,随着 Δ_o 的大小不同,产生两种可能性。如果 Δ_o 很小(相对于同一轨道内的电子与电子的排斥能而言),也就是说晶体场是弱场,则电子尽最大可能保持不成对,其构型是所谓“自旋-成单”或“高自旋”。如果 Δ_o 很大,即晶体场是强场,则电子被迫使在较低的 t_{2g} 组轨道上成对,其构型为所谓“自旋-成对”或“低自旋”。现概括表示在图19.14中。

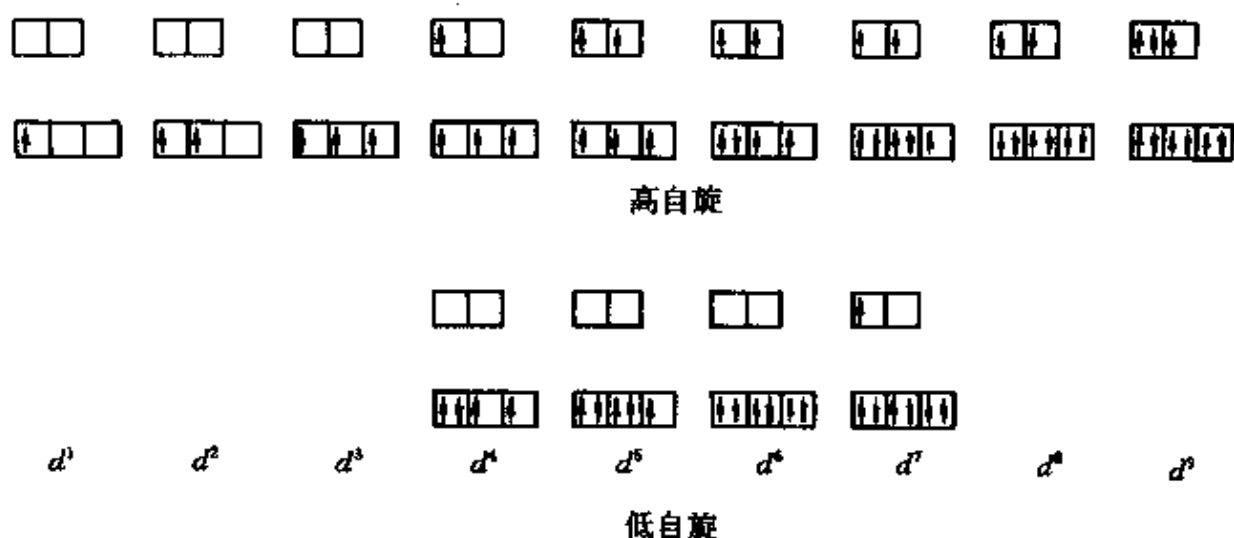


图 19.14 由于八面体型晶体场对过渡金属离子的影响而可能发生的高自旋和低自旋构型

这些排列相当于价键理论的“外轨型”和“内轨型”,在晶体场理论中,被非键电子所避开的 e_g 轨道恰好是价键理论中用来成键的 $(n-1)d$ 轨道上的电子对。 d^7 组态在这两种理论中有些不同,价键理论认为有一个非键电子要跃迁到某个较高的轨道上,而按照晶体场理论,该非键电子保留在一个 e_g 轨道上。

四面体型配合物的形成基本上和八面体型产生的方式相同。

将四面体看成是限定在作为参比的立方体中,对了解金属的 d 轨道与向其靠近的配体之间的关系是有帮助的。此时,轴向的 e 轨道指向立方体的6个面心,而非轴向的 t_2 轨道指向每个棱边的中点。(按照常规,在四面体情况中,不标出脚标 g)。配体是向立方体中的四个顶点(图19.15),而不是朝着电子云密度最大的方向去靠近任

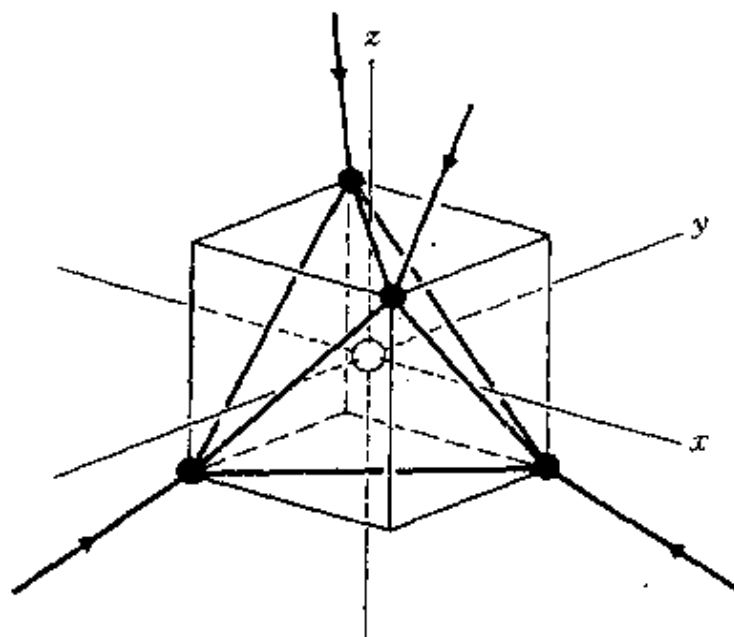


图 19.15 假想的四面体型配合物的形成模型

一轨道,这样一来,清楚地看出, t_2 轨道上的电子受到的排斥比 e 轨道中的电子所受到的要强些。于是 d 轨道的分裂(图19.16)同八面体情况相比是颠倒的,在金属配体,以及金属—配体之间的距离都相

同的情况下, $\Delta_t \simeq -\frac{4}{9}\Delta_o^*$ 。这种情况对于 d^3 、 d^4 、 d^5 和 d^6 离子而言,

产生高自旋和低自旋构型虽然在理论上是可能的,但是由于所产生的晶体场分裂能偏小,实际上低自旋的例子非常稀少。

还有一种可供配位数为4的化合物选择的是平面正方形,其立体化学结构可以看成是 z 轴上的两个配体被移走而成的变形八面

* 下标 t 和 o 分别表示四面体场(tetrahedral)和八面体场(octahedral)。——译者注

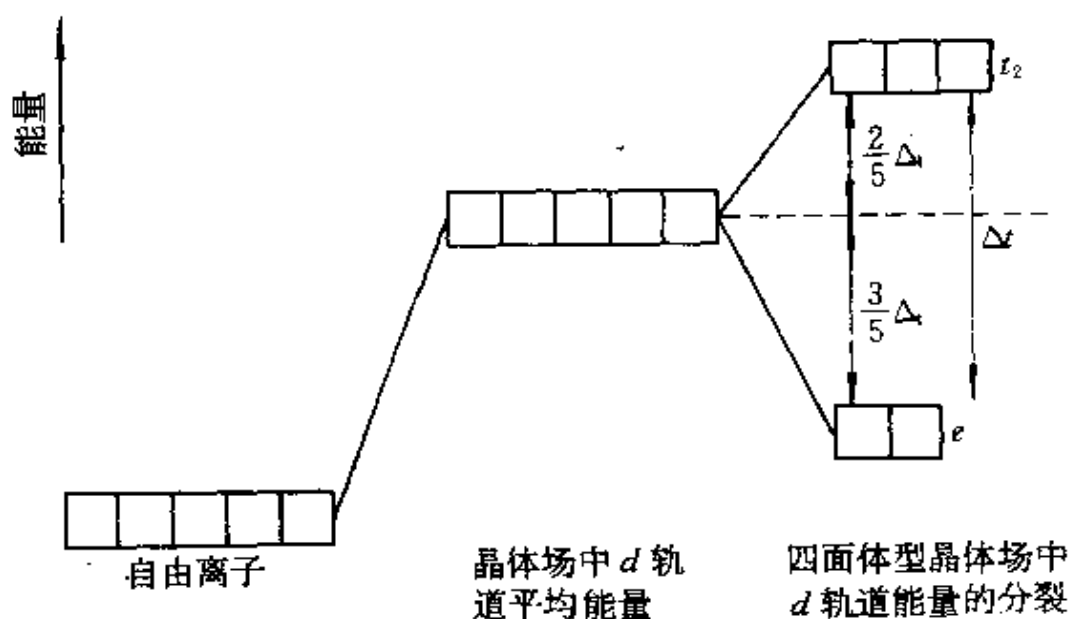


图 19.16 四面体场对一自由离子的d轨道的影响

体配合物。与八面体情况相比,这时产生的 d_z^2 轨道的能量下降很多,有很大的稳定性, d_{xz} 和 d_{yz} 这一对轨道的能量也有少许下降,更趋稳定,由于少了两个配体,剩下的四个配体,有可能向金属离子靠得更紧,以致xy平面上的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 的能量上升成为不稳定轨道(图19.17)。在 d^7 离子 Co^{2+} , d^8 离子 Ni^{2+} , Pd^{2+} 和 Pt^{2+} 的平面正方形配合物中,d电子被迫在较低的4个轨道中成对,留下顶上的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道是空的。这和价键理论的结论相当一致,该轨道被用来成键。

朝四边畸变的八面体配合物是介于八面体和平面正方形之间的中间形式,它的形成可能因为6个配体不是等同的,或者是由于配位层受外界离子的影响。这样畸变的另一个重要原因是Jahn—Teller效应。这是1937年H.A.Jahn和E.Teller提出的理论的一种表现形式,它阐明处在简并电子状态的分子是不稳定的,将经历一种几何变形以降低其对称性,从而分裂其简并态,从配体的角度来看配合物的形成,这就非常容易理解了^{14a}。如前所示,金属的d电

^{14a} I.B.Bersuker. *Jahn—Teller effects in crystal chemistry and spectroscopy* Coord Chem Rev. 14,357—412(1975).

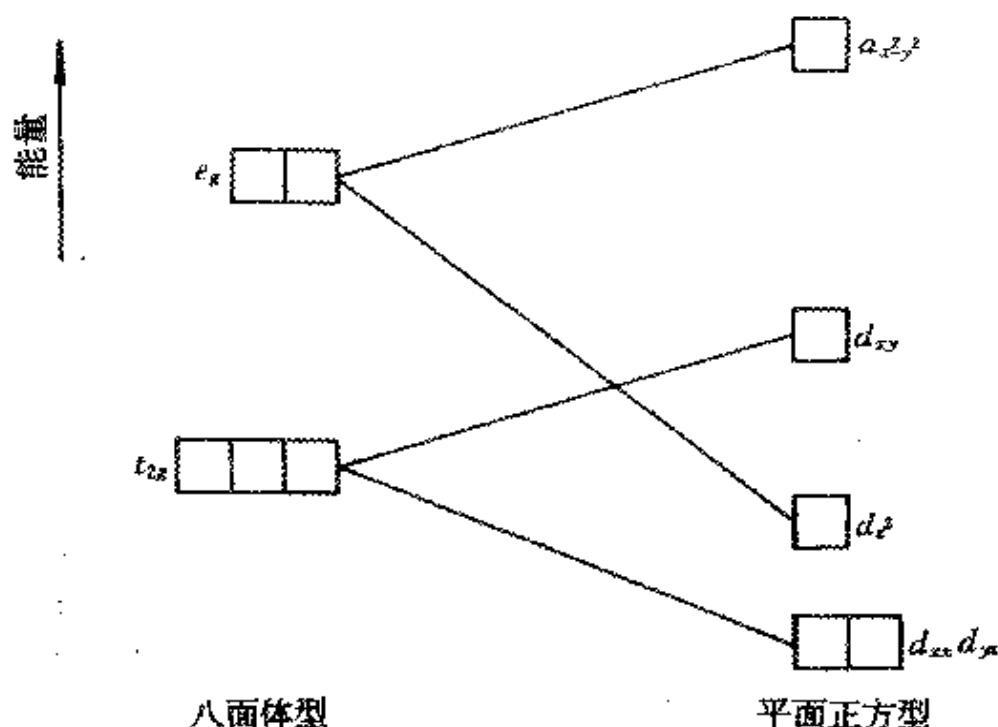


图 19.17 一个原子的d轨道由于移去两个反位配体从八面体型

配合物转变为平面正方形配合物的能量效应

子受到以八面体方式对其施加影响的配体的排斥作用,使d轨道分裂为 e_g 和 t_{2g} 两组——当然,配体也要遭受来自d电子的排斥。如果d轨道是被电子对称地占据,则排斥作用也是对称的,不会发生畸变。另一种情况,如果d轨道被电子不对称地占据着,则排斥作用是不对称的,将会发生畸变,因为某些配体要像其它配体那样靠近金属离子就要受到阻碍。当这种不对称是在 e_g 轨道上时,其影响最大,因为它们直接指向配体,那些畸变最大的电子组态是:

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

$t_{2g}^6 e_g^1$ (低自旋 Co^{II} 和 Ni^{II})

$t_{2g}^9 e_g^3$ (Cu^{II})

如果是 d_{xz} 轨道比 d_{yz} 轨道多含一个电子,则畸变成为沿z-轴拉长的八面体。然而如果多含电子的是 $d_{x^2-y^2}$ 轨道,则可料想到是沿x-和y-轴拉长(也可以说是沿z-轴压扁)。预测将会发生哪种畸

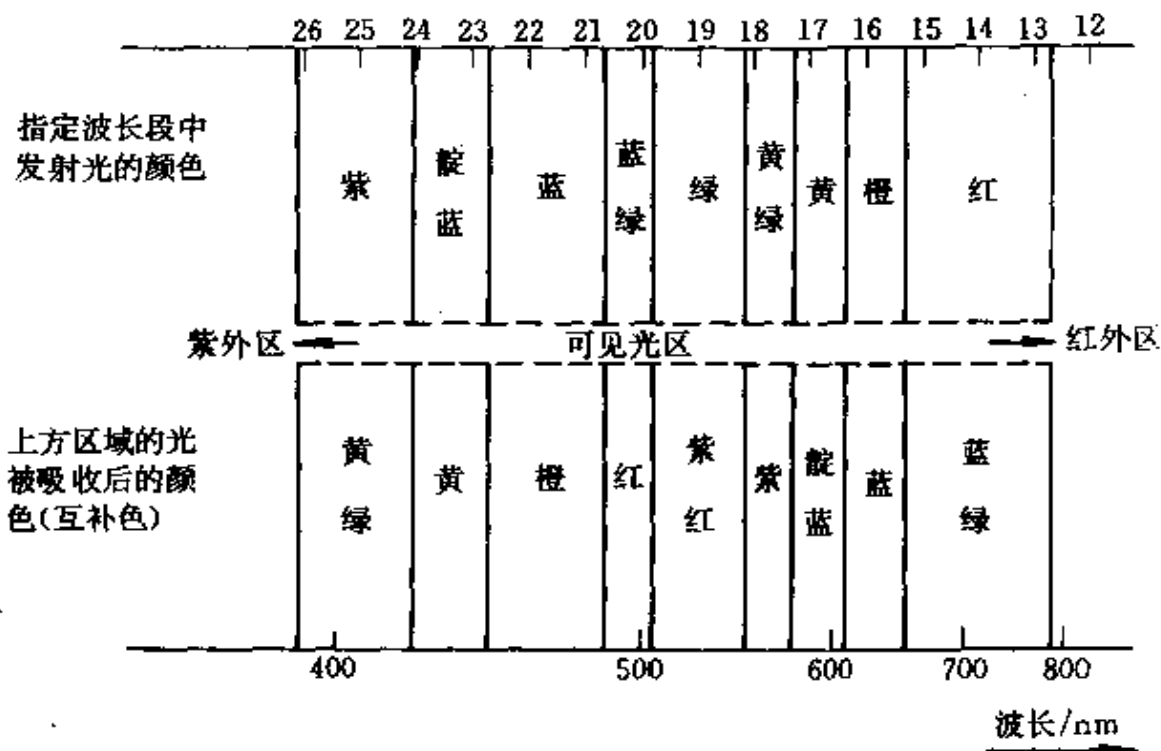
变是不可能的,但事实上,沿一个轴拉长是经常观察到的。

价键理论和晶体场理论都预计未成对电子数所引起的磁矩可用来区别不同的氧化态和立体化学结构,这种预测仍然正确。此外通过晶体场理论还可能解释过渡金属配合物的颜色。

19.8 配合物的颜色¹⁶

如果一物质的内能改变所需要的能量 E 可以由可见光的量子来提供,一般说来该物质是有颜色的。光的频率 ν 可由 $E=h\nu$ 或 $E=hc/\lambda$ 来决定,式中 h 为Planck常数, c 为光速。相当于可见光频率范围的能量 E 是和电子跃迁相对应的,所以如果要解释过渡金属化合物的颜色,就必须考虑可能有的电子跃迁。参看图19.18。

能量/ $10^3\text{cm}^{-1}\text{(a)}$



(a) $10^3\text{cm}^{-1}(\text{分子})^{-1} \equiv 1\text{kK}(\text{分子})^{-1} = 1.1963 \times 10^{-3}\text{kJ mol}^{-1}$

图 19.18 可见光谱区的颜色

¹⁶ B.N.Figgis, *Introduction to Ligand Fields*. Chap.9, pp.203—47. Interscience New York, 1966.

最简单的情况是 d^1 组态,以 Ti^{3+} 为例,它在水溶液中为红紫色。这方面的信息完全可由其吸收光谱(见图19.20)提供,它表明所观察到的颜色,是由于入射的白光中的绿色部分被吸收而产生的。如果我们假定 Ti^{3+} 的水溶液中含有八面体型 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$,那么这个现象能得到满意的解释,光波的吸收波数在 $\sim 20\,000\text{cm}^{-1}$ (或波长 $\sim 500\text{nm}$)范围内,使单个 d 电子从较低的 t_{2g} 轨道激发到一个较高的 e_g 轨道。此外,它还指示 Δ_o 的值($=hcN_0/\lambda$):将 $h=6.626\times 10^{-37}\text{kJ}\cdot\text{s}$, $c=2.998\times 10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, Avogadro常数 $N_0=6.022\times 10^{23}\text{mol}^{-1}$ 以及 $\lambda=500\text{nm}=5\times 10^{-7}\text{m}$,代入式中得出 $\Delta_o\approx 239\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(实际上常简化说成 $\Delta_o=20\,000\text{cm}^{-1}$,尽管 cm^{-1} 不是一个真正的能量单位。)

Δ_o 的值常常是和键能同一个数量级,上述例子中的 Δ_o 值与 Cl_2 中的 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键的能量($242\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)很相近。

比充满的 d 亚层差一个电子的 d^9 组态非常近似于 d^1 ,因为它的一个“正性空穴”和一个电子相反,将空穴从一个 e_g 轨道移到一个 t_{2g} 轨道,同样需要一个 Δ_o 能量。

d^2 到 d^8 组态没有这么简单,需要更为复杂的处理。晶体场理论对它们的光谱的恰当解释需要有静电场分裂金属离子光谱项这方面的了解,有关这方面的细节超出本课题的范围,假若不要求很精确,就有可能把谱项与电子组态的联系起来,以便更容易理解。

正如一个单独电子的角动量曾用小写字母量子数 l 和 m_l (见第2章)表示其特性一样,一个多电子原子的总角动量可用大写字母量子数 L 和 S 来表示其特性。与 L 和 S 相关的角动量是由用 l 和 m_l 表示的各个电子的角动量按照Russell-Saunders(或LS)耦合方式^{*}推导而来的矢量和。光谱项是用来简单说明能显示角动量大小的——对 L 和 S 值的常用符号,从而也(部分地)反映出原子的能量。

^{*} 这种耦合模式对于3d过渡元素很适用,但对4d和5d过渡元素却不太令人满意。

基态谱项是描述能量最低时原子的电子排布的光谱项, 晶体场对于孤立的过渡金属离子(自由离子)的基态谱项的作用是造成所观察到的光谱的主要原因。推导此自由离子基态谱项所需的加法可按下列程序进行。

总的自旋量子数 S 是各个电子的自旋量子数($m_s = \pm \frac{1}{2}$)的代数和, 即 S 等于未成对电子数的一半。根据Hund第一规则, S 尽可能取最大值, 这就意味着不成对的电子数要尽可能多些。总的量子数 L 是磁量子数(m_l)的代数和, Hund第二规则指出 L 尽可能取最大值, 这是和第一规则一致的。利用方格(轨道)作图能很好地说明这些规则的应用。每个方格上标出一个 m_l 值, 从左到右逐一填充方格, 可以自动满足Hund的两个规则。

$$m_l = +2 \quad +1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$$

--	--	--	--	--

例如, 就 d^3 而论, 得知 $S = \frac{3}{2}$ 和 $L = 2 + 1 + 0 = 3$

$$m_l = +2 \quad +1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$$

↑	↑	↑		
---	---	---	--	--

L 和 S 的值确定了一个 d^3 离子的基态谱项, 其惯例表示符号写成 4F 。写在左上角的上标系“自旋多重态” $2S+1$, 字母 F 是根据 L 的值而来的, 这和表示轨道的符号是根据 l 的值而定的方式完全一样。即:

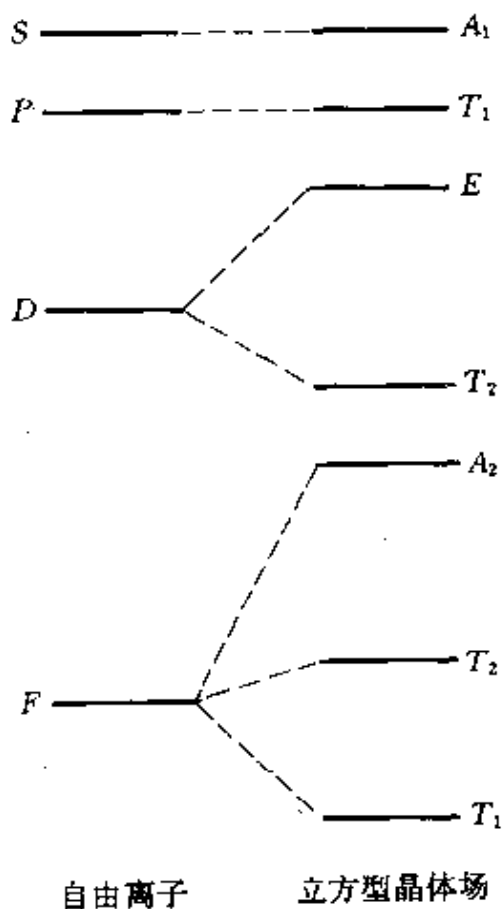
S, P, D, F, \dots 相当于 $L=0, 1, 2, 3, \dots$

用这种方法, d^x 自由离子基态谱项可表示为:

$x=1$	2	3	4	5	6	7	8	9
基态谱项= 2D	3F	4F	5D	6S	5D	4F	3F	2D

除标出的自旋多重态以外, 每一光谱项还有轨道多重态

$2L+1$ 。这类似于多重态 $2l+1$ ，它告诉我们在自由离子中每一种电子亚层(s, p, d 或 f)有多少简并轨道。



正像晶体场消除原子轨道的简并性一样，轨道的多重态也消除了基态谱项的轨道简并性，而产生若干如图19.19所示的光谱支项。

图中光谱支项所用的符号及其附属的右下标与原子的波函数的对称性有关，在正八面体型情况中，下标还要加 g 。对于当前的目的，如果略去下标并且简单地把 A 看成一个轨道未简并的项， E 看成二重简并项， T 看成三重简并项也就足够了。显然，自由离子谱项的轨道多重态常保留到由它分裂而成的光谱支项的集合体中去。支项像派生出它的亲谱项一样也是以其自旋多重态作为上标加在左上角。

图 19.19 在立方型晶体场中自由离子光谱项的分裂

用下的分裂，并非总是如上图所示；它可能倒转过来，重要的是知道什么时候会这样。问题在于 d 轨道分裂后为了判断处于低能级的是 t_{2g} 轨道还是 e_g 轨道，只需要知道立方型晶体场是八面体型还是四面体型，可是对于 D 和 F 谱项还需要知道分裂之前所含的电子数。

d^1 离子在八面体场中的基态组态为 t_{2g}^1 ，这个单电子可以占据三重简并的 t_{2g} 轨道中的任何一个轨道。因此它有一个轨道简并度等于3的状态，相应于基态 T 谱项。如果这个电子被激发到一个 e_g 轨道上去，则其轨道简并度只等于2，所以激发态 e_g^1 构型相当于在能量上超出 T 一个 Δ 的 E 谱项。反过来，一个 d^9 离子在八面体场中的基态构型为 $t_{2g}^6 e_g^3$ ，此时“正性空穴”可以处在2个简并的 e_g 轨道中的任

何一个轨道。这是一个简并度等于2的状态,相应于一个 E 谱项。如果一个 t_{2g} 上的电子被激发到 e_g 能级,则实际上相当于“空穴”转移到一个 t_{2g} 轨道,轨道简并度同样等于3。所以激发态 $t_{2g}e_g$ 构型相当于一个在能量比 E 超出一个 Δ 的 T 谱项。换句话说, d^9 的基态谱项就是 d^1 的基态谱项倒转过来。于是,在看成是单电子跃迁的基础上, d^1 和 d^9 构型的光谱同样是最容易说明的,但是对于 d^2 构型,就出现复杂的情况。

在八面体场中,基态构型 t_{2g}^2 容许三重简并排列,因此相应于一个基态 T 谱项。如果有一个电子被激发,它将能占据2个 e_g 轨道中的任何一个,同时未被激发的电子则会占据3个 t_{2g} 轨道中的任何一个。这表明其轨道多重态为 $2 \times 3 = 6$,也就是两个 T 谱项就够了。加上已经讲过的基态 T 谱项,这种情况产生总轨道多重态为 q 的3种 T 谱项,迄今我们是从只有七重态的自由离子的基态 F 谱项着手的。这暗示自由离子的 F 谱项实际上还伴随有一个自旋多重态相同的激发态 P 谱项。对每一个能被检验的基态 F 谱项的离子来说,这是正确的,这意味着应予考虑总的轨道多重态为 $7 + 3 = 10$ (到此为止,轨道多重态为9的已经讲过了)。剩下的光谱项应当是非简并的 A 谱项,相应于两个电子同时跃迁到激发态 e_g 轨道,由于光谱支项的自旋多重态没有变,它们在 e_g 轨道上保持不成对,所以只有一种可能的排列。在此基础上,可预计到 F 谱项的相邻支项之间的间隙为 Δ ,它相应于一个电子接着另一个电子从 t_{2g} 跃迁到 e_g 轨道。它是将光谱项与电子组态同等对待所具有的近似值的一种量度, A 和中间的 T 谱项实际上相隔一个 Δ ,而两个 T 谱项仅相差 $4\Delta/5(8Dq)$ 。同样的考虑完全能应用到所有的 d^n 离子,其结果概括在表19.3中。

在继续深入讨论之前,需要扼要地提到一个能使所考虑的问题简化的规则,称为“自旋选择定则”。这个定则指出,不涉及改变不成对电子数的电子跃迁才是被允许的。这意味着只有自旋多重态与基态谱项相等的(最大的)谱项之间的电子迁移才需要考虑,其

它的(激发态)光谱项可予以忽略。经仔细检查表19.3可以看出, 每种 d^n 离子包括最大不成对电子数在内的所有可能的电子排布都被考虑到了, 因此, 为说明3种离子的 $d-d$ 跃迁光谱的主要特征所需的光谱项均已列出[†]。

显然, d^1 、 d^4 、 d^6 和 d^9 离子应产生一个自旋-容许的 $d-d$ 跃迁吸收谱带。同样地, d^2 、 d^3 、 d^7 和 d^8 应产生3个自旋-容许的吸收谱带, 而 d^5 则没有。

某些典型八面体型 $[M(H_2O)_6]^{n+}$ 离子的实际光谱列于图19.20。它们和上述预示相当符合, 因而可以估计 Δ_o 的允许值, 还可以看出, 谱带是很宽的, 而且有许多还表现出精细结构的清晰迹象。

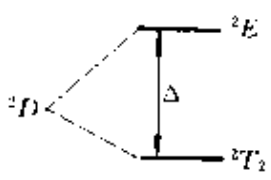
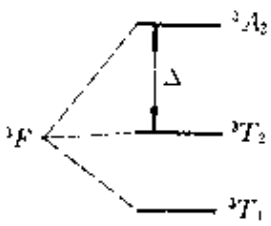
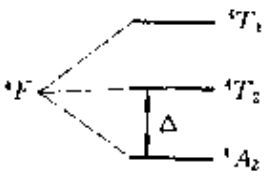
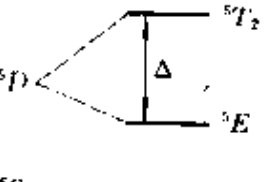
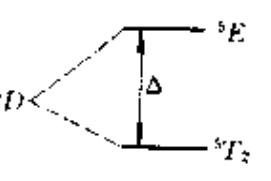
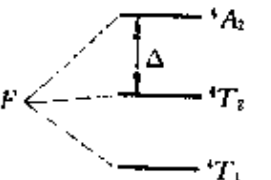
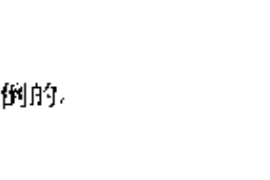
分子的振动使得 Δ 值不断地波动, 因此加宽了谱带, 而离子的自旋角动量和轨道角动量之间的作用(自旋-轨道耦合)使某些谱项分裂, 这也是精细结构的一个起因。

至今所论述的光谱都是有关 d^n 阳离子在弱八面体场中的情况。在四面体场中, D 和 F 谱项的分裂是颠倒的, 但没有改变可能的跃迁数目。主要差异是四面体场一般比八面体场弱, 所以吸收谱带在能量较低处, 并且, 由于和轨道选择定则有关的原因[†], 谱带通常大约强十倍以上。

如前所述, d^1 到 d^7 离子在强八面体晶体场中采取自旋-成对的或低自旋的排布。这些和在基态谱项中的变化对应, 虽然根据基本原理解出这些新的基态谱项是件麻烦事, 但是用已经概括出来的道理从已知的电子组态去推导它们却比较简单(表19.4)。

[†] 另一条定则称为Laporte轨道选择定则, 指出在同组原子轨道内部只有一种电子再分配的跃迁是被禁阻的。这显然禁阻刚才讲过的光谱项之间的所有跃迁, 但实际上也有使该定则部分破例的跃迁过程。然而, 这个定则乃是说明过渡金属的简单盐类何以远不及 $KMnO_4$ 这类化合物颜色深的原因, 后者的颜色起因于氧原子和锰原子之间完全容许的电荷迁移(§ 24.3.2)。

表 19.3 电子组态为 d^n 的离子在八面体场中^(a)
与基态光谱项的相互关系(为了简明,下标 g 均已省略)

d^1 2个轨道中1个电子, \therefore 轨道简并度=2 3个轨道中1个电子, \therefore 轨道简并度=3, 同下面的 ${}^3T_2(P)$.	d^1		e^1 t_2^3
d^2 2个轨道中2个电子, \therefore 轨道简并度=1 2个轨道中1个电子; 以及3个轨道中1个电子, \therefore 轨道多重态=6[也同上面的 ${}^3T_2(P)$] 3个轨道中2个电子, \therefore 轨道简并度=3	d^2		t_{2g}^4 e^2 $t_{2g}^3 e^1$ t_2^3
d^3 3个轨道中1个电子; 以及2个轨道中2个电子, \therefore 轨道简并度=3 3个轨道中2个电子; 以及2个轨道中1个电子, \therefore 轨道多重态=6 3个轨道中3个电子, \therefore 轨道简并度=1	d^3		t_{2g}^6 $t_2^3 e^1$ t_2^3
d^4 3个轨道中2个电子, \therefore 轨道简并度=3 3个轨道中3个电子, 以及2个轨道中1个电子, \therefore 轨道简并度=2	d^4		$t_{2g}^6 e^2$ $t_{2g}^5 e^1$ $t_2^4 e^2$
d^5 5个轨道中5个电子, \therefore 轨道简并度=1	d^5		$t_{2g}^6 e^3$ t_2^5
d^6 想象成4个“正性空穴”对 d^5 正好和 d^4 的相反	d^6		$t_{2g}^6 e^2$ $t_2^4 e^2$
d^7 想象成3个“正性空穴”, 则 d^7 正好和 d^3 的相反	d^7		$t_{2g}^6 e^3$ $t_2^5 e^1$
d^8 和 d^9 基于“正性空穴”, 与 d^2 和 d^1 相反	d^8 和 d^9		

^(a) 对于四面体晶体场, 每一种情况中的分裂是颠倒的。

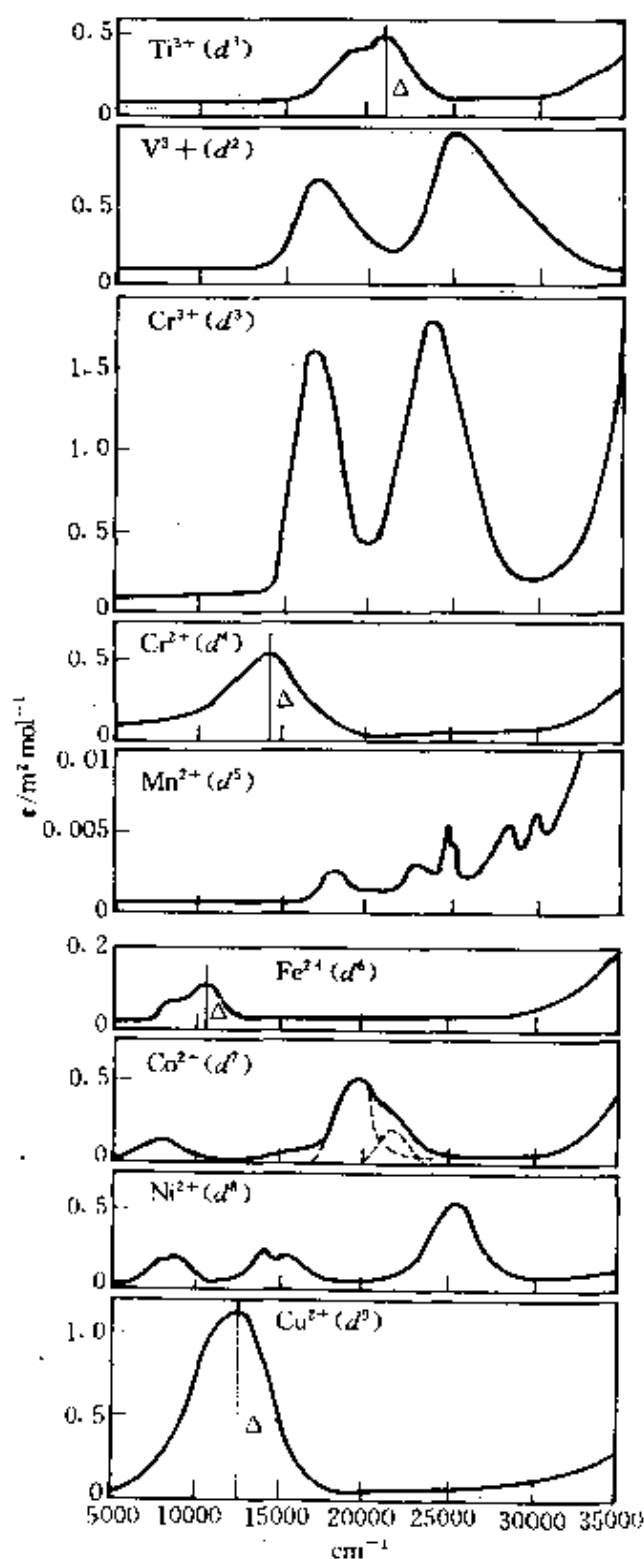


图 19.20 第一过渡系离子水溶液的吸收光谱
(选自 *Introduction to Ligand Fields*, B.N. Figgis, Interscience, 1966)

Ti³⁺(d¹)

自由离子基态谱项为²D, 有1个主要吸收峰, $\Delta \sim 21000 \text{ cm}^{-1}$

V³⁺(d²)

自由离子基态谱项为³F, 应有3个主要吸收峰, 第一条谱带看不清是由于电荷转移在紫外区。(见 §22.3.6 有关光谱分析)

Cr³⁺(d³)

自由离子基态谱项为⁴F, 应有3个主要吸收峰, 第一条谱带看不清是由于电荷转移在紫外区(见 §22.3.6 有关光谱分析)

Cr²⁺(d⁴)

自由离子基态谱项为⁵D, 有1个主要吸收峰 $\Delta \sim 14000 \text{ cm}^{-1}$

Mn²⁺(d⁵)

自由离子基态谱项为⁶S, 无自旋-容许吸收谱而且模糊不清, 自旋-禁阻谱带极其弱(见 §24.3.4 有关光谱分析)

Fe²⁺(d⁶)

自由离子基态谱项为⁵D, 有1个主要吸收峰 $\Delta \sim 10500 \text{ cm}^{-1}$

Co²⁺(d⁷)

自由离子基态谱项为⁴F, 应有3个主要吸收峰(见 §26.3.3 有关光谱分析)

Ni²⁺(d⁸)

自由离子基态谱项为³F, 应有3个主要吸收峰(见 §27.3.4)

Cu²⁺(d⁹)

自由离子基态谱项为²D, 有1个主要吸收峰, $\Delta \sim 12500 \text{ cm}^{-1}$ (见 §28.3.4)

表 19.4 在强八面体晶体场中 d^4 到 d^7 离子的基态谱项

离子	低自旋组态	未成对电子数	$2S+1$	轨道简并度	基态谱项
d^4	t_{2g}^4	2	3	3个轨道中2个“空穴” ∴轨道简并度=3	3T
d^5	t_{2g}^5	1	2	3个轨道中1个“空穴” ∴轨道简并度=3	2T
d^6	t_{2g}^6	0	1	非简并的	1A
d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	2	2个轨道中1个电子 ∴轨道简并度=2	2E

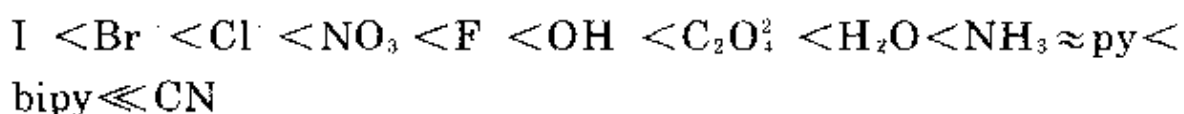
一个给定离子的自旋成对可以想象是随着晶体场由“弱”增到“强”而使激发态的低自旋谱项连续降低,直到最终代替作为基态谱项的高自旋谱项为止。在晶体场非常接近这两者的转变点时,离子随温度变化将改变它们在两个能级中的分布状况,这导致颇为复杂的磁性质¹⁶,后面的章节中有这种例子。

包括大部分第二和第三过渡系元素的配合物在内的强场配合物的光谱是由从基态谱项到自旋多重态相等的较高谱项的跃迁而产生的。用这种简单的处理方法不能辨认这些谱项的,只要说明自旋-容许的跃迁为数更多就够了,但是它们产生的吸收谱带受更强的电荷跃迁波段的影响而经常模糊不清。

根据对大量光谱的分析,能够对决定晶体场分裂能 Δ 大小的因素作出一些概括。配体的数目和配置的重要性已经引起注意 (§19.7),将配体按其于给定金属离子配合时所产生 Δ 的递升次序排列时,可以明显地看出配体的重要性。这个序列能运用于不同的金属,并发现除了极少数例外,在各种情况中这个次序都一样。

¹⁶ E.K.Barefield,D.H.Busch,and S.M.Nelson,Iron,cobalt,and nickel complexes having anomalous magnetic moments,*Q.Revs.***22**,457—98(1968).R.L.Martin and A.H.White.The nature of the transition between high-spin and low-spin octahedral complexes of the transition elements,*Transit.Met.Chem.***4**,113—98(1968).H.A.Goodwin,Spin transitions in six-coordinate iron(II)complexes,*Coord.Chem.Revs.***18**,293—325(1976).

为纪念该领域的两位先驱者, 这个次序被称为Fajans—Tsuchida光谱化学序¹⁷:



解释这个序列的企图只得到了部分的成功。卤化氢在水溶液中的电离常数的大小是 $HI > HBr > HCl > HF$, 表明卤离子与 H^+ 结合的能力和它们与金属离子配位的能力的次序是相同的。然而, 这种一致无论如何不能推广到整个全部序列, 显然还有其它因素。

金属离子的重要特征是氧化态和有效核电荷。显然, 一种给定金属与配体之间的静电吸引力随金属的形式电荷(即氧化态)而增加, 这会使它们更靠近, 并使金属的 d 电子受较大的排斥。当第一过渡系金属离子从 M^n 变为 M^{n+1} 时, Δ 大约增加一倍。同一副族中相同电荷金属离子从第一过渡系到第二过渡系, Δ 大约增加三分之一, 从第二过渡系到第三过渡系也是大约增加三分之一。这是由于金属有效核电荷增多, 对配体的吸引增强, 这也是第二和第三过渡系中低自旋(强场)配合物之所以普遍的主要原因。

19.9 晶体场分裂的热力学效应¹⁸

在§19.7中已经指出, 如果未处在晶体场中之前总的 d 亚层是球形对称的话, 晶体场分裂使得一部分 d 轨道更趋稳定, 而一部分

¹⁷ K.Fajans, Struktur und Deformation der Elektronenhüllen in ihrer Bedeutung für die chemischen und optischen Eigenschaften anorganischer Verbindungen, *Naturwissenschaften* 11, 165—72(1923). R.Tsuchida, Absorption spectra of coordination compounds, *Bull.Chem.Soc., Japan* 13, Part I, 388—400; Part II, 434—450; Part III, 471—80(1938). C.K.Jørgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Chap.7pp.107—33, Pergamon Press, Oxford, 1962.

¹⁸ P.George and D.S.McClure, The effect of inner orbital splitting on the thermodynamic properties of transition metal compounds and coordination complexes, *prog.Inorg.Chem.* 1, 381—463(1959).

d 轨道不如原来稳定。一个 t_{2g} 电子可使一八面体型配合物的稳定性增加 $\frac{2}{5}\Delta_o$ 。而一个 e_g 电子则使其降低 $\frac{3}{5}\Delta_o$ 。所有 d 电子的净电效应显示了附加稳定性,这一附加稳定性都可以认为是由于晶体场使 d 轨道分面裂产生的。并称之为晶体场稳定化能(CFSE)。

d 电子数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CFSE/ Δ_o (八面体场中的高自旋离子)	0	$\frac{2}{5}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{3}{5}$	0	$\frac{2}{5}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{3}{5}$	0

这种额外的稳定性通过诸如束缚能、晶格能及标准还原电位这样的热力学实验值表现出来。最完整的一套数据是二价离子的水合热,



如图19.21所示, ΔH° 的实验值可联成一条不规则的双峰曲线。可是,如果从 ΔH° 中减去各自的CFSE,则“校正”值均非常接近地落到通过球形对称的 d^0 , d^5 和 d^{10} 离子3点的平滑曲线上,于是CFSE为Irving - Williams稳定序 (§19.3) 提供一个现成的解

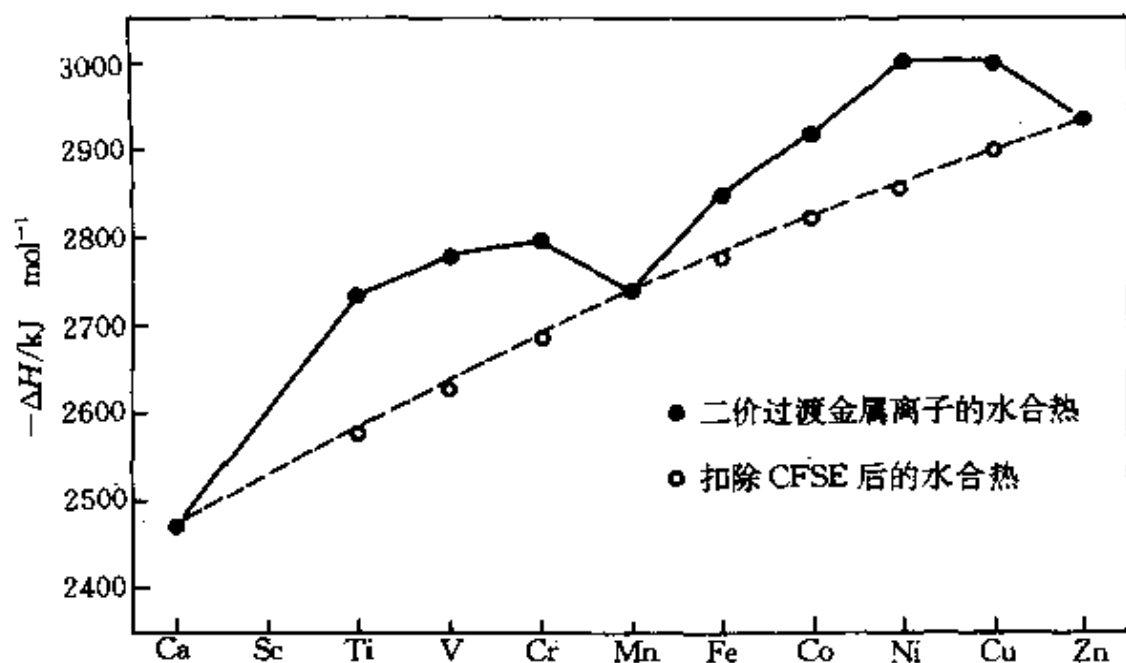


图 19.21 二价离子的水合热

释¹⁸,还被很多人用来指明静电的晶体场模型在本质上是正确的,这实际上是它被化学家接受的主要原因之一。

19.10 配合物的磁性

有效磁矩 μ_e 的测定能用来估算未成对电子数 n ,从而无论用价键理论还是晶体场理论均可推断金属配离子的立体化学结构、价键类型或氧化态。这种关系可用所谓“纯自旋”磁矩公式极其简单地表示出来:

$$\mu_e = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM (即Bohr磁子)}$$

这个等式正如其名称的含意那样,是假定只有自旋角动量对产生磁矩有影响而推导出来的。事实上轨道角动量对其也有或多或少的贡献,因而 μ_e 的实验值和根据“纯自旋”算得的值有差异。晶体场理论对此提供了解释,这是它超过价键理论的明显优点。

能够产生轨道角动量(即由电子电荷绕核旋转而产生的)并且对 μ_e 有轨道贡献的条件是至少有两个形状相同的简并轨道而且它们被电子占据的情况不同。在这种情况下,由于简并轨道的互变,电子可以绕一特定轴旋转。实际上这就是产生一个基态 T 谱项的情况。然而,如果排除轨道贡献,就会产生 A 和 E 基态谱项。已注意到,八面体型和四面体型晶体场产生的谱项分裂彼此相反,所以对每种 d^n 离子来说,一种立体化学构型产生一个基态 T 谱项,而另一种立体化学构型则产生一个 A 或 E 基态谱项(表19.5)。如果能探测到一个轨道的贡献,就能识别立体化学构型。在有些情况中, μ_e 值超过了“纯自旋”值,这足以指明有轨道的贡献。然而,这很少是靠得住的,较好的办法是在一定温度范围内测定 μ_e 值。已介绍过

¹⁸ J.Bjerrum and C.K.Jørgensen, *Crystal field stabilization and tendency towards complex formation of first transition group elements*, *Rec. Trav. Chim.*, 75, 658-64 (1956).

表 19.5 八面体型和四面体型 d^n 离子的轨道贡献(OC)

自由离子 d^n		低自旋八面体型		高自旋八面体型		四面体型	
x	基态谱项	有轨道贡献	无轨道贡献	有轨道贡献	无轨道贡献	有轨道贡献	无轨道贡献
1	2D			2T			2E
2	3F			3T			3A
3	4F				4A	4T	
4	5D	3T			5E	3T	
5	6S	3T			6A		6A
6	5D	1A		5T			5E
7	4F		1E	4T			4A
8	3F				3A	3T	
9	2D				2E	2T	

的自旋-轨道偶合是吸收光谱有精细结构的原因 (§19.8), 对于第一过渡系元素, 实际上引起 T 谱项分裂的能量和热能在同一个数量级。 T 谱项的这些支项产生一个由温度而定的磁矩, 这是存在有轨道贡献的极好证明(见§25.3.4)。

19.11 配位场理论

静电晶体场模型在解释许多过渡金属化合物的物理性质方面的成功虽然并非不重要, 但有很多迹象表明共价性仍然在配位键中充当主要角色。由电子自旋共振和核磁共振的测定提供的一些最直接的证据, 显示可察觉的未成对电子的电子云密集在配体上而不是在金属上; 在光谱化学序中配体的强弱次序不能从纯静电的基础来解释, 显然, 任何令人满意的解释必须涉及多种因素, 共价性是其中之一; M^0 离子的水合热的变化能够很好地用晶体场稳定化能来解释, 但是若将其应用到共价性程度较高的 M^{II} 离子, 却不足以解释所观察到的变化。

为了在基本上属于静电性的描述中容纳一定程度的共价性, 作了若干校正。在磁学中引进了“轨道衰减因子”或称“电子离

域因子” k ，以解释由于 d 电子的电子云从金属移向配体的离域而引起的轨道贡献衰减。在吸收光谱的分析中同样引进了Racah“电子间互斥参数” B 。一个配合物的 B 值越低于自由离子的 B 值，就可以假定 d 电子的电荷膨胀(扩展)的程度越大。1958年C.E.Schäffer和C.K.Jørgensen²⁰把配体按照它们 B 值降低的顺序排成一个表，称之为电子云扩展(nephelauxetic, 云的膨胀)序列即“云扩顺序”。

F^- , H_2O , NH_3 , $C_2O_4^{2-}$, en, Cl^- , CN^- , Br^- , I^- 像光谱化学序一样，它大体上与金属离子无关，但是与光谱化学序不同，随着这个次序(从左到右)，可料到含有愈来愈多的共价性。

19.12 分子轨道理论

分子轨道理论无疑是适用包括从静电极端到共价极端的各种可能性在内的最完整的理论。遗憾的是，它也是最复杂的，难以进行定量计算。不过，现代计算技术在克服这个缺点方面已经做了许多工作，从而使各种分子轨道计算的结果得到日益增多的应用。

分子轨道理论的基本假定是：只要金属轨道与配体轨道有合适的对称性，它们就会重叠并组合。一种近似的方法是用适当的金属原子轨道与配体的原子或分子轨道通过原子轨道线性组合(LCAO)形成分子轨道。因为能量相差太大的金属轨道与配体轨道之间的组合可以忽略不计，所以只考虑价轨道。

在八面体型配合物 ML_6 中，金属有6个 σ 轨道，即 nd 组中的一对 e_g 轨道，加上 $(n+1)s$ 和3个 $(n+1)p$ 轨道。每个配体各有一个 σ 轨道(含有孤对电子)，它们组合成具有适宜对称性的轨道与金属的 σ 轨道相重叠(图19.22)。来自配体的6个电子对放在6个最低的分子

²⁰ C.E.Schäffer and C.K.Jørgensen, The nephelauxetic series of ligands corresponding to increasing tendency of partly covalent bonding *J.Inorg.Nuclear Chem.* 8,143—8(1958).

轨道中,留下非键的金属 t_{2g} 轨道与反键的 e_g^* 轨道来容纳原在金属上的电子。图的中间部分的确很像是晶体场理论所描述的 e_g/t_{2g} 分裂,不同的是现在 e_g^* 轨道具有某些配体的特性,这暗示有共价性。配体轨道的能量与金属原子轨道的能量相比如果低得越多,则所成的键就越趋近于静电性的极端。

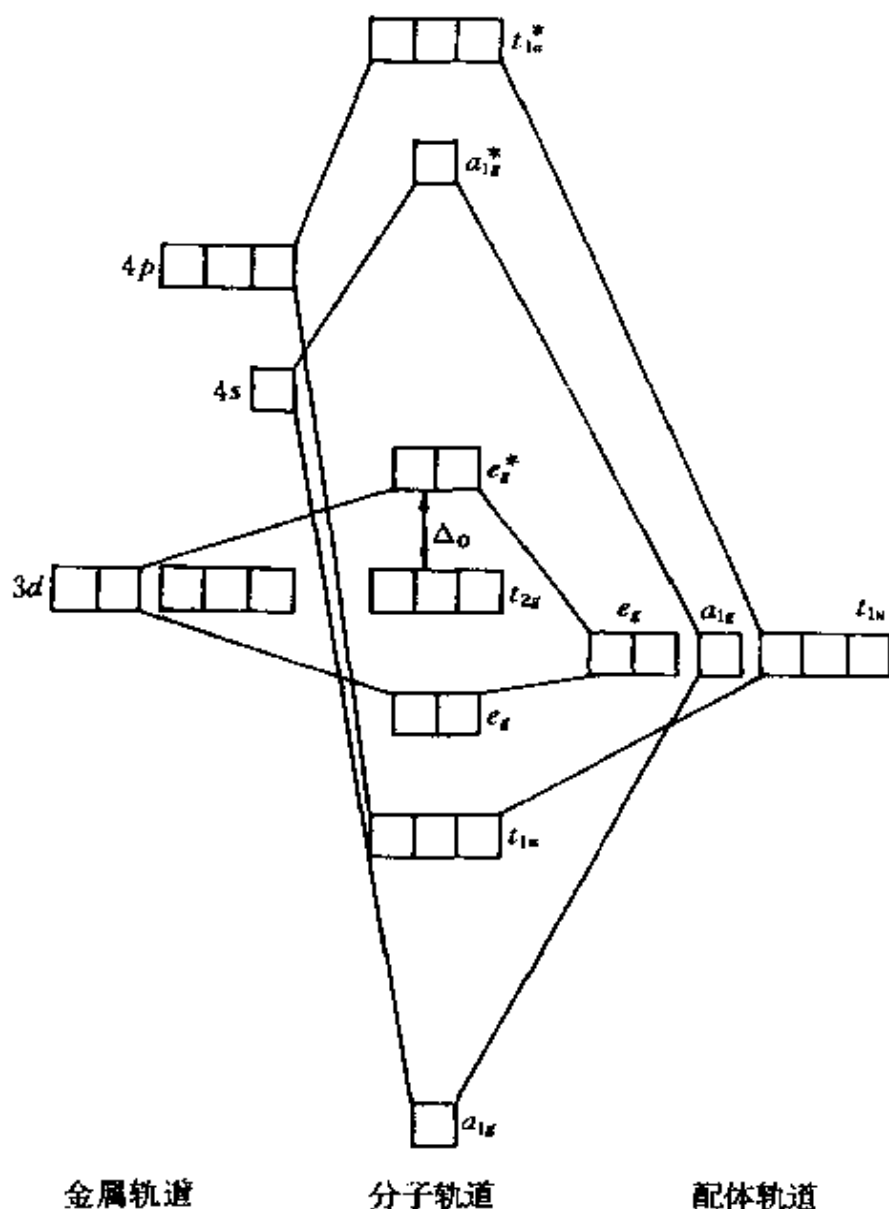


图 19.22 第一过渡系金属的八面体型配合物的分子轨道图解(在此简图中只考虑了 σ 作用)

如果配体不仅有 σ 对称性的轨道而且也有 π 对称性的轨道,情况就发生深刻的变化,因为这些轨道会和金属的 t_{2g} 轨道重叠。可以出现两种情况。或者配体的 π 轨道是空的而且其能量比金属的 t_{2g} 轨道的能量高,或者配体的 π 轨道已填满而且其能量低于金属的 t_{2g} 轨道(图19.23)。前者实际上使 Δ_0 值增大,这是包括诸如CO、NO⁺和CN⁻之类配体的最重要的情况。这种共价性类型被称为 π 键或反馈键,对于这些配体在光谱化学序列中的位置以及更为重要的是在第8章(§8.9.1)中讨论过的金属羰基类化合物的稳定性都提供了似乎合理的解释。

四面体型及平面正方形配合物也可以用类似的分子轨道法处理,不过越来越复杂。

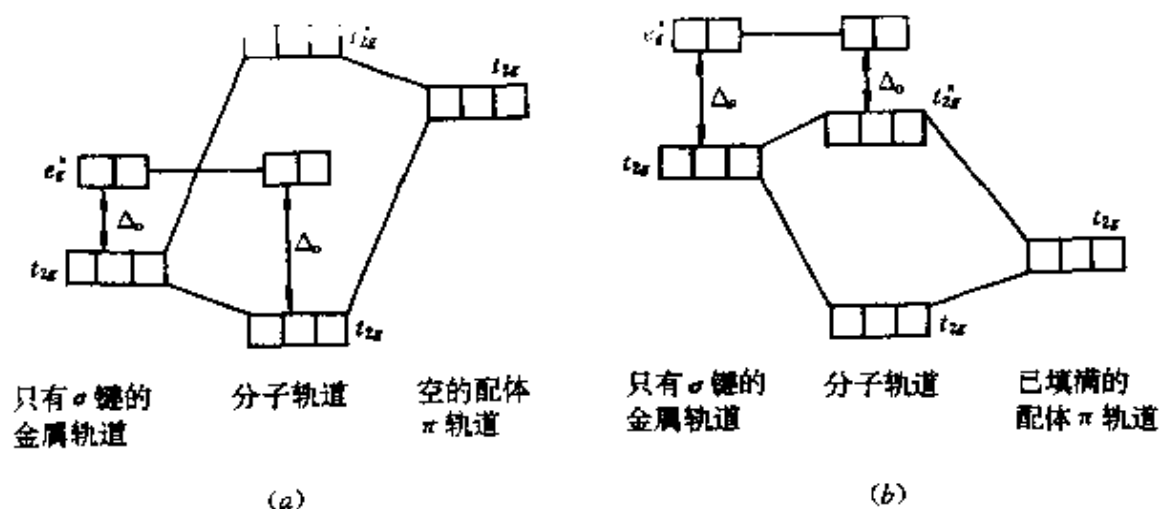


图 19.23 π 键对 Δ_0 的可能的影响
(a) 配体的 π 轨道是空的 (b) 配体的 π 轨道已填满

第 20 章

钪钇镧和铈

20.1 引 言

1794年,芬兰化学家J.Gadolin化验不久前在斯德哥尔摩附近意特拜(Ytterby)的一个采石场发现的一种矿石时,分离出一种他认为是新的氧化物(或“土”),在1797年A.G.Ekeberg取名为“钇土”(yttria)。实际上这是许多金属氧化物的混合物,1843年C.G.Mosander从其中分离出钇的氧化物。这是“稀土族”迷人史话中的一部分,在第30章我们还要回过头来讲这方面的问题。该金属最初的尽管很不纯的样品是由F.Wöhler在1828年用钾还原其三氯化物而得到的。

在分离出氧化钇的前四年,Mosander从硝酸铈中作为杂质提取出氧化镧(镧的名称源自希腊文λανθάνειν,隐藏之意),但直到1923年才从电解熔融卤化物得到比较纯的金属镧。

钪也存在于可从中提取钇和镧的瑞典矿石中,但含量极少,或许正是这个原因使它的发现推迟了,直到1879年L.F.Nilsen才分离出一种新的氧化物并称之为氧化钪(scandia)。几年以后经过处理较大量的原料,P.T.Cleve从该氧化物制备出许多盐类,并证明它是一种新元素的氧化物,该元素的性质与D.I.Mendeleev为他的周期表(§ 2.4)中缺少的元素“类硼”所预言的性质实际上非常符合。不过到1937年才从熔融的钾、铷和钪的氯化物的电解中制得金属钪,而且只有在1960年才生产出第一磅99%的纯金属。

本族最后一个元素铈是1899年被A.Debierne在铀矿中鉴定

的, 次年P.Curie和M.Curie夫妇在同一矿物中发现了钋和镭。然而钋的天然同位素 ^{214}Po 系 β 放射体, 其半衰期为21.77年, 蜕变放射的 γ 射线的强烈活性给研究带来困难。

20.2 元 素¹

20.2.1 元素在地球上的丰度和分布

除了钋只能在天然铀矿中找到痕量以外, 钪、钇、镧都决不是稀少的, 虽然它们曾经一度被认为稀有。它们在地壳岩石中的含量为Sc : 25ppm, Y : 31ppm, La : 35ppm(相比之下, Co仅为29ppm)。这无疑是, 至少部分是由于从其它稀土元素中分离出它们时有相当大的困难。正如对 α 类金属所估计到的那样, 在它们的大多数矿物中, 它们是和磷酸根、硅酸根和碳酸根这一类含氧阴离子结合在一起的。

钪的分布很广但很微, 其仅有的富矿是在挪威找到的稀少的钪钇石 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (§ 9.3.5.), 但因为钪没有有意的商业用途, 这就成不了大问题。无论如何, 作为提取铀的副产品, 目前可以得到相当多的 Sc_2O_3 。钇和镧总是和镧系元素共生的, Y和较重的或“钇组”镧系元素共存于像磷钇矿 $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ 和硅铈钇矿 $\text{M}_2^{\text{III}}\text{M}_3^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Be}$), 在这些矿物之中, La和较轻的或“铈组”镧系元素共存于像独居石 $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ 和氟碳铈矿 $\text{M}^{\text{III}}\text{CO}_3\text{F}$ 这些矿物之中。这种相似金属的结合是它们的离子半径相近的反映。La^{III}的大小与周期表中紧跟其后的几个镧系元素相似, 由于镧系元素的离子半径缓慢缩小(§ 30.2.3), Y^{III}与后面的镧系元素更相似些。

¹ R.C.Vickery, Scandium, yttrium and lanthanum, Chap. 31 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, pp. 329-53. Pergamon Press, Oxford, 1973, and references therein. C.T.Horovitz(ed.), *Scandium: Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology*, Academic Press, London, 1975, 598 pp. The most recent and comprehensive account of scandium.

20.2.2 金属的制备与用途

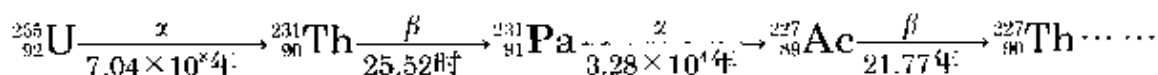
由于铈没有什么工艺上的重要性,它的生产很少。部分是从铈钇石制得的,其中含35%~40%的 Sc_2O_3 ,但大部分来源是作为铀矿加工中的副产品,其中仅含约0.02%的 Sc_2O_3 。虽然已提出一些铈的用途,但这些用途都能由廉价的代用品来充分供应。

铈和镧都是从镧系矿物中制得,其制取方法取决于所用的矿物。都是用盐酸,硫酸或苛性钠加热浸提来制取金属盐的混合物。在第二次世界大战之前,混合物的分离靠分步结晶法,有时次数以千计。然而在1940~1945年期间分离这些元素主要注意的是提纯它们并且更充分地研究其性质。在美国由于认识到它们还是核裂变产物的主要组成部分使得对它们的注意急剧地增强。其结果是,离子交换技术得到了发展,再加上选择配位(络合)法和溶剂萃取法,现在已经完全代替了较老的分离方法(§ 30.2.2)。需要游离金属时,可以用金属钙还原其三氟化物。

近年来,铈在电子学领域中已取得一些重要地位。它是经常用于电视屏幕上产生红色的磷光体的基础,又如铈褐榴石 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 在雷达中用作微波滤波器。与它有关的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 可用作宝石,已被当作有名的卡特(Cartier)钻石的代用品。由于在核反应中其中子有效截面低,铈有相当大的潜力可在核反应堆中作为减速剂,虽然这种用途还有待开发。

镧也有适当的用途。其氧化物是高质量光学玻璃中的添加剂,赋予玻璃高折射率(光彩夺目)。所谓“混合稀土”,是一种含La约25%的未经分离的稀土金属混合物用于制造轻打火石,有些混合氧化物已被建议作为铂催化剂的廉价代用品用来控制汽车排出废气的污染。

钍是 ^{235}U 天然蜕变的产物:



但这样的半衰期使一吨天然产的铀矿中平均仅含Ac约0.2mg。另有一个来源是在核反应堆中 ^{226}Ra 用中子辐照:



两种情况都需要用离子交换或溶剂萃取技术以分离该元素, 所能得到的产量充其量不过以毫克计而已。即使想大量使用也不可能。

20.2.3 元素的性质

钪族元素的一些性质概括在表20.1中。这些元素的原子序都是奇数, 因此很少有稳定的同位素。它们的单质都是较软的银白色金属, 其性质正如所料表现为紧随在电正性碱土金属之后而又在狭义的过渡元素之前的渐变。每种元素的电正性都比在它前面的IIA族元素稍弱, 而又比在它后面的过渡元素的电正性稍强, 在本族中, 较重(原子序较大)元素的电正性较强, 这与它们的半径增大相一致。它们的电负性则随原子序的增大而减小, 见图20.1。

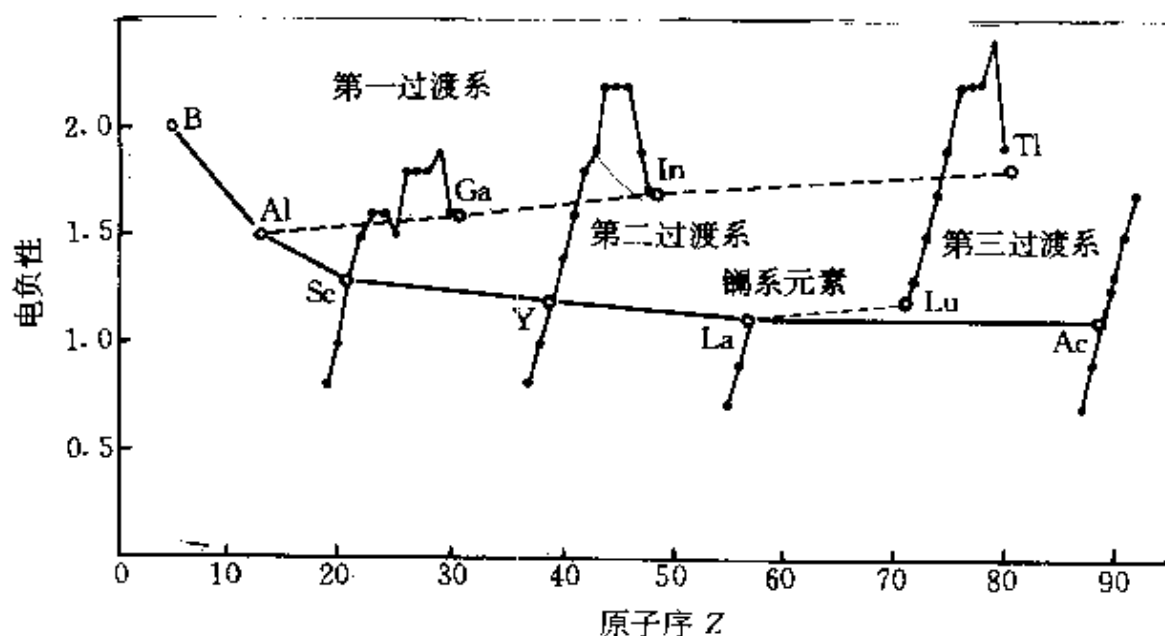


图 20.1 钪族元素的电负性

表 20.1 钪族元素的某些性质

性 质	Sc	Y	La	Ac
原子序	21	39	57	89
天然同位素数种数	1	1	2	(2)
原子量	44.9559	88.9059	138.9055 ^(a)	227.0278 ^(b)
电子组态	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Rn]6d ¹ 7s ²
电负性	1.3	1.2	1.1	1.1
金属半径(配位数为12)/pm	162	180	187	--
离子半径(配位数为6)/pm	74.5	90.0	103.2	112
$E^{\circ}(\text{M}^{3+} + 3\text{e} = \text{M(s)})/\text{V}$	-2.077	2.372	2.522	-2.6
熔点/°C	1539	1530	920	817
沸点/°C	2748	3264	3420	2470
$\Delta H_{\text{sub}}/\text{kJ mol}^{-1}$	15.77	11.5	8.5	(10.5)
$\Delta H_{\text{fus}}/\text{kJ mol}^{-1}$	332.71	367	402	(293)
$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{单原子})^{\circ}(\text{体})/\text{kJ mol}^{-1}$	376(±20)	425(±8)	423(±6)	
密度(293K)/g cm ⁻³	3.0	4.5	6.17	
电阻率(293K)/μΩ cm	50—61	57—70	57—80	

(a) 准确到最后三位数字±3, 其它原子量准确到最后三位数字±1.

(b) 这是半衰期最长的放射性同位素(²²⁷Ac)的值.

正如第7章所指出的, 硼和铝的原子实分别与其前面的惰性气体原子的电子组态相同, 从B和Al到Sc族, 原子性质的递变比从B和Al到Ga族表现得有规律得多(§ 7.2.3)。可是, 本族的每种原子中有一个d电子(与此对比, B, Al和Ga族的原子都是有一个p电子), 在使得本族原子具有更多的金属性。例如, 熔点, 沸点(图20.2)及与之对应的焓变都是从Al到Sc有不连续的增高, 而从Al到Ga则不然。这说明d电子比p电子有更大的增强内聚力的效应。看来这是由于d电子在金属内部形成更为定域的键。因此尽管Sc、Y和La具有

典型的金属六方密堆积结构(在高温下改变为其它金属结构),但它们的电阻率都比Al高得多(图20.3)。无可否认,电阻率既是品格热振动的函数,也是价电子定域程度的函数,虽然如此,但Al和Sc之间的显著变化似乎表明Sc的d电子的活动性明显降低。

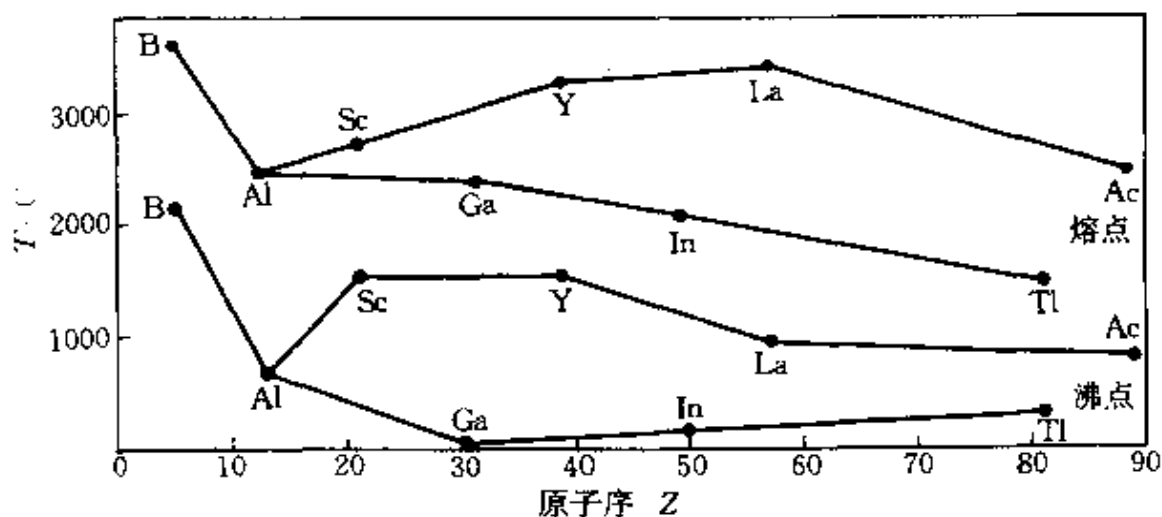


图 20.2 钪族单质的熔点和沸点

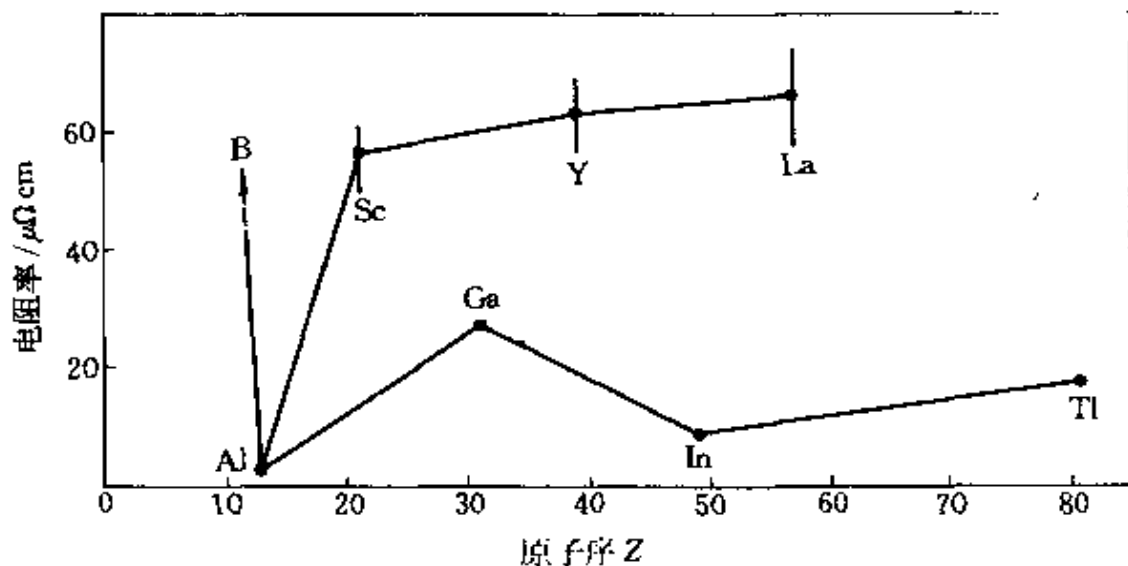


图 20.3 钪族单质的电阻率

20.2.4 单质的化学反应性及趋势

本族金属的一般化学反应性是由上而下增强。La在空气中很

快就失去光泽,而Y由于形成氧化物保护膜要慢得多,但燃烧时都容易生成氧化物 M_2O_3 。在室温下它们都能与卤素反应,加热时可与大多数非金属反应。特别是在粉碎状态和加热的情况下,它们能使水还原放出氢气,并且它们都能溶于稀酸。与强酸作用生成可溶性盐,然而同HF、 H_3PO_4 、 $H_2C_2O_4$ 这类弱酸作用,则生成微溶或不溶性盐。

总的说来,这些元素的化学涉及到由于失去全部3个价电子而形成的基本上是离子性的+3氧化态,并且有意义明确的水合阳离子的化学。因此,虽然本族元素的每个成员都分别是一个过渡系开头的元素,但其化学性质远非典型的过渡元素性质。诸如可变的氧化态,以及同广泛的配体形成配位化合物的能力等在本族中几乎没有什么显示。同族之间化学性质的差异在很大程度上是其 M^{III} 离子的半径不同的结果。钪在这些元素中最轻,离子半径最小,其碱性最弱,配位能力最强,这些不能说的不像铝的性质。 Sc^{III} 的水溶液明显地水解,其氧化物有些酸的性质,可是镧和铈在这方面(在其已经考察过的范围内)则是显出接近钙的碱性。

20.3 钪、钇、镧和铈的化合物

20.3.1 简单化合物

氧化物 M_2O_3 是白色固体,能由单质直接制备。在 Sc_2O_3 和 Y_2O_3 中,金属的配位数为6,但是较大的 La^{III} 离子仅在高温时采取这种结构,正常情况时以配位数为7的结构更为稳定。当将水加到 La_2O_3 时,它也像石灰一样“熟化”,并放出大量的热和嘶嘶声。氢氧化物 $M(OH)_3$ (对钪来说可能是水合氧化物)是以碱金属氢氧化物加入这些金属盐的水溶液中而制得的胶状沉淀。只有钪的这种沉淀能溶于过量的浓NaOH而生成像 $[Sc(OH)_6]^{-3}$ 这类阴离子。钇和镧的氢氧化物只具有碱性,特别是后者可能吸收大气中的 CO_2 形成碱式碳酸盐。

氧化物或氢氧化物在适当的酸中溶解,为制备抗磁性的 M^{III} 离

子的无色盐提供了更方便的方法。这样的溶液,特别是 Sc^{III} 的溶液很容易水解,形成羟基聚合物种。

除了氟化物以外,所有的卤化物都易溶于水和易潮解。不溶性氟化物的沉淀反应可以作为这些元素的定性试验。可用下面的反应来说明 Sc^{III} 特有的形成配合物的能力:过量的F⁻使首先沉淀出来的 ScF_3 再溶解为 $[\text{ScF}_6]^{3-}$;实际上, $\text{M}_3[\text{ScF}_6]$, $\text{M}=\text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}$, 早在1914年已经分离而得。制备无水卤化物最好是由单质直接反应,而不宜加热其水合物,这样会引起水解。如果加热各种水合氯化物,则分别生成 Sc_2O_3 , YOC , 和 LaOC 。不过产生 AcOC 需要过热蒸气。

已知有硫酸盐和硝酸盐,它们在加热时都分解成氧化物。能被制备的硫酸复盐为 $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 类型,而La(与Sc、Y不同)形成硝酸复盐 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,这已被引用到分步结晶方法中,以分离个别的镧系元素。

本族金属与氢反应²产生组成为 MH_2 的高传导性物质,类似随后的过渡元素的非化学计量性金属氢化物(§ 3.6)。除了 ScH_2 以外,都能吸收更多的氢气以致丧失导电性,直到成为类似碱土金属的离子氢化物并产生具有极限组成为 MH_3 的物质。二氢化物虽然在表面上含有二价金属,或许最好看成是在导带中有额外电子的 M^{3+} 和 2H^- 的假离子化合物。可是在第3章(§ 3.6)中阐述得相当充分的键型问题还是有很多争论的。

另一个本族“二价”金属的例子是 LaI_2 ,它实际上完全类似于二氢化物。最近³,按 $3\text{CsCl} + 2\text{ScCl}_3$ 与过量的金属钪在 700°C 长时间

² W.G.Bos, Bonding in Group IIIb hydrides: an empirical approach, *Acc. Chem. Res.* **5**, 342-7(1972).

³ K.R.Poeppelmeier and J.D.Corbett, CsScCl_2 : A new linear metal chain compound containing divalent scandium. A paper presented at the ACS meeting, Chicago, 1977, INOR-08. K.R.Poeppelmeier, J.D.Corbett, T.P.McMullin, D.R.Torgeson, and R.G.Barnes. Study of the crystal structures and nonstoichiometry in the system $\text{Cs}_3\text{Sc}_2\text{Cl}_9 - \text{CsScCl}_2$, *Inorg. Chem.* **19**, 129-34(1980).

加热制得蓝黑色化合物 CsScCl_3 , 有人认为是链型 $[\text{ScCl}_3]_n$ 链中含有二价 Sc^{II} 。实际上, 在密闭的钼制容器中加热 Sc 和 ScCl_3 达到 900°C , 可辨认出不少于五种不同的还原状态, 所含钪的形式氧化态一直降到+1, 它们都对氧气和潮湿敏感。这些状态中有两种结构⁴已用X射线衍射作过较详细的测试, 清楚地表明存在有广泛的金属—金属键。 ScCl 是类似石墨的灰黑色物质, 由 Sc 和 Cl 原子按 $\text{Cl}-\text{Sc}-\text{Sc}-\text{Cl}$ 顺序的紧密堆积层构成的。每一个 Sc 原子在同一层中有6个紧邻在次一层中有3个紧邻(距离分别为347与322pm, 可与金属钪中的距离336与326pm相比)。 $\text{ScCl}_{1.43}$ (或 $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$)由共用一个棱的 Sc 八面体的两个平行链组成, 其 $\text{Sc}-\text{Sc}$ 距离(314.7与315.3pm)甚至比 ScCl 中或金属钪中的距离还短些。然而这些物质的精确电子结构还不清楚, 故指定的低氧化数仅仅是形式上的, 类似的化学迹象也出现在 Y/YCl_3 和 La/LaCl_3 系统中, 像 YCl , YBr , Y_2Cl_3 , Y_2Br_3 , LaBr 和 La_7I_{12} 化合物最近都已经制得, 并且研究了它们的结构特征^{4a}。

20.3.2 配合物⁵

已提到过的配阴离子 $[\text{ScF}_6]^{3-}$ 以及其它配合物如 $[\text{Sc}(\text{bipy})_3]^{3+}$, $[\text{Sc}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]^+$, $[\text{Sc}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]^+$ 和 $[\text{Sc}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ (式中 DMSO 代表二甲基亚砷 Me_2SO), 显示钪的常见配位数为6。不过, 与它们各自的过渡系中后面的元素相比, 钪、钇和镧在配位化学上

⁴ K.R.Poepelmeier and J.D.Corbett, Metal-metal bonding in reduced scandium halides: synthesis and crystal structure of scandium monochloride, *Inorg. Chem.* **16**, 294-7(1977); Synthesis and characterization of heptascandium decachloride ($\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$): a novel metal chain structure, *ibid.*, **16**, 1107-11(1977).

^{4a} H.J.Mattausch, J.B.Hendricks, R.Eiger, J.D.Corbett, and A.Simon, Reduced halides of yttrium with strong metal-metal bonding: yttrium monochloride, monobromide, sesquichloride, and sesquibromide, *Inorg. Chem.* **19**, 2128-32(1980), and references therein.

⁵ G.A.Melson and R.W.Stotz, The coordination chemistry of scandium, *Coord. Chem. Revs.* **7**, 133-60(1971).

的发展较差,而且形成的配位键较弱,镧比铈更不容易形成强配位键。这反映在一些1:1金属的EDTA配合物的稳定常数中:

金属离子	Sc ^{III}	Y ^{III}	La ^{III}	Fe ^{III}	Co ^{III}
log ₁₀ K ₁	23.1	18.1	15.5	25.5	36.0

考虑到+3价离子的电荷可能对此感到有点意外,但这是同明显较大的离子半径以及有较强的电正性联系在一起的,后者妨碍对它们的键作出共价性的贡献。当然,La表现这些性质比Sc更为明显,并且La和Y极类似于镧系元素,而铈却与铝有更多的类似之处。

本族元素性质的渐变最好举它们的草酸根配合物和β-二酮基配合物的形成为例来说明。将碱金属草酸盐加到M^{III}的水溶液中,生成草酸盐沉淀,而它们在过量碱金属草酸盐中的溶解度在同族中自上而下急剧减小。草酸铈很容易溶解并有[Sc(C₂O₄)₂]⁻阴离子形成。草酸钇也有一定的溶解,但草酸镧只有少量溶解。所有这3种元素都形成乙酰丙酮基配合物:铈形成的常为无水[Sc(acac)₃],可能是假八面体型;[Y(acac)₃H₂O]的配位数为7,是加冠的三角棱柱结构(§ 19.4);[Y(acac)₃(H₂O)₂]H₂O和[La(acac)₃(H₂O)₂]的配位数均为8,是畸变的正方反棱柱结构(§ 19.4);铈的配合物能不分解而升华,然而钇和镧的配合物大约在500℃时分解,而且在脱水的同时要想不分解或聚合是困难的。

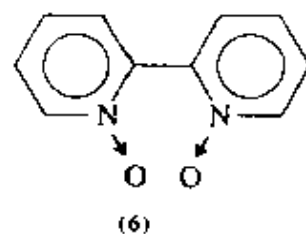
最为常见的给体是氧原子,特别是螯合配体中的氧原子,本族从上到下,形成的配合物的离子性逐渐增加,而且配位数高于6是正常的,而不像习惯上所想的是例外情况。实际上[Y(NCS)₆]³⁻和[La(NCS)₆]³⁻是少数已经证实配位数为6的Y和La的配合物,在水溶液中,没有其它更可取的配体的情况下,Y^{III}直接配合8个水分子,La^{III}配合9个水分子好像是可能的^{5a},在很多简单二元化合物中

^{5a} J.Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, 1977, 481 pp.

高配位数同样常见;在 LaX_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) 和 $\text{M}(\text{OH})_3$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{La}$) 中, 金属离子的配位数为9, 具有一种接近于三冠三角棱柱型立体化学结构。

配位数为8可能是La, 甚至还可能是Y的最常见的特征, 常采取正方反棱柱和十二面体的立体化学结构。acac的配合物被认为是前一类的好例子, 而 $\text{Cs}[\text{Y}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_4]$ 是后一类的典型例子。鉴于配体—配体的互斥, 可预料分立的配合物很少采取立方体排列, 虽然这样, 但配合物 $[\text{La}(\text{bipyO}_2)_4]\text{ClO}_4$ 还是显得非常接近立方体型⁶, 其中bipyO₂系2,2'-联吡啶二氧化物

La和镧系的EDTA配合物都曾被研究过⁷。K[La(EDTA)(H₂O)₃] \cdot 5H₂O的配位数为9, 但由于受到螯合配体EDTA的空间限制, 以致与三冠三角棱柱型结构产生了偏差。[La(EDTAH)(H₂O)₄] \cdot 3H₂O的配位数为10, 可将其结构看成在K[La(EDTA)(H₂O)₃] \cdot 5H₂O结构的基础上多了一个被“挤”在3个配位水分子之间的额外水分子。



所有配合物中的最高配位数都必须靠诸如 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 之类的“齿距”很小的 (§ 19.5) 螯合配体才能实现。在 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 中, 事实上有两种类型的La^{III}, 一种与诸 SO_4^{2-} 离子中的12个氧原子配位, 另一种与6个水分子和诸 SO_4^{2-} 离子中的3个氧原子配位。在 $[\text{Y}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ 中, Y^{III}的配位数是10, 而在 $[\text{Sc}(\text{NO}_3)_5]^{3-}$ 中, 虽然有一个 NO_3 是单齿配体 (§ 11.3.7), 对钪来说, 配位数为9也

⁶ A.R.Al-Karaghoul, R.O.Day, and J.S.Wood, Crystal structure of $[\text{La}(\text{2,2-bipyridinedioxide})_4](\text{ClO}_4)_3$; an example of cubic eight co-ordination. *Inorg. Chem.* 17,3702—6(1978).

⁷ J.L.Hoard, B. Lee, and M.D.Lind, Structure and bonding in a ten-coordinate lanthanum(III) chelate of ethylenediaminetetraacetic acid, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1611 - 12(1965).

是格外高的。

上述高配位数物种中,有许多是对称性低的,看来这很大程度上是由配体的立体化学的要求决定的,这种高配位数几乎都靠氧给体原子来实现的。与人们相信这种键基本上是静电性的而不是有方向性的共价性键特征相符。

20.3.3 有机金属化合物⁸

鉴于本族元素的电子结构,在它们的化学性质中 π 键没有重要性,因此形成的有机金属化合物比较少就不足为奇了。描述得最好的是以无水 MCl_3 与 NaC_5H_5 在四氢呋喃中反应制备的离子型环戊二烯基化合物 $M(C_5H_5)_3$ 。它们是晶状固体,在干燥空气中直到 $400^\circ C$ 还稳定,但对水敏感。已制得的还有茚基化合物 $M(C_9H_7)_3$ 。用 $LiPh$ 处理无水氯化物生成聚合的苯基化合物,它们在空气和潮湿中非常不稳定,化学组成为 MPh_3 ($M = Sc, Y$) 和 $LiLaPh_4$ 。单体的 Sc 和 Y 的烃基化合物也已制得⁹, 化学式为 MR_3 , 式中烃基为庞大而不含有 β 氢原子(§ 8.9.1)的 Me_3SiCH_2 型和 Me_3CCH_2 型。

* H.Gysling and M.Tsutsui, Organolanthanides and organoactinides, *Adv. Organometallic Chem.* **9**, 361—95(1970).

* P.J.Davidson, M.F.Lappert and R.Pearce, Stable homoleptic metal alkyls, *Acc. Chem. Res.* **7**, 209—17(1974).

第 21 章

钛 锆 钪

21.1 引 言

1791年, Cornish教区牧师兼业余化学家William Gregor¹检验了从Helford当地小河中取来的砂子。他用磁铁提取出一种黑色物质(现在称为钛铁矿), 并用盐酸处理以除去其中的铁。仅微溶于浓硫酸的滤渣是一种新元素的不纯氧化物, Gregor发现的反应实际上是直到1960年所有生产 TiO_2 的基础。四年以后(1795年), 德国化学家M.H.Klaproth独立地在现称为金红石的矿石样品中发现同样的氧化物(或“土”), 并按希腊神话中被罚生活于地球隐秘之火中的天与地的子女Titans之名将该新元素命名为钛(titanium)。在此之前(1789年), Klaproth已从锆石 ZrSiO_4 样品中分离出锆的氧化物。不同形式的锆石(阿拉伯文zargun)在古代被当作宝石。这两种金属的不纯样品是瑞典的J.J.Berzelius在1824年(锆)和1825年(钛)制备的, 但以后很长时间未能制得高纯度的样品。1910年, M.A.Hunter(美国)用金属钠还原 TiCl_4 而得到钛, 1925年A.E.van Arkel和J.H.de Boer(荷兰)用他们的碘化物分解法(见下)制得锆。

钪的发现是化学发展史上一些有争论的插曲之一²。1911年, 法国化学家, “稀土”方面的权威G.Urbain声称已从稀土残渣试样

¹ F.R.Williams, William Gregor, 1761—1817, *Educ.Chem.* **11**, 115(1974).

² R.T.Allsop, Element 72—the great controversy, *Educ.Chem.* **10**, 222—3(1973).

中分离出72号元素,命名为celtium^{*}。根据后来的见解,特别是按H.G.J.Moseley和N.Bohr在原子结构上研究的结论,现在看来未必能找到与稀土元素共存的所需浓度的72号元素。但是在本世纪初期还缺乏这个知识。的确,在1922年Urbain与A.Dauvillier宣称有支持此发现的X射线证据。当Niels Bohr提出他的原子理论时,可以确信72号元素应是钛族的成员,因而更可能发现它与锆在一起而不是和稀土元素在一起。1922年到1923年,在哥本哈根Bohr实验室工作的D.Coster(荷兰人)和G.von Hevesy(匈牙利人)用Moseley的X射线光谱分析法证实72号元素存在于挪威的锆石中,此元素被命名为铪(hafnium,哥本哈根的拉丁名称是Hafnia)。铪分离是靠氟合配合物的反复重结晶实现的,而金属锆是用金属钠为还原剂制得。

21.2 元 素

21.2.1 元素在地球上的丰度和分布

钛在地壳岩石中含量为0.63%(即6320ppm),是非常丰富的元素(在所有元素中占第九位,过渡元素中占第二位)。过渡元素之中只有Fe、Ti和Mn的丰度超过锆(占地壳的0.016%,即162ppm)。甚至铪(2.8ppm)也与Cs和Br的丰度相近。

过去不熟悉这些元素主要是因为很难制得其纯金属,也由于它们的存在颇为分散。它们和在它们之前的Sc族元素相似,也属于a类金属,它们成为硅酸盐或氧化物存在于多种含硅物质中。这些物质通常都能抗风化作用,所以常积聚在河滩沉积物中,从而便于开采。

钛的两种最重要的矿物是钛铁矿(FeTiO_3)和金红石(TiO_2)。前者是黑色砂状物质,产于加拿大,美国,澳大利亚,斯堪的那维亚半岛和马来西亚,而后者主要产于澳大利亚。锆的主要矿物是在美国,澳大利亚,巴西发现的锆石(ZrSiO_4)和斜锆石(ZrO_2),而且总是

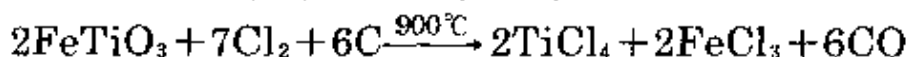
^{*} Celtium系第72号元素的旧名称,旧符号为Ct。——译者注

含有铪,一般约占锆的含量的2%。只有在少数矿石像硅铪钍锆矿 $\text{MSiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Th}, \text{Zr}$) 中, 铪的含量偶尔超过锆的含量。由于镧系收缩 (§ 30.2.3) 的结果, 锆与铪的离子半径实际上是相等的, 因而它们的化学性质非常相似, 在自然界也共生。

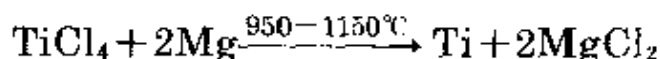
21.2.2 金属的制备与用途

从氧化物矿石制取这些金属的可行办法必须克服两个问题。首先, 由于会形成难处理的碳化物 (§ 18.4), 故不能用碳还原, 甚至用 Na 、 Ca 或 Mg 来还原, 也未必能除去全部的氧。其次, 这些金属在高温下极端活泼, 除非在隔绝空气的条件下制备, 否则肯定会被氧和氮所污染。

1932年, 卢森堡人 Wilhelm Kroll 用钙还原 TiCl_4 制取金属钛, 后来 (1940年) 又用镁, 甚至用钠作还原剂。这种方法的花费对钛的任何商业用途都是一个严重的障碍。然而这种金属的密度非常低 (约为钢铁的57%), 再加上有很好的机械强度, 当它与少量像 Al 和 Sn 之类金属组成合金时, 所具有的强度与重量之比, 实际上是任何工程用金属中最高的。因此, 约在1950年, 一种用钛制造燃气轮机的需求得到发展, 而且这种需求随着生产和加工困难得以克服而迅速增长。它的主要用途仍然是在航空工业中制造飞机发动机和机架, 但也广泛用于化学过程和船舶装备。它的世界年产量接近10万吨 (美国每年4.5万吨)。Kroll法³ 仍然支配着工业生产; 此法中钛铁矿或金红石是同氯和碳共热, 例如:



TiCl_4 则从 FeCl_3 和其它杂质中分馏而出, 然后在充氩气的密封炉中用熔融镁还原:



³ G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2nd edn., pp. 1161-72. Academic Press, New York, 1965.

MgCl₂和剩余的镁用水和稀盐酸溶解后滤掉,或加以蒸馏除去,剩下的海绵状钛经磨碎并用王水(浓硝酸和浓盐酸1:3的混合物)清洗后在氩气下或真空中熔化再铸成钛锭。用钠代替镁须要对基本工艺过程稍加改变,但产物更容易浸取,此法生成粒状金属钛,它可用略微不同的技术加工而为某些用户欢迎。

锆的商业生产也是采用Kroll法⁴,但是当除去所有的氧和氮显得特别重要时, Van Arkel de Boer法也是实用的。在后一方法中,粗制锆是放在抽空容器中与少量碘共热,当ZrI₄挥发时,温度大约为200°C。钨丝或钼丝均可通电升温到1300°C。这使ZrI₄分解,纯锆沉积在金属丝上。随着沉积物增加电流稳定地增加,从而能保持温度。适当调整温度可使这个方法对很多金属都适用。锆有很强的抗腐蚀能力,在某些化学设备中胜过诸如不锈钢、钛和钽。锆也用于各种合金钢中,加在铌中则形成在强磁场中保持超导性的超导合金。在这些情况中正常存在的百分含量少的铪是无碍的,甚至可以改善其性质,但是锆的主要用途是在水冷式核反应堆中作二氧化铀燃料棒的包层。含约1.5%锡的锆合金有在辐射下稳定的抗腐蚀性和机械性能而且对“热”中子的吸收特别低,这些性质使它成为这种用途的一种理想材料。遗憾的是它所含的铪吸收热中子的能力很强(超过锆600倍),除掉它尽管很困难⁵,却是必须的。像利用这两种金属的硝酸盐在正磷酸三丁酯中或其硫氰酸盐在异己酮(甲基异丁酮)中的溶解度差异而进行的溶剂萃取法已经能把铪含量降低到100ppm以下。然而,铪吸收热中子的能力并非总是缺点,因为这是铪用做核潜艇内反应堆的控制棒的原因。铪与锆的生产方法相同,但产量少得多,1978年世界范围的年产量约为200吨。

⁴ G.L.Miller, *Zirconium*, 2nd edn., Chaps.3—7, pp.31—142, Butterworths, London, 1957.

⁵ W.Fischer, B.Deierling, H.Heitsch, G.Otto, H.P.Pohlmann and K.Reinhardt, The separation of zirconium and hafnium by liquid-liquid partition of their thiocyanates. *Angew.Chem.Int. Edn.(Engl.)* 5, 15—23 (1966).

21.2.3 元素的性质

表21.1概括了这些元素的一些性质。由于难于制成高纯度,使这些性质中的某几个估计值经常要修正。每种元素各有若干天然同位素,锆与铪的同位素中有极少部分是放射性的,不过半衰期非常长($^{96}_{40}\text{Zr}$, 2.76%, 3.6×10^{17} 年; $^{174}_{72}\text{Hf}$, 0.18%, 2.0×10^{16} 年)。

表 21.1 钛族元素的某些性质

性 质	Ti	Zr	Hf
原子序	22	40	72
天然同位数种数	5	5	6
原子量	47.88 ^{***}	91.22	178.49 ^{***}
电子组态	[Ar]3d ² 4s ²	[Kr]4d ² 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
电负性	1.5	1.4	1.3
金属半径/pm	147	160	159
离子半径(配位数为6)/pm	M(IV) 60.5 M(III) 67.0 M(II) 86	72	71
熔点/℃	1667	1857	2222(或2467)
沸点/℃	3285	4200	4450
$\Delta H_{\text{sub}}/\text{kJ mol}^{-1}$	18.8	19.2	(25)
$\Delta H_{\text{vz}}/\text{kJ mol}^{-1}$	425(±11)	567	571(±25)
$\Delta H_{\text{f}}(\text{单原子气体})/\text{kJ mol}^{-1}$	469(±4)	612(±11)	611(±17)
密度(25℃)/g cm ⁻³	4.50	6.51	13.28
电阻率(20℃)/μΩ cm	42.0	40.0	35.1

^{***} 原子量末位数准确至±3。

这些单质都是有银色光泽的高熔点金属,它们都具有典型金属的六方密堆积结构,在高温下(Ti、Zr和Hf分别为882℃,870℃和1760℃)转变为体心立方结构。它们比位于前面的Sc族金属更容易导电传热,但与多数其它金属相比,不能算是“好的”导体。它们的

熔化焓、气化焓以及原子化焓都比相应的Sc族元素增加,这表明新填充的 d 电子有加强金属键的作用。正如在第Ⅲ族中所看到的,A副族(即Ti族)的 d 电子比B副族(Ge、Sn、Pb)中的 p 电子对固体金属中的金属—金属键的贡献更有效。图21.1中的图示表明,它们的熔点、沸点和原子化焓从C、Si到Ti、Zr、Hf不像Ge、Sn、Pb那样继续下降,反而随之不连续地上升。

这些金属的机械性能明显地受痕量杂质如O、N和C的影响,它们使金属变脆以致难于加工。

镧系收缩对铪的金属半径和离子半径的影响已经提到过。锆与铪的这些半径实质上相同,结果使得它们的密度像原子量那样,非常接近于Zr:Hf=1:2.0。实际上,密度、相变温度以及对中子的吸收能力是这两个元素仅有的显著不同的性质。随后的各个过渡元素副族中,第二个和第三个成员非常相似是显而易见的,但都不如此处明显。

21.2.4 单质的化学反应性及趋势

本族元素相对说来都是电正性的,但不如Sc族元素强。如果加热到高温它们能直接与大多数非金属反应,特别是与氧和氢(可逆地),而且钛还能与氮反应(Ti能在 N_2 中燃烧)。当分散得很细时,这些金属都可以自燃,由于这个原因机械加工这些金属时要防止生成细的废屑。虽然有这种固有的反应能力,这些金属在室温成块状时,最值得注意的特征是它们有突出的抗腐蚀能力,这是由于生成了致密的,有附着力的,能自行修补裂缝的氧化物膜。锆的这种性质特别明显。除了氢氟酸(它是最好的溶剂,这可能是由于它能生成易溶的氟合配合物)之外,如果不加热,无机酸对Ti、Zr、Hf只有很小的影响。碱溶液即使在加热时也不能侵蚀这些金属。像硝酸之类氧化剂的存在由于保证了保护性氧化膜的牢固,常使这些金属的反应能力降低。

铪在化学上没有受到像钛或锆那样同等的注意,但是显然它

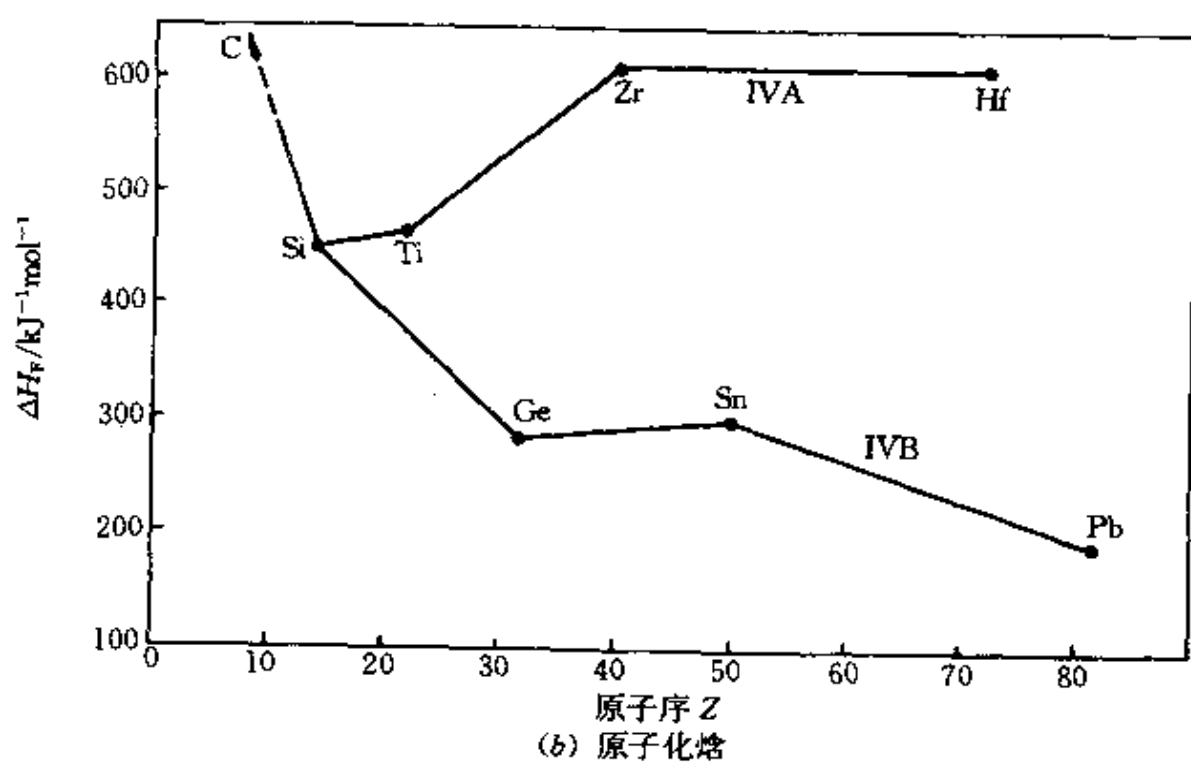
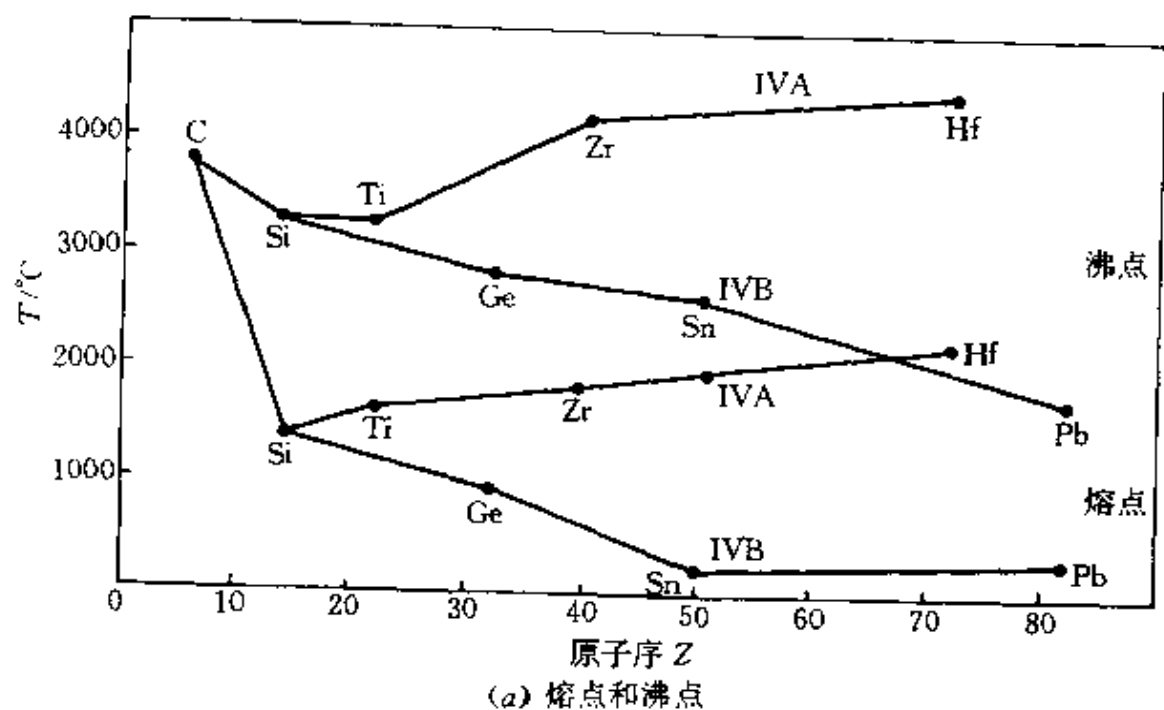


图 21.1 第IV族元素某些性质变化趋势

的性质与锆极其相近,只是它们多数化合物的溶解性和挥发性表现得有点差异。本族元素化学上的重要氧化态均为+4,这太高了,不能表现离子性,但是半径较大的锆和铪生成的氧化物比钛的氧化物的碱性强些,从而形成相当广泛和不易水解的水溶液化学。在这种氧化态中,特别是在二氧化物和四氯化物中,钛的表现与半径大小差不多的锡有很多相似之处。这些金属的 M^{IV} 配位化合物已被研究过⁶,像 $[MF_6]^{2-}$ 以及含O⁻或N⁻配位原子的配合物均特别稳定。

M^{IV} 离子尽管比前面Sc族的相应三价离子小得多,然而还足够大,再考虑到它们的高电荷,仍然足以使其配位数达到8或更多,这确实比大多数过渡元素常见的配位数要高些。对钛来说配位数为8并非多见,但对于锆和铪却是非常熟知的, d^0 的球形对称构型适合于各种立体化学结构。

锆和铪的较低氧化态还没有很好的文献记载。甚至低价钛也容易氧化到+4,但是低氧化态的钛无疑是很明确存在的,无论能提出什么论据反对Sc是过渡元素的说法,然而Ti是一个“过渡元素”却是没有疑问的。可以用Zn和稀酸或用电解法在水溶液中还原 Ti^{IV} 来制备 Ti^{III} ,它在稀酸中以紫色的八面体型 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 离子存在(§ 21.3.5)。虽然有一定程度的水解,正盐像卤化物和硫酸盐等还是能分离出来。只知道 Zr^{III} 和 Hf^{III} 有三卤化物或其衍化物,由于它们能还原水,没有其水溶液化学。表21.2列出Ti, Zr和Hf的氧化态连同在配合物中所知的立体化学实例。

本族金属的 $M-C\sigma$ 键不强,正如所料,这些金属的 d 电子数这么少,从协同的 π 键能得到的帮助也小。例如在简单羰合物中只报导过 $Ti(CO)_6$,而且只是光谱基础上的证据。然而将在§ 21.3.6中看到,钛化合物可用来催化烯烃的聚合,这个发现使有机钛化学变成了有很大的商业重要性的课题。

⁶ D.L. Kepert, *The Early Transition Metals*, Chap. 2, pp. 62—141, Academic Press, London, 1972.

表 21.2 钛、锆、铪的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	立体化学	Ti	Zr/Hf
-1(d^1)	6	八面体	$[\text{Ti}(\text{bipy})_2]^-$	
0(d^4)	6	八面体	$[\text{Ti}(\text{bipy})_2]$	$[\text{Zr}(\text{bipy})_2]$
2(d^2)	6	八面体	TiCl_2	层状结构和簇状结构
	12		$[\text{Ti}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2]$	
3(d^1)	3	平面	$[\text{Ti}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$	
	5	三角双锥	$[\text{TiBr}_3(\text{NMe}_2)_2]$	
	6	八面体	$[\text{Ti}(\text{urea})_6]^{2+}$	$\text{ZrX}_3(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}) \cdot \text{H}_2\text{U}$
4(d^0)	4	四面体	TiCl_4	$\text{ZrCl}_4(\text{g})$ (固态为八面体)
	5	三角双锥	$[\text{TiOCl}_4(\text{NMe}_3)_2]$	
		正方锥	$[\text{TiOCl}_4]^-$	---
	6	八面体	$[\text{TiF}_6]^-$	$[\text{ZrF}_6]^{2-}$, $\text{ZrCl}_4(\text{s})$
	7	五角双锥	$[\text{TiCl}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3]$	$[\text{NH}_4]^{+}_3[\text{ZrF}_7]^{-}$
		加冠三棱柱	$[\text{TiF}_6(\text{O})]^{2-}$	$[\text{Zr}_3\text{F}_{13}]^{3-}$
	8	十二面体	$[\text{Ti}(\eta^2\text{-NO}_2)_4]$	$[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4+}$
		正方反棱柱		$[\text{Zr}(\text{acac})_4]$
	11		$[\text{Ti}(\eta^7\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$	
	12	---	---	$[\text{M}(\eta^3\text{-BH}_3)_4]^-$

21.3 钛、锆、铪的化合物

二元氢化物 (§ 3.6), 硼化物 (§ 6.3), 碳化物 (§ 8.4) 和氮化物 (§ 11.3.1) 都是坚硬而难熔的非化学计量性物质, 并且有金属的传导性。这些已在前几章中联系到类似化合物介绍过了。

21.3.1 氧化物[†]和硫化物

主要氧化物是二氧化物, 而 TiO_2 是本族元素中最重要的化合物, 其重要性主要是由于它用作白色颜料(见专题资料)。它在常温下以三种形式存在——金红石、锐钛矿和板钛矿, 这些都是天然存在的。它们都含有 6-配位的钛, 无论是天然产品还是商业

[†] C.N.R.Rao and G.V.S.Rao, *Transition Metal Oxides*, National Standard Reference Data System NSRDS - NBS49, Washington, 1974. 130 pp.

产品, 金红石都是最常见的形式。其它形式受热也转变成金红石型。金红石结构可以看成是氧原子呈稍有畸变的六方密堆积, 而八面体位置的一半被钛原子占据。在图21.2中可以看出被氧原子以八面体包围的钛原子以及被钛原子以平面三角型包围的氧原子。这是离子型氧化物和氟化物普遍采取的一种结构, 其中离子的相对大小倾向于配位数为6(即阳离子与阴离子的比率在0.73~0.41范围之内)^{*}。锐钛矿和板钛矿中氧原子都是呈立方密堆积型而不是呈六方密堆积, 但是钛原子仍然占据八面体位置的一半。当 TiO_2 在纯氧气之中加热时, 约在 $1892 \pm 30^\circ\text{C}$ 熔化, 在空气中加热时, 该化合物会损失一些氧, 而且是在 $1843 \pm 15^\circ\text{C}$ 熔化($\text{TiO}_{1.985}$)。

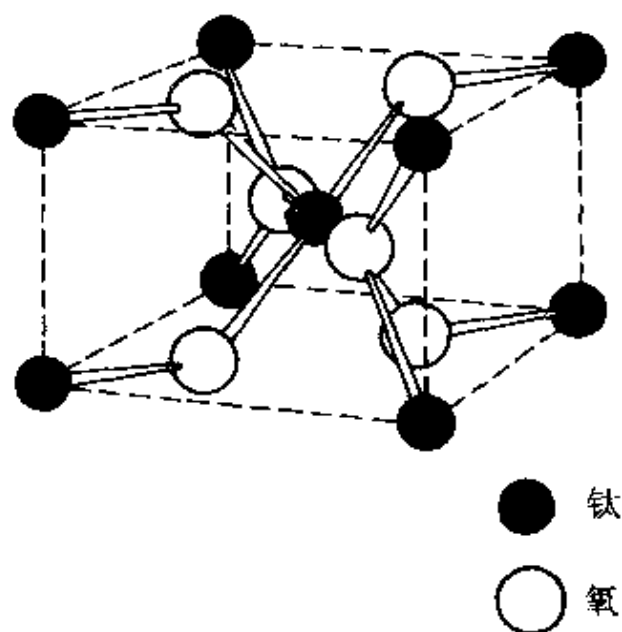


图 21.2 金红石 TiO_2 的四方晶胞

二氧化钛颜料(专题资料)

现在所有的白色颜料中, TiO_2 应用得最广泛, 它给人以深刻印象的需要

^{*} R.S.Darby and J.Leighton, Titanium dioxide pigments, in *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp.354--74, Special Publication No.31.(1977), The Chemical Society, London. *World Mineral Statistics 1976--80*. Inst. of Geological Sciences. HMSO, London, 1982.

量增长列于表A^{*}。

表 A TiO₂的世界年产量

年份	1925	1937	1975	1980
TiO ₂ /吨	5000	100000	2000000	3000000

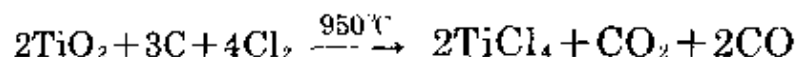
产量的半数以上用于油漆涂料的制造,其余主要用作纸张的表面处理(25%),以及橡胶和塑料的填充料(15%)。

TiO₂作为颜料的价值应归功于它在可见光范围内卓越的高折射率。尽管大晶体是透明的,但细小颗粒散射光的能力很强,故可用它们制造高度阻光的膜。表B列出一些有关材料的折射率。在TiO₂的制造中,采用锐钛矿型或是金红石型根据所用的生产流程而定。因为金红石的折射率稍高些,而且更不透明,通常生产的TiO₂大部分是这种形式。

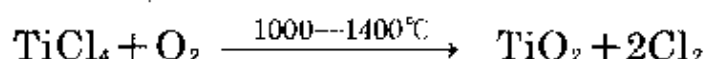
表 B 某些颜料和其它材料的折射率

物质	折射率	物质	折射率	物质	折射率
NaCl	1.54	BaSO ₄	1.64—1.65	金刚石	2.42
CaCO ₃	1.53—1.68	ZnO	2.0	TiO ₂ (锐钛石型)	2.49—2.55
SiO ₂	1.54—1.56	ZnS	2.36—2.38	TiO ₂ (金红石型)	2.61—2.90

除这些光学性质以外,TiO₂所具有的化学惰性是它能取代铅白2PbCO₃·Pb(OH)₂的原因:铅白在生产涂料时或在涂层老化时会形成PbS(黑色),这也是一种有毒的污染物。遗憾的是天然形成的TiO₂总是由于含杂质而带颜色,有时还很深,为了制取质量合格的颜料还需经过昂贵的加工过程。常用的两个主要方法为硫酸盐法和氯化物法(图A),分别约占世界总产量的70%和30%。氯化物法的主要反应为:



和



^{*} A.F.Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Chap.III, pp.65—92, Oxford University Press, Oxford, 1975.

在美国主要采用这种方法, 大约占产量的60%。这对采用高品位矿石是最经济的。若用含铁的贫矿进料就不经济了, 因为不能从产生的氯化物回收氯而浪费掉。对比之下硫酸盐法不能利用不溶于硫酸的金红石和其它高品位矿石, 但是它的优点是不但能使用丰富得多的钛铁矿, 而且已经从其渣中回收大部分铁。

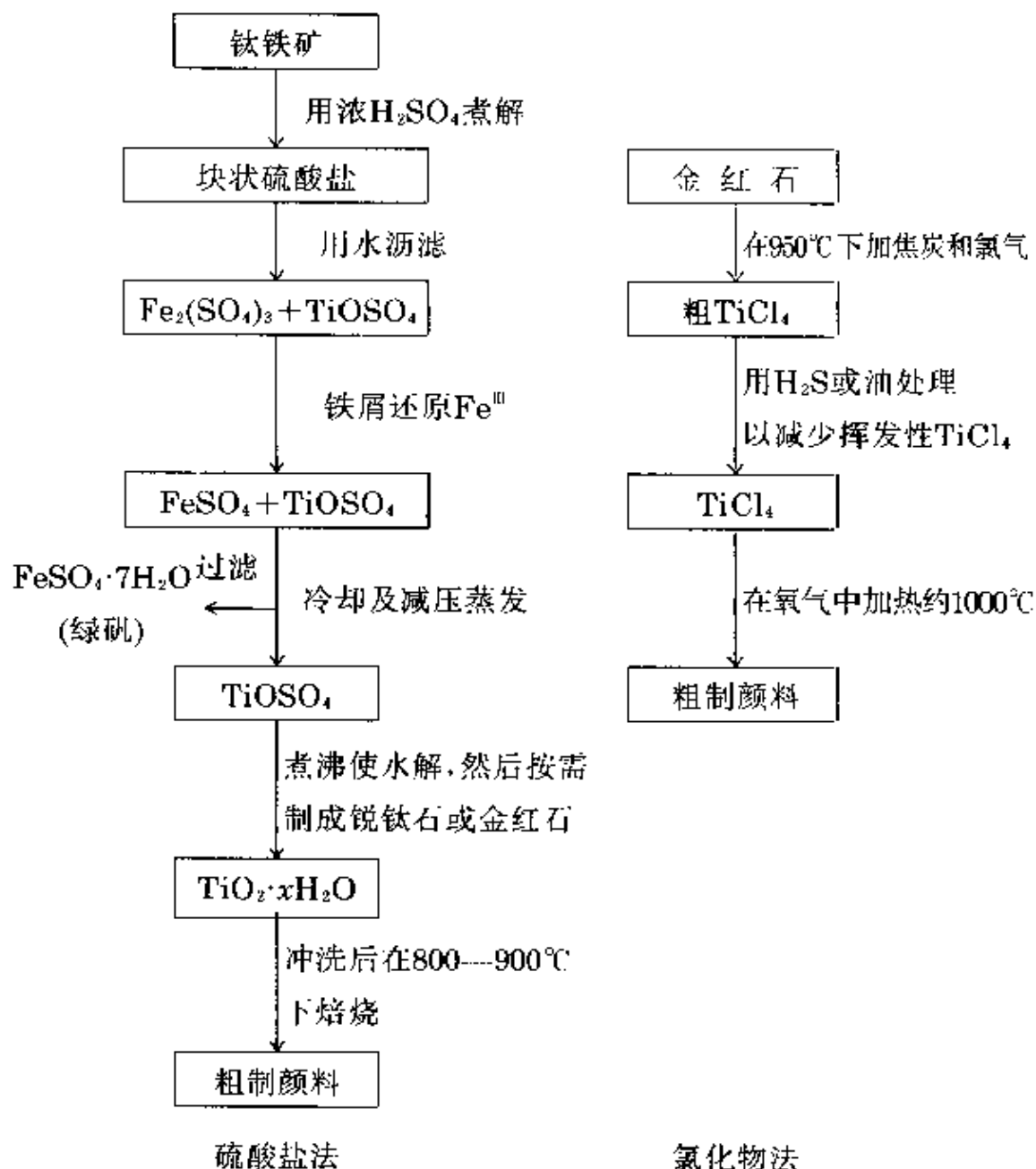


图 A TiO_2 颜料生产流程图

为改善这两种方法生产的粗制颜料的物理性质可以在水中制成浆状并有选择地在 SiO_2 、 Al_2O_3 或 TiO_2 本身的表层上沉淀成细分散的颗粒。

虽然金红石不易反应,但仍能较困难地还原成许多非化学计量的氧化物相,其中较重要的有:Magnéli型相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 9$),低级氧化物 Ti_3O_5 和 Ti_2O_3 以及均相范围宽的非化学计量性相 TiO_x ($0.70 \leq x \leq 1.30$)。Magnéli相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 由具有金红石结构的板块组成,板块的宽度是 n 个 TiO_6 八面体靠结晶学的切变与相邻板块联系起来,这种切变增加了相邻八面体间共用棱的程度来节约氧原子。 Ti_4O_7 在室温时有金属性但此系列的其它成员倾向于半导体性。

在低级氧化物中, Ti_3O_5 是蓝黑色物质,由氢气在 900°C 还原 TiO_2 制成;它在 175°C 从半导体性质过渡到金属性。 Ti_2O_3 是深紫色物质,具有刚玉型(§ 7.3.3)结构,它由 TiO_2 和金属Ti在 1600°C 反应而制得,它通常是惰性的,能抵抗除氧化性酸以外的大多数试剂。它的组成变动范围窄(在 TiO_x 中 $x=1.49 \sim 1.51$),约在超过 200°C 时发生从半导体性到金属性的转变。

青铜色的TiO是容易氧化的物质,也是用 TiO_2 与金属Ti作用来制备的。它具有带缺陷的NaCl型结构,在Ti和O的位置都有比率很高的空位(Schottky缺陷),因而其化学组成变动范围相当宽,在 1700°C 下为 $\text{TiO}_{0.75}$ 到 $\text{TiO}_{1.25}$ 。这个范围在较低温度稍减小,约在 900°C 以下达到平衡时,分成不同的组成变动范围较小的有序相,例如分成 $\text{TiO}_{0.9} \sim \text{TiO}_{1.1}$ 以及 $\text{TiO}_{1.25}$ (即 Ti_4O_5)。在后一种化合物中,四方型晶胞可看成是与NaCl型结构有关:在10个Ti位置与10个O位置中有2个Ti位置按照规则的或有序的方式空着,成为 Ti_4O_5 结构。有关这些氧化物的结构及它们相互关系的进一步的细节见参考文献7与9a中。

最后,氧可以溶于金属钛中直到组成为 $\text{TiO}_{0.5}$,此时氧原子占据金属的密堆六方晶格的八面体位置;已研究过 Ti_6O , Ti_3O 与 Ti_2O 各相的结晶学特性。看来在所有这些还原了的氧化物相中都有广

^{7a} D.J.M.Bevan, Nonstoichiometric compounds: an introductory essay, Chap.49 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.3, Pergamon Press, Oxford, 1973; see especially pp.485-6, 511-20, 538-40.

泛的金属—金属键。

在锆与铪的氧化物中,除 MO_2 外,存在其它的稳定相的证据甚少,在室温时 ZrO_2 (斜锆石)和与它同晶型的 HfO_2 的结构中,金属原子的配位数都是7(图21.3)。 ZrO_2 至少有两种以上的高温变体(1100°C 以上为四方型, 2300°C 以上为立方的萤石型),值得注意的是,可能由于Zr的半径比Ti的大些,它们都不是6-配位的金红石结构。 ZrO_2 的反应性不活泼,热膨胀系数低,熔点非常高($2710 \pm 25^\circ\text{C}$),因而是极好的耐火材料,用来制造坩埚和熔炉的炉膛。然而在 1100°C 时的相变严重地限制了纯 ZrO_2 用为耐火材料,因为经过这个温度的反复的热循环会造成裂纹和崩解——这个问题可以通过使用CaO或MgO在 ZrO_2 中的固溶体来避免,因为这种固溶体在这整个温度范围内都保持立方的萤石结构。正如对 Al_2O_3 已经介绍过的(§7.3.3)那样, ZrO_2 最近也已能制成适当的纤维状以织成织物,其化学惰性和明显的无毒性联系起来可望增进其用途,像作绝缘材料和用以过滤腐蚀性液体。1980年 ZrO_2 的总产量超过60万吨,其中75%以上是在澳大利亚开采的。

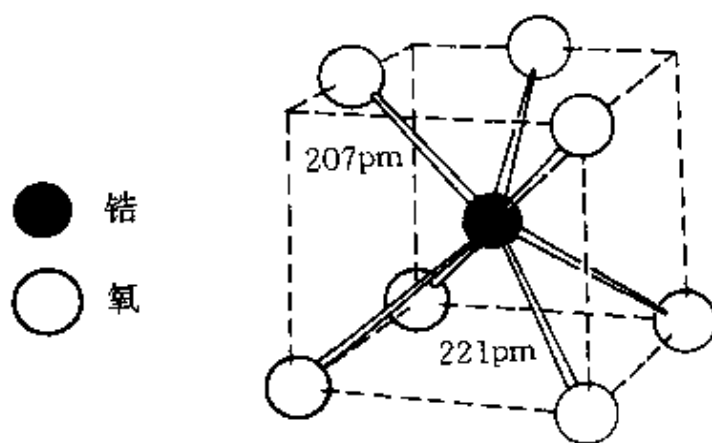


图 21.3 在斜锆石 ZrO_2 中 Zr^{4+} 的配位:上面3个O原子每个被3个Zr原子以平面三角形配位,而下角4个O原子每个被4个Zr原子以四面体型配位。

对本族元素的硫化物的研究不及氧化物详尽,不过很清楚,已经能制得一些稳定相,而且非化学计量性化合物也是普遍的

(§ 15.2.1)。最重要的是二硫化物,它们是有金属光泽的半导体。 TiS_2 和 ZrS_2 具有 CdI_2 型结构(§ 29.3.2),其中阳离子处在阴离子的六方密堆积的每隔一层的八面体位置。

21.3.2 混合或复合氧化物

尽管二氧化物 MO_2 以惰性著称,如果将它们在高温下加热熔化或燃烧(有时达到 2500°C),则能与化学计量比例的适当氧化物生成若干“钛酸盐”、“锆酸盐”及“铪酸盐”。钛酸盐有两种主要类型:正钛酸盐 M_2TiO_4 和偏钛酸盐 $\text{M}^{\text{II}}\text{TiO}_3$ 。这些名称会使人误解,因为这些化合物几乎从不含有类似磷酸根或亚硫酸根那样分立的酸根离子 $[\text{TiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{TiO}_3]^{3-}$ 。更确切地说,它们是由离子组成的三维网状结构,这是特别有兴趣和重要的,因为偏钛酸盐中有两种是常见复合金属氧化物结构的原始模型。

当另一金属的 M^{II} 和 Ti^{IV} 的大小相近时(也就是 $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$),具有钛铁矿 FeTiO_3 型结构。这是由氧原子构成六方密堆积,八面体位置的 $1/3$ 被 M^{II} 占据,另外 $1/3$ 被 Ti^{IV} 占据。这基本上是和刚玉(Al_2O_3 , § 7.3.3)相同的结构,所不同的是在刚玉的情况中,八面体位置中的 $2/3$ 都由一种类型的阳离子占据。

如果 M^{II} 明显地大于 Ti^{IV} (即 $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$),则采取钙钛矿 CaTiO_3 型结构。这可以看成是钙原子和氧原子以立方密堆积排列,钛在这样的配置规则之中占据仅由氧原子围成的八面体中心位置,因而尽可能同钙离得远些(图21.4)。大得多的 Ba^{II} 离子会使钙钛矿晶格有很大程度的扩张,钛去填充容纳它的八面体空隙显得太小了。这正如在第3章(§ 3.5.1)中所讨论的会导致铁电性和压电性。因此, BaTiO_3 在小型电容器的生产中得到了重要的应用(由于它的介电常数高),还有在像话筒和唱机拾音器中作陶瓷变频器。在这项用途中它在热稳定性上优于Rochelle盐(酒石酸钾钠 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$),而在此效果的强度上优于石英。

M_2TiO_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) 具有尖晶石结构(MgAl_2O_4).

§ 7.3.4), 这是许多复合金属氧化物所采取的第三种重要结构类型; 其中阳离子占据由氧离子排列的立方密堆积中的八面体位置以及四面体位置。 Ba_2TiO_4 虽然具有同样的化学计量比, 它却是唯一在结构中含有分立的 $[\text{TiO}_4]^{4-}$ 离子¹⁰的钛酸盐, 此离子是有某些畸变的四面体型结构。

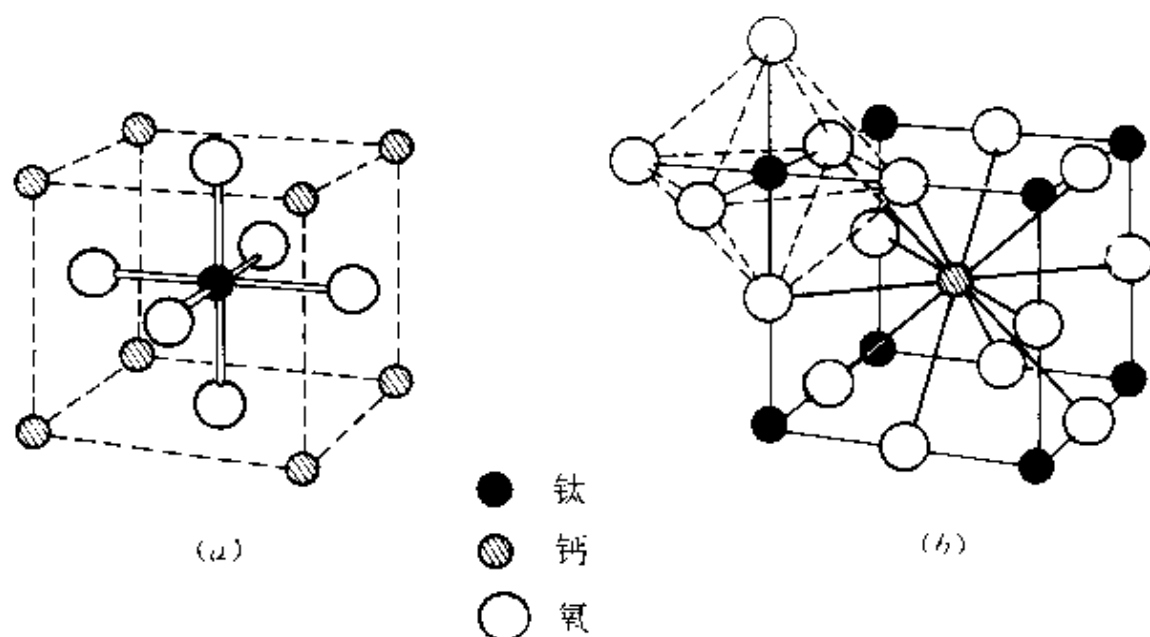


图 21.4 钙钛矿 CaTiO_3 结构的两种表示图:(a)Ti的八面体型配位,

(b)Ca周围的12个配位氧原子。注意(b)与 ReO_3 的立方结构(§ 24.3.1)之间的关系。

Na_xTiO_3 与氢的高温还原反应产生非化学计量比物质 Na_xTiO_2 ($x=0.20\sim0.25$), 与较著名的钨青铜(§ 23.3.4)相比, 可称之为钛“青铜”。它们为蓝黑色, 具有金属所表现的高导电性, 而且呈化学惰性(甚至不受氢氟酸的侵蚀)。

可用燃烧适当的复合氧化物、碳酸盐或硝酸盐来制备锆酸盐与铪酸盐。已知它们中没有一种含有分立的 $[\text{MO}_4]^{4-}$ 或 $[\text{MO}_3]^{2-}$ 离子。 $\text{M}^{\text{II}}\text{ZrO}_3$ 常具有钙钛矿结构, 然而 $\text{M}_2^{\text{II}}\text{ZrO}_4$ 常采取尖晶石结构。

¹⁰ J.A.Bland, The crystal structure of barium orthotitanate, Ba_2TiO_4 , *Acta Cryst.* 14, 875-881 (1961).

21.3.3 卤化物^{11,12}

卤化物中最重要的是四卤化物,3种金属的所有12种四卤化物都有很好的描述。钛的化合物(表21.3)呈现有趣的颜色次序,稳定地移向低能量的电子跃迁谱带(即渐增的可见光吸收光谱)表明阴离子(从F⁻到I⁻)更易被半径小而极化能力很强的钛的阳离子所氧化^{*}。可是较大的Zr^{IV}与Hf^{IV}没有同样的极化效应,而且它们的四卤化物都是白色固体;氟化物不易挥发,但其它四卤化物在590—700 K温度范围内容易升华。

表 21.3 四卤化钛的部分物理性质

化合物	颜色	熔点/K	沸点/K
TiF ₄	白 色	557	
TiCl ₄	无 色	249	409.5
TiBr ₄	橙 色	311	506.5
TiI ₄	深棕色	428	650

虽然有很多制备方法是可行的,而一般方便的生产程序如下:
四氯化物的制备可用无水HF作用于四氯化物;

四氯化物和四溴化物的制备是在有还原剂如碳存在时,分别以氯气和溴通过加热的二氧化物(此反应是氯化物法制TiO₂的基础 § 21.3.1);

四碘化物的制备是靠二氧化物同三碘化铝的碘化作用,反应温度依金属而定,在130—400 °C 之间($3\text{MO}_2 + 4\text{AlI}_3 \rightarrow 3\text{MI}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$)。

并非所有的结构都已确定,但是在气相中,所有钛的四卤化

¹¹ R.J.H.Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Chaps.2,3.and 4, pp.63—131, Elsevier, Amsterdam, 1968.

¹² R.Colton and J.H.Canterford, *Halides of the First Row Transition Metals*, Chap.2, pp.37—106, Wiley, London, 1969; and *Halides of the Second and Third Row Transition Metals*, Chap.4, pp.110—45, Wiley, London, 1968.

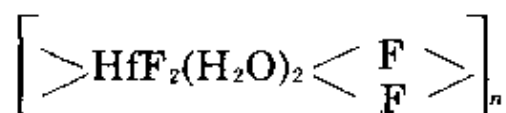
* 原文为“more easily oxidized”,疑为“更易…所极化”之误。——校者注

物,也许还有锆与铪的所有这类卤化物均为四面体型单分子体。在固态中, TiF_4 可能是含有6-配位钛由氟离子搭桥的聚合物,但是钛的其它卤化物甚至在固态中仍保持以卤素原子包围金属原子的四面体结构。在已知的数据中,较大的锆(可能还有铪)表现高配位数。例如固态 ZrF_4 含有8-配位的(正方反棱柱型)锆,而 ZrCl_4 是由 $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ 八面体的锯齿形链构成的聚合物。

所有的四卤化物,特别是氯化物和溴化物,都能作为Lewis酸溶于极性溶剂中,生成一系列加合物;它们也能与卤离子形成配阴离子。它们都是吸湿性的,而且水解是按照形成配合物的相同方式进行,氯化物和溴化物发生水解要比氟化物和碘化物更容易一些。 TiCl_4 在潮湿空气中冒烟并被湿空气完全水解 ($\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}$); 与不同浓度的 HCl 水溶液生成各式各样的水解中间产物,如含氧氯化物 MOCl_2 。 ZrCl_4 在浓 HCl 中还能形成 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。它含有四聚合的阳离子 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, 其中4个锆原子被4对成桥 OH^- 连接成环,每个锆原子被8个氧原子以十二面体配位。尽管氟化物在 HF 水溶液中也能生成 MOF_2 , 但氟化物不易受潮湿空气影响而水解,而是生成水合物 $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$)。更令人费解的是 ZrF_4 和 HfF_4 的三水合物虽然都含有8-配位的金属原子,实际上却有不同结构¹³。锆的化合物基本上是以锆为中心的十二面体二聚合的:



而铪的化合物由下列无限长的链组成



每一单元的第三个水分子保持在晶格中。

¹³ D.Hall, C.E.F.Rickard, and T.N.Waters, The crystal structure of catena-di- μ -fluorodifluorodiaquohafnium(IV) monohydrate, $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **33**, 2395-401 (1971).

TiCl_4 不仅是因为在生产 TiO_2 的一种流程中作为中间产物而有重要性,它还用来制造用于乙烯聚合作用的Ziegler—Natta催化剂 (§ 21.3.6),这是商业上大量重要有机钛化合物生产的起点(在大多数情况中实际上是钛的醇盐而不是真正的有机金属化合物)。碘化物 MI_4 全都被利用在Van Arkel—de Boer法中制取纯金属 (§ 21.2.2)。

除 HfF_3 以外,所有的三卤化物均已制得¹⁴,虽然采用过种种其它方法,特别是为钛的三卤化物的制备,但最通用的方法是四卤化物同金属的高温还原作用。由于四卤化物对还原十分稳定,不易制得纯净的低级卤化物,反应不完全以及夹杂剩余金属是很平常的。除了作为 d^1 离子的 TiF_3 在常温下具有1.75BM(波尔磁子)的磁矩之外,所有钛的三卤化物的磁矩都很低,表示有明显的 $\text{M} \cdots \text{M}$ 键,锆与铪的三卤化物更是这样。这些三卤化物全都是有色的,含有6—配位的金属由卤离子桥联的聚合体,除了 TiF_3 在空气中如果不加热是稳定的以外,其它都显还原性,实际上, ZrX_3 和 HfX_3 能还原水,因而它们没有水溶液化学,但是如果处在惰性气氛下 TiX_3 的水溶液是稳定的。六水合物 $\text{TiX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是大家熟知的,其中氯化物值得注意,它像类似物 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 一样显示水合异构现象,有紫色的 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \text{Cl}_3^-$ 和绿色的 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+ \text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 两种异构体存在。 TiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)已了解其特征为具有 CdI_2 结构 (§ 29.3.2)的黑色固体,但是它们的低磁矩也表明有扩展的 $\text{M}—\text{M}$ 键。它们能非常强烈地使水还原和分解。已经有大量有关锆和钛的类似的黑色固态二卤化物的报导,但是它们在制备上的困难以及高温下歧化的倾向使得难于描绘它们的特性。化学计量介于 TiX_2 和 TiX_3 之间的重要钛的卤化物有氯化物和溴化物 Ti_7X_{16} ,最近已有报导¹⁵。它们是容易水解和氧化的黑色晶体,可以看成是以

¹⁴ D.A.Miller and R.D.Bereman, The chemistry of d^1 complexes of niobium, tantalum, zirconium, and hafnium, *Coord. Chem. Revs.* **9**, 107—43 (1972).

¹⁵ H.Schäfer, R.Laumanns, B.Krebs, and G.Henkel, Novel titanium halides containing metal—metal bonds: $\text{Ti}_7\text{Cl}_{16}$ and $\text{Ti}_7\text{Br}_{16}$, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **18**, 325—6 (1979).

八面体配位的 Ti^{IV} 和 Ti^{III} 按1:6(即 $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{TiCl}_2$)之比组成的,其中二价金属离子排列在含有 $\text{Ti}-\text{Ti}$ 键的三角形之中。一种新奇的 ZrCl 相已在600—800°C于封闭的钽制容器中以 Zr 箔还原 ZrCl_4 而制得。¹⁶ ZrCl 具有层状结构,在平面层内有金属般的传导性,其强金属键由 $\text{Zr}-\text{Zr}$ 的距离为303pm和342pm所证实,(可与金属锆中为319pm相比)。

21.3.4 具有含氧阴离子的化合物

由于离子电荷与半径的比值很大, Ti^{IV} 的正盐不能从水溶液中制得,只能生成碱式的水解产物。即使 Zr^{IV} 与 Hf^{IV} 的正盐如 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 也只在溶液的酸性足够强时才会离析出来。几种四价含氧金属化合物(即“钛酰”,“锆酰”)已被离析,原来认为是含有分立的 MO^{2+} 离子。然而这种想法现在看来似乎不正确¹⁷,这种化合物实际上在固态是聚合物。这样, $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 含有 $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$ 链而每个 Ti 近似地以八面体型与2个成桥氧原子,1个水分子以及来自3个硫酸根的各一个氧原子配合; $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 也是含成桥氧链的化合物,虽然像在上面提到的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 中成桥羟基更为常见。相反,对 Ti^{IV} 在 $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HClO_4 的水溶液中离子交换的研究,存在的始终是带两个电荷的单个阳离子而不是聚合体,虽然还不清楚在数量上占优势的物种是 $[\text{TiO}]^{2+}$ 还是 $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ 。^{17a}

SO_4^{2-} 离子对 Zr^{IV} 有强烈的亲合性,除了生成正硫酸盐之外,还形成很多配阴离子和碱式盐,所有这些都显示含有7-或8-配位的锆¹⁸。

¹⁶ D.G.Adolphson and J.D.Corbett, Crystal structure of zirconium monochloride: a novel phase containing metal-metal bonded sheets, *Inorg.Chem.* **15**, 1820—3 (1976).

¹⁷ T.E.MacDermott, The structural chemistry of zirconium compounds, *Coord.Chem.Revs.* **11**, 1—20 (1973).

^{17a} J. D. Ellis and A. G. Sykes, Kinetic studies on the vanadium(II)-titanium(IV) and titanium(III)-vanadium(IV) redox reactions in aqueous solutions, *JCS Dalton* 1973, 537—43.

¹⁸ I.J.Bear and W.G.Mumme, Normal sulphates of zirconium and hafnium. *Rev.Pure Appl.Chem.(Austral.)* **21**, 189—211 (1971).

无水硝酸盐可用 N_2O_5 作用于 MCl_4 来制取。 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 是一种白色可升华而且反应性很强的化合物(熔点 58°C)，其中4个双齿的硝酸根离子以四面体型配置在钛的周围，因此钛的配位数达到8(图21.5)。红外光谱分析表明 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 和 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 是同结构的，不过硝酸铪在真空中 100°C 时升华，成为加合物 $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ 。

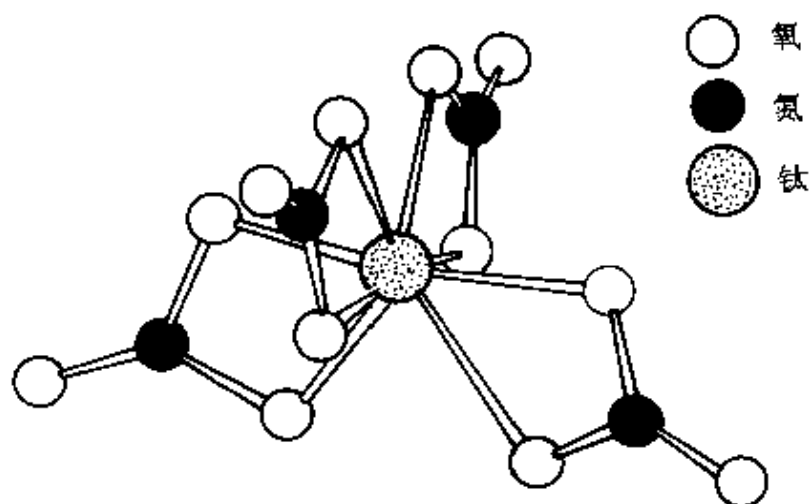


图 21.5 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 的分子结构。8个O原子形成

十二面体围绕Ti，而4个N原子形成一个被压平的四面体

在低于+4的氧化态中，只有 Ti^{III} 形成硫酸盐，它还能产生含有八面体六水合钛(III)离子 $\text{MTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Cs}$)的矾。

21.3.5 配合物

氧化态IV(d^0)

大量的这类配合物，特别是钛的配合物已经制得，正如所料想的电子组态为 d^0 ，它们总是抗磁性的。发生含有 $-\text{OH}-$ 或 $-\text{O}-$ 的桥式聚合物的水解作用是普遍的，尤其是钛的配合物，至于锆与铪的配合物尚属待研究的问题。对 Ti^{IV} 来说最常见的配位数是6，不过7—甚至8—配位也是可能的。然而这些高配位数更是 Zr^{IV} 与 Hf^{IV} 的特征，它们的配合物更具活性(与键中较大的静电性是一致的)。此外，因为对于配位数较高的配合物来说，几何形状变化需要的能量变化较小，所以这些配合物包含多种多样的立体化学结构。

大部分 Ti^{IV} 配合物是中性和带负电的卤化物的加合物,而醇盐(也从 $TiCl_4$ 制得)具有商业上的重要性(§ 21.3.5)。

TiF_4 主要与O—和N—给体配体形成6—配位的加合物, TiF_4 L型配合物都有氟桥聚合物的全部表现。 $TiCl_4$ 和 $TiBr_4$ 是明显比氟化物更“软”的受体。它们主要与像醚、酮、 $OPCl_3$ 、胺¹⁹、亚胺、腈、硫醇和硫醚之类配体形成黄色到红色的 $[MX_4L_2]$ 和 $[MX_4(L-L)]$ 类型的加合物。与钛在表面上相似的锆与铪的类似物已有所知,但并不是很有特征,因为它们不易溶解,也难于制备适合X射线分析的样品。含有P—和As—给体原子的配体也易与这三种金属的氯化物形成配合物,特别是形成螯合物,有趣的是钛在其中的配位数常常是反常的高。例如邻—亚苯基双(二甲胂)(diars),及其磷类似物不仅形成6—配位的 $[MX_4(L-L)]$ 而且还有8—配位的 $[MX_4(L-L)_2]$ 。 $[TiCl_4(diars)_2]$ (图21.6)实际上是第一过渡系元素8—配位的配合物的重要例证之一²⁰。三齿配体的胂 $MeC(CH_2AsMe_2)_3$ 与 $TiCl_4$ 形成1:1的加合物。 $TiCl_4$ 是单体,因而可能是7—配位的。加合物 $[TiCl_4L]$ 经常是含有双氯桥6—配位的二聚物。

八面体型的配阴离子 $[MX_6]^{2-}$ 从稳定的氟合物到渐重的卤合物,在水解的敏感性上表现出显著的增强,这就使得制备困难,结果无法离析出六碘合配合物。氟合锆酸盐与氟合铪酸盐呈现值得注意的变种,^{12,21}由适当的氟化物共熔而制得的有 $[MF_7]^{3-}$ 、 $[M_2F_{14}]^{6-}$ 和 $[MF_8]^{4-}$ 等类型的配合物。在 Na_3ZrF_7 中阴离子具有7—配位的五角双锥型结构;在 $Li_6[BeF_4][ZrF_8]$ 中锆配阴离子是8—配位的十二面体型(畸变的);在 $Cu_6[ZrF_8] \cdot 12H_2O$ 中,

¹⁹ G.W.A.Fowles, Reaction by metal halides with ammonia and aliphatic amines, *Prog. Inorg. Chem.* 6, 1—36 (1964).

²⁰ R.J.H.Clark, J.Lewis, R.S.Nyholm, P.Pauling, and G.B.Robertson, Eight-coordinate diarsine complexes of quadrivalent metal halides, *Nature* 192, 222—3 (1961).

²¹ S.A.Cotton and F.A.Hart, *The Heavy Transition Elements*, Chap.1, pp.3—4, MacMillan, London, 1975.

锆配阴离子是8-配位的四方反棱柱型; $\text{Cu}_3[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的锆配阴离子由保持8-配位的2个四方反棱柱共一个棱边而二聚合起来的。然而根据化学计量不能确定配位的类型,表面上都含 $[\text{MF}_6]^{2-}$ 的配合物可以说明这一点。它们中的 Zr^{4+} 或 Hf^{4+} 的配位数可能是6、7或8,这与配合物中带相反电荷的离子有关系。例如,在 Rb_2MF_6 中,M确实成八面体配位,但在 $(\text{NH}_4)_2\text{MF}_6$ 与 K_2MF_6 中发生了聚合,分别形成配位数为7和8的物种。

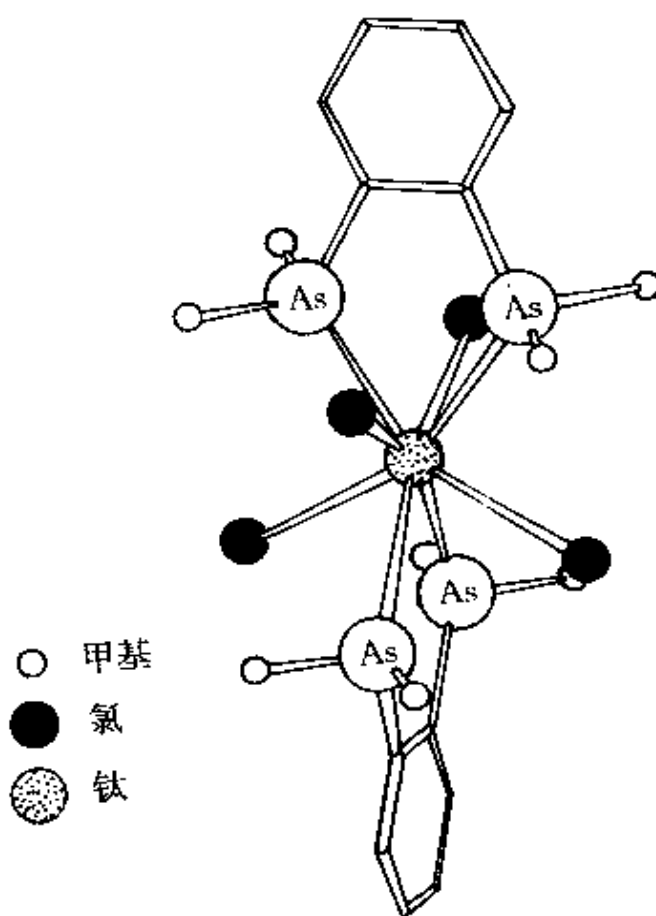
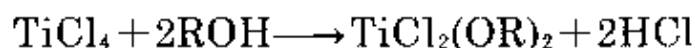
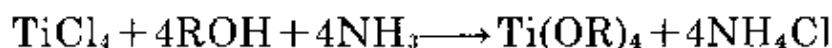


图 21.6 $\text{TiCl}_4(\text{diars})_2$ 的分子结构。分别由氯原子和砷原子组成的2个四面体(有点变形)互相穿插,产生十二面体型配位。

所有3种金属的醇盐都有很好的描述,但是钛的醇盐特别重要。 TiCl_4 在醇中的溶剂分解作用生成二醇盐:



如果加入干燥的氨气以除掉 HCl ,那就能产生四醇盐:



这些醇盐是液体或易升华的固体, 如果没有烷基链的位阻效应, 聚合时显然形成钛的八面体配位(图21.7)。较低级的醇盐对潮气特别敏感, 水解成二氧化物。这就使得“有机钛酸盐”(这是它们常用的名称)有下面的用途: 涂在各种材料的表面, 暴露在大气中时能产生一层薄的, 透明的 TiO_2 附着层。这种性能使它们可用于做防水织物和隔热涂料。它们也可以用在玻璃和搪瓷上, 烘烤后保留 TiO_2 层, 赋予了抗刮擦的能力, 常能改善外观。然而最重要的商业用途是生产不“滴”或不“流”的摇溶性涂料。为此, 将 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 与 β -二酮基这类配体螯合而生成 $[\text{Ti}(\text{OR})_2(\text{L}-\text{L})_2]$ 类型的产物, 它们溶于水但不易水解。若浓度为1%或更小, 它们与纤维素醚胶体制成胶滞体用于使乳胶涂料稠厚些, 从而产生令人满意的性能。

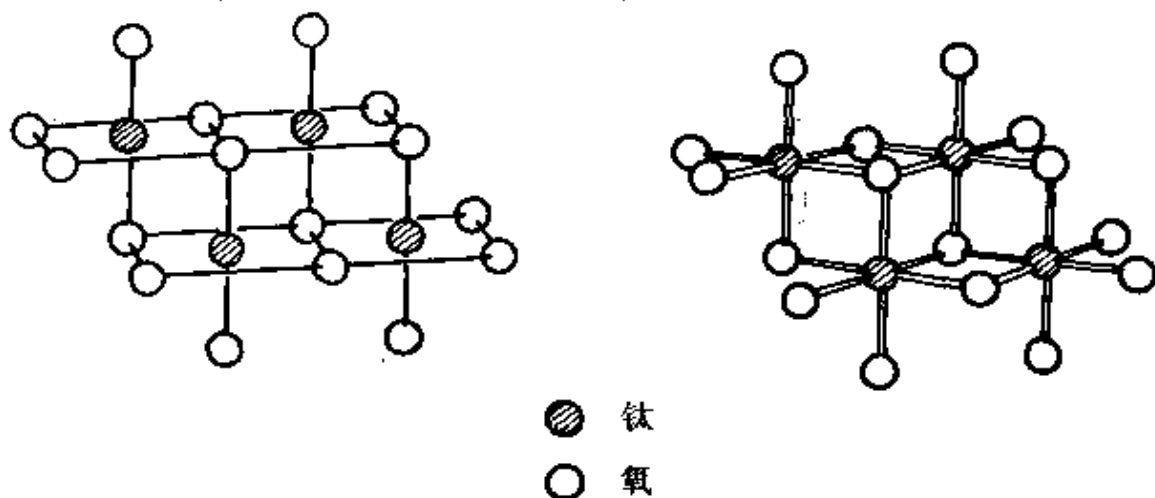


图 21.7 $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]_4$ 的四聚体结构的两种表示法

将 H_2O_2 加入钛(IV)的酸性溶液中时, 估量钛(或反过来, 估量 H_2O_2)的最灵敏方法之一是测试所产生的橙黄颜色的强度。颜色可能是由于过氧合配合物 $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$, 不过在晶状固体如 $\text{M}_3[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]$ 或 $\text{M}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2]$ 析出之前必须保持溶液呈碱性。过氧基配体显然是双齿的, 2个氧原子和金属等距离(亦见§14.2.1)。略呈弯曲的 σ 键, 已有人提出的模型²²如图21.8所示:

²² W.P.Griffith, Studies on transition metal peroxy complexes. Pt. III. Peroxy complexes of Groups IVA, VA, VIA, *J.Chem.Soc.* 1964, 5248- 53.

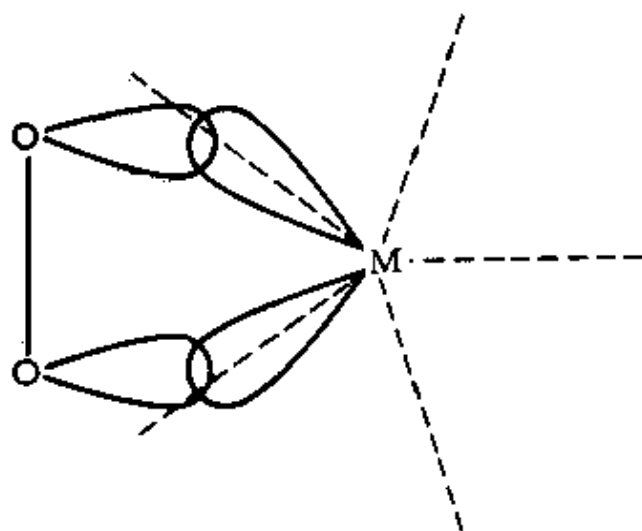
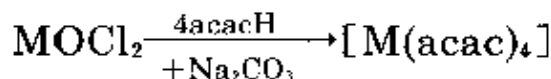


图 21.8 含双齿的过氧基配位原子的配合物中, 弯曲 σ 键的图解表示

很多过氧合配合物的几何形状为五角双锥体, 过氧基配位原子位于五边形平面内, 其中未经变形的L—M—L键角(即金属的 sp^3d^2 杂化轨道之间的夹角)如图中所示为 72° 。在5-配位的五角锥型配合物(例如 $[\text{Cr}(\text{O}_2)_5\text{py}]^*$)中情况相同, 同样, 在8-配位的十二面体型配合物(例如, $[\text{M}(\text{O}_2)_4]^2$, $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$)中发现实际上等同的未经畸变的 71° 夹角。

鉴于锆与铪的离子半径较大, 显示出不但比钛更偏爱O-配位原子, 而且更倾向高配位数, 这并不令人感到意外, 这已由一些由 β -二酮基、羧酸根和硫酸根组成的配合物表现出来。所有这3种金属的 $[\text{MCl}_2(\text{acac})_2]$ 都可在惰性溶剂如苯中, 由 MCl_4 与 β -二酮基反应而制得。它们是含顺式-氯离子的八面体。此外, Zr和Hf形成单体的7-配位的配合物 $[\text{MCl}(\text{acac})_3]$, 它们具有一种变形的五角双锥型结构。如果有碱参加以除掉活性的质子, Zr和Hf还将在水溶液中生成四乙酰丙酮基合配合物:



这些也都是单体的, 而8-配位的结构是M周围的氧原子呈正方反棱柱型排列。

$[\text{Zr}(\text{carbox})_4]$, $[\text{ZrO}(\text{carbox})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ 和 $[\text{ZrO}(\text{OH})(\text{carbox})(\text{H}_2\text{O})_x]$ 等类型的一元羧酸盐和相应的二元羧酸盐

* 原文如此。疑为6-配位五角锥型配合物 $[\text{CrO}_5\text{py}]$ 之误。参见图23.7。 校者注

一样是大家熟知的。有趣的是与 $[M(acac)_4]$ 的正方锥型立体化学结构大不相同,四草酸根合配合物 $Na_4[M(C_2O_4)_4] \cdot 3H_2O$ 采取十二面体型立体化学结构。已经指出过,²³对于8-配位化合物来说,与正方锥体相比较,十二面体对“齿距”较小的配体有利。值得注意由草酸根离子组成的5元螯环比由乙酰丙酮基组成的6元环表现的“齿距”更小。还要注意到,虽然对这些立体化学来说,可能会有旋光异构现象和几何异构现象,但是配体的分子内重排进行得太快以致不能从上述化合物(或者,的确是对 Zr^{IV} 和 Hf^{IV} 的任何化合物)离析出成对的异构体¹⁷。

分子内重排作用显然也发生在硼氢化物 $[Zr(BH_4)_4]$ 中 (§ 6.4.4)。在热振动降低到足够确定氢原子的位置的温度($-160^\circ C$)下,对其单晶的X-射线分析表明它具有 T_d 对称²⁴(图21.9),其中含有4个三重氢桥,这就指出有两种结构类型的氢。然而经质子的核磁共振辨认,仅有一种类型的质子,这暗示有快速的分子内重排。铪的氢硼化物的结构还未被确定,但其性质是如此相似,故可设想其结构也是相同的。这两种硼氢化物都很不稳定,有着实质上相同的熔点($\sim 29^\circ C$)是已知锆与铪的化合物中最易挥发的。所包含的键的类型还有些不确定²⁵。挥发性表示键有共价性,但硼氢原子团给了金属多少电子则是有疑问的。

氧化态III(d^1)

这种氧化态的配位化学实际上只限于钛的配合物。锆与铪的配合物从四价还原到三价状态是不容易的,也不能企图在水中实现,因为水本身会被 Zr^{III} 和 Hf^{III} 还原,所以该两种元素的这种氧化态

²³ D.G.Blight and D.L.Kcpert, The stereochemistry of eight coordination: the effect of bidentate ligands, *Inorg. Chem.* **11**, 1556-61 (1972).

²⁴ P.H.Bird and M.R.Churchill, The crystal structure of zirconium(IV)borohydride (at -160°), *JCS Chem. Comm.* 1967, 403.

²⁵ A.Davison and S.S.Wreford, Some comments on the bonding of tetrahydroborate ion to transition metals, *Inorg. Chem.* **14**, 703 (1975). T.A.Keiderling, W.T.Wozniak, R.S.Gay, D.Jarkowitz, E.R.Bernstein, S.J.Lippard, and T.G.Spiro, Raman and infrared spectra of $Hf(BH_4)_4$ and $Hf(BD_4)_4$: evidence for Hf-B bonding, *Inorg. Chem.* **14**, 576-9 (1975).

的配合物只有极少数是已知的,而且几乎完全限于三卤化物同那些含N-给体原子的配体如吡啶(py)、2,2'-联吡啶(bipy)和1,10-二氮杂菲(phen)等的加合物。有关结构的数据比较少, Ti^{III} 甚至易于在空气中氧化,所以它的化合物要在隔绝氧气的条件下制备。由于它的电子组态简单,使它成为许多注意的焦点, Ti^{III} 水溶液的电子波谱的阐明²⁶已经成为早期晶体场理论发展中的一个里程碑(§ 19.7)。

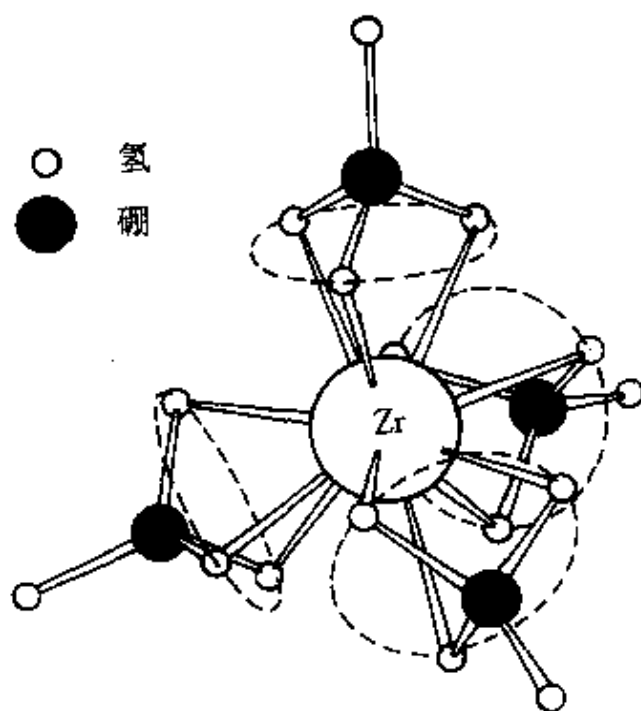


图 21.9 $[\text{Zr}(\text{BH}_4)_4]$ 的分子结构,表示出4个三齿的 BH_4 基团

大部分钛(III)配合物是八面体,是以 TiCl_3 作用于过量的配体制得的,生成化学计量比为 $[\text{TiL}_6]\text{X}_3$ 、 $[\text{TiL}_4\text{X}_2]\text{X}$ 、 $[\text{TiL}_3\text{X}_3]$ 和 $\text{M}^+[\text{TiX}_6]$ (L =中性单齿配体, X =一价阴离子)的配合物(表21.4),同时还有含多齿配体的相应配合物。

²⁶ F.E. Ilse and H. Hartman, Termsysteme elektrostatischer Komplexionen der Übergangsmetalle mit einem d-Elektron, *Z. Phys. Chem.* **197**, 239—46 (1951).

表 21.4 某些Ti^{III}配合物的光谱特性和磁性

配合物	颜色	${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g} / (\text{cm}^{-1})$		$\mu(\text{室温})/\text{BM}$
$[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2]$	紫红	19900	18000	1.79
$[\text{Ti}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{I}_3$	蓝	17550	16000	1.77
$[\text{TiCl}_3(\text{NCMe})_3]$	蓝	17100	14700	1.68
$[\text{TiCl}_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3]$	绿	16600	不对称 ¹⁰⁰	1.63
$[\text{TiCl}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]$	蓝绿	14700	13500	1.70
$[\text{TiCl}_3(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_9)_3]^-$	蓝绿	15150	13400	1.69
$[\text{NH}_4]_3[\text{TiF}_6]$	紫红	19000	15100	1.78
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_3[\text{TiCl}_6]$	橙	12750	10800	1.78
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_3[\text{TiBr}_6]$	橙	11400	9650	1.81
$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{Ti}(\text{NCS})_6]$	深紫	18400	不对称 ¹⁰¹	1.81

¹⁰⁰谱带的“外沿”是不对称的,由于没有足够的分辨能力以识别较弱成分的位置。

这些类型的配合物中首先以最熟悉的六水合离子为代表,它既存在于酸性水溶液中,也出现在晶体状态的矾 $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中。实际上除水以外还有少数其它中性配体也形成 $[\text{TiL}_6]^{3+}$ 配合物。尿素是这些少数配体中的一个,而 $[\text{Ti}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{I}_3$ 是最难氧化的钛(III)配合物之一,其中配体尿素通过它们的氧原子与钛配合。

$\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水合异构现象(产生的 $[\text{TiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+\text{Cl}^-$ 即其异构体之一)前面已经谈到过了(§ 21.3.4),多种醇形成类似的配合物。已经知道形成中性配合物 $[\text{TiL}_3\text{X}_3]$ 是许多配体如:四氢呋喃($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)、二噁烷($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)、乙腈(CH_3CN)、吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)和甲基吡啶($\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)的特性,而配阴离子 $[\text{TiX}_6]^{3-}$ ($\text{X}=\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-$)已可由熔化物的电解还原或由其它非水溶剂中的方法来制备。

已经指出(§ 19.8)Ti^{III}在水溶液中的电子波谱起因于一个电子从一个 t_{2g} 轨道激发到一个 e_g 轨道,这可以用 ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$ 跃迁来表示。然而,从这种以及Ti^{III}的其它八面体型配合物实际观察到的吸收光谱来看,从来不是对单一跃迁所预料的对称形状,而总是在低

能量一边呈现带有独特肩状突出部的不对称的尖峰。全部吸收光谱谱带的“外沿”明显地是由两个叠加的谱带构成的，它们位置列于表21.4中。通常设想这是由于Jahn—Teller效应的缘故——不是像在第19章中所讨论的作用于基态谱项，而是在此情况下作用于激发态谱项。尽管实际上是很复杂的，其结果是激发的 2E_g 谱项分裂成相当于 $(d_x)^1$ 和 $(d_{x^2-y^2})^1$ 构型的两个光谱支项²⁷，因而造成2个不同的激发。通常用 $10Dq$ 的值来衡量两个能带中较强的能带的能量而不是平均能量。表21.4中的结果表明随所含配体的强弱其变化次序为



这个序列和由其它金属建立的光谱化学序(§ 19.9)是一致的。

在一个八面体晶体场中， t_{2g} 的基态构型的磁性上可预计(§ 19.10)会对随温度而变的磁矩产生“轨道贡献”。观察到的磁矩确实是随温度改变，但决不像对精确的八面体场所预期的那样多，而是像表21.4所证实的，在常温下测得的磁矩很少超过“纯自旋”的磁矩值1.73BM。这些差异归因于²⁸使 ${}^2T_{2g}$ 基态谱项分裂约几百 cm^{-1} 的畸变，同时还由于金属与配体之间键的部分共价性而表现出的单电子偏离金属的某种程度的离域作用。

已被证实为非八面体的少数 Ti^{III} 的配合物中有 $[\text{TiBr}_3(\text{NMe}_3)_2]$ 和 $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ 。前者具有5—配位的三角双锥型结构，而后者是一系列具有3—配位平面型结构的三价金属配合物之一²⁹。可以看出，对于 Ti^{III} 离子来说，要容纳3个以上甲硅烷基酰胺这样大的配体简直是太难了，这样的考虑把认为该金属离子可能有更高配位数的任何可能性都否定了。

更低的氧化态

²⁷ S.F.A.Kettle, *Coordination Compounds*, pp.109—14, Nelson, London, 1969.

²⁸ B.N.Figgis, The magnetic properties of transition metal ions in asymmetric ligand fields, Pt.2. Cubic field 2T_2 terms, *Trans. Faraday Soc.* 57, 198—203 (1961); but see also M.Gerloch, *J.Chem.Soc.(A)* 1968, 2023—8, for details of the over simplifications sometimes involved in this treatment.

²⁹ D.C.Bradley, Steric control of metal coordination, *Chem.Br.* 11, 393—7 (1975).

除了TiO和已经提到过的低价卤化物以外,还有极少量有关这些金属低于三价氧化态方面的化学已得到确认。 TiCl_2 是包含延伸的金属-金属键的聚合结构,尽管与像二甲基甲酰胺和乙腈这类配体能够艰难地形成 $[\text{TiCl}_2\text{L}_2]$ 类型的加成化合物,³⁰但从它们在常温下的磁矩在1.0到1.2BM范围之内来看(与有2个不成对电子时的“纯自旋”的磁矩值2.83BM相比),暗示出它们也是以明显的金属-金属键聚合的。然而在 $\text{TiCl}_2/\text{AlCl}_3$ 熔化物中的 Ti^{II} ³¹,还有结合在NaCl晶体中的 Ti^{II} ³²(其制法由 CdCl_2 与钛在熔融的NaCl中反应,随后将金属镉升华)的电子波谱都证实它属于预料中的八面体场内的 d^2 离子。

也许最有兴趣的是当这些金属的 MCl_4 在有联吡啶存在的情况下,在四氢呋喃中被锂还原形成的那些低价氧化态配合物。已经制出来的有 $[\text{M}(\text{bipy})_3]$ 、 $\text{Li}[\text{M}(\text{bipy})_3]$ 和 $\text{Li}_2[\text{M}(\text{bipy})_3]$ 等类型化合物含不同数量的溶剂分子的结晶,这意味着M的氧化态为0, -1和 -2。这种磁性证据成为有用的暗示,如果这些氧化态是真实的,那么随之发生的 t_{2g}^4 、 t_{2g}^5 和 t_{2g}^6 电子组态全都是低自旋的。看来³³在配体的 π^* 轨道中有非常值得考虑的电子的离域作用,以致于有理由认为配体的还原比金属的还原更重要,而上述指定给金属的氧化态纯粹是一种形式上的运用。Zr和Hf的化合物 $[\text{M}(\eta\text{-PhMe})_2(\text{PMe}_3)]$ 提出了使金属为零价的更“实际”的要求。该配合物的制备方法是先从“电子喷枪炉”产生金属蒸气,再在77 K时以过量的甲苯和三甲基磷使之冷凝。在预热过程中产生一种暗绿色溶液,从中离析出纯晶体³⁴。

³⁰ G.W.A.Fowles, T.E.Lester, and R.A.Walton, Coordination complexes of titanium(II), *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 1081—5.

³¹ H.A.Oye and D.M.Gruen, Octahedral absorption spectra of the divalent 3d metal ions in molten aluminium chloride, *Inorg. Chem.*, 3, 836—41 (1964).

³² W.E.Smith, The spectrum of Ti^{II} ions isolated in a sodium chloride crystal, *JCS Chem. Comm.*, 1972, 1121—2.

³³ L.E.Orgel, Double bonding in chelated metal complexes, *J. Chem. Soc.*, 1961, 3683—6.

³⁴ F.G.N.Clarke and M.L.H.Green, Synthesis of zerovalent(η -arene)(PMe_3) hafnium and--zirconium compounds using metal vapours, *JCS Chem. Comm.*, 1979, 127—8.

21.3.6 有机金属化合物

直到20世纪50年代,这还是化学中未探究的领域,但是随后却发生了两件大事:二茂铁的发现(§ 8.9, § 25.3.6)以及K. Ziegler³⁵用一种有机钛衍生物催化乙烯的聚合。第一件大事开创了茂基化合物的系统研究,导致这类最稳定的有机金属化合物的制备,而第二件大事为这个方面的研究提供了强大的商业刺激(见专题资料)。

Ziegler—Natta 催化剂^{35a}(专题资料)

早先帝国化学工业公司(ICI)采用高温高压法生产聚乙烯,但是K. Ziegler发现³⁵在有 TiCl_4 和 AlEt_3 的混合物存在的烃类溶剂中,聚合反应能在常温常压下进行。随后G. Natta³⁶指出,通过催化剂的适当改进,几乎任何链烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的立体结构规则(即“有规立构”)的聚合物都能制备出来。通常这些催化剂可从Li、Be或Al的烷基化物加上钛族到铬族中任一金属的低于其最高氧化态的卤化物一起来形成。由于他们在这方面的工作,Ziegler和Natta共同被授予1963年诺贝尔化学奖。因其在商业上的敏感性,很多有关这个专题的长篇论文列入专利,但是也有大量工作是为弄清催化剂的机理³⁷。 TiCl_4 和 AlEt_3 的最初反应生成不溶性的 TiCl_3 (也可用预先制成的 TiCl_3 来代替)。催化剂表面上发生的似乎最合理的反应顺序可用图A中的图解来说明:

³⁵ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breiland and H. Martin, Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren, *Angew. Chem.* **67**, 541–7 (1955).

^{35a} J. Boor, *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, 1979, 670 pp.

³⁶ G. Natta, Une nouvelle classe de polymères d' α -oléfines ayant une Régularité de Structure Exceptionnelle, *J. Polymer Sci.* **16**, 143–54 (1955).

³⁷ R. Feld and P. L. Cowe, *The Organic Chemistry of Titanium*, Chap. 11, pp. 149–67. Butterworths, London, 1965.

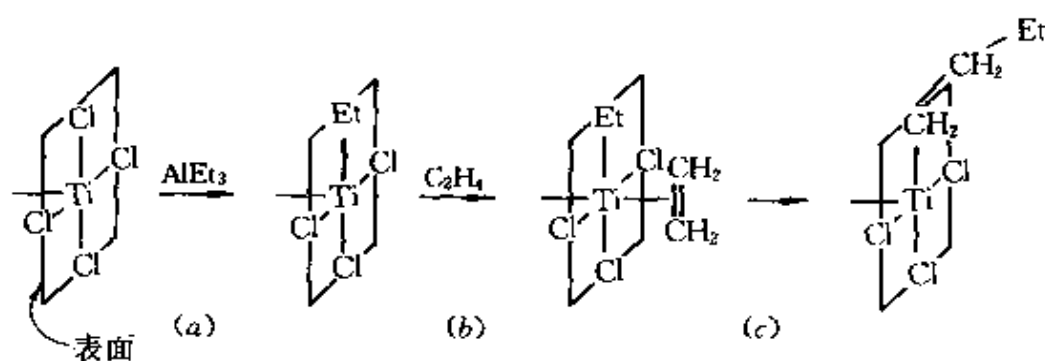


图 A Ziegler-Natta 催化剂的可能机理

(a) 与钛原子配位的氯原子中有一个被来自 AlEt_3 的一个乙基取代。

(b) 此后由于在固体表面处的钛原子有一个空的配位位置，一个乙烯分子可以联结上去。

(c) 乙基通过熟知的“顺式插入”过程移向乙烯，这种“顺式插入”的结果是又留出了一个空位，可供另一个乙烯分子占据，于是步骤(a)和(b)无限地重复下去。

看来催化剂的功能是由于这样的事实，例如在丙烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$)的情况下，表面的配位位置固有的空间位阻保证生成的聚合物是有规立构的。与无规则的(所谓“无规立体结构”或“无规立构”)聚合物相比，立体定向(有规立构)聚合物的强度更大、熔点更高。此外，虽然钛提供的键的强度足以能把烯烃和烷基保持在进行反应的正确方向上，但又没强到能够阻止为反应所必需的移动。对此催化剂机理的另一种意见可参看 § 7.3.6。

与 Ge、Sn、Pb 截然相反的是 Ti、Zr、Hf 形成的烷基化合物和芳基化合物很少，而且已知的这类化合物对空气和水很不稳定。 MMe_4 能由 LiMe 和 MCl_4 在醚中于低温下反应而制得，不过黄色的四甲基钛和红色的四甲基锆分别在高于 $253\text{K} (-20^\circ\text{C})$ 和 $258\text{K} (-15^\circ\text{C})$ 时分解成金属。仅含一个 $\text{Ti}-\text{C}$ 键的三异丙醇苯基钛 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3^*$ 到 10°C 还是对热稳定的。这是首次被证实的 $\text{Ti}-\text{C}$ 键。

可能是由于反馈键 (§ 19.12) 不存在或不合适，迄今已报导的二元羰合物只有 $\text{Ti}(\text{CO})_6$ ，它是使钛金属的蒸气与 CO 在 $10-15\text{K}$

* Pr 表示丙基，并非 59 号元素镨； Pr^i 表示异丙基。——译者注

的惰气基质中共同冷凝而制得的,曾用光谱鉴定过³⁸。然而环戊二烯基化合物却稳定得多,也更为普遍,已知其中金属的氧化态有IV、III和II。 $M(C_5H_5)_4$ 是从 MCl_4 和 NaC_5H_5 制得的,钛的这种墨绿色化合物的结构如图21.10所示。用分子式表示则为 $[Ti(\eta^1-C_5H_5)_2(\eta^5-C_5H_5)_2](\S 8.9)$ 。相当出人意料的是,经 1H 核磁共振在室温

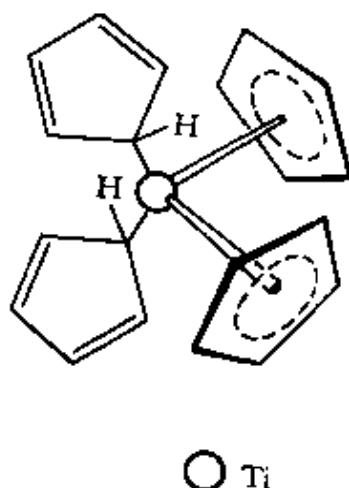


图 21.10 $Ti(C_5H_5)_4$ 的分子结构

时识别只有一种类型的质子。低温时的研究暗示有两种流变过程发生。首先,单齿环和五齿环(即,以 σ -和 π -键配位的)迅速地交换它们的角色;其次,每个单齿环的结合点(配位原子)在各环的5个碳原子间不停地改变(“环的旋离”)。这过程按时间平均的结果是全部20个质子都变成无法区别。关于橙黄色锆的此类化合物与黄色的铪的此类化合物的结构的报告多少有些混淆,现已知道Hf化合物与Ti的化合物一样,含有2个单齿环和2个五齿环³⁹,而Zr的化合物则含1个单齿环和3个五齿环,为 $[Zr(\eta^1-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_5)_3]^{39a}$ 。这个分子式是预料不到的,因为它要求形式上为20个电子的组态。

³⁸ R. Busby, W. Klotzbücher, and G. A. Ozin, Titanium hexacarbonyl $Ti(CO)_6$ and titanium hexadinitrogen, $Ti(N_2)_6$: synthesis using titanium atoms and characterization by matrix infrared and ultraviolet-visible spectroscopy, *Inorg. Chem.* **16**, 822-8 (1977).

³⁹ R. D. Rogers, R. V. Bynum, and J. L. Atwood, First authentic example of a difference in the structural organometallic chemistry of zirconium and hafnium: crystal and molecular structure of $(\eta^5-C_5H_5)_2Hf(\eta^1-C_5H_5)_2$, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 692-3 (1981).

^{39a} R. D. Rogers, R. V. Bynum, and J. L. Atwood, Crystal and molecular structure of tetra(cyclopentadienyl)zirconium, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5238-9 (1978).

这两个化合物也首次提供了证实在Zr和Hf的有机金属化学中结构可以不同的例子。

最熟悉的双(环戊二烯基)化合物是 $[M(\eta^5-C_5H_5)_2X_2]$ 型的, 这些卤化物也是由 NaC_5H_5 作用于 MCl_4 而制得的。其中X也可能被 SCN^- 、 N_3^- 、 $-NR_2$ 、 $-OR$ 或 $-SR$ 所取代, $[M(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2]$ 是唯一描述得很好的钛副族羰基化合物⁴⁰(图21.11)。在所

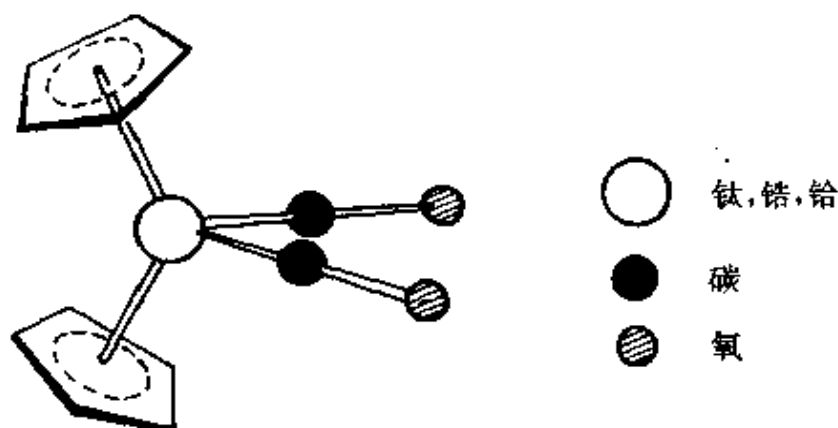


图 21.11 $[M(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2]$ 的分子结构

对于 $M=Ti$, C_5H_5 环如图中所示是“覆盖的”, 但 $M=Hf$ 则是“交错的”。

有的情况中, 它们的结构是畸变的四面体。其中两个环都是五齿的。令人感兴趣的 $[(C_5H_5)_2Ti(CH_2)_4]$ 类型的衍生物也已经制得⁴¹。在许多其它二卤化物的反应之中, 可以注意产生像 $[Ti(C_5H_5)X_3]$ 这类化合物的环取代反应以及还原成 $[Ti(C_5H_5)_2X]$ 和 $[Ti(C_5H_5)_2]$ 的反应。其中最后一个化合物作二茂铁的一种潜在的类似物是有意义的。已提出了一些制备途径⁴², 虽然在有些情况中作为一种中间产物, 可能生成单体的异构体, 但通常的产物是暗绿色可自燃

⁴⁰ D.J.Sikora, M.D.Ruasch, R.D.Rogers, and J.L.Atwood, Structure and reactivity of the first hafnium carbonyl, $[(\eta^5-C_5H_5)_2Hf(CO)_2]$, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5079—81 (1979).

⁴¹ J.S.McDermott, M.E.Wilson, and G.M.Whiteside, Synthesis and reactions of bis(cyclopentadienyl)titanium(IV)metallocycles, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6529—36 (1976).

⁴² G.W.Watt, L.J.Baye, and F.O.Drummond, Concerning the status of bis(cyclopentadienyl)titanium, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1138—40 (1966).

的抗磁性二聚物⁴³。二聚物的结构仅在最近才被¹³C核磁共振证明是图21.12中的排列形式⁴⁴。黑色可自燃的、抗磁性的锆化合物是用相似方法制备的,而且和钛的同类型化合物是类质同晶的;因而可能被推断是同结构的。已知许多钛和锆的茂基及有关的化合物能吸收氮分子,在水解的有些情况中,能重新获得还原形式的氮(即氨或联氨)。虽然这作为固定氮的可能路线有着明显的意义,但是一个能够再生并同样能起催化作用的化合物迄今已经证明是难以捉摸的。

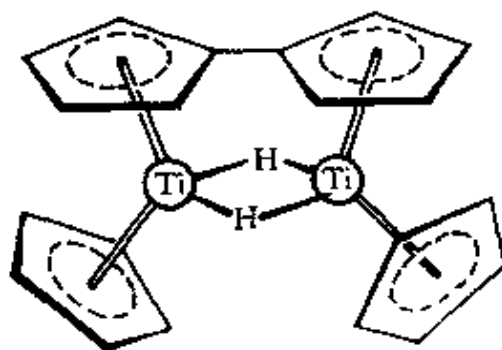


图 21.12 二聚的 $\text{Ti}(\text{Cp})_2$ ·实质上是 $\eta-\eta'$ -联亚茂基(桥)
·二氢(桥)·双($\eta-\eta'$ -茂基合钛)

⁴³ R.H.Marvich and H.H.Brintzinger, A metastable form of titanocene. Formation from a hydride complex and reaction with hydrogen, nitrogen, and carbon monoxide, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2046—8 (1971).

⁴⁴ A.Davison and S.S.Wreford, The structure of "titanocene": clarification by carbon-13 nuclear magnetic resonance, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3017—8 (1974).

第 22 章

钒 铌 钽

22.1 引 言

这3种元素都是在19世纪初发现的,由于其中较重的2种元素在化学上极为相似,所以最初很难确认,并且将它们弄混淆了。

A.M.delRio在1801年宣称他从一种墨西哥铅矿样品中发现了原先不知道的第23号元素,由于经过酸化生成的盐的颜色是红的,因此,他称之为erythronium^{*}。遗憾的是,4年以后当法国人H.V.Collett-Desotils提出(实际上是错误的)该无机物事实上是碱式铬酸铅时,del Rio却放弃了自己的主张。直到1830年,该元素又被N.G.Sefström从瑞典某些铁矿石中“再发现”。由于其化合物呈现出浓烈而多采的颜色,所以他以神话中斯堪的纳维亚美的女神Vanadis的名字命名,称之为钒(vanadium)。一年以后,F.Wöhler确认钒就是erythronium。比较纯的单质钒是在1867年由H.E.Roscoe用氢还原其氯化物而制备出来的,这样就使得关于该元素的早期许多工作是有价值的。

在del Rio发现erythronium的同一年,C.Hatchett化验了从美国麻萨诸塞州寄到英国并自1753年以来一直就放在英国大不列颠博物馆的一种矿石。他从中分离出一种新元素的氧化物,为了纪念它的出产地,将新元素命名为钶^{**},并将该矿石称为钶铁矿

^{*} 第23号元素未经公认的曾用名,本意红色。——译者注

^{**} Columbium,第41号元素的旧名,源自美国城市名Columbia。——译者注

(columbite)。与此同时在瑞典, A.G.Ekeberg正在研究一些芬兰矿石, 并于1802年宣称验明一种新元素, 由于该无机物在各种酸中难于溶解, 他命名为钽(tantalum)[†]。此后认为钶和钽是同一元素, 这个观点至少维持到1844年, 这年H.Rose化验了一种钶铁矿样品, 证明它含两种不同的元素。一种是Ekeberg发现的钽, 另一种Rose称之为铌(niobium, 以Tantalus的女儿Niobe命名)。尽管钶命名年代较早, 1950年, 国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)选定了铌这个名称, 但美国工业界仍广泛使用“钶”。不纯的金属铌是C.W.Bloomstrand首次用氢还原氯化铌而制得的, 直到1907年W. von Bolton用钠还原氟合铌(钽)酸盐才第一次制出纯的金属铌和金属钽。

22.2 元 素

22.2.1 元素在地球上的丰度和分布

这些元素的丰度钶—铌—钽依次差约一个数量级。估计钶在地壳中的含量大约为136ppm(即0.0136%), 在元素丰度顺序中第十九位(介于Zr162ppm和Cl126ppm之间); 在过渡金属中仅少于Fe、Ti、Mn和Zr是丰度第五高的元素。钶的分布虽然稀少, 但却广泛, 因而尽管已经证实的不同钶矿石超过六十种, 但很少有富矿床。钶大部分是作为其它矿石的副产品而得到的, 其重要矿石之一是多硫化物杂硫矾石 VS_4 , 但是, 作为a类金属, 更常与氧结合在一起。因而钶矿大致, 是钶酸氯化铅 $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(VO_4)_2$, 钶钾铀矿近似于钶酸铀酰钾 $K(UO_2)VO_4 \cdot 1.5H_2O$ 。在某些原油中, 特别是产自委内瑞拉和加拿大的石油中也能找到钶, 并且从石油余渣和燃烧

[†] Tantalus是希腊神话中的Phrygia国王, 他是Zeus与一位女神的儿子, 因为向人类泄露了神的秘密而被定罪, 刑罚之一是使他站在冥府的水中, 水淹到下颌, 当他俯身饮水时, 水面就下降。如Ekeberg所写的(1802年):“我把这种金属叫做钽, ……部分地是针对它浸于酸中时, 不能吸收任何酸也达不到饱和。”

后的烟道灰中能够回收钒。钒在生物化学上的重要意义,是一些无脊椎动物的血液有惊人的富集钒的能力。例如,海鞘类动物 *phallusia mammilata* 的血液中钒的浓度达到1900ppm,超过它生活的海水中相应浓度的一百万倍。同一个属的生物黑质海鞘,其血液细胞甚至有更惊人的富集能力,钒的浓度高达1.45% (即14 500ppm),同时还含有相当高浓度的硫酸($\text{pH} \approx 0$)。钒也存在于血钒蛋白中(它实际上不是血蛋白质)。不过早期曾提出钒在氧的输送循环中起某些作用的设想,但现在已不太被承认了,这是由于有关它的作用的确切证据还不足。曾经争论过的一种可能性是由于海鞘富集的钒酸盐和多钒酸盐被误认为是磷酸盐和多磷酸盐 (§ 12.3.6)。

铌和钽在地壳中的丰度分别为20ppm和1.7ppm,前者比得上N(19ppm)、Ga(19ppm)和Li(18ppm),而后者比得上As(1.8ppm)和Ge(1.5ppm)。当然,鉴于它们的化学相似性,Nb和Ta总是共存在一起,主要矿物 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{M}_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), 根据其中占优势的金属被称为铌铁矿或钽铁矿。矿床分布是很广的,但很少有富矿,大量的金属主要是来自马来西亚和尼日利亚锡的提取中的副产品。

22.2.2 金属的制备与用途¹

由于钒经常和其它金属一道生产,生产钒的经济效力与同时生产其它的特定产品密切相关。这可从美国生产钒的方法生动地说明。直到20世纪50年代美国是全世界钒矿石的主要进口国。但后来美国原子能委员会提出一个加强铀生产的计划,采用了本国出产的含钒1%—2%的钒酸钾铀矿作原料。这就提供大量的钒精矿,到1956年美国便成为钒的净出口国。这种金属的主要来源是南

¹ *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd edn., Vol. 21, pp. 157—66. Interscience, New York. 1970.

非,(前)苏联、中国和美国。

常用的提取步骤是将磨碎的矿石或钒残渣和 NaCl 或 Na_2CO_3 在 850°C 焙烧。反应生成钒酸钠 NaVO_3 ,从水中过滤出来。用硫酸酸化至 $\text{pH}=2-3$,则沉淀出“红饼”,即多钒酸盐,在 700°C 时熔化,从而得黑色的工业级五氧化二钒。再用还原反应制备金属,但是,由于所产的钒有约80%用作钢的添加物,还原反应通常是和铁或铁矿石,共同在电炉中进行,生成钒铁合金,无须进一步提纯就能使用。从前用碳作还原剂,但很难避免生成不易处理的碳化物,所以改用铝代替,或者更常见的是用硅铁(§ 9.2.2)为还原剂,这时还要加入石灰使生成的二氧化硅结合成硅酸钙熔渣而除掉。若需要纯金属钒,其制法²有:用 H_2 或 Mg 还原 VCl_5 ,用 Ca 还原 V_2O_5 或是在熔融的碱金属氯化物或溴化物中电解经过部分精炼的钒。

在钢中加钒的好处是,钒可以和钢中的碳结合成 V_4C_3 ,它在钢中成小颗粒分散从而提高钢的抗磨能力和在高温时的强度。含钒的钢广泛用于制造弹簧和高速刀具。金属钒、钒合金及精矿1980年全世界产量是35 000吨。

铌和钽的生产规模较小,所用的方法也不同并且较复杂³。用碱与矿石共熔,或用酸蒸煮矿石都可得到铌、钽的可溶化合物,然后使它们分离。最初由M.C.Marignac在1866年提出并沿用了一个世纪的方法,是在稀 HF 溶液中使钽转化成难溶的 K_2TaF_7 ,而铌则成为可溶的 $\text{K}_3\text{NbOF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。现在更常用溶剂萃取工艺。例如,钽的化合物可被甲基异丁酮从稀 HF 溶液中萃取出来,增加水溶液相的酸度可使铌的化合物被萃取到新的一批有机物相中去。在转变成五氧化物以后,用 Na 或 C 还原,或者电解熔融的氟化物可以获

² G.Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2nd edn., pp. 1252-5, Academic Press, New York, 1965.

³ E.Fairbrother, *The Chemistry of Niobium and Tantalum*, pp. 7-15, Elsevier, Amsterdam, 1967.

得金属。1980年Nb/Ta精矿的年产量(80%来自巴西)合起来含Nb14 000吨,含Ta500吨。

铌用于生产多种高温使用的不锈钢,Nb/Zr合金丝用于超导磁铁。钽在常温下高度的耐腐蚀性(由于有异常坚韧的氧化膜)使其用在化学成套设备的建设,特别是用来作易遭腐蚀金属的衬里。它对体内组织液的十足惰性使它成为外科手术用于骨骼修复和内部缝合的理想材料。电子工业广泛用钽制造电容器,其表面的氧化膜是一种有效的绝缘体。与此同时,它曾被广泛用来代替碳作白炽灯泡的灯丝,大约到1911年,它自己又被钨所取代。

22.2.3 原子性质与单质的物理性质

钪族元素的一些性质概括于表22.1中。这些元素的原子序是奇数,它们的天然存在的同位素很少。Nb只有1种,V和Ta各有两

表 22.1 钪族元素的某些性质

性 质	V	Nb	Ta
原子序	23	41	73
天然同位素种数	2	1	2
原子量	50.9415	92.9064	180.9479
电子组态	[Ar]3d ³ 4s ²	[Kr]4d ³ 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
电负性	1.6	1.6	1.5
金属半径(配位数为12)/pm	134	146	146
离子半径(配位数为6)/pm	M(V)	64	64
	M(IV)	68	68
	M(III)	72	72
	M(II)	79	—
熔点/°C	1915	2468	2980
沸点/°C	3350	4758	5534
$\Delta H_{\text{sub}}/\text{kJ mol}^{-1}$	17.5	26.8	24.7
$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$	459.7	680.2	758.2
ΔH_f (气态单原子)/kJ mol ⁻¹	510(±29)	724	782(±6)
密度(20°C)/g cm ⁻³	6.11	8.57	16.65
电阻率(20°C)/μΩ cm	~25	~12.5	(12.4)

种,而它们的第二种同位素的丰度是很低的(^{50}V 为0.250%, ^{180}Ta 为0.012%)。因而(§ 1.5.1)它们的原子量可以测得相当精确。另一方面,因为很难除尽其杂质,有关它们成块时的性质的报导值常常需要修正。

所有这3种单质都是有光泽的银色金属,具有典型的体心立方金属结构。当很纯时它们都较软而且可延展,但含杂质的金属经常会变硬和变脆。与钛族元素相比较,所预计的变化趋势是明显的。与前面的钛族相应元素的原子相比,这些元素电正性稍弱,并且原子半径小些,由于镧系收缩的结果,较重的Nb和Ta的半径实际是相等的。在成块的金属中,外层 d 电子看来也在较强的金属—金属键中起作用,致使每一种单质都有较高的熔点、沸点和原子化焓。实际上这些数值在本族和下一族中达到极大值。在第一过渡系中,从钒以后,有些 $(n-1)d$ 电子就开始进入原子的惰性电子实,因而不用于成键。结果不仅使其为此过渡系中熔点最高的元素,而且也使其在化合物中能达到“族氧化态”,即涉及全部 $(n-1)d$ 和 ns 电子的氧化态,但又不表现强氧化性的最后一个元素。在第二和第三过渡系中, $(n-1)d$ 电子进入原子实较晚些,熔点最高的单质是铬族的钼和钨。

22.2.4 单质的化学反应性及趋势

钒族元素在很多方面同对应的钛族元素相像。它们与大部分非金属反应生成的产物经常是间充性的和非化学计量性的,而且实现这些反应都需要高温。它们的抗腐蚀能力主要是由于形成了表面氧化膜,而钽在这方面特别显著。如果不加热,钽只受发烟硫酸、氢氟酸,尤其是氢氟酸和硝酸的混合溶液的明显侵蚀。熔融碱也能与钽作用。除这些试剂之外,钒和铌还受其它热浓无机酸的侵蚀,但不与熔融碱作用。

在比较这3种元素的化学时,最明显的因素仍然是第二成员(铌)与第三成员(钽)特别相似,虽然在本族中能够看出一些细微

的差别,下面将就此进行讨论。本族元素从上到下,低氧化态的稳定性逐渐下降。结果,虽然每种元素都显示有从+5到-1的全部形式氧化态,但是钒在正常情况下最稳定的氧化态是+4,甚至氧化态为+3和+2的阳离子(它们是公认的强还原剂)的水溶液化学也有过很好的描述;相反,铌和钽的化学限于本族最高氧化态+5。卤素中只有强氧化剂氟能生成钒的五卤化物,其它五价钒的化合物基本上是卤氧化物和五氧化物。五氧化物也会产生复杂有特征的聚合钒酸盐(同多钒酸盐)的水溶液化学,这比更为广泛的多钼酸盐和多钨酸盐化学提出得还要早些;相比之下铌和钽在这方面是不完全的。

氧化态+4,这对Nb和Ta来说最有代表性的是它们的卤化物。特别稳定的 VO^{2+} 离子即“钒(IV)氧根(2+)”(钒酰离子)最引人注目,它在许多反应中都保持其本体,还能形成许多配合物。的确,它可能是已知的最稳定的双原子离子。它们的 M^{IV} 离子半径只比钛族相应离子的半径稍小些,配位数也可以大到8。然而在氧化态为+5时,只有Nb和Ta的半径才足够大,可以和除“齿距”很小的配体如过氧基以外的其它配体达到配位数8。表22.2举出了V、Nb、Ta在化合物中的各种氧化态和化合物的立体化学。

在+3和+2氧化态中,铌和钽没有同钒相对应的阳离子化学,而是代之以在八面体型 M_6X_{12} 单元的基础上形成的一系列簇状

表 22.2 钒、铌、钽化合物的氧化态和立体化学构型

氧化态	配位数	立体化学	V	Nb/Ta
-3(d^3)	5		$[\text{V}(\text{CO})_5]^-$	
-1(d^5)	6	八面体	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	$[\text{M}(\text{CO})_6]^-$
0(d^5)	6	八面体	$[\text{V}(\text{CO})_6]$	—
1(d^4)	6	八面体	$[\text{V}(\text{bipy})_3]^+$	—
	7	加冠八面体	—	$[\text{TaH}(\text{CO})_7(\text{diphos})_2]$
2(d^3)	4	平面正方	—	NbO
	6	八面体	$[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$	TaO(?)
		三角棱柱	VS	NbS

续表

氧化态	配位数	立体化学	V	Nb/Ta
3(d^2)	3	平面三角	$[\text{V}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$	—
	4	四面体	$[\text{VCl}_4]$	—
	5	三角双锥	$[\text{VCl}_3(\text{NMe}_3)_2]$	—
	6	八面体	$[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$[\text{Nb}_2\text{Cl}_9]^3$
		三角棱柱	—	LiNbO_3
	7	复杂	—	$[\text{Ta}(\text{CO})\text{Cl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\cdot\text{EtOH}$
	8	十二面体	—	$[\text{Nb}(\text{CN})_8]^{3-}$
				$[\text{Nb}(\text{NEt}_2)_4](\text{Ta无})$
4(d^1)	4	四面体	VCl_4	$[\text{Nb}(\text{NEt}_2)_4](\text{Ta无})$
	5	三角双锥	$[\text{VOCl}_2(\text{NMe}_3)_2]$	—
		正方锥	$[\text{VO}(\text{acac})_2]$	—
	6	八面体	$[\text{VCl}_3(\text{bipy})]$	$[\text{MCl}_6]^3$
	7	五角双锥	—	$[\text{NbF}_7]^3$
	8	十二面体	$[\text{VCl}_4(\text{diars})_2]$	$[\text{NbCl}_4(\text{diars})_2](\text{Ta无})$
		正方反棱柱	—	$[\text{Nb}(\beta\text{-diketonate})_4]$
5(d^0)	4	四面体	VOCl_3	ScNbO_4
	5	三角双锥	$\text{VCl}_5(\text{g})$	$\text{MF}_5(\text{g})$
		正方锥	$[\text{VOF}_4]$	$[\text{M}(\text{NMe}_2)_5]$
	6	八面体	$[\text{VF}_6]$	$[\text{MF}_6]$
		三角棱柱	—	$[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$
	7	五角双锥	$[\text{VO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$	$[\text{TaS}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$
		加冠三角棱柱	—	$[\text{MF}_7]^{2-}$
	8	十二面体	$[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{2-}$	$[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{2-}$
				$[\text{Ta}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]^{+}$
		正方反棱柱	—	$[\text{MF}_8]^3$

化合物。这类化合物的产生在很大程度上是由于周期表中这部分元素的金属—金属键很强所造成的,这可以从原子化焓数值高反映出来,钼和钨也有类似的簇状化合物(§ 22.3.1)。

本族元素含M—C σ 键的化合物通常不稳定,不会构成广泛的化学(§ 22.3.7)。钒生成中性的(顺磁性)六羰基合物,它虽然不很稳定,但与钛的羰合物不同,至少还能大量制备。这3种元素都有若干 η^5 -环戊二烯衍生物。不过,由于缺乏像钛的这类化合物那么重要的商业刺激(§ 21.3.6),因而钒族的有机金属化学没有得到那么积极地研究而且范围也还不那么大。

22.3 钒、铌、钽的化合物^{4,5}

本族金属的二元氢化物(§ 3.6)、硼化物(§ 6.3.8)、碳化物(§ 8.4)和氮化物(§ 11.3.1)都已经讨论过。除了注意到它们和钛族元素的类似化合物一样也是坚硬的、耐火的和具有高导电性的非化学计量性的物质以外,不再作进一步的描述。令人感兴趣的低温化合物 $[V(N_2)_6]$ 已在20—25K下,由V原子和 N_2 分子冷凝制得;其红外吸收谱峰在波数为 $2\ 100\text{cm}^{-1}$ 处,而且它的 $d-d$ 跃迁及其电荷迁移光谱与17-电子的等电子体 $[V(CO)_6]$ 有着惊人的相似性^{3a}。

22.3.1 氧化物⁶

表22.3列出由本族元素形成的主要氧化物。除了列出的4种钒的氧化物以外,一些其它中间组成的物相已被验明,尤其是较低价的氧化物均相区较宽。纯净的 V_2O_5 (由于电荷迁移)是桔黄色,它是金属钒在过量氧中加热时的最终产物,但是常混杂有低价氧化物,

表 22.3 钒族金属的氧化物

氧化态	+5	+4	+3	+2
V	V_2O_5	VO_2	V_2O_3	VO
Nb	Nb_2O_5	NbO_2	—	NbO
Ta	Ta_2O_5	TaO_2	—	(TaO)

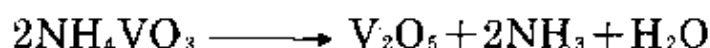
⁴ D.L.Kepert, *The Early Transition Metals*, Chap.3, V, Nb, Ta, pp.142—254, Academic Press, London, 1972.

⁵ R.J.H. Clark, Vanadium, Chap.34, pp.491—551, and D.Brown, The chemistry of niobium and tantalum, Chap.35, pp.553—622, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.3, Pergamon Press, Oxford, 1973.

^{3a} H.Huber, T.A.Ford, W.Klotzbücher, and G.A.Ozin, Direct synthesis with vanadium atoms. Part 2. Synthesis and characterization of vanadium hexadinitrogen, $[V(N_2)_6]$, in low-temperature matrices, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3176—8 (1976).

⁶ C.N.R.Rao and G.V.S.Rao, *Transition Metal Oxides*, National Standard Reference Data System NSRDS—NBS49, Washington, 1964, 130pp.

较好的制法是使偏钒酸铵加热分解:



根据简单的半径比来论证,预料钒(V)以四面体方式与氧配位是大了些,但若按八面体配位,却又小了些⁷。因此,虽然 V_2O_5 的结构稍复杂,或许不足为奇,它基本上是由畸变的 VO_5 三角双锥共用棱边而形成锯齿形的双链。它只在很小的组成范围中是单相的。加热时可逆地失去氧,这也许是它成为有多种用途的催化剂的原因。例如它能催化许多有机物被空气或过氧化氢氧化化的反应,催化烯烃和芳香烃被氢还原的反应,但最重要的是在接触法制硫酸(§ 15.2.6)的过程中催化 SO_2 氧化为 SO_3 的反应。在这项应用中,它代替了金属铂,铂不仅价钱贵得多而且还容易受砷等杂质的作用而“中毒”。 V_2O_5 是两性的,稍溶于水,产生淡黄色酸性溶液。 V_2O_5 溶于酸生成淡黄色钒(V)氧根(1+)离子 $[\text{VO}_2]^+$ 的盐,而溶于碱则生成无色溶液,在高pH时含正钒酸根离子 VO_4^{3-} 。在中等pH值时,发生一系列水解—聚合反应,产生在下一节将要讨论的同多钒酸盐。 V_2O_5 也是一种温和的氧化剂,例如,在水溶液中被氢卤酸还原成钒(IV)。在固态时,被 CO , SO_2 缓慢地还原,或在熔化时被草酸还原,都是生成深蓝色的 VO_2 。

VO_2 在室温是金红石型结构(§ 21.3.1),由于钒原子成对键合在一起而有畸变。然而在 70°C 以上变为无畸变的金红石型结构,这时各对原子分开,定域的V—V键破裂,解脱了成键电子,因而导电能力和磁感应性急剧增强。 VO_2 也是两性的,溶于非氧化性酸产生蓝色的钒(IV)氧根(2+)离子 $[\text{VO}]^{2+}$,而溶于碱产生黄到棕色的钒(IV)酸根(次钒酸根hypovanadate)离子 $[\text{V}_4\text{O}_9]^{3-}$,或在高pH时生成 $[\text{VO}_4]^{3-}$ 。在 V_2O_5 和 VO_2 之间有一连串的 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ 物相,其中已证实的有 V_3O_7 、 V_4O_9 和 V_6O_{13} 。

用 H_2 、C或CO进一步还原,在未生成黑色难熔的三氧化二

⁷ L.E.Orgel, *Ferroelectricity and the structure of transition-metal oxides*, *Faraday Soc. Dis.*, **26**, 138—44. (1958).

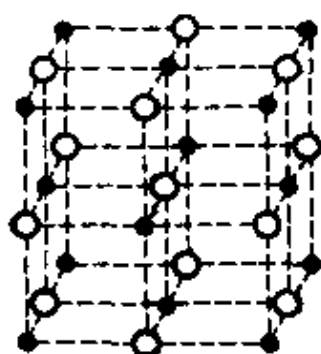
钒 V_2O_3 之前, 形成一系列不连续的化学切变相(Magnéli相), 其通式为 V_nO_{2n-1} , 其结构以金红石结构为基础并有周期性的缺陷 (§ 21.3.1)。例子是 V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_7O_{13} 和 V_8O_{15} 。氧化物 VO 、 V_2O_3 和 V_3O_5 也符合通式 V_nO_{2n-1} , 但这纯属形式上的联系, 它们的结构不是因化学切变作用而与Magnéli相无关。

V_2O_3 具有刚玉型结构 (§ 7.3.3), 当它被冷却到大约170K以下, 在性质上发生值得注意的转变, 这时它的导电性从金属般的, 变成绝缘的。在化学性质上它完全是碱性的, 溶解在酸溶液中产生蓝色或绿色的钒(III)溶液, 它是强还原剂。更进一步还原氧化物, 即使组成降到 $VO_{1.35}$ 这么低, 仍然保持着刚玉型结构, 此后则生成类似金属的灰色 VO , 它是有缺陷的NaCl结构。它也是显著的非化学计量性化合物, 组成范围从 $VO_{0.8}$ 到 $VO_{1.3}$ 。因此, 在 $VO_{0.8}$ 到 V_2O_5 之间已经鉴定至少有13种不同的钒的氧化物相。

铌和钽也形成不同的氧化物相, 但不像钒的氧化物那样种类广泛或描述得很好。它们的五氧化物相对地要稳定得多, 而且难于还原。因为它们受浓HF的侵蚀和溶于熔化碱中, 可以认为它们是两性的, 但更显著的特点是惰性。它们的结构极其复杂, 尤其是 Nb_2O_5 显示广泛的同质多晶现象。有趣的是发觉 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 的多晶型物并非完全类似的。

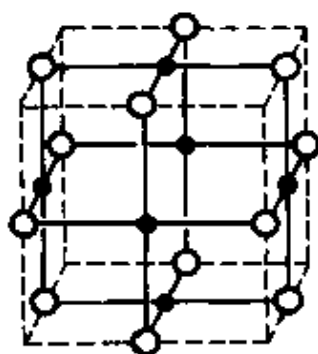
Nb_2O_5 被氢在高温还原产生带蓝黑色的二氧化物 NbO_2 , 它是畸变的金红石型结构。如同在 VO_2 中一样, 畸变是由于成对的金属原子明显地键合在一起, 但是畸变发生在不同的方向上。在 Nb_2O_5 和 NbO_2 之间有一系列在结构上有关系的类似的相, 通式为 $Nb_{3n+1}O_{8n-2}$, 其中 $n=5, 6, 7, 8$ (即 Nb_8O_{19} , $Nb_{19}O_{46}$, $Nb_{11}O_{27}$ 和 $Nb_{25}O_{62}$)。此外, 化学式为 $Nb_{12}O_{29}$ 和 $Nb_{47}O_{116}$ 的氧化物已有报导: 它们与 Nb_2O_5 用数字表示的关系是清楚的, 因为 $Nb_{12}O_{29}$ 是 $(12Nb_2O_5 - 2O)$, 而 $2Nb_{47}O_{116}$ (或 $Nb_{94}O_{232}$)是 $(47Nb_2O_5 - 3O)$ 。进一步还原生成灰色的一氧化物 NbO , 它具有立方结构和像金属的传导性, 但与其钒的类似物明显不同, 其组成范围仅在 $NbO_{0.982}$ 到 $NbO_{1.008}$ 之间。其

结构是NaCl型结构(§ 7.3.3)的独特的变种, 其中每个单元晶胞的八个顶点上空缺Nb, 而在晶胞的中心空缺一个O(见结构图):



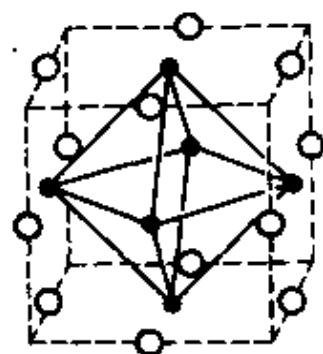
NaCl (MgO)

表示所有位置被M(●)和O(○)占据



NbO

表示在一个平面上的Nb(和O)的配位; 以及立方顶点上空位(Nb)和中心空位(O)



NbO

表示八面体型Nb₆簇(由相邻晶胞的公共顶点结合而成)

因此, 这种结构可以描述成有空位缺陷的NaCl型结构: $\text{Nb}_{0.75}\square_{0.25}\text{O}_{0.25}\square_{0.25}$, 要是所有空缺都是有序的, 最好把它看作一种新的结构类型, 其中Nb和O都在同一平面上形成4个键。中心部分的特征是Nb₆八面体型簇(Nb—Nb键长为298pm, 对照金属Nb中Nb—Nb为285pm)的三维框架, 这就是该化合物有金属般导电性的原因: 在77K下, 导电率 $\kappa \sim 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 常温时 $\kappa \sim 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。这种结构使人联想起Nb和Ta的低价卤化物的结构形式(§ 22.3.4)。按照离子化合物的Born—Haber模型(§ 4.3.1)比较NbO和MgO(NaCl型)所采取的结构也是有指导意义的。Nb^{II}的离子半径预料(22.2.3)应当仅比Mg^{II}(72pm)的稍大一点。第一和第二电离能的总和, 比镁的少142.6kJ mol⁻¹(Mg^I为737.6, Mg^{II}为1450.5; Nb^I为664.0, Nb^{II}为1381.5kJ mol⁻¹)。除了金属的升华热Nb明显地较高[ΔH_f (单原子蒸气): Mg为146.4kJ mol⁻¹, Nb为724kJ mol⁻¹]以外, 晶格能方程式中这两种化合物的所有其它项都是相等的。升华热差额达577kJ mol⁻¹以上可以看成是保持Nb₆簇状结构而不是采取真正的NaCl型Nb^{II}O^{-II}结构的主要原因。

较重的金属钽显然不如铌容易生成低氧化态氧化物。已知的

有金红石型的 TaO_2 但没有仔细探讨过,组成变动范围窄的立方 NaCl 型 TaO 相也被报导过,但还未进一步证实。 Ta_2O_5 有两种非常肯定的多晶型物,它们的可逆转变温度是 1355°C ,但是这些相的详细结构太复杂,不拟在此讨论。

22.3.2 同多金属酸盐^{8,9}

V_2O_5 的两性已经注意到了。实际上,如果将 V_2O_5 溶于强碱溶液如 NaOH 而生成的无色溶液逐渐酸化,它的颜色首先变深,当通过中性点时变为橙色到红色,然后更加深,到 $\text{pH}=2$ 左右,析出水合的 V_2O_5 沉淀,在 pH 继续降低时,会再溶解生成一种淡黄色溶液。分光光度测定研究的结果一致认为在最初生成的无色溶液中,主要的物种是四面体型的 VO_3^- 离子,而在最终淡黄色溶液中,主要物种是角形的 VO_2^+ 离子。介于橙色到红色的溶液中,发生了一系列复杂的水解-聚合反应,这在 Mo 和 W 的化学反应中都有极其相似的对产物,而 Nb , Ta 和 Cr 的这种对应程度就差些。所包括的聚合物种统称为同多金属酸根或同多阴离子。在它们的形成中所涉及的平衡的确定,以及它们的化学计量性和结构,是一个混乱而有争论的领域,其某些方面甚至现在还没有解决。之所以如此是完全可以理解的,因为:

(i) 有些平衡只能很缓慢地达到(在某些情况中可能要好几个月),许多已报导的研究工作很有可能是在未达到平衡的情况下进行的。

(ii) 早期的研究工作往往不很合理地用从溶液中结晶出来的固态物种的化学计量性去推断溶液中物种的化学计量比。

(iii) 当完成一系列实验测定以后,往往是在似乎可能的离子

* D.L.Kepert, Isopolyanions and heteropolyanions, Chap. 51 in Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 4, pp 607-72, Pergamon Press, Oxford, 1973.

⁹ M.T.Pope and B.W.Dale, Isopoly-vanadates, -niobates, and -tantalates, Q. Revs. 22, 527-48(1968)

物种中, 看什么样的组合最能说明所观察到的实验数据。可是, 体系愈是复杂, 表面上可接受的模型就愈多, 如果实验测定打算可靠而清晰地识别它们, 则所需的准确度愈高。

用于这个领域的许多实验技术中最重要的是: 用于研究平衡体系的化学计量性的有: pH测定, 冰点降低测定, 离子交换法和紫外/可见光分光光谱; 用于研究溶液中离子的结构的有: 红外/拉曼光谱和核磁共振谱。氧-17和金属原子的核磁共振谱也开始起着日益重要的作用。图22.1也许是现在所了解的钒酸盐体系的最好

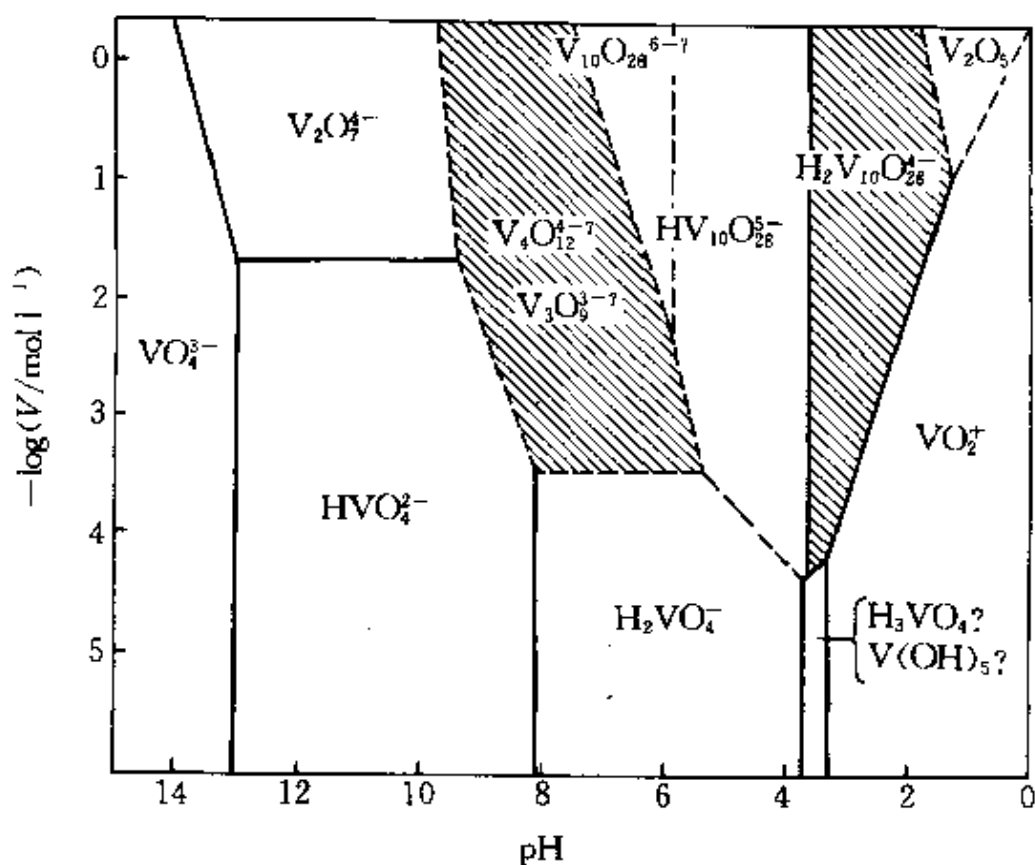
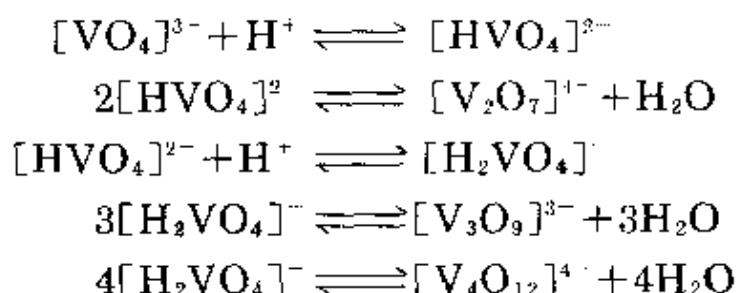


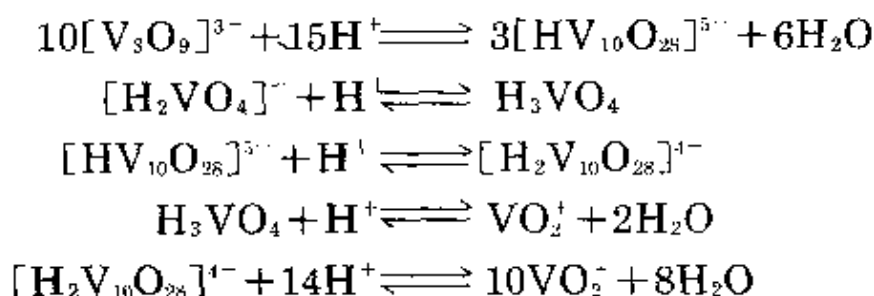
图 22.1 随pH值和钒的总浓度变化而发生变化的各种钒酸盐和多钒酸盐

概括。图中表示出在不同的pH值和各种钒的总浓度时各钒酸根物种的存在范围。这些物种的存在可用下列质子化和缩合平衡来说明:

在碱性溶液中:



在酸性溶液中:



在这些平衡中, $[\text{HVO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$ 等物种中的加质子作用是发生在一个氧原子上(不是加在钒上); 因此更确切地表示应该是 $[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-}$ 、 $[\text{VO}_2(\text{OH})_2]^-$ 等等。然而为方便起见, 仍保持习惯的表示方式(对照 HNO_3 , HSO_4^- , H_2SO_4 等等)。

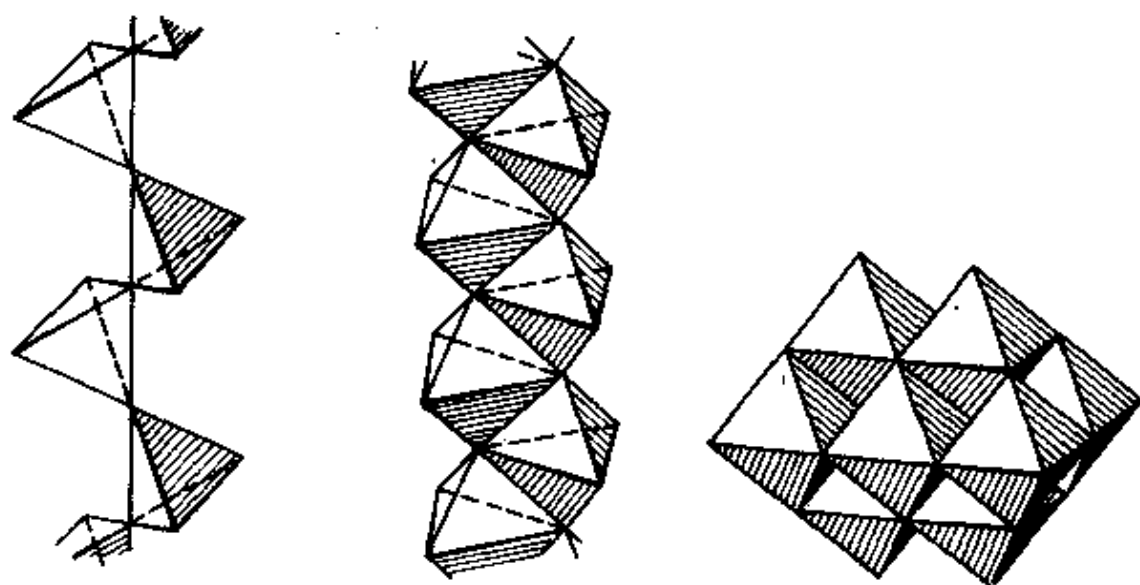
从图22.1可以清楚地看出只有在非常稀的溶液中得到的是单体的钒(V)酸根浓度稍有增加特别是溶液在酸性范围时, 就会导致聚合。⁵¹V核磁共振的研究工作指出¹⁹, 从碱性一端开始, 各种离子物种都以4-配位的钒(V)为基础把 VO_4 四面体连接起来, 直到十钒酸盐出现才有变化。这些复杂离子显然具有高配位数, 但是在溶液中和在能分离出来的固体中情况是否相同还是不肯定的。然而有趣的是注意到钒酸盐与铬酸盐之间的类似性因十钒酸盐的出现而终止, 在铬酸盐化学中没有十钒酸盐的对应物。较小的铬(VI)与氧显然是限于四面体型配位, 然而钒(V)却不止于此。

更多的资料当然是对能从溶液中分离出来的各种结晶钒酸盐

¹⁹ O.W.Howarth and R.E.Richards, Nuclear magnetic resonance study of polyvanadate equilibria by use of vanadium - 51, *J.Chem.Soc.*, 1965, 864-70.

的结构有效的¹¹。按惯例,从碱性溶液中得到的无色盐类,根据相应化学计量性的磷酸盐类推,分别称为正-,焦-,或偏-钒酸盐。显然,“正-”钒酸盐 $M_3^{+1}VO_4(aq)$ 含有分立的四面体型 VO_4 离子;“焦-”钒酸盐 $M_2^{+1}V_2O_7(aq)$ 含有由共用一个顶点的两个 VO_4 四面体组成的双核 $[V_2O_7]^{+1}$ 离子;“偏-”钒酸盐的结构与水合状态有关(图22.2),但是没有一种情况是包含分立的 VO_3 离子。无水的偏钒酸盐如 NH_4VO_3 含有顶点相连的 VO_4 四面体组成的无限链,然而水合的偏钒酸盐如 $KVO_3 \cdot H_2O$ 却含有近似三角双锥型 VO_5 单元的无限链,与 V_2O_5 中的结构无异。从亮橙色的酸性溶液中得到诸如 $Na_6V_{10}O_{28}$ 的结晶十钒酸盐:阴离子 $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ 是由10个 VO_6 八面体构成,其两种表示图列于图22.2中。

仔细掌握pH值,温度和蒸发速度,还可能得到其它形式的钒酸盐,不过上述例子是更重要的钒酸盐。

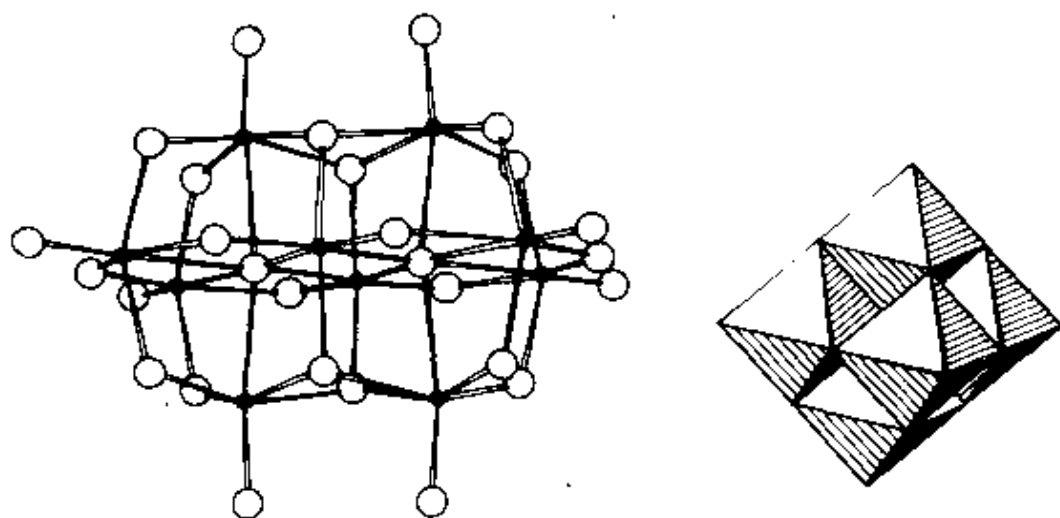


(a) 无水的偏钒酸盐,由共用顶角的 VO_4 四面体的无穷链组成

(b) 水合的偏钒酸盐,由共用棱边的 VO_5 三角双锥的无穷链组成

(c) 十钒酸根 $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ 离子,由10个 VO_6 八面体构成(2个被遮蔽)

¹¹ H.T.Evans and S.Block, The crystal structures of potassium and cesium trivanadates, *Inorg. Chem.* 5, 1808 - 14 (1966).



(d) $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ 的另一种清晰的表示,

使V—O键显得突出

(e) $[M_6O_{19}]^{8-}$ ($M=Nb, Ta$) 离子由6个

MO_6 八面体构成(有一个被遮蔽)

图 22.2 用常规表示的某些同多阴离子在晶体中的结构, 其中每一个多面体中心含有一个金属原子, 而多面体的每个顶点表示一个氧原子。

Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 与过量的碱金属氢氧化物或碳酸盐共熔, 接着溶解在水中, 生成含同多酸根阴离子的溶液, 不过与钒所生成的种类不同。看来是这样的, 降到 $pH=11$, 出现的是 $[M_6O_{19}]^{8-}$ 离子; 在铌的情况中, 较低 pH 时, 发生质子化作用, 产生 $[HNb_6O_{19}]^{7-}$ 。在强碱性溶液中, 不能断定有分立的 MO_4^- 离子存在。对于Nb, pH 在7以下, 对于Ta, pH 在10以下, 会发生水合氧化物的沉淀反应。像 $K_8M_6O_{19} \cdot 16H_2O$ 这样的盐类能从碱性溶液中结晶出来, 并含有 $[M_6O_{19}]^{8-}$ 离子, 它由6个 MO_6 八面体聚集起来的八面体集团构成的(图22.2)。据说还有其它化学计量比的化合物, 但是这种说法可能只是根据受碱污染的样品而提出的。

然而, 多数的铌酸盐和钽酸盐是不溶性的, 可以被认为是复合氧化物, 其中Nb或Ta是以八面体型配位的, 而且不存在分立的酸根阴离子。例如被不确切地(因为它们没有分立的 MO_3^- 阴离子)称为偏铌酸盐和偏钽酸盐的 KMO_3 具有钙钛矿型(§ 21.3.2)结构。钙钛矿型中有几种已被验明性质, 有些具有铁电体和压电体性质(§ 3.5)。因为有了这些性质, $LiNbO_3$ 和 $LiTaO_3$ 已被认为是通讯设

备中作为滤波器的石英的有吸引力的替代品。

像已经提到过的钛青铜 (§ 21.3.2) 和熟知的钨青铜 (§ 23.3.4) 一样, 已知有许多非化学计量比的“青铜”¹², 它们也是以非常高的导电性和特有的颜色为特征。例如, $\text{Sr}_x\text{NbO}_3 (x=0.7-0.95)$, 随着Sr的含量增加颜色由深蓝变到红色。

在结束时, 提到另一类型的多酸阴离子, 这就是杂多酸阴离子是适宜的, 在这种阴离子中除了含同多酸阴离子中的正性元素之外, 还含其它正性元素。虽然在铬副族 (§ 23.3.3) 中这种阴离子最多, 钒和铌也有些已知的例子, 如 $\text{Na}_7[\text{PV}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_{12}[\text{MnNb}_{12}\text{O}_{38}] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ 等。看来还可能制得其它的杂多酸盐。

22.3.3 硫化物、硒化物和碲化物^{5,12a}

所有这3种金属形成许多种类的三元硫属化合物, 它们在化学计量性上和结构上往往都不同于氧化物。其中很多具有不易描述的复杂结构^{12a, 12b}, 因而详细讨论是不恰当的。各种硫化物相列于表22.4中: 化学计量性近似于MS的相具有NiAs型结构 (§ 13.3.1), 而 MS_2 相具有与 MoS_2 (§ 23.3.5), CdI_2 , 或 CdCl_2 (§ 29.3.2) 有关的层状晶格。有时出现复杂的连续层, 其中6-配位的金属原子交替地呈八面体型和三棱柱型。这些相大多数表现金属的导电性, 磁性则从抗磁性(如 VS_4)经过顺磁性(VS , V_2S_3)到反铁磁性(V_7S_8)。硒化物和碲化物也同样有繁多的化学计量关系和结构类型(表22.5)。

¹² P Hagenmuller, Tungsten bronzes, vanadium bronzes and related compounds. Chap. 50 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, pp. 541—605, Pergamon Press, Oxford, 1973.

^{12a} F. Hullinger, Crystal chemistry of chalcogenides and pnictides of the transition elements, *Structure and Bonding* 4, 83—229 (1968). Includes a valuable appendix summarizing crystal structures, electrical and magnetic properties.

^{12b} A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., pp. 187, 606—26, Oxford University Press, Oxford, 1975.

表 22.4 钒、铌、钽的硫化物

V_2S_3	$Nb_{21}S_8$	Ta_6S	V_2S_4	—	—
		Ta_2S	V_5S_8	$Nb_{1-x}S_2$	$Ta_{1-x}S_2$
V_5S_4	—	—	—	NbS_2	TaS_2
VS	NbS_{1-x}	TaS	—	NbS_3	TaS_3
V_7S_8	—	—	VS_4		—
V_3S_4	Nb_3S_4	—			

表 22.5 钒、铌、钽的硒化物和碲化物

V_2Se	—	—	—	—	—
V_5Se_4	Nb_5Se_4	—	V_5Te_4	Nb_5Te_4	
VSe	$NbSe$		VTe_{1-x}	—	$TaTe$
V_7Se_8				—	—
V_3Se_4	Nb_3Se_4		V_3Te_4	Nb_3Te_4	—
(V_2Se_3)	Nb_7Se_8	Ta_7Se_8	V_7Te_8	—	
V_5Se_8	—	—	V_5Te_8		
—	$Nb_{1-x}Se_7$	$Ta_{1-x}Se_7$	$V_{1-x}Te_2$	$Nb_{1-x}Te_2$	$Ta_{1-x}Te_2$
VSe_2	$NbSe_2$	$TaSe_2$	VTe_2	$NbTe_2$	$TaTe_2$
—	—	$TaSe_3$		—	—
	$NbSe_4$	—		$NbTe_4$	$TaTe_4$

此外,许多二元硫属化合物由于NiAs和CdI₂两种结构类型在结构上有关连(§ 13.3.1)而可以形成组成范围宽的化合物相存在,还研究过一些三元化合物相。其中一些,如BaVS₃和BaTaS₃具有三维结构,其中Ba与V(或Ta)分别与12个或6个S原子配位。在其它化合物如Ti₃VS₄中则有分立的四面体型[VS₄]³⁻阴离子。最近已经由B₂S₃固体和相应的VO²⁺(vanadyl)配合物在CH₂Cl₂^{12c}中的溶液相互反应制得含(V=S)²⁺配位单元的钒(IV)硫基配合物。例如:用salen为配体以及用acen为配体可以分别得到正方锥型的V^{IV}配合物[VS(salen)]与[VS(acen)]。H₂Salen即N,N'-亚乙基双(亚水杨基胺)]见§ 19.2;H₂acen即N,N'-亚乙基双(乙酰亚丙酮基

^{12c} K.P.Callahan,P.J.Durand and P.H.Rieger,Synthesis and characterization of thiovanadyl (V=S)²⁺ complex,*J.CS Chem.Comm.*1980,75—76.

胺)], $[\text{VS}(\text{salen})]$ 与 $[\text{VS}(\text{acen})]$ 是深品红色晶体, 固态时在大气中稳定, 但在溶液中对氧和潮气极为敏感。

22.3.4 卤化物和卤氧化物^{11,14}

已知的钒、铌、钽的卤化物列于表22.6中。

这些可作为例子来说明以前谈过的本族内的性质变化趋势。虽然钒(II)和钒(III)的所有各种卤化物都是已知的, 但钒(V)目前还只有氟化物, 即使是钒(IV)也不生成碘化物。另一方面, 高氧化态的铌和钽能够生成所有各种卤化物。生成五碘化物实在是独特的, 此外只有钼可生成五碘化物。但是即使在+4价态, 钽也不生成氟化物, 而且钽和铌都不能生成三氟化物。在更低的氧化态中, 钽和铌生成一些(通常是非化学计量性的)簇状化合物, 可以认为它们包含着金属晶格的片断。

VF_5 以及Nb和Ta的全部五卤化物都能很方便地由适当的卤素直接与热金属作用而制得。它们都是相对地易挥发和易水解的固体(这预示在这么高的氧化态时会有共价性)。它们的结构是金属原子通过卤桥(图22.3)实现八面体配位, VF_5 是无限链式高聚物, NbF_5 和 TaF_5 是四聚物; Nb和Ta的五氯化物和五溴化物是二聚物。它们的颜色从白色的氟化物、黄色的氯化物、橙色的溴化物到棕色的碘化物。造成这些颜色变化的是电荷迁移谱带的能量逐渐降低, 它反映出阴离子从 F^- 到 I^- 的极化率依次增大。对每种阴离子而言, 最不容易被还原的Ta产生最浅的颜色。所有的五卤化物都能在适当的卤素气氛中升华, 这时它们成为单体分子, 可能是三角双锥型。它们都有可能是Lewis酸, 但它们形成 (LMX_5) 加合物的能力降低, 碘化物很少生成加合物。

¹² R.A.Walton, Halides and oxyhalides of the early transition series and their stability and reactivity in nonaqueous media, *Prog. Inorg. Chem.* **16**, 1—226(1972).

¹⁴ R.Colton and J.H.Canterford, *Halides of the First Row Transition Metals*, Chap.3, pp.107—60, Wiley, London 1969; and *Halides of the Second and Third Row Transition Metals*, Chap.5, pp.145—206, Wiley, London, 1968.

表 22.6 钒、铌、钽的卤化物^(*)

氧化态	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
+5	VF ₅ 无色 熔点19.5°C, 沸点48.3°C NbF ₅ 白色 熔点79°C, 沸点234°C TaF ₅ 白色 熔点97°C, 沸点229°C	NbCl ₅ 黄色 熔点303°C, 沸点247°C TaCl ₅ 白色 熔点210°C, 沸点233°C	NbBr ₅ 橙色 熔点254°C, 沸点360°C TaBr ₅ 淡黄色 熔点280°C, 沸点345°C	NbI ₅ 黄铜色 TaI ₅ 黑色 熔点496°C, 沸点543°C
+4	VF ₄ 灰绿色 >150°C升华 NbF ₄ 黑色 >350°C分解	VCl ₄ 棕红色 熔点-26°C, 沸点148°C NbCl ₄ 黑紫色 TaCl ₄ 黑色	VBr ₄ 品红色 (-23°C分解) NbBr ₄ 暗褐色 TaBr ₄ 暗蓝色	- NbI ₄ 暗灰色 熔点503°C TaI ₄
+3	VF ₃ 黄绿色 熔点800°C NbF ₃ (?) 蓝色 TaF ₃ (?) 蓝色	VCl ₃ 紫红色 NbCl ₃ 黑色 TaCl ₃ 黑色	VBr ₃ 棕灰色 NbBr ₃ 暗褐色 TaBr ₃	VI ₃ 黑褐色 NbI ₃
+2	VF ₂ 蓝色	VCl ₂ 淡绿色 (910°C升华)	VBr ₂ 棕橙色 (800°C升华)	VI ₂ 紫红色

(*) Nb和Ta生成一些多核卤化物, 其中金属的氧化数不是整数(见正文)

四卤化物可以用单质直接反应来制备。然而, VF₄容易歧化成VF₅+VF₃而且必然会从其中升华, VCl₄和VBr₄则容易离解成VX₃+ $\frac{1}{2}$ X₂, 从而需要有过量卤素存在。即使如此, VBr₄也只有在195K下骤冷混合蒸气才能被分离出来。VF₄是一种亮绿色吸湿的

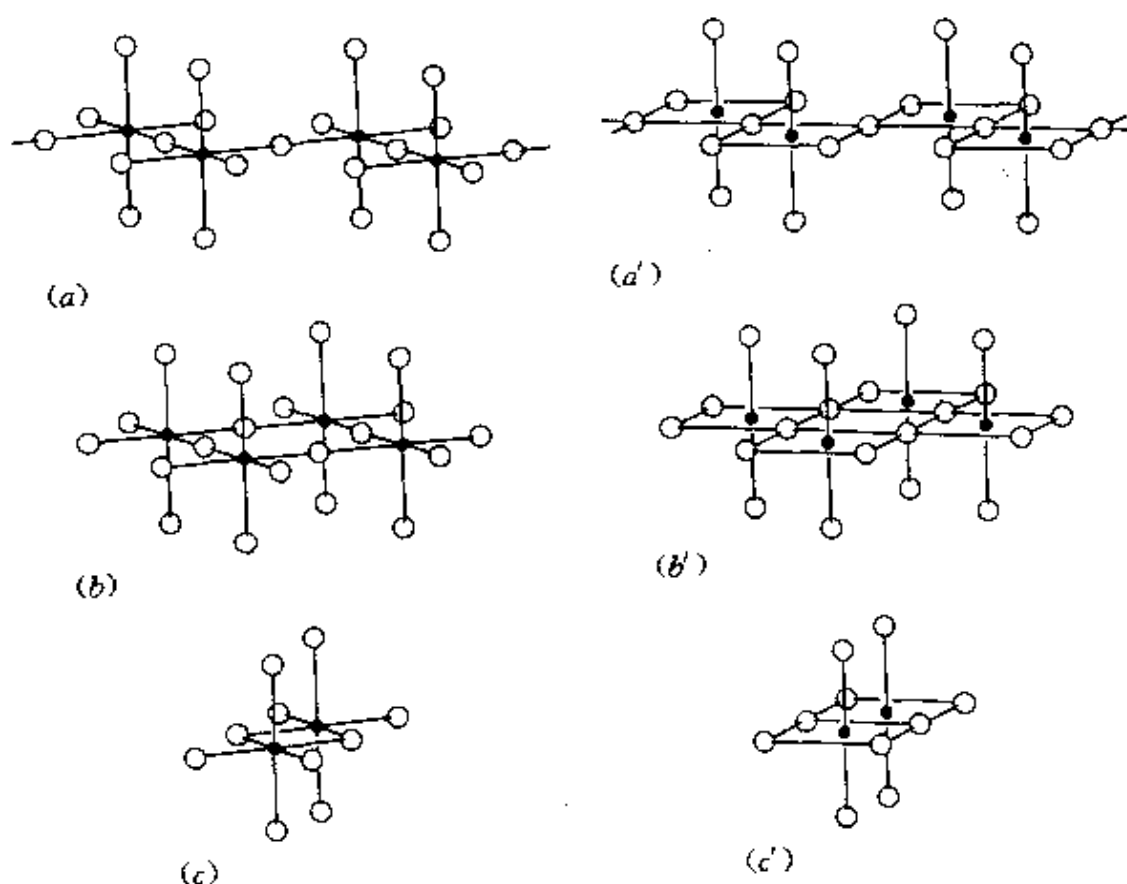


图 22.3 钒族元素五卤化物结构的不同表示方式
 (a) VF_5 中的钒原子无限链
 (b) NbF_5 和 TaF_5 的四聚物结构
 (c) MX_5 ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$)的二聚体结构
 (a'), (b'), (c')为另一种表示法。

固体,很可能是由含氟桥的 VF_6 八面体组成的。 VCl_4 为红棕色油状物,在水中迅速水解,生成氯化氧钒(IV)的溶液,磁性和光谱的证据表明它是由未缔合的四面体型分子组成的,就其已知性质而论,它与品红色的 VBr_4 是类似的。

Nb 和 Ta 的四卤化物(除了 TaF_4 未知, NbI_4 是由 NbI_5 热分解制得)通常是由相应的五卤化物的还原来制备,而且都易水解。 NbF_4 是黑色非挥发性固体,它的低磁矩暗示有广泛的金属—金属相互作用,大概是通过介入的 F^- 离子,因为它是由 NbF_6 八面体的无限层组成的(图22.4a)。相应的氯化物、溴化物和碘化物是具有链状结

构(图22.4b)的棕色到黑色的固体, 其中成对的金属原子彼此互相移近, 这样就有利于它们之间的相互作用而引起它们抗磁性。

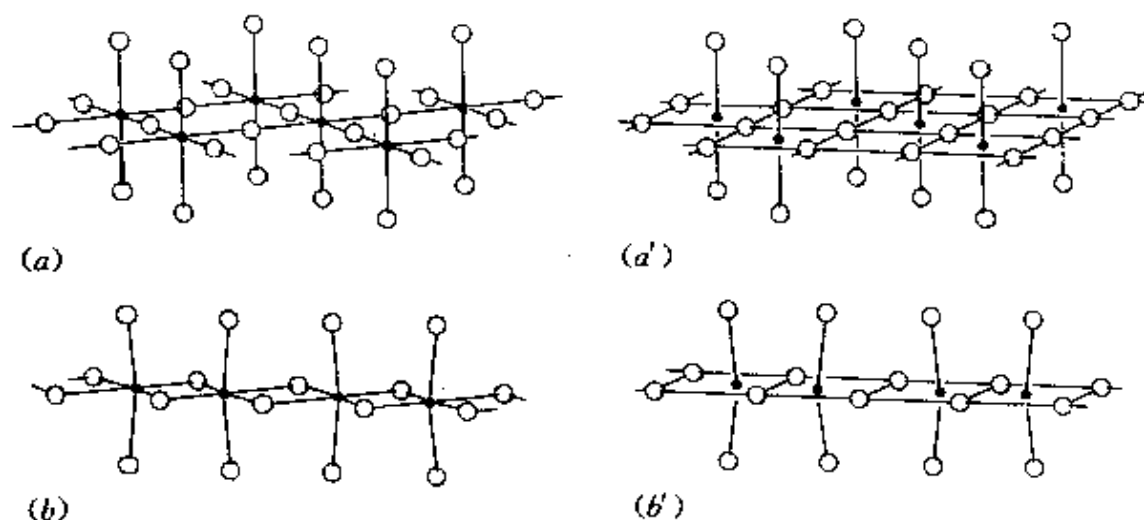


图 22.4 Nb, Ta四卤化合物结构的不同表示方式

(a) NbF₅的层状结构; (b) MX₃(M=Nb, Ta; X=Cl, Br)的链状结构。

表示金属原子的移近导致抗磁性。

(a')(b')为另一种表示法

钒的三卤化物都是晶态聚合的固体, 其中钒是6-配位的。VF₃是由HF作用于加热的VCl₃而制得, 而且VCl₃连同VBr₃和VI₃都能在适当的条件下直接由单质反应来制备。它们都有颜色, 它们的磁矩, 稍低于“纯自旋”的磁矩值2.83BM, 对应有2个未成对的电子。除了既不是非常容易被氧化, 又不是非常易溶于水的三氟化物外, 它们都容易被空气氧化, 并且强烈吸水形成[V(H₂O)₆]³⁺的水溶液。如同Nb和Ta的其它低价卤化物一样, 三卤化物是从相应的五卤化物经过还原或热分解反应制得的。虽然报导说有NbF₃和TaF₃存在, 但这些蓝色物质很可能实际上是氟氧化物, 不过, 由于F⁻和O²⁻是等电子体而且大小很相近, 难以用X射线方法区别它们。其余5种已知的铌和钽的三卤化物都是深颜色的、颇为不活泼的物质。Nb—Cl体系已得到最详尽的研究, 而其它体系看来完全相似。它们都是非化学计量性的, 其化学式“MX₃”最好看成是以六方密堆积的卤离子为基础的、组成变动范围广阔的

单相区内的一个非例外的奇点。一个极端是 M_3X_8 (即 $MX_{2.67}$)，其中 $\frac{1}{4}$ 的八面体位置是空的，其余的由金属原子的三角形集团所占据。由3个金属原子所提供的15个电子中，有8个因电离而失去并转移给8个Cl原子，在其余可用于金属—金属键的7个电子中，有6个在成键轨道上，还有一个在反键轨道上¹⁵。这解释了在 Nb_3Cl_8 中每个三核簇的磁矩为1.86BM。金属原子的短缺使得化学计量性有点超过 MX_3 (即 $M_{2.67-x}X_3$)，若金属原子继续减少就有 MX_4 相分离出来，它含有成对的相互作用着的金属原子(即 M_2X_8)，这已经介绍过了。

在更低的氧化态+2价中，钒的卤化物为一方，铌和钽的卤化物为另一方，其差别更大。二卤化钒的制法是使相应的三卤化钒还原。二卤化钒的结构是以密堆积的卤素离子为基础： VF_2 是金红石型结构(§ 21.3.1)，其它 VX_2 是 CdI_2 型结构(§ 29.3.2)。它们都有强烈的还原性和吸湿性，溶于水成 $[V(H_2O)_6]^{2+}$ 的淡紫色溶液。相反，已经证实高温时用金属铌或钽(或用Na或Al)还原 NbX_5 或 TaX_5 时生成一系列以 $[M_6X_{12}]^{n+}$ 单元为基础的相，它们由金属原子的八面体簇与位于八面体各边上方的卤素原子组成(图22.5)在它们周围可能包围着：

(a) 4个类似的单元，每个单元中有一个共用的卤素原子，构成一个层状结构，组成为 $[M_6X_{12}]X_{4/2} = M_6X_{14}$ (即 $MX_{2.3}$)。这些化合物由于有金属—金属键而表现抗磁性。

(b) 6个类似的单元，每个单元中有一个共用的卤素原子，构成三维阵列，组成为 $[M_6X_{12}]X_{6/2} = M_6X_{15}$ (即 $MX_{2.5}$)。这些化合物的磁矩相当于每个六聚物中有一个未成对电子，表明簇内有与(a)同样的金属—金属键。

在另一种情况(Nb_6I_{11})中，金属原子的八面体在每个面的上方有碘原子，然后通过共用碘原子连接成6个相似的单元构成三维

¹⁵ F.A.Cotton, Metal atom clusters in oxide systems, *Inorg.Chem.* **3**, 1217—20(1964).

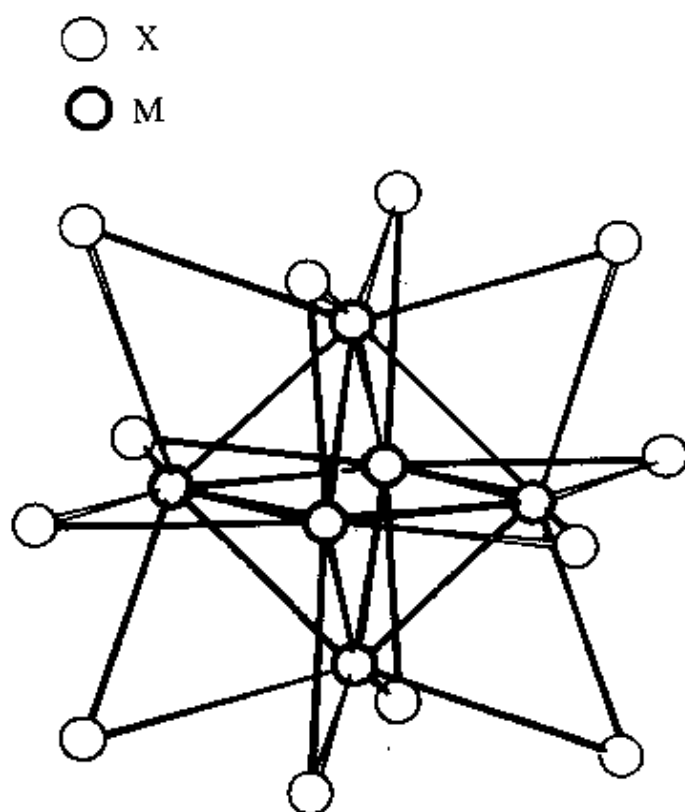


图 22.5 $[M_6X_{12}]$ 簇, 在金属离子的八面体的每个边上有X桥

阵列, 组成为 $[Nb_6I_8]I_{6.2} = Nb_6I_{11}$ 。它的磁性复杂, 但有人提出, 在低温下有1个未成对的电子, 在高温下有3个未成对的电子。与 VX_2 所采取的离子性更强的结构相反, 这些Nb和Ta的簇状化合物的形成与这两种较重金属的升华热相当高(表22.1), 以及这一项在简单的单核卤化物的Born-Haber循环中的影响有关。

很多这种簇状化合物是水溶性的, 而且在生成的溶液中, 进行化学反应时簇仍然保持不变。这样, $[M_6X_{12}]^{2-}$ (抗磁性的) 可能被氧化成 $[M_6X_{12}]^{3+}$ (含1个未成对的电子), 然后被氧化成 $[M_6X_{12}]^{4+}$ (抗磁性的), 像 M_6X_{14} , M_6X_{15} 和 M_6X_{16} 这样一类化合物往往带7个或8个 H_2O 分子一道结晶出来。

已知的卤氧化物列于表22.7中。它们通常是从氧化物制得的, 但不是特别熟悉, 正如在表中所看到的, 氧化态几乎完全是 +4 和 +5 价的。其中前一种氧化态相对地稳定些, 而后一种氧化态是显

表 22.7 钒、铌、钽的卤氧化物

氧化态	氟化物		氯化物		溴化物	碘化物	
+5	VOF ₃	VO ₂ F	VOCl ₃	VO ₂ Cl	VOBr ₃		
	黄色	棕色	黄色	橙色	深红色		
	熔点300°C		熔点 77°C		(180°C分解)		
	沸点480°C		沸点127°C				
		NbO ₂ F	NbOCl ₃	NbO ₂ Cl	NbOBr ₃	NbOI ₃	NbOI ₃
		白色	白色	白色	黄棕色	黑色	红色
	TaOF ₃	TaO ₂ F	TaOCl ₃	TaO ₂ Cl	TaOBr ₃		TaOI ₃
			白色	白色	淡黄色		
+4	VOF ₂		VOCl ₂		VOBr ₂		
	黄色		绿色		黄棕色		
					(180°C分解)		
			NbOCl ₂			NbOI ₂	
			黑色			黑色	
			TaOCl ₂ *				
+3	---		VOCl		VOBr		
			黄棕色		紫色		
			熔点127°C		(480°C分解)		

著吸水的, 强烈水解成水合的五氧化物。Nb(V)和Ta(V)的卤氧化物较易挥发, 虽然比五卤化物差些。最熟知的是NbOCl₃, 主要因为在制VCl₅时如果不严格地排除氧气, 尤其是用V₂O₅为原料, 它就会作为不需要的杂质而生成*。

22.3.5 具有含氧阴离子的化合物

即使对于Nb和Ta来说, 族氧化态 +5 也太高不能生成简单的离子型盐。在较低的氧化态中, 这些较重金属的升华能较高再加上它们易被氧化, 仍阻碍简单的含氧酸盐的形成。结果, 在氧化态为 +3 和 +2 价时, 仅有的简单含氧酸的盐为钒的硫酸盐。它们可从水溶液中以水合物的形式结晶出来, 并且这两种价态都是强还原性

* VCl₅与V₂O₅在原文中如此, 应为NbCl₅与Nb₂O₅之误。 校者注

的。它们形成蓝紫色的矾 $MV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ，其中铵矾在干燥时对空气是稳定的；也能形成红紫色的Tutton盐 $M_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ，其中铵的类似物对于氧化作用相对地更为稳定。

高氧化态中，部分水解的物种在水化学中占支配地位，最重要的是钒(IV)氧根(2+)或钒酰离子 VO^{2+} 。它生成的硫酸盐 $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ ，含有单齿的硫酸根，和以八面体型配合的钒，生成 $VOSO_4$ 的多聚体。除了卤氧化物 VOX_3 以外，钒(V)氧根(3+)的形式不是很特征的，但是在强酸溶液中形成 VO_2^+ 离子，已报导的有它的硝酸盐 $(VO_2)NO_3$ 。 VO_2^+ 离子也存在于配阴离子如 $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$ 中，在所有的情况中，如其等电子体 MoO_2^{2+} (§ 23.3.7)中一样，氧都是互成顺式的。铌和钽则生成复杂的，难以确定的形式，但很可能是聚合体，它包括硝酸盐 $MO(NO_3)_3$ ，硫酸盐如 $Nb_2O(SO_4)$ ，以及硫酸的复盐如 $(NH_4)_6Nb_2O(SO_4)_7$ ，所有这些都是极其容易水解的。

22.3.6 配合物

氧化态V (d^0)

钒(V)形成少数配合物，最熟悉的或许是白色抗磁性的六氟合钒酸盐 $M[VF_6]$ ；然而，这些配合物对于潮湿非常敏感。在钒(V)的水溶液中，加入 H_2O_2 可以形成各种过氧配合物。在中性或碱性溶液中，形成黄色的二过氧根·二氧合钒酸(3-)离子 $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$ ，而在强酸性溶液中，以红棕色过氧根合钒(3+)离子 $[V(O_2)]^{3+}$ 占优势。已分离出黄色酸式盐 $KH_2[VO_2(O_2)_2] \cdot H_2O$ 和 $(NH_4)_2H[VO_2(O_2)_2] \cdot nH_2O$ ，而在273K下，含过量 H_2O_2 的强碱性溶液中可析出蓝紫色的针状沉淀 $M'_3[V(O_2)_4] \cdot nH_2O$ ($M' = Li, Na, K, NH_4$)。 $K_3[V(O_2)_4]$ 与相应的Cr化合物是类质同晶型的，已知其为8-配位的十二面体型 (§ 14.2.4)，但是这样高的配位数对钒来说不是常见的。铌和钽产生类似的过氧配合物，例如，淡黄色的 $K_3[Nb(O_2)_4]$ 和白色的 $K_3[Ta(O_2)_4]$ 。不过现在已知的配合物大多数是从五卤化物，特别是从五氟化物衍生而来，五卤化物是作为

Lewis酸同O、S、N、P和As等给体形成 MX_5L 型配合物。虽然这些配合物中的大多数以及其它6-配位的配合物无疑是八面体型,但是三(苯二硫酚根)合钽酸四苯基钾 $[AsPh_4][Ta(bdt)_3]$ 已表明具有三棱柱型立体化学结构¹⁶。

NbF_5 和 TaF_5 溶于HF的水溶液生成 $[MOF_5]^{2+}$,如果HF的浓度增大,则形成 $[MF_6]^-$ 。这是正常情况下在溶液中达到的最高配位数,虽然在非常浓的HF溶液中,可能会形成一些 $[NbF_7]^-$,甚至肯定会形成 $[TaF_7]^-$ 。然而适当地调节金属离子、氟离子和HF的浓度,能够分离出八面体型盐 $[MF_6]^-$,加冠的三角棱柱型盐 $[MF_7]^{2+}$,甚至正方反棱柱型盐 $[MF_8]^{3+}$ 。

与五氟化物不同, MCl_5 和 MBr_5 ($M=Nb, Ta$)的水溶液只产生氯氧合-和溴氧合-配合物。铌(V)通常被认为是a类金属,但是最近用⁹³Nb的核磁共振研究显示它可与SCN⁻配体形成一系列既有S-键合的硫氰酸根合-,又以N-键合的异硫氰酸根合-配合物*,例如, $[Nb(NCS)_n(SCN)_{6-n}](n=0, 2, 4, 5, 6)^{16a}$ 。

氧化态IV(d^1)

在这种氧化态中,本族和前一族有相当多的相似之处,但是一般说来,本族的配合物直到最近所受到的注意要少得多。另外,四卤化物是Lewis酸,与各种给体原子生成许多加合物,最常见的配位数是6,不过其精确的几何结构经常是未确定的。 $[VF_4 \cdot L](L=NH_3, Py)$ 不溶于一般有机溶剂,其磁矩大约为1.8 BM,被认为是靠氟桥联接的聚合物。 $[VCl_4 \cdot 2L](L=Py, CH_3CN, \text{醛类, 等等})$ 和 $[VCl_4(L-L)](L-L=bipy, phen, diars)$ 是棕色的,

¹⁶ J.L.Martin and J. Takats, Crystal and molecular structure of tetraphenylarsonium tris(benzenedithiolato)tantalate(V), *Inorg.Chem.*14,1358--64(1975).

* 原文将N-键合称硫氰酸根合-,而将S-键合称异硫氰酸根合-,与常规命名相反。——译者注

^{16a} R.G.Kidd and H.G.Spinney, The ambidentate thiocyanate ligand.Niobium-93 nuclear magnetic resonance detection of thiocyanato- and isothiocyanato-niobium(V) complexes, *J.Am.Chem.soc.*103,4759--63 (1981).

顺磁性的,容易水解的化合物,并被认为是6-配位的单体。Nb和Ta的类似化合物也是顺磁性的,导致四卤化物母体抗磁性的金属-金属键大概已经断裂以形成加合物,故仍然是6-配位的单体。已知的还有六卤合配合物 $[MX_6]^2$ ($M=V, X=F, Cl; M=Nb, Ta, X=Cl, Br$),其中钒的配合物虽然在空气中稳定,但对潮湿特别敏感。

也发现有更高的配位数。钒和铌就像钛族金属一样,生成十二面体型 $[MCl_4(diars)_2]^{17}$ 。这大概是这种配位数最常见的立体化学构型,但是其它构型也是可能的:能量上的差异很小,这就容易成为非刚性的。例如黄色的晶体 $K_4[Nb(CN)_8] \cdot 2H_2O$ 最近已由X-射线分析证实含有十二面体型铌(V)(类似于它的钼同晶型体),然而电子自旋共振谱和红外谱的数据表明,在溶液中其阴离子具有正方反棱柱构型¹⁸。同样,深红色的铌(III)配合物 $K_3[Nb(CN)_8]$ 在晶体中的阴离子也是采取十二面体型(D_{2d})结构,然而在溶液中,同类核 ^{13}C 的核磁共振信号暗示,它或者是正方锥型(D_{3d})结构,或者是流变的 D_{2d} 结构^{19a}。

与钛族金属对比,最大的差别是 VO^{2+} 的配合物的稳定性,它是钒(IV)配合物中最重要和最广泛的研究对象,也是其它钒(IV)配合物水解的最通常的产物。 VO^{2+} 的表现相当于一个 α 类金属阳离子,与F(最主要),Cl, O和N等给体形成稳定化合物。这些“钒(IV)氧”配合物通常是绿色或蓝绿色的,可以是配阳离子,中

¹⁷ R.J.H.Clark, J.Lewis, and R.S.Nyholm, Diarsine complexes of quadrivalent-metal halides, *J.Chem.Soc.* 1962, 2460-5; and J.C.Dewan, D.L.Kepert, C.L.Ralston, and A.H.White, Addition complexes of niobium and tantalum pentachlorides with o-phenylenebis(dimethylarsine), *JCS Dalton*, 1975, 2031-38.

¹⁸ M.Laing, G.Gafner, W.P.Griffith and P.M.Kiernan, The X-ray crystal structure of an eight coordinate cyanide complex of niobium, $K_4[Nb(CN)_8] \cdot 2H_2O$, *Inorg. Chim.Acta* **33**, L119 (1979).

^{19a} M.B.Hursthouse, A.M.Galas, A.M.Soares, and W.P.Griffith, X-ray crystal structure of $K_3[Nb(CN)_8]$, and a change in the structure of $[Nb(CN)_8]^{3-}$ in solution, *JCS Chem.Comm.* 1980, 1167-8.

性分子或配阴离子¹⁹。它们最常见的是5-配位的,在这种情况下,立体化学结构差不多总是正方锥型。 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (图22.6)是配

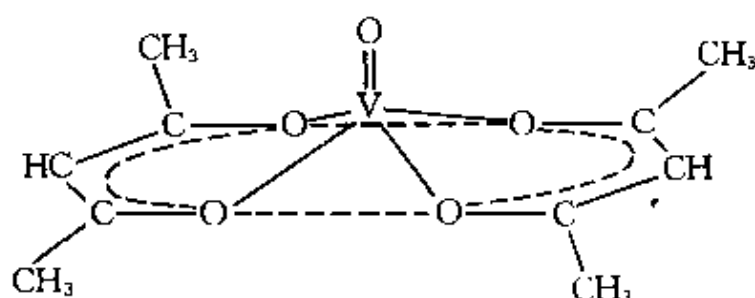


图 22.6 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ 的正方锥型结构

位化合物中这种几何结构的最好的例子²⁰。在此化合物以及类似的化合物中, $\text{V}=\text{O}$ 键长约为157—168pm,比4个横向的 $\text{V}-\text{O}$ 键大约短50pm。像光谱的证据一样,这和双键表示式是一致的。第六个配体可能与 $\text{V}-\text{O}$ 呈反式微弱地键合上去,生成一种畸变的八面体型结构,同时使 $\text{V}=\text{O}$ 键²¹的伸缩频率降低,这已经解释为:第六个配体给出电子使V原子不易从O原子接受电荷从而降低了键级。例如由水杨醛和二元伯胺缩合而成的四齿配体Schiff碱在大多数情况中生成完全类似的化合物,不过有些是黄色的,而且可能是聚合的,其中的钒靠“堆积”而达到6配位,所以每个钒原子的第6个配位位置被下方的 $\text{V}=\text{O}$ 中的氧所占据。相应的 $\text{V}=\text{S}$ (硫代钒酰,或钒(IV)硫基)配合物在§22.3.3中已介绍过。

尽管 VO^{2+} 明显地易成正方锥形或畸变的八面体型配合物,但一定不能认为5-配位必然造成正方锥型。 $[\text{VOCl}_2(\text{NMe}_3)_2]$ 实际

¹⁹ J.Selbin, Oxovanadium(IV) complexes, *Coord. Chem. Revs.* **1**, 293—314 (1966).

²⁰ P.K.Hon, R.L.Belford, and C.E.Pfluger, Vanadyl bond-length variations, *J. Chem. Phys.* **43**, 3111—15 (1965).

²¹ C.J.Popp, J.H.Nelson, and R.O.Ragsdale, Thermodynamic and infrared studies of tertiary amine oxides with bis(2,4-pentanedionato)oxovanadium(IV), *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 610—14 (1969).

上是三角双锥型²²(图22.7)这无疑是由于庞大的三甲基胺配体的位阻效应而不是任何电子效应。

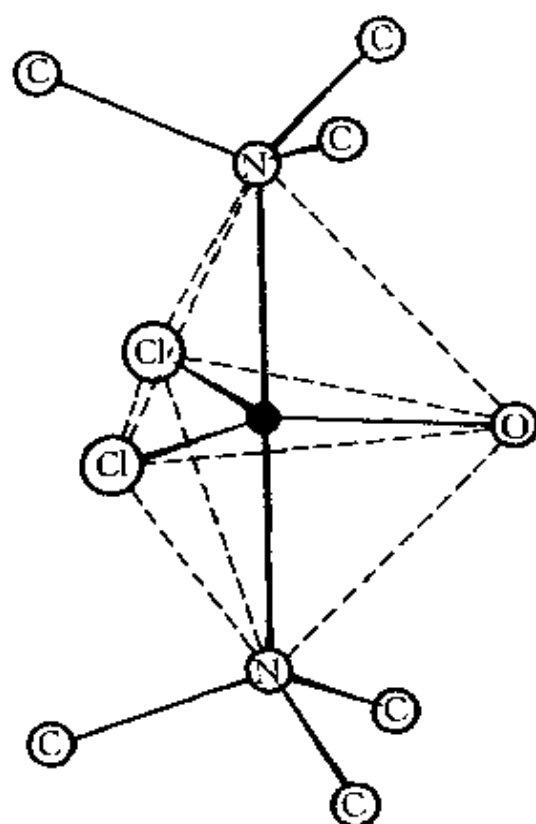


图 22.7 $[\text{VOCl}_2(\text{NMe}_3)_2]$ 的三角双锥型结构

大多数钒(IV)氧配合物在磁性方面是简单的,实际上只有1.73 B.M的“纯自旋”磁矩,相当于1个未成对电子,但是它们的电子光谱却不易弄清楚。这主要是由于在V—O键中有强 π —键的贡献,因此难以列出其明确的分子轨道系列。

氧化态III(d^2)

本族元素中,只有钒提供了有实际意义的配位化学:即使如此,大多数钒(III)化合物是很容易被氧化的,必须在严格隔绝空气的情况下制备。常用的方法是以 VCl_3 作为起始原料,或者是用电解的方法还原钒(V)或钒(IV)的溶液。

²² J.E.Drake, J.Vekris, and J.S.Wood, The crystal and molecular structure of bis(trimethylamine)oxovanadium(IV)dichloride, *J.Chem.Soc.(A)* 1968,1000--5.

钒(III)的化学性质非常接近于钛(III), 同样地也倾向于八面体型配位。作为 d^2 离子在八面体场中最好的例子, 其配合物的电子波谱的解释已促进了这个领域的许多制备工作。一般说来, 其光谱的特征是在可见光区显示有两个谱带, 而且在紫外区还有强烈得多的吸收谱带。前两个谱带相信是从 $d-d$ 跃迁产生的, 而其它的则是从电荷转移产生的。因为 d^2 组态在立方体场中估计产生3种“自旋—允许”的迁移 (§ 19.8), 所以设想其中能量最大的被电荷迁移谱所遮蔽。表22.8列出某些八面体型钒(III)配合物的有关数据。经

表 22.8 钒(III)的典型八面体型配合物

配合物	颜 色	$\nu_1 /$ cm^{-1}	$\nu_2 /$ cm^{-1}	$10D_q /$ cm^{-1}	B / cm^{-1}	μ / BM (常温)
$[\text{NH}_4][\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	蓝紫色	17800	25700	19200	620	2.80
$[\text{VCl}_2(\text{MeCN})_4]$	绿 色	14400	21400	15500	540	2.79
$[\text{VCl}_2(\text{thf})_4]$	橙 色	13300	19900	14000	553	2.80
$\text{K}_3[\text{VF}_6]$	绿 色	14800	23250	16100	649	2.79
$[\text{pyH}]_3[\text{VCl}_6]$	紫粉色	16650	18350	12650	513	2.71

过考察这些数据证明, 为了合乎逻辑地解释光谱必须把能带指定为:

$$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$$

第三个, 也就是被遮蔽的一个则是:

$$\nu_3 = {}^3A_{2g}(F) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$$

目前, 在缺少后一种谱带的情况下, 靠测量 ν_3 和 ν_1 之间的差来推导晶体场分裂能 Δ_0 或 $10D_q$ 这种简单而直接的方法是不可能的。换一种办法, Δ_0 值能够从所观察到的符合于适当的Tanabe—Sugano图解²³的两种谱带求得(图22.8)。在这些图解中, 画出每一谱

²³ B.N.Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Chap.7, pp.145—72, Chap.9, pp.203—48, Wiley, New York, 1966.

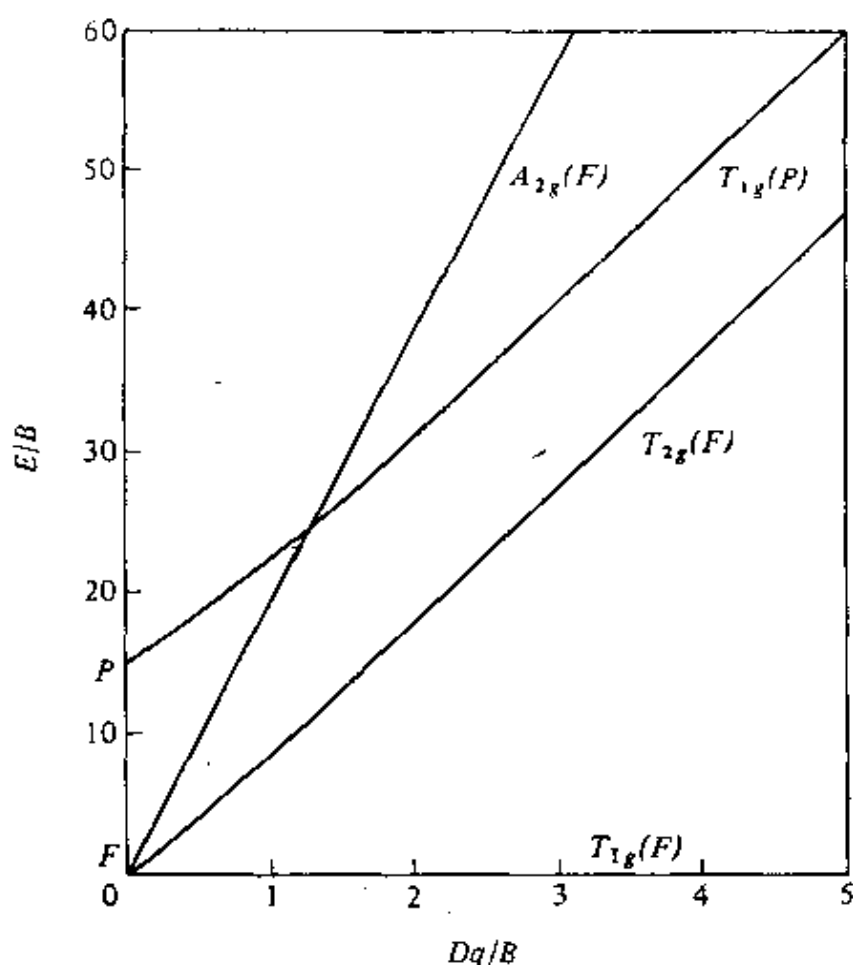


图 22.8 d^2 离子在八面体晶体场中的Tanabe-Sugano图解

项与基态谱项 $T_{1g}(F)$ 之间的能量差的计算与晶体场强度的函数图。 B 是“电子间互斥参数”，已在有关“电子云扩展序”中介绍过了 (§ 19.12)。 B 被包括在图22.8中是为了保持概括性，免得为每一种 d^2 金属离子分别画图解。如果我们取表22.8中钽矾中的 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 离子作例子，则得到

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{17800}{25700} = 0.693$$

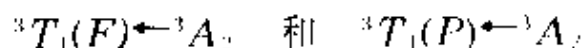
这在图22.8中只有当 $\nu_1/B = 28.7$, $\nu_2/B = 41.5^*$ 时, $Dq/B \sim 3.1$ 处符

* 原文为 $\nu_2 = 41.7$, 恐系 ν_2/B 之误, 但是钽矾的 ν_2/B 应为41.5. — 译者注

合。这是按照 $\nu_1/B = 28.7 = 17800/B$, 式中 $B = 620\text{cm}^{-1}$, 所以 $10Dq = 10 \times 3.1 \times 620 = 19200\text{cm}^{-1}$ 。这个 B 值应与自由 V^{III} 离子的 B 值 860cm^{-1} 相比较, 其差值可以作为假定的金属 d 电子电荷在配合作用中扩展程度的度量。

$[VL_6]^{3+}$ 类型的配阳离子相当稀少, 其中 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 要算最熟悉的例子。配阴离子 $[VX_6]^{3-}$ 和中性的 $[VCl_3L_3]$ 要常见得多。通常这些 6-配位的配合物的电子波谱基本上能根据八面体晶体场的假定较好地解释, 但若包括三方畸变则可得出更满意的结果。 d^2 离子在完美的八面体场中的磁矩预计包含随温度改变的“轨道贡献”在内。实际上常温下的磁矩很少超过“纯自旋”的值, 而且它们随温度的变化比对基态 T 谱项所预期的要小, 这也和存在使 ${}^3T_{2g}$ 基态谱项分裂的某种畸变是一致的, 因而降低了磁矩随温度的变化。

尽管 6-配位化合物占多数, 但也知道有其它配位数, 例如: $[VCl_4]^-$ 和 $[VBr_4]^-$ 离子都是四面体型, 值得注意的是其中中心金属与不是 O-给体原子的其它配体进行 4-配位, 这只有在过渡系的后部元素中才是常见的。它们的光谱在波数为 9000cm^{-1} 和 15000cm^{-1} 处显示出两个谱带, 这分别归因于下列两种迁移:



十分恰当地对应于 A_1 的值, 即约为 5000 到 5500cm^{-1} 。它们的磁矩也大约为 2.7BM , 而且如所预料的与温度有关。

$[VX_3(NMe_3)_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) 类型的中性配合物是三角双锥型, 三甲基胺占据轴向两端的位置²⁴。相反, $[V\{N(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ 是 3-配位的平面型结构²⁵, 大概是因为对 V^{III} 来说, 双(三甲基硅烷基)胺基配体太大了, 难于容纳更多。

最后, 7-配位的 $K_4[V(\text{CN})_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 已被证明为五角双锥型结

²⁴ M.W.Duckworth, G.W.A.Fowles, and P.T.Greene, Five-coordinate complexes, *J.Chem.Soc(A)* 1967, 1592—7.

²⁵ D.C.Bradley, Steric control of metal coordination, *Chem.Br.* 11, 393—7 (1975).

构²⁶, 这也许是能存留在溶液中而且其中的配体不是 F^- 的7-配位的过渡金属配合物的第一个已知例子。

氧化态 II (d^3)

钒又是本族中唯一能提供有意义的, 甚至多少有点陌生的, 这种氧化态的配位化学的元素。通常用电解或以锌还原钒的一种高氧化态的酸性溶液来制备钒(II)配合物。生成的蓝紫色溶液是强还原性的, 通常只要有酸存在就可以防止水的还原。已制备的一些盐类和硫酸复盐²⁷, 都含有 $[V(H_2O)_6]^{2+}$ 离子。 $[VCl_2L_4]$ 类型的 VCl_2 的加合物也已制得, 其中L是一个O-或N-给体²⁸。这些化合物的光谱和磁性是具有 d^3 离子特征的, 非常接近于更为熟悉的铬(III)的光谱, 以后将要更充分地讨论它(§ 23.3.7)。钒(II)在动力学上是惰性的, 仅能缓慢地进行取代反应, 这一事实也是 d^3 离子的特点。

$[VCl_2L_2]$ 类型的其它配合物可由它们的颜色(绿色)来识别, 而且其磁矩($\sim 3.2BM$)比有3个未成对电子的纯自旋值低得多, 因而设想它们是 V^{IV} 的卤桥聚合物。

与有机金属化合物不同, 含有3个双齿N-给体如2, 2'-联吡啶基的配合物所呈现的最稳定氧化态低于+2。在四氢呋喃中被 $LiAlH_4$ 还原产生三(联吡啶基)配合物, 其中钒的形式氧化态为+2到-1。磁矩与金属的低自旋构型一致, 不过正如钛的类似化合物一样, 完全可能将它们更好地看成是具有还原配体的配合物, 即含阴离子的配合物。

22.3.7 有机金属化合物

虽然近年来对本族有机金属化学的兴趣增加, 但是本族的有

²⁶ R.L.R.Towns and R.A.Levenson, The structure of the seven-coordinate cyano complex of vanadium(III), *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4345-46(1972).

²⁷ L.F.Larkworthy, K.C.Patel and D.J.Phillips, Vanadium(II) chemistry. Part III. Spectroscopic and magnetic properties of the double chlorides, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 1347-50.

²⁸ H.J.Seifert and T.Auel, Elektrolytische reduktion höherer metallchloride in nichtwässrigen medien - II, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **30**, 2081-6(1968).

机金属化合物都没有受到很大的注意,它们大部分可划分为属于碳基化合物和氰化物的一类和属于环戊二烯基化合物的另一类。钒的 σ 烷基化合物或芳基化合物的化学不如许多其它元素,没有得到很好的发展,不过已被制得的有 $[V^{\text{III}}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$, $[V^{\text{IV}}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ 和 $[V^{\text{V}}\text{O}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ²⁹。在这些化合物中,如果没有 β 氢原子(§ 8.9.1)或有庞大的三甲基硅烷基甲基就可以防止由于烯烃消去作用或其它途径而分解的可能性。如 $[\text{MMe}_5(\text{dmpe})]$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; \text{dmpe}=\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, 1,2-双(二甲膦基)乙烷)这类配合物在室温以上自发地分解^{30,30a}。虽然游离的 TaMe_5 已被离析出来,但它在室温下甚至没有空气也会自发地爆炸^{30b}。尽管有这种不稳定性,但是 $\text{Ta}-\text{Me}$ 键本身还是很强的:热化学研究表明其平均键解离能 $D(\text{Ta}-\text{Me})$ 在 TaMe_5 中为 $261 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$,这比在动力学上稳定得多的 $\text{W}(\text{CO})_6$ 中的平均键解离能 $D(\text{W}-\text{CO})=178 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 要大得多^{30c}。

在200atm的CO气压下, VCl_3 在吡啶或二甘醇二甲醚中被Na还原,产生 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 的盐,它在酸化和用石油醚萃取时产生挥发的,蓝绿色可自燃的 $\text{V}(\text{CO})_6$ 晶体。与其它形式上奇数电子的过渡金属羰合物不同, $\text{V}(\text{CO})_6$ 没有通过二聚作用以及 $\text{M}-\text{M}$ 键的形成来达到惰气型结构。实际上它是单体的,与铬族八面体型六碳基化合物(§ 23.3.9)是类质同晶型的;它参与取代反应时有金属羰合物

²⁹ G.Yagupsky, W.Mowat, A.Shortland and G.Wilkinson, Trimethylsilylmethyl compounds of transition metals, *JCS Chem. Comm.* 1970, 1369—70.

³⁰ R.R.Schrock and P.Meakin, Pentamethyl complexes of niobium and tantalum, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5288—90 (1974).

^{30a} R.R.Schrock, The preparation of $\text{NbH}_5(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Me}_2)_2$ and $\text{NbHL}_2(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ ($\text{L}=\text{CO}$ or C_2H_4), *J. Organometallic Chem.* **121**, 373—9 (1976).

^{30b} K.Mertis, L.Galyer and G.Wilkinson, Permethyls of tantalum, tungsten, and rhenium: a warning, *J. Organometallic Chem.* **97**, C65 (1975).

^{30c} F.A.Adedeji, J.A.Connor, H.A.Skinner, L.Galyer, and G.Wilkinson, Heat of formation of pentamethyltantalum and hexamethyltungsten, *JCS Chem. Comm.* 1976, 159—60.

的特征,但是在简单羰合物中只有它是顺磁性的,常温下的磁矩为1.81BM。然而在孤立的阴离子中间体 $[V(CO)_6]^-$ 中却达到了惰气型结构。在液态氨中, $[Na(diglyme)_2][V(CO)_6]$ (diglyme=二甘醇二甲醚)被金属钠进一步还原,生成过度还原的18电子产物 $[V(CO)_6]^{3-}$,其中V的形式氧化态为已知者中最低的 $(-3)^{30}$ 。虽然 $[V(CO)_6]^-$ 的Li和Na盐以及各种镨盐在0°C以上分解,但是三价阴离子能作为热稳定性更高的Rb和Cs盐离析出来。 $K_3[V(CO)_6]$ 由于对震动敏感而有危险性。 $[V(CO)_6]^{3-}$ 与 $[AuCl(PPh_3)]$ 在四氢呋喃中反应得到新颖而坚实的四面体型簇状化合物 $[(Ph_3PAu)_3V(CO)_5]$,此反应产率较高^{30c}。有意义的是,Nb和Ta的六羰合阴离子也是已知的。不过这些金属不产生简单中性的羰合物。最近已有报导,在惰性气体基质中,钒蒸气同CO在冷凝过程中直接合成 $V(CO)_6$,也可能是具有M—M键的二聚物 $V_2(CO)_{12}$ ³¹。类似的技术也用来³²制备六(双氮)化合物 $[V(N_2)_6]$ (§ 22.3),它与六羰基化合物大概是等电子的和同结构的。

钒形成一些二(环戊二烯基)化合物: $[V(\eta^5-C_5H_5)_2Cl_2]$, $[V(\eta^5-C_5H_5)_2Cl]$ 和 $[V(\eta^5-C_5H_5)_2]$ 。其中最后一种是深紫色,顺磁性,对空气极其敏感的“二茂钒”。与钛的化合物不同(§ 21.3.6),

^{30a} J.E.Ellis,K.L.Fjare,and T.G.Hayes,Highly reduced organometallics.4. Synthesis and chemistry of pentacarbonylvanadate(3-) ion, $[V(CO)_6]^{3-}$,*J. Am. Chem. Soc.*,**103**,6100-106(1981).

^{30b} J.E.Ellis,Highly reduced organometallics.5.Synthesis,properties and the molecular structure of $[(Ph_3PAu)_3V(CO)_5]$,a gold-vanadium cluster,*J. Am. Chem. Soc.*,**103**,6106-10,(1981).

³¹ T.A.Ford,M.Huber,W.K.Klotzbücher,M.Moskovits,and G.A.Ozin,Direct synthesis with vanadium atoms.I.Synthesis of hexacarbonylvanadium and dodecacarbonyldivanadium,*Inorg. Chem.*,**15**,1666-9(1976).

³² H.Huber,T.A.Ford,W.Klotzbücher,and G.A.Ozin,Direct synthesis with vanadium atoms.II.Synthesis and characterization of vanadium hexadinitrogen, $V(N_2)_6$,in low temperature matrices,*J. Am. Chem. Soc.*,**98**,3176-8(1976).

这是一种简单的“夹心”化合物 (§ 8.9.5)。铌和钽则形成 $[M(C_5H_5)_4]$ (§ 8.9.6), 其中两个环是 η^5 键合, 两个环是 η^1 键合, 此外还有 $[M(\eta^5-C_5H_5)_2X_3]$ 和 $[M(\eta^5-C_5H_5)_2X_2]$ ($X=Cl, Br$)。不过它们不形成简单的夹心化合物。“二茂铌”实际上是一种二聚合的氢化物³³(图22.9a), 而 $[Ta(\eta^5-C_5H_5)_2H_3]$ 由其核

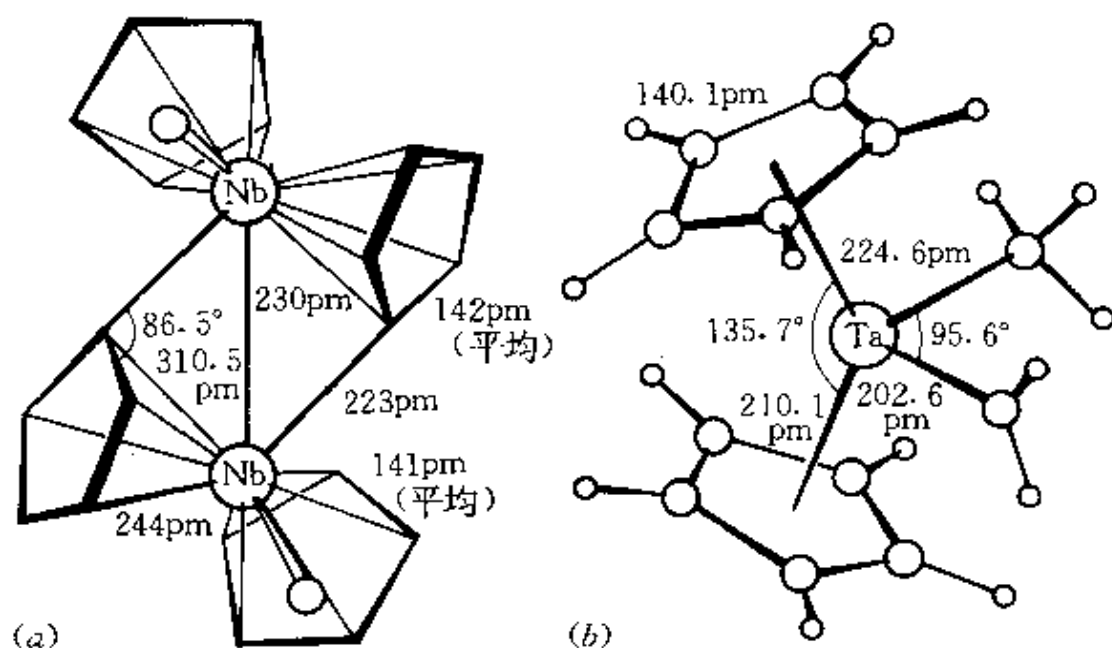


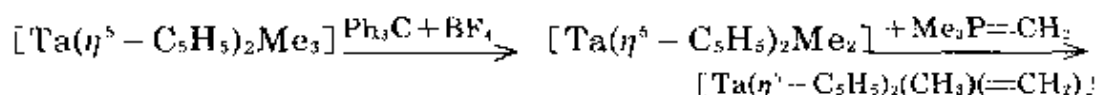
图 22.9 (a) 二聚的 $[Nb(\eta^5-C_5H_5)H]_2$ 的结构。实验测得的该化合物的抗磁性是和所示 Nb—Nb 键一致的。每一个搭桥环是以 η^5 键合到一个 Nb 上, 以 μ' 键合到另一个 Nb 上。(b) $[Ta(\eta^5-C_5H_5)_2(CH_3)_2]$ 的结构。

磁共振谱显示它是有趣的二(环戊二烯基)化合物之一, 但其中两个茂基环不是平行的³⁴。另一种重要化合物是二(环戊二烯基)钽(V)

³³ L.J.Guggenberger and F.N.Tebbe, Structure of the dimer of niobocene, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5924-5 (1971).

³⁴ J.W.Lauher and R.Hoffman, Structure and chemistry of bis(cyclopentadienyl)- ML_n complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1729-42 (1976).

的甲基和亚甲基复合衍生物,可由下列高产率反应程序来制备³⁵:



这种浅米色产物的结构如图22.9b所示,从而可对3个Ta—C之间距离作直接比较³⁶: Ta=CH₂为203pm, Ta—CH₃为225pm, Ta—C(C₅H₅)为216pm^{*}。从图中也可以看出,两个茂基环互成倾斜角,而CH₂基则垂直指向C—Ta—C平面。

³⁵ R.R.Schrock, The first isolable transition metal methylene complex and analogues: characterization mode of decomposition and Some simple reactions, *J. Am. chem. Soc.* **97** 6577--8(1978).

³⁶ L.J.Guggenberger and R.R.Schrock, Structure of bis(cyclopentadienyl) methylmethylenetantalum and the estimated barrier to rotation about the tantalum--methylene bond, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6578--9(1975).

* 216pm与图中的210.1pm不符。——译者注

第 23 章

铬 钼 钨

23.1 引 言

这三种元素的发现在18世纪末经历了20年之久。1778年,著名的瑞典化学家C.W.Scheele由辉钼矿(MoS_2)制得一种新元素的氧化物,从而把这种矿物与石墨区分开来,而在那以前人们原来认为它们是同一种东西。金属钼是在三四年后由P.J.Hjelm用木炭加热钼的氧化物而分离出来的。钼这名字是由希腊文molybdos(意思是铅)而来,因为很久以来对于任何可用来书写的软质黑色矿物都混为一谈(石墨称为“黑铅”可以进一步说明这一点)。

1781年, Scheele以及T.Bergmann分离出另一种新的氧化物,这次是由当时称为“重石矿”(tung sten;瑞典语中是“重的石头”的意思)而现在叫做白钨矿(CaWO_4)的矿物中制得的。2年后,西班牙的J.J和F.d'Elhuyar兄弟证明这种氧化物是黑钨矿(wolframite)中的一种成分,他们将它与木炭一起加热而还原得到金属钨。Wolfram这个名称(元素的符号W就由之而来)现在仍广泛用于德国的文献中,而且国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)也建议使用这名称,但在英语国家中则使用另一个被认可的名称“tungsten”。

最后,在1797年,法国人L.N.Vauquelin在一种现在称为铬铅矿(PbCrO_4)的西伯利亚矿物中发现了一种新元素的氧化物,并在次年用木炭还原方法分离出这种金属。这金属随即被称为铬(chromium;希腊文中chroma是颜色的意思),因为它的化合物

有多种颜色。自从它们被发现以来,这3种金属及其化合物在许多工业中已变得极为重要,而钼作为生物上有活性的过渡元素之一,是近年来极受重视的课题,特别在固氮领域内(§ 23.3.8)。

23.2 元 素

23.2.1 元素在地球上的丰度和分布

铬占地壳岩层的122ppm;其丰度与钒(136ppm)和氯(126ppm)相仿,但钼和钨稀少得多(均约为1.2ppm),在矿石中的含量也低(比较Ho 1.4ppm,Tb 1.2ppm)。唯一具有商业重要性的铬矿石是铬铁矿 FeCr_2O_4 ,它主要产于(前)苏联,南非(占已知储量的96%)和菲律宾。数量不这么丰富的其它来源是铬铅矿 PbCrO_4 ,铬赭石矿 Cr_2O_3 ;而绿宝石和红宝石这些宝石的颜色也归因于内含微量的铬 (§ 5.2, § 7.3.3)。

最重要的钼矿是硫化物辉钼矿 MoS_2 ,已知的最大矿床在美国科罗拉多州,但也发现于加拿大和智利。次要一些的矿是钼铅矿 PbMoO_4 和钼钨钙矿 $\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$ 。

钨以钨酸盐白钨矿 CaWO_4 和黑钨矿 $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$ 的形式存在,它们发现于中国(估计可能占世界储藏量的75%)、美国、南朝鲜、玻利维亚、(前)苏联与葡萄牙。

23.2.2 金属的制备与用途

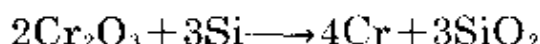
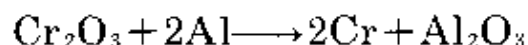
铬被制备成两种形式¹:

· (a) 在电弧炉中用焦炭还原铬铁矿生成铬铁合金。用硅铁合金 (§ 9.2.2)代替焦炭作为还原剂可制得一种低碳铬铁合金。这种铁/铬合金直接用作生产铬钢时的添加剂(铬钢硬,含铬多的是

¹ Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol. 6, pp. 54-120, Interscience, New York, 1979.

不锈钢)。

(b) 还原 Cr_2O_3 而生成金属铬。 Cr_2O_3 的制法是用空气氧化在熔碱中的铬铁矿生成铬酸钠 Na_2CrO_4 用水浸取出来, 沉淀后用碳还原成氧化铬(III), 此氧化物可以用铝(即铝热法)或硅还原:



这样制备出来的金属铬, 主要用途是生产非铁合金, 纯铬的用途有限, 因为它在常温下延展性低。另一方面, Cr_2O_3 可溶于硫酸得到电解液以生成到处可见的镀铬层, 这既有保护作用也有装饰作用。

在分离铬的过程中生成的铬酸钠, 是制造工业上一切重要的铬的化学制品的基础。全世界铬铁矿的年产量在1980年接近于950万吨。

钼既可作为主产品而得到, 也可以从生产铜时的副产品获得。在两种情况下, 都是用浮选法将 MoS_2 分离出来, 然后焙烧生成 MoO_3 。在制造不锈钢和高速刀具时(这约占钼消耗量的85%), MoO_3 可直接使用或者用铝热法转变为铁钼合金以后使用。否则可以溶于氨水中, 结晶生成钼酸铵而进一步提纯(有时生成重钼酸盐 $[\text{NH}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$, 有时生成仲钼酸盐 $[\text{NH}_4]_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 视条件而定)。钼酸铵是制造钼化学制品的原材料。纯钼作为各种石油化学过程中的催化剂或者作为电极材料都有重要应用。它可用氢还原钼酸铵而得到。1980年全世界钼矿石的年产量相当于10.8万吨的钼含量。

钨的分离是通过形成“钨酸”(水合 WO_3)来实现的², 但采用的化学路径决定于所用的矿石。将矿石粉碎和富集后:

(a) 将黑钨矿与 NaOH 共熔, 然后将冷却下来的产品用水浸取, 或者将黑钨矿在碱的水溶液中长时间煮沸, 都可将它转变为可

² S.W.H. Yih and C.T. Wang, *Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties and Applications*, Plenum Press, New York 1979, 500pp. M. Hudson, Tungsten: its sources, extraction and uses, *Chem. Br.* 18, 438—42(1982).

溶性碱金属钨酸盐。再用盐酸酸化,钨酸就沉淀出来。

(b) 用盐酸直接处理白钨矿,可将它转变为不溶性的钨酸,与可溶性的其它金属的盐分离开来。然后钨酸被焙烧生成 WO_3 ,再在 850°C 与氢一起加热还原为金属钨。生产出来的钨有一半是以碳化物(WC)的形式使用的。这种材料非常坚硬和耐磨,因而作为刀具尖端很是理想。其它主要用途是制造各种耐热合金,但纯金属钨最重要的用途仍然是作电灯泡中的灯丝,自从它在1908年首次用为灯丝以来,没有比它更适用的。1980年全世界钨矿的年产量相当于5万吨钨。

最初制得的钼和钨都是粉末状,因为熔点高不易熔化,要在高温和 H_2 气氛中加压烧结才变为块状。

23.2.3 元素的性质

表23.1列出了铬族元素的一些重要性质。由此可看出,每种元素都有多种天然存在的同位素,这就限制了测定它们原子量的精确程度,对钼和钨尤其如此。

表 23.1 铬族元素的一些性质

性 质	Cr	Mo	W
原子序	24	42	74
天然存在的同位素种数	4	7	5
原子量	51.996	95.94	183.85 ± 0.03
电子组态	$[\text{Ar}]3d^5 4s^1$	$[\text{Kr}]4d^5 5s^1$	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^4 6s^2$
电负性	1.6	1.8	1.7
金属半径(12配位)/pm	128	139	139
离子半径(6配位)/pm			
VI	44	59	60
V	49	61	62
IV	55	65	66
III	61.5	69	—
II ^(a)	73(低)80(高)		
熔点/ $^\circ\text{C}$	1 900	1 620	(3 380)

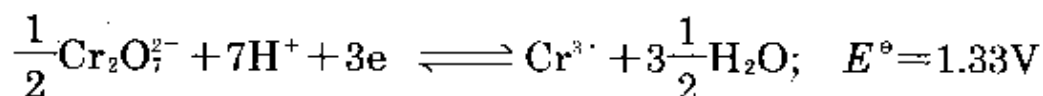
续表

性 质	Cr	Mo	W
沸点/°C	2 690	4 650	(5 500)
$\Delta H_{\text{sub}}/\text{kJ mol}^{-1}$	21(± 2)	28(± 3)	(35)
$\Delta H_{\text{ion}}/\text{kJ mol}^{-1}$	342(± 6)	590(± 21)	824(± 21)
ΔH_f (单原子气体)/ kJ mol^{-1}	397(± 3)	664(± 13)	849(± 13)
密度(20°C)/ g cm^{-3}	7.14	10.28	19.3
电阻率(20°C)/ $\mu\Omega \text{ cm}$	13	~ 5	~ 5

^a 半径值决定于Cr(II)是低自旋(低)还是高自旋(高)。

本族元素都具有典型的金属体心立方结构,块状时是银白色、有光泽的,在纯净时相当软。不过它们最明显的特性(至少对钼和钨而言)是耐高温性,钨是所有金属中——事实上是除了C以外的所有元素中——熔点最高的。由于这个原因,金属钼和钨是用粉末冶金工艺制取的,因此它们块状时的许多物理性质与其机加工历史密切相关。

与前几族的过渡金属相同,耐高温性质以及不同氧化态的相对稳定性可由 $(n-1)d$ 电子的作用来解释。与钪相比,铬具有较低的熔点、沸点和原子化焓,这意味着现在 $3d$ 电子正开始进入原子内部的惰性电子实,因而不易使电子非定域化而形成金属键。这也反映了最稳定的氧化态已降为+3这一事实,而铬(VI)是强氧化性的:



对于钼和钨来说,钨处于族氧化态时,对还原更加稳定,显然它是第三过渡系中全部 $5d$ 电子都参与金属键合的最后一个元素。

23.2.4 单质的化学反应性与趋势

在室温下,这3种单质都不受大气侵蚀,这就是铬能如此广泛地用来保护其它较活泼金属的原因。在高温下,它们变得较易受侵蚀,这时它们与许多非金属反应,常常生成间隙式和非化学计量性

的产物。铬比钼与钨较易与酸反应, 虽然它的活泼性与纯度有关, 并且很容易钝化。例如, 它容易溶于稀盐酸, 但很纯时常可抗御稀硫酸; 另外, HNO_3 (不论稀的还是浓的) 以及王水能使它钝化, 但原因还不清楚。在有氧化剂如 KNO_3 或 KClO_3 时, 熔融的碱迅速侵蚀这些金属生成 MO_4^{2-} 。

较重的两种元素 (Mo 和 W) 彼此非常相似, 并表现出与最轻的元素 (Cr) 有显著的差别。这主要反映在氧化态的相对稳定性上, 已知的氧化态从 +6 到 -2 都存在。

族氧化态 +6 的稳定性已在上面提到, 还可进一步看到, 虽然铬(VI) 倾向于形成含氧多酸根离子, 但其多样性比多钼酸盐和多钨酸盐 (§ 23.3.2) 差得很远。+5 和 +4 氧化态对铬来说主要体现在不稳定的中间体中; 而钼和钨则提供相当重要的水溶液化学。铬最稳定的氧化态是 +3, 由对称的 t_{2g}^3 构型导致的配位化学, 其内容之丰富仅次于钴(III), 而在钼或钨的化学中并无对应的部分。铬(II) 是强还原性的 ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, $E^\circ = 0.41\text{V}$), 但它仍有广泛的阳离子化学, 而钼(II) 和钨(II) 只在保持明显的金属—金属键合时才稳定下来, 如在以 $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$ 单元 (§ 23.3.6) 为基础的簇状化合物中那样。但每个二价元素都发生强的 M—M 多重键 (虽然钨不如其它两种那样广泛)。在更低的氧化态 (出现于具有 π -受电子配体的化合物中), 这三种金属十分相似。

表 23.2 列出了这些元素的氧化态及其化合物的典型例子。配位数可高达 12, 但对 Cr 来说超过 7 时, 对 Mo 和 W 来说超过 9 时, 都有过氧配体或者 π -键合的芳香环体系如 $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5^-$ 或 $\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6$ 。

表 23.2 铬、钼、钨化合物的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	立体化学	Cr	Mo/W
-2(d^8)	5	三角双锥?	$[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$	$[\text{M}(\text{CO})_5]^{2-}$
-1(d^7)	6	八面体	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]^{2-}$	$[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$
0(d^6)	6	八面体	$[\text{Cr}(\text{bipy})_3]$	$[\text{M}(\text{CO})_6]$
	9	—	$[\text{Cr}(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$	—

续表

氧化态	配位数	立体化学	Cr	Mo/W
0(d^6)	12	—	$[\text{Cr}(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$	—
1(d^5)	6	八面体	$[\text{Cr}(\text{CNR})_6]^+$	$[\text{MoCl}(\text{N}_2)(\text{diphos})_2]^+$
	8	—	—	$[\text{Mo}(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_3]^+$
	11	—	—	$[\text{Mo}(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_5)(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_6)]^+$
	12	—	—	$[\text{Mo}(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$
2(d^4)	4	四面体	$[\text{CrI}_2(\text{OPPh})_2]$	—
	5	三角双锥	$[\text{CrBr}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NMe}_2)_2\}]^+$	—
		正方锥	—	$[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, $[\text{W}_2\text{Me}_8]^{2-}$
	6	八面体	$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{2+}$	$[\text{M}(\text{diars})_2\text{I}_2]$
	7	加冠三角棱柱	$[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{diars})_2\text{X}]^+$	$[\text{Mo}(\text{CNR})_7]^{2+}$
		五角双锥	—	$[\text{MoH}(\eta^2 - \text{O}_2\text{CCF}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4]$
	8	—	$[\text{Cr}(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{NO})_2]$	—
	9	—	—	$[\text{W}(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cl}]^+$, M_2Cl_{12} 簇
	10	—	$[\text{Cr}(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$	—
3(d^3)	3	平面	$[\text{Cr}(\text{NPr}_2)_3]$	—
	4	四面体	$[\text{CrCl}_4]$	$[(\text{RO})_4\text{Mo} \equiv \text{Mo}(\text{OR})_4]$, $[(\text{R}_2\text{N})_4\text{W} \equiv \text{W}(\text{NR}_2)_4]$
		三角双锥	$[\text{CrCl}_3(\text{NMe}_3)_2]$	—
	6	八面体	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{M}_2\text{Cl}_9]^{3-}$
	7	?	—	$[\text{WBr}_3(\text{CO})_3(\text{diars})]^+$
	8	十二面体?	—	$[\text{Mo}(\text{CN})_7(\text{H}_2\text{O})]^+$
	8或12	—	—	$[\text{Mo}(\eta^1 - \text{C}_5\text{H}_5)(\eta^x - \text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{NO})]_x$, $x=3$ 或 5
		—	—	—
4(d^2)	4	四面体	$[\text{Cr}(\text{CO})_4]^+$	$[\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4]$
	6	八面体	$[\text{CrF}_6]^{2-}$	$[\text{MCl}_6]^{2-}$
		三角双锥	—	MS_2

续表

氧化态	配位数	立体化学	Cr	Mo/W
4(d^2)	8	十二面体	—	$[M(CN)_8]^+$
		正方反棱柱(?)	—	$[Mo(S_2CNMe_2)_4]$
				$[M(picolate)_4]$
5(d^1)	12	—	—	$[M(\eta^6-C_5H_5)_2X_2]$
	4	四面体	$[CrO_4]^{2-}$	—
	5	正方锥	$[CrOCl_4]$	—
		三角双锥		$MoCl_5(g)$
	6	八面体	$[CrOCl_3]^{2-}$	$[MF_6]$
	8	十二面体	$[Cr(O_2)_4]^{2-}$	$[M(CN)_6]^{3-}$
	13	—	—	$[W(\eta^6-C_5H_5)_2H_3]$
6(d^0)	4	四面体	$[CrO_4]^{2-}$	$[MO_4]^2$
	5	?	—	$[MO_5]$
		正方锥	—	$[W(=CCMe_3)(=CHCMe_3)(CH_2CMe_3)(PMe_2CH_2)_2]$
	6	八面体	—	多酸盐中的 $\{MO_6\}$
		三角锥	—	$[M(S_2C_2H_5)_3]$
	7	五角双锥	—	$[WOCl_4(diars)]$
	8	?	—	$[MF_8]^2$
	9	三冠三角棱柱(C_{2h})	—	$[WH_9(PPhPr)_3]$

¹ 这些配合物的结构不规则,最近被描述为“4:3(C_3)钢琴凳”²⁰,它是由加冠三角棱柱(C_3)轻度畸变而成的。

²⁰ J.C.Dewan and S.J.Lippard, Structure of a homoleptic seven-coordinate molybdenum(II) aryl isocyanide complex $[Mo(CNPh)_7](PF_6)_2$, *Inorg. Chem.* **21**, 1682—4(1982). See also *Inorg. Chem.* **20**, 3851—57(1981) and *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 133—6(1982).

23.3 铬、钼、钨的化合物^{3,4,5}

二元硼化物(§ 6.3)、碳化物(§ 8.4)和氮化物(§ 11.3.1)都已讨论过了。此处只要注意到铬原子太小,不允许碳原子轻易地插入其晶格中,所以铬的碳化物比前族元素的更活泼。至于氢化物,只知道有CrH,这也符合在周期表的这一部分处的总趋势即:向右横过d区时及在各族中向下时,氢化物的稳定性降低。

23.3.1 铬、钼、钨的氧化物⁶

本族元素生成的主要氧化物刊于表23.3中。

表 23.3 铬族的氧化物

氧化态:	+6	中 间 值	+4	+3
Cr	CrO ₃	Cr ₃ O ₈ , Cr ₂ O ₆ , Cr ₃ O ₁₂ 等	CrO ₂	Cr ₂ O ₃
Mo	MoO ₃	Mo ₄ O ₂₆ , Mo ₃ O ₂₃ , Mo ₅ O ₁₈ , Mo ₇ O ₁₇ , Mo ₈ O ₁₁	MoO ₂	—
W	WO ₃	W ₄₀ O ₁₁₃ , W ₅₀ O ₁₄₈ , W ₂₀ O ₅₈ , W ₁₈ O ₄₅	WO ₂	—

对于铬(VI)这样小的阳离子,正如预料那样,CrO₃是一种强酸性而且共价性相当强的氧化物,其熔点只有197°C。它的深红色晶体由共用顶点的CrO₄四面体组成的链构成。通常把它称为“铬酸”,一般是把浓硫酸加入到饱和的重铬酸盐水溶液中而制得。它的强烈氧化性质被广泛应用于有机化学。CrO₃熔融时有一定程度分解,当加热到220~250°C以上时,它失去氧生成一系列较低的氧

³ D.L.Kept,Chromium,molybdenum, tungsten. Chap. 4 in *The Early Transition Metals*, pp. 255—374,Academic Press, London, 1972.

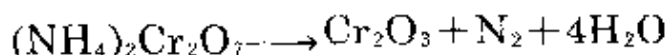
⁴ C.L.Rollinson,Chromium,molybdenum and tungsten, Chap. 36 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, pp.623—769,Pergamon Press, Oxford, 1973.

⁵ Z. Dori, The coordination chemistry of tungsten, *Progr. Inorg. Chem.* 18,239—307(1981).

⁶ C.N.R.Rao and G.V.S.Rao,*Transition Metal Oxides*, National Standard Reference Data System NSRDS—NBS49, Washington,1964,130 pp.

化物,直到形成绿色的 Cr_2O_3 。

像Ti, V, Fe的类似氧化物一样, Cr_2O_3 具有刚玉结构(§ 7.3.3.)。它被广泛地用作绿色的颜料。它是一种半导体,在 35°C 以下是反铁磁性的。 Cr_2O_3 是铬最稳定的氧化物,并且是燃烧铬时的最终产物,不过它可以更方便地由加热重铬酸铵制得:



用这种干法制得的 Cr_2O_3 常常是不活泼的;但如果是从铬(III)水溶液中作为水合氧化物(或“氢氧化物”)沉淀出来时,则它是两性的。 Cr_2O_3 容易溶于酸的水溶液中,得到广泛的以 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子为基础的阳离子化学;而溶于碱中时,生成复杂的、水解程度大的铬(III)酸盐物种(“亚铬酸盐”)。

铬的第三种主要氧化物是棕黑色的 CrO_2 ,它是 CrO_3 分解为 Cr_2O_3 过程的中间产物,具有金红石结构(§ 21.3.1)。它具有金属的电导率,而它的铁磁性质使它在记录磁带制造业方面占有重要地位,据称它比用铁氧化物制造的磁带分辨率和高频响应更好。其它组成在 CrO_2 和 CrO_3 之间,稳定程度不同的相也已被鉴别出来,但不太重要。一个例子是 Cr_5O_{12} ,它可认为是 $\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Cr}_3^{\text{VI}}\text{O}_{12}$: 它的结构是由一对对共用棱边的八面体(估计包含较大的 Cr^{III} 离子),与四面体(估计可能是 $\{\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4\}$)通过共用顶点而连接成一个三维框架。

钼、钨的三氧化物与 CrO_3 的不同在于,虽然它们是酸性的,能溶于碱的水溶液中生成含 MO_4^{2-} 离子的盐,但它们不溶于水而且没有明显的氧化性,它们是金属燃烧时的最后产物。 MoO_3 和 WO_3 的熔点分别为 795°C 和 1473°C (比 CrO_3 高得多),并且它们的晶体结构不同。白色的 MoO_3 具有一种不常见的,由畸变的 MoO_6 八面体组成的层状结构;而黄色的 WO_3 (与 ReO_3 相似)则由顶角连接的 WO_6 八面体的三维阵列构成。实际上, WO_3 已知至少有七种同质多晶体,而且任何元素的氧化物中能够在室温附近容易发生多晶转变的唯一氧化物。这样,单斜晶系 ReO_3 型的物相(它因W—W相互作用由立方晶系轻微畸变而成)在冷却到 -43°C 时转变为铁电性

的单斜相,而在 $+20^{\circ}\text{C}$ 以上转变为另一单斜晶系变种;在 325°C 还转变为正交晶系物相,并在 725°C , 900°C 和 1225°C 转变为一系列四方晶系物相。

如果将 MoO_3 或 WO_3 在真空中加热,或者与金属粉末一起加热,将发生还原反应直到最终生成具有畸变金红石结构(§ 21.3.1)的 MO_2 。在 MO_3 和 MO_2 两个极端之间,有许多色彩强烈(通常是紫色或蓝色)的物相,它们结构的复杂性曾在许多年间引起人们巨大的兴趣^{7,8}。原来认为这些物质是由数目较少的大体来看非化学计量的物相组成,根据瑞典化学家A.Magneli在20世纪40年代末的开创性工作,现在知道它们是由数目多得多的,各不相同而有精确组成的物相组成,这些物相的分子式为 Mo_4O_{11} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, Mo_8O_{23} , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 等。当氧被逐渐消除时,化学计量为 $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ 的整个系列都可能生成,它们处于由共用顶角的 MO_6 八面体组成的 MO_3 结构以及由共用棱边的 MO_6 八面体组成的金红石结构之间。后者结构是当共用顶角的八面体构成的板层发生移动,以致和相邻的同样板层中的八面体共用棱边时生成的(图23.1)。这是结晶切变现象,并在整个固体内部以有序方式发生⁹。此外,还因为在占主要地位的六配位金属原子之外,也形成含有7配位或4配位金属原子的结构而使情况变得更复杂。形成这些中间相的原因还未完全了解,尽管它们“非化学计量”的 $\text{M}:\text{O}$ 比例暗示它们是混合价化合物,但因其基本上具有金属的电导性表明去除氧时放出的电子实际上非定域地处于一个贯穿整个晶格的导带之中。

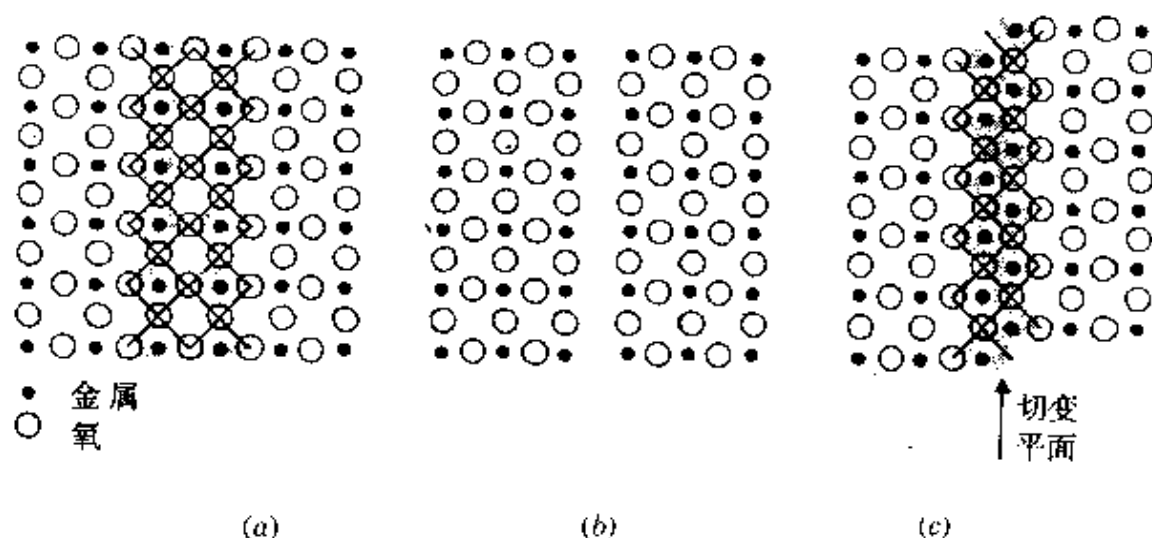
用各种试剂如 Sn^{II} , SO_2 , N_2H_4 , Cu /酸或 Sn /酸还原在水中或酸中的钼(VI)酸盐溶液或 MoO_3 悬浮液,生成强烈的蓝色(有时是短

⁷ D.J.M.Bevan, Non-stoichiometric compounds, Chap. 49 in Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 4, pp. 491—7, Pergamon Press, Oxford, 1973.

⁸ N.N.Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects, and Nonstoichiometry*, pp. 140—7, Butterworths, London, 1968.

⁹ R.V.Parish, *The Metallic Elements*, pp. 223—5, Longman, London, 1977.

时间的)并可能是胶体的产物,它被不大精确地称为钼蓝¹⁰。看来它们是混合价的氧化物/氢氧化物,构成 $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3$ 和 $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})_3$,这两个极端之间的一个系列,但对于它们的颜色还没有确切的解释。钼蓝的生成是检验还原剂存在的一种灵敏的方法。钨的性质与钼完全相似,并如下文所示,还原这二种金属的杂多阴离子生成相似的有色产物,这些产物可与上述钼蓝区分开来而称为“杂多蓝”(虽然并不总是这样称呼)。



(a) 氧和金属原子构成的平面。在这平面上方和下方各有一个氧原子平面,使每个金属原子构成八面体配位。注意相邻 MO_6 八面体之间的顶角共用(为了清楚起见,一些八面体画上暗影)

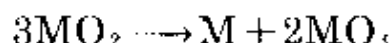
(b) 垂直于纸面的一个平面中的氧被去除,暂时地生成一个空位平面,并破坏了与它相邻的金属原子的八面体配位。

(c) 晶体板层移动,使沿切变平面的相邻 MO_6 八面体(暗影部分)共用棱边,因而金属原子恢复了八面体配位。

图 23.1 结晶切变平面的形成

钼的二氧化物(紫色)和钨的二氧化物(棕色)是用氢还原三氧化物时所生成的最终氧化物相;它们具有金红石结构,但有足够大的畸变以容许形成 $\text{M} \cdots \text{M}$ 键,并随之带来金属般的电导率和抗磁性。猛烈加热引起歧化反应:

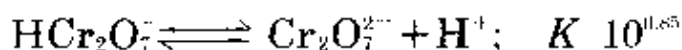
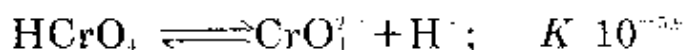
¹⁰ N.V.Sidgwick, *The Chemical Elements and their Compounds*, pp. 1046-7, Oxford University Press, Oxford, 1950.



低于 MO_2 的氧化物还未被证实过, 但用碱从铬(II)水溶液中沉淀出来的一种黄色的“氢氧化物”, 会自发地放出 H_2 并生成一种组成不明的铬(III)物种。这3种元素的硫化物、硒化物和碲化物将在§ 23.3.5讨论。

23.3.2 同多金属酸盐^{11,12}

将黄色的四面体铬酸根离子 CrO_4^{2-} 酸化, 引起一系列形成桔红色重铬酸根离子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的不稳定平衡:



在pH8以上, 只有相当浓度的 CrO_4^{2-} 离子存在; 但当pH降低时, 平衡发生移动, 在pH2—6之间 HCrO_4^- 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子处于平衡。由于这些平衡的不稳定性, 在重铬酸盐水溶液中加入 Ag^+ , Ba^{2+} 或 Pb^{2+} 等阳离子, 将使它们立即作为不溶性的铬酸盐而沉淀出来, 而不是形成这些离子的较易溶解的重铬酸盐。高于重铬酸根的聚合显然只限于三铬酸根和四铬酸根($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{3-}$ 和 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{4-}$), 它们可以作为碱金属盐从非常强的酸性溶液中结晶出来。这些阴离子以及重铬酸根离子是由 CrO_4 四面体通过共用顶角而构成, Cr—O—Cr 键角大致在 120° 范围(图23.2)。铬的这种阴离子聚合, 与前族元素以及本族三个元素中较重的元素的情况相比是简单的, 可能是因为 Cr^{VI} 的尺寸小, 这显然使Cr与氧的配位限于四面体而不是八面体, 同时有利

¹¹ K. H. Tytko and O. Glemser, Isopolymolybdates and isopolytungstates, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 19, 239—315(1976).

¹² D. L. Kepert, Isopolyanions and heteropolyanions, Chap. 51 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, pp. 607—72, Pergamon Press, Oxford, 1973.

于Cr—O从键并阻碍所连接的诸氧原子被共用。

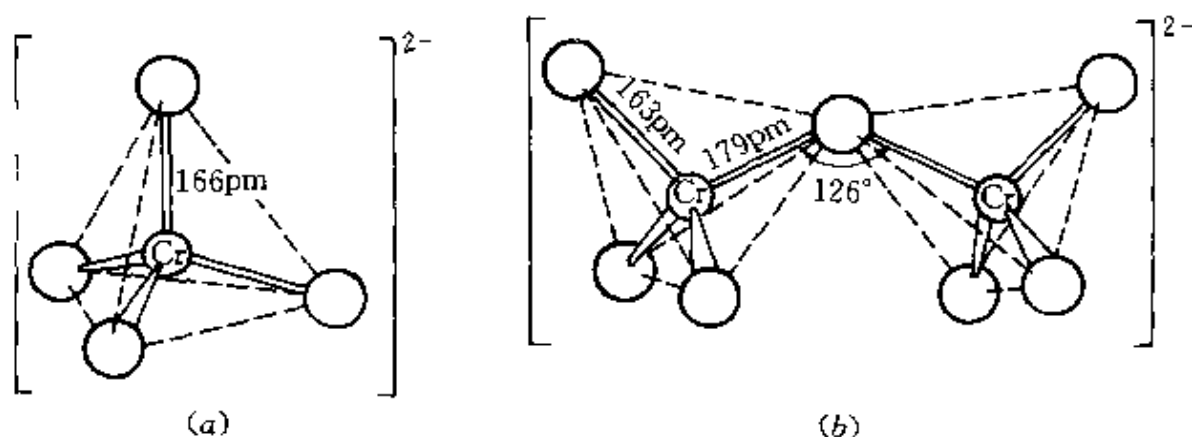
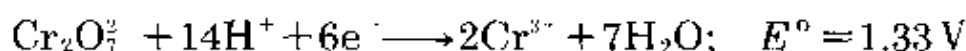


图 23.2 (a) CrO_4^{2-} 离子 (b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子

由铬酸盐制得的重铬酸钠 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，是商业上最重要的铬化合物。它产生种类繁多的颜料用于制造油漆，油墨，橡胶与陶瓷，并由它生成大量用作缓蚀剂或杀菌剂等其它铬酸盐。它也是许多有机化学反应中的氧化剂；而且，酸化的重铬酸盐溶液在容量分析中用作强氧化剂：



在这一用途上，选用钾盐 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 更好，因为它没有钠盐的吸湿性，所以可用作原始标准。

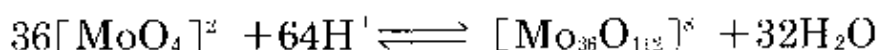
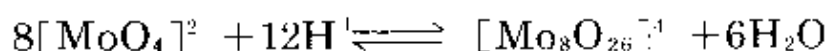
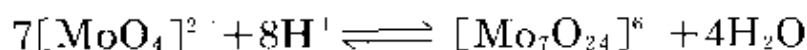
钼(VI)和钨(VI)酸化溶液的聚合，产生最复杂的多阴离子体系；虽然对钨的体系有过最集中的研究，它也许仍然是了解得最差的。这是研究这类平衡时必然会联系到的问题所引起的，它们已在 (§ 22.3.2)讨论钒族同多阴离子时提到过。还必须承认，虽然观察到的单个多阴离子的结构是合理的，但常常很难解释为什么在一定条件下选择某一特定的聚集程度或结构而不选取其它可供选择的方式。

当钼和钨的三氧化物溶解于碱的水溶液中，生成的溶液含有四面体 MO_4^{2-} 离子，而 Na_2MO_4 之类简单或“正常”的钼酸盐或钨酸盐可由此结晶出来。如果使这些溶液变为强酸性，可得到黄色的“钼酸”($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)或白色的“钨酸”($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)沉淀，在加温

时转变为一水化物。但是在这两个极端的pH值之间,则生成聚合阴离子,它们几乎总是由 MO_6 八面体构成,这些阴离子的盐可以结晶出来。曾用过非常多的物理技术来研究这些物种的特性并阐明其结构的复杂性¹⁹。对碱金属(或铵)盐和碱土金属盐的研究,特别是对它们的X-射线分析,构成关于同多钼酸盐和同多钨酸盐的经典研究的基础。如果能够证明固体中的阴离子也是该固体由之结晶出来的溶液中的主要物种(并不一定如此,从重铬酸盐溶液中生成 PbCrO_4 这个很简单的例子就是证据),那么从固体得到的实验结果也可看成是适用于溶液中的物种。

有些重大的差别使钼体系与钨体系有所不同。含钼的各物种在水溶液中只用几分钟就可达到平衡,而对钨来说,这会用几个星期;而且一种体系里的一个多阴离子在另一体系中很少有精确的对应物。所以要分别讨论这两个体系。

当钼酸盐水溶液的pH降到大约6以下,最先形成的主要是多阴离子无疑是七钼酸根 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$,习惯上把它称为仲钼酸根。在酸度逐渐增加到足以使水合氧化物沉淀之前,也生成含有8个和36个钼原子的阴离子。这些同多阴离子的形成可用下列总反应式表示:

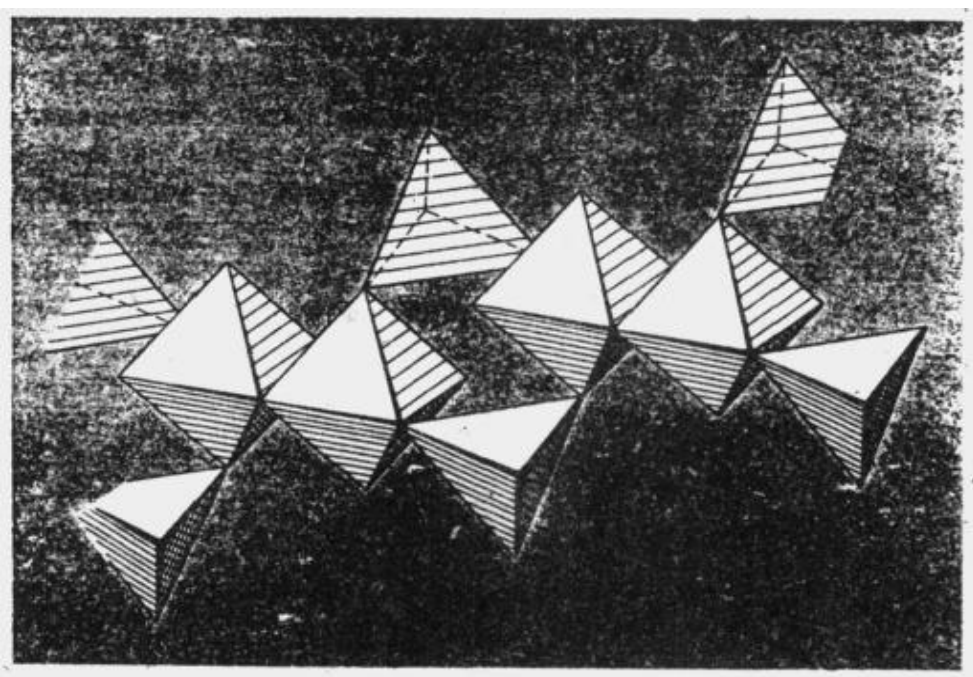


当然也发生许多中间反应:特别是水化(这使钼的配位数由4提高到6)和质子化(这使某些离子的高负电荷减少)。在已提到的各种离子中,已知 $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 和 $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$ 在固体和在溶液中具有相同的结构;而 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 在固态下形成2种不同的同分异构体,在溶液中的结构还不清楚²⁰。小心调节酸度、浓度和温度,常常还要缓慢地结晶,可以生成含有显然不存在于溶液中的许

¹⁹ Ref. 11, pp. 245-65.

²⁰ W. G. Klemperer and W. Shum, Synthesis and interconversion of the isomeric α - and β - Mo_8O_{26} ions, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8291-3(1976).

多其它离子的固体。许多是混合物,但特性已确定的不同物种有:重钼酸根 $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ ¹⁵;六钼酸根 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$;和十钼酸根 $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]^{8-}$ ¹⁶。图23.3描绘了一些这类离子的结构,可以看出其基本单元是 MoO_6 八面体,它们通过共用顶角或共用棱边而连接起来,但不会共用面。在某些离子中也含有 MoO_4 四面体。迄今已知最大的同多阴离子 $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ 的结构,最近已有报导¹⁷,它主要由 MoO_6 八面体构成,但也含有 MoO_7 五角双锥,这是各种同多钼酸根中独有的。从上面方程式中可看到使 MoO_6 和 MoO_4 多面体缩合生成这些大的阴离子需要大量强酸,因为多余的氧原子要生成水分子后除去。



$[\text{Mo}_2\text{O}_7]_n$

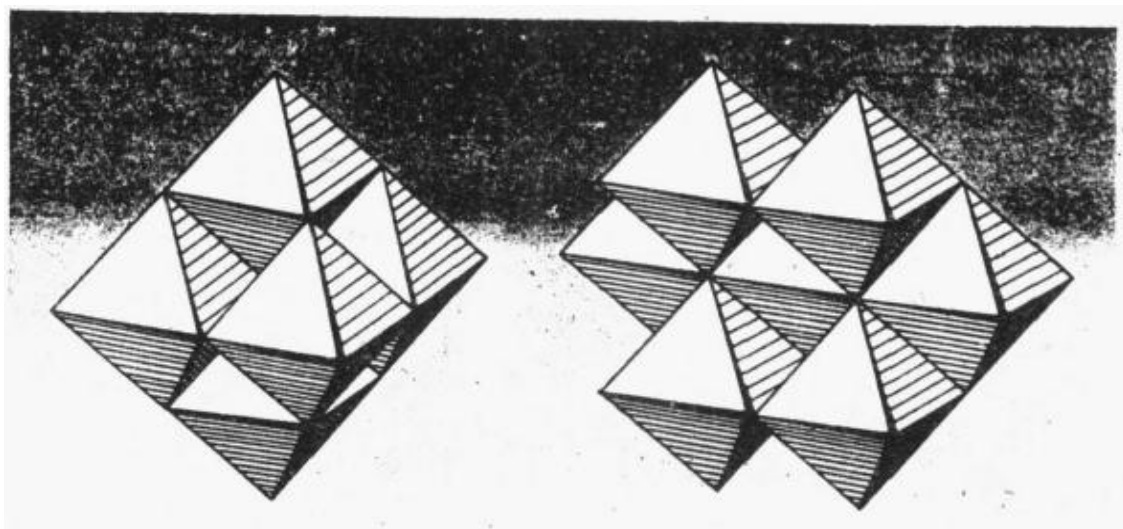
由 MoO_4 四面体双桥连接的成对的 MoO_6 八面体聚合链 (注意与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的区别)

将正钨酸盐溶液逐渐酸化,生成的最重要物种是仲钨酸盐,这实际上也是40年代中期以前报导过的唯一类型。一般来说它们的

¹⁵ A. W. Armour, M. G. B. Drew, and P. C. H. Mitchell, Crystal and molecular structure and properties of ammonium dimolybdate, *JCS Dalton* 1975, 1493—6.

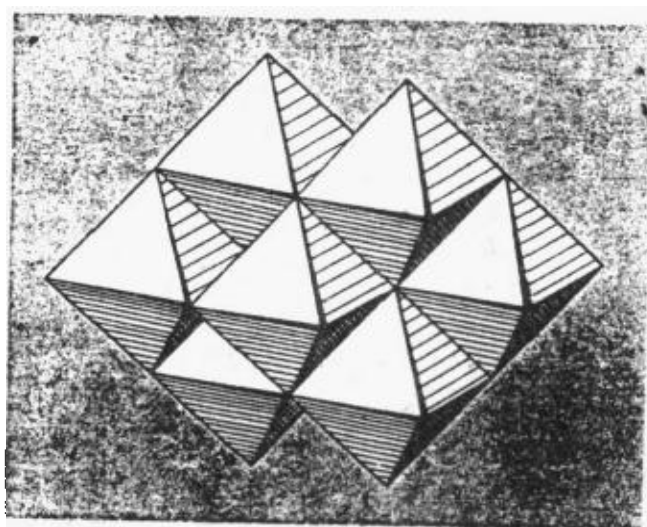
¹⁶ J. Fuchs, H. Harth, W. D. Hunnhus, and S. Mahjour, Anion structure of ammonium decamolybdate $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 14, 644(1975).

¹⁷ I. P. Bösch, X-ray crystallographic determination of the structure of the isopolyanion $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ in the compound $\text{K}_8[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$, *JCS Chem. Comm.* 1979, 780—2.



$[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (第6个八面体被遮住)

仲钼酸根 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$



$\beta\text{-}[\text{Mo}_5\text{O}_{18}]^{4-}$ (一个 MoO_6 单元被遮住)

溶解度低于正钨酸盐,可以在几天的期间里结晶出来。进一步酸化就生成偏钨酸盐,它容易溶解得多,但可在静置几个月之后或者将溶液长时间加热而结晶出来。看来缩合较快,生成的物种也相对地易溶,而如果将它放在那里,会很缓慢地进一步缩合为溶解度较低的物种。下列大大简化的反应方案只包含那些已被公认存在的物种;即使如此,必须注意这些离子的水合程度是不确定的,而六钨酸根的特性也未经确定。特性被确定得最好的是十二钨酸根,仲钨酸

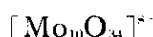
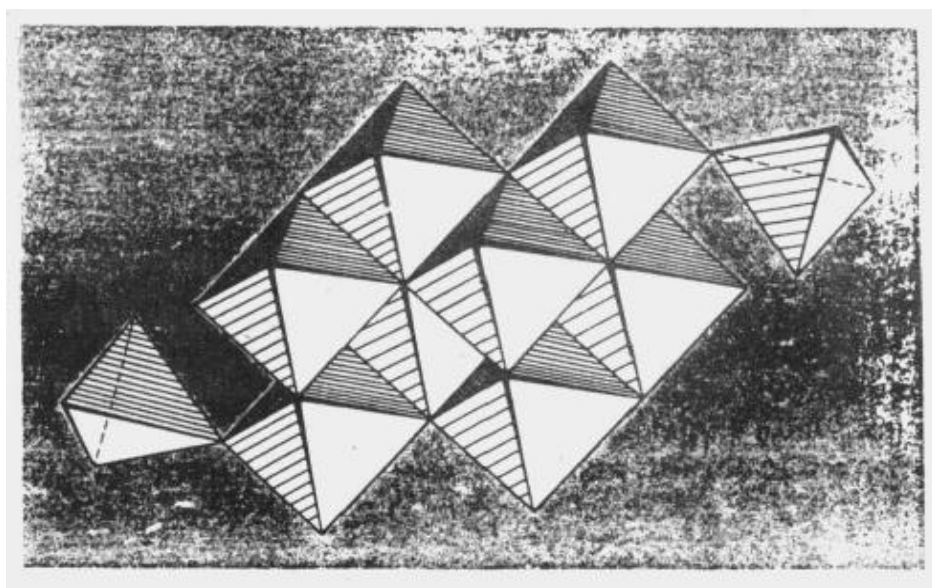


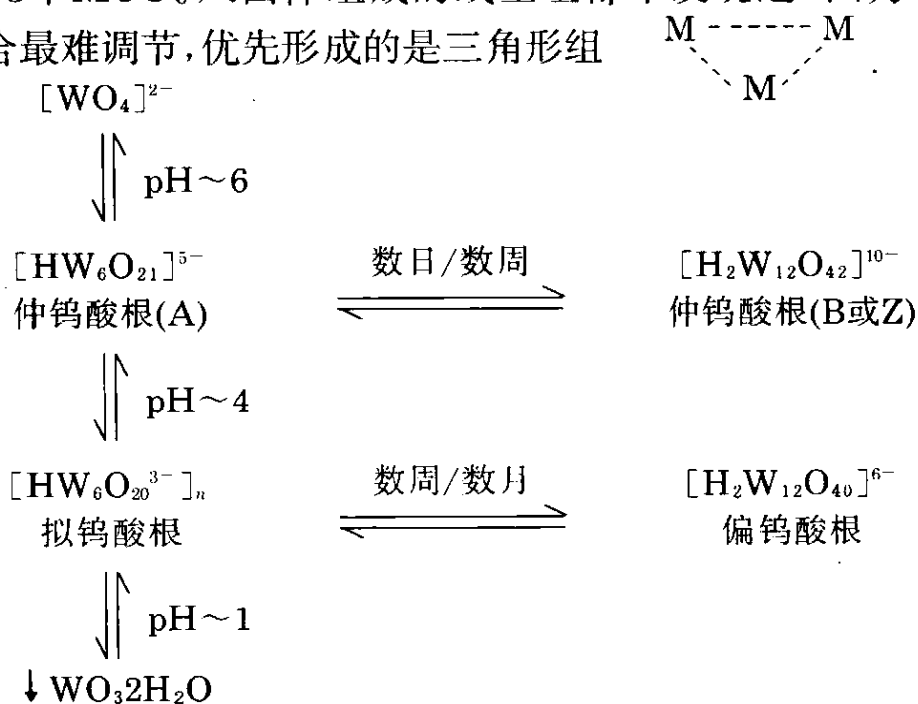
图 23.3 理想化的同多钼酸根离子(一般情况是多面体有畸变使Mo原子靠近未被共用的氧原子)

根和偏钨酸根, 它们已以盐的形式结晶出来, 如 $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$, 其结构如图23.4所示[†], 考虑到这些结构可由 WO_6 八面体的较小聚集体组成, 人们作了许多尝试来找出这些较小的物种, 特别是二钨酸根和三钨酸根。尽管有许多人声称取得成功, 这些以及其它许多中间物种的特性仍描述得很差, 不过 $\text{Li}_{14}(\text{WO}_4)(\text{W}_4\text{O}_{16}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 这2种固体已被分离出来并证明它们含有分立的 $[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$ 和 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 离子, 这些离子的结构也包括在图23.4中。曾经试图合理地阐明这些以及其它的多阴离子结构, 看来金属离子之间的静电斥力是一个主要的因素¹⁸。这些斥力使互相连结在一起的 MO_6 八面体中的金属离子偏离中心。当连结方式由共用顶角变为共用棱边以至共用面时, 这种金属离子偏离中心的效应依次增强(因为相邻八面

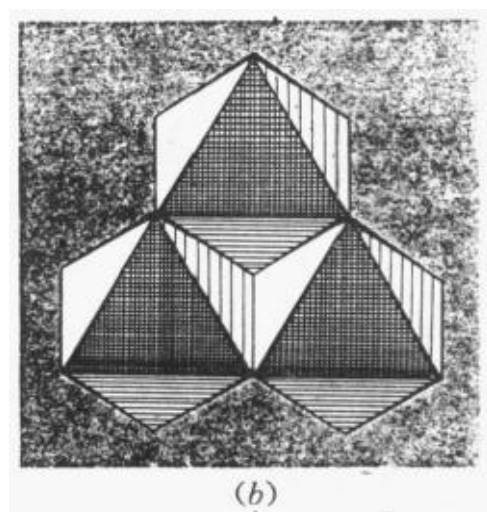
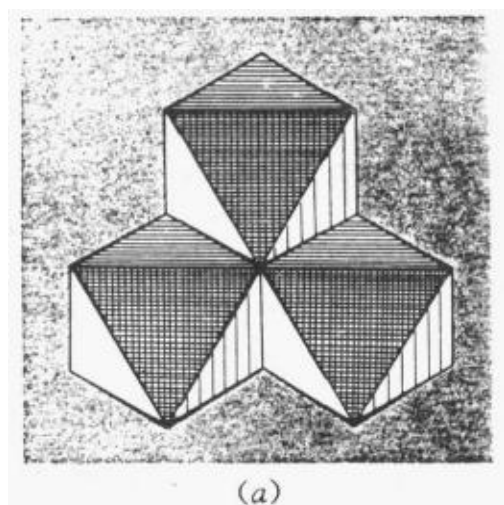
[†] 回顾一下早期工作者用X射线衍射法确定这些结构时所面对的一个特殊问题, 将是有启发性的。钨原子重, 散射大, 使确定较轻的氧原子的位置极端困难, 有时导致确定精确结构时含糊不清(相对散射 $\text{O}/\text{W} = (8/74)^2 = 1/85$, 比较 $\text{H}/\text{C} = (1/6)^2 = 1/36$)。现在这已不再成问题, 因为近代获得和处理X射线数据的技术已更为精确, 但仍需要质量优良的晶体, 而这可能很难制备的。

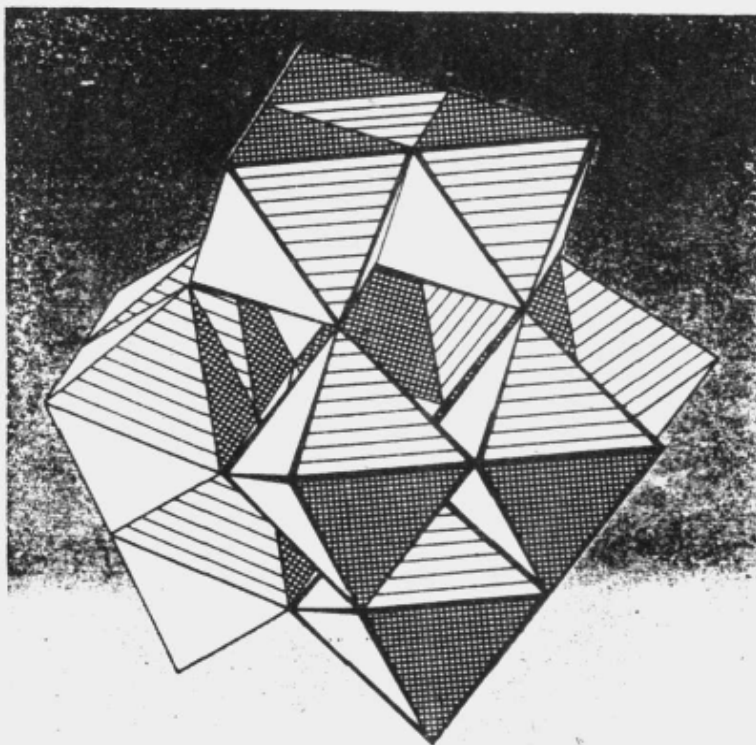
¹⁸ Ref. 3, pp. 46—60.

体的中心按上面次序变得越来越近), 虽然最后一种情况在多阴离子中并不存在。这样, 为了避免使阴离子的总电荷太高这一不利的情况, 共用顶角就不如共用棱边(这可以减少 O^{2-} 离子的数目); 但是随着多阴离子的增大, 由金属原子之间的静电排斥所造成的畸变会变得越来越难调节。最后不再能够共用棱边, 而 W^V 达到这种阶段要比较小的 Mo^V 更早些。由图23.3和图23.4可以看出, 在较高级的多钨酸根中, 共用顶角的程度比在多钼酸根中要大些。而且除了在 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 中以外, 3个 MoO_6 八面体组成的线型组都未发现过, 因为畸变对这种组合最难调节, 优先形成的是三角形组

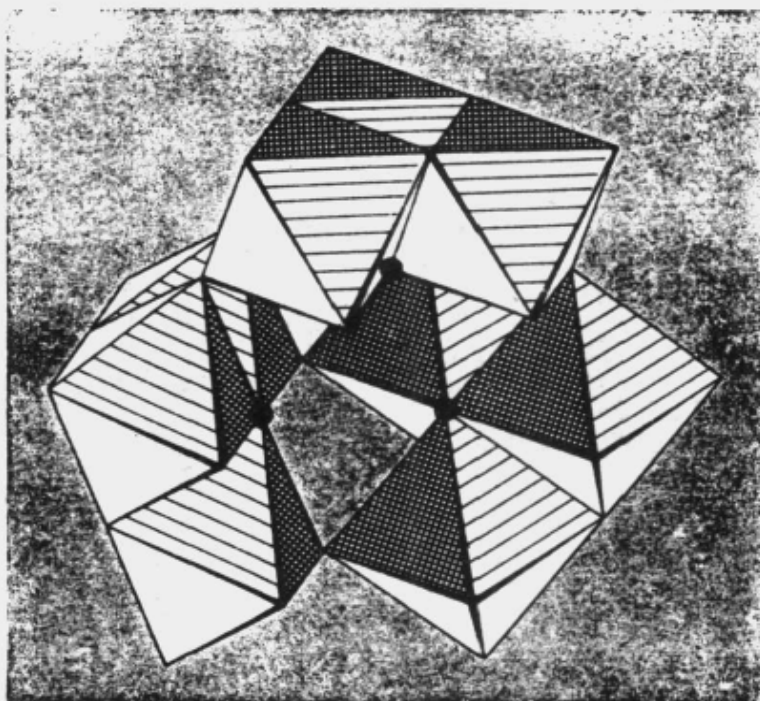


水溶液中钨酸根离子缩合反应图解

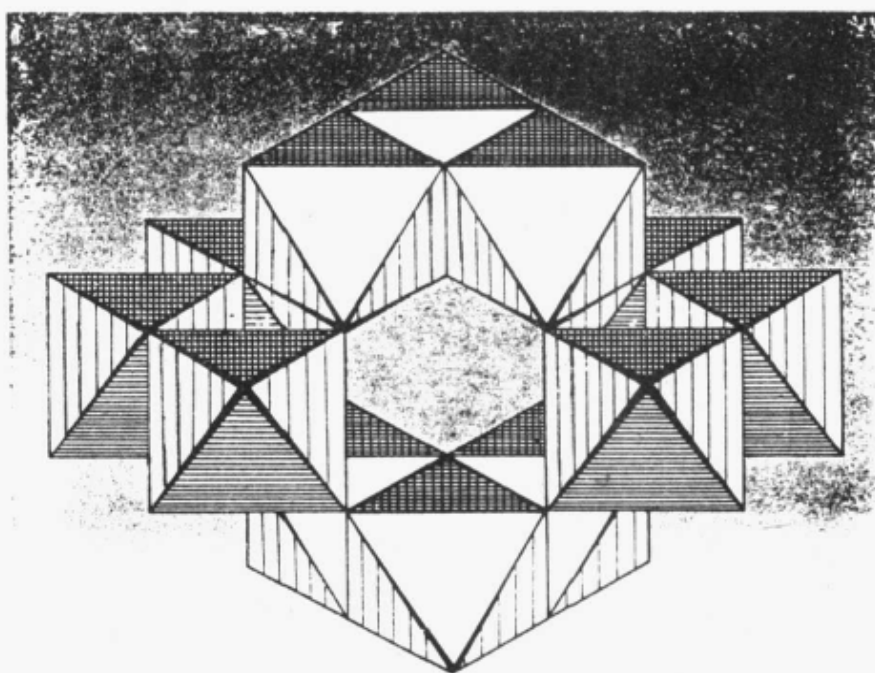




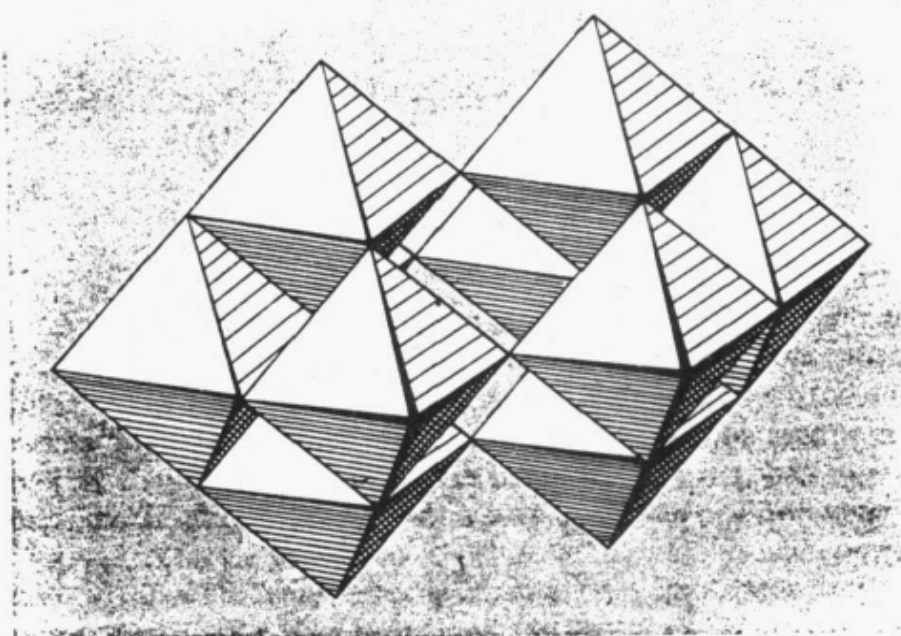
(c)



(d)



(e)



(f) $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$

由两个相同的 W_6O_{16} 基团构成

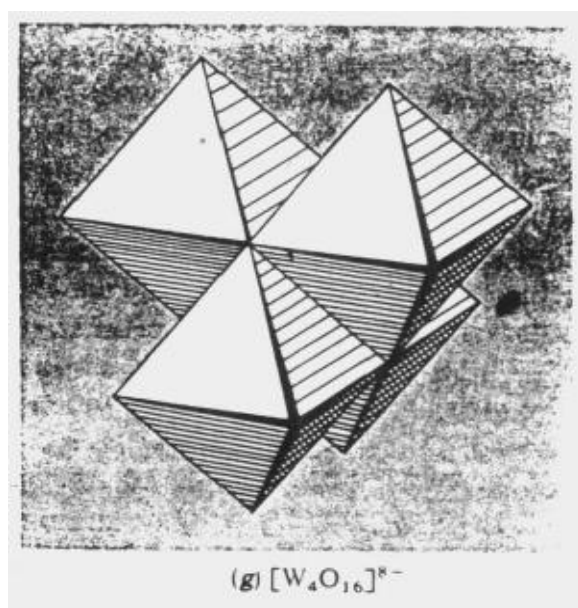


图 23.4 一些同多钨酸根离子的结构

图注：偏钨酸根离子 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 由4个等同的“三钨酸根”基团构成。每个“三钨酸根”基团则由3个共用棱边的 WO_6 八面体构成，其棱边共用的方式是使得在相反的两侧显示出(a)和(b)中的特征组合面。这4个“三钨酸根”基团又通过共用顶角而彼此相连，(a)面指向内部，(b)面指向外部。如图(c)所示，这时将产生一个内部空腔，而这几乎肯定就是偏钨酸根中2个质子所处的位置。图(d)中移去了一个“三钨酸根”基团，空腔可看得更清楚。这结构一般称为“Keggin结构”，以纪念它的发现者(J. F. Keggin, Proc. R. Soc. A 144, 75—100(1934))。

1:12四面体杂多离子与偏钨酸根晶型相同，杂原子简单地放在空腔内部。杂原子的最近邻是那些位于“三钨酸根”基团(a)面中心的氧原子(在图(d)中以黑点表示)，氧原子以四面体方式围着杂原子排布。

仲钨酸根(B或Z)离子 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ 也由4个“三钨酸根”基团构成，但这时的“三钨酸根”基团有两种不同类型。图(e)中顶部和底部的基团与偏钨酸根离子中的相同，但构成中心层的两个基团是不同的，区别是这种基团中的3个 WO_6 八面体构成一条链，因而不再有任何一个氧原子是3个八面体共用的。

23.3.3 杂多金属酸盐¹²

1826年J. J. Berzelius发现，将同时含有钼酸盐和磷酸盐的溶液酸化时，生成一种黄色的结晶沉淀。这是第一个杂多阴离子的例子，它实际上含有磷钼酸根离子 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ，这种离子可用于磷酸盐的定量测定。自从发现它以来，已制备出许多其它杂多离子，

其中大多数含钼和钨,但至少含35种不同的杂原子,包括许多非金属及大部分过渡金属——并且常常不止一种氧化态。除非杂原子对颜色有所贡献,杂多钼酸盐和杂多钨酸盐一般是深浅不同的黄色。游离酸和小阳离子的盐极易溶于水,但大的阳离子如 Cs^+ , Ba^+ 和 Pb^{2+} 的盐一般不溶解。其固态盐类的热稳定性显著地比同多阴离子的盐高。杂多化合物在石油化学工业中被广泛用作催化剂;用作许多染料的沉淀剂,与这些染料形成“色淀染料”(Lakes);而钼的杂多化合物还用作火焰阻燃剂。

在杂多离子中,杂原子处于母体M原子的 MO_6 八面体所构成的内部“空腔”或“篮子”内,并与相邻的 MO_6 八面体中的氧原子键合。杂原子的立体化学决定于空腔形状,空腔形状又决定于杂原子数与母体原子数之比。已发现4种主要类别:

1:12,四面体 这发生于小的杂原子如 P^{V} , As^{V} , Si^{IV} 和 Ti^{IV} ,它们生成四面体含氧阴离子,在杂多阴离子中最容易制得,也是人们最熟悉的。它们的结构与偏钨酸根相同(图23.4(c)),其中杂原子位于四面体形状的内部空腔内。它们与偏钨酸根同晶型性质在本世纪初就已为人所知¹⁹,在1934年测定磷钨酸的结构时,指出它具有偏钨酸根离子结构。这一类别中的一个有趣的成员是 Co^{II} 衍生物 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 。它很容易生成,因为四面体配位的 Co^{II} 并不少见,但通过氧化能生成 $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$,其中包含极为少见的高自旋的四面体配位的 Co^{III} 。

2:18,四面体 如果将1:12阴离子 $[\text{X}^{\text{V}}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$; $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$)静置,会逐渐生成2:18 $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 离子,并能分离出它们的铵盐或钾盐。这种离子最好是看成由两个1:12阴离子构成,它们在熔合到一起以前,各失去3个 MO_6 八面体(图23.4(c)中三个“底层的”八面体)。

1:6,八面体 它由较大的杂原子如 Te^{VI} , I^{VII} , Co^{III} 和 Al^{III} 生成,

¹⁹ Ref. 10, p.1042.

这些杂原子与6个共用棱边的 MO_6 八面体配位,而这6个八面体围绕中心的 XO_6 八面体成六角形。值得注意的是钨形成的这类离子不如钼那样多,这也许还是反映了钼更易形成完全以棱边共用而不是以顶角共用八面体为基础的大型结构。比较图23.3和图23.4所示的结构,倾向于加强这个结论。

1:9, 八面体 这类离子的结构也是只以棱边共用的 MO_6 八面体为基础的,而钨显然不生成这类离子。特性描述得最好的例子是 $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 和 $[\text{Ni}^{\text{IV}}\text{Mo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 。

缓和地将1:12和2:18杂多钼酸盐和杂多钨酸盐还原,产生有特征的非常强烈的蓝色(“杂多蓝”),这可用于定量测定Si, Ge, P和As,在商业上则用作染料和颜料。还原反应最常见的是两电子当量,但也可高到6电子当量。许多被还原的阴离子可以作为固体盐分离出来,其中未还原的结构显然基本上保持不变。还原反应显然发生于单个M原子上,产生一定比例的 M^{V} 离子。电子由 M^{V} 离子移向 M^{VI} 离子就是产生强烈的“电荷转移”吸收的原因。

23.3.4 钨青铜和钼青铜

这些物质因具有金属光泽而得名,并且常用于生产“青铜”涂料。它们又是一个能说明Mo和W的含氧化物经还原产生强烈的特征色泽的例子。钨青铜是首先被发现的²⁰,它是1823年F. Wöhler用 H_2 还原赤热的 Na_2WO_4 和 WO_3 的混合物时制成的。此产物是通式为 $\text{M}'\text{WO}_3(x < 1)$ 的整个一系列非化学计量性物质的先例,式中 M' 是一种碱金属阳离子,而W的氧化态在+5和+6之间。也可以制得M是碱土金属或镧系金属的相应物质。碱金属钼青铜与钨青铜相似,但不大为人熟知,也不如钨青铜稳定,需要在高压时形成,直到20世纪60年代才生产出来。钼青铜的稳定性差可能是由于 Mo^{V} 比

²⁰ P. Hagenmüller, Tungsten bronzes, vanadium bronzes, and related compounds, Chap. 50 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, pp. 541-605, Pergamon Press, Oxford, 1973.

W^v更容易歧化。

钨青铜可用多种还原工艺制备,最普通的方法可能是把正钨酸盐与金属钨一起加热。它们的化学性质非常不活泼,能抗御酸和碱,甚至是热和浓的酸和碱的侵蚀。它们的颜色取决于所含M和W的比例。对钠钨青铜来说,其颜色从 $x \sim 0.9$ 时的金黄色,经过橙色和红色,到 $x \sim 0.3$ 时变为蓝黑色。在此 x 值范围内,其结构由共用顶角的 WO_6 八面体构成[†],与 WO_3 (§ 23.3.1)相似, Na^+ 在间隙位置中,换句话说,这是缺少M的钙钛矿晶格(§ 21.3.2)。其电导率值是金属性的,但随温度上升而线性地减小,暗示存在一个非定域电子的导带²¹。霍尔效应的测量(用来测量自由电子浓度)表明自由电子浓度等于钠原子浓度,这暗示导电电子是由钠原子全部电离而产生的。对这导带的形成提出过几种机理,但看来最可能的机理是钨的 t_{2g} 轨道发生重叠,不是直接地(因为相邻的W原子一般相距500pm以上)而是通过氧 $p\pi$ 轨道,形成一个贯穿整个 WO_3 格架而被部分充填的 π^* 带。如果 x 的数值减小到大约0.3以下,得到的电性质是半导体性的而不是金属性的。这种变化与结构畸变重合,而畸变可能破坏导带形成的机理,并代之以使特定钨原子中 t_{2g} 轨道电子定域化。

23.3.5 硫化物、硒化物和碲化物

这3种元素的硫化物,虽然表现出与主要氧化物(§ 23.3.1)在化学计量性上有一些相似之处,但当金属在较低的氧化态下趋向于更稳定。例如,铬不生成三硫化物,而钼和钨的硫化物中也是二硫化物而不是三硫化物更为稳定。但是钨(与Cr和Mo不同)不形成 M_2S_3 。许多化合物是非化学计量的,大部分为金属性(至少是半导体),它们显示出种类繁多的磁性,包括抗磁性,顺磁性,反铁磁

[†] 钨青铜中的共用顶角可以与钼青铜中顶角与棱边都可共用的情况相对比,在多酸盐中也是一样。共用棱边会使静电斥力增大,Mo比较小,造成的破坏性也较小。在钼青铜和钽青铜(§ 22.3.2与§ 21.3.2)中共用棱更明显地有优势,这时金属离子电荷小,产生的斥力也小。

²¹ Ref. 8, pp.177- 9.

性, 亚铁磁性, 以至铁磁性^{21a}。

Cr_2S_3 是将粉末状Cr与硫一起加热而生成的, 或者以 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 作用于 Cr_2O_3 , CrCl_3 , 或Cr而得到, 在加热时 Cr_2S_3 分解为CrS, 其间产生许多中间相, 它们的组成近似为 Cr_3S_4 , Cr_5S_6 , Cr_7S_8 。这些不同物相之间的结构关系, 可以很恰当地与 CdI_2 —NiAs结构图象联系起来 (§ 13.3.1 与 § 29.3.2)。在NiAs结构中每隔一层去掉其M原子就产生 CdI_2 层状结构。这样, 在 Cr_7S_8 中每隔一个金属层, 就有1/4的铬原子被无规则地除掉, 其组成范围是 $\text{Cr}_{0.88}\text{S}$ 到 $\text{Cr}_{0.87}\text{S}$ 。对于 Cr_5S_6 , 金属层中每隔一层有1/3的铬原子以有序方式被移去; 而对 Cr_4S_6 (即 Cr_2S_3), 则金属层中每隔一层有2/3的铬原子以有序方式被移去。由于这种有序性有严格的几何准则, 这两种物相是真正化学计量性的, 没有可察觉的组成变化范围。与此相反, 对于 Cr_3S_4 , 每隔一层中Cr原子是每隔一个就发生缺位, 但是由于在三方阵列中, 不可能有规则地每隔一个原子就缺位一个而仍然保持三方对称性, 所以会有一定的无序性, 对称性降低而且可以有小范围的组成变化($\text{Cr}_{0.79}\text{S}$ — $\text{Cr}_{0.76}\text{S}$)。在这些不同的物相中, Cr_2S_3 和CrS是半导体, 而 Cr_7S_8 , Cr_5S_6 和 Cr_3S_4 是金属性的, 全都呈现出磁有序。对应的硒化物 CrSe , Cr_7Se_8 , Cr_3Se_4 , Cr_2Se_3 , Cr_5Se_6 , $\text{Cr}_7\text{Se}_{12}$ 大体相似, 而碲化物 CrTe , Cr_7Te_8 , Cr_5Te_6 , Cr_3Te_4 , Cr_2Te_3 , Cr_5Te_8 , CrTe_{12} 也是如此。

在已报导的许多钼的硫化物中, 只有 MoS , MoS_2 和 Mo_2S_3 的特性确定得较好。在经典的钼的分析分离中, 用 H_2S 从钼酸盐水溶液中沉淀出一种水合形式的三硫化物, 其组成可略有变动; 但最好是由硫代钼酸盐 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 的热分解制备。 MoS 是由在抽真空的管中加热计算好质量的Mo和S而生成的。然而黑色的 MoS_2 是硫化物中最稳定的, 它是主要的钼矿石, 也是商业上最重要的钼化合

^{21a} F. Hulliger, Crystal chemistry of chalcogenides and pnictides of the transition elements, *Struct. Bonding* 4, 83–229(1968).

物。1923年R. G. Dickinson和L. Pauling证明(在后者的第一篇研究论文中), MoS_2 具有层状结构, 其中每个钼原子配位于六个硫离子, 但组成三角棱柱而不是较常见的八面体。这种层状结构使它易于解理, 具有石墨似的润滑性质, 这使它广泛地被用作润滑剂, 既可以用于干的又可悬浮在油脂中使用。它也在许多氢化反应中用作催化剂^{21b}, 即使原来的催化剂是氧化物的形式, 很可能杂质(它们常常使其它催化剂“中毒”)会很快地生成硫化物催化剂体系。

WS_4 和 WS_2 与对应的钼化合物相似, 这四种化合物全都是抗磁性的半导体。

硒化物与碲化物也在结构和性质上与硫化物大体相仿²²。

23.3.6 卤化物与卤氧化物²²

已知的铬、钼、钨的卤化物列于表23.4中。所观察到的趋势是在预料之中的。铬只有与氧化性强烈的氟作用时才达到族氧化态+6, 即使钨也不能形成六碘化物。+5氧化态的情形也完全一样, 而在+4氧化态, 碘化物的存在也是有疑问或是不稳定的。在较低的氧化态, 铬的所有卤化物都是已知的, 但是至今还未能使钼生成二氟化物, 也不能使钨生成二氟或三氟化物。同样, 在卤氧化物中(它们主要限于+6和+5氧化态, 见§23.3.7), 只有钨生成碘氧化物, (到目前为止)只有铬生成氧化态为+5的氟氧化物。

所有已知的六卤化物可用卤素直接作用于金属而制得, 它们全都很容易被水解。但是黄色的 CrF_6 在形成时需要 400°C 的温度和 $200-300\text{atm}$ ($2 \times 10^7\text{Pa} - 3 \times 10^7\text{Pa}$)的压力, 压力减小将使它在低到 -100°C 的温度下也解离为 CrF_5 和 F_2 。单体的八面体结构

^{21b} J. Less Common Metals 36, 277-304(1974). A series of papers on catalysis presented to the 1st International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum at Reading, 1973.

²² R. Colton and J. H. Canterford, *Halides of the First Row Transition Metals*, Chap. 4, pp. 161-211, Wiley, London, 1969; and *Halides of the Second and Third Row Transition Metals*, Chap. 6, pp. 206-72, Wiley, London, 1968.

六氟化物 MoF_6 和 WF_6 是无色的液体。 MoF_6 具有强烈的氧化性。只有钨肯定生成其它六卤化物,它们是暗蓝色的固体 WCl_6 和 WBr_6 ,后者特别易被还原。

表 23.4 铬族的卤化物(熔点/ $^{\circ}\text{C}$)

氧化态	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
+6	CrF_6 黄色($>-100^{\circ}\text{C}$ 分解) MoF_6 无色(17.4°C) 沸点 34°C WF_6 无色(1.9°C) 沸点 17.1°C	(MoCl_6) 黑色 WCl_6 暗蓝色(275°C) 沸点 346°C	WBr_6 暗蓝色(309°C)	
+5	CrF_5 红色(34°C) 沸点 117°C MoF_5 黄色(67°C) 沸点 213°C WF_5 黄色	MoCl_5 黑色(194°C) 沸点 268°C WCl_5 墨绿色(242°C) 沸点 286°C	WBr_5 黑色	
+4	CrF_4 绿色(277°C) MoF_4 淡绿色 WF_4 红棕色	CrCl_4 ($>600^{\circ}\text{C}$ 分解,气相) MoCl_4 黑色 WCl_4 黑色	$\text{CrBr}_4?$ MoBr_4 黑色 WBr_4 黑色	CrI_4 $\text{MoI}_4?$ $\text{WI}_4?$
+3	CrF_3 绿色(1404°C) MoF_3 棕色($>600^{\circ}\text{C}$)	CrCl_3 红紫色(1150°C) MoCl_3 深暗红(1027°C) WCl_3 红色	CrBr_3 暗墨绿(1130°C) MoBr_3 绿色(977°C) WBr_3 黑色($>80^{\circ}\text{C}$ 分解)	CrI_3 暗墨绿 MoI_3 黑色(927°C) WI_3
+2	CrF_2 绿色(894°C)	CrCl_2 白色(820°C) MoCl_2 黄色($>530^{\circ}\text{C}$ 分解) WCl_2 黄色	CrBr_2 白色(842°C) MoBr_2 黄红色($>900^{\circ}\text{C}$ 分解) WBr_2 黄色	CrI_2 红棕色(868°C) MoI_2 WI_2 棕色

在五卤化物中, 铬仍然只生成氟化物, 这是一种强烈氧化性的, 亮红色挥发性固体, 由单质制得, 其制备条件不如 CrF_6 那样严格。 MoF_5 和 WF_5 可用相应金属还原六卤化物而制得, 但后者在加热到约 80°C 以上时解离为 WF_6 和 WF_4 。 MoF_5 与 WF_5 是黄色的挥发性固体, 与四聚体 $(\text{NbF}_5)_4$ 和 $(\text{TaF}_5)_4$ 结构相同(图22.3b, § 22.3.4)。在Mo和W的五卤化物中, 与钽族的相似性还是很明显, MoCl_5 是五卤化物中研究得最广泛的。 MoCl_5 与 WCl_5 分别为黑色和墨绿色的固体, 是利用单质在仔细控制条件下直接反应而制得的, 具有与对应的Nb和Ta化合物相同的二聚体结构(图22.3c, § 22.3.4)。 WBr_5 可用类似方法制得, 但其特性尚未很好确定。

四卤化物数目仅比五卤化物略多, 人们对它们也不比五卤化物更熟悉。3种元素的碘化物以及 CrBr_4 和 CrCl_4 或者是不能肯定其存在, 或者是只能存在于高温下的气相中。最稳定的代表是氟化物: CrF_4 是不活泼的固体, 在 277°C 熔化而不分解; MoF_4 是不挥发的绿色固体; 而 WF_4 要加热到 800°C 以上才开始分解。 MoCl_4 有两种晶体变型: $\alpha\text{-MoCl}_4$ 大概是由共用棱边的八面体组成的线型链所构成; 而 $\beta\text{-MoCl}_4$ 最近发现具有一种独特的结构, 由共用棱边的 $\{\text{MoCl}_6\}$ 八面体形成的六聚体环形分子 $(\text{MoCl}_4)_6$ 所构成, 其中 $\text{Mo}-\text{Cl}$, 220pm, $\text{Mo}-\text{Cl}_\parallel$, 243和251pm, $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ 367pm^{22a}。一般的制备方法有单质的受控反应, 较高级卤化物的还原, 较低级卤化物的卤化等。Mo和W的四卤化物很易被氧化和水解, 生成 MX_4L_2 形式的一些加合物。

3种金属的三卤化物有重大的差别。铬的4种三卤化物都是已知的, 这也是对铬来说最稳定的氧化态; 它们可用卤素与金属反应而制得, 不过 CrF_3 的较好制法是将HF和 CrCl_3 在 500°C 反应。三卤化合物中氟化物是绿色的, 氯化物是红紫色, 溴化物和碘化物由

^{22a} U. Müller, Hexameric molybdenum tetrachloride, *Angew. Chem.Int. Edn. (Engl.)* **20**, 692—3(1981).

墨绿色到黑色。在所有情况下,都是与金属八面体配位的层状结构。 CrCl_3 由氯离子组成立方密堆积晶格, Cr^{III} 离子占据每隔一层的八面体位置中的2/3。相间隔的层中的八面体位置空着,没有阳离子的内聚效应,晶体在这些平面中就易于解理,这也是产生片形外观的原因。稳定的水合形式的 CrX_3 也容易从水溶液制得,而 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 提供了一个人所共知的水合异构现象的例子,如§19.5所述。鉴于 Cr^{III} 这种明显的水合能力,无水 CrCl_3 在纯水中非常不易溶解似乎很令人惊奇(虽然只要加入痕量的还原剂它就很容易溶解)。看来还原剂至少产生了一些 Cr^{II} 离子,溶解就是电子从溶液中的 $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2+}$ 通过氯桥转移到固体中的 Cr^{III} 的结果,这使得 $[\text{Cr}(\text{aq})]^{3+}$ 留在溶液中而 Cr^{II} 留在固体中。后者在动力学上比 Cr^{III} 不稳定得多,容易离开固体并水化,因而再次引起这个循环而使固体迅速溶解。

钼的三卤化物是用金属钼还原较高级卤化物而制得的(三碘化物除外,它是氧化态最高的稳定碘化物,最好直接制取)。它们不溶于水,而且一般来说是不活泼的。 MoCl_3 在结构上与 CrCl_3 相似,但有畸变, Mo 原子对之间的距离只有276pm,考虑到它的磁矩低并与温度有关,显然这个距离是近到足以允许有相当大的 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 相互作用。电解还原在 HCl 水溶液中的 MoO_3 溶液,颜色就变为绿色,然后棕色,最后如果能用适当阳离子将八面体 $[\text{MoCl}_6]^{3-}$, $[\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 和 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 的配合物离析出来时,则为红色。但是钼(III)配位化学的多样性完全不能和铬(III)的相比。

相反,钨的三卤化物(未知其三氟化物)是“簇状”化合物,与 Nb 和 Ta 的对应化合物相似。三氯化物和三溴化物是由二卤化物卤化而制备的。前者的结构是以 $[\text{W}_6\text{X}_{12}]^{6+}$ 簇为基础(图22.5),在顶角 W 原子上方还有6个 Cl 原子。另一方面, WBr_3 具有以 $[\text{W}_6\text{X}_8]^{4+}$ 簇为基础的结构(图23.6),但由于它是由 $[\text{W}_6\text{Br}_8]^{4+}$ 只通过二电子氧化而生成的,它不包含钨(III),最好表示为 $[\text{W}_6\text{Br}_8]^{6+}(\text{Br}_4^{2-})_2(\text{Br}^-)_2$,其

中(Br_2^{2-})代表一个成桥的多溴基团。电解还原在 HCl 水溶液中的 WO_3 不能像钼那样生成单核络合物,而是生成绿色的 $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 离子。这种离子以及 Cr 和 Mo 的类似离子有趣地反映出形成簇状化合物的趋势按 $\text{Cr}^{\text{III}} < \text{Mo}^{\text{III}} < \text{W}^{\text{III}}$ 的顺序递增。其结构由共用一个面的二个 MCl_6 八面体组成(图23.5),这使 $\text{M}-\text{M}$ 直接键合可能实现。

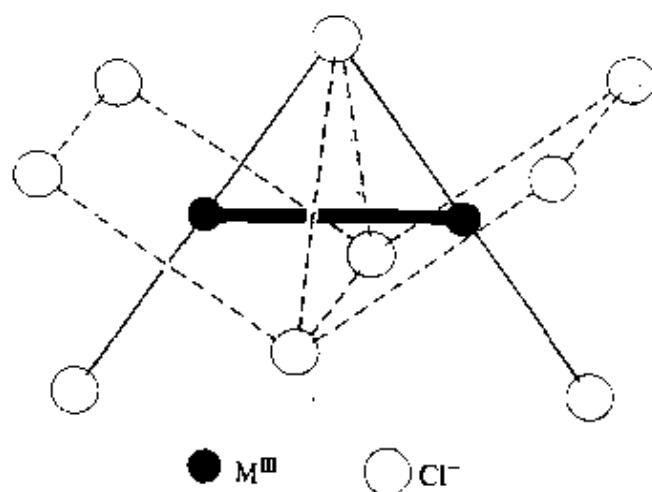


图 23.5 $[\text{M}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 的结构

图中示出通过两个倾斜八面体的共用面的 $\text{M}-\text{M}$ 键。
参看 § 7.3.2 的图7.8, 它有共面双八面体的另一种画法。

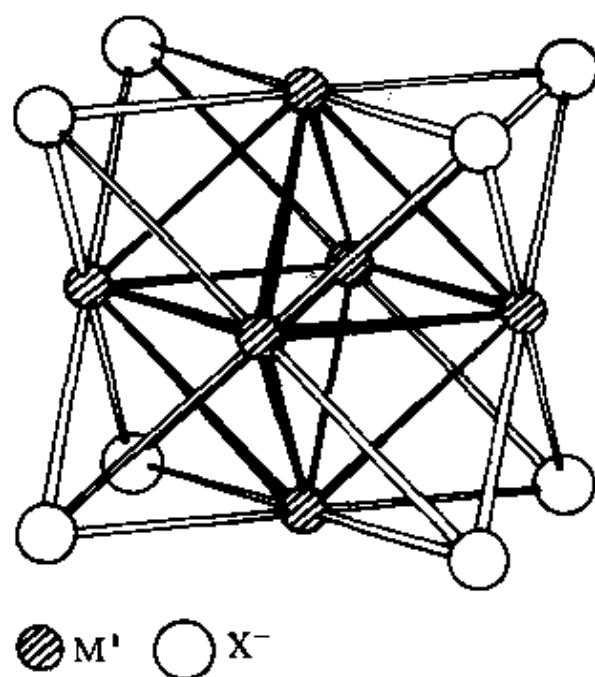


图 23.6 $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$ 原子簇。金属离子八面体的每个面上都有 X 桥

在Cr的这种离子中,二个铬原子相距312pm,实际上在各自的 CrCl_6 八面体中发生了偏移而彼此远离。 $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 的磁矩对于有三个未成对电子的金属离子来说是正常的,表明不存在Cr—Cr键合。在 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 中,两个Mo原子相距267pm,其磁矩低且与温度有关,表明有相当大的Mo—Mo键合。最后, $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 是抗磁性的:两个金属原子相向地偏移,彼此相距只有242pm(与金属本身的274pm比较),清楚地表明有更强的W—W键合。

无水的二卤化铬可方便地由三卤化物用 H_2 在300—500°C还原而制得,或者用HX(在制二碘化物时用 I_2)在约1000°C的温度下作用于金属而制得。它们全都是易潮解的,其水化物可用纯金属铬和HX水溶液还原三卤化物而得到。它们都具有畸变的八面体结构,与具有 d^4 组态的金属离子的预期相符,这种构型特别易发生Jahn—Teller畸变。 CrF_2 就是一个典型,它采取畸变的金红石结构,其中4个氟离子距离铬原子200pm,而其余2个氟离子则距离243pm。铬(II)卤化物的强烈还原性与Mo(II)卤化物对氧化还原稳定正相反,这初看使人惊奇。W(II)的卤化物虽然是公认的强还原剂(可氧化成三卤化钨),但仅就它们能够存在这件事也可以认为是偏离了预期的变化趋向。

在现有的制备Mo和W的二卤化物的方法之中,最常用的是较高级卤化物的热分解和还原。它们稳定性的增强是因为有M—M键的稳定化使普遍存在金属原子簇,Mo和W不生成二氟化物,其它六种卤化物都是类质同晶的,具有以 $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$ 单元为基础的结构,这在讨论 WBr_3 时曾简单介绍过。从图23.6可看出,在这个簇中,每个金属原子有一个空着的配位位置。这6个位置可以被反电荷离子 X^- 占据,条件是对于每个 $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$ 单元,其中有4个 X^- 与其它这种单元桥联。键合的精确细节还未弄清楚,但因所有这类化合物都是抗磁性的,显然在每个簇中,6个金属原子共贡献 $6 \times 6 = 36$ 个价电子,其中4个转移到反荷阴离子并造成簇的净正电荷为4+,8个用来和簇中的8个X键合,剩下24个电子用来形成沿着

金属原子八面体的12个棱的M—M键。在观察到的许多化学反应中, $[M_6X_8]^{4+}$ 都作为稳定的六核中心保持不变, 这和上述说法完全符合。

这3种元素的卤氧化物(表23-5)都很易水解, 它们氧化性按 $Cr > Mo > W$ 次序递减。它们是黄色到红色的液体或挥发性固体; 最熟悉的可能是深红色液体氯化铬酰(CrO_2Cl_2)。在定性检定铬或氯离子时常遇到它作为馏出液。将重铬酸盐与氯化物在浓硫酸中加热也可制得它。它是极强的侵蚀性氧化剂。Mo和W的卤氧化物是用各种氧合和卤合反应制备, 常常生成混合物, 因而人们设计出许多特定的制备方法²⁹。人们最熟悉的也许是它们作为制备卤化物时的杂质, 这是当反应时未能适当地除去空气或潮湿时产生的, 它们的生成表明这些元素在高氧化态很容易生成金属—氧键。

表 23.5 铬族元素的卤氧化物(熔点/°C)

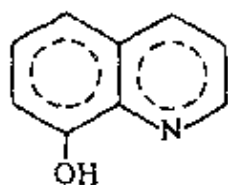
氧化态	氟化物		氯化物		溴化物		碘化物
+6	$CrOF_4$	CrO_2F_2		CrO_2Cl_2		CrO_2Br_2	
	红色(55°C), 紫色(32°C)			红色 (-96.5°C)		红色 (<室温分解)	
	$MoOF_4$	MoO_2F_2	$MoOCl_4$	MoO_2Cl_2		MoO_2Br_2	
	白色(97°C) 沸点186°C	白色 升华270°C	绿色(101°C) 沸点150°C	淡黄(175°C) 沸点250°C		紫褐色	
	WOF_4	WO_2F_2	$WOCl_4$	WO_2Cl_2	$WOBr_4$	WO_2Br_2	WO_2I_2
	白色(101°C) 沸点186°C	白色	红色(208°C) 沸点224°C	淡黄(265°C)	暗棕(277°C) 或黑色(321°C)	红色	
	(CrOF ₃)		$CrOCl_3$				
			暗红色				
+5			$MoOCl_3$	MoO_2Cl	$MoOBr_3$		
			黑色 (>200°C分解)		黑色 (升华270°C真空)		
			$WOCl_3$		$WOBr_3$		WO_2I
			橄榄绿		暗棕色		
+3			$CrOCl$		$CrOBr$		
			绿色				

²⁹ Ref. 3, pp.275-81.

23.3.7 铬、钼、钨的配合物^{4,5}

氧化态VI(d^0)

$[\text{MX}_6]^{n-}$ 类型的卤素配合物还未发现,而除了卤氧化物的加合物如 $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$ 和 $[\text{WOCl}_5]^-$ 以外,这种氧化态的配位化学主要集中于氧钼化合物和所有3种金属的过氧配合物。前一类化合物以及 Mo^{V} 和 Mo^{IV} 的类似配合物之所以引起人们兴趣是因为它们可能在钼的催化性质中起着作用。它们多数显然是 $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{L}-\text{L}')_2]$ 类型的八面体螯合物,其中的氧成顺式排列,因而使 $\text{O}(p_z) \rightarrow \text{Mo}(d_{xy})$ 的键合最大,而其中的 MoO_2^{2+} 基团使人想到铀酰离子 UO_2^{2+} (§ 31.3.5),虽然它的化学性质远不能相同,而且后者是个线型离子。这类络合物中最熟悉的例子是 $[\text{MoO}_2(\text{oxinate})_2]$,它是用来作钼的重量分析测定的;其中oxine是8-羟基喹啉,如左图所示。



过氧配合物提供了表明氧配位于高氧化态金属的能力的又一个例子。当酸化的重铬酸盐用 H_2O_2 处理时生成蓝色溶液是定性检验铬的一种方法⁶。颜色由不稳定的 CrO_5 引起,然而 CrO_5 可通过萃取得到乙醚中而呈稳定化,并可分离出蓝色的 $[\text{CrO}_5(\text{py})]$ 一类的固体加合物。这可更正确地表示为 $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{py}]$,它具有近似于五角锥的结构(图23.7a)。二齿配体,如菲咯啉和联吡啶,生成五角双锥配合物,其中第二个N-给体原子以反式松散地与 $=\text{O}$ 键合。这种7配位的结构是许多Mo和W过氧配合物所喜欢采取的,而暗红色的过氧阴离子 $[\text{Mo}(\text{O}_2)_4]^{2-}$ 是8配位的,其中 $\text{Mo}-\text{O}$ 为197pm而 $\text{O}-\text{O}$ 为155pm。

氧化态V(d^1)

对铬来说,这是一个不稳定的氧化态,除了已提到的氟化物和

酸度是重要的。在碱性溶液中,生成 $[\text{Cr}^{\text{V}}(\text{O}_2)_3]^{3-}$,但在中性溶液中,生成可能含有 $[\text{Cr}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2)_3\text{OH}]$ 的易爆炸的紫色盐

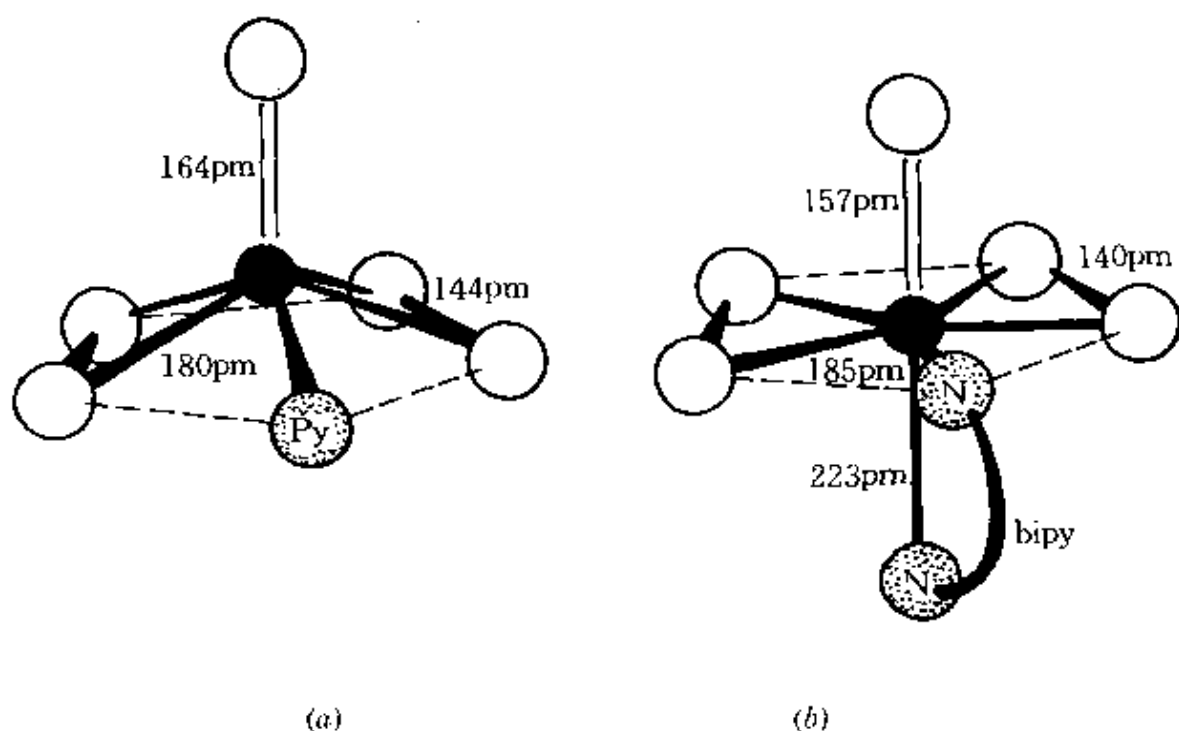


图23.7 (a) $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{py}]^+$ 的分子结构
(b) $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{bipy})]^+$ 的分子结构

卤氧化物之外，主要以蓝色到黑色的碱金属和碱土金属的铬酸盐以及红褐色的四过氧铬(V)酸盐为代表。前者含有四面体 $[\text{CrO}_4]^{2-}$ 离子，水解时歧化为Cr(III)和Cr(VI)。后者可用 H_2O_2 处理碱性的重铬酸盐溶液而作为稳定得多的盐分离出来。这些红色的盐包含顺磁性的8配位十二面体 $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ 离子。 $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ 与钒族金属对应的配合物有相同的晶型 (§22.3.6)。 $\eta^2-\text{O}_2$ 基团是非对称配位的，其中Cr—O为185和195 pm，而O—O距离为141 pm。

较重的2个元素具有广泛得多的+5氧化态化学，对钼来说，包括许多在生物学方面引起颇大兴趣的化合物，它们将另外单独讨论 (§23.3.8)。多种涉及熔体和非水溶剂的反应被用来制取八面体六卤配合物。这些配合物非常易发生水解，而 MoCl_5 倾向于从适当的含氧物质中吸取氧而生成绿色的氧钼(V)化合物，就进一步说明了 Mo^+ 对氧的亲合性。由此导出许多特性已确定得很好的 $[\text{MoOCl}_2\text{L}]$ 和 $[\text{MoOCl}_3\text{L}_2]$ 类型的配合物。氧钼(V)化合物也可由水溶液制得，包括单体物种如 $[\text{MoOX}_5]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$)以及双聚体氧

桥配合物如 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (图23.8)。单体化合物是顺磁性的, 磁矩对应于一个未成对电子; 而双核化合物是抗磁性的, 或者只有微弱顺磁性, 这表明有显著的金属—金属作用直接地或通过氧桥而发生。

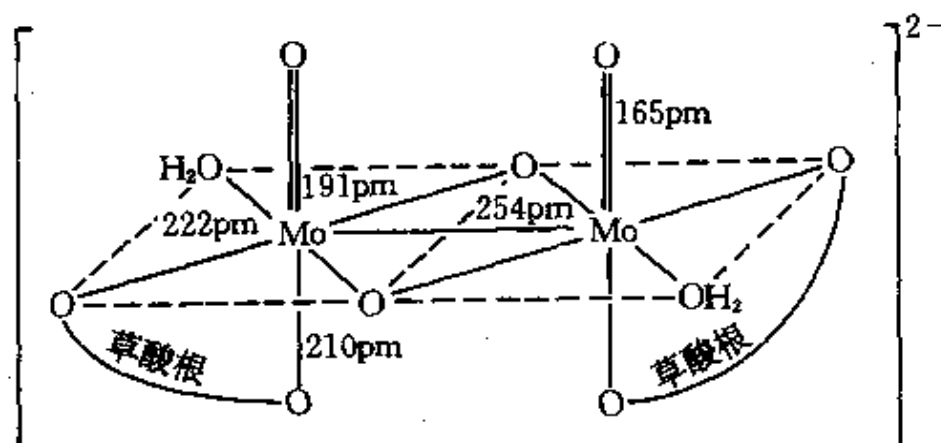


图 23.8 以氧桥联的二聚体 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 显示出两个Mo原子靠得很近, Mo-O距离从165pm变到222pm, 这个范围大得反常

八氰配合物 $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$ 也是令人感兴趣的($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$), 它们一般是(用 MnO_2 或 Ce^{IV})氧化对应的 M^{IV} 化合物而制得, 其结构显然可以根据环境及反荷阳离子的不同而在能量近似的正方反棱柱与十二面体两种形式之间变动。

氧化态IV(d^2)

这种氧化态与氧化态V类似。铬仍然是以过氧配合物和氟配合物为代表, 而Mo和W的八氰配合物是重要的, 它们也生成一些含氧配合物。

用温热的氨水处理红色过氧配合物 $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ 可得到 Cr^{IV} 配合物 $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$, 它具有暗红棕色的金属光泽。这种化合物也可用 H_2O_2 作用于 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 的氨溶液而制得, NH_3 分子可被其它配体取代。这些配合物的结构是五角双锥, 过氧基团填充平面中的4个位置。绿色的 Ba_3CrO_5 也是一种 Cr^{IV} 的化合物。

无水 CrCl_3 和碱金属氯化物的直接氟化, 生成非常易于水解

的 $[\text{CrF}_6]^{2-}$ 的盐。水解难易程度不同的其它六卤盐 $[\text{MX}_6]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Mo}$, $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{M}=\text{W}$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)也是已知的, 但毫无疑问, 这种氧化态最广泛地研究过的化合物是黄色的八氰配合物。它们是在 KCN 存在的条件下通过空气氧化 Mo^{III} 和 W^{III} 的水溶液而制得的, 并因它们的结构而引起人们的兴趣。 J.L.Hoard^{21} 1939年发表的关于 $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的经典论文, 第一次证实了八配位配合物的存在。它被证明具有十二面体结构并且是抗磁性的, 预言由这样排列的配体所引起的 d 轨道的精确分裂不是简单的事, 但人们一致认为这种排列将使其中一个 d 轨道(很可能是 d_{xy})比其它的轨道更为稳定。这促使两个 d 电子成对, 从而解释了它的抗磁性。在水溶液中, 红外和拉曼光谱的数据, 已经在正方反棱柱结构的基础上得到解释; 而 ^{13}C 核磁共振谱只呈现一个单独的谱带, 说明有8个等价的 CN 基团。但这种情况可由十二面体结构的快速分子内(流变)重排而引起, 考虑到在两种结构之间只有很微弱的能垒, 这种可能性是不能排除的。在其它情况下是稳定的 $[\text{M}(\text{CN})_8]^{-}$ 溶液, 光解将使它失去4个 CN^{-} 离子, 而得到八面体含氧化合物如 $\text{K}_4[\text{MO}_2(\text{CN})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$)。

黄色的, 在空气中稳定的 W^{IV} 的羧酸基配合物最近已由 $\text{W}(\text{CO})_6$ 与羧酸反应而制得。已经证明它们结构的基础是处在中心的 W_3O_2 单元, 其中三个钨原子互相通过单键形成一个三角形, 两个氧分别处于三角形的上方和下方(图23.9)²²。这看来是一种独特的排列方式, 与下面讨论的三核 M^{III} 和二核 M^{IV} 羧酸盐不同, 钨是否会形成这两种盐还不能肯定。

²¹ J. L. Hoard and H. H. Nordsieck. The structure of potassium molybdocyanide dihydrate. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 2853 -63(1939).

²² A. Bino, F. A. Cotton, A. Dori, S. Koch, H. Küppers, M. Millar, and J. C. Sekutowski, A new class of trinuclear tungsten(IV) cluster compounds with W-W single bonds. *Inorg. Chem.* 17, 3245---53(1978).

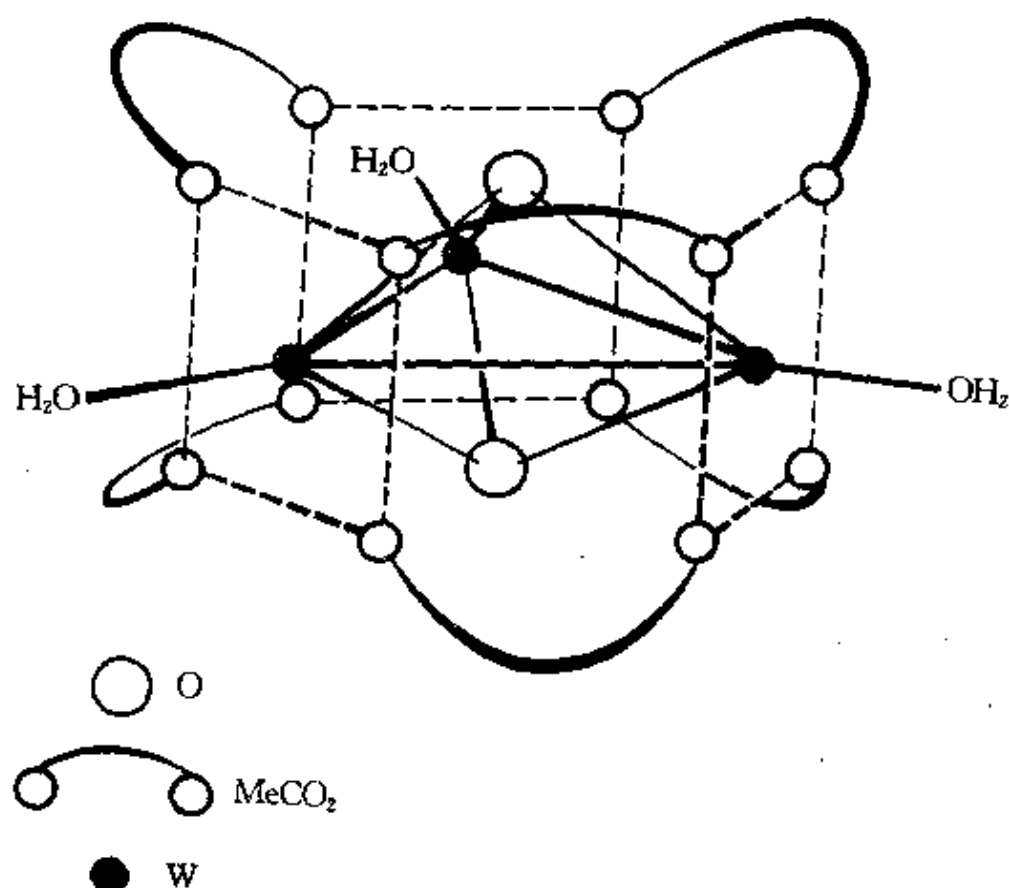


图 23.9 $[\text{W}_3\text{O}_7(\text{O}_2\text{CMe})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$

氧化态Ⅲ(d^3)

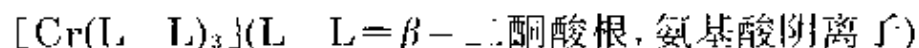
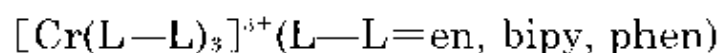
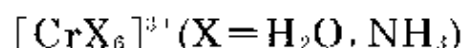
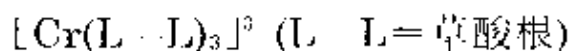
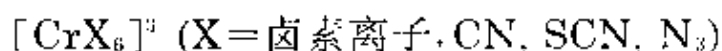
这是铬最稳定的也是最熟知的氧化态²⁶,是几千种化合物的特征,其中大部分由水溶液制得²⁷。与此相反,钼(Ⅲ)化合物是稀少的,而几乎没有已知的钨(Ⅲ)化合物。Mo(但不是W)生成 $[\text{MoX}_6]^{4-}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CNS}$)配合物;而乙酰丙酮直接作用于六氯钼(Ⅲ)酸根离子,产生可升华的 $[\text{Mo}(\text{acac})_3]$,它与铬的类似化合物不同,可被空气氧化为 Mo^{V} 产物。在水溶液中加入乙醇可沉淀出一种黑色的 Mo^{III} 氰化物 $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它的磁矩($\sim 1.75\text{BM}$)与七配位

²⁶ J. E. Earley and R. D. Cannon, *Aqueous chemistry of chromium(III)*, *Transition Metal Chem.* 1, 33—109(1966).

²⁷ I. D. Brown, *Stereochemistry of chromium complexes: a bibliographic history*, *Coord. Chem. Revs.* 26, 161—206(1978). A non-critical list of Cr compounds whose structures have been determined by X-ray diffraction.

Mo_{III}相符, 其中 t_{2g} 轨道简并的丧失, 使3个 d 电子中的2个配对。在空气中特别稳定的紫色 $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2[\text{HPO}_4]_4(\text{H}_2\text{O}_2)]$ 最近由 $\text{K}_4\text{MoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CsCl 在 H_3PO_4 水溶液中作用而制得²⁸。阳离子具有在二价羧酸盐(见下)中更常见的双核结构, 在此情况下含有一个Mo叁键Mo叁键。

铬(III)与所有常见阴离子形成稳定的盐, 而且它基本上与任何能给出一对电子的物种都能够配位。这些配合物可以是阴离子, 阳离子, 或是中性的, 并且几乎没有例外地都是六配位与八面体的。例如:



也有一大批具有2种或更多种配体的配合物, 如五胺合物 $[\text{Cr}(\text{nh}_3)_5\text{x}]^{3+}$, 已被广泛用于动力学分析。这些不同的配合物值得注意的是它们的动力学惰性, 这与由八面体 d^3 构型(见§ 19.9)引起的半充满的 t_{2g} 能级相符, 并且是许多从热力学看来是不稳定的配合物所以能被分离出来的原因。配体置换与重排反应是缓慢的(半反应时间为小时量级), 结果常常可能通过制备出某一化合物的各种不同的同分异构形式来作为确定其立体化学的手段(已在第19章讨论过)。主要由于这个原因, 早期的配位化学家才花了这么多精力研究 Cr^{III} 配合物。但正是由于同一原因, 制备这些配合物常常不是直截了当的。像水合硫酸盐和卤化物等盐类, 似乎是明显的起始原料, 但本身含有配位的水或阴离子, 而这些并不总是那么容易被置换。因此简单地把相应的配体加入到 Cr^{III} 盐的水溶液中并

²⁸ A. Bino and F. A. Cotton, An easily prepared, air-stable compound with a triple metal-to-metal (MoMo) bond, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 18, 462-3(1979).

不是常用的制备方法, 虽然在有木炭存在的条件下, 对于例如 $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ 的情况还是可行的。避免这些事先生成的惰性配合物的其它途径有:

(i) 无水法: 氨配合物和胺配合物可由 CrX_3 与 NH_3 成胺反应而制得; 阴离子 $[\text{CrX}_6]^{3-}$ 的盐则最好用 CrX_3 与碱金属盐共熔而得到。

(ii) $\text{Cr}(\text{II})$ 的氧化: 氨合物和胺配合物也可由 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (它在动力学上是不稳定的) 水溶液与相应配体的混合物通过空气氧化而制得。

(iii) $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原: CrO_3 和重铬酸盐通常用来制备如 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 和 $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Reinecke 盐)。紫色的六水合离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 存在于铬矾 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (例如 $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2$ 中, 但在水合盐类和水溶液中, 更常见的是某些水分子被其它配体取代而生成的绿色物种。因此, 水合氨化物中暗绿色的反式 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 最常见, 也知道其它同分异构体 (§ 19.5)。

铬(III)是最早被研究的 d^3 离子, 因此它的配合物的电子光谱和磁性已被详尽地研究过。在八面体场中, 自由离子基态 F 项的分裂, 以及具有相同多重性的 P 激发项的存在, 提供了三种自旋容许的 $d-d$ 跃迁的可能性 (见表 19.3, § 19.8)。这与钒(III)离子的情况相同, 只是 F 项的分裂现在产生一个基态 A 项而不是一个 T 项。这具有简化效果, 使得晶体场分裂 (Δ 或 $10Dq$) 直接由最低跃迁的能量给出。此外, 预料磁矩很接近 3 个未成对电子纯自旋的数值 (3.87 BM), 并且由于没有任何轨道的贡献, 预期磁矩也与温度无关。实际上, 如果化合物是单核的, 这些预期实现得惊人地好。和已经提到的钒(III)八面体配合物一样, 铬(III)八面体配合物光谱中的第三高能吸收带常常整个地或部分地被更强的电荷转移吸收所掩盖。一些代表性的配合物的数据列于表 23.6。

表 23.6 典型的铬(III)八面体配合物的光谱数据

配 合 物	颜色	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	ν_3/cm^{-1}	$10Dq/\text{cm}^{-1}$	B/cm^{-1}	$\mu_n/\text{BM}^{1/2}$
$\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	紫色	17400	24500	37800	17400	725	3.81
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	红紫色	17500	23900		17500	620	3.84
$\text{K}_2[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	紫色	17800	23800		17800	570	3.77
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	黄色	21550	28500		21550	650	3.77
$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	黄色	21600	28500		21600	650	3.84
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	黄色	26700	32200		26700	530	3.87

(a) μ_n 的室温值

观察到的吸收带被归属为:

$$\nu_1 = {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4A_{1g}(F) = 10Dq$$

$$\nu_2 = {}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{1g}(F)$$

$$\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{1g}(F)$$

可以核查这种解释的内在一致性并使 ν_1/ν_2 比值与适宜的“Tanabe—Sngano”图符合而求出电子互斥参数 B 的值(图23.10)。

以 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 作为例子,我们有

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{17400}{24500} = 0.710$$

在 $Dq/B=2.40$ 处,这符合 $T-S$ 图,这时 $\nu_1/B=24.0$, $\nu_2/B=34.0$, $\nu_3/B=52.0$ 。由此得到

$$10Dq = \nu_1 = 17400\text{cm}^{-1}$$

$$B = \frac{17400}{24.0} = 725\text{cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = 52.0 \times 725 = 37700\text{cm}^{-1}$$

高能量电荷转移吸收带中,大约在 37800cm^{-1} 处确实有一个“肩峰”,这与上面算得的数值符合得极好。 B 的数值低于自由离子的数值(1030cm^{-1}),因为配位时 d 电子电荷的扩展减小了电子之间的推斥作用。

Cr^{III} 最明显的特性之一是它倾向于水解和形成含有 OH^- 桥的

多核配合物。这被认为是通过以下方式发生的：配位的水失去。

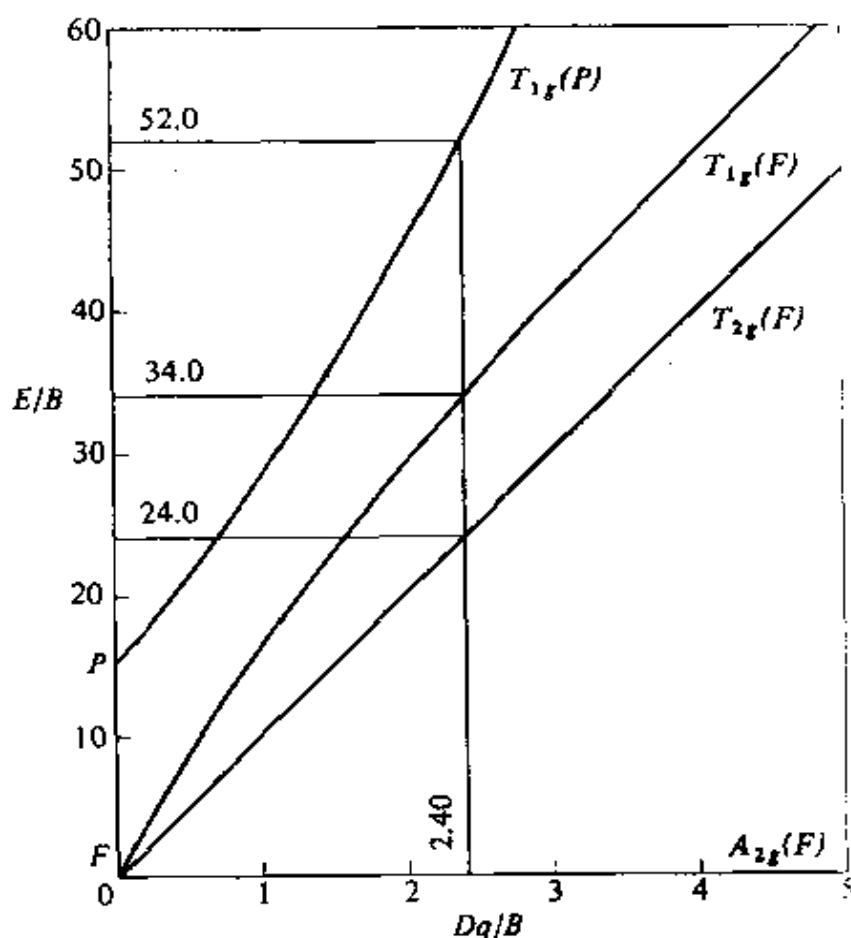
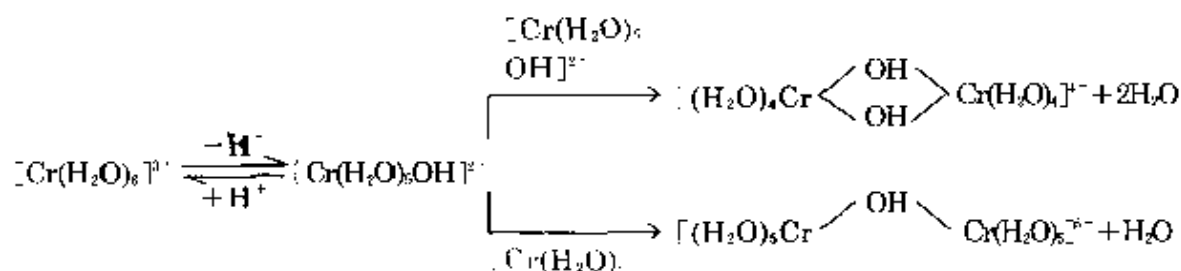
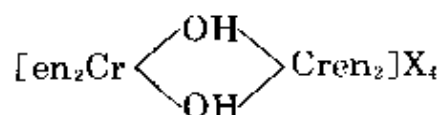


图 23.10 八面体晶体场中 d^3 离子的Tanabe-Sugano图

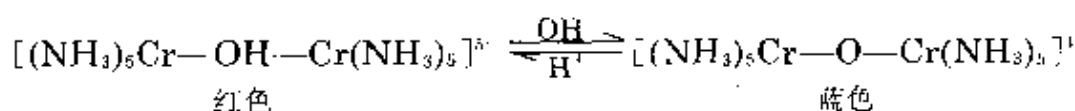
一个质子,形成的OH⁻随后与第二个阳离子配位,即



失去质子的容易程度可以由以下事实判断：六水合离子($pK_a \sim 4$)是一种几乎与蚁酸同样强的酸。进一步失去质子和聚合反应也可能发生,并且当pH提高时,最后产物是水合氧化铬(III)或“氢氧化铬”。为什么胺配合物不是简单地把胺基加入到 Cr^{3+} 水溶液中而制取的,就是因为有这种水合氧化铬形成。一般是通过从 Cr^{3+} 出发的方法,可得到如



和 $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_5$ 之类的双核化合物。它们具有随温度而变的磁矩，比通常八面体 Cr^{III} 的磁矩稍低，但可以假设通过成桥的OH基团使自旋发生了部分的成对作用来解释。不过上述后一种化合物可以转变为氧桥配合物，它在室温时的磁矩进一步降到1.3BM(在100K以下实际上降为零)²⁰：



直线型的 $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ 桥显然允许两个金属原子的 d 电子通过 $d_{\pi}-p_{\pi}$ 键而配对，这比弯曲的 $\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}$ 桥要容易得多。

在令人感兴趣的另一些例子中，氧原子为金属 d 电子配对提供一个 π 通道(但效率较差，因为室温时磁矩只降到约2BM)，例如一系列通式为 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]^{+}$ 的碱式羧酸盐。其结构与其它 M^{III} 离子的羧酸盐相同，见图23.11。

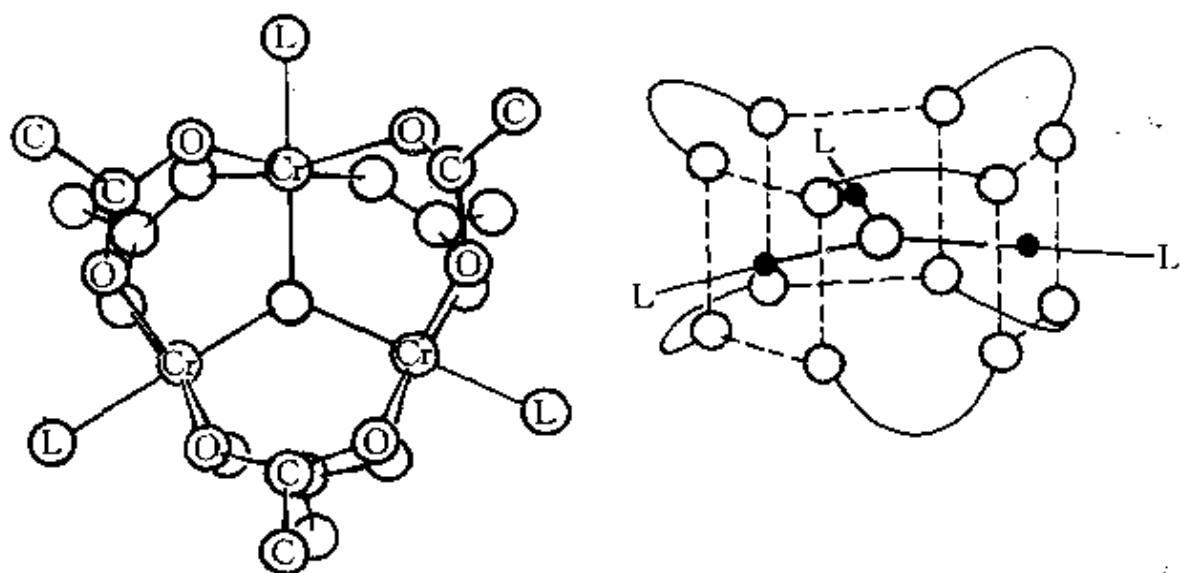


图 23.11 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6\text{L}_3]^{+}$ 三核结构的2种表示图

²⁰ E. Pederson, Magnetic properties and molecular structure of the μ -oxo bis(pentammine-chromium(III)) ion, Acta Chem. Scand. 26, 333—42(1972).

水解的多核 Cr^{III} 配合物在印染和制革工业中具有相当的商业重要性。在印染行业中,它的作用是染料的媒染剂。织物在铬明矾或草酸盐水溶液中浸透以后,用蒸汽加热沉淀出胶状的水解产物,它即将染料“固定”。在皮革生产中,需要对兽皮作处理,以防止腐烂并使皮革在干的时候柔软。这是通过使用能与兽皮胶质纤维中的蛋白质结合的物质来实现的。传统上使用丹宁酸,因而英文中皮革鞣制过程就称作tanning(tannin即丹宁酸);但在19世纪末,它已被硫酸铬(III)溶液所取代。兽皮浸透硫酸后,再用 Cr^{III} 溶液浸渍。当形成多核配合物,并将相邻的蛋白质链桥联起来时,溶液变为碱性,而桥联作用可能是通过配位于蛋白质的羧酸基团而发生的。

氧化态 II (d^4)

对铬来说,这种氧化态的特征是强烈还原性的 Cr^{II} 阳离子的水溶液化学,以及值得注意的形成具有多重金属—金属键的双核化合物的倾向。形成这种键的倾向,对钼来说也很显著,但是也许令人惊异的是,对钨来说这种倾向却小得多[†],虽然M—M单键存在于Mo和W的二卤化物的 $[\text{M}_2\text{X}_6]^{4+}$ 簇中。由于它们不仅在簇状和多重键物种化学方面本身引起人们的兴趣,而且在催化领域有潜在价值,因此这方面的出版物非常多。这可认为开始于20世纪50年代后期,当时 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ 物种被分离并被承认为稳定的实体³⁰,但

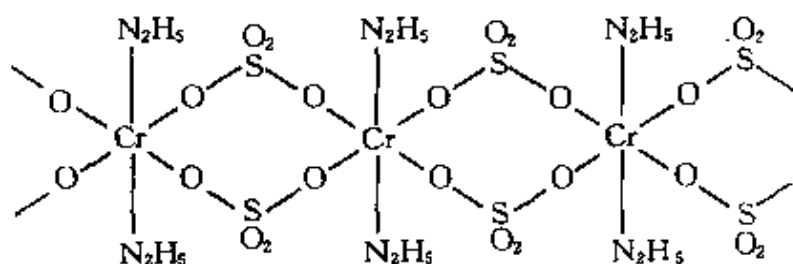
[†] 不多的几种含有W—W四重键的化合物最近已制备出来^{30a},它们所以稀少的主要原因可能是对W来说双核钨酸盐还未发现其存在,而钼的这种盐则是制备四重键二聚体配合物最常见的起始原料。

^{30a} P. R. Sharp and R. R. Schrock, Synthesis of a class of complexes containing tungsten—tungsten quadruple bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1430—1.(1980); F. A. Cotton, T. R. Felthouse, and D. G. Lay, Structural characterization of four quadruply bonded ditungsten compounds and a new trinuclear tungsten cluster, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1431—3(1980).

³⁰ J. C. Sheldon, Polynuclear complexes of molybdenum(II). *Nature* **184**, 1210—13(1959).

在70年代才走向高潮³¹。

除了硝酸盐以外(它由于内部的氧化还原而未被制出), 天蓝色的简单水合铬(II)盐最好由适当的稀酸与纯金属铬反应而得到, 反应时要严格排除空气。它形成多种配合物, 特别是带有N给体螯合配位体的配合物, 其化学计量通常为 $[\text{Cr}(\text{L}-\text{L})_3]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{L}-\text{L})_2\text{X}_2]$ 和 $[\text{Cr}(\text{L}-\text{L})\text{X}_2]$ 等。如果潮湿时, 它们(以及 Cr^{II} 的其它配合物)一般对大气氧化极为敏感, 但在干燥时就稳定得多, 也许这类配合物中对空气最稳定的是浅蓝色的硫酸肼配合物 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Cr}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2$ 。在固态时, 此化合物由直线型的 Cr^{II} 离子链构成, Cr^{II} 离子由 SO_4^{2-} 离子桥联^{31a}:



大多数 Cr^{II} 配合物是八面体式的, 可以是高自旋或是低自旋。前者的磁矩约4.90BM, 而且其可见/紫外光谱中在 16000cm^{-1} 区域含有一典型的宽阔吸收带, 并在 $10\ 000\text{cm}^{-1}$ 附近有另一吸收带。由于 d^4 离子在完美的八面体场中只能得出一种 $d-d$ 跃迁 (§ 19.8), 显然对称性发生了一定的降低。实际上这是Jahn-Teller效应预期的后

³¹ F. A. Cotton, Quadruple bonds and other multiple metal to metal bonds, *Chem. Soc. Rev.* **4**, 27-53(1975); Discovering and understanding multiple metal-metal bonds, *Acc. Chem. Res.* **11**, 225-32(1978); and (With M. H. Chisholm) Chemistry of compounds containing metal-to-metal triple bonds between molybdenum and tungsten, *Acc. Chem. Res.* **11**, 356-62(1978). J. L. Templeton, Metal-metal bonds of order four, *Prog. Inorg. Chem.* **26**, 211-300,(1979).

^{31a} D. W. Hand and C. K. Prout, The unit-cell dimensions of the metal hydrazinium sulphates $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2$, *J. Chem. Soc. A*, 1966, 168-70.

果(§ 19.7),即使金属被6个等价的给体原子所包围。自由离子 5D 项的分裂示于图23.12中,观察到的两个吸收带被分别归属于重叠的 $^5B_{2g} \leftarrow ^5B_{1g}$ 和 $^5E_g \leftarrow ^5B_{1g}$ 跃迁以及 $^5A_{1g} \leftarrow ^5B_{1g}$ 跃迁。低自旋,色彩强烈的化合物如 $K_4[Cr(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 和 $[Cr(L-L)_3]X_2 \cdot nH_2O$ ($L-L = \text{bipy, phen}$; $X = Cl, Br, I$)具有的磁矩范围,在2.74—3.40BM,正如对这类配体所期待的那样,其电子光谱呈现出有广泛的 π 键合的明显证据。

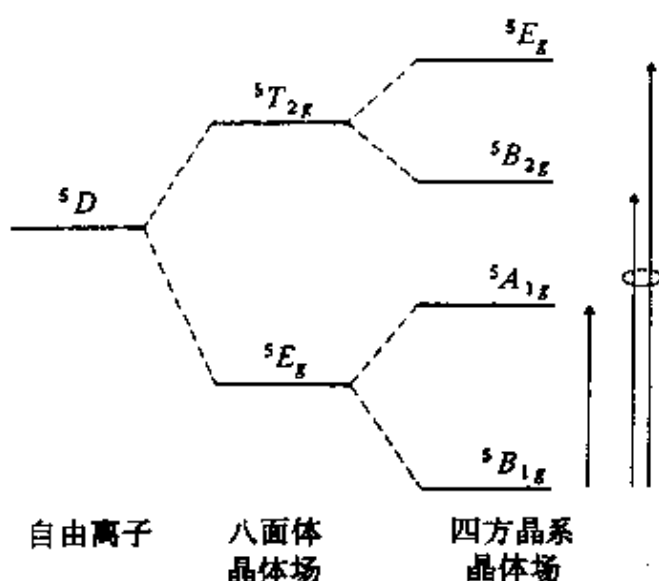


图 23.12 d^4 离子的 5D 项在晶体场中的分裂

对 Cr^{II} 来说,虽然八面体的立体化学肯定是最常见的,但这并不是唯一的已知形式。 $[CrI_2(OPPh_3)_2]$ 是四面体的,而四齿的“三脚架”形配体 $N(CH_2CH_2NMe_2)_3$ 使 $[CrBr\{N(CH_2CH_2NMe_2)_3\}]Br$ 形成三角双锥的几何结构,它对其它二价金属离子的类似化合物也有同样的影响。

最熟悉的 Cr^{II} 化合物之一,又是在制备其它 Cr^{II} 化合物时常用作起始原料的化合物是其醋酸盐。水合醋酸盐为红色,与简单盐类的蓝色呈明显的区别——这是它的二核结构(图23.13a)所反映的一种差别。水合的和无水的醋酸铬(II)是很近于(但不完全是)抗磁性的,这表明存在相当大的金属—金属键合。在完全抗磁性

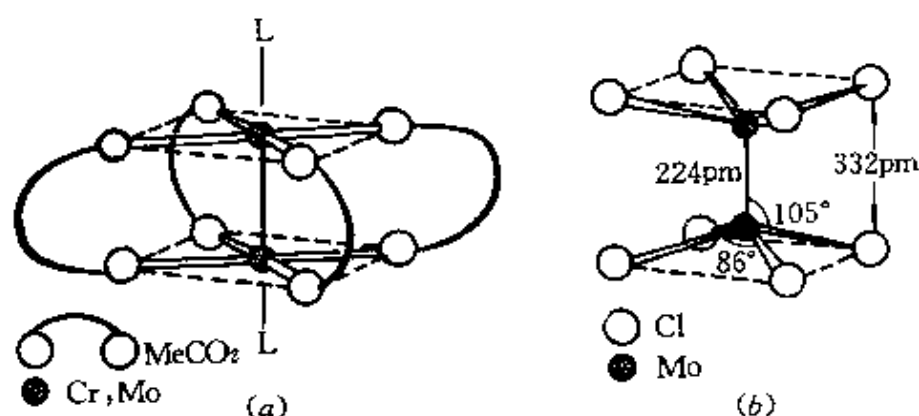


图 23.13 (a) $[M_2(\eta^2-O_2CMe)_4]$, $M=Cr, Mo$. 就铬来说(不包括钼), 如箭头所示结合上 H_2O (或一般的 L)分子, 可形成水合物与其它加合物, (b) $[Mo_2Cl_8]^{2-}$

的 $[Mo_2(\eta^2-O_2CMe)_4]$ 中显然有更强的 $M-M$ 键合作用, 这种化合物是由醋酸作用于 $[Mo(CO)_6]$ 而得到的。铬和钼的其它羧酸盐是相似的。对于紫色的近乎抗磁性的硫酸复盐 $Cs_2SO_4 \cdot CrSO_4 \cdot 2H_2O$, 人们认为它具有同样的双核结构, 但结构中是 SO_4^{2-} 桥而不是醋酸根桥³², 在这情况下, 将它写成 $Cs_4[Cr_2(SO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ 是适当的。这种化合物是由六水合物部分脱水而得到, 与 Cr^{II} 的其它硫酸复盐相似, 是蓝色、高自旋的, 磁矩接近于4.9BM。通过X射线测定粉红色化合物 $K_4[Mo_2(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$, 证实了含有桥连 SO_4^{2-} 基团的双核结构是可信的, 这种化合物是抗磁性的并确实具有图23.13(a)所示的结构³³。试着进行重结晶, 得到 $K_3[Mo_2(SO_4)_4] \cdot 3.5H_2O$, 它保持双核框架却是顺磁性的, 所含Mo的形式氧化态为+2.5。鉴于这些例子, 并考虑到前面已注意到的化合物 $Cs_2[Mo_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ ²⁸, 简单的含氧阴离子生成双核结构很可能比过去一度设想的更加容易。

³² A. Earnshaw, L. F. Larkworthy, K. C. Patel, and G. Beech, Chromium(II) chemistry. Part IV. Double sulphates, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1334- 9.

³³ F. A. Cotton, B. A. Frenz, E. Pederson, and T. R. Webb. Magnetic and electrochemical properties of transition metal complexes with multiple metal-to-metal bonds. III. Characterization of tetrapotassium and tripotassium tetrasulfatodimolybdates, *Inorg. Chem.* 14, 391-8(1975).

浓盐酸与醋酸铝在0°C反应,生成抗磁性的红色阴离子 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ (图23.13.b),其中2个 MoCl_4 彼此“重叠”排列,并只靠 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键而结合在一起。在温度较高时($\sim 50^\circ\text{C}$),上述反应物也生成 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ 离子^{33a},它具有 $[\text{M}_2^{\text{III}}\text{Cl}_9]^{3-}$ 结构(图23.5),但其中一个桥连的Cl原子被H原子所取代。

到目前为止,已制备出许多具有多种桥连基团的双核化合物,或者是像 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 那样根本没有桥连基团的化合物;不但 Cr^{II} 和 Mo^{II} 是这样,等电子的 Re^{II} 和 Tc^{II} 也是一样。由于 $\text{M}-\text{M}$ 键是这类化合物的主要特征,人们对如何把 $\text{M}-\text{M}$ 键描述得最好这个问题曾相当关心,将 $\text{M}-\text{M}$ 键作为判断键级和氧化态的通常依据已不再完全适用。 d^4 体系最好的简单描述如图23.14所示。假设 d_{xy} 轨道用来与配体成 σ 键,而每一金属原子上的4个 d 电子就用来形成 $\text{M}-\text{M}$ 四重键($\sigma+2\pi+\delta$)。在 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 中看到的重叠排列,有力地证实这种成键构想,因为没有 δ 键,这种构型在空间上是不利的。多种实验技术,包括极化单晶光谱学,光电子能谱以及X射线发射光谱法³⁴,都被用来进一步支持这种成键观点。精确测定的 $\text{M}-\text{M}$ 距离,提供了最容易利用的关于键的强度的指标。二铬(II)化合物显示出最宽的 $\text{M}-\text{M}$ 距离变化范围(183—253pm),而二钼(II)化合物显示出的变化的范围^{34a}最短是203.7—218.3pm。因而也被认为是最强的键,出现于那些没有轴向配体的化合物中(即图23.13b的结构,或是图23.13a,而没有L的结构)。有意义的是 $[\text{Mo}_2(\eta^2-\text{O}_2\text{CMe})_4]$ (它

^{33a} A. Bino and F. A. Cotton, A complex reaction product of dimolybdenum tetraacetate with aqueous hydrochloric acid. Structural characterization of the hydrido-bridged $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ ion, the $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ ion, and an H_2O_2 ion with an exceptionally short hydrogen bond, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4150—4(1979).

³⁴ D. E. Haycock, D. S. Urch, C. D. Garner, I. H. Hillier, and G. R. Mitcheson, Direct evidence for the quadruple metal-metal bond in the octachlorodimolybdenum(II) ion, $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, using X-ray emission spectroscopy, *JCS Chem. Comm.* 1978, 262—3.

^{34a} F. A. Cotton, B. E. Hanson, W. H. Ilsey, and G. W. Rice, Tetraakis(dimethylphosphonium dimethylide)-dichromium and -dimolybdenum. I. Crystal and molecular structures, *Inorg. Chem.* **18**, 2713—17(1979).

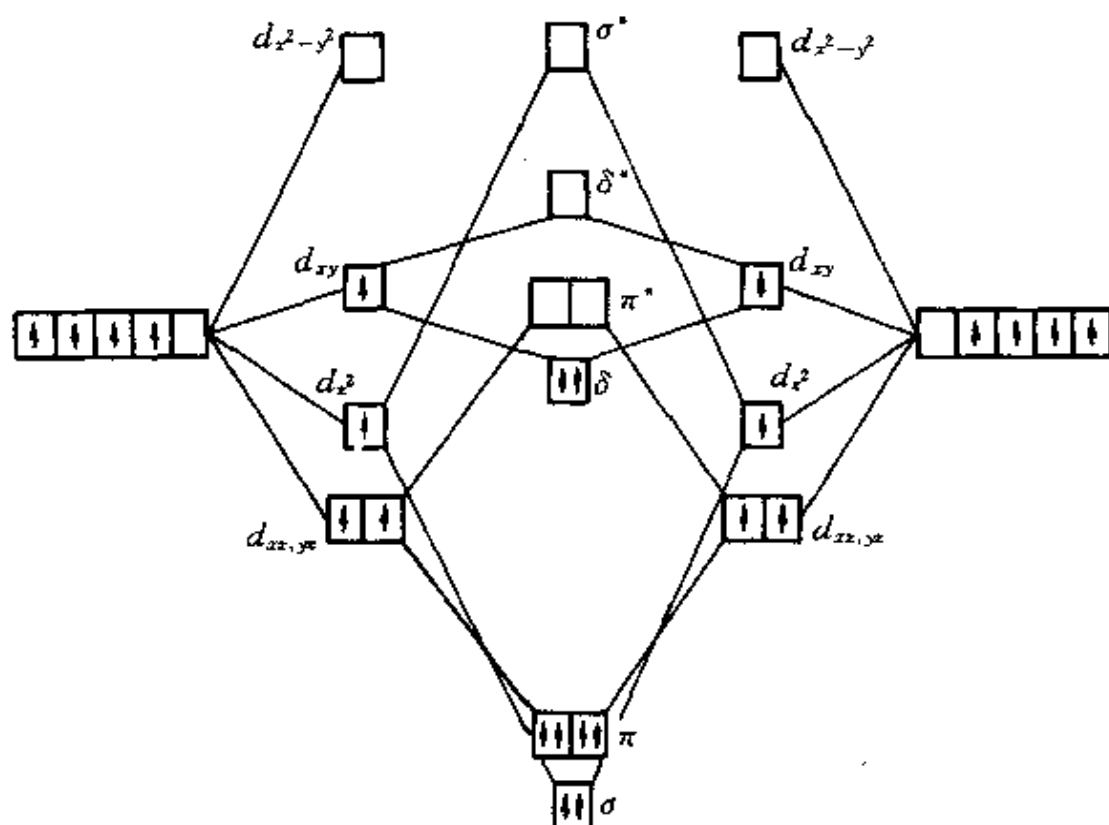


图 23.14 简化的分子轨道图. 图中显示了 M_2L_8 体系中 d^4 金属离子的 M—M 四重键(假设金属离子的 d_{xy} 以及 p_x, p_y, s 轨道用于形成 M—L σ 键)。

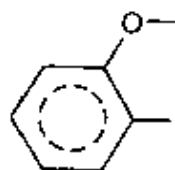
的 Mo—Mo 距离为 211 pm) 不生成加合物; 而 $[Cr_2(\eta^2-O_2CMe)_4]$ (虽然金属原子的尺寸较小, 其 Cr—Cr 距离却较大, 等于 228.8 pm) 能生成一种水合物和多种其它加合物。为了在各种不同金属化合物之间实现可接受的比较, F. A. Cotton 引入了“形式短度”(FS) 比的概念³⁵:

$$\text{FS 比} = \frac{\text{化合物中 M—M 距离}}{\text{金属中 M—M 距离}}$$

迄今发现的 Cr—Cr 距离最短的化合物(实际上这也是一切 M—M 距离中最短的), 是黄橙色的 $Li_6[Cr_2(o-C_6H_4O)_4]Br_2 \cdot Et_2O$, 其距

³⁵ F. A. Cotton, S. Koch, and M. Millar, Exceedingly short metal-to-metal multiple bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7372-4(1977).

离为183.0pm。它的主要特点是桥连基团为



的阴

离子 $[\text{Cr}_2(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_4]^{4-}$ 。其FS比是目前所知的任何同核键中最低的^{*}。把这种键和类似的 $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$ 键看成是已知各键中最强的键也许为时过早,但它们无疑是很强的。上面讨论的 $\text{M}-\text{M}$ 键可看成是“分子内的反铁磁性”。和这种情况不同,在许多 $\text{M}_2[\text{CrX}_4]$ (M =多种质子化的胺以及碱金属阳离子, $\text{X}=\text{Cl},\text{Br}$)类型的氯和溴配合物中³⁶观察到弱铁磁性,它们和已知的铜(II)配合物(§ 28.3.4)相似。它们在室温时的磁矩是6BM左右(可以和磁性弱的 Cr^{II} 的期待值4.9BM相比较),并且在温度降低时显著增大,铁磁性相互作用显然是通过 $\text{Cr}-\text{Cl}-\text{Cr}$ 桥传输的。电子光谱含有向四方晶系畸变的八面体 Cr^{II} 配合物所预期的吸收带,但有两个尖锐而强烈的吸收带特征性地重叠于较高能量(在 $15\,500\text{cm}^{-1}$ 和 $18\,500\text{cm}^{-1}$)附近,它们被归结为由磁交换作用加强的自旋禁戒跃迁。

金属显示出更低氧化态(如 I, 0, -1, -II)的配合物发生于有机金属化合物中(§ 23.3.1和 § 23.3.9)。

23.3.8 生物活性和固氮作用

未发现钨有什么生物作用,但看来铬(III)是哺乳类动物新陈代谢中的一个基本微量元素,它与胰岛素一起,起着清除血流中葡萄糖的作用。但是从生物活性的观点看来,在本族中人们感兴趣的焦

^{*} $183.0/256=0.715$, 可和 $\text{N}\equiv\text{N}$ 的值($110/140=0.786$)和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的值($120.6/154=0.783$)相比,后二种是已知其键能的同核键中最强的。

³⁶ L. F. Larkworthy and A. Yavari, Ferromagnetic monoalkylammonium tetrabromochromates(II), *JCS Chem. Comm.* 1977, 172.

点无疑是钼在固氮反应中的作用²⁶。以生物方法固定的氮,其数量估计每年为 90×10^6 到 175×10^6 吨²⁸,与全世界每年工业上用Haber法(§ 11.3.2)固定的约 85×10^6 吨相当。为了断裂非常稳定的 $N \equiv N$ 三重键并将氮分子转变为氨,在Haber法中要采用耗费大量能量的高温和高压,而生物固氮则在常温常压时发生。因此,对理解自然固氮机理,经济上的推动力是巨大的。

固氮反应可由许多种细菌引起,其中人们最熟悉的是根瘤菌,它发现于豌豆、刀豆、大豆和苜蓿等豆科植物根部的节瘤中。从1930年以来就已经知道微量的钼对这些细菌的生长是必需的,而缺乏Mo的牧场草地要施加适当的含Mo的肥料。更晚一些,人们认识到所有固氮细菌的基本组成是:

(i) 腺苷三磷酸(ATP)。这是一种非常活泼的能量转移剂(§ 12.3.6),通过它的水解而发生作用,而这又需要有 Mg^{2+} 存在;

(ii) 铁氧还蛋白 $Fe_4S_4(SR)_4$ (§ 25.3.5),这是一种高效的电子转移剂,在人造体系中它可以被还原剂如连二亚硫酸根 $[S_2O_4]^{2-}$ 所代换;

(iii) 一种金属酶。这些金属酶中,人们最熟悉的是“固氮酶”,已从大约20种不同的细菌中分离出它的有活性的形式,并从其中少数细菌中分离出它的纯净形式。它的活性并不只限于把 N_2 还原为 NH_3 ,它也能还原其它物种,如含有三重键的 CN^- 和 N_3^- ,并将乙炔还原为烯烃。

固氮酶含有两种不同的蛋白质。一种同时含有Mo和Fe2种元素,因此称为“MoFe蛋白”或“固氮铁钼氧还蛋白”。它是棕色的,

²⁶ E. I. Stiefel, The coordination and bioinorganic chemistry of molybdenum, *Prog. Inorg. Chem.* **22**, 1-223(1977); J. Chatt, J. R. Dilworth, and R. L. Richards, Recent advances in the chemistry of nitrogen fixation, *Chem. Revs.* **78**, 589-625(1978). M. Coughlin (ed.), *Molybdenum and Molybdenum-containing Enzymes*, Pergamon Press, Oxford, 1980, 577 pp.

²⁸ R. L. Richards, Nitrogen fixation, *Ednc. Chem.* **16**, 66-69(1979); K. J. Skinner, *Chem. Eng. News* Oct. 1976, 22-35.

对空气敏感,分子量大约在220 000到230 000范围;它含有2个Mo原子,24~36个铁原子以及大约相同数目的S原子。另一种蛋白质含有Fe而不含Mo,称为“铁蛋白”或“固氮铁氧还蛋白”;它是黄色的,对空气极为敏感。它的分子量在50 000到70 000范围,其结构含有铁氧还蛋白的核心 Fe_4S_4 。遗憾的是,因固氮酶对氧极为敏感并因而很难由生物材料获得纯净的结晶衍生物,使这些蛋白结构的研究受到阻碍。(细菌显然通过一种呼吸过程即 $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 而保护固氮酶不受氧的作用;但如果氧太多,体系就不能应付,固氮反应即停止。)用来研究这一体系的物理技术包括电子自旋共振,穆斯堡尔谱,以及最近的X射线吸收谱法(“外延X射线吸收精细结构”的分析或EXAFS)。

除了对固氮酶本身的工作以外,注意力也集中于一般的过渡金属/二氮配合物的制备及其特性研究,以及制备至少能部分地模拟固氮酶作用的模型化合物。结果总结出固氮反应的基本步骤为:

(i) N_2 结合到MoFe蛋白上。没有任何表明Fe和 N_2 直接作用的证据,一般都假定 N_2 与Mo作用。如果真是这样,那么Mo必须处于充分被还原的状态,以便有能量适当的电子给 N_2 的高能反键轨道。

(ii) Fe蛋白被铁氧还蛋白还原(或人工地被 $[\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$ 还原)。

(iii) 电子由被还原的Fe蛋白转移到MoFe蛋白/ N_2 配合物,在此过程中电子传递给Mo(可能通过Fe而传递),然后传递给 N_2 。这促进了 N_2 的质子化并使它最后还原为氨,这时 H_2 也作为副产品而生成。与此同时发生的ATP的水解给这个过程提供能量,而能量是从最终的能源(糖被氧化为 CO_2)转移过来的。固定14g的 N_2 ,需要氧化不少于1kg的葡萄糖,由这一事实就可明显看出自然过程不可能产生工业上可行的固氮方法。

由于 N_2 还原为 2NH_3 涉及6个电子;这就使人推论MoFe蛋白中的两个Mo原子是相邻的,通过 $2\text{Mo}^{\text{III}} \rightarrow 2\text{Mo}^{\text{VI}} + 6\text{e}^-$ 这个过程来产

生这些电子。不过EXAFS研究³⁹却表明Mo原子事实上并未连在一起,而是各与一个Fe原子相连,它们的周围是硫原子。如图23.15所示的,将Mo加到一个“铁氧还蛋白立方体”内的化合物已被制出,它可能反映固氮酶中的情况。但是,还没有证据表明这些合成材料以任何方式与分子氮发生作用。

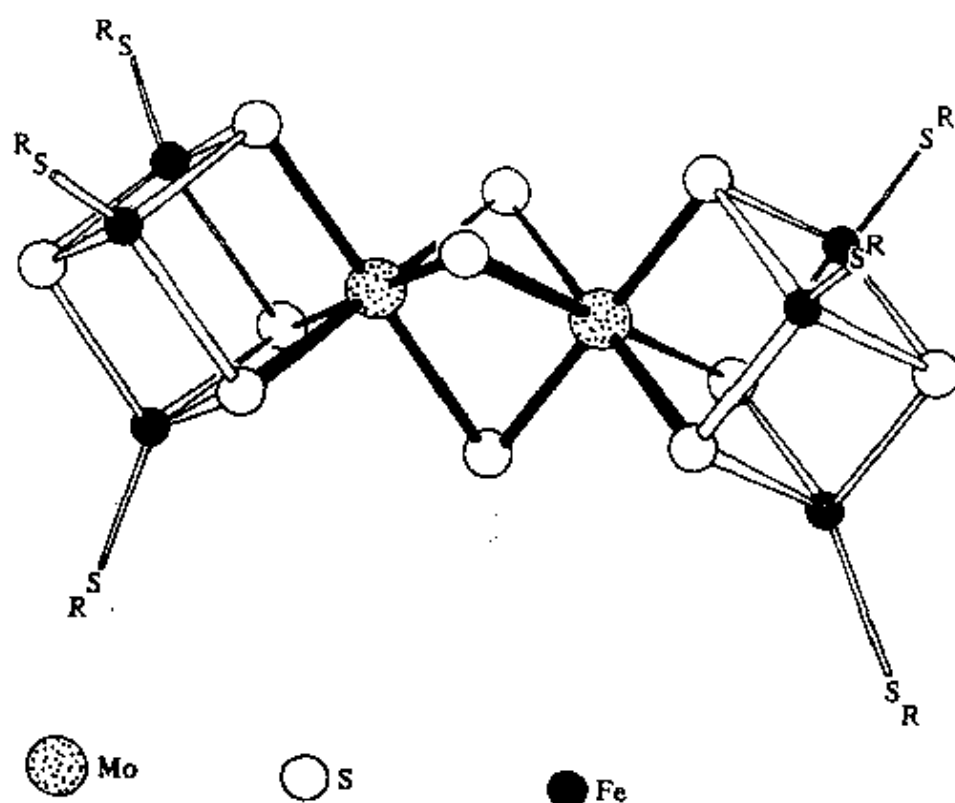


图 23.15 在“似铁氧还蛋白”立方体中结合Mo的模型化合物的理想化结构
注意: 在每个Mo周围各S原子成八面体排布。

最集中地研究过的Mo的“模型化合物”是反式- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ ($\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) 类型的化合物,但它们所含的Mo的氧化态为零。虽然在MoFe蛋白中的钼可能处于某种蛋白质“袋”中,保护它不被水氧化,但是低达零值的氧化态看来似乎不大可能实现。另一方面,双核混合金属配合物如 $[(\text{MoO})\text{Cl}_4$

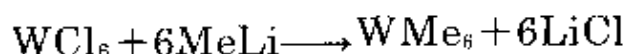
³⁹ S. P. Cramer, K. O. Hodgson, W. O. Gillum, and L. E. Mortenson, The molybdenum site of nitrogenase, preliminary structural evidence from X-ray absorption spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3398—407(1978).

$\text{MoN}_2\text{Re}(\text{PR}_3)_4\text{Cl}]$ 已被制出,其中 N_2 具有伸长的因而也是减弱了的 $\text{N}-\text{N}$ 键,据信它含有高氧化态的 Mo 。

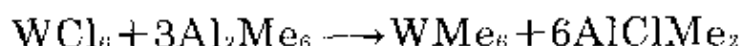
显然,关于钼在固氮酶中确切功能的观念,仍然处在一个颇具假设性的阶段。即使钼是与 N_2 结合的原子,但结合的方式(直线型还是侧基配位)以及金属的氧化态仍然是有争议的。对于各种酶本身以及对更逼真的模型的进一步工作,无疑将提供这些问题的答案,但能否提供一种可以代替Haber法的方法,还远没有把握。

23.3.9 有机金属化合物

在本族中,已发现数目不少的 $\text{M}-\text{C}\sigma$ 键化合物,其中六甲基钨(VI)在概念上是最简单的。它由下列反应制得



或更好是由下面的反应制得



这是暗红色的结晶固体,它在空气中爆炸,并可在真空中引爆。3种金属的三甲基硅烷基甲基($-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ 即TMS)衍生物都是已知的,但铬形成单核的 $[\text{Cr}(\text{TMS})_4]$,而 Mo 和 W 却形成含有 $\text{M}\equiv\text{M}$ 三重键的二聚体 $[(\text{TMS})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{TMS})_3]$ 。据推测在八甲基二钨(II)中也有相似的二聚体结构⁴⁰。与前一族的情况相同,大多数有机金属化学涉及到羰基,环戊二烯基,以及金属处于低氧化态而通过 π 键作用变得稳定的有关衍生物。氰化物则已在§23.3.7中讨论过了。

稳定的结晶六羰基化合物 $\text{M}(\text{CO})_6$,是将较高氧化态的化合物(通常是卤化物)进行还原性的羰基化而制得的,它们是八面体形式和抗磁性的,符合18-电子规则的预期结果。羰基基团可能被 $\pi-$

⁴⁰ F. A. Cotton, S. Koch, K. Merits, M. Millar, and G. Wilkinson, Preparation and characterization of compounds containing the octamethylditungsten(II) anion and partially chlorinated analogues, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4989-92(1977).

给体或 σ -给体置换, 得出许多形式为 $[M(CO)_6-xL_x]$ 或 $[M(CO)_{6-2x}(L-L)_x]$ (例如 $L=NO, NH_3, CN, PF_3$; $L-L$ =联吡啶, 丁二烯)的物质。 $[M(CO)_5X]$ 离子(X =卤素, CN 或 SCN)就是这样生成的。卤素与 $[Mo(CO)_6]$ 或 $[W(CO)_6]$ (但不与 $[Cr(CO)_6]$)的低温反应(-78°)生成 M^II 羰基卤化物 $[M(CO)_4X_2]$, 由它可以得到许多加合物 $[M(CO)_3L_2X_2]$ 。虽然其特性并未充分确定, 它们是抗磁性的而且可能包含7-配位数。在液氨中用硼氢化物还原六羰基化合物生成二聚体 $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$, 它与电子数相同的 $[Mn_2(CO)_{10}]$ (§ 24.3.5)具有相同结构。这些二聚体水解生成氢化物 $[HM_2(CO)_{10}]^-$ 。铬的这种化合物是 $[(CO)_5Cr-H-Cr(CO)_5]^-$, 它具有重叠排列的羰基; 利用直线型的 $Cr-H-Cr$ 三中心电子对键而保持18-价电子组态。但是证据使人认为 $M-H-M$ 键是比较弱的, 并可能被不同的反荷阳离子引起的晶体堆积力(crystal packing force)所弯曲。

一种与之有关的化合物 $[NEt_4]_2[H_2W_2(CO)_8]^{2-}$ 也引起人们的兴趣⁴¹, 因为它有两个氢桥, 而且有表示存在 $W-W$ 双键的 $W-W$ 距离(301.6pm, 对比于 $W-W$ 单键的322.2pm)(图23.16)。这一化合

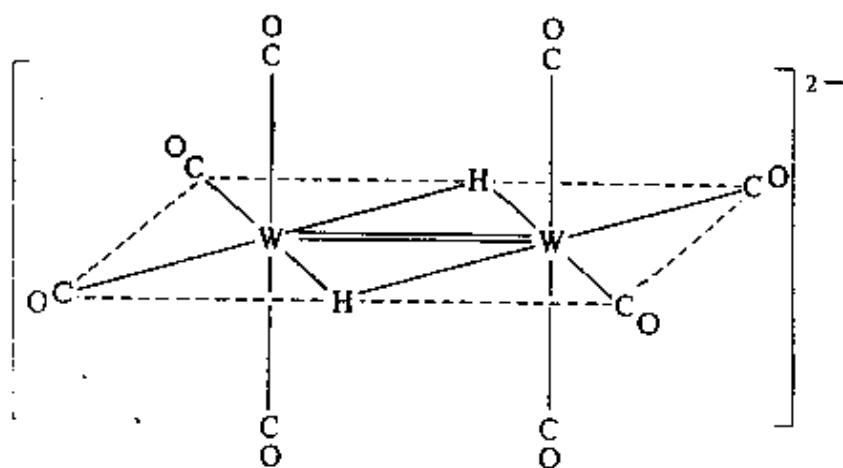


图 23.16 $[H_2W_2(CO)_8]^{2-}$ 的结构

⁴¹ M.R. Churchill and S.W.Y. Chang, X-ray crystallographic determination of the molecular structure of $(Et_4N^+)_2[H_2W_2(CO)_8]^{2-}$, *Inorg. Chem.* **13**, 2413—19(1974).

物也展示了现代X射线方法目前精度的提高(§ 23.3.2),事实上,这是第一次成功地确定了桥联第三过渡系金属氢的位置。

类似于二茂铁的金属茂 $[M^II(\eta^5-C_5H_5)_2]$,将只有16个价电子,因此可认为是“缺电子”的。二茂铬可由环戊二烯钠作用于 $[Cr(CO)_6]$ 而生成。它与二茂铁同晶型,不过是顺磁性的而且活泼得多。在相似条件下,Mo和W的六羰基化合物只生成 $[(\eta^5-C_5H_5)M^I(CO)_3]_2$,它二聚合后利用一个M—M键而得到18-价电子组态。铬的类似二聚体,具有双核过渡金属化合物中最长的M—M键之一(328.1pm)。单体二茂钼和二茂钨尚未发现,但可以得到一种红棕色的多聚物固体 $[M^II(C_5H_5)_2]_n$,它与CO能生成“弯曲的”分子 $[Mo(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)]$ (图23.17)。

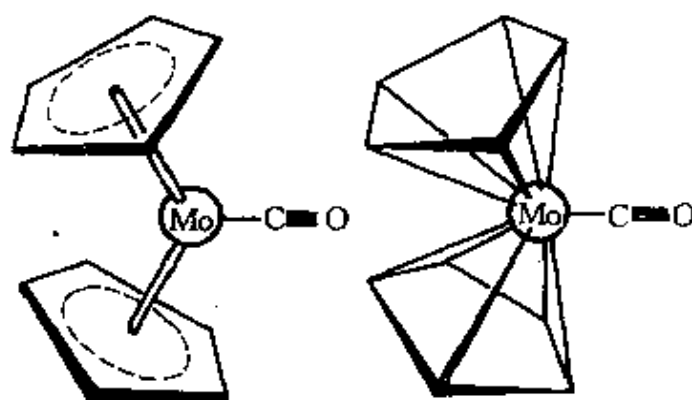


图 23.17 $Mo(\eta^5-C_5H_5)_2CO$ 结构的两种表示图

比本族的金属茂具有更大稳定性的是联苯夹心化合物,它们与二茂铁电子数相同,其中暗棕色的 $[Cr(\eta^6-C_6H_6)_2]$ 是最先制得的(§ 8.9),并仍然是人们最熟悉的。绿色的 $[Mo(\eta^6-C_6H_6)_2]$ 和黄绿色的 $[W(\eta^6-C_6H_6)_2]$ 的特性也已经充分确定,它们所含金属的形式氧化态均为零。由于 $[M(\eta^6-C_6H_6)_2]$ 中的12个C原子与中心金属原子等距离,M的配位数为12,当然,将2个配体分子联结于M主要只涉及6个成键分子轨道。这些化合物比同电子数的二茂铁更易氧化,并且氧化后都转变为顺磁性的 $[M^I(\eta^6-C_6H_6)_2]^+$ 的盐:这一过程发生的容易程度按 $Cr < Mo < W$ 的次序递增。由于CO基

团显然是比 C_6H_6 更好的 π -受体, 将 $[M(C_6H_6)_2]$ 中的2个苯配体之一用3个羰基置换, 得到 $[Cr(\eta^6-C_6H_6)(CO)_3]$, 可明显地改善抗氧化能力, 因为金属上的电子密度降低了。 $[W(\eta^6-C_6H_6)_2]$ 则被稀酸可逆地质子化而生成 $[W(\eta^6-C_6H_6)_2H]^+$ 。

第 24 章

锰 锝 铼

24.1 引 言

从历史、丰度和可利用性来看,很难想象比本族中的锰和它的同族元素锝和铼之间的差距更大的了。每年要用掉上百万吨的锰,从古埃及法老时代起,锰的最常见矿物软锰矿就用于玻璃制造。另一方面,锝和铼却极为稀少而且其发现是较近期的事。锝是第一个由人工制成的新元素,铼则是最后一个被发现的天然存在的元素。

1774年, C.W.Scheele认识到软锰矿中含一种新元素,他的瑞典同胞J.G.Gahn把 MnO_2 与木炭和油的混合物一起加热,首次将金属锰离析出来。这样制成的金属纯度低,到20世纪30年代用电解 Mn^{2+} 盐溶液的方法才制得高纯度(99.9%)的金属锰。

在门捷列夫的周期表中,这一族是由当时尚未发现的类锰1($Z=43$)和类锰2($Z=75$)来完成的。而这些未发现元素的存在是直到H.G.J.Moseley引入X射线光谱分析方法以后才被证实的。然后在1925年, W.Noddack, I.Tacke(即后来的Noddack夫人)和O.Berg在一种硅铍铌矿(一种铍、铁和镧系元素的碱性硅酸盐)样品中发现了75号元素,并以莱茵河的名字给它取名为铼。这元素也由F.H.Loring和J.F.G.Druce独立地在锰化合物中发现,但目前最常见的是从焙烧 $CuMo$ 矿石时生成的烟道灰中回收。

Noddack夫妇也声称他们已检验到43号元素,并以普鲁士地名Masuren给它取名为masurium。后来发现这个声明是错误的,

而43号元素实际上是1937年在意大利由C.Perrier和E.Searé在钼的一个样品中发现的,这种样品曾受过加利福尼亚州E.O.Lawrence的回旋加速器的氘核轰击。它是以发射 β 粒子而半衰期分别为61与90天的 ^{93}Tc 和 ^{97}Tc 的形式存在的。锝(technetium)这个名字是希腊文人工的意思,显然是很恰当的,虽然微小痕量的更稳定的 ^{99}Tc (半衰期等于 2.14×10^5 年)也因铀的自发裂变而存在于自然界。因为这种同位素也在核反应堆的裂变产物中生成,目前它从这来源以千克的数量被分离出来,所以对它的化学比过去所能预期的更为熟悉。

24.2 元 素

24.2.1 元素在地球上的丰度和分布

如前所述,锝的天然丰度小得几乎可以忽略。铯在地壳中的浓度极低(约为 $7 \times 10^{-6}\%$ 量级,即0.0007ppm),而且也很分散。由于化学性质与钼相似,所以在辉钼矿中可以发现它的最高浓度(约0.2%)。相反,锰是丰度居第12位的元素(占地壳岩层的0.106%即1060ppm),在过渡元素中锰的丰度排在第三位(仅次于铁和钛)。它存在于300种不同而广泛分布的矿物中,其中大约12种具有商业重要性。作为 α 类金属,它以硅酸盐形式存在于原生矿床中。商业上更重要的却是氧化物和碳酸盐的次生矿床,如软锰矿(MnO_2)。它是最常见的,黑锰矿(Mn_3O_4)和菱锰矿(MnCO_3)。它们是由原生的硅酸盐矿床经风化而生成的,发现于前苏联、加蓬、南非、巴西、澳大利亚、印度和中国。

这种风化的进一步结果是锰、铁和其它金属的氧化物胶体颗粒不断地被冲刷入海,它们在海中聚集起来最后压缩成“锰结核”(叫这名称是因为Mn是其主要成分),这是在英国皇家海军军舰“挑战者号”的航行中(1872—1876)最先被注意到的。根据国际地球物理年(1957)中加利福尼亚大学所组织的太平洋考察,“锰结核”

的数量和潜在价值就看得很清楚了¹。估计有 10^{12} 吨以上的锰结核覆盖着巨大面积的海床,而且每年进一步沉积 10^7 吨。成份不尽相同,但干燥的核一般含有15%~30%的锰。这比一般认为是当前商业开采所要求的最低极限35%要低,但因为锰不仅伴有Fe,更重要的是还伴有较少量的Ni、Cu和Co,如果生产规模足够大,则联合回收Ni、Cu和Co,而Mn实际上作为副产物,这可能是很经济的。它涉及的技术、法律、和政治问题是巨大的,但有些跨国集团目前正在进行探索和研究。

24.2.2 金属的制备与用途

生产出来的全部锰矿石中,95%是用于钢的制造,主要是以铁锰合金的形式使用^{1a}。这种合金含有约80%的锰,是在鼓风炉中或电弧炉中(如果有廉价电力的话)用焦炭还原适当数量的 MnO_2 和 Fe_2O_3 而制得的。也加入白云石或石灰石来使二氧化硅生成熔渣而去除。Mn含量较低时(由于所用的特定矿石),产品称为硅锰合金(65%~70%Mn, 15%~20%Si)或低锰铁(5%~20%Mn)。当需要纯金属锰时,现在用电解硫酸锰(II)水溶液的方法制备。每年有含锰量约为1千万吨的矿石生产出来(1980),其中340万吨来自(前)苏联,213万吨来自南非,加蓬、巴西和澳大利亚各约100万吨,印度58万吨,中国50万吨。

所有的钢都含有一些Mn,而1856年R.Mushet添加了锰而使酸性转炉法获得成功。它有两个主要作用。作为“净化剂”,它与硫化合生成MnS进入熔渣,防止因形成FeS而使钢变脆;它也与氧化

¹ G.P.Glasby(ed.), *Marine Manganese Deposits*. Elsevier. Amsterdam. 1977.523pp. A.J.Monhemius. The extractive metallurgy of deep-sea manganese nodules.pp. 42—69. in *Critical Reports on Applied Chemistry*. Vol.1.(A.R.Burkin,ed.), Blackwell. Oxford. 1980.

^{1a} *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2nd edn., Vol.12.pp.887—905, Interscience, New York, 1967

合生成 MnO , 因而防止在冷却的钢中形成气泡或砂孔。其次, Mn 作为合金金属可增加钢的硬度。坚硬的非磁性Hadfield钢含有约13% Mn 和1.25% C , 是人们最熟悉的, 它用于需要抗御激烈的机械撞击和磨损的场合, 如用来制造挖土机, 挖泥船, 铁轨交叉部分等。

重要但不这么广泛的用途是制造非铁合金。锰是一些 Al 和 Cu 合金中的净化剂, 而“锰铜”是一种著名的合金(84% Cu , 12% Mn , 4% Ni), 它常用于电器仪器上, 因为它的电阻温度系数几乎为零。锰化合物也有许多其它用途, 这将在后面适当的标题下讨论。

锝²由核电站获得。它约占铀裂变产物的6%, 并从这些产物中回收, 但需经贮藏几年以使高放射性短寿命的裂变产物衰变。最初是用 $[\text{AsPh}_4]^+[\text{ClO}_4]^-$ 沉淀 $[\text{AsPh}_4]^+[\text{TcO}_4]^-$ 的方法而把 Tc 与其它裂变产物分开; 但现在则采用溶剂萃取和离子交换技术。金属锝本身可用氢在高温还原 NH_4TcO_4 或 Tc_2S_7 而得到。目前 Tc 并没有什么重大用途, 不过⁹⁹ Tc 由于它的半衰期长, 提供了一个实际上不变的 β^- 辐射源, 而高锝酸铵被建议作为一种良好的缓蚀剂。

在焙烧硫化钨矿石时, 其中可能存在的任何铼都被氧化成挥发性的 Re_2O_7 , 它聚集在烟道灰中, 将它转变为 $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$ 并在高温下用 H_2 还原, 这就是金属铼的通常来源³。金属铼是非常耐高温和抗腐蚀的, 如果不是因为它稀少以及随之而来的价值高, 本来无疑会有广泛的用途。目前情况下, 用途基本上都是小规模。质谱仪的灯丝、炉子的加热绕组, 热电偶($\text{Pt}-\text{Re}$ 等), 以及加氢反应和脱氢反应中的催化剂等用途。在美国, 95%以上的 Re 是为双金属

² R.D.Peacock, Technetium, Chap. 38 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.3, pp. 877-903, Pergamon Press, Oxford, 1973.

³ R.D.Peacock, Rhenium, Chap.39 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.3, pp. 905-78, Pergamon Press, Oxford, 1973.

Pt/Re催化剂而生产的,这种催化剂被用来生产低铅、高辛烷值汽油。世界每年的产量大约是7 000kg。

24.2.3 元素的性质

锰族元素的一些重要性质概括列于表24.1。铼是一种人造

表 24.1 锰族元素的一些性质

性 质	Mn	Tc	Re
原 子 序	25	43	75
天然存在的同位素种数	1	—	2
原子量	54.9380	98.906 ^a	186.207
电子组态	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
电负性	1.5	1.9	1.9
金属半径(12-配位)/pm	127	136	137
离子半径/pm	VII	56	53
(带*号为4-配位)	VI	—	55
其余的为6-配位)	V	60	58
	IV	64.5	63
	III		
	64.5(高自旋)		
	II		
	67		
熔点/°C	1244	2200	3180
沸点/°C	2060	4567	(5650)
$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$	(13.4)	23.8	34(±4)
$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$	221(±8)	585	704
$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ (单原子气体)/kJ mol ⁻¹	281(±6)		779(±8)
密度(25°C)/g cm ⁻³	7.43	11.5	21.0
电阻率(20°C)/μΩ cm	185.0		19.3

^a 这是 ⁹⁸Tc ($t_{1/2} \approx 2.13 \times 10^5$ 年)的数值,对 ⁹⁹Tc ($t_{1/2} \approx 2.6 \times 10^6$ 年)和^{99m}Tc ($t_{1/2} \approx 4.2 \times 10^5$ 年)来说,其数值分别为96.906和97.907。

元素, 因此它的原子量取决于生成的是哪一种同位素。Mn和Re的原子量已测得相当精确。因为锰只有一种天然存在的同位素, 而铼有两种同位素而且它们在地球上的样品中的相对比例基本上不变 (^{185}Re 37.4%, ^{187}Re 62.6%)。

在固体状态, 所有这3种元素都具有典型的金属结构。锡和铼与为六方密堆积晶格的结构相同, 但Mn有4种同素异形体, 其中 α -型是在室温时稳定的一种。这种锰具有体心立方结构, 而由于现在还不清楚的原因, 其中有4种不同类型的Mn原子。它坚硬而脆, 耐高温性显著地低于第一过渡系中它前面的一些元素。

把已经注意到的趋势继续伸延, Mn最稳定的氧化态是+2, 而族氧化态+7的氧化性甚至比Cr(VI)更强。显然, 3d电子被原子核约束得更紧, 这样, 非定域性降低, 结果使金属键比Cr中弱。同样的趋势在第二和第三过渡系中也从Tc和Re开始发生, 但不如Mn这样显著, 特别是Re很耐高温, 在过渡元素中其熔点仅次于钨。

24.2.4 单质的化学反应性与趋势

锰的电正性比周期表中它的各相邻元素都高, 金属锰也更活泼, 特别是纯度较差时。在大块状态, 当暴露于空气中会发生表面氧化, 但如果分得很细时就会燃烧起来。它从水中释放出氢, 很容易溶于稀酸的水溶液, 生成锰(II)盐。在室温时它与非金属不怎么发生反应, 但在加热时常常发生剧烈的反应。它燃烧于氧、氮、氯和氟中, 分别生成 Mn_3O_4 , Mn_3N_2 , MnCl_2 和 $\text{MnF}_2 + \text{MnF}_3$, 并直接与B, C, Si, P, As和S化合。

金属锆与金属铼不如锰活泼, 并且正如对2个较重元素所预期的, 它们彼此之间非常相似。在块状形态, 它们能抗御氧化, 在潮湿空气中只是缓慢地失去光泽变暗。不过它们一般都是以海绵状或粉末生产出来, 这时它们将更活泼一些。在氧中加热, 它们燃烧生成挥发性的七氧化物(M_2O_7); 而与氟分别生成 $\text{TcF}_5 + \text{TcF}_6$ 和 $\text{ReF}_6 + \text{ReF}_7$, MS_2 也可由直接作用制得。这3种金属虽然不能溶

于氢氟酸和氢氯酸, 但容易溶于氧化性的酸如 HNO_3 和浓的 H_2SO_4 , 也易溶于溴水, 这时形成“高锝酸”和“高铼酸”(HMO_4)。

由于锝稀少以及与处理放射性材料引起的有关问题, 锝化学的知识并不完全清楚, 使得详细比较这3种元素不同氧化态的稳定性并非总是可能的, 不过, 放射活性只包括弱的 β^- 发射, 若能采取适当措施, 并没有重大困难。因此这无疑地只是一个时间问题, 当这元素变得更容易得到时, 这些不足是会得到弥补的。在过渡元素化学中预料到的许多相似点和相反点, 在这个3元素组中都很明显。在酸性水溶液中各种氧化态的相对稳定性概括于表24.2和图24.1中。

表 24.2 25°C时酸性溶液中一些锰、锝、铼电对的 E°

电 对	E° / V
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{s})$	-1.185
$\text{Mn}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{s})$	-0.283
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.024
$\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1.742
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Tc}(\text{s})$	0.400
$\text{TcO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Tc}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.272
$\text{TcO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{TcO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.757
$\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0.500
$\text{Re}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Re}(\text{s})$	0.300
$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Re}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.251
$\text{ReO}_3 + 6\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Re}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	0.818
$\text{ReO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Re}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0.795
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Re}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0.422

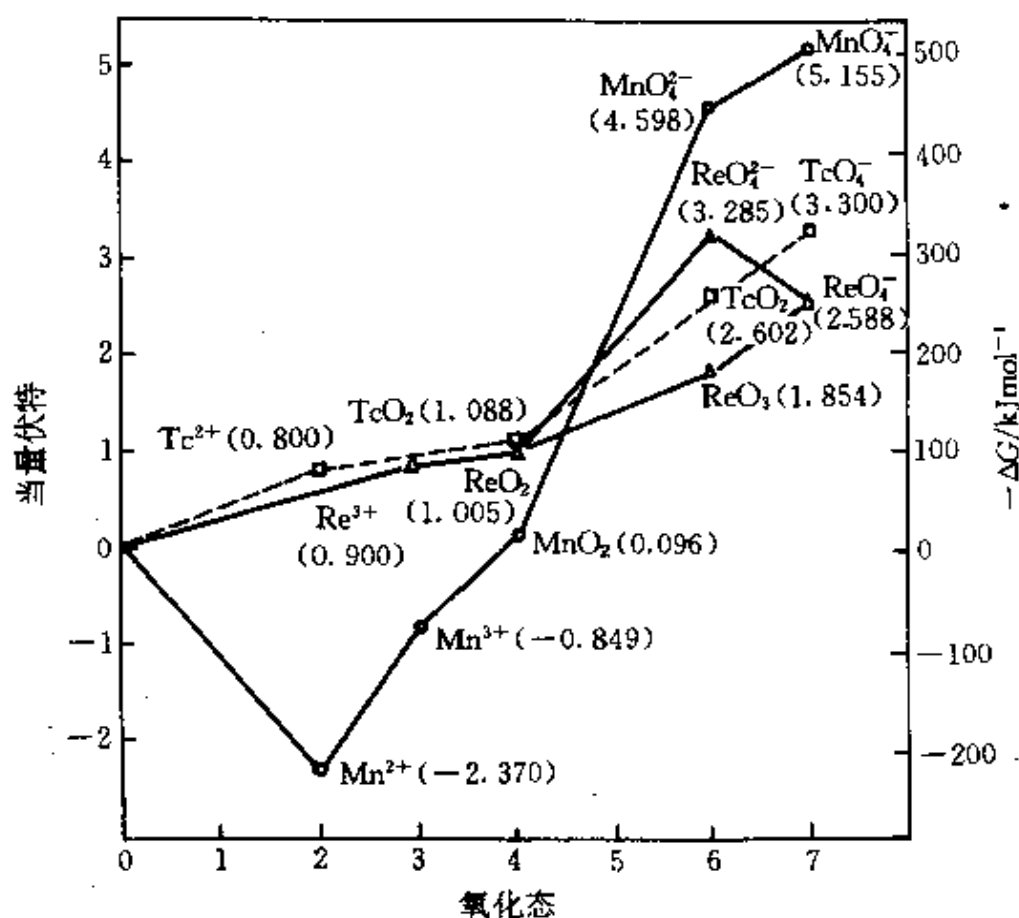


图 24.1 Mn、Tc、Re的氧化态与当量伏特的关系图

图24.1中最明显的特点是+2氧化态的相对位置。对锰而言，由高自旋 Mn^{II} 阳离子所代表的这个氧化态是最稳定的。这可认为是表明了对称的 d^5 电子组态的稳定性，这与熔点，沸点，原子化焓一样，也反映出其金属晶格中内聚力较弱，因为对Tc和Re(它们的金属键强得多)，+2态没有什么重要性，而铼(III)化学的一个主要特点是发生具有M—M键的簇形化合物。

在+7氧化态有另一个强烈的对比，在此氧化态下锰(VII)(高锰酸根)离子是一种极强的氧化剂，但 $(\text{TcO}_4)^-$ 和 $(\text{ReO}_4)^-$ 只表现出温和的氧化性。事实上，在任何大于+2的氧化态下，Tc、Re与Mn相比显然稳定性都更大，在下面叙述个别化合物时可以更充分地看出这一点。

表24.3列出了这些元素在不同氧化态下化合物的典型例子。氧化态范围的广泛性是特别值得注意的。这是由以下事实引起的：沿过渡元素系横向移动时， d 电子的数目增加，而在这中间区域， d 轨道从能量上来看尚未沉入到惰性的原子实之内。因此可用于成键的 d 电子数目达到极大，这样不仅高氧化态是可能的，由金属反馈电子给配体也可发生，结果使低氧化态变得稳定。

另一有趣之点是铈与锰或锝相比，明显地具有更大的生成高配位数化合物的倾向。

表 24.3 锰、锝、铈化合物的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	立体化学	Mn	Tc/Re
$+3(d^3)$	4	四面体	$[Mn(NO)_4(CO)]$	$[M(CO)_4]^+$
$+2(d^4)$	4	平面正方	$[Mn(酞菁)]^+$	
$+1(d^5)$	5	三角双锥	$[Mn(CO)_5]$	$[M(CO)_5]$
	4	平面正方	$[Mn(酞菁)]$	
$0(d^7)$	6	八面体	$[Mn_2(CO)_{10}]$	$[M_2(CO)_{10}]$
$1(d^6)$	6	八面体	$[Mn(CN)_6]$	$[M(CN)_6]$
$2(d^5)$	4	四面体	$[MnBr_4]^{2-}$	
		平面正方	$[Mn(酞菁)]$	
	5	三角双锥	$[MnBr\{N(C_2H_5NMe_2)_2\}]^+$	
	6	八面体	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	$[M(diars)_2Cl_2]$
	7	加冠三角棱柱	$[Mn(EDTA)(H_2O)]^+$	
	8	十二面体	$[Mn(NO)_5]^+$	
$3(d^4)$	5	正方锥	$[MnCl_5]^-$	$[Re_2Cl_{10}]^{2-}$
	6	八面体	$K_3[Mn(CN)_6]$	$[M(diars)_2Cl_3]$

续表

氧化态	配位数	立体化学	Mn	Tc/Re
4(d^3)	7	五角双锥	$[\text{Mn}(\text{NO}_2)_5(\text{bipy})]$	$[\text{M}(\text{CN})_5]^-$
	11	见图24.8		$[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NH}]$
	5	—		$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Re}(\text{N}_2)\text{Re}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$
	6	八面体	$[\text{MnF}_6]^{2-}$	$[\text{Ml}_6]^{3-}$
5(d^2)	4	四面体	$[\text{MnO}_4]^-$	
	5	三角双锥(?)	—	ReF_5
		四方锥		$[\text{MOCl}_4]$
	6	八面体		$[\text{Tc}(\text{NCS})_6]$ $[\text{ReNCl}_4(\text{PEt}_3\text{Ph})_2]$
6(d^1)	8	十二面体	—	$[\text{M}(\text{diars})_2\text{Cl}_4]^-$
	4	四面体	$[\text{MnO}_4]^{2-}$	—
	5	正方锥		ReOCl_4
	6	三角棱柱		$[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$ (见 § 24.3.4)
		八面体		ReF_6
	8	十二面体		$[\text{ReMe}_8]^{2-}$
		正方反棱柱		$[\text{ReF}_8]^{2-}$
	4	四面体	$[\text{MnO}_4]$	$[\text{MO}_4]$
7(d^0)	5	三角双锥		顺式- $[\text{ReO}_2\text{Me}_3]$
	6	八面体		$[\text{ReO}_3\text{Cl}_3]^{2-}$
	7	五角双锥		ReF_7
	9	加冠三角棱柱		$[\text{ReH}_9]^{3-}$

24.3 锰、锝、铼的化合物^(2-5b)

二元的硼化物 (§ 6.3), 碳化物 (§ 8.4) 和氮化物 (§ 11.3.1) 已在前面介绍过。锰像铬(以及第一过渡系中随后的各元素)一样, 半径太小, 以至不能容纳填充间隙的碳原子而不使金属晶格发生显著的畸变。因此它形成许多结构相当复杂而又常常容易水解的碳化物。

氢配合物是熟知的而简单的二元氢化物则不如此, 这是与本族金属位于周期表中的“氢空隙”部分相符的 (§ 3.6)。

24.3.1 氧化物与硫属化物

所有3种金属都生成七氧化物, 但 Tc_2O_7 和 Re_2O_7 是金属在过量的氧中燃烧时的最后产物, 而制 Mn_2O_7 则要求先把锰氧化到+7态。 Mn_2O_7 是一种绿色爆炸性的油状液(熔点 5.9°C), 由浓硫酸作用于锰(VII)酸盐而制得。静置时, 它缓慢地失去氧而生成 MnO_2 , 但在 95°C 左右起爆, 并以爆炸方式使大多数有机物质氧化。它的分子由二个共用顶角的 MnO_4 四面体构成, 带有一个弯曲的 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 桥。其它两种七氧化物是黄色的固体, 它们的挥发性提供了一种提纯这二种元素的有用方法, 并如已指出的, 是商业上铼生产中的关键因素(Tc_2O_7 : 熔点 119.5°C , 沸点 310.6°C ; Re_2O_7 : 熔点 300.3°C , 沸点 360.3°C)。在气相中, 二者都由共用顶角的 MO_4 四面体构成, 但 Tc_2O_7 在固相中仍保持此种结构, 而固态 Re_2O_7 却具有一种不寻

¹ R.D.W.Kemmitt, Manganese, Chap. 37 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, pp. 771–876, Pergamon Press, Oxford, 1973

² R.D.Peacock, *The Chemistry of Technetium and Rhenium*, Elsevier, Amsterdam, 1966, 137 pp.

³ K.Schwochau, The chemistry of technetium, *Topics in Current Chemistry*, **96**, 109–147(1981).

^{4b} M.J.Clarke and P.H.Fackler, The chemistry of technetium: toward improved diagnostic agents, *Structure and Bonding* **50**, 57–78(1982)

常的结构,它包含由共用顶角的 ReO_4 四面体与 ReO_6 八面体交替地组成的多聚双层。同样的基本单元(虽然这时是分立的)也发现于二水合物(高铼酸)中,因此它最好表示为 $\text{O}_3\text{Re}-\text{O}-\text{ReO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 。

表 24.4 锰族的氧化物

氧化态	+7	+6	+5	+4	+3	+2
Mn	Mn_2O_7			MnO_2	Mn_2O_3 Mn_3O_4	MnO
Tc	Tc_2O_7	$\text{TcO}_3(\text{?})$		TcO_2		
Re	Re_2O_7	ReO_3	Re_2O_5	ReO_2		

只有铼生成稳定的三氧化物。这是一种红色的固体,具有金属光泽,是用CO还原 Re_2O_7 而制得的。在 ReO_3 的结构中,每个Re原子被氧按八面体方式包围(图24.2)。它具有非常低的电阻率,而且电

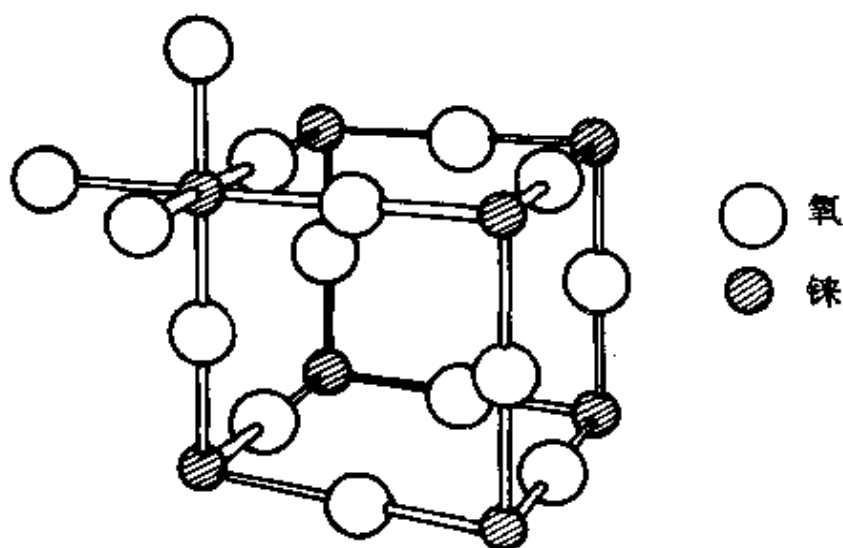


图 24.2 ReO_3 的结构

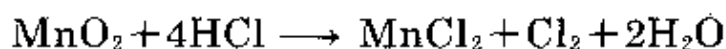
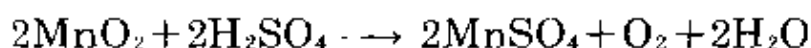
注意它与钙钛矿(§ 21.3.2)的相似性。可以这样理解:图中把左上方的Re周围的6个O原子全部画出,可把它想象成在图21.5(a)中心处的小阳离子,那么只要把大的阳离子(Ca^{2+})放到上图立方体的中心处以及围绕上述Re原子的其它7个相当的位置就是钙钛矿结构。

阻率像真正金属那样随温度降低而降低: $\rho_{300\text{K}} 10 \mu\Omega \text{ cm}$, $\rho_{100\text{K}}$

0.6 $\mu\Omega$ cm。显然每个Re原子上的单个价电子非定域化于晶体的一个导带中。ReO₃对水、对酸和碱的水溶液都不起反应,但与浓碱一起煮沸时,它歧化为ReO₄⁻和ReO₂。蓝色的五氧化物Re₂O₅曾有过报导,但它也倾向于歧化为+7与+4的物种。

+4氧化态是所有3种元素都生成稳定氧化物的唯一氧化态,但只有对锇而言,这种氧化态才是最稳定的。TcO₂是当任何Tc/O体系加热到高温时的最终产物,但ReO₂在900°C歧化为Re₂O₇和金属铼。水合TcO₂和ReO₂可以方便地用铈和盐酸还原MO₃的水溶液而制得,并且很容易脱水。TcO₂是暗棕色的而ReO₂是蓝黑色的:两种固体都具有与MoO₂相似的畸变金红石结构(§ 23.3.1)。

在本族中最重要的氧化物是MnO₂,虽然它并不是锰的最稳定的氧化物,在约530°C以上分解为Mn₂O₃,并且是一种有用的氧化剂。热而浓的硫酸和盐酸将它还原为锰(II):



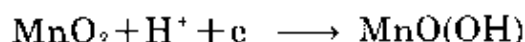
后一反应从前是制造氯气的基础。但MnO₂非常难溶,因而常常是不活泼的。作为软锰矿,它是最丰富的锰矿石,有许多工业用途(见专题资料)。

对MnO₂结构的认识过程复杂而又混乱,主要因为非化学计量现象很普遍,在它的水合物中,它还起阳离子交换剂的作用。报导过的各种多晶型变体中,有许多种大概只是不纯物。唯一符合化学计量的形式是所谓 β -MnO₂,它就是软锰矿的化学计量形式并具有金红石结构(§ 21.3),即使是这种形式也有从MnO_{1.93}到MnO_{2.0}的组成变动范围。小心地使硝酸锰(II)分解可制得 β -MnO₂。但是,如果从水溶液中沉淀,例如,通过碱性MnO₄⁻的还原,生成的水合MnO₂就有更敞开的结构,表现阳离子交换性能,并且不可能使它完全脱水而不损失一些氧。

二氧化锰的用途^{*} (专题资料)

虽然锰的主要用途是用于炼钢,但在冶金以外的工业中,锰也有广泛而重要的应用。这时常以 MnO_2 的形式使用锰,即使不是如此,二氧化锰也总是起始原料。

MnO_2 最重大的非冶金应用是制造干电池(§ 29.2.3)。在1976年这大约占50万吨锰矿石。最常见的干电池是碳-锌Laclanche型电池,其中碳是正极。加入 MnO_2 是作为去极化剂,以防止碳电极上不合要求地释放出氢。这可能是通过下列反应来达到的:



只有质量最高的 MnO_2 矿石才可直接用于这一目的,现正越来越多地采用“合成的二氧化锰”,这通常是用电解方法通过硫酸锰(II)的阳极氧化而制得的。

制砖工业是 MnO_2 的另一个主要使用者,因为二氧化锰能给出红、棕或灰等一系列色泽。在玻璃制造中,它作为脱色剂(“玻璃制造者的肥皂”)的用途是它最古老的应用。玻璃总含有至少是痕量的铁,这带来一种青绿的颜色;在熔融的玻璃中加入 MnO_2 生成红棕色的 Mn^{III} ,就使可见波段中的吸收均衡,从而得到一种“无色”亦即灰色的玻璃。近来硒的化合物已取代了 MnO_2 在这方面的应用,但 MnO_2 仍有较大比例用于制造粉红色到紫色的玻璃。

利用 MnO_2 的氧化性在制备氢醌时氧化苯胺,氢醌作为摄影的显影剂以及在染料和油漆生产中都很重要。

在电子工业中,自50年代以来就认识到陶瓷铁氧体 $\text{M}^{II}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (§ 25.3.2)在高电阻率和低成本方面比金属磁体优越,而“软磁”铁氧体就是其中最常见的($\text{M}^{II}=\text{Mn}, \text{Zn}$)。在每个电视机中,大约有0.3~1kg的软磁铁氧体用在扫描变压器和偏转线圈上,当然,生产它们就需要天然的或者合成的二氧化锰。

除了黑色的 $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以外(它容易被氧化为二氧化物,是把 ReCl_3 在无空气的水中煮沸而制得的),现已发现的氧化态低于+4的氧化物都是锰的氧化物。把锰的任何氧化物在空气中加热到 1000°C 以上就生成 Mn_3O_4 ,它也是黑色矿物“黑锰矿”。它具有尖晶

^{*} S.A.Weiss, *Manganese. The other uses*. Metal Bulletin Books, London, 1977, 360 pp.

石结构 (§ 7.3.4), 因此, 可以恰当地表示为 $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, 其中 Mn^{II} 和 Mn^{III} 分别占据氧离子立方密堆积晶格中的四面体和八面体位置, 但是由于 Mn^{II} 上的 Jahn-Teller 效应而产生正方畸变。黑色的 $r\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的结构与此有关系, 但阳离子的位置被占据的程度较小, 它可以由 Mn^{II} 的水溶液在空气中氧化随后把生成的氢氧化物沉淀脱水而制得。若把 MnO_2 加热到比生成 Mn_3O_4 所需的温度低 (例如: $< 800^\circ\text{C}$), 就可以得到较稳定的 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, 其结构中包括 6 配位的 Mn, 但其中两个 Mn—O 键比其它 4 个键长些。这无疑是 Jahn-Teller 效应 (§ 19.7) 的另一个证明。预计高自旋的 $d^4\text{Mn}^{\text{III}}$ 离子应当有此效应。这也可能是在过渡金属 Mn^{III} 离子的氧化物中为什么只有 Mn_2O_3 不是刚玉型结构 (§ 7.3.3) 的原因。

用氢还原任何锰的氧化物, 可生成最低价的氧化物, 即灰色到绿色的 MnO 。这完全是一种碱性氧化物, 溶于酸产生 Mn^{II} 阳离子有水溶液化学。它具有 NaCl 结构, 常发生非化学计量变化 ($\text{MnO}_{1.00}$ 到 $\text{MnO}_{1.045}$), 但人们对它的主要兴趣是因为它是反铁磁性化合物的经典例子。如果温度降低到 118K (它的 Néel 点) 以下, 这时相邻 Mn 原子上的电子自旋互相配对, 使磁距急剧下降。人们认为这是由“超交换作用”引起的, 相互作用是通过中介的非磁性氧离子传递的。(MnO_2 在 92K 以下也是反铁磁性的, 而 Mn_3O_4 中的排列则使它在 43K 以下成为铁磁性。)

与氧化物相比, 硫化物数目较少也不那么为人熟知, 但正如所料, 金属氧化态较低有利于生成硫化物。例如, 锰生成 MnS_2 , 它是黄铁矿型结构 (§ 15.9.1), Mn^{II} 和 S_2^{II} 是分立的, 受热时变成 MnS 和 S 。绿色的 MnS 是锰的硫化物中最稳定的, 它与 MnO 相同, 具有 NaCl 结构并且是强烈反铁磁性的 ($T_N: -121^\circ\text{C}$)。稳定性较低的红色形式也是已知的, 而在 Mn^{II} 水溶液中鼓泡通入 H_2S 气体生成的淡粉红色沉淀, 是一种水合物, 它非常缓慢地转变为绿色的型体。对应的硒化物与此十分相似: $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Se}_2$ (黄铁矿型), MnSe (NaCl 型), 是反铁磁性的, $T_N: -100^\circ\text{C}$ 。

铌和钽在它们的二元硫属化合物中倾向于较高的氧化态。这两种金属都生成抗磁性的七硫化物 M_2S_7 ，它们是同晶型的，加热时分解为 $M^{IV}S_2$ 和S。这些二硫化物与黄铁矿型的 $Mn^{IV}S_2$ 不同，含有单原子 S^{2-} 单元。二硒化物是相似的。 TcS_2 、 $TcSe_2$ 和 ReS_2 的特点是在层状晶格结构中， M^{IV} 和S(或Se)按三角棱柱形配位，与 MoS_2 的一种菱形的多型体有相同晶型。 $ReSe_2$ 也具有层状结构，但 Re^{IV} 原子是八面体配位的。

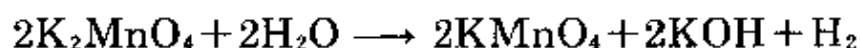
24.3.2 含氧阴离子

锰的较低级氧化物是碱性的，与酸的水溶液反应生成 Mn^{II} 和 Mn^{III} 离子的盐。另一方面，较高级的氧化物是酸性的，与碱反应生成含氧阴离子的盐，但是这里不存在前一族化学中所特有的聚合作用。

将 MnO_2 与碱金属氢氧化物以及一种氧化剂如 KNO_3 共熔，生成颜色很暗的绿色锰(VI)酸盐(锰酸盐)，它在强碱性溶液中是稳定的，但容易在中性或酸性溶液中发生歧化(见图24.1)：

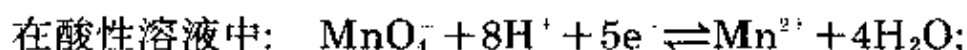


深紫色的锰(VII)酸盐(高锰酸盐)可以在水溶液中用非常强的氧化剂如 PbO_2 或 $NaBiO_3$ 将锰(II)盐氧化而制得，商业上则是通过电解氧化锰(VI)酸盐而制造的：

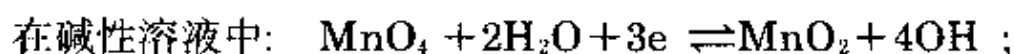


一种较陈旧而效率较低的方法是用 CO_2 降低pH而引起碱性 K_2MnO_4 的歧化。

最重要的锰(VII)酸盐是 $KMnO_4$ ，它的年产量达几万吨。它是熟知的氧化剂，使用于分析上：



$$E^\circ = +1.51 \text{ V}$$



$$E^\circ = +1.23 \text{ V}$$

在糖精和苯甲酸的工业生产上,它也是一种重要的氧化剂,在医药上则是一种重要的消毒剂。它也越来越多地用于水的净化,与氯相比它有两个优点:一是不影响水的味道,二是生成的 MnO_2 可以作为胶体杂质的凝结剂。

用 Na_2SO_3 水溶液还原 KMnO_4 生成亮蓝色的锰(V)酸根(次锰酸根) MnO_3^- ,它也被假设为一些有机氧化过程中的反应中间体;它不稳定,容易发生歧化。

所有的 $[\text{MnO}_4]^-$ 离子都是四面体的, $\text{Mn}-\text{O}$ 在 MnO_4^- 中为162.9pm,在 MnO_3^- 中为165.9pm。 K_2MnO_4 与 K_2SO_4 及 K_2CrO_4 同晶型。相反,Tc和Re仅有的四面体含氧阴离子是锝(VII)酸根(高锝酸根)和铼(VII)酸根(高铼酸根)。 HTcO_4 和 HReO_4 是与 HMnO_4 相似的强酸,在七氧化物溶解于水中时生成。小心地蒸发这种溶液,对锝来说就制得组成为 HTcO_4 的暗红色晶体,至于铼则得到黄色的 $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体。这后一种化合物具有前面已提到过的 $\text{O}_3\text{Re}-\text{O}-\text{ReO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 结构,并且是本族中与同多酸最相近的物质。

用硝酸或过氧化氢等氧化剂处理Tc和Re的化合物时,就生成 $[\text{TcO}_4]^-$ 和 $[\text{ReO}_4]^-$,虽然它们在水溶液中被 Sn^{II} , Fe^{II} , Ti^{II} 和I还原,它们是比 $[\text{MnO}_4]^-$ 弱得多的氧化剂。与 $[\text{MnO}_4]^-$ 的又一显著对比是它们在碱性溶液中也是稳定的,并且是无色的,而 $[\text{MnO}_4]^-$ 则带强烈的紫色。事实上,3种 $[\text{MO}_4]^-$ 离子的吸收光谱非常相似,每种情况下都是由 O^{2-} 和 M^{VII} 之间的电荷转移跃迁所引起,这些跃迁的能量反映出 M^{VII} 的相对氧化性质。 $[\text{MnO}_4]^-$ 的强烈颜色是因为吸收发生于可见区,而对 $[\text{ReO}_4]^-$ 来说,它移到能量更高的紫外区,因此离子是无色的。 $[\text{TcO}_4]^-$ 在正常情况下也是无色的,但吸收正好开始于可见区的边缘,结晶状 HTcO_4 的红色以及所报导的在它的某些反应中的其它短暂的红色,可能是由于离子偏离四面体对称而有轻微畸变,使吸收有足够的移动而“曳尾”进入可见区的蓝色一端,从而使它带上红色。

铼(VII)酸盐与碱式氧化物共熔产生所谓原高铼酸盐和中高铼酸盐(M_5ReO_6 和 M_3ReO_5 , $M=Na, \frac{1}{2}Ca$ 等), 而在熔融物中加入金属铼(同时排除氧)可制得铼(VI)酸盐(如 Ca_3ReO_6)。有证据使人认为 $[ReO_6]^{3-}$ 和 $[ReO_6]^{2-}$ 是存在的, 也许最好把所有这些氧化物看成是混合氧化物。很显然金属的配位层与四面体 $[MnO_4]^{2-}$ 离子中较小的Mn的配位层相比是扩大了。相仿的铈化合物也已被制得。

24.3.3 卤化物与卤氧化物⁷

本族中已知的卤化物与卤氧化物分别列于表24.5和表24.6中。

表 24.5 锰族的卤化物

氧化态	氟	氯	溴	碘
+7	ReF_7 黄色 熔点48.3°C, 沸点73.7°C			
+6	TcF_6 黄色 熔点37.4°C, 沸点55.3°C ReF_6 黄色 熔点18.5°C, 沸点33.7°C	$ReCl_6$ 红绿色 熔点29°C(二向色)		
+5	TcF_5 黄色 熔点50°C, 沸点(分解)			

⁷ R.Colton and J.H.Canterford, *Halides of the First Row Transition Metals*, Chap. 5, pp. 212—70, Wiley, London, 1969, and *Halides of the Second and Third Row Transition Metals*, Chap. 7, pp. 272—322, Wiley, London, 1968

续表

氧化态	氟	氯	溴	碘
+5	ReF_7 黄绿色 熔点 48°C 沸点(外推) 221°C	ReCl_5 棕黑色 熔点 220°C	ReBr_5 暗棕色 (分解 110°C)	
+4	MnF_4 蓝色(室温以上分解)	TcCl_4 红色 (升华 $>300^\circ\text{C}$)	$(? \text{TcBr}_4)$ (红棕色)	
	ReF_4 蓝色 (升华 $>300^\circ\text{C}$)	ReCl_4 紫黑色 (分解 300°C)	ReBr_4	ReI_4 室温以上分解
+3	MnF_3 红紫色 —	$[\text{ReCl}_3]_3$ 暗红色 (升华 500°C)(分解)	$[\text{ReBr}_3]_3$ 红棕色	$[\text{ReI}_3]_3$ 有光泽黑色 (加温分解)
+2	MnF_2 淡粉红色 熔点 920°C	MnCl_2 粉红色 熔点 652°C 沸点 $\sim 1200^\circ\text{C}$	MnBr_2 玫瑰色 熔点 695°C	MnI_2 粉红色 熔点 613°C

每种金属的最高卤化物当然是氟化物, 它们分别是: ReF_7 (唯一热稳定的过渡金属七卤化物), TcF_6 , 和 MnF_4 (表明锰获得高氧化态的能力不但比 Tc 和 Re 低, 而且也比铬低, 铬可生成 CrF_5 和 CrF_6)。较低的卤化物中最令人感兴趣的是三卤化铼, 它作为三聚

体簇合物而存在,并在大部分 Re^{III} 化学中始终保持原状。

表 24.6 锰族的卤氧化物

氧化态	氟化物		氧化物		溴化物
+7			MnO_3F	MnO_3Cl	
			暗绿色	挥发性液体	
			熔点 -78°C		
			沸点(外推) 60°C		
			TcO_3F	TcO_3Cl	
			黄色	无色	
			熔点 18.3°C		
			沸点 $\sim 100^\circ\text{C}$		
	ReOF_5	ReO_2F_2	ReO_3F	ReO_3Cl	ReO_3Br
	奶油色	黄色	黄色	无色	无色
	熔点 43.8°C	熔点 90°C	熔点 147°C	熔点 4.5°C	
	沸点 73.0°C	沸点 185°C	沸点 164°C	沸点 130°C	
+6				MnO_2Cl_2	
				挥发性液体	
	TcOF_4			TcOCl_4	
	蓝色			蓝色	
	熔点 134°C				
	沸点(外推) 165°C				
	ReOF_4			ReOCl_4	ReOBr_4
	蓝色			棕色	蓝色
	熔点 108°C			熔点 30°C	
	沸点 171°C			沸点(外推) 228°C	
+5				MnOCl_2	
				挥发性液体	
				TcOCl_3	TcOBr_3
					黑色
	ReOF_3				
	黑色				

除了 ReF_5 以外(这是用钨丝在 600°C 还原 ReF_6 时生成的), Re 和 Tc 所有已知的五卤—, 六卤—和七卤化物, 都可通过适当地调节温度和压力而由单质直接制得, 虽然也曾提出过各种不同的特定制法。它们是挥发性固体, 颜色由淡黄(ReF_7)变到暗棕(ReBr_5), 在水中易水解并伴随着歧化反应生成相对来说更稳定的 $[\text{MO}_4]$ 和 MO_2 , 例如:



由于倾向于生成卤化物混合物, 以及在空气和潮气未严格排除时易于形成卤氧化物(或者在某些情况下因侵蚀玻璃而形成卤氧化物), 并不是所有这些卤化物的特性都如所希望的那样得到很好确定。有光谱学证据表明 ReF_7 具有五角双锥结构, 而 ReF_6 可能是八面体的。 ReCl_5 实际上是二聚体, $\text{Cl}_4\text{ReCl}_2\text{ReCl}_4$, 其中的铼是八面体配位的。

四卤化物可用多种方法制得。 MnF_4 是 Mn 所形成的最高卤化物, 可由单质直接制备; TcCl_4 也是这样, 这是唯一热稳定的 Tc 氯化物。 TcCl_4 是红色的可升华固体, 由共用棱边的 TcCl_6 八面体的无限链构成。与此相反, 黑色的 ReCl_4 是将 ReCl_3 和 ReCl_5 放在密封的管内, 在 300°C 加热而制得的, 它由一对对共用面的 ReCl_6 八面体构成(像在 $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 中一样, § 23.3.6), 这些二聚体单元再通过共用顶角而连接成链。两个 Re 原子在八面体对中的接近程度(273pm), 表明存在金属—金属键, 虽然不如 Re^{III} 化学中更广泛的金属—金属键那样显著。

MnF_3 是一种红紫色, 活泼然而热稳定的固体; 它由任何 Mn^{II} 卤化物经过氟化而制得, 其晶格由畸变的 MnF_6 八面体构成, 畸变可能是由于 d^4 离子预期的Jahn—Teller效应。 Re^{III} 卤化物是由 ReCl_5 , ReBr_5 和 ReI_4 热分解而制得。暗红色氯化物由通过氯桥相连的3个 Re 原子的三角形簇构成, 每一 Re 上下两个“平面外的” Cl 中有一个桥连于相邻的三聚体簇(图24.3)。考虑到 Re—Cl 键之后, 每个 Re^{III} 具有 d^4 组态, 假设这4个 d 电子被用来与相邻的两个 Re 形

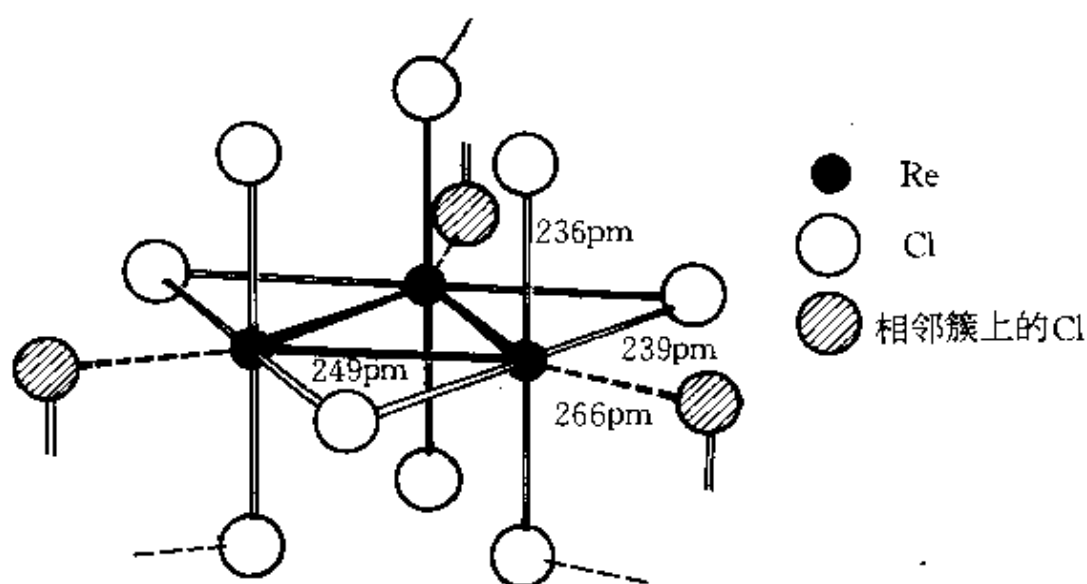


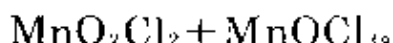
图 24.3 理想化的 Re_3Cl_9 结构
在晶态 ReCl_5 中, 三聚体单元联接成平面六角网

成 $(\sigma + \pi)$ 二重键, 就可以解释观察到的抗磁性。 $\text{Re}-\text{Re}$ 距离为249 pm也与这一点相符(比较金属 Re 中的275 pm)。 Re_3Cl_9 可在真空中升华, 但蒸气显出绿色, 可能表明簇在气相中发生了碎裂。这化合物溶解于水得到红色的溶液, 它缓慢地水解为水合 Re_2O_3 , 在浓盐酸中它生成红色的溶液, 这溶液对氧化稳定, 由它可沉淀出许多保持三聚体簇的氯配合物。

ReBr_9 与 ReCl_9 相似, 碘化铼是黑色固体, 也有类似的三核簇, 但不同之处是它的热稳定性较低并且每个簇中只有2个 Re 原子与相邻的簇联结, 从而形成由三聚体单元组成的无限长的链而不是平面网。

除了 ReI_2 可能存在以外, 到目前为止已知的本族简单二卤化物仅有锰的二卤化物。它们是淡粉红色的盐, 可简单地把金属或碳酸盐溶解于 HX 水溶液而制得。 MnF_2 不溶于水也不生成水合物, 但其它二卤化物生成多种水溶性很强的水合物, 其中最常见的是四水合物。

锰的卤氧化物是绿色的液体(MnO_2Cl_2 除外, 它是棕色的); 它们因不稳定易爆炸而引人注目。 MnO_3F 可用氟磺酸 HSO_3F 处理 KMnO_4 而制得, 而 Mn_2O_7 与氯磺酸反应则生成 $\text{MnO}_3\text{Cl} +$



铼和铼的卤氧化物比锰的数目更多并且不是那样不稳定,虽然它们全都易于水解(如氧化态为+5和+6则歧化为 $[\text{MO}_4]$ 和 MO_2)。其中M的氧化态越高则化合物越稳定。在这一点上,可以把它们看成是介乎卤化物和氧化物之间的。常用的制法是用卤素处理氧化物或是用氧处理卤化物。它们的结构尚未全部确切地知道,但 ReOCl_4 可看成是正方锥结构的例子。

24.3.4 铼、铼、铼的配合物*

氧化态VII(d^0)

这氧化态的配位化学主要限于几种易水解的Re卤氧配合物如 KReO_2F_4 , 此限制的例外情况是Tc和Re的同晶型氢化物 K_2MH_9 , 其中形式上含有 M^{III} 和 H^- , Re的这种化合物是首先制得的⁹, 它是在乙二胺(1,2-乙二胺)溶液中用钾还原 KReO_4 而得的无色抗磁性产物。它的结构的阐明过程生动地说明, 很难将一种新化合物离析成纯净物质而常规化学分析又不能精确地决定其化学计量关系是鉴定它所涉及到的难题。只是在广泛使用了多种物理技术之后, 这些困难才被克服。此产物最初被认为是 $\text{K}[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_4]$, 含有 Re^{+1} , 具有平面正方几何构型, 与等电子的 Pt^{II} 类似。然而核磁共振谱表明有 $\text{Re}-\text{H}$ 键存在, 所以此化合物被改写成 $\text{KReH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。新的分析证据又暗示出早期的产品不纯, 所以又建议了另一种表述方式, 这次是 K_2ReH_8 , 这样, 观测到的抗磁性就只能从在 d^1 铼(VI)原子之间有金属—金属键这个假定来解释了, 可是X射线分析表明Re原子间距离是550pm, 这排除了 $\text{Re}-\text{Re}$ 键的可能性。这个问题的最后解决是在中子衍射研究确定了分子式为

* G. Rouschias, Recent advances in the chemistry of rhenium, *Chem. Rev.* **74**, 531-66(1974).

⁹ Ref. 3, p.912.

K_2ReH_9 的时候¹⁰, 它的结构是三冠三棱柱(图24.4)。尽管有加冠质子与棱柱质子的区别但核磁共振谱实际上只显示一种质子信号, 所以设想各种位置之间有迅速的交换作用。

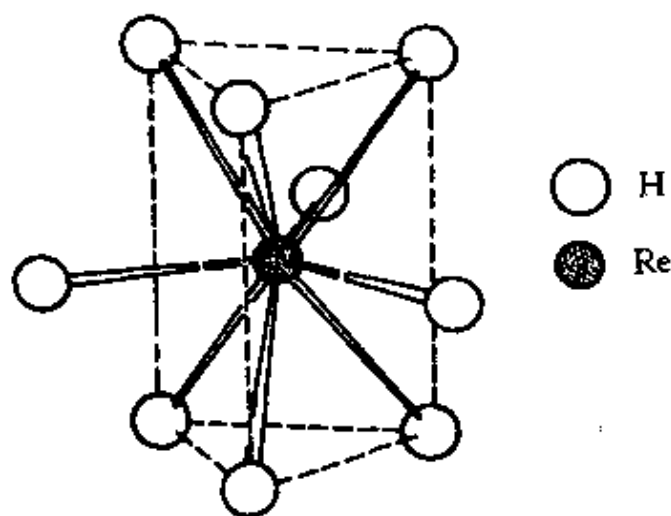


图 24.4 $[ReH_9]^{3-}$ 阴离子的三冠三棱柱结构

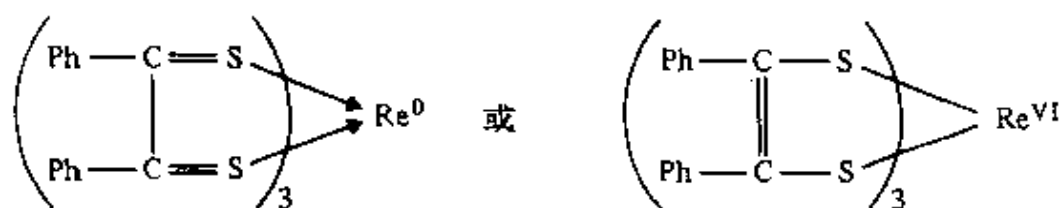
氧化态VI(d^1)

仍然是铼的氟配合物和含氧配合物占主要地位。 KF 和 ReF_6 在惰性的聚四氟乙烯(PTFE)容器中反应, 就生成粉红色的 $K_2[ReF_8]$, 其中的阴离子具有正方棱柱结构; 此配合物水解转变为 $K[ReOF_5]$ 。

在讨论 Re^{VI} 化学时常常包括一种有趣的化合物, 就是绿色的结晶状 $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$ (dithiolate)。这是三角棱柱型配合物的第一个权威性的例子(图19.6, § 19.4)¹¹。但除了结构上引起人们兴趣以外, 它以及其它具有这类配位体的配合物提出了关于其中的金属氧化态的问题。可以认为配体是以两种极端方式中的一种(或它们之间的某一中间态)配位的:

¹⁰ S.C.Abrahams, A.P.Ginsberg, and K. Knox, The crystal and molecular structure of potassium rhenium hydride K_2ReH_9 , *Inorg. Chem.* **3**, 558--67(1964).

¹¹ R.Eisenberg and J.A.Ibers, Trigonal prismatic coordination: the molecular structure of tris(cis-1,2-diphenylethene-1,2-dithiolato)rhenium, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3776--8(1965).



两种极端情形之间的差别主要是：在前一种情形，Re的价电子保持在它的 d 轨道中，而在后一种情况，它失去六个价电子进入非定域化的配体轨道。不论在哪一种情形，都预期它具有顺磁性，因为铼具有奇数个价电子。磁矩为1.79BM，对应于一个未成对电子，而电子自旋共振的证据表明这个电子主要位于配体上，说明涉及一个中间的氧化态，但未确定是哪一个氧化态。由于这不确定性，dithiolate配体以及与其相似的其它配体，被C.K.Jørgensen形象地称为“不单纯的”(non-innocent)配体^{11a}。

氧化态V (d^2)

一些氟配合物如 $[\text{ReF}_6]^-$ 的盐是已知的，但在 $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ 和 $[\text{ReOX}_4]^-$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)之类的含氧配合物中，其它卤素也能配位于这种氧化态的铼。 $[\text{ReOX}_4]^-$ 是正方锥型， $\text{Re}=\text{O}$ 在顶角，而其 ReO^{3+} 组成部分使人想起 VO^{2+} ，它也存在于其它化合物(特别是含磷的化合物)中，使与它成反式排列的配体变得不稳定。 $\text{Re}\equiv\text{N}$ 基团也使此氧化态稳定，也许是因为 π 键能降低 Re^V 上的电荷；它存在于黄色的 $[\text{ReNX}_2(\text{PR}_3)_3]$ 和红色的 $[\text{ReNX}_2(\text{PR}_3)_2]$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)等配合物中，这些配合物是当HCl酒精溶液中的 $[\text{ReO}_4]^-$ 在膦化物存在条件下被胂还原而生成的。八配位并且可能是十二面体形式的配合物 $[\text{Re}(\text{CN})_8]^{3-}$ 和 $[\text{ReCl}_4 \cdot (\text{diars})_2] \text{ClO}_4$ 已被制得，而类似于后者的Tc配合物因为是第一个8配位的Tc而引人注目。

氧化态IV (d^3)

^{11a} C.K.Jørgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, Berlin, 1969, 291 pp.

这显然是锰能够形成配合物的最高氧化态。这类配合物数目并不多,但是 $K_2[MnX_6]$ (其中 $X=F, Cl, IO_3$ 和 CN)是已知的。对Re和Tc而言,也许由于对称的 eg_g 构型,这是稳定的氧化态之一,生成前面已提到的氧化物和卤化物,其配合物并不特别多,最重要的是 $[MX_6]^{2-}$ 的盐($M=Tc, Re; X=F, Cl, Br, I$)。氟配合物由HF与其它一种卤素配合物反应而得,而后者本身则是通过还原HX水溶液中的 $[MO_4]^-$ (通常用 I^-)而得到的。Tc和Re的对应的配合物彼此十分相似,但 Tc^{VI} 和 Re^{VI} 对 CN^- 的行为存在有趣的差别。KCN和 K_2ReI_6 在甲醇中反应,使 Re^{VI} 氧化为 Re^{VII} ,生成棕色抗磁性的 $K_3[Re(CN)_8]$ 。假设每一 CN^- 离子给出一对电子,八氰合铼(IV)离子将含有19个外层电子,因而失去一个电子是容易理解的。但是这样高的配位数,以及与之相关的稳定18电子组态,对Tc来说显然并不那么容易实现,因为KCN和 K_2TcI_6 的类似反应,生成的是一种红棕色顺磁性沉淀,这被认为是 $K_2[Tc(CN)_6]$ 。

氧化态III (d^4)

锰(III)在水溶液中是强氧化性的,并具有显著的歧化为 Mn^{IV} (即 MnO_2)和 Mn^{II} (见图24.1)的倾向。但它受到O-给体配体作用而稳定下来,这被下列事实所证明:基本上是白色的 $Mn(OH)_2$ 在空气中被氧化为水合 Mn_2O_3 或 $MnO(OH)$ 而很快变暗; Mn^{II} 水溶液在存在乙酰丙酮化合物条件下通过空气氧化而生成 $[Mn(acac)_3]$ 。 $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 也是已知的,而配位的含氧阴离子,磷酸根和硫酸根,对其水溶液有稳定作用。 Mn^{III} 的主要制备途径是还原 $KMnO_4$ 或是氧化 Mn^{II} 。氧化可用电解方法实现,但常是把红色醋酸锰(II)氧化为棕色的锰(III)盐。锰和铬(III)的碱式醋酸盐相似,含有 $[Mn_3O(MeCOO)_6]^+$ 单元(图23.11, § 23.3.7)。水合物是在冰醋酸中用 $KMnO_4$ 氧化醋酸锰(II)而制得,无水的盐则是以醋酐*作用于水合硝酸锰(II)而得到。

* 原文为acetic hydride,应为acetic anhydride(醋酐)。——译者注

几乎所有的锰(III)配合物都是八面体状和高自旋的,其磁矩接近于有4个未成对电子纯自旋时预料的数值4.90BM。对它们的兴趣很大部分是由于预期它们会发生Jahn-Teller畸变。含有6个等价的给体原子的配合物,提供了最说明问题的证据,而各种矾(其中 $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 是最稳定的)则因它们含有 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子而引起人们的兴趣。由于不是显而易见的原因,这离子表面看来并未显示出偏离精确的八面体对称性的重大畸变,虽然固态 MnF_3 中的畸变, Mn_3O_4 和最近报导的三(环庚三烯酚酮)合锰(III)中八面体 Mn^{III} 位置的畸变¹²,都被归因于Jahn-Teller效应。以前关于 $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ 没有畸变的说法,从此就被令人信服地驳倒了¹³。

最重要的低自旋八面体 Mn^{III} 配合物是暗红色的氰配合物 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$,它是用空气鼓泡通过 Mn^{II} 和 CN^- 水溶液而制得的。 $[\text{MnX}_5]^{2-}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$)也是已知的;其中的氰配离子,至少在它与阳离子 $[\text{bipyH}_2]^{2+}$ 化合时,作为正方锥形锰配合物的一个例子而值得注意¹⁴。

铈(III)配合物相当稀少;也许人们最熟悉的是由o-亚苯基双二甲肼和 HCl 在酒精水溶液中与 HTcO_4 反应而制得的 $[\text{TcCl}_2(\text{diars})_2]\text{ClO}_4$ 。类似的铼(III)配合物是同晶型的,但需要借助 H_3PO_2 之类的还原剂,才能由 $[\text{ReO}_4]^-$ 还原而得。一般来说 Re^{III} 容易被氧化为 Re^{IV} 或 Re^{VII} ,除非它像在已讨论过的三卤化物中

¹² A. Avdeef, J. A. Costamagna, and J. E. Guerschais, Crystal and molecular structure of tris(tropolonato)-manganese(III), $\text{Mn}(\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_5)_3$, a high-spin complex having structural features consistent with Jahn-Teller behavior for two distinct MnO_6 centers, *Inorg. Chem.* **13**, 1854-63(1974).

¹³ J. P. Fackler and A. Avdeef, Crystal structure of tris(2,4-pentanedionato)manganese(III), $\text{Mn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$, a distorted complex as predicted by Jahn-Teller arguments, *Inorg. Chem.* **13**, 1864-75(1974).

¹⁴ I. Bernal, N. Elliott, and R. Lalancetto, Molecular configuration of the anion MnCl_5^{2-} : a square pyramidal pentahalide of the 3d transition series, *Chem. Comm.* 1971, 803-5.

那样, 由于金属—金属键合作用而变得稳定¹⁵。Re(III)与Cl 和 Br 的配合物特性已被确定, 它们有两种类型, $[\text{Re}_3\text{X}_{12}]^{3+}$ 和 $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2+}$, 二者都有Re—Re多重键。如果将 Re_3Cl_9 或 Re_3Br_9 分别溶于浓HCl或浓HBr中, 加入适当的单价阳离子可以沉淀出有稳定红色的抗磁性盐类。它们的化学计量为 M^+ReX_4 , 从前被认为是低自旋四面体配合物的唯一例子。但是X射线分析表明阴离子是三聚体, 具有与卤化物相同的结构(图24.3), 也同样具有Re=Re双键。它们的化学也反映出这种结构, 因为每个三聚体中的三个卤素离子可以被MeCN, Me_2SO , Ph_3PO 和 PEt_2Ph 等配体置换而生成中性的配合物 $[\text{Re}_3\text{X}_9\text{L}_3]$ 。

蓝色的抗磁性配合物 $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2+}$ 是当HCl或HBr水溶液中的 $[\text{ReO}_4]^-$ 被 H_3PO_2 还原时生成的, 而再加入适当的阳离子就可将它沉淀出来。 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2+}$ 的结构如图24.5所示, 它和 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ (图23.13, § 23.3.7)中的情况相同, 氯原子是重叠排布的, 在这两种离子中, 金属都具有 d^4 组态, 这是存在 δ -键时所预期的结果。 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2+}$ 可以用极谱法还原为不稳定的 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ 和 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, 它也发生许多置换反应(图24.5 b, c, d)。

当 $\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$ (DTH)占有一个Re上的四个配位位置就得到 $[\text{Re}_2\text{Cl}_5(\text{DTH})_2]$, 每个Re上有一个Cl可以被膦所置换。在这种情况下, 铼的平均氧化态降低到+2.5, 键级由4降低到3.5, (这是加入一个 δ' 电子不言而喻的结果), 使Re—Re距离发生一些伸长, 而构型是交错式的。羧酸盐能够将金属原子桥连起来形成 $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ 类型的配合物, 它明显地类似于前一族中的二聚体羧酸盐。

与此相反, 在八氯合铼体系中, 顺磁性的 $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ 是最容易获得的物种。Tc的形式氧化态为+2.5, $d(\text{Tc—Tc})$ 等于212pm而

¹⁵ F.A.Cotton, Quadruple bonds and other multiple metal to metal bonds, *Chem. Soc. Rev.* 4, 27—53(1975).

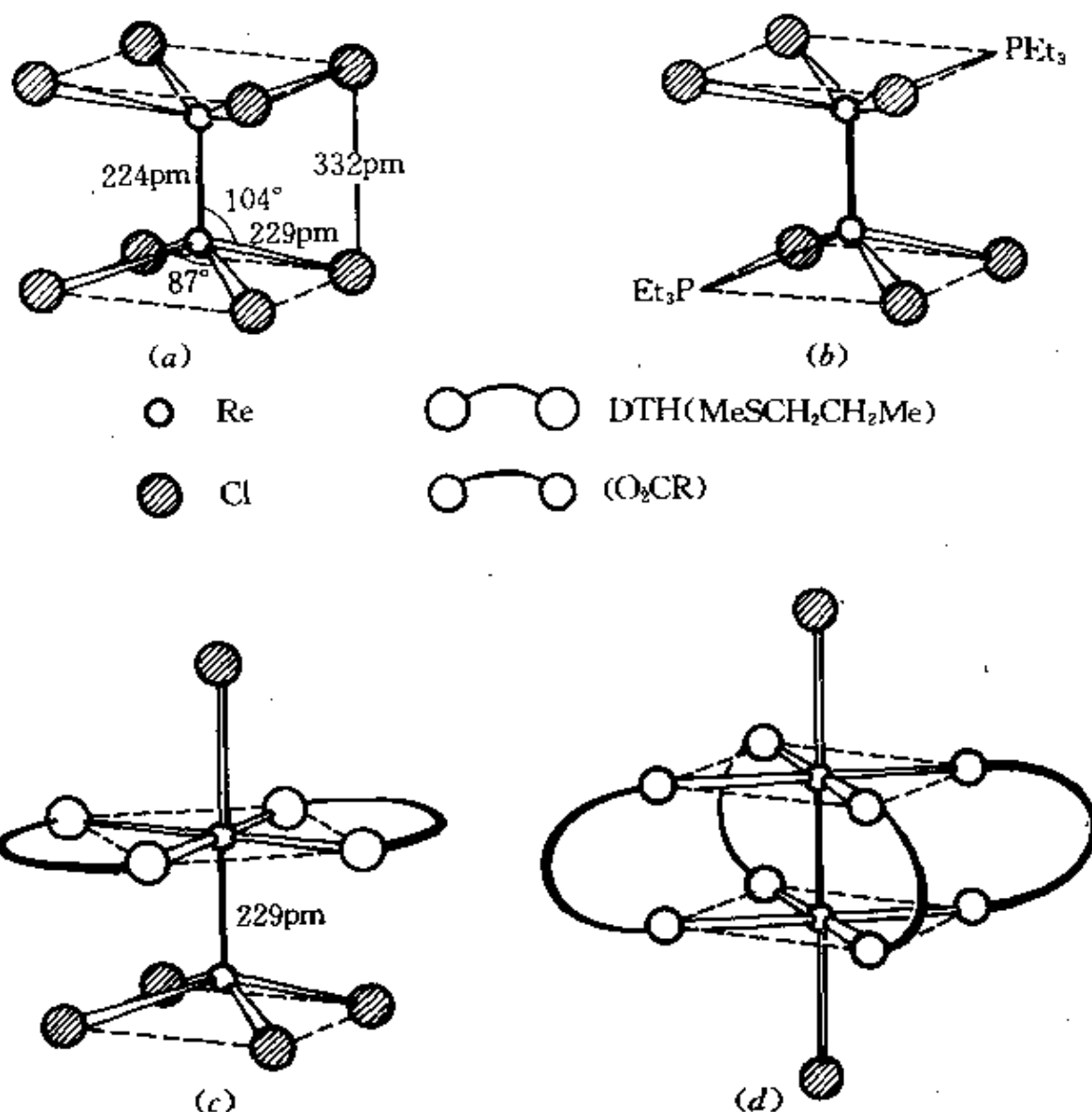


图 24.5 具有多重Re-Re键的一些Re配合物

(a) $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$

(b) $[\text{Re}_2\text{Cl}_6(\text{PEt}_3)_4]$

(c) $[\text{Re}_2\text{Cl}_5(\text{DTH})_2]$ 注意: 因为Re从+3价还原为+2.5价, 键级由4减到3, 失去 δ 键, 才可能有交错式构型。 (d) $[\text{Re}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}_2]$

构型是重叠式的。淡绿色的 $[\text{NBu}_4]^+ [\text{Tc}_2^{\text{III}}\text{Cl}_8]^{2-}$ 最近也已由用Zn/HCl(aq)还原 $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ 所得的产物中分离出来^{15a}。这个

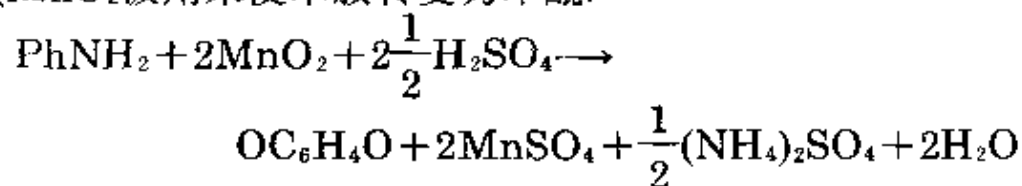
^{15a} F.A.Cotton, L.Daniels, A.Davison and C.Orvig, Structural characterization of the octachloroditechnetate(III)ion in its tetra-*n*-butylammonium salt, *Inorg. Chem.* **20**,3051-5(1981).

化合物与 $[\text{NBu}^{\oplus}]_2 [\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ 严格地成类质同晶, 其 $d(\text{Tc}-\text{Tc})$ 等于 215 pm。为什么去掉 δ^+ 电子后 $\text{Tc}-\text{Tc}$ 距离增大, 以及设想的键级为什么随之由 3.5 增加为 4, 原因尚不清楚。

氧化态 II (d^5)

锝(II)和铼(II)的化学是贫乏的, 主要限于膦配合物和膦配合物。人们最熟悉的是 $[\text{MCl}_2(\text{diars})_2]$, 它们是分别用次磷酸盐和 Sn^{II} 还原对应的 Tc^{IV} 和 Re^{IV} 配合物而得到的, 其中的低氧化态可能是因为以 π 键方式将电子给予配体而变得稳定。实际上最好以锰为这种氧化态的典型, 锰的这种氧化态是研究得最透彻的, 而且在水溶液中是最稳定的, 因此它提供本族中最广泛的阳离子化学。

锰(II)与所有常见的阴离子生成盐, 且大部分是可溶于水的水合物。在商业上最重要因而也是最广泛生产的是硫酸盐, 它形成好几种水合物, 通常形成的是 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。它是用硫酸和一种还原剂处理软锰矿而制得的, 或者是在生产氢醌时作为副产品而得到。 (MnO_2) 被用来使苯胺转变为苯醌:



它是制备几乎一切锰化学制品的起始物料, 并且在世界上土壤中缺锰的地区用于肥料中, 因为 Mn 是植物生长的基本痕量元素。无水的盐具有令人惊异的热稳定性; 即使在赤热状态它也保持不变, 而 Fe^{II} , Co^{II} 和 Ni^{II} 的硫酸盐在这条件下就全都分解了。

具有非配位阴离子的盐的水溶液, 含有淡粉红色的 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子, 它是许多高自旋八面体配合物中的一种, 这些配合物是特别由螯合配体如 en, EDTA 和草酸根等制得的。如所预料, 它们大部分的磁矩接近于纯自旋时的数值 5.92 BM。 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的吸收谱见专题资料中的描述。

Mn^{II} 抵御氧化和还原的能力, 一般归因于对称的 d^5 构型的作用。第一过渡系中随着原子序增加, M^{II} 离子抵御氧化的能力持续

增大的趋势, 在 Mn^{II} 处显然中断了, 它对氧化的抵抗力比左方的 Cr^{II} 和右方的 Fe^{II} 都强。但是 Mn^{II} 离子的高自旋构型并未提供晶体场稳定化能(CFSE; § 19.9), 它的高自旋配合物的稳定常数因此低于邻近 M^{II} 离子的对应配合物, 并且在动力学上是不稳定的。此外, CFSE为零, 并不赋予任一特定的立体化学以优势, 这必定就是它比通常的 M^{II} 离子产生更广范围的立体化学的原因之一。

黄绿色的四面体 $[MX_4]^{2-}$ ($X=Cl, Br, I$) 的盐, 可以由乙醇溶液得到, 特性已充分确定。此外, 已发现一整个系列的加合物 $[MnX_2L_2]$ ($X=Cl, Br, I$), 其中L是N-, P-或AS-给电子配体, 八面体和四面体立体化学都有。由于锰卟啉在光合作用中的可能起作用而使人感兴趣的是 $[Mn^{II}(\text{酞菁})]$, 它是平面正方结构, 与亮黄色的二硫代氨基甲酸盐配合物 $[Mn(S_2CNEt_2)_2]$ 相同。EDTA水溶液与 $MnCO_3$ 反应生成许多配合物物种, 其中有七配位的 $[Mn(EDTA)(H_2O)]^{2-}$, 它具有加冠的三角棱柱结构。最高的配位数(8)存在于阴离子 $[Mn(\eta^2-NO_3)_4]^{2-}$ 中, 它与其它这类离子相似, 近似为12面体结构 (§ 19.4)。

锰(II)中的自旋配对需要大量能量, 只有当配体为CN 和CNR之类时才能得到, 这些配体在光谱化学系列中列于高位。低自旋配合物 $[Mn(CN)_6]^{4-}$ 和 $[Mn(CNR)_6]^{2+}$ 被认为含有相当可观的 π 键作用, 而随这种共价性而来的是易被氧化的性质。正如氢氧化锰(II)被空气氧化为 Mn^{III} , 有过量CN 时, 蓝紫色的 $[Mn(CN)_6]^{4-}$ 的水溶液被空气氧化为暗红色的 $[Mn(CN)_6]^{3-}$ 。

$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 的吸收光谱 (专题资料)

这个光谱(图A)与其它过渡金属阳离子的光谱有两个重要的不同之处:

- (a) 除了由电荷迁移引起的紫外区的吸收带之外, 其它吸收带的强度低得多。
- (b) 有较多的吸收带。

这两个方面的解释来自以下事实: 高自旋 d^5 组态发生任何 $d-d$ 电子跃迁, 必然涉及某些电子自旋的配对。由此立即得知这样的跃迁既是自

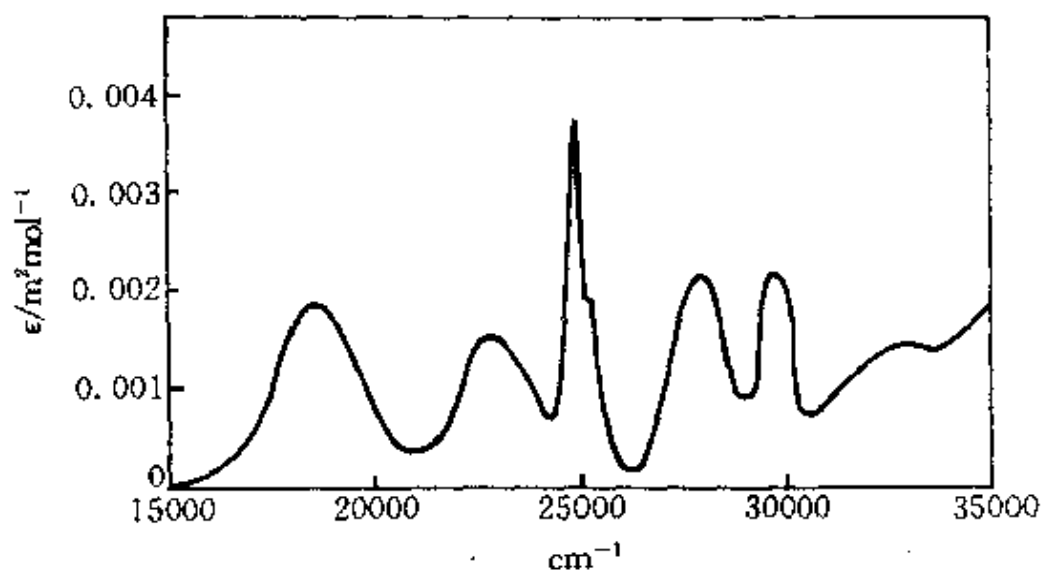


图 A $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的电子吸收光谱
(在约 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 HClO_4 中 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 浓度约 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

旋禁戒的也是轨道禁戒的 (§ 19.8), 因此吸收强度应当非常低。这些吸收所以能够发生是由于弱的自旋—轨道耦合。此外, 虽然在5个轨道中排列5个自旋平行的电子只有一种可能的方式, 如果有两个电子配对以后, 排列的方式就多得多。在Tanabe—Sugano图(图B)中, 可以更定量地看到这一点, 其中基态 6S 光谱项对应于有5个未成对电子组态, 而激发的“自旋四重态”项对应于有两个成对电子组态¹。在自由离子中这种光谱项有4个, 在立方晶体场中它们分裂成不少于10个分项。确定观测到的光谱带归属于哪一类可能的跃迁¹⁶, 关键在于 25000 cm^{-1} 附近的吸收带非常尖锐, 并具有—“肩峰”, 表明有两个吸收非常靠近。在第19章已经指出, 吸收带因分子振动而变宽, 分子振动使 Δ 发生振荡; 吸收带也因自旋—轨道耦合而变宽, 此耦合使 T 项分裂。现在, 观察图B

¹ 对应于只有一个未成对电子的“双重态”项一般能量较高, 但因为由 6S 向它们的跃迁将是双重自旋禁戒的, 所以吸收太弱以致观察不到。

¹⁶ L.J.Heidt, G.F.Koster, and A.M.Johnson, Experimental and crystal field study of the absorption spectrum at 2000 to 8000 Å of manganous perchlorate in aqueous perchloric acid, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6471—7 (1958).

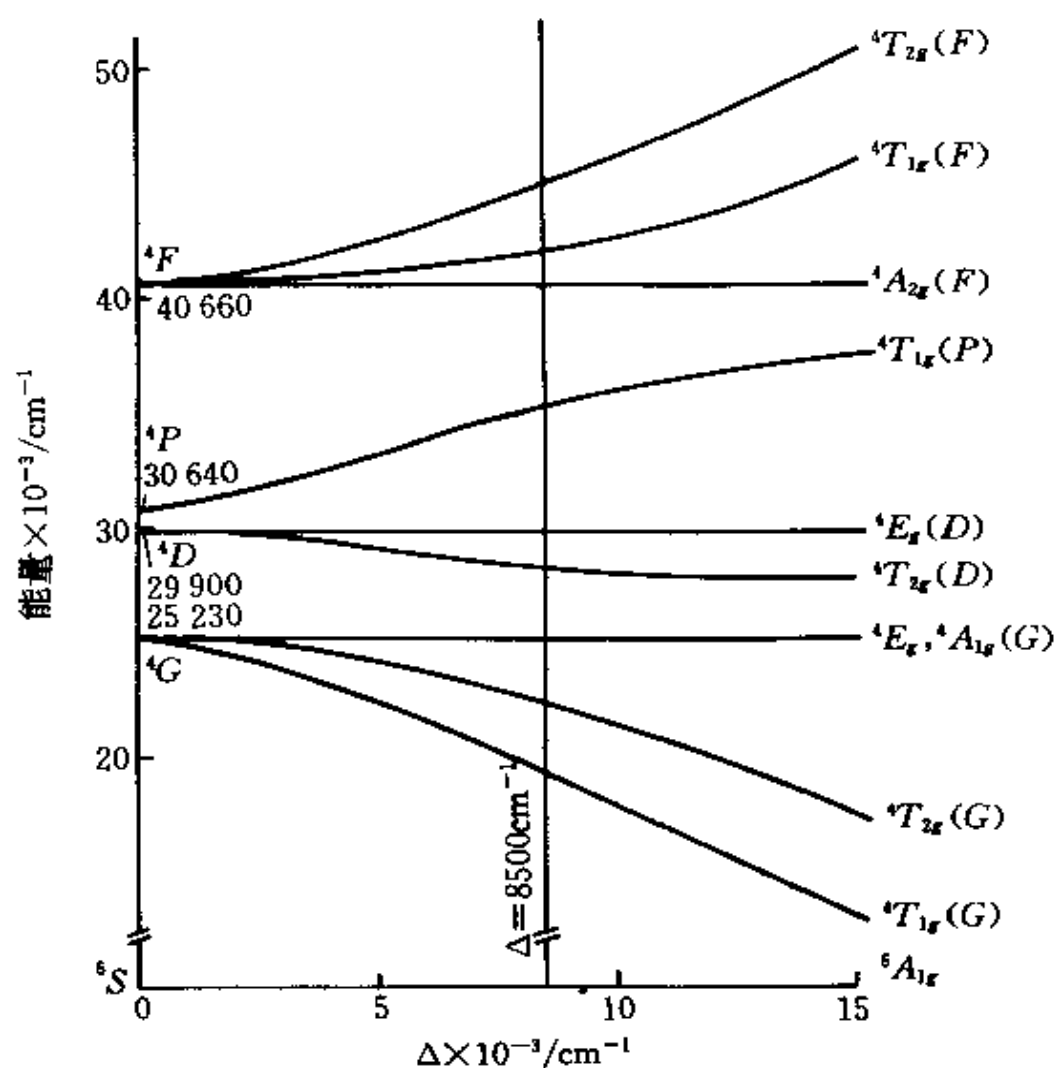


图 B 八面体晶体场中 Mn^{2+} 离子的Tanabe-Sugano图。

所有自旋双重项均未画在图上。

可看到简并的 ${}^4E_g(G)$ 和 ${}^4A_{1g}(G)$ 项与基态 ${}^6A_{1g}$ 项平行。从基态项跃迁到这些态的能量因而既不受分子振动的影响,也不受自旋—轨道耦合的影响(因为不涉及 T 项)所以预料有一个尖锐的吸收带,在 25000 cm^{-1} 附近的吸收带和肩峰就可以相当有把握地归属于 ${}^4E_g(G) \leftarrow {}^6A_{1g}$ 和 ${}^4A_{1g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}$ 跃迁。这说明 Δ 的值是 8500 cm^{-1} ,其它谱带的归属见表A。预测和观察结果相符合表明此归属可靠。

表 A 水溶液中 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的吸收带

吸收带位置/ cm^{-1}		
观察值	估计值	归 属
18 600	19 400	${}^4 T_{1g}(G) \leftarrow {}^6 A_{1g}$
22 900	22 600	${}^4 T_{2g}(G) \leftarrow {}^6 A_{1g}$
24 900		${}^4 E_g(G) \leftarrow {}^6 A_{1g}$
25 150	25 200	${}^4 A_{1g}(G) \leftarrow {}^6 A_{1g}$
27 900	28 200	${}^4 T_{2g}(D) \leftarrow {}^6 A_{1g}$
29 700	29 900	${}^4 E_g(D) \leftarrow {}^6 A_{1g}$

更低的氧化态

在高氧化态下的本族金属的氰配合物已经在前面说明。CN 能适应一定范围的金属氧化态，一方面是由于它带负电，另一方面是由于它能够作为 π 受体；这性质因 M^I 配合物 $K_5[M(\text{CN})_6]$ ($M = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$) 的生成而得到进一步证明（尽管需要用钾汞齐还原才能生成）。但是，关于生成金属氧化态为零的氰配合物的报告，就不是这样可靠了，最近对配位数较高的氰基铈酸盐的存在也提出了疑问¹⁷。在进一步研究以后，可能这领域需要改写。Mn, Tc, Re 处于更低氧化态的其它配合物的例子，将在下一节有机金属化合物中讨论。

24.3.5 有机金属化合物

羰基化物¹⁸，环戊二烯基化物及它们的衍生物在本族化学中如

¹⁷ W.P.Griffith, P.M.Kiernan, and J.-M.Bregeault, Studies on transition-metal cyano complexes. Part 2. Unsubstituted cyanorhenates, $[\text{Re}(\text{CN})_6]^-$, and cyanorhenates with thio-, seleno-, and nitrosyl ligands, *JCS Dalton* 1978, 1411—17.

¹⁸ W.P.Griffith, Carbonyls, cyanides, isocyanides, and nitrosyls, Chap.46 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.4, pp. 105—95, Pergamon Press, Oxford, 1973.

同在前几族中一样,占有中心位置。但涉及的键合作用甚至连它们的化学计量在某些情况下都是难以解决的问题。然而人们的兴趣越来越集中于含有M—C σ 键的化合物的化学,而铼也许是任何过渡金属中这种化合物最丰富的了。

本族中每一元素都只生成一种特性已被确定好的二元羰基化物¹, 锰的羰基化物最好在有CO时, 在压力下还原MnI₂(例如用LiAlH₄)而制得。锆和铼的羰基化物是在压力下将它们的七氧化物与CO一起加热而制得。它们是可升华的同晶型固体: [Mn₂(CO)₁₀] 是金黄色的, 熔点154°C; [Tc₂(CO)₁₀] 是无色的, 熔点160°C; [Re₂(CO)₁₀] 也是无色的, 熔点177°C。它们在空气中的稳定性表现出有规则的渐变: 在110°C以下羰基锰十分稳定, 羰基锆缓慢地分解, 而羰基铼会自燃。经验的化学计量式M(CO)₅暗示这是一个具有17个价电子的顺磁性分子, 但实际观察到的抗磁性(对Mn和Re来说), 表明至少是二聚体结构。事实上, X射线分析显示了图24.6a所示的结构, 其中两个M(CO)₅基团成交错构型, 它们被M—M键维系在一起, 未受成桥配体的支持(与S₂F₁₀比较, § 15.2.3)。

自从Mn, Tc, Re的羰基化物母体分别在1949, 1961和1941年被首次合成以来, 已经制出非常多的羰基化物的衍生物²⁻⁴。比较重要的是羰基阴离子, 羰基阳离子和氢化羰基¹⁹。典型反应概述于以下的方案中图解A~D。

用钠汞齐还原M₂(CO)₁₀得出Na⁺ [M(CO)₅]⁻, 进一步还原²⁰则导致“过还原的”物种 [M(CO)₄]³⁻, 在其中各金属显示出它们已知的最低形式氧化态(-3)。另一方面, 在压力下用AlCl₃和CO

¹ 曾报导过一种三核羰基化物 [Tc₃(CO)₁₂], 但其特性未确定。

¹⁹ B.F.G.Johnson(ed.), *Transition Metal Clusters*, Wiley, Chichester, 1980, 681 pp.

²⁰ J.E.Ellis and R.A.Faltnyck, Highly reduced organometallic anions. I. Syntheses and properties of tetracarbonyl-metalate(3-)-anions of manganese and rhenium, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1801-8(1977).

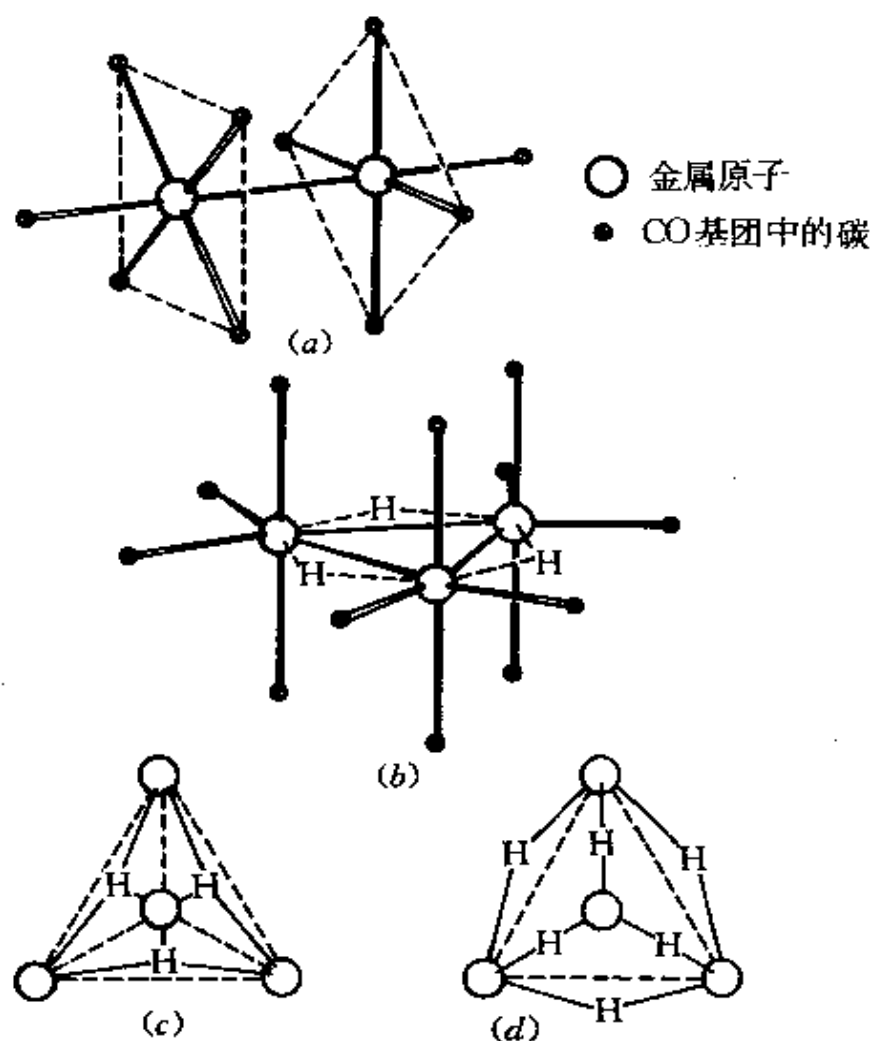
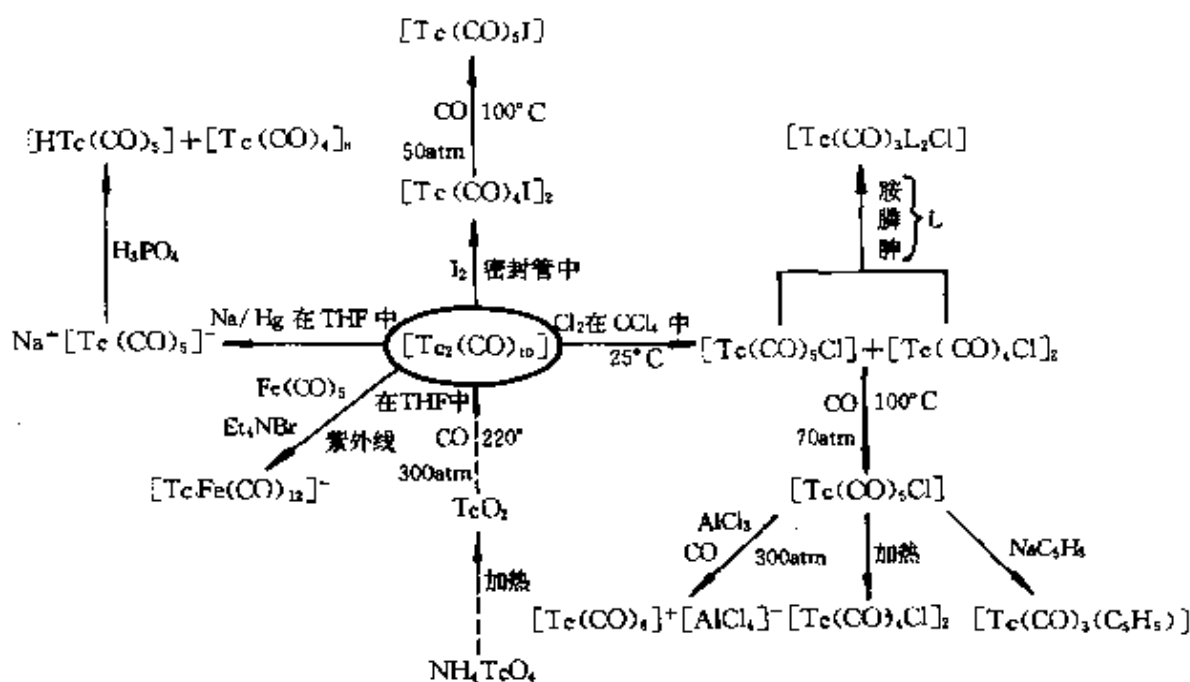


图 24.6 锰族金属的一些羰基化物和羰基氢化物。(a) $[M_2(CO)_{10}]$, $M = Mn, Tc, Re$ ($Mn-Mn$ 293 pm, $Tc-Tc$ 304 pm, $Re-Re$ 302 pm)。(b) $[H_3Mn_2(CO)_{12}]$, $Mn-Mn$ 311 pm。(c) $[H_4Re_4(CO)_{12}]$, $Re-Re$ 289.6到294.5 pm(在这种结构中4个Re原子位于四面体的顶角,四个面上有4个H原子形成桥键;图中是在一个Re的上方看这分子时看到的形状,这个Re把第4个H遮住了。为了清楚起见,CO基团未画出,但三个CO连接于每一Re上,其位置“重叠”于四面体的棱。(d) $[H_6Re_4(CO)_{12}]^{2-}$, $Re-Re$ 314.2~317.2 pm(与(c)中相同,4个Re原子位于四面体的顶角,为了清楚起见,CO被省略不画,但是现在连接于每一Re上的三个CO基团相对于四面体的棱发生“交错”,而6个H原子则被认为在这些棱上形成桥键。)

处理 $[M(CO)_5Cl]$, 生成 $[M(CO)_5]^+ AlCl_4^-$, 由它可得到这阳离子其它的盐。 $[M(CO)_5]$ 的酸化生成八面体形状的单体 $[MH(CO)_5]$; 许多高聚体羰基化物已通过还原 $[M_2(CO)_{10}]$



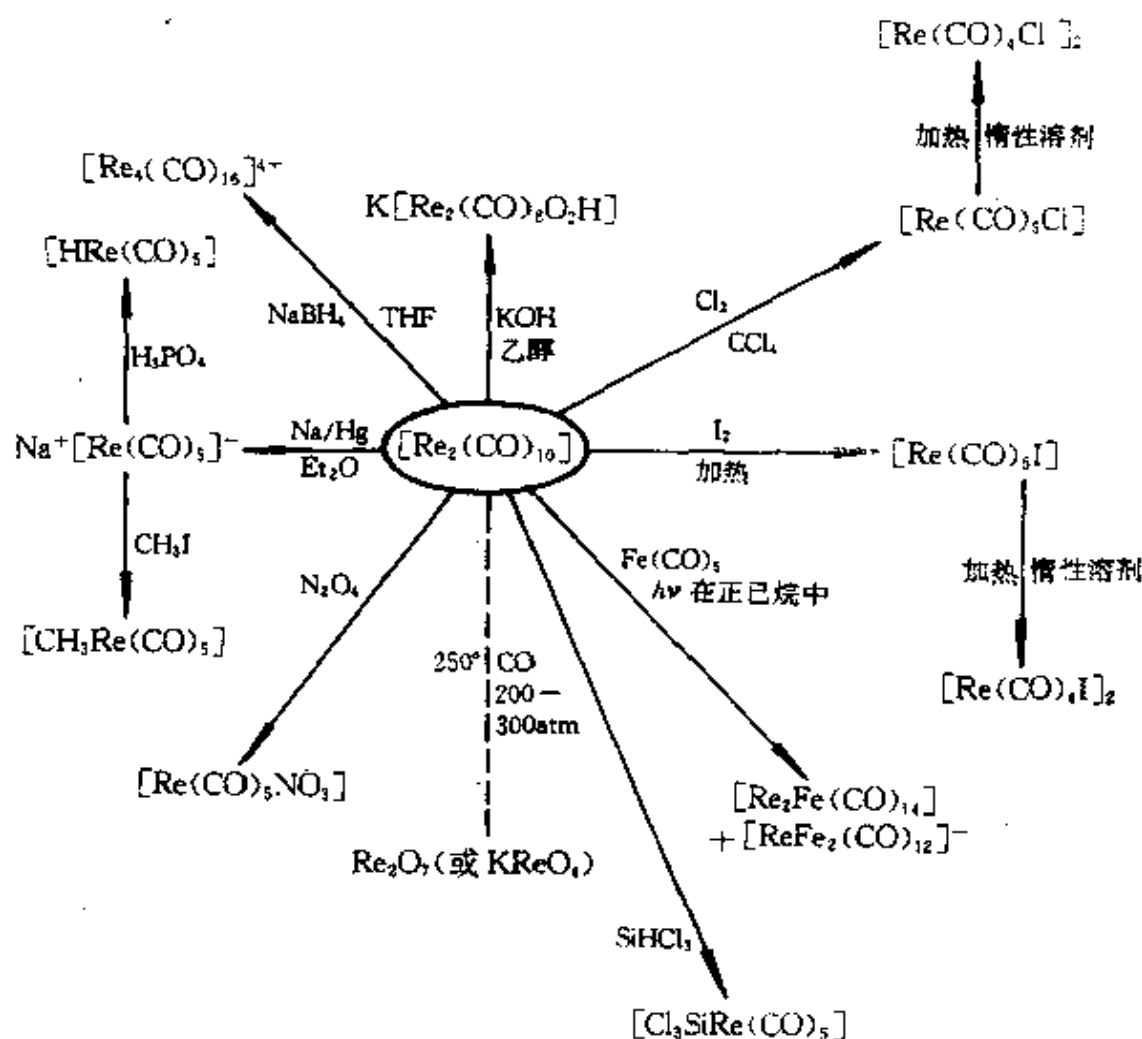
图解 B $[\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$ 的一些反应及其衍生物²¹

而制得, 包括有趣的氢桥配合物如 $[\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]$ (H原子位置被确定的第一个过渡金属簇状化合物)²¹, $[\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}]$ 以及 $[\text{H}_6\text{Re}_4(\text{CO})_{12}]$ ²² (图24.6)^{21a}。

用 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ 处理四氢呋喃中的 MnCl_2 时, 生成琥珀色的二茂锰结晶 $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, 熔点 172°C 。它对空气和水都十分敏感, 并具有很不寻常的磁性。它是反铁磁性的, Néel 温度为 134°C ; 但在稀的烃类溶液中并且“掺杂”着固态 $\text{Mg}^{II}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 时, 它具有 5.86BM 的磁矩, 对应于 5 个未成对电子。这曾被认为是, 证明有高自旋离子构型, 且具有分子间相互作用并导致反铁磁性的证据。另一方面, 它

²¹ S.W.Kirtley, J.P.Olsen, and R.Barr, Location of the hydrogen atoms in $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$: a crystal structure determination, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4532—6 (1973).

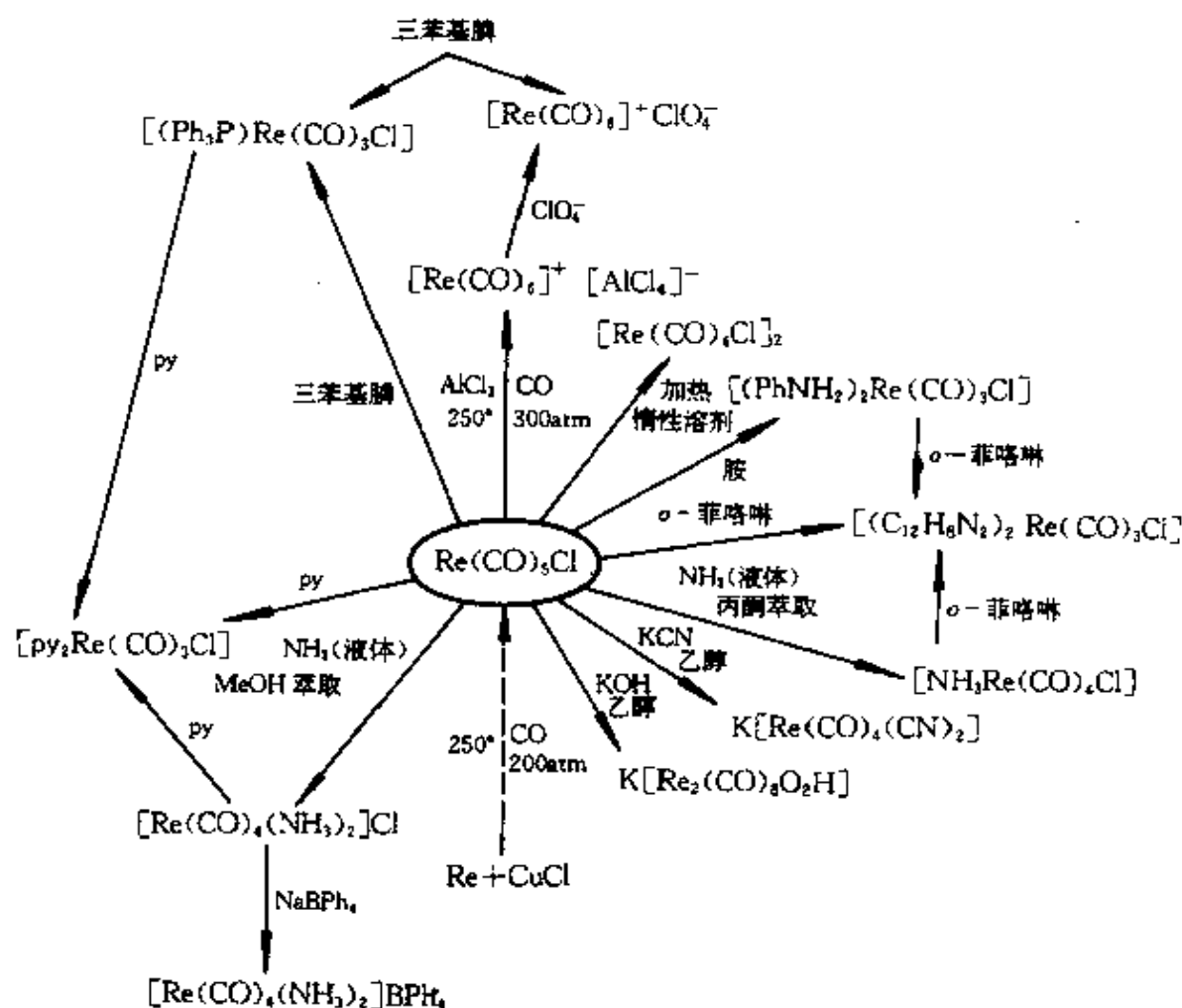
^{22a} A.P.Humphries and H.D.Kaes, The hydrido-transition metal cluster complexes, *Prog. Inorg. Chem.* **25**, 145—222 (1979); R.Hoffmann, B.E.R.Schilling, R.Bau, H.D.Kaes, and D.M.P.Mingos, Electronic structure of $\text{M}_4(\text{CO})_n\text{H}_n$ and $\text{M}_4\text{Cp}_4\text{H}_n$ complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6088—93 (1978).



图解 C 羰基铼的一些反应

在红外光谱、熔点等方面与二茂铁的相似性, 以及醚类溶液中的低电导率, 又使人认为它有共价性; $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ 的夹层式结构, 如X射线研究所显示的, 与两种键合类型中不论哪一种都不矛盾²²。但是, $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2]$ 甚至在稀溶液中也保持低于五个未成对电子的正常磁矩, 最近被引证为第一个表现出高自旋 \rightleftharpoons

²² M.L.H.Green. *Organometallic Compounds*. 3rd edn., Vol. II. Methuen, London, 1967(见 § 4.3.7).



图解 D 羰基氯化铼的一些反应

低自旋平衡(图24.7)的 Mn^{II} 化合物的例子²³。考虑到 C_5H_5 和 C_5H_4Me 两个配体的相似性,这就使人认为锰茂本身从电子角度来看可能很接近于高自旋/低自旋转变点,而键合情况可认为与二茂铁相似,但分子轨道非常接近,以致允许高自旋构型,这在金属

²³ M.E.Switzer, R.Wang, M.F.Rettig, and A.H.Maki, On the electronic ground state of manganocene and 1, 1' - dimethylmanganocene, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7669 - 74 (1974); A.Almenningen, S. Samdal, and A.Haaland, Molecular structure of high- and low- spin 1, 1' - dimethylmanganocenes determined by gas phase electron diffraction, *JCS Chem. Comm.* 1977, 14 - 15.

茂化合物中是独一无二的。这也是我们已知的 Mn^{II} 抗拒自旋配对的另一个例子。反铁磁性的确切来源尚未确定。

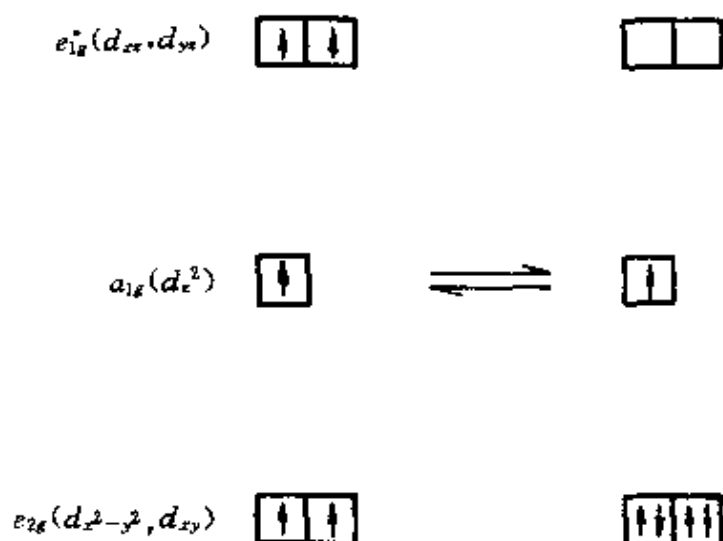
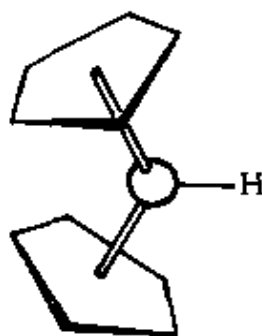


图 24.7 $[Mn(\eta^5-C_5H_5)_2]$ 的自旋平衡

图中示出的轨道是在金属茂分子轨道图中的主要以金属为主的轨道。

类似于二茂锰的Tc和Re化合物并未发现。反之，用 C_5H_5Na 在四氢呋喃中处理 $TcCl_4$ 或 $ReCl_5$ 时，可得到黄色的结晶产物，它是抗磁性的，因而不可能是单聚体 d^5 化合物 $[M(C_5H_5)_2]$ ，虽然此化学式与元素分析相符。结果证明铼的化合物（假定，铪的化合物也相同）是一种 Re^{III} 的氢化物，其中两个 C_5H_5 环互相倾斜（图24.8）²⁴。尽管这样缺乏对称性，在环茂二烯环上的各质子只给出一个核磁共振信号。这被认为是由于各个环围绕金属—环轴快速旋转，因而使得各个质子不可区分。



最简单的 σ 键 $Re-C$ 化合物是绿色的 $ReMe_6$ 晶体，它是顺磁性，对热不稳定。它是继 WMe_6 之后合成出来的第二个六甲基过渡金属化合物（1976

图 24.8 $[Re(\eta^5-C_5H_5)_2H]$ 的结构

²⁴ J.W.Lauher and R.Hoffmann, Structure and chemistry of bis (cyclopentadienyl)- ML_n complexes. *J.Am.Chem.Soc.* **98**,1728-42(1976).

年)²⁵。它和 LiMe 反应生成不稳定的,能自燃的 $\text{Li}_2[\text{ReMe}_8]$,此化合物具有正方反棱柱结构,把氧放入其配位界内可以大大提高稳定性,证据如 $\text{Re}^{\text{VI}}\text{OMe}_4$,它在 200°C 以下对热稳定,而 $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_3\text{Me}$ 则对空气稳定²⁶。

现已制成一整个系列的烷基铼簇状化合物(特别是烷基为 CH_2SiMe_3 的簇合物)。制备时以蓝色三聚体 $\text{Re}_3\text{Cl}_3\text{R}_6$ 为原料,它的结构(图24.9,a)以 Re_3Cl_9 的结构(见图24.3)为基础。以三个R基置换

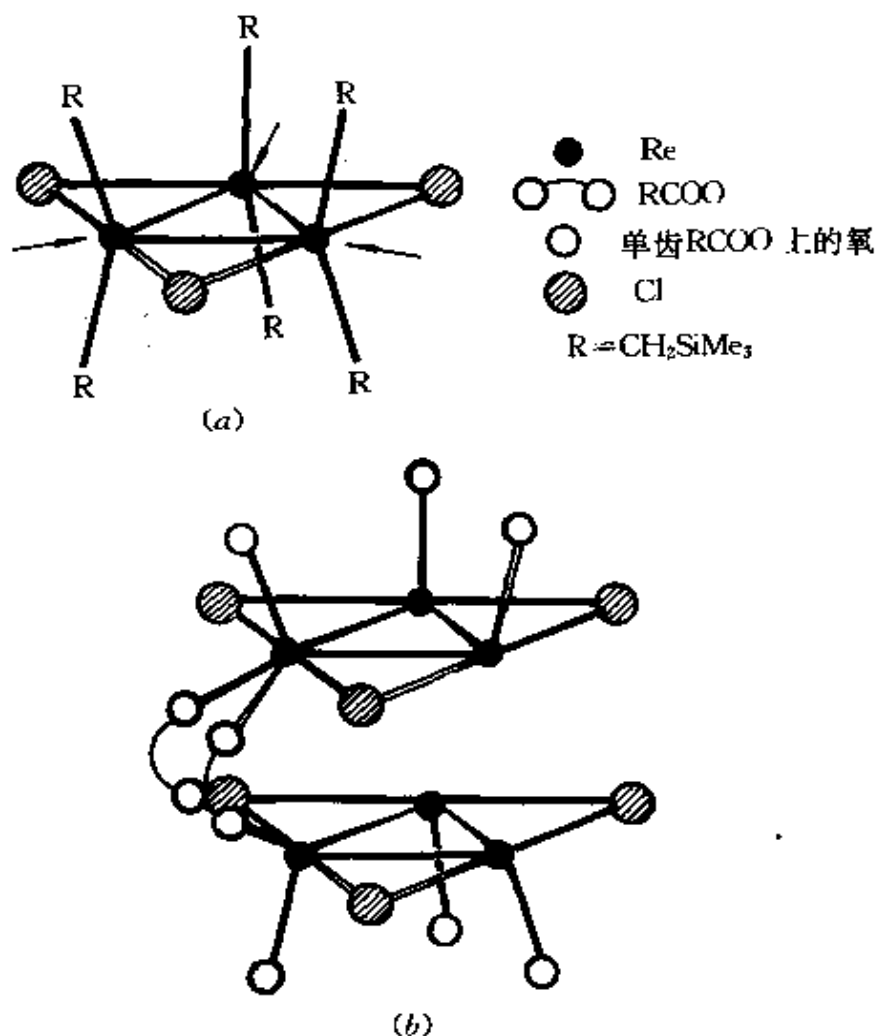


图 24.9 铼的簇状化合物

- (a) $[\text{Re}_3\text{Cl}_3\text{R}_6]$, 箭头表示空的配位位置, 新加的配体可以连在这些位置上。
 (b) $[\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{O}_2\text{CR})_6]$ 的一种可能的结构, 为清楚起见, 在6个成桥的羧酸根基团中只画出了两个。

$\text{Re}_3\text{Cl}_3\text{R}_6$ 中的三个氯桥就生成 $\text{Re}^{\text{III}}_3\text{R}_9$, 还可以最多再有三个配体(如膦)加到 Re_3 平面中。如果附加的基团是烷基, 就可得到新的 Re^{IV} 簇合物 Re_3R_{12} 。另外, 使用羧酸根之类的成桥基团可以生成 Re_6 物种²⁷, 其结构可能如图24.9b的类型, 但尚未证实。烷基铼和铼簇合物化学的领域最近正在迅速扩展, 正被合成出来的化合物在仅仅几年以前也是完全想像不到的。

²⁵ K.Mertis and G.Wilkinson, The chemistry of rhenium alkyls. Pt.III. The synthesis and reactions of hexamethylrhenium(VI), *cis*-trimethyldioxorhenium(VII), and the octamethylrhenium(VI)ion, *JCS Dalton* 1976, 1488--92.

²⁶ I.R.Beattie and P.J.Jones, Methyltrioxorhenium: an air stable compound containing a carbon-rhenium bond, *Inorg. Chem.* 18,2318--19(1979).

²⁷ P.G.Edwards, F.Felix, K.Mertis, and G.Wilkinson, Interaction of trirhenium (III) cluster alkyls with carboxylic acids, β -diketones and diphenyltriazine, *JCS Dalton* 1979,361--6.

第 25 章

铁 钉 钹

25.1 引 言

Fe、Ru、Os;Co、Rh、Ir;Ni、Pd和Pt这九种元素一起构成了Mendeleev周期表的第Ⅷ族。此处拟将它们像其它过渡元素那样按“垂直的”三元素组处理,但由于本族还存在着显著的“水平的”相似性,故也常有将Fe、Co和Ni与另外六个元素(统称为“铂”金属)相区别,并按这两个元素组分别加以研究的。

由于铁的巨大的重要性,使得Fe、Ru和Os这个三元素组在第Ⅷ族、甚至整个过渡元素区占有主宰地位。人们在史前时代就已经知道铁这个元素,在人类物质文明的发展过程中,还没有一种别的元素曾经起到过比它更为重要的作用。被断定为公元前约四千年时制成的铁珠无疑来自于陨石,但较晚时期的用木炭还原铁矿石而制得的样品不是铸造的,因为当时还没有采用任何形式的风箱来获得足够高的温度。人们只能是通过长时间地锻打由铁矿石的低温还原所产生的海绵状物质来使它具有某种形状的。铁看来是在公元前三千年的某个时候首先由小亚细亚的黑梯人^{*}熔炼出来的,然而这种熔炼方法的价值是如此之大,以致于它的秘诀被小心地隐藏起来,只是在公元前1200年左右,随着黑梯帝国的最终垮台,这种知识才得以传播开来,从而开始了“铁器时

^{*} 小亚细亚(Asia Minor)系指黑海与地中海之间的亚洲部分,而黑梯人(Hittites)则是古代生活在小亚细亚东部和叙利亚北部的一个部族。——译者注

代”¹。在近代,焦炭作为还原剂引入炼铁业中产生了深远的影响,并且成为引发工业革命的主要因素之一。“Iron”这个名称起源于盎格鲁-撒克逊语(iren, 参照德语的Lisen)。符号“Fe”以及诸如“ferrous”之类的词汇都是从拉丁语“ferrum”铁引伸出来的。

在生物学上,铁在氧的输送和储存以及在电子的输送中起着关键的作用,可以有把握地说,没有铁就没有生命,仅仅在细菌世界里可能有极个别的例外。此外,在最近的30年里,本来已经很丰富的铁的有机金属化学又取得了巨大的进展,二茂铁²的发现和对它性能的确定给这一整个领域里的工作增添了新的动力。

钌和锇,虽然是有意义和有用的,但决不能与铁相比拟,而且它们是相对的新来者。它们是在粗铂溶于王水后所剩下的残渣中被分别发现的;钌是在1844年由K.Klaus从产自乌拉尔(Urals)山脉的矿石中提取出来的,他用俄罗斯(Russia)的拉丁名字Ruthenia来命名它;而锇是在1803年由S.Tennant获得的,他用希腊字“气味”(ὀσμη, osme)来命名它,这是因为锇的挥发性氧化物OsO₄有特征的、刺激性的气味(注意:OsO₄是非常毒的)。

25.2 元 素

25.2.1 元素在地球上的丰度和分布

钌和锇通常以金属状态与其它“铂”金属及“铸币”金属共存。铂金属的主要来源是南非和加拿大的Sudbury的镍-铜硫化物矿

¹ V.G.Childe, *What Happened in History*, pp. 182—5, Penguin Books, London, 1942.

² J. S. Thayer, Organometallic chemistry: a historical perspective, *Adv. Organometallic Chem.* 13, 1—49 (1975).

石, 以及俄罗斯乌拉尔山脉的河沙。它们是稀有元素, 其中钌尤为稀少, 据估计它们在地壳岩石中的丰度仅为 $0.0001\text{ppm}(\text{Ru})$ 和 $0.005\text{ppm}(\text{Os})$ 。然而, 如同锰族那样, 在两个较重元素的丰度和第一个元素的丰度之间有悬殊的差别。

铁的原子核特别稳定, 这使得铁具有较高的宇宙丰度(第1章, § 1.4.5), 据认为, 它是地核(其半径约为3500公里, 即2150英里)的基本组分, 也是“铁陨星”的主要成分。现已知道, 月球土壤的大约0.5%是金属铁, 因为这层土壤的平均深度是10米, 所以在月球表面上必然含有 $\sim 10^{13}$ 吨铁。铁在地壳的岩石里占6.2%, 也就是 62000ppm , 它是第四个丰度最高的元素(在氧、硅和铝之后)和第二个丰度最高的金属。它还以氧化物和碳酸盐的形式广泛地分布着, 它们当中主要有: 赤铁矿(Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)、褐铁矿($\sim 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和菱铁矿(FeCO_3)、黄铁矿(FeS_2)也是常见的, 但由于脱硫困难, 它不能作为制铁的一种原料。铁的分布显著地受到风化作用的影响。从硫化物和硅酸盐矿石的浸出物一般分别以 FeSO_4 和 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 的形式出现。在溶液中, 这些物质很快地被氧化, 甚至在微碱性的条件下也会产生氧化铁(III)沉淀。因为铁矿石容易得到, 所以在大规模生产中, 它们的开采可以限于那些品位最高的矿石。世界上最大的铁矿在西澳大利亚的鲸背山(Mt. Whaleback): 这个矿在1969年才开始开采, 但现在每年已能生产4千万吨高品位的赤铁矿(70% Fe)。

25.2.2 单质的制备与用途

纯铁是用氢还原纯的氧化铁或氢氧化铁小规模地生产的, 也可用羰基法生产, 即在压力下将铁与一氧化碳共热, 并且在 250°C 将所生成的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分解, 产生粉末状的金属。然而, 铁不是以纯态而是以型号繁多的钢材形式得到最广泛的用途, 铁的世界年产量约7亿吨。

使铁矿石转变为钢的第一阶段是在高炉(见专题资料)里完成

的,高炉是人类用来生产任何一种金属时所用吨位最大的设备。铁矿石在那里被焦炭还原¹,与此同时石灰石将矿石中的一切砂子或粘土结合成熔渣而除去。熔融的铁被放出来,浇入具有所需形状的模具里或者铸成铸块(“生铁”)以供进一步加工—因此称为“铸铁”或“生铁”。这是铁的一种不纯的形式,其中含有大约4%的碳以及数量不等的Si、Mn、P和S。它虽然很硬但是脆得出了名。为消除这缺点必须除去非金属杂质。在目前已经废弃的“搅炼法”中是用赤铁矿将非金属杂质氧化掉,生成纯净得多的“锻铁(熟铁)”,这种铁坚韧而可锻,很适合机械加工。然而,如今大部分生铁都被转化成含0.5%~1.5%C但含极少S或P的钢了。在这种场合下,氧化通常是用若干相近的方法之一借助于纯氧(碱性氧气法即BOP)实现的,但平炉和电弧炉也是常用的,而具有重大历史意义的却是酸性转炉(Bessemer Converter,见专题资料)炼钢法。“软钢(低碳钢)”比锻铁便宜,强度比铸铁高而且较易加工;它还有胜过这二者的优点,即它能够通过加热到赤红随后在水或矿物油中迅速冷却(淬火)的办法硬化,还能通过重新加热到200~300℃随后比较缓慢地进行冷却来“回火”。通过改变加热温度和冷却速率,以及控制钢的精细组成(见下),就能够控制钢的硬度、弹性和韧性。具有各种特定物理性质的合金钢是通过添加适当的合金或金属来制备的。

¹ 总的来说,实际还原剂是CO。曾经做过许多尝试以实现用热的CO+H₂气(从天然气或矿物燃料制取)²进行矿石的“直接还原”。在比高炉操作温度低得多的温度下,还原作用被限制在矿石内,产生一种“海绵状”铁,并留下相对未变的脉石。如果脉石的数量和组成对于随后转变成钢的过程(最通常是用电弧炉来实现)没有不利影响的话,那末这种方法就提供了一种有可能节省燃料的途径。作为通常以焦炭为基础的高炉/碱性炼钢路线的一种替代方案,这种直接还原/电弧炉路线很可能变得越来越有吸引力。尤其是对小规模生产和焦炭不易得到的情况。

² K.S.Pitt, Direct reduction of iron ore, *Iron and Steel Inst.* 242--51 and 347-53 (1973).

铁和钢^(专题资料)

大约在1773年,为了克服烧炭所用木材的短缺,Abraham Darby开发出一种用煤生产碳(焦炭)的方法,并在他建于什罗浦夏(Shropshire)的柯尔布鲁克特尔(Coalbrookdale)的高炉中用焦炭代替了木炭。效果是惊人的,它使炼铁成本大大降低并使炼铁规模迅速增大,以致在随后的数十年中什罗浦夏的铁首次被用于生产诸如蒸汽机用的铁汽缸、铁轨、铁船和轮船、铁水管及铁架建筑物。1779年在附近架设起屹立至今的、横跨斯伐恩河(River Severn)的铁桥,在它周围发展起来的小镇以它为名,成了从炼铁工业“开创”工业革命这一进程的纪念碑。

18世纪以来,高炉(图A)一直是炼铁业的基础⁶,尽管它的规模(而

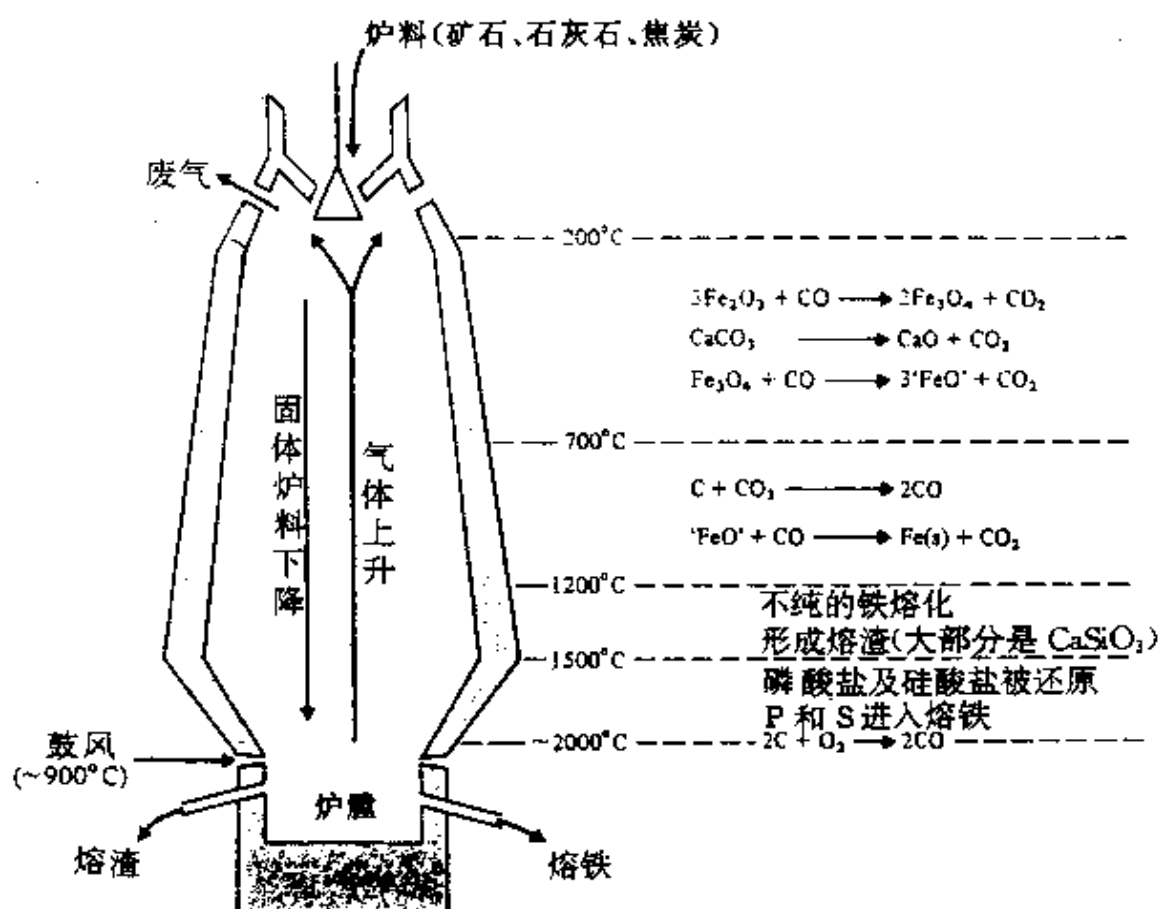


图 A 高炉(示意图)

⁶ Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edn, Vol. 13, pp.735-763, Interscience, New York, 1981, and M.Finniston, The technological future of the steel industry, Chem.Ind. 1976. 501-8.

⁷ C.B.Alcock, Principles of Pyrometallurgy, pp.186-9, Academic Press, London, 1976.

不是原理)发生了巨大的变化: 最大的现代高炉的炉膛直径为14米, 铁的日产量高达1万吨。

高炉先用矿石(通常是赤铁矿)、焦炭和石灰石的混合物装填好, 然后从它的底部鼓入热空气或带有燃料油的热空气。焦炭就燃烧起来, 由此产生的强热使靠近炉底的温度达到将近2000℃, 而炉顶处的温度大概有200℃, 最终的结果是矿石被还原成铁, 含二氧化硅的脉石与石灰石形成熔渣(主要是CaSiO₃):



熔铁以及浮在铁上的熔渣聚集在炉底并被分别放出。当炉料下移时, 要从炉顶给高炉补料, 使过程得以连续进行。实际发生的反应当然要比这多得多, 在图A中也仅仅是约略列出比较重要的一些反应, 详细情况极为复杂, 至今尚未完全弄懂。造成这种复杂情况的原因(至少是部分原因)是鼓风在炉中通过得很快(~10秒), 这就使那些气-固反应不能达到平衡。主要的还原作用发生在靠近炉顶的地方, 即上升的热气体与下降的炉料相遇之时。石灰石也在此处转变成CaO。还原到金属的过程是在更高的温度下完成的, 此后发生熔化, 并在铁中除C之外还溶进Si和P。锰的存在可大大减轻S的有害吸收, 因为二者形成MnS而进入熔渣。基于这个原因, 熔渣必须具有适当的流动性, 为此, 如果必要的话, 要添加砂砾(SiO₂)来维持碱(CaO): 酸(SiO₂)之比值。这种炉渣以后可用作建筑材料(轻质水泥砖、墙壁保温层)及制造某些类型的水泥。

酸性转炉法(Bessemer法) 传统上, 采用“搅炼”法将生铁转变成熟铁, 其时用人工将熔铁与赤铁矿混合, 把过量的碳和其它杂质烧掉。一些熟铁随后用本质上是小规模的和昂贵的方法, 例如渗碳法(熟铁棒与木炭一起长时间加热)和坩埚法(熟铁加适量的木炭熔融), 转变成钢。在19世纪中叶以前, 需求量已经达到这样一个水平, 以致于搅拌法成了生产发展的瓶颈。然而在1856年, H. Bessemer[一位法国避难者的儿子, 1813年生于哈德福夏(Hertfordshire)]取得了以他的名字命名的方法的专利权: 这个方法是把熔化了的生铁倾入一个“转炉”中, 让空气吹过熔体, 直到其含碳量降到足够低为止。生铁的碱性杂质与转炉的含二氧化硅的衬里形成炉渣, 然后加入锰(以镜铁即一种锰铁合金的形式)来控制硫的含量和吸收掉氧气。添加锰的办法是R. Mushet提出来的, 它对Bessemer法成功至关重要。此后10年英国的钢价由每吨70英镑暴跌至15英镑。更加惊人的是, Andrew Carnegie于1782年在美国采用此方法, 使用来自苏必利尔湖(Lake Superior)地区的矿石并且开始制造钢轨;

到1898年时钢轨价格已经从每吨160美元跌到17美元⁶。这个方法统治世界炼钢业直到大约1910年:

1879年, S.G. Thomas和P.C. Gilchrist堂兄弟用石灰石或白云石做转炉衬里(即“碱性的”Bessemer法)。这种方法允许使用含磷高的矿石, 磷和其它酸性杂质被结合成碱性炉渣(可以用作肥料)而除去。

平炉法 这种方法是德国出生的William Siemens爵士发明的, 它在Bessemer法之后不几年就得到了采用。氧化作用是在一个浅炉膛中实现的, 它通过使用酸性的或碱性的衬里来适应不同类型的生铁进料。平炉法需要从外部加热, 而且, 虽然不像Bessemer法那样立即得到普及, 但最终还是取代了它。主要是由于平炉法能更好地控制钢的成分和节省更多的燃料。而这种方法接着又被BOP取代了。

碱性氧气法(BOP) 这种方法是在1952年首创于奥地利, 它有好几种改进型式, 由于产钢速度较快, 从创立以后已成为非常普遍的方法了。将纯氧经由一支可以伸缩的钢“喷枪”吹入盛在一只碱性衬里的炉子中的熔融的生铁, 或者从它的表面上吹过去。杂质形成熔渣, 通常用使炉子倾斜的办法除去。

电弧法 由Siemens在1878年取得专利, 它用一股电流通过金属(直接电弧), 或是一个在金属正上方的电弧(间接电弧)作为加热的手段。这种方法广泛用于合金钢及其它优质钢的生产中。

1980年铁矿石的世界产量是9亿零4百万吨(其中(前)苏联占27%, 巴西占13%, 澳大利亚占11%, 中国和美国各占~8%)。同年世界粗钢产量为7亿零6百万吨, 生铁产量为5亿零7百万吨。各主要钢铁生产国之间的分配如下表所示(以%表示):

	(前)苏联	日本	美国	(前)联邦德国	中国	其他各国
粗钢(7.06亿吨)	21.0	15.8	14.4	6.2	5.3	37.3
生铁(5.07亿吨)	21.1	17.3	11.3	6.7	7.5	36.5

钌和铑是从“铂富集物”生产的, 后者通常是在电解精炼镍时的阳极泥中获得。先将这种阳极泥用干水处理以除去Pt、Pd和Au(它也在场), 再通过与碳酸铅共热和用硝酸处理以可溶的硝酸银形式除去Ag。然后用不溶的残渣来提取Ru、Os、Rh和Ir, 图25.1

⁶ Bertrand Russell, *Freedom and Organization 1814-1914*, pp.373-5, George Allen & Unwin, London, 1945.

所略示的就是一种方法。这些金属都是以粉末或海绵状得到的,通常用粉末冶金技术将它们熔凝。钌的主要用途是使铂和钯变硬,铑也用在生产非常硬的合金上,后者适用于制造像仪器枢轴之类的东西。同所有铂系金属一样,Ru和Os具有相当大的催化能力,它们可能被优先使用在有特殊效果的地方,例如在某些加氢反应中。然而,受供不应求(世界年产量仅约为几吨)及由此而引起的高价格的限制^{*},它们的工业应用是比较少的。

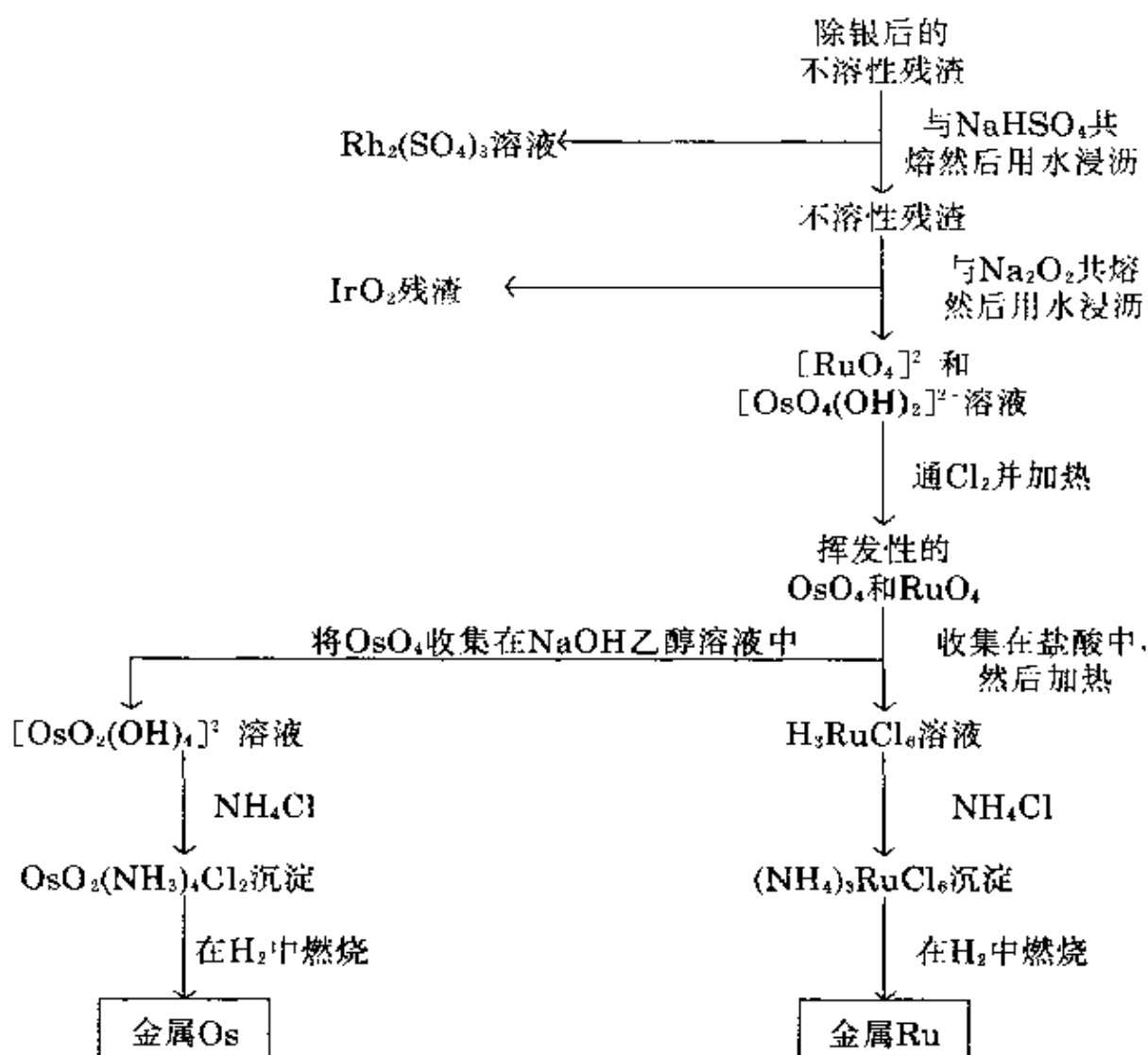


图 25.1 提取钌和铑的流程图

^{*} Ru和Os的重量,如同大多数贵金属那样,通常标记为金衡盎司(啊): 1金衡盎司=1.097常衡盎司=31.103g。

25.2.3 元素的性质

表25.1概括了Fe、Ru和Os的一些重要的性质。应该特别指出的是，Ru和Os在自然界有好几种同位素，而且难以测得它们的经过校准的相对丰度，从而限制了它们原子量测定的精确度。

表 25.1 元素铁、钌和锇的某些性质

性 质	Fe	Ru	Os
原子序	26	44	76
天然存在的同位素种数	4	7	7
原子量 ^(a)	55.847 ^(a)	101.07 ^(a)	190.2
电子组态	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
电负性	1.8	2.2	2.2
金属半径(12-配位的)/pm	126	134	135
有效离子半径/pm	—	36 ^(b)	39 ^(b)
(加标记 ^(a) 者为4-配位	—	38 ^(b)	52.5
的，其余为6-配位的)	25 ^(a)	—	54.5
	—	56.5	57.5
	58.5	62	63
	55(低自旋)， 64.5(高自旋)	68	—
	61(低自旋)， 78(高自旋)	—	—
熔点/℃	1535	2282(±20)	3045(±30)
沸点/℃	2750	外推值4050 (±100)	外推值5025 (±100)
$\Delta H_{\text{融}}/\text{kJ mol}^{-1}$	13.8	~25.5	31.7
$\Delta H_{\text{汽}}/\text{kJ mol}^{-1}$	340(±13)	—	73.8
$\Delta H_{\text{f}}(\text{单原子气体})/\text{kJ mol}^{-1}$	398(±17)	640	791(±13)
密度(20℃)/g cm ⁻³	7.874	12.41	22.57
电阻率(20℃)/μΩ cm	9.71	6.71	8.12

^(a)后面有一个(a)的，所引用的最后一位数字可靠到±3；其它的，所引用的最后一位数字可靠到±1。

^(b)配位数为4。

这三个单质都是银白色和有光泽的。纯铁相当软，容易加工，但钨及钼在这方面不如铁。固体的结构是典型的金属结构，钨和钼为六方密堆积，而铁在室温下为体心立方(α -铁)。但是，铁的行为很复杂，它在较高的温度(910℃以上)以一种面心立方的形式存在(γ -铁)，在1390℃，低于其熔点的145℃时，又恢复到体心立方(δ -铁)。从工艺上讲，碳的含量关系重大，这可以从Fe/C相图(图25.2)看明白，该图也有助于说明前面提到过的淬火和回火过程。当

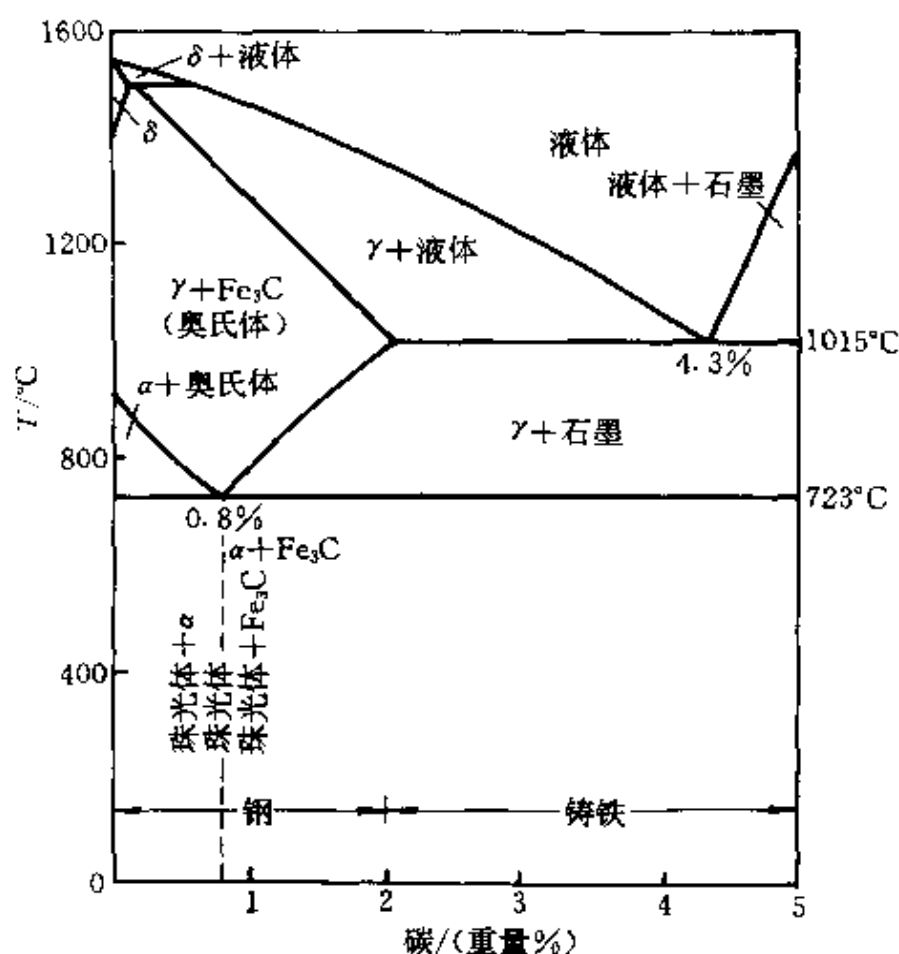


图 25.2 低碳浓度下的铁-碳相图

含碳量达到4.3%时，熔点从1535℃降至1015℃，使得高炉中的铁容易熔化，而 Fe_3C （“渗碳体”）在 α -铁中的溶解度比在 δ -和 γ -铁中低，因此可用改变热钢的冷却速率的办法生产各种介稳形式的钢。在高温下， Fe_3C 的 γ -铁固溶体即通常所说的“奥氏体”占优势。

假如含碳量为0.8%，缓慢地冷却到723℃以下会使 Fe_3C 分离出来而与 α -铁形成交替的层。由于它在抛光时的外貌，被称为“珠光体”，此种物质相当软并且有延展性。然而，当迅速冷却(淬火)时，这种分离作用受到抑制，生成非常硬而脆的“马氏体”。重新加热到一个中间的温度则可通过调整坚硬的组织与有延展性的组织的比例而使钢回火。假如钢的含碳量低于0.8%，那时缓慢冷却产生一种珠光体和 α -铁的混合物；而假如钢的含碳量高于0.8%，则产生一种珠光体和 Fe_3C 的混合物。因此，借适当的热处理，改变碳在钢中的比例，可以进一步扩展钢的物理性质的范围。

铁的磁性质也依赖于纯度和热处理。直到768℃(居里点)，纯铁是铁磁性的，这是在相邻原子上的未成对电子之间广泛的磁相互作用的结果，它使得电子朝着同一个方向自旋，这就产生了极高的磁化率以及特征的铁磁“饱和”性和“磁滞”性。与在遍布晶格的能带里的离域电子相对立，在单个原子上还有未成对电子的事实至少可由如下的假定作出部分合理的解释：在体心立方晶格中，金属的 d_x 和 d_{x-y^2} 轨道并未指向最邻近的成员，因此是非键合的，所以能在该原子上保留2个未成对电子。另一方面，在剩下的3个 d 轨道上的电子则参与主要是成对电子的导带的形成。当温度超过Curie温度时，热能克服了定域在单个原子上的电子之间的相互作用；它们的相互平行性被破坏，因而产生正常的顺磁性。这有时候被称为 β -铁，虽然其晶体结构保持体心立方，如同在铁磁性的 α -铁中那样。对于永磁体的制作来说，钴钢特别有用，反之，在电动机里要使用“软”铁，而变压器芯(在那里磁化发生快速的反转)最好是用硅钢。

熔点、沸点和原子化焓表明，本三元素组的 $(n-1)d$ 电子对金属成键的贡献比前面几族的为小，尽管可能是由于金属具有的 d^5 组态妨碍其 d 电子离域的倾向增强，Mn以及程度稍差的Tc占据了“不正常的”位置，致使Fe和Ru的这些参量的数值实际上要比紧挨在它们之前的元素的高。在第三过渡系列中，Re似乎是“表现良好

的”,因而从 $W \rightarrow Re \rightarrow Os$ 的变化较为平滑。

25.2.4 单质的化学反应性及趋势

正如预期的那样,第一种元素与后面两种较重的同组元素之间在元素的反应性和它们的化学这二方面的差别是显著的。铁是这3个元素中最活泼的金属,易溶于稀酸产生 Fe^{II} 盐;然而,氧化性酸例如浓硝酸和铬酸使它转变成钝态,这是由于形成了一层不易穿透的氧化物膜保护它免遭进一步的反应,但像盐酸那样的酸可以立即除去此氧化物膜。相反,钌和锇实际上不与非氧化性酸乃至王水作用。铁还相当容易和大多数非金属反应,而钌和锇很难同它们反应,仅在高温下才反应而且较难。只有像 F_2 和 Cl_2 之类的氧化剂是例外。实际上,金属 Ru 和 Os 与氧化剂在一起时通常很容易起反应。例如, Os 能被浓硝酸转变成 OsO_4 ,而且在有空气、或更好是有像 Na_2O_2 或 $KClO_3$ 这样的氧化性助熔剂时,这两种金属都能溶于熔融的强碱中,分别产生钌酸盐 $[RuO_4]^{2-}$ 和锇酸盐 $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ 。如果用 Cl_2 处理这些熔体的水萃取液并且加热,可以蒸馏出钌和锇的四氧化物,这就为制备提供了方便的起始物料,也提供了回收这两种元素的方法。

钌和锇对于大气腐蚀是稳定的,但高度分散的 Os 会放出 OsO_4 的特征气味。对比之下,铁以铁锈的形式遭到腐蚀,由于这种腐蚀在经济上非常重要,已经引起极大的重视(见专题资料)。

在沿过渡系列横移时,铁是第一个没能达到它的族氧化态(+8)的元素。到目前为止,已知的最高氧化态是在 $[FeO_4]^{2-}$ 中的+6,而且即使是这个氧化态也非常容易被还原的。相反,钌和锇能够达到族氧化态+8,可它们是第二和第三过渡系列中能做到这步的最后二种元素,因此对于任何元素来说,这都是最高的氧化态了(还见于 Xe^{IV} , § 18.3.2)。钌(VIII)的稳定性要比 Os^{VIII} 小得多,很明显,第VIII族里的第二排和第三排元素虽然相似,但其程度决比不上过渡系列中较前的元素对。在本三元素组内部同样的递变可由它

们的金属与氧的反应得到很好的说明。加热时, 它们都起反应, 但产物分别是 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 、 $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}_2$ 及 $\text{Os}^{\text{IV}}\text{O}_4$ 。对于这3个元素, 一般地说, Fe最常见的氧化态是+2和+3, Ru是+3, Os是+4。而且, 虽然Fe(以及在较小程度上还有Ru)在其较低氧化态时有广泛的阳离子水溶液化学, Os却没有。表25.2和图25.3概括了在酸性水溶液中各种氧化态的相对稳定性。

表 25.2 酸性水溶液中铁、钌和锇的标准还原电势^(a)

半 反 应	E^\ominus/V	当量伏特
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	0.447	0.894
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.037	-0.111
$(\text{FeO}_4)^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.20	6.49
$\text{Ru}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru}$	0.455	0.910
$\text{Ru}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+}$	0.249	1.159
$\text{RuO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.120	3.150
$(\text{RuO}_4)^- + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.563	7.162
$(\text{RuO}_4) + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.368	7.750
$\text{RuO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{RuO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.387	8.698
$\text{OsO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Os} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.687	2.748
$(\text{OsO}_4)^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.994	5.964
$\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.85	6.80

^(a) 还见于表A(§ 25.3.4)和表25.8

表25.3给出了这3个元素挑选出的、有代表性的化合物实例。如同在前面的族中那样, 它们, 特别是Ru和Os, 具有范围很宽的氧化态。而且, 尽管现在有迹象表明当每一周期的原子的尺寸减小时, 从左到右形成具有高配位数的化合物的倾向递减, 但在较高的氧化态时Os比Ru更容易采取配位数6。因此 OsO_4 通过扩张其配位

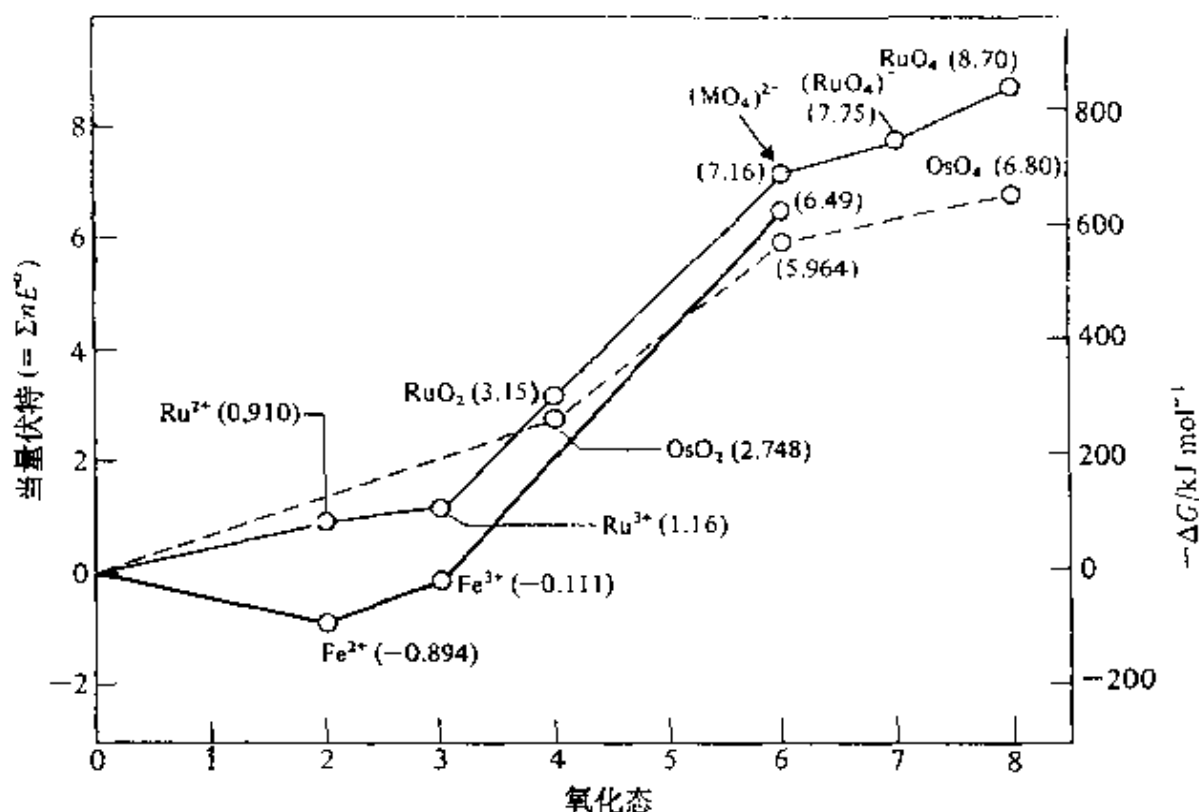


图 25.3 Fe、Ru和Os在酸性水溶液中的当量伏特对氧化态的曲线

表 25.3 铁、钌和锇的某些化合物的氧化态及立体化学

氧化态	配位数	立体化学	Fe	Ru, Os
$-2(d^8)$	4	四面体	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	$[\text{M}(\text{CO})_4]^{2-}$
$-1(d^9)$	5	三角双锥	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{-}$	
$0(d^8)$	5	三角双锥	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	$[\text{M}(\text{CO})_5]^{(?)}$
	6	八面体(D_3)	$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]$	
	7	共面加冠八面体	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]^{-}$	
$1(d^7)$	6	八面体	$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]^{+}$
	9	(见图25.15(a))	$[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2\}_2]$	
$2(d^6)$	4	四面体	$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	$[\text{RuH}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{PPh}_3)_2]$
		平面正方	$\text{BaFeSi}_4\text{O}_{16}$	

续表

氧化态	配位数	立体化学	Fe	Ru, Os
2(d^6)	5	三角双锥	$[\text{FeBr}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NMe})_3)_4]^-$	
		正方锥	$\text{Fe}(\text{OAsMePh}_2)(\text{ClO}_4)$	$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$
	6	八面体	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$
	7	(§ 6.4.5)	$[\text{Fe}(\eta^5\text{-B}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^+$	
	8	(见图25.15c)	$[\text{Fe}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$	
	10	夹心式	$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$	$[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$
3(d^5)	3	直线形	$[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$	
	4	四面体	$[\text{FeCl}_4]^-$	
	5	正方锥	$[\text{Fe}(\text{acac})_2\text{Cl}]$	
	6	八面体	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$	$[\text{MCl}_6]^{3-}$
	7	五角双锥	$[\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$	
	8	十二面体	$[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$	
4(d^4)	6	八面体	$[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^{2+}$	$[\text{MCl}_6]^{2+}$
5(d^3)	6	四面体	$[\text{FeO}_4]^{3-}$	
		八面体		$[\text{MCl}_6]^{3-}$
6(d^2)	4	四面体	$[\text{FeO}_4]^{3-}$	$[\text{RuO}_4]^{2-}$
	5	正方锥		$[\text{OsNCl}_4]$
	6	八面体		$[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$
7(d^1)	4	四面体		$[\text{RuO}_4]$
	6	八面体		$[\text{OsOF}_5]$
	7	五角双锥		OsF_7
8(d^0)	4	四面体		MO_4
	6	八面体		$[\text{OsO}_4\text{F}_2]^-$

层以形成诸如 $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 之类的配合物要比 RuO_4 容易得

多,而且Os没有像 $[\text{RuO}_4]$ 或 $[\text{RuO}_4]^-$ 那样的四配位的类似物。

值得注意的是,铁可产生一系列的电子自旋状态。已经发现, S 的数值包括从0到 $\frac{5}{2}$ 的每一个整数和半整数,也就是对于一个 d -区元素来说可能有的每一个数值(表25.4)。

表 25.4 铁的电子自旋状态

自旋量子数(S)	离 子	电子组态	典型化合物
抗磁性的	低自旋 Fe^{D}	t_{2g}^6	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ HbO_2 (氧化血红蛋白)
1个未成对e	Fe^{III}	t_{2g}^5	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{HbCN}$
	Fe^{I}	$t_{2g}^6 e_g^1$	$[\text{Fe}(\text{diars})(\text{CO})_2]\text{I}$
2个未成对e	Fe^{II}	t_{2g}^4	$[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$
	四面体的 Fe^{II}	e^2	$\text{Ba}[\text{FeO}_4]$
3个未成对e	畸变正方锥的 Fe^{II}	$d_{xy}^2, d_{xz}^1, d_{yz}^1$	$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{Cl}]^{\text{II}}$
4个未成对e	高自旋 Fe^{II}	$t_{2g}^4 e_g^2$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 脱氧血红蛋白
5个未成对e	Fe^{II}	$t_{2g}^3 e_g^2$	$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, 传铁蛋白质

铁的生锈⁷(专题资料)

生锈的经济重要性不至于估计过高。据估计1971年单是在英国腐蚀所造成的损失是13亿6千7百万英镑,或国民生产总值的3.5%⁸。这是美国或瑞典水平的3倍或荷兰水平的7倍。

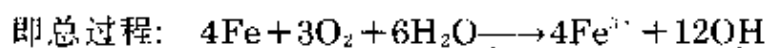
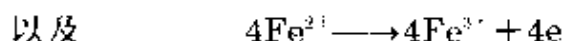
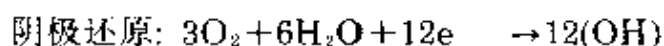
铁的生锈包含水合氧化物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的形成,并且显然是一个电化学过程,它需要有水、氧及一种电解质的存在——缺少它们当中的任何

¹¹ P.Ganguli, V.R.Marathi, and S.Mitra, Paramagnetic anisotropy and electronic structure of $S = \frac{3}{2}$ halobis(diethyldithiocarbamate)iron(III).I. Spin Hamiltonian formalism and ground-state zero-field splitting of ferric ion, *Inorg. Chem.*14, 970-3(1975). (见表25.4)

⁷ U.R.Evans, *An Introduction to Metallic Corrosion*, Arnold, London(1979), 253 pp.

⁸ D.M.Yorke, More corrosion on the curriculum, *Sch. Sci. Rev.* 58, 235-50(1976); see also Report of the Hoare Committee on Corrosion and Protection, Department of Trade and Industry, London.HMSO.1971.

一个就不会出现任何明显的生锈。在空气的相对湿度超过50%时,就能提供必要数量的水。生锈的机理是复杂的并且取决于占主导地位的条件,但可以概括为:



电解质是为电流提供必需的通道,在城市地区,这通常是硫酸铁(II),它是由于大气的 SO_2 腐蚀而形成的,但在海滨地区,空气传播的盐微粒很重要。由于生锈的电化学本质,它能在一个长时期内以近乎恒定的速率延续下去。与形成水合氧化物表层相反,在干燥条件下形成的无水氧化物表层在变厚时能迅速减慢腐蚀的速率。

铁的阳极氧化通常局限于表面凹坑和裂缝,它使粘附的铁锈得以在剩余的表面区域上形成。最后阳极区域的横向扩展逐渐破坏了铁锈而产生松弛的薄片。而且,一旦形成了粘附的锈膜,简单地上面涂漆也就起不了多大保护作用。这是因为在锈膜里有硫酸铁(II)之类的电解质存在,油漆只不过把阳极氧化的各要素密封起来而已。既然如此,在这种情况下只需暴露能发生阴极还原的另一部分表面,就可使锈蚀在油漆层的下面进行。

铁和钢的防锈可采取多种形式,包括:简单地用油漆覆盖;镀上其它金属例如锌(镀锌)或锡;用像铬(VI)或(在空气存在下)磷酸或氢氧化物之类的“缓蚀剂”处理,它们都能产生一种粘着的 Fe_2O_3 保护膜。另一个方法使用牺牲阳极,最常用的是Mg或Zn,它们在电化学系列中高于Fe,从而优先被腐蚀。其实,在镀锌铁上的镀锌层实际上是一个牺牲阳极。

25.3 铁、钨和钼的化合物^{9,10}

硼化物(§ 6.3)、碳化物(§ 8.4, § 25.2.3)和氮化物(§ 11.3.1)

⁹ D.Nicholls, Iron, Chap.40 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.3, pp.979—1051, Pergamon Press, Oxford, 1973. S.E.Livingstone, The second-and third-row elements of Group VIIIA, B, and C, Chap.43, *ibid*, pp. 1163—1370.

¹⁰ W.P.Griffith, *The Chemistry of the Rarer Platinum Metals (Os, Ru, Ir and Rh)*, Interscience, London, 1967, 491 pp.

已经在前面讨论过了。

25.3.1 氧化物和其它硫属化合物^{11a}

本族元素的主要氧化物列于表25.5中。

表 25.5 铁、钌和锇的氧化物

氧化态	+8	+4	+3	+2
Fe			Fe ₂ O ₃	FeO
Ru	RuO ₄	RuO ₂		
Os	OsO ₄	OsO ₂		

铁有3种氧化物,但都属于非化学计量性的¹²。铁氧化态最低的是FeO,它是在低O₂分压下加热铁得到的,也可用在真空中加热草酸铁(II)的制法,但这样得到的FeO是一种能自燃的黑色细粉。它在低于约575℃时不稳定,会歧化成Fe和Fe₃O₄,但迅速冷却时可作为介稳相被制得。它具有NaCl结构,但铁的数量总是不足,有一个从Fe_{0.81}O到Fe_{0.95}O的单相范围。用碱处理Fe^{II}的任何一种水溶液都可产生一种凝絮状沉淀。如果严格地排除掉空气的话这种沉淀其实是白色的Fe(OH)₂,它几乎完全是碱性的,易溶于非氧化性酸生成铁(II)盐,但对碱仅显示出轻微的反应能力。然而,它逐渐分解成Fe₃O₄并放出氢气,而且在氧气的存在下迅速变暗,逐渐形成红棕色的水合氧化铁(III)。Fe₃O₄是一种混合的Fe^{II}/Fe^{III}氧化物,它能由FeO的部分氧化得到,或者更方便地,由加热Fe₂O₃到大约1400℃以上得到。它具有反式(inverse)尖晶石结构。尖晶石都具有M^{II}M^{III}₂O₄的通式,在常式(normal)尖晶石(§ 7.3.4)中,氧化物离子形成一个立方密堆积晶格,其中M^{II}离子占据四面体位置,而M^{III}离

^{11a} C.N.R.Rao and G.V.S.Rao. *Transition Metal Oxides*, National Standard Reference Data System NSRDS-NBS49, Washington, 1964, 130 pp.

¹² N. N. Greenwood. Chap.6. in *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, pp.111-47. Butterworths, London, 1968.

子占据八面体位置。在反式结构中,一半 M^{II} 离子占据四面体位置,与此同时, M^{II} 和另一半 M^{II} 离子占据八面体位置^{*}。在自然界, Fe_3O_4 以磁铁矿或磁石的形态存在。它是一种黑色的强铁磁性物质(或者,更严格地说,“铁氧体磁性”物质(见§ 25.3.2),不溶于水和酸。它的电学性质不简单,但可以把它的高导电性归因于电子在 Fe^{II} 和 Fe^{III} 之间的传递。

已经知道 Fe_2O_3 有多种变体,其中最重要的是 α -型和 γ -型。当用碱处理铁(III)的水溶液时,产生红棕色凝胶状水合氧化物沉淀(用X射线检验呈无定形,而且不是简单的 $Fe(OH)_3$,但可能是 $FeO(OH)$);当加热到 $200^\circ C$ 时,这个沉淀转化成红棕色的 α - Fe_2O_3 。和 V_2O_5 和 Cr_2O_3 一样, α - Fe_2O_3 具有刚玉结构(p.274),其中氧化物离子是六方密堆积的,而金属离子占据八面体位置。在自然界它以赤铁矿形态存在,它除了作为铁的一种产源而特别重要之外(§ 25.2.2),还可以(a)用作颜料,(b)用以制备稀土/铁石榴石和其它铁氧体(§ 25.3.2),以及(c)用作抛光剂——宝石工用的铁丹。第二种变体 γ - Fe_2O_3 是介稳的,由小心地氧化 Fe_3O_4 制得,它同 Fe_3O_4 一样是立方的,有铁氧体磁性。如在真空中加热,它转变成 Fe_3O_4 ,但在空气中加热时它转变为 α - Fe_2O_3 。它是在录音磁带的生产中最广泛使用的磁性材料¹³。

FeO 、 Fe_3O_4 和 γ - Fe_2O_3 的可互相转换性是由于它们结构上的相似性所引起的。与以氧原子的六方密堆积晶格为基础的 α - Fe_2O_3 不同,这3个化合物全是以氧原子的立方密堆积晶格为基础的,在 FeO 中, Fe^{II} 离子占据八面体位置并由于氧化而引起非化

^{*} 虽然 Fe_3O_4 是一个反式尖晶石结构,但前面提到过的 Mn_3O_4 (§ 24.3.1)却是常式的。这个差别可以用晶体场稳定作用来解释。 Mn^{II} 和 Fe^{II} 二者都是 d^6 离子,而且当采取高自旋时,无论是八面体场还是四面体场,晶体场稳定化能(CFSE)均为零。另一方面, Mn^{III} 是 d^4 离子而 Fe^{III} 是 d^5 离子,它们在八面体,而不是四面体的场中具有较大的CFSE。 Mn^{III} 优先占据八面体位置有利于常式尖晶石结构,而 Fe^{III} 优先占据这些八面体位置则有利于反式的尖晶石结构。

¹³ J.Crangle, *The Magnetic Properties of Solids*, Arnold, London, 1977, 194 pp.

学计量性,此时有些 Fe^{II} 离子被其 $\frac{2}{3}$ 数目的 Fe^{III} 离子所取代。继续氧化下去就产生 Fe_3O_4 ,其中 Fe^{II} 离子处在八面体位置中,而 Fe^{III} 离子既分布在八面体位置中又分布在四面体位置中。最后,氧化到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,这里面的阳离子全部是 Fe^{III} 离子,它们随机地分布在八面体和四面体位置中。当氧晶格接纳的铁原子数减少时它本身始终保持完整无损,只是稍微有点收缩而已。

钌和锇没有可以同铁的氧化物相比较的氧化物,而且实际上,在它们所形成的氧化物中,它们的最低氧化态为+4。 RuO_2 是一种蓝色到黑色的固体,由单质在 $1\,000^\circ\text{C}$ 直接作用而获得,并具有金红石结构(§ 21.3.2)。据认为这种强烈的颜色是由于少量的另一氧化态(可能是+3)的Ru的存在所引起。 OsO_2 是黄棕色固体,通常是将该金属在NO中加热到 650°C 制备的。它也具有金红石结构。

然而最有兴趣的Ru和Os的氧化物是挥发性的、黄色的四氧化物, RuO_4 (熔点 25°C ,沸点 40°C)和 OsO_4 (熔点 40°C ,沸点 130°C)。后者也许是锇最著名的化合物。它是一种四面体分子,系由热金属的空气氧化或以硝酸氧化锇的其它化合物而产生。它溶于强碱的水溶液中生成 $[\text{Os}^{\text{VI}}\text{O}_4(\text{OH})_2]^{2-}$,能把浓盐酸(而不是稀的)氧化到 Cl_2 ,而本身被还原到 H_2OsCl_6 。它在有机化学中用于将 $\text{C}=\text{C}$ 键氧化到顺-二醇,也用作一种生物学上的染色剂。可惜它非常有毒,而且它的挥发性使它变得特别危险。 RuO_4 被类推地认为也是四面体的,它比 OsO_4 不稳定得多,不仅能氧化浓盐酸,而且还能氧化稀盐酸,在强碱的水溶液中它被还原到 $[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$ 。加热到 100°C 以上时,它爆炸分解成 RuO_2 ;如果在室温下使它同可氧化的有机溶剂例如乙醇相接触,也易发生爆炸。它的制备显然比制备 OsO_4 时需更强的氧化剂;单单靠硝酸不够,要代之以用 KMnO_4 、 KIO_4 或 Cl_2 作用于一个合适的Ru化合物的酸化了的的水溶液来制取。

硫化物的数目要比氧化物少,对它有利的是较低金属氧化态。铁形成3种硫化物(§ 15.2.1)。 FeS 是一种灰色的非化学计量物质,由元素的直接作用或以碱金属硫化物处理 Fe^{II} 的水溶液而得

到。它具有NiAs结构, 其中每个金属原子被阴离子八面体地包围着, 但也非常接近于2个其它金属原子。它易在空气中氧化, 溶于酸的水溶液中而放出 H_2S 。 FeS_2 可用 Fe_2O_3 在 H_2S 中加热来制备, 但最常碰到的是黄色的黄铁矿。它并非含有 Fe^{IV} 而是由以一种畸变的NaCl形式排列的 Fe^{II} 和 S_2^{2-} 离子所组成, 它的抗磁性表示 $\text{Fe}^{\text{II}}(d^6)$ 为低自旋。如果不加热它是非常惰性的, 当加热时它在空气中产生 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$, 或在真空中产生 $\text{FeS} + \text{S}$ 。 Fe_2S_3 是用 S^0 处理 Fe^{III} 水溶液时所得到的不稳定的黑色沉淀, 它在湿空气中迅速氧化至 Fe_2O_3 和 S 。

钌和铑只形成二硫化物。它们具有黄铁矿结构并且是抗磁性的半导体; 这意味着它们含有 M^{II} 。 RuSe_2 、 RuTe_2 、 OsSe_2 及 OsTe_2 非常相似。所有的6个二硫属化物都是由元素直接得到的。

25.3.2 复合金属氧化物和含氧阴离子^{13a}

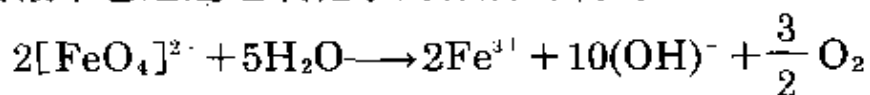
铁的“铁氧体(铁酸盐)”和“石榴石”都是工艺上相当重要的复合金属氧化物。它们由 Fe_2O_3 与适当金属的碳酸盐共热而得到。铁氧体具有通式 $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ 。它们中的一些采取常式尖晶石结构, 而另一些则(§ 7.3.4)恰如适才对 Fe_3O_4 描述过的那样(Fe_3O_4 本身也可以认为是铁酸盐 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$)采取反式尖晶石结构。在反式尖晶石中, 所有处于八面体位置的阳离子(M^{II} 以及一半的 M^{III})的未成对电子是磁耦合平行的, 给出一个铁磁性的子晶格, 而所有处于四面体位置的阳离子(剩下的 M^{III})的未成对电子虽然类似却是独立耦合平行的, 它们给出第二个铁磁性的子晶格。然而, 第一个子晶格的自旋与第二个子晶格的自旋是反平行的。如果在八面体部位上的阳离子和在四面体部位上的阳离子有总数相同的未成对电子, 那么2个铁磁性的子晶格的效应相互补偿, 于是产生“反铁磁性”; 但

^{13a} A.F.Wells. *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn, Chap. 13, Complex oxides, pp. 476—515, Oxford University Press, Oxford, 1975.

在子晶格不平衡的场合则产生一类称之为“铁氧体磁性”的铁磁性¹⁴。这种解释是L.Néel(获1970年诺贝尔物理学奖)在1948年首次提出的。反式尖晶石铁酸盐的重要用途是作为高频变压器里的芯子(在这项应用中,它们比金属更合适,因为没有涡流损失),以及作为电子计算机存储系统中的磁芯。

通常所说的“六方铁氧体”例如 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 有铁氧体磁性,用于制造永磁体。第三类铁氧体磁性的混合氧化物是石榴石 $\text{M}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$,它们当中最著名的是钇铁石榴石(YIG),在雷达中用作微波过滤器。

Fe^{VI} 的复合氧化物例如 $\text{M}_2^{\text{I}}\text{FeO}_4$ 和 $\text{M}_2^{\text{II}}\text{FeO}_4$ 可以用 Fe_2O_3 与适当的氧化物或氢氧化物在氧气中共热来制备。这些复合氧化物并不含有独立的 $[\text{FeO}_4]^{2-}$ 阴离子,而且如上所述 Fe^{VI} 的复合氧化物一般是以密堆的氧离子点阵为基础的,其中没有含铁的阴离子。然而,人们所知道的铁的含氧阴离子是以 FeO_4 四面体为基础的。对于铁(III)来说已经制得的有 Na_5FeO_4 、 $\text{K}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ (共用2个棱边的四面体)以及新近才制得的 $\text{Na}_{11}[\text{Fe}_6\text{O}_{18}]$ (6个共用顶角的四面体所围成的环)¹⁴。但铁的最著名的含氧阴离子是高铁酸盐——铁(VI)酸盐,它是用氯气氧化在浓碱中的水合 Fe_2O_3 悬浮液制取的,也可用铁在浓碱中的阳极氧化来制取。四面体的 $[\text{FeO}_4]^{2-}$ 离子是红紫色的,这是一种非常强的氧化剂,即使是在室温下它也能将 NH_3 氧化到 N_2 ,而且,虽然在强碱性溶液中它能保持几个小时,但是在酸性或中性溶液中它迅速地氧化水而释放出氧气:



在过渡金属的前几族中,我们已经看到各族的第一个成员与两个较重成员之间有鲜明的差别,但在本族中这却不那么明显。本族两个较重金属仅有的未被取代的含氧阴离子是四面体的

¹⁴ G.Brachtel and R. Hoppe, The first oxoferrate(III) having a ring structure: $\text{Na}_{11}[\text{Fe}_6\text{O}_{18}]$, *Angew. Chem. Int. Edn.(Engl.)*16, 43(1977).

$[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_4]$ 和 $[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$ 。这一特性与铁相似,更与锰类似,而在铁的含氧阴离子中往往附加额外OH⁻离子而使金属的配位数增加。当 RuO_4 溶于冷的稀KOH或用氯气氧化 K_2RuO_4 水溶液时,都会沉积出实际上是黑色的 $\text{K}[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_4]$ (“高钌酸盐”)晶体。除非进行干燥,否则这些化合物是不稳定的,它们被水(尤其是在碱性时)还原到橙色的 $[\text{Ru}^{\text{V}}\text{O}_4]^{2-}$ (“钌酸盐”),有人设想反应机理涉及 $[\text{RuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ 和 $[\text{RuO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 型的八面体中间体。 $\text{K}_2[\text{RuO}_4]$ 是用KOH和 KNO_3 与金属Ru共熔而得到的。

对比之下, OsO_4 溶解在冷的KOH水溶液中产生深红色的 $\text{K}[\text{Os}^{\text{VI}}\text{O}_4(\text{OH})_2]$ (“高铱酸盐”),它易被还原到紫色的“铱酸盐” $\text{K}[\text{Os}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{OH})_4]$ 。在两种情况下阴离子是分别具有反式-OH基和反式O基的八面体。

通过金属与适当的碱金属或碱土金属的氧化物或碳酸盐共热,已经制备出多种Ru和Os的复合氧化物。它们包括 $\text{Na}_5\text{Os}^{\text{VI}}\text{O}_6$, $\text{Li}_6\text{Os}^{\text{VI}}\text{O}_6$ 和“亚钌酸盐” $\text{M}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}_3$,在所有这些化合物中,金属处于一个氧离子点阵的八面体位置上。在复合氧化物例如 $\text{Na}_3\text{Ru}^{\text{V}}\text{O}_4$, $\text{Na}_4\text{Ru}_2^{\text{V}}\text{O}_7$ 和有序的钙钛矿型相 $\text{M}_2^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{V}}\text{O}_6$ ^{14a}中,借助于⁹⁶Ru的穆斯堡尔谱现已确定, Ru^{V} (八面体的)也是一种普通的稳定氧化态。

25.3.3 卤化物和卤氧化物^{10, 15}

已经知道的本族的卤化物列举在表25.6中。如同在前一族中

^{14a} T.C.Gibb, R. Greatrex, and N. N. Greenwood, A novel case of magnetic relaxation in the ⁹⁶Ru Mössbauer spectrum of Na_3RuO_4 , *J. Solid State Chem.* **31**, 151-69(1980). I. Fernandez, R. Greatrex, and N.N.Greenwood, ⁹⁶Ru Mössbauer spectra of quaternary ruthenium(V) oxides with hexagonal barium titanate structure, *J. Solid State Chem.* **34**, 121-8(1980). R. Greatrex, N.N.Greenwood, M. Lal, and I. Fernandez, A study of ruthenium(V) perovskites M_2LnRuO_6 , etc., *J. Solid State Chem.* **30**, 137-48(1979). I. Fernandez, R. Greatrex, and N.N.Greenwood, A study of the new cubic, ordered perovskites BaLaMRuO_6 , etc., *J. Solid State Chem.* **32**, 97-104(1980).

¹⁵ R. Colton and J.H. Canterford, *Halides of the First Row Transition Metals*, Chap. 6, pp. 271-326, Wiley, London, 1969, and *Halides of the Second and Third Row Transition Metals*, Chap. 8, pp. 322-46, Wiley, London, 1968.

那样,最高级的卤化物是七卤化物,但 OsF_7 (不像 ReF_7)是热力学不稳定的。多年来人们一直以为有 OsF_8 存在,但曾经被说成是具有这个分子式的黄色结晶物质原来是 OsF_6 ,它是铂系金属六氟化物中最不稳定的。(鉴于较高级氟化物能腐蚀盛它们的容器、有歧化以及水解的倾向^{15a},早先关于它们的报导在某个时候被证明是错误的就不足为奇了。)最高级的氯化物是 OsCl_5 ¹⁶,而且,也许相当意外,钨和铁都不形成氧化态高于+3的氯化物。铁实际上连氟化物都不形成高于+3氧化态的,而它的卤化物只限于+3和+2氧化态。

OsF_7 为黄色固体,系在 600°C 和 $400\text{atm}(4 \times 10^7\text{Pa})$ 下由单质直接作用而获得,但 OsF_6 是在比较缓和的条件下制得的, RuF_6 也是这样。 OsF_6 与 RuF_6 都是低熔点固体,前者为黄色后者为棕色,遇水猛烈水解并且有歧化成 F_2 和较低级氟化物的强烈倾向。两个五氟化物都是聚合的、易水解的固体,是由其它氟化物的特殊氧化或还原得到的,它们的结构包含 $[\text{MF}_5]_4$ 单元,在其中,共用4个顶角

表 25.6 铁、钨和铱的卤化物(熔点/ $^\circ\text{C}$)

氧化态	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
+7	OsF_7 黄色			
+6	RuF_6 暗棕色(54°C) OsF_6 黄色(33°C)			
+5	RuF_5 暗绿色(86.5°C)			

^{15a} J.H.Canterford and T. A. O'Donnell, Manipulations of volatile fluorides and other corrosive compounds, *Technique Inorg. Chem.* 7, 273—306(1968).

¹⁶ R.C.Burns and T.A.O'Donnell, Preparation and characterization of osmium pentachloride, a new binary chloride of osmium, *Inorg. Chem.* 18, 3081—3(1979).

续表

氧化态	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
+5	OsF ₅ 蓝色(70℃)	OsCl ₅ 黑色(>160℃分解)		
+4	RuF ₄ 黄色 OsF ₄ 黄色(230℃)	OsCl ₄ 红色(也有黑的形式)	OsBr ₄ 黑色(350℃分解)	
+3	FeF ₃ 淡绿色(>1000℃)	FeCl ₃ 棕黑色(306℃)	FeBr ₃ 红棕色(>200℃分解)	
	RuF ₃ 暗棕色(>650℃分解)	RuCl ₃ 黑色(α), 暗棕色(β) OsCl ₃ 暗灰色(450℃分解)	RuBr ₃ 暗棕色(>400℃分解) OsBr ₃ 暗灰色(340℃分解)	RuI ₃ 黑色 OsI ₃ 黑色
+2	FeF ₂ 白色(>1000℃)	FeCl ₂ 淡黄色(674℃) RuCl ₂ 棕色	FeBr ₂ 黄绿色(684℃分解) RuBr ₂ 黑色	FeI ₂ 灰色 RuI ₂ 蓝色 OsI ₂ 黑色
+1				OsI 金属灰色

的MF₆八面体形成一个环(图25.4)。

四氟化物为黄色固体,很可能是聚合的,用I₂还原RuF₅以及用W(CO)₆还原OsF₆而制得,它们都是结构未明的黑色固体。

在已经报导过的+3和+2氧化态的卤化物中,钷的卤化物是

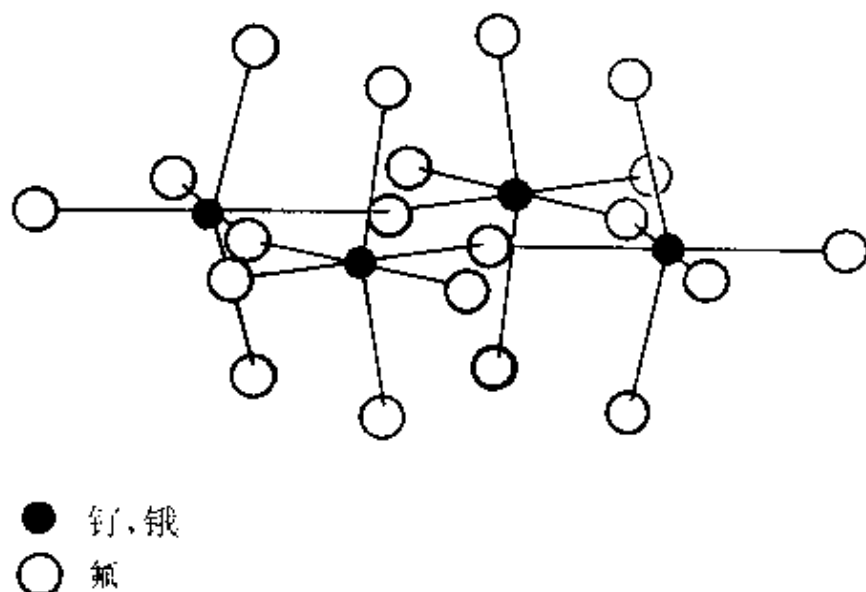


图 25.4 Ru和Os的四聚五氟化物, $[M_4F_{20}]$, 它们的结构类似于Nb和Ta的五氟化物(见图22.3), 但畸变更厉害。

灰色或黑色的固体, 对它们的特征尚缺少描写。除 $RuCl_3$ 外, 可以说钌的卤化物也大致如此。然而, $RuCl_3$ 作为无水化合物是人们熟知的, 它以两种形式存在: 在CO和 Cl_2 中将金属Ru在 $330^\circ C$ 加热, 生成深棕色的 β 型, 当 β 型在 Cl_2 中加热到 $450^\circ C$ 以上时, 则转变成黑色的 α 型, 后者与 $CrCl_3$ 是同晶型的 (§ 23.3.6)。在HCl气流中蒸发 RuO_4 的盐酸溶液, 产生红色的 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$; 其水溶液不但含有 $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ 而且还含有氯代的物种, 它们容易水解及氧化到 Ru^{IV} 。如果怀疑由于这样的反应而导致产物不纯时, 可用与浓HCl一起反复蒸发至干的办法变回到 Ru^{III} 氯化物。由此产生的均匀而鉴定得较差的产物在钌化学中广泛地用作起始物料。

铁的卤化物比较简单明了, 所有无水的+3和+2铁的卤化物都容易获得, 只有碘化铁(III)除外, (因为 Fe^{III} 的氧化性与 I^- 的还原性是不相容的: 即使是在水溶液中, 也会发生 $Fe^{III} + I^- \rightarrow Fe^{II} + \frac{1}{2} I_2$)。其它无水物可通过单质共热来制备(可是在制备 $FeBr_3$ 时温度

一定不要升到 200°C 以上,否则会生成 FeBr_2)。这些氟化物、氯化物和溴化物分别是白色、暗棕色和红棕色的。它们的晶状固体中全都含有被卤离子按八面体方式包围着的 Fe^{III} 离子,而当在真空中强热时都会分解成 $\text{FeX}_2 + \frac{1}{2}\text{X}_2$ 。 FeCl_3 在 300°C 以上升华,蒸汽压的测量显示,蒸气中含有二聚的 Fe_2Cl_6 ,它像 Al_2Cl_6 一样由两个共用棱边的四面体组成。三氟化物是微溶的,而氯化物和溴化物非常易溶于水,它们结晶为淡粉红色的 $\text{FeF}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 、黄棕色的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和暗棕色的 $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。氯化铁大概是最广泛使用的蚀刻剂,尤其重要的是它可用于印刷电路生产中蚀刻铜。它作为一种絮凝剂也用于水处理中(通过产生一种“氢氧化铁”絮状沉淀来除去有机物和悬浮的固体),较为广泛使用的是硫酸铁(III),若不希望有 SO_4^{2-} 存在就使用 FeCl_3 。

在铁的无水二卤化物中,碘化物是容易从元素制备的,但别的卤化物最好用通 HX 于热铁上的办法获得。白色(或淡绿色)的二氟化物具有金红石结构,淡黄色的二氯化物具有 CdCl_2 结构(以立方密堆积阴离子为基础,§ 29.3.2),而黄绿色的二溴化物和灰色的二碘化物具有 CdI_2 结构(以六方密堆积阴离子为基础,§ 29.3.2),在所有这些物质中金属占据八面体位置。这些二卤化铁全都溶于水和形成水合晶体;后者还可用将金属铁溶解在酸的水溶液中的办法得到。

有几种卤氧化物,主要是铁的氟氧化物,已经由各种卤化剂作用于金属上而制得,但它们的特性似乎还没有被很好地说明。

25.3.4 配合物

氧化态VIII(d^0)

铁在氧化态超过+3时几乎不形成任何配合物,而在+8、+7和+6氧化态时钌的配合物要比铁的配合物少得多。 Ru^{VIII} 配合物只

限于少数几个不稳定的(有时是爆炸性的) RuO_4 的胺加合物。“高钨酸盐”(§ 25.3.2)自然是 OsO_4 的加合物,但最稳定的 Os^{VI} 配合物是氮三氧合钨(VIII)酸根离子(osmiamates) $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$ 。当用氨处理 OsO_4 的 KOH 水溶液(也就是高钨酸盐)时,得到淡黄色的 $\text{K}[\text{OsO}_3\text{N}]$ 晶体。该化合物自从1847年就为人所知,A. Werner在1901年正确地描述了它。其阴离子与 OsO_4 是等电子的,并具有一个畸变的四面体结构(C_{3v}),而它的红外光谱显示 $\nu_{\text{O}=\text{N}}=1023\text{cm}^{-1}$,与一个 $\text{Os}\equiv\text{N}$ 叁键相符。盐酸和氢溴酸还原 $\text{K}[\text{OsO}_3\text{N}]$ 成红色的 $\text{K}_2[\text{Os}^{\text{V}}\text{NX}_5]$ 。

氧化态VII(d^1)

Ru^{VII} 和 Os^{VII} 的化合物基本上限于已经提到过的氟化物和含氧化合物。

氧化态VI(d^2)

此类配合物的最重要成员是钨的含氮化合物(osmium nitrido)和“钨酰”配合物,上面提到过的红紫色 $\text{K}_2[\text{OsNCl}_5]$ 是还原 $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$ 的结果。其阴离子 $[\text{OsNCl}_5]^{2-}$ 具有一种含有一个形式上的叁键的畸变的八面体结构和一种显著的“反位影响”(§ 27.3.4),即处于 $\text{Os}-\text{N}$ 反位的 $\text{Os}-\text{Cl}$ 距离要比处于 $\text{Os}-\text{N}$ 顺位的 $\text{Os}-\text{Cl}$ 距离长得多(分别为261和236pm)。阴离子 $[\text{OsNCl}_5]^{2-}$ 还显示出一种“反位效应”,即处于N的反位的Cl要比别的Cl更活泼,举例来说,它导致具有一种正方锥结构、而N占据锥顶位置的 $[\text{Os}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]^-$ 的形成。

钨酰配合物是一系列的抗磁性配合物,其中都含直线型的 $\text{O}=\text{Os}=\text{O}$ 集团,还带有占据赤道平面的另4个距离稍远的给体原子,可把钨酸根离子 $[\text{Os}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ 看成其母体。在钨酰中的 $\text{Os}-\text{O}$ 键是双键(1个 σ 和1个 π),这从其键长为175pm,非常接近于 OsO_4 中的键长(172pm)就可以看清楚。于是可以利用在第19章里所概述过的分子轨道理论对钨酰配合物的抗磁性作出解释,但是这里使用的分子轨道理论是经过改进的,以适应沿钨酰基的

轴(设定为 z 轴)的方向所体现出来的四方受压*的情况。在本模型中,6个 σ 相互作用的结果产生图19.22所示的分子轨道。然后四方受压使得本质上属于金属的 t_{2g} 和 e_g^* 组态发生分裂,如图25.5b所示。这样就可以形成两个3中心 π 键,一个是通过金属的 d_{xz} 轨道与2个氧原子的 p_x 轨道的重叠(图25.5a),另一个是类似地通过 d_{yz} 与 p_y 的重叠。每个3中心的相互作用产生1个成键的,1个实际上是非键的和1个反键的分子轨道,如图所示。金属的 d_{xy} 轨道保持不变,而且实际上,铁的2个 d 电子被迫在其中成对,因为别的空轨道对它们来说是不能进入的。

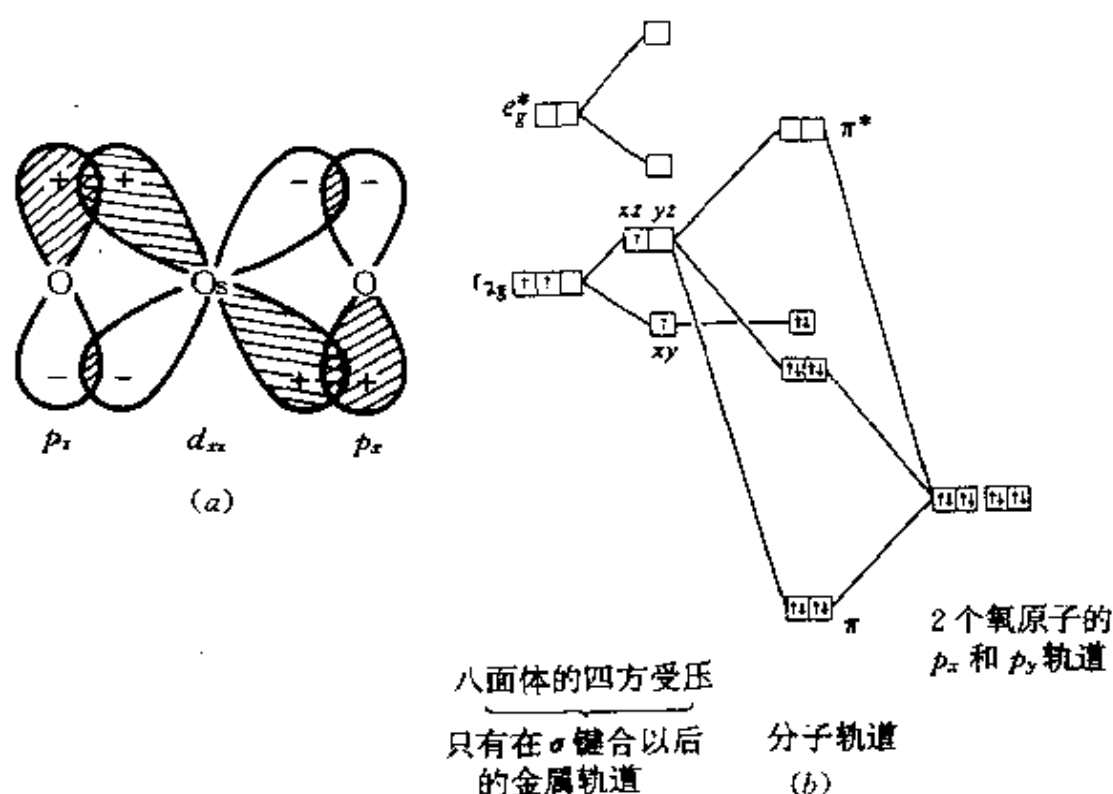


图 25.5 建议在铁酞配合物中采用的 π 键合: (a)通过配位基的 p_x 轨道与金属的 d_{xz} 轨道的重叠而形成的3中心 π 键(通过 p_y 与 d_{yz} 的重叠产生一个类似的键), (b)分子轨道图(见正文)。

$\{\text{Os}^{\text{VI}}\text{O}_2\}^{2+}$ 基与较为熟悉的铀酰离子 $[\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2]^{2+}$ 有一种形式上的相似性,并且存在于各种各样的八面体配合物中,占据八面体的

* 四方受压(tetragonal compression)的结果是使Os—O键的键长从 OsO_4 分子中的172pm增加到铁酞配合物的铁酞中的175pm。——译者注

4个赤道位置的是诸如OH⁻、卤离子、CN⁻、(C₂O₄)²⁻、NO₂⁻、NH₃和酞菁之类的配体。这些配合物是从OsO₄或锇酸钾得到的。

相应的“钌酞”配合物是已知的,但是很不普遍。深红紫色的抗磁性化合物Cs₂[RuCl₄O₂]是其中一例,它是由加CsCl到RuO₄的浓HCl溶液中制取的。

氧化态V(*d*³)

这些金属处于本氧化态的唯一得到证实的配离子实例是[MF₆]³⁻,而且对于本族金属来说它在溶液中显然不是一个非常稳定的氧化态。然而在许多固态的氧化物体系(§ 25.3.3)中它却是得到充分说明的,并且是稳定的。

氧化态IV(*d*⁴)

这是锇在正常情况下最稳定的氧化态,而[OsX₆]²⁻ (X=F、Cl、Br、I)尤为大家所熟知。[RuX₆]²⁻ (X=F、Cl、Br)也是熟悉的,但较易被还原到Ru^{III}。所有这些[MX₆]²⁻离子都是八面体和低自旋的,具有2个未成对电子。它们的磁学性质很有意思,从而使人们强烈地注意到利用磁矩的“纯自旋(spin—only)”值来估计未成对电子数这种方法的局限性(见专题资料)。

低自旋的八面体*d*⁴离子的磁性¹⁷(专题资料)

卤离子配体竟会导致自旋配对,这一现象的本身似乎是令人惊奇的,但这还不是事情的全部。正常的Os^{IV}八面体配合物在室温下的磁矩为1.48BM左右,而且当温度降低时这些配合物的磁矩迅速地减小。Ru^{IV}的类似配合物的磁矩(约为2.9BM,接近于2个未成对电子所预期的“纯自旋”值)也随温度的降低而急剧地下降。首先,对于第二、三过渡系元素来说,低自旋的构型要比第一过渡系元素常见得多,而这是由于(a)较重元素的较高核电荷对配体施加较强的吸引作用,结果一组给定的配体能使金属的*d*轨道产生较大的分裂,以及(b)与3*d*轨道相比,4*d*和5*d*轨道的尺寸较大,因而在4*d*和5*d*轨道中具有反对电子配对倾向的电子间排斥作用较弱。这些因素解释了Os^{IV}和Ru^{IV}的卤离子配合物为什么是低自旋的,但上面所提到的与温度的关系和它们的磁特性又该怎

¹⁷ A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, pp.60—72 Academic Press, London, 1968. B. N. Figgis, The magnetic properties of complex ions, Chap. 10 in *Introduction to Ligand Fields*, pp.248—92, Interscience, New York, 1966.

么解释呢？我们在第19章 (§ 19.10) 里已经简要地讲过，这是由“自旋—轨道耦合”效应所引起的，并且可以总结为一条 μ_e 对 $kT/|\lambda|$ 的曲线(图A)。 λ 是对于一个特定离子的自旋—轨道耦合常数，它表示与 S 和 L 相联系的角动量矢量之间的耦合强度，并且也是该离子的基项 (3T_1 在低自旋 d^4 的场合) 的分裂幅度。当 $|\lambda|$ 的数值可与 kT 相比拟时， $\mu_e \approx 3.6\text{BM}$ ，它是纯自旋磁矩 (2.83BM) 外加低自旋 d^4 离子的轨道贡献 (§ 19.10)。例如，室温时 ($kT \sim 200\text{cm}^{-1}$) Cr^{3+} ($\lambda = -115\text{cm}^{-1}$) 和 Mn^{3+} ($\lambda = -178\text{cm}^{-1}$) 位于曲线的平直部分，因而具有大约 3.6BM 的磁矩，它只是在温度明显地降低时才开始下降。相反， Ru^{3+} ($\lambda = -700\text{cm}^{-1}$) 和 Os^{3+} ($\lambda \sim -2000\text{cm}^{-1}$) 在室温所具有的磁矩已经处于曲线的陡峭部分，因而随温度的变化极大。在所有情况下，当温度 $\rightarrow 0$ 时， μ_e 同样 $\rightarrow 0$ ，相当于 L 和 S 矢量的反方向耦合，因而它们的相应磁矩彼此抵消。

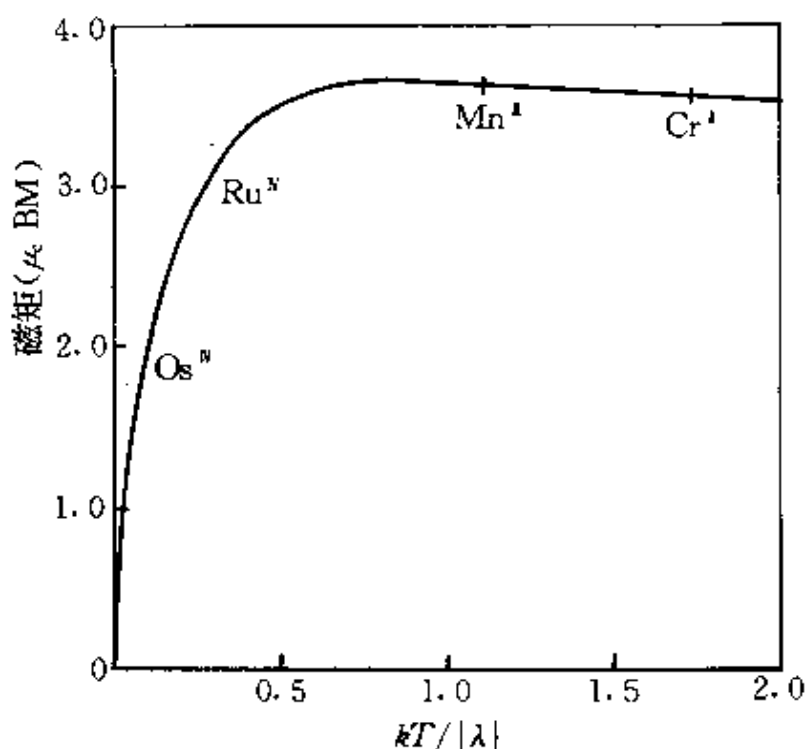


图 A 低自旋的八面体 d^4 离子的磁矩随温度和自旋—轨道耦合常数的变化
(图上所标记的个别离子的 μ_e 值是在 300K 的)

对于第二、三过渡系元素来说，所有具有 T 基项的 d^n 构型所产生的磁矩要比第一过渡系的为低，这些磁矩也是依赖于温度的，但决不像低自旋 d^4 的那样引人注目。

在KCl的存在下盐酸对 RuO_4 的作用产生一种深红色的晶状物质, 它的化学计量为 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{OH})]$, 但是它的抗磁性排除了这个简式。该化合物实际上是 $\text{K}_4[\text{Cl}_5\text{Ru}-\text{O}-\text{RuCl}_5]$, 而且有趣的是它提供了用分子轨道理论处理一个直线型的 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 体系的一个早期的例子(像以后处理钨酰基一样)。如果将 $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$ 轴设定为 z 轴并且认为每个 Ru^{IV} 都是按八面体配位的, 那么每个 Ru^{IV} 离子的低自旋构型就是 $d_{xy}^2 d_{xz}^1 d_{yz}^1$ 。抗磁性被解释为形成了2个三中心 π 键, 其中一个为氧的 p_x 轨道与2个 Ru 离子的各1个 d_{xz} 轨道重叠的结果, 而另一个类似地是 p_y 与2个 d_{yz} 重叠的结果(图25.6)。

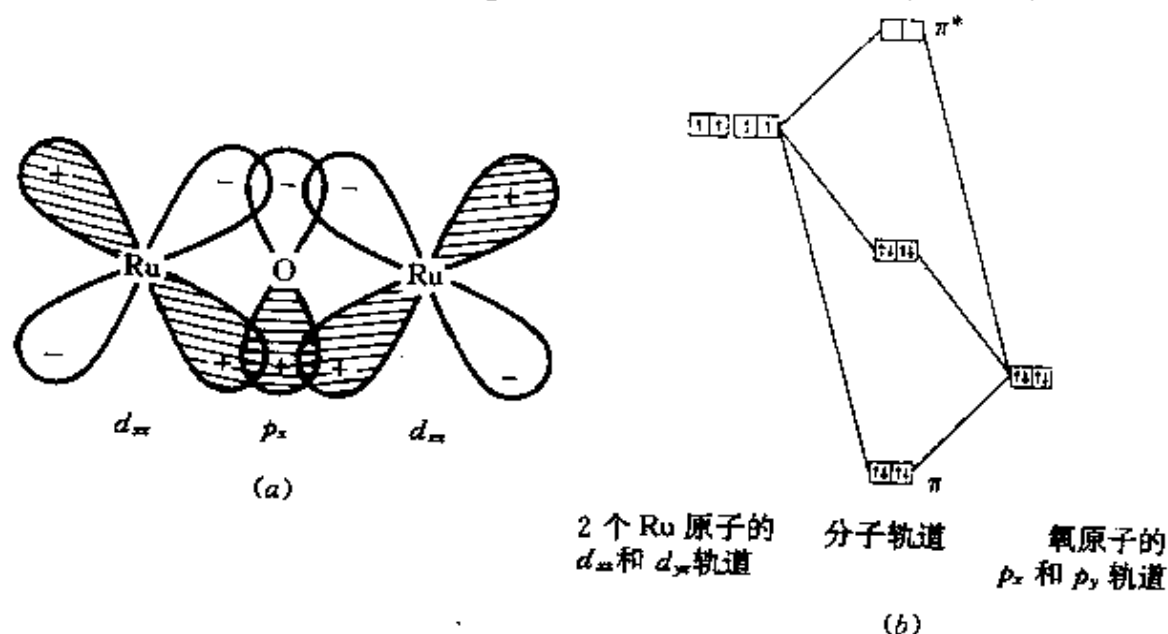


图 25.6 在 $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ 中的 π 键合: (a)由1个氧原子的 p_x 和2个钌原子的 d_{xz} 轨道重叠而形成的3中心 π 键(另一个类似的键由 p_y 与 d_{yz} 重叠而产生), 以及(b)分子轨道图。

钌(IV)的其它有趣的配合物并不多, 而钨(IV)产生好几种亚硫酸根配合物(例如 $[\text{Os}(\text{SO}_3)_6]^{6-}$ 和其取代衍生物)以及许多种带有混合卤离子和第V族给体原子的配合物, 例如 $[\text{Os}(\text{bipy})\text{Cl}_4]$ 和 $[\text{Os}(\text{diars})_2\text{X}_2]^{2+}$ (bipy为联吡啶, diars为联膦, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。后面的配合物的铁类似物($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)是用浓 HNO_3 氧化 $[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{X}_2]^+$ 得到的, 它提供了含有氧化态高于+3的铁配合物的罕见实例。这两种卤离子彼此处于反位, 而配合物的磁矩在293K时从约3.6 BM(这一数值或许已经被料到了, 因为对于 Fe^{IV} 来说

$\lambda = \sim 260\text{cm}^{-1}$, 见专题资料)降低到2.98BM是因为有较大的四方畸变(tetragonal distortion)。

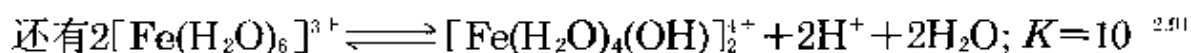
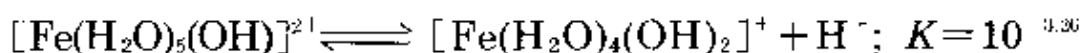
氧化态Ⅲ(d^5)

钌(Ⅲ)和铑(Ⅲ)配合物全都是八面体和低自旋的, 具有1个未成对电子。与之相反, 铁(Ⅲ)配合物可以是高或低自旋的, 而且尽管八面体的立体化学最为常见, 但也存在着许多别的几何形状。然而, 在其它方面这个3元素组仍有一个从上到下的级差, Ru^{III} 占据一个在 Fe^{III} 和 Os^{III} 之间的中间位置。对于铁来说, +3是它的两个最常见的氧化态之一, 并且有一个广泛而又简单的阳离子化学(虽然水合离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 太易水解以致实际上不常见)。对于钌来说, +3是人所共知的氧化态, 而且, 虽然 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子尚未以固态析出过, 但有证据表明它能存在于溶液中。然而, 对于铑来说, Os^{III} 显然是一种不大常见的氧化态, 容易被氧化到 Os^{IV} , 甚至会在 π -受体配体(例如 CN^-)存在时, 被还原到 Os^{II} 。没有迹象表明铑有以这种, 或者实际上, 以任何别的氧化态存在的简单的水合离子。

除了诸如碘离子那样的具有还原倾向的阴离子之外, 铁(Ⅲ)同所有的常见阴离子形成盐, 而且这些盐可生成淡粉红色或浅紫色的水合晶体。它们大概含有阳离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 而铁矾就确实如此。这些矾具有 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{M}'\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 的组成, 又可表示为 $[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2$ 。与其类似物铬矾一样, 它们可作染色过程中的媒染剂。硫酸盐是最廉价的 Fe^{III} 盐并且形成不少于6种不同的水合物(分别含12、10、9、7、6和3mol的 H_2O , 其中以 $9\text{H}_2\text{O}$ 物最常见); 它们不仅在饮用水而且在污水和工业废水的处理中广泛地用作絮凝剂。

在这些水合盐从水溶液里结晶出来的过程中最重要的是维持一个低pH(高酸度), 否则会发生水解而有黄色的杂质玷污产物。类似地, 当这些水合盐重新溶入水中时, 溶液会变成黄/棕色。水解过程是复杂的, 而且如果有配位倾向明显的阴离子存在, 它们会把水分子从铁离子的配位层中取代出来使情况更复杂。然而, 在高氯酸

铁之类 Fe^{III} 盐的水溶液中,下面的平衡是重要的:



(第三个方程式中的双聚体实际上是¹⁸ $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$,而2个金属离子上的电子自旋的弱耦合使每个铁离子的磁矩降至低于5个未成对电子的纯自旋值。)

所以很明显, Fe^{III} 盐溶解在水里将产生高度酸性的溶液,只有当加入更多的酸使溶液的 $\text{pH} \sim 0$ 时,简单的、浅紫色的六水合离子才能占优势。在 pH 值稍高时,由于上述的水解物种的出现而使溶液成为黄色,而当 pH 上升到2~3以上时,进一步的缩聚发生了,凝胶开始形成,最终生成一种水合氧化铁(III)的红棕色沉淀(见 § 25.3.1)。

这些溶液的颜色是使人感兴趣的。铁(III)像锰(II)一样具有 d^5 构型,因此可以预期它的吸收光谱同样由弱的自旋-禁戒带所组成。然而,这两种离子之间的一个决定性的差别是 Fe^{III} 多带一个正电荷,它使配体极化的能力相应地较大,所以能在比 Mn^{II} 化合物低得多的能量条件下产生强烈的电荷转移吸收。结果,只有六水合铁(III)离子才具有与在可见光谱区内的自旋-禁戒谱带相应的淡色调,而各式各样的水解物种具有电荷转移谱带,它们的后缘从紫外区进入可见区产生黄色并且遮蔽了弱的 $d-d$ 谱带。即使是六水合铁(III)离子的光谱在靠近紫外的地方也是电荷转移占优势,因而这个离子以及其它 Fe^{III} 配合物的 $d-d$ 光谱的全面分析必然是不可能的。

¹⁸ T.I.Morrison, A.H.Reis, G.S.Knapp, F.Y.Fradin, H.Chen, and E.Klippert, Extended X-ray absorption fine structure studies of the hydrolytic polymerization of iron(III). I. Structural characterization of the μ -dihydroxo octaaquodiiron(III) dimer, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3262—4(1978).

Fe^{III}形成种类繁多的配合物,包括配阳离子、中性分子和配阴离子,但它的配位化学的一个有趣的特征是,Fe^{III}在N-给体配体和O-给体配体之间明显地偏爱后者(Cr^{III}不显示出这种特征,但在许多别的方面与Fe^{III}相似)。Fe^{III}的氨合物不稳定,在水中离解;像联吡啶和邻二氮菲这样的螯合剂能诱导自旋-成对从而产生比较稳定的配合物,但即使是这些也不如它们的Fe^{II}类似物稳定。因此,虽然[Fe(phen)₃]²⁺(phen为邻二氮菲)的深红色水溶液无限期地稳定,[Fe(phen)₃]³⁺的深蓝色溶液却因形成聚合含羟物种而缓慢地转变为卡其布色。相反,当用Fe^{III}处理酚或烯醇时所产生的强烈颜色(这可以用于这些有机物的特征试验)是由于Fe-O配合物的形成。再如,将磷酸添加到黄色的FeCl₃水溶液中会使其褪色,这是因为形成了[Fe(PO₄)₃]⁶⁻和[Fe(HPO₄)₃]³⁻这样的磷酸根配合物。深红色的[Fe(acac)₃](acac为乙酰丙酮)和绿色的[Fe(C₂O₄)₃]³⁻是有氧键合配体的配合物的其它实例,然而后者尽管对离解非常稳定却是光敏的,这是由于光能催化Fe^{III}氧化草酸根离子,从而使[Fe(C₂O₄)₃]³⁻分解成Fe(C₂O₄)和CO₂。

像EDTA和Schiff碱这样混含O-和N-给体的配体是十分有名的,而[Fe(EDTA)(H₂O)]和[Fe(salen)Cl](salen为NN'-双水杨醛合乙二胺)分别是七配位的(五角双锥)和五配位的(正方锥)立体化学的实例。

如同Cr^{III}那样,磁矩降低于纯自旋值(至于高自旋Fe^{III}为5.9BM)之下的氧桥键合的物种也是已知的¹⁹。举例来说,[Fe(salen)]₂O在298K的磁矩是1.9BM,它在80K降到0.6BM,在2个金属离子上的电子自旋之间的相互作用是跨越一座弯曲成140°角的Fe-O-Fe桥传递过去的。然而,三核的碱式羧酸盐[Fe₃O(O₂CR)₆L₃]⁻完全类似于它们的Cr^{III}对应物(§ 23.3.7)。

¹⁹ K.S.Murray, Binuclear oxo-bridged iron(III) complexes, *Coord. Chem. Revs.* **12**, 1- 35(1974).

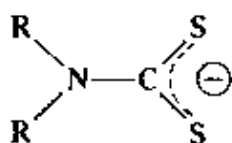
卤离子配合物的稳定性从F⁻到Br⁻显著减小(没有Fe^{III}的1配合物)。氟配合物十分稳定,它们在水溶液中占优势的物种是[FeF₆(H₂O)]³⁻,将固体离析出来并与KHF₂共熔则产生[FeF₆]³⁻。氯配合物的稳定性明显地减小,它经常生成四面体配合物而不是八面体配合物。已经知道,[FeCl₄]⁻能同[R₄N]⁺这样的大阳离子以黄色的盐的形式从乙醇溶液或浓HCl中离析出来。[FeBr₄]⁻也是已知的,但由于产生Fe^{II}和Br₂的内氧化还原它对热不稳定。

由混合Fe^{III}和SCN⁻的水溶液而产生的血红色(它提供一个众所周知的试Fe^{III}法)主要是由于生产了[Fe(SCN)(H₂O)₅]²⁺,但除此之外,简单盐Fe(SCN)₃和配盐例如[Fe(SCN)₄]⁻和[Fe(SCN)₆]³⁻也能被离析出来。

Fe^{III}的高自旋d⁵构型,像Mn^{II}一样,对其任何一种立体化学的CFSE都没有贡献。它能采取除八面体外的其它立体化学形式,已举过一些实例,其它实例列在表25.3中。这些例子涉及的配位数的范围从3到8。

与Mn^{II}的其它相似性可从为数众多的Fe^{III}化合物都是高自旋的事实得知。只有像bipy、phen(已经提到过)和CN⁻这样的在光谱化学系列中居于高位的配体才能诱导自旋成对。举例来说低自旋的[Fe(CN)₆]³⁻通常是用Cl₂氧化[Fe(CN)₆]⁴⁻制备的,红色的K₃[Fe(CN)₆]晶体为人们所熟知。应当注意的是,[Fe(CN)₆]³⁻因其中的CN⁻配体比较不安定而具有毒性,这与[Fe(CN)₆]⁴⁻形成鲜明的对照,后者在动力学上更为惰性。已经知道,稀酸能使[Fe(CN)₆]³⁻产生[Fe(CN)₅(H₂O)]²⁻以及其它五腈配合物。

Fe^{III}配合物在室温下一般具有磁矩,如果它们是高自旋的就接近于5.92BM;如果它们是低自旋的则稍微超过2BM(归因于轨道贡献)。然而人们发现,L.Cambi于1931年制得的若干配合物具有介乎这些极值之间的磁矩。它们是N,N-二烷基二硫代氨基甲酸铁(III)[Fe(S₂CNR₂)₃],其中的配体是



因此这个 Fe^{III} 是被6个硫原子成八面体式包围着。它们很可能提供了在第19章里 § 19.8所提到的高自旋/低自旋交叉(即自旋平衡)的最为确凿的实例。

d^5 自旋平衡²⁰

有人曾经提议, Fe^{III} 在二硫代氨基甲酸配合物中可能以一种简单的中间自旋态存在,但看来它更像是以高自旋和低自旋这两种截然不同的物种共存于热平衡中。简化的Tanabe-Sugano图(图A)显示,当晶体场增强时,

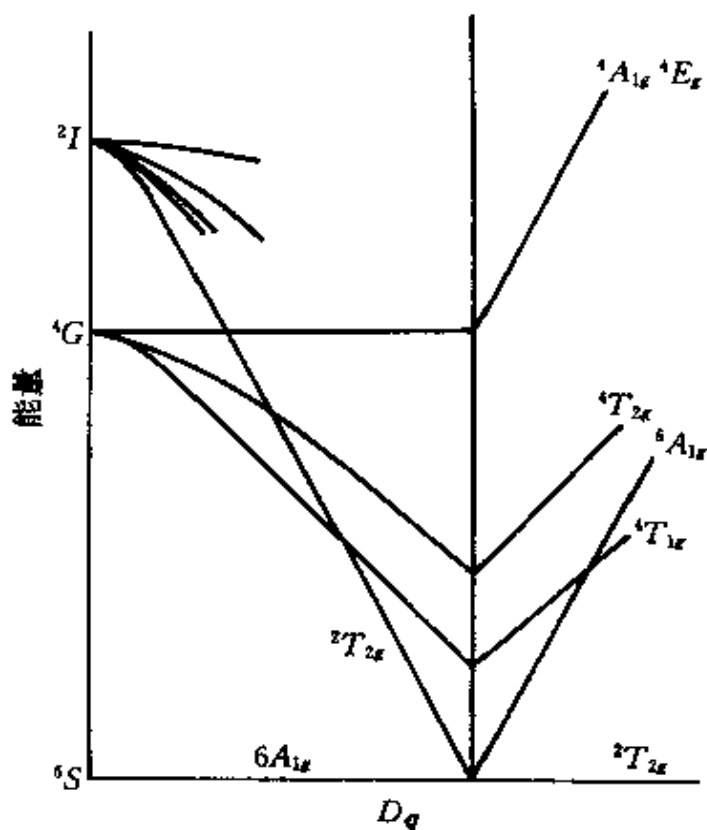


图 A 简化的 d^5 离子Tanabe-Sugano图

究竟将它判定为弱的还是强的(也就是将它定为高自旋构型还是低自旋构型)

²⁰ C.A.Tsipis, C.C.Hadjikostas, and G.E.Manoussakis, Mixed-ligand iron(III) dithiocarbamates. Calculation of ligand field parameters in electron spin crossover d^5 systems by combination of spectral and magnetic data, *Inorg. Chimica Acta* 23, 163-71(1977); 40 references given.

要看它的基项是 ${}^6A_1(t_{2g}^6e_g^0)$ 项还是 ${}^2T_2(t_{2g}^5)$ 项而定。在晶体场靠近这个转折点的边界值的地方2个基项都是热敏感的,而观察到的磁矩将取决于它们之间的精确分配。由于这种分配与温度有关,因而磁矩也应该如此。对于大多数的二硫代氨基甲酸配合物来说,晶体场是在 T 项之上几百波数处与 A 项交叉的高场(high-field)一侧。(注意,室温下热能 $kT \sim 200\text{cm}^{-1}$)。因此,如同对低自旋构型所预期的那样,当温度很低时磁矩在2.3BM附近,但当温度升高时 A 项的数目增加,磁矩也随之增大直到 μ_e 介乎4和5BM之间、与处于这两个能级的数目相等。高压的应用倾向于减小磁矩,这正是人们所预期的,因为加压会缩短金属与给体之间的距离从而增强晶体场。

μ_e 的表达式可通过假设一种在两个已经依照它们各自的简并性加权的能级之间的波兹曼分配,并且考虑到低自旋构型的磁矩仅仅取决于温度这样一个事实来推导。然而,为了与实验相符(不是精确符合,但能大大改善)还主要应考虑这两种构型的不同的金属-给体振动能。

除了磁性质之外,还用各种物理技术特别是穆斯堡尔光谱、红外光谱和核磁共振谱研究过这些化合物。

在单硫代- β -二酮酸铁(III)²¹和包括一些血红蛋白型(hem type)化合物²²在内的其它表现出这种类型的自旋平衡的 d^5 体系中也发现过类似的特性。在 d^6 体系 Fe^{II} 和 Co^{III} {低自旋 ${}^1A_{1g}(t_{2g}^6)$ —高自旋 ${}^5T_{2g}(t_{2g}^4e_g^2)$ }(§ 25.3.4)以及在 $d^7\text{Co}^{II}$ 体系 $\{{}^2E_g(t_{2g}^6e_g^1) \rightarrow {}^4T_{1g}(t_{2g}^5e_g^2)\}$ 中也已经观察到自旋横跨跃迁(spin cross-over transition)。

钌(III)形成许多系列的卤离子配合物,水-氯系列大概是它的全部配合物中描写得最多的。 $\text{Ru}^{III}/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ 体系已经得到广泛的研究,尤其是用离子交换技术。所有在溶液中的从 $n=6$ 到 $n=0$ 的 $[\text{RuCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(n-3)-}$ 离子都已被鉴定过,其中有几种已被离析为固体。 $\text{K}_3[\text{RuF}_6]$ 能从熔融的 $\text{RuCl}_3/\text{KHF}_2$ 获得,而且已经报导过几种溴配合物,然而,碘配合物却没有。而且尽管已经制备出

²¹ M.Cox, J.Darken, B.W.Fitzsimmons, A.W.Smith, L.F.Larkworthy, and K.A.Rodgers, Spin isomerism in tris(monothio- β -diketonato) iron(III) complexes, *JCS Dalton* 1972, 1192—5.

²² See for instance, W.R.Scheidt and D.K.Geiger, Molecular stereochemistry and crystal structure of a "spin-equilibrium" ($S=\frac{1}{2}$, $S=\frac{5}{2}$) haemichrome salt: bis-(3-chloropyridine) octaethylporphinatoiron(III) perchlorate, *JCS Chem. Comm.* 1979, 1154—5.

些取代的氰配合物,但其母体 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$ 还是未知的。 Ru^{III} 比 Fe^{III} 更适于和N-给体配体相配位,并能同3到6个 NH_3 配体形成氨合物(通常再加上 H_2O 或卤离子等额外配体凑成八面体六配位),也可同联吡啶和邻二氮菲配位。在空气中用氨水处理“ RuCl_3 ”缓慢地产生一种非常强烈的红色溶液(钌红),从这溶液中能分离出一种反磁性的固体,它显然具有下列形式:



它的抗磁性可由生成多中心分子轨道的 π 重叠来解释,这种多中心分子轨道基本上与 $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ 所采用的相同,见图25.6。它无论在酸或碱中都是稳定的,而它的酸溶液能用作非常灵敏的检测氧化剂的试剂,因为即使是像氯化铁(III)这样的温和氧化剂也能将这种红色的6+阳离子氧化成黄色的、顺磁性的、具有同样组成的7+阳离子(在含有不到1ppm Ru的溶液中就可以检测出这种变化)。

三核的碱式醋酸盐 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6\text{L}_3]^{+}$ 也已被制出,它显然具有同 Fe^{III} 和 Cr^{III} 类似化合物一样的结构(§ 23.3.7)。

氧化态 II (d^6)

这是铁的第二个常见氧化态,而且对于钌也是熟悉的,尤其是与V族-给体配体在一起时(Ru^{II} 大概比任何其它金属形成的亚硝酰配合物更多)。锇(II)也产生相当数目的配合物,鉴于 Os^{II} 配合物很少,这种情况似乎是出人意料的。

铁(II)与几乎所有的常见阴离子形成盐^{*}。这些盐通常是在水溶液中制备,或是用金属或是由还原相应的 Fe^{III} 盐来制备。在没有其它配位基团存在时,这些溶液含有淡绿色的 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子,它也存在于像 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和在1850年由K.F. Mohr^{††}介绍到容量分析中的、众所周知的“Mohr盐”

^{*} NO_2^- 是一个例外,它立即将 Fe^{II} 氧化到 Fe^{III} 并释放出NO。 $\text{Fe}(\text{BrO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{IO}_3)_2$ 也是不稳定的。

^{††} K.F. Mohr(1806—1879)是波恩大学的药学教授。在他的许多发明中有比重天平、滴定管、弹簧夹、软木塞打孔器以及使用所谓的Liebig回流冷凝器。他除了倡导将硫酸铁(II)铵作为一种标准还原剂之外,还设计了Mohr法—以铬酸盐为指示剂用银离子滴定卤化物溶液,并且有助于建立广泛用于定量分析的滴定法。

(NH_4)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O这样的固体中。水解(对于Fe^{III}则产生酸性溶液)实际上不存在,向水溶液中加入CO₃²⁻并不导致CO₂的逸出而是简单地产生FeCO₃白色沉淀。这种湿沉淀暴露于空气中时迅速地氧化,但在有过量CO₂的存在下形成微溶的Fe(HCO₃)₂。这种酸式盐存在于天然的地下水系中,暴露于空气时会导致FeCO₃的产生,随后被氧化成氧化铁(III),在许多河流中存在的特征的棕色沉积物就由此产生。

在Fe^{II}化学中氧化到Fe^{III}的可能性是一个关系重大的课题,而且大多数Fe^{II}盐对空气氧化不稳定,虽然硫酸复盐在这方面要好得多(例如上面提到的Mohr盐)。然而,Fe^{II}对氧化作用的敏感性与联在它上面的配体的本性有关,在水溶液中也与pH值有关。因而固态氢氧化物与碱性溶液都很容易被氧化而酸性溶液却稳定得多(见专题资料)。

Fe^{III}/Fe^{II}电对(专题资料)

表A选列了一些铁电对的标准还原电势的值,由这些数值可以判断出同时参与的配体的重要性(另外,铁蛋白的生物学重量性参看表25.8)。因此电荷比Fe^{II}更高的Fe^{III}可被带负电荷的配体例如EDTA和8-羟基喹啉衍生物的阴离子所相对地稳定,而能允许一些电荷在π-轨道中离域的中性配体(例如联吡啶和邻二氮菲)则对Fe^{II}有利。

涉及简单水合离子的电对的 E° 值表明,Fe^{II}(aq)相对于氢来说是热力学稳定的;这就是说,Fe^{II}(aq)能被氢气自发地还原(见§.11.3.4)。然而,在正常环境中,重要的不是氢而是大气的氧,因为 $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ 过程的 $E^\circ = 1.229\text{V}$,就大气氧化而论,氧气是使[Fe(H₂O)₆]²⁺(其实也包括列于表A中的所有其它Fe^{II}物种)变得不稳定的足够强的一种氧化剂。实际上这种氧化在酸性溶液里是缓慢的,而且,当pH增大时,Fe^{III}/Fe^{II}电对的电势保持相当恒定直到溶液变为碱性和水合Fe₂O₃(为方便起见在这里可看作Fe(OH)₃)沉淀出来为止。但此时Fe^{III}/Fe^{II}电对的电势变化是惊人的。

电对的实际电势 E 由能斯特方程给出,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{\text{II}}]}{[\text{Fe}^{\text{III}}]}$$

当所有活度均为1时, 式中 $E = E^\ominus$ 。然而, 一旦沉淀出现, 这些铁物种的活度就远不是1了; 它们决定于两种氢氧化物的溶度积。这些溶度积是:

$$[\text{Fe}^{\text{II}}][\text{OH}^-]^2 \sim 10^{-14} (\text{mol dm}^{-3})^3 \text{ 和 } [\text{Fe}^{\text{III}}][\text{OH}^-]^3 \sim 10^{-36} (\text{mol dm}^{-3})^4$$

$$\therefore \text{当 } [\text{OH}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 时, } \frac{[\text{Fe}^{\text{II}}]}{[\text{Fe}^{\text{III}}]} \sim 10^{22}$$

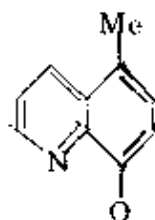
$$\therefore E \sim 0.771 - 0.5916 \log_{10}(10^{22}) = 0.771 - 1.301 = -0.530 \text{ V}$$

这样, 由于溶液成为碱性已使 E 的符号颠倒, 而且使 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{aq})$ 对氧化的敏感性(即它的还原能力)大大地增强。这就是为什么沉淀出来的白色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 FeCO_3 会被空气氧化而迅速变暗以及为什么在碱性溶液中 Fe^{II} 会还原硝酸盐到氨和还原铜(II)盐到金属铜的原因。

表A 25°C时, 酸性溶液中一些 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 电对的 E^\ominus 值

Fe^{III}	Fe^{II}	E^\ominus/V
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$		1.12
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$		0.96
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		0.77
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$		0.36
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$		0.02
$[\text{Fe}(\text{EDTA})]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{EDTA})]^{2-}$		-0.12
$[\text{Fe}(\text{quin})_3]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{quin})_2]^{2+} + \text{quin}^{2+}$		-0.30

²⁺quin = 5-甲基-8-羟基喹啉阴离子,

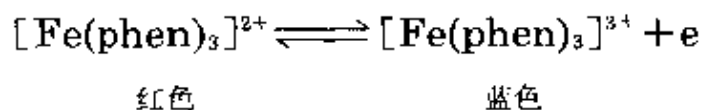


铁(II)与各种各样的配体形成配合物, 正如人们所预期的那样, 鉴于它的阳离子电荷较小, 这些配合物通常要比 Fe^{III} 的配合物不稳定, 但 Fe^{II} 对 N-给体配体的相憎性不太显著。因此 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 是已知的而 Fe^{III} 的类似物则是未知的; 而且 Fe^{II} 与 O-给

体配体例如乙酰乙酸和草酸盐的配合物很少见,它们不如 Fe^{II} 的相应配合物稳定。 Fe^{II} 的高自旋八面体配合物具有一个自由离子的 5D 基项,它被晶体场分裂成为一个基态的 $^5T_{2g}$ 项和一个受激的 5E_g 项。人们预期完全对称的八面体(Fe^{II} 配合物)的磁矩约为5.5BM(即4.90BM+轨道贡献),而实际上,畸变的八面体只产生5.2—5.4BM的磁矩。类似地,在电子光谱中,预期的由 $^5E_g(t_{2g}^3 e_g^2) \leftarrow ^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$ 跃迁所产生的单带被展宽或分裂了。除立体化学畸变外,自旋-轨道耦合和在受激构型中的Jahn-Teller效应(§ 19.7)也有助于展宽这条谱带,其主要部分通常出现在10 000与11 000 cm^{-1} 之间。关于低自旋 Fe^{II} (它与 Co^{III} 是等电子体)的 $d-d$ 光谱的资料没有这么多,它通常被电荷转移吸收(§ 26.3.3)所遮蔽。

大多数 Fe^{II} 配合物是八面体的,但是还知道几种别的立体化学(表25.3)。 $[\text{FeX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$)是四面体的。正如预期的那样,由 $^5T_2 \leftarrow ^5E$ 跃迁所产生的一个单一吸收是在4 000 cm^{-1} 附近,但是这些以及其它显然是四面体的配合物的磁矩据报导是处于5.0—5.4BM的范围内,而且这些较高的数值难以解释清楚。

低自旋八面体配合物是由像bipy、phen和 CN^- 那样的配体形成的,而且它们的稳定性估计可能被对称的 t_{2g}^6 构型所增强。 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 是稳定的、浓艳红色的配合物,后者(“ferroin”即“亚铁菲咯啉离子”)现正被用作氧化还原指示剂,这是由于当加入强氧化剂时它能出现敏锐的色变:



单一或双-菲咯啉配合物都能制得,但这些都是高自旋的,而且值得注意的是,将菲咯啉加入 Fe^{II} 水溶液几乎完全生成叁配合物而不是单或双配合物,即使起初 Fe^{II} 大量过剩也如此。原因是高自旋构型和低自旋构型相对的CFSE(分别为 $\frac{2}{5}\Delta_o$ 和 $\frac{12}{5}\Delta_o$),使后者有 $2\Delta_o$ 的优势。虽然这种优势部分地被电子在 t_{2g} 组里配对所需要的额外

能量抵消掉,但仍然是对形成叁配合物大有帮助的。淡黄色的 $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 能从硫酸铁(II)和过量KCN的水溶液中结晶出来:这种制法显然比传统的将含氮的动物下脚料(兽皮、兽角等)与铁和 K_2CO_3 一起熔融更为方便。六氰合铁(II)阴离子(亚铁氰化物)是动力学惰性的并且被说成是无毒的,可是加入稀酸会使它释出HCN。

将 $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ 加入 Fe^{III} 水溶液产生强烈的蓝色沉淀,即普鲁士蓝(Prussian blue)。它的X射线粉末衍射谱和穆斯堡尔光谱与将 $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ 加入 Fe^{II} 水溶液所产生的滕氏蓝(Turnbull's blue)沉淀是一样的。通过改变反应条件和反应物的比例,可以产生包括一些实际上是胶态的、而被说成是溶解的普鲁士蓝在内的各种各样的蓝色物质。它们自1704年被发现以来一直作为颜料应用在墨水和油漆制造业中,并且在1840年利用它们形成于感光纸上而产生了蓝印术。所有这些物质似乎具有同样的基本结构。这个结构是由低自旋的 Fe^{II} 和高自旋的 Fe^{III} 离子排列成的立方晶格,沿立方体的棱边成直线地平躺着的氰离子,以及位于立方体内部的水分子组成的。强烈的颜色起因于从 Fe^{II} 到 Fe^{III} 的电荷转移。遗憾的是,由于在获得满意的单晶和可重现的配方上的困难,详细的特性鉴定已陷于混乱之中。在新近的研究中^{22a}有人已经制造出高质量的单晶并且确定它的化学式为 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ ($x=14-16$)。如果有些 Fe^{II} 和 CN^- 的位置被水所占据的话,这个式子是与基本晶格的排布相一致的。然而他们是用将 H_2O 蒸气缓慢地扩散到 Fe^{III} 和 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 在浓HCl的溶液中去的方法使这些晶体长大的。较不精密的方法导致碱金属离子(尤其是 K^+)的吸收和产生像 $M^+Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6 \cdot xH_2O$ 这样的化合物。在 $Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6$ 和实际上是白色的、容易被氧化的 $K_2Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6$ 中存在着同样的结

^{22a} H.J.Buser, D.Schwarzenbach, W.Petters, and A. Ludi, The crystal structure of Prussian blue: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ ($x=14-16$), *Inorg. Chem.* **16**, 2704—10(1973).

构要素。前者没有反荷阳离子而后者的 K^+ 离子充满所有的晶格立方体。可是它们的铁原子都只有一种氧化态,所以这二个化合物缺乏普鲁士蓝那样的强烈颜色。

用 H_2O 、 CO 、 NO_2^- 以及最为重要的是,用 NO^+ 都可以取代六氰合铁(II)离子中的1个 CN^- 。“硝普(nitroprusside)”离子 $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ 可用30%的硝酸作用于 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 或 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 来制备。根据硝普离子的抗磁性可以推知,它在形式上应该含有 Fe^{II} 和 NO^+ (而不是 Fe^{III} 和 NO),尽管穆斯堡尔谱的研究指出,从 Fe^{II} 的 t_{2g} 轨道到亚硝酰和氰基有明显的 π 非定域电荷。由硫离子的加入而生成的 $[Fe(CN)_5(NOS)]^{4-}$ 的红颜色在普通的定性试验中用于鉴定硫。

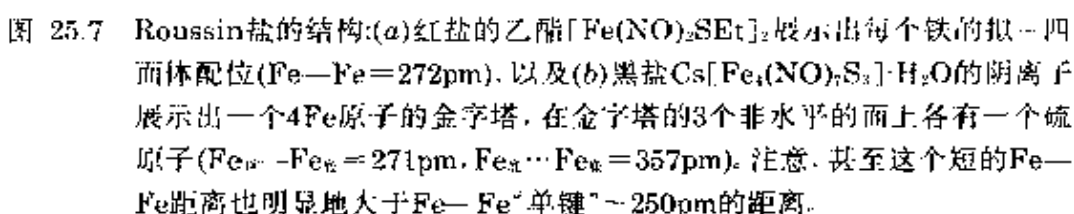
另一个与铁的亚硝酰化合物有关系的定性试验是鉴定 NO_3^- 的“棕色环”试验,使用硫酸铁(II)和浓 H_2SO_4 ,在其中产生了 NO 。棕颜色的出现是由于电荷—转移,显然是由磁矩约3.9BM的阳离子的铁亚硝酰配合物所产生的;它因此被表示为 $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$,其中的铁在形式上可认为是处于+1氧化态。

化学式分别为 $K_2[Fe_2(NO)_4S_2]$ 和 $K[Fe_4(NO)_7S_3]$ 的Roussin“红”盐和“黑”盐是在 S^{2-} 的存在下用 NO 作用于 Fe^{II} 得到的,它们在结构上是有趣的。两种情况的铁原子都是拟—四面体式配位的(图25.7),而且,虽然形式氧化态的指定仅仅具有难以确定的含义,但它们有反磁性而且 $Fe-Fe$ 距离很短却表现出存在某种直接的金属—金属相互作用²³。

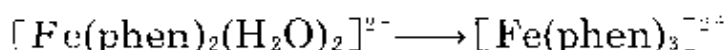
除了磁矩超过5BM的高自旋八面体配合物和抗磁性的低自旋八面体配合物之外, Fe^{II} 还提供了在一个给定的化合物里高自旋/低自旋相互转化的更多的实例²⁴。这个问题可以通过 d^6 离子的

²³ W.P.Griffith, Carbonyls, cyanides, isocyanides, and nitrosyls, Chap. 46 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, pp.105—95, Pergamon Press, Oxford, 1973.

²⁴ H.A.Goodwin, Spin transitions in six coordinate iron(II) complexes, *Coord. Chem. Revs.* 18, 293—325 (1976). P.Gütlich, Spin crossover in iron(II) - complexes, *Structure and Bonding* 44, 83—195(1981).

图 25.8 d^n 离子, 例如 Fe^{3+} 的简化 Tanabe-Sugano 图

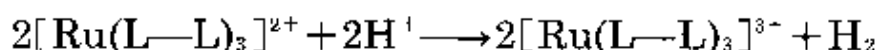
基项从 ${}^5T_2(t_{2g}e_g)$ 转变到 ${}^1A_1(t_{2g}^6)$ 。人们早已注意到,在发生下式变化的同时伴随有 Fe^{II} 从高自旋到低自旋的变化,



因而在 $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{NCS}$ 、 NCSe)配合物和它们的bipy类似物中发现过自旋转变也就不足为奇了。这些配合物显然恰好位于相交线的高场一侧,因为当温度低于 -125°C 时它们几乎是抗磁性的(有顺磁性的话大概是由杂质引起的),而当温度在 -125°C 和 -75°C 之间时(与化合物有关)磁矩一下子上升到5BM以上。电子光谱和穆斯堡尔谱提供了在这些或其它 Fe^{II} 配合物中的自旋转变的证据。

像 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 这样的化合物是正方锥型的,因为第六个配位位置受立体化学的封锁,除此之外, Ru^{II} 化合物(Os^{II} 化合物也如此)是八面体和抗磁性的。 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 确能在水溶液中通过“ RuCl_3 ”的电解还原来制备,但它容易被氧化到 Ru^{III} 。与它们的铁对应物类似的腈配合物 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 和 $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ 也是已知的,但 Ru^{II} 的最值得注意的化合物无疑是它与V族—给体配体的配合物,例如氨合物和亚硝酰合物。

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 和相应的en、bipy和phen等等的三螯合物是用作还原剂的Zn粉与“ RuCl_3 ”作用而得到的。六氨合物是强还原性物质,而 $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$,虽然对热非常稳定,却是能够受光化学的激活,这涉及电子从一个本质上是金属特征的分子轨道提升到一个本质上是配体特征的分子轨道中去,此后它才能被氧化。一些带有取代的联吡啶基配体的配合物在可见光中发荧光,而且人们正以相当大的努力去制备能够用于催化水的光解分解的适当的衍生物,以便把太阳能转变成氢燃料²⁵:



²⁵ D.M.Watkins, Solar energy conversion using platinum group metal coordination complexes, *Platinum Metals Rev.* **22**, 118--25(1978).

然后 $2[\text{Ru}(\text{L}-\text{L})_3]^{3+} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2[\text{Ru}(\text{L}-\text{L})_3]^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$

也就是 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

五氨衍生物 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ 是在1965年制成的第一个分子氮配合物, 当时是用 N_2H_4 还原 RuCl_3 的水溶液制备的 (§ 11.2.4)²⁶。它含有直线型的 $\text{Ru}-\text{N}-\text{N}$ 基 ($\nu_{(\text{N}-\text{N})} = 2140\text{cm}^{-1}$)。双核衍生物 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{N}=\text{N}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 也是已知的, 它有一个直线型的桥 ($\nu_{(\text{N}-\text{N})} = 2100\text{cm}^{-1}$, 作为对比, N_2 本身是 2331cm^{-1})。关于 N_2 配合物意义的比较全面的讨论见 (§ 23.3.8 及 § 11.2.4)。

亚硝酰配合物 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}$ 与 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ 是等电子体, 它是由 HNO_2 作用于 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 得到的, 并且是一整系列 Ru^{II} 硝酰化合物中的典型代表^{10, 23, 27}。它们是用诸如 HNO_3 和 NO_2 之类的试剂制备的, 而且始终是单亚硝酰化合物, 这1个 NO 显然能满足 Ru^{II} 的 π -给体势 (π -donor potential) 的需要。 RuNO 基的特征是 $\text{Ru}-\text{N}$ 键距短 ($171-176\text{pm}$), $\text{N}-\text{O}$ 的伸缩模式为: $\nu_{(\text{N}-\text{O})} = 1930-1845\text{cm}^{-1}$, 这与 $\text{Ru}^{\text{II}}=\text{N}^+=\text{O}$ 相一致。构成八面体配位的其它配体包括卤离子、 O^- 给体阴离子和中性的、主要是V族给体配体。

钌的亚硝酰配合物的稳定性给核电站的废水处理提出一个实际问题。¹⁰⁶Ru 是铀和钚的主要裂变产物, 并且是半衰期为1年(367天)的 β 和 γ 放射体。核废水的处理大多依靠硝酸介质的溶剂萃取, 用磷酸三正丁酯(TBP)作为溶剂 (§ 31.2.2)。总的来说, 铀和钚进入有机相而裂变产物例如Cs、Sr和镧系元素保留在水相中。遗憾的是, 用这个步骤时Ru比其它任何污染物都难以从U和Pu中有效地除去。出现这个问题的原因是TBP的配位稳定了在这些条件下形

²⁶ A.D.Allen and C.Senoff, Nitrogenopentammineruthenium(II) complexes, *Chem. Comm.* 1965, 621-2.

²⁷ F.Bottomley, Nitrosyl complexes of ruthenium, *Coord. Chem. Revs.* 26, 7-32(1978).

成的钌亚硝酰配合物。这使得钌在有机相中有显著的溶解度,因此需要用好几个萃取循环才能将它除去。

铱(II)不形成六水合物,而且 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 也是不稳定的,后者也许可以存在于钾/液 NH_3 溶液中。 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ 和其它的分子氮配合物是已知的,但只有具有良好的 π -受体性能的配体例如 CN^- 、bipy、phen、膦类和肼类才能真正使 Os^{II} 稳定,而且这些配体与 Os^{II} 形成的配合物与它们的 Ru^{II} 类似物相似。

更低的氧化态

除了极少数例子如 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{0+}$ 之外,氧化态低于+2时仅生成羰合物、膦合物、以及它们的衍生物。这些化合物将在第25.3.6节与别的金属有机化合物一起考虑。

25.3.5 铁的生物化学²⁸

铁是与生命体系有关的最重要的过渡元素,它对于维持植物和动物的生命都是必不可少的。众所周知,无论是在本身缺铁的土壤中,或者是在因其高碱度而使铁变得太难溶解以致不能被植物所吸收的土壤中,植物的生长都会受到阻碍。这个难题可通过施加简单的铁盐或者添加一种配合物例如 $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^{2-}$ (它稳定得足以防止铁的沉淀)来克服。对于人来说,铁是第一个被公认为必不可少的微量元素,当时,在1681年,物理学家T.Sydenham用“浸泡在冷的莱茵河白葡萄酒中”的铁治疗贫血。成年人的身体里含有大约4g的铁(也就是体重的 $\sim 0.005\%$),其中大约3g以血红蛋白的形式存在,并且通过每天吸收仅仅1mg的铁来维持这一水平,这是异常节约的利用。

含铁蛋白具有2个主要功能

(a) 氧的输送和储存;

²⁸ *Iron in Model and Natural Compounds*, Vol.7 of *Metal Ions in Biological Systems*(H.Sigel, ed.), Marcel Dekker, New York, 1978, 417 pp.

(b) 电子的传递。

表 25.7 天然存在的铁蛋白质

名称	给体原子 Fe的立体化学	功能	来源	近 似 分子量	Fe原子数
血蛋白					
血红蛋白	5×N. 正方锥	O ₂ 的输送	动物	64 500	4
肌红蛋白	5×N. 正方锥	O ₂ 的输送	动物	17 000	1
细胞色素	5×N+S. 八面体	电子传递	细菌,植物, 动物	12 400	4
NHIP(非血铁蛋白)					
铁传递蛋白		清除铁	动物	80 000	2
铁蛋白		Fe的储存	动物	460 000	20% Fe
铁氧还蛋白	4×S. 畸变四面体	电子传递	细菌,植物	6 000—12 000	2—8
红氧还蛋白 (Rubridoxins)	4×S. 畸变四面体	氮的固定 (见 § 23.3.8)	细菌	6 000	1
"MoFe蛋白"			在固氮	220 000—230 000	24—36
"Fe蛋白"	4×S. 畸变四面体		酶中	50 000—70 000	4

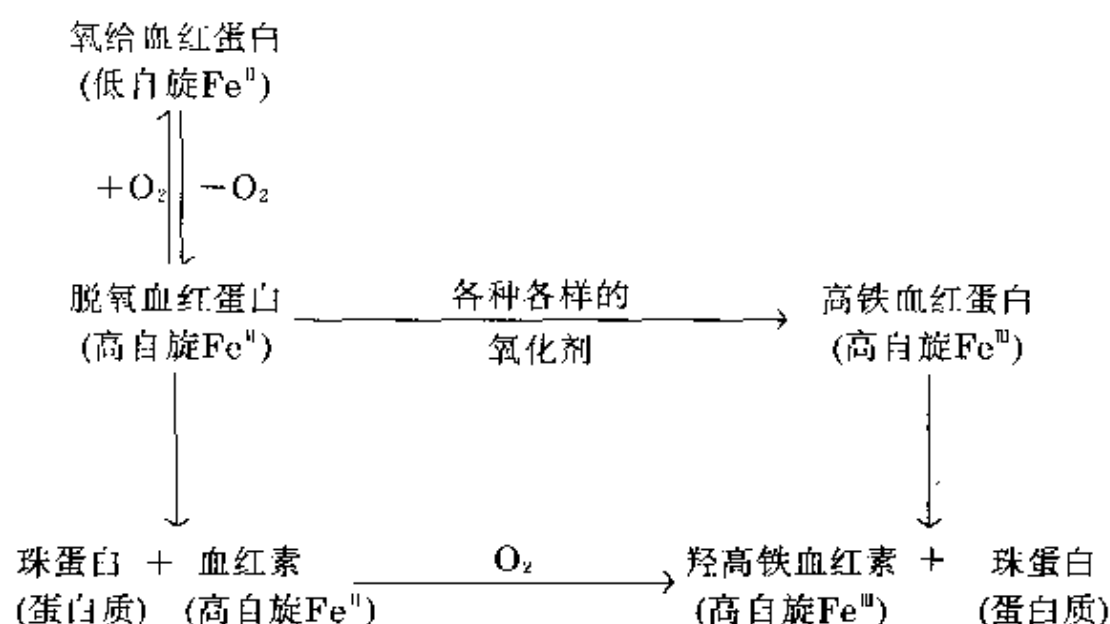
辅助这些蛋白质实现上述职能的是另一些本身就能输送和储存铁的蛋白质。所有这些蛋白质可以根据它们是否含有血红素方便地加以分类,表25.7列出了自然界存在的比较重要的种类。

血红蛋白和肌红蛋白

血红蛋白是红血细胞(红血球)中的载氧蛋白,又是造成它们颜色的原因。它的生物学功能是在动脉血中把O₂从双肺运送到肌肉,在那里氧被转移到固定的肌红蛋白上,后者储存氧以便供葡萄糖

代谢氧化产生能量时的需要。在这里血红蛋白吸收葡萄糖的氧化产物 CO_2 ,并且在静脉血中输送回双肺去[†]。

在未与氧结合的血红蛋白(因此称为脱氧血红蛋白或还原血红蛋白)里,铁以高自旋 Fe^{II} 形式存在,而与氧的可逆结合(产生氧合血红蛋白)使它在不影响氧化态的情况下变为抗磁性的低自旋 Fe^{II} 。更加值得注意的是,如果用 HCl /丙酮处理血红蛋白以除去珠蛋白,离析出来的血红素在水中便完全丧失它的载 O_2 能力,而是被空气氧化成羟高铁血红素,其中的铁是高自旋 Fe^{III} :



对于上述现象进行解释的关键在于(a)据观察,当构型从高自旋变到低自旋(见表25.1)时, Fe^{II} 的离子半径(而且 Fe^{III} 的离子半径也如此)大致减少20%,还有(b)血红蛋白的结构。

经过深入细致的研究,现已掌握了足够的有关血红蛋白结构方面的知识,可以对它的运转的主要规律作出解释。它由4个亚单元组成,每一亚单元包括一个以褶皱的螺旋线或螺旋管的形式与1个含铁基团(血红素)相连接的蛋白质(珠蛋白)。在血红素基团内

[†] 人体的动脉血能吸收的氧超过水能吸收的50倍以上,而静脉血能吸收的 CO_2 超过水能吸收的20倍。

部, 铁被配位到叫做原卟啉IX(PIX)的刚性平面分子的4个氮原子中间, 而整个血红素基团又通过把铁配位到珠蛋白的一个组氨酸残基的咪唑-氮上而与珠蛋白相连接。图25.9a展示铁的配位层, 图25.9b则是它与珠蛋白链的关系简图²⁰。蛋白质的极性基团在离开疏水的内部结构的表面上。因此容纳在蛋白质“口袋”里的血红

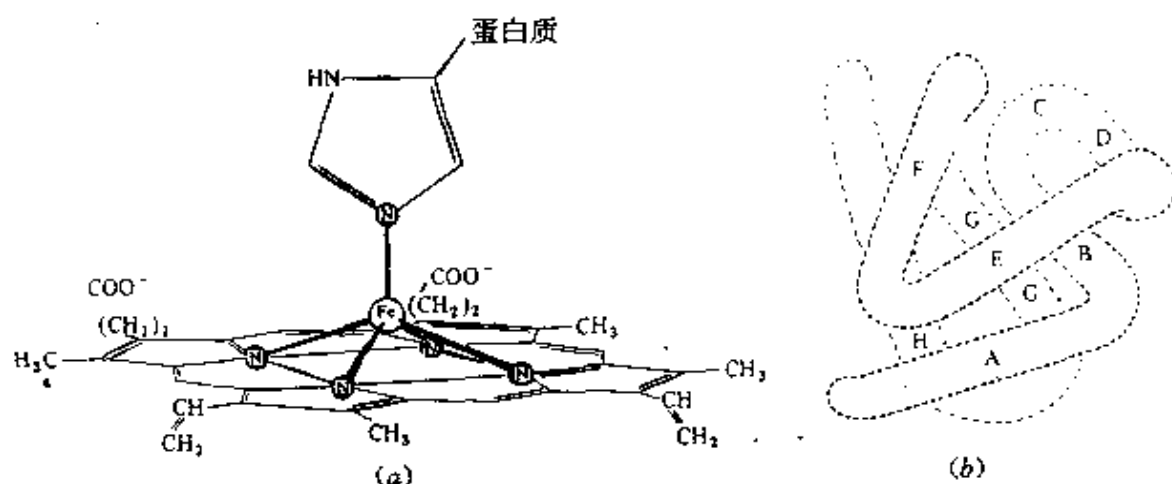


图 25.9 血红蛋白: (a) 血红素基团, 由平面状的PIX分子和铁组成, 并在此处展示出血红素基团通过一个使 Fe^{2+} 完成正方锥型配位的咪唑-氮连接到珠蛋白上, 以及(b) 血红蛋白的4个亚单元之一, 图解地表示出血红素基团在一只由褶皱的蛋白质所形成的“口袋”里。珠蛋白链如今采取标记为A到H的8个螺旋节的形状, 而血红素则位于E和F这两个螺旋节之间。

素基团是处于疏水的环境中, 而血红素内部的高自旋 Fe^{2+} 的体积太大, 装不进由刚性的卟啉环所提供的孔穴, 它位于环的上方约80pm处从而基本上是五配位的。当 O_2 被键合到咪唑-氮对面的配位部位上时, Fe^{2+} 成为低自旋同时其尺寸缩减, 使它能向下滑到卟啉环的平面上去。

显然珠蛋白阻止氧化 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, 而且虽然精确的原因现在还不十分有把握, 看来似乎是铁的疏水环境有效地起着低介电常数的非极性溶剂的作用, 它抑止氧化过程所必需的电子转移。此外, 在这里包含一个 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 或 $\text{Fe}-\text{O}_2-\text{Fe}$ 桥的二聚物的形成受

²⁰ M.F.Perutz, Stereochemistry of cooperative effects in haemoglobin, *Nature* 228, 726—39(1970).

到了明显的位阻,而这种二聚物据信是 $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ 氧化过程的中间体。

于是这4个血红蛋白的亚单元形成一个接近于四面体的排布,靠“盐桥”— $\text{NH}_3^+ \cdots \text{OOC}-$ 结合在一起,而这又被结合的 O_2 所扰乱,其方式是:容纳血红素的那些“口袋”被打开,从而暴露出它们的铁原子的第六个配位部位。这看来是低自旋 Fe^{II} 移入卟啉平面,牵引与它结合的组氨酸残基并触发整个珠蛋白链构象的改变,然后经盐桥向毗邻的3个亚单元传递。其结果是血红蛋白结合上1个 O_2 分子之后居然提高了它对更多 O_2 分子的亲合力。反之,从氧合血红蛋白移去 O_2 时会发生逆向的构象变化,从而相继地减小它对氧的亲合力。这就是协同性现象,而它的生理学重要性在于允许氧高效率地从氧合血红蛋白转移到肌红蛋白。因为肌红蛋白只含有1

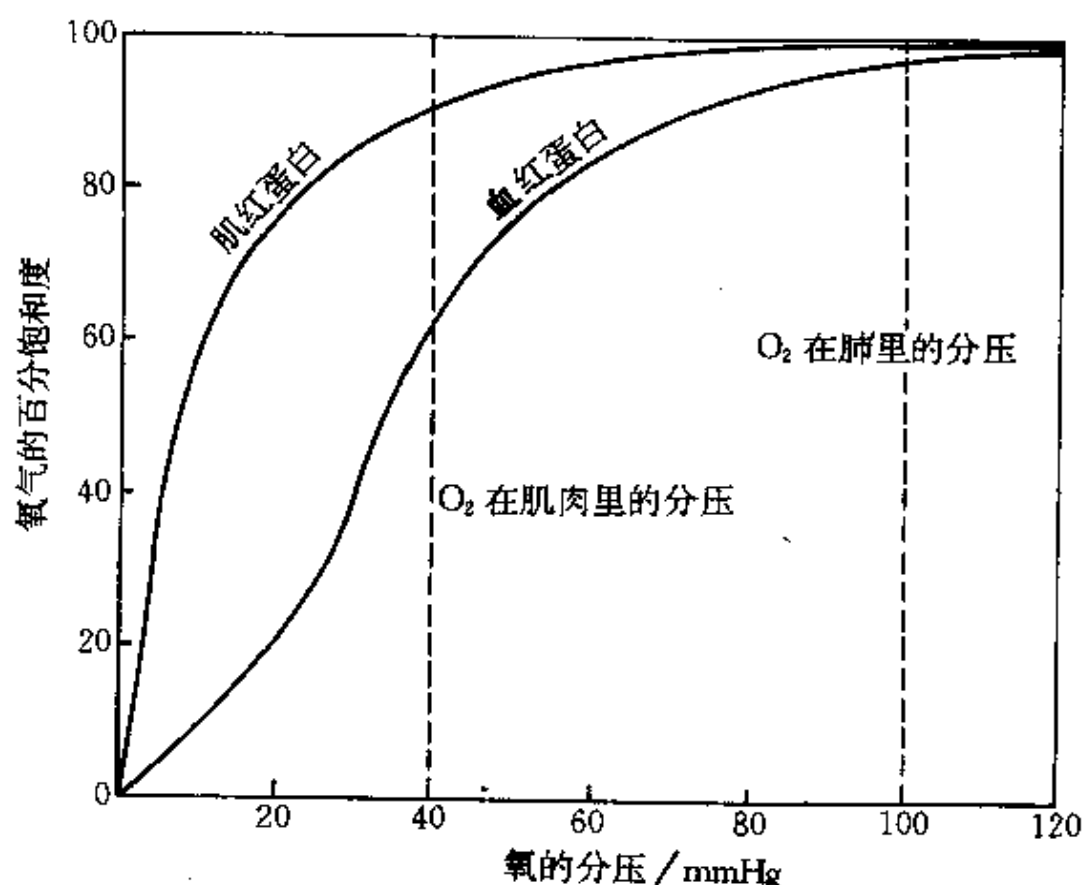


图 25.10 血红蛋白和肌红蛋白的氧离解曲线,展示出为何血红蛋白在肺里能够有效地吸收 O_2 ,而在肌肉组织里又将它转移给肌红蛋白。

个血红素基团并且能粗略地看作单个的血红蛋白亚单元。因此,它不能发挥协同效应,而且在较低的氧分压下它对氧具有比血红蛋白更大的亲合力。这能在图25.10上看出来,该图显示,尽管血红蛋白在肺里实际上被 O_2 所饱和,但当它在肌肉组织中感受到较低的氧分压时,它对 O_2 的亲合力的衰减要比肌红蛋白快得多,以致于紧接着就发生了氧的转移。其实,实际情况甚至比这更为有效,因为当pH降低时血红蛋白对氧的亲合力减小(这叫做Bohr效应,起因于pH以一种复杂的方式对将亚单元结合在一起的盐桥的作用)。因为在组织里释放的 CO_2 会降低pH,从而促进氧从氧合血红蛋白转移,而且肌肉的活动越大,释出的 CO_2 就越多,帮助满足对氧增大了的需要。过剩的 CO_2 接着主要以溶解的 HCO_3^- 离子的形式从组织里除去。脱氧血红蛋白的蛋白质链促进 HCO_3^- 的形成,它通过吸收伴生的质子而起缓冲剂的作用。



O_2 键合到Fe上去的方式颇受关注是可以理解的,尽管如此,目前还不可能绝对肯定地说出这个键究竟是以一端相连的直线形 $Fe-O-O$,还是弯曲的 $Fe-O \begin{smallmatrix} \nearrow O \end{smallmatrix}$,或者是侧连的 $Fe \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ (见§14.2.1)。有人已经对 Fe^{2+} 的、还有 Co^{3+} 的模型化合物(即含有原化合物主要特征的较简单的化合物)进行了探讨。氧合血红蛋白与已知具有弯曲结构的模型体系这二者的穆斯堡尔谱四重分裂的特征等方面是相似的,这为弯曲结构提供了有说服力的证据。与此类似,为了解蛋白质、珠蛋白在阻止血红素氧化到高铁血红素而且还能可逆地吸氧这个过程中的作用也曾经用过模型化合物³⁰。

诸如CO和 PF_3 这样一些分子的毒性只是由于它们像 O_2 一样能够可逆地键合到血红素上去,而且其作用比 O_2 强得多,这阻止了氧的传送而引起中毒。氰离子 CN^- 也能从氧合血红蛋白中取代 O_2 ,

³⁰ R.D.Jones, D.A.Summerville, and F.Basolo, Synthetic oxygen carriers related to biological species, *Chem. Revs.* **79**, 139--79(1979).

但它在低浓度有大得非常多的毒性并非由此而引起,而是来自它对细胞色素a作用的干扰。

细胞色素

血红素单元的发现显然是一个给人以最深刻印象的重大进展,因为它不仅存在于传输氧的物质中,而且还存在于电子传输体中,例如在遍布于整个自然界的细胞色素中。细胞色素的变种为数众多,多数只是在次要的细节上有差别,但正如在血红蛋白和肌红蛋白中那样,它们的特点是都含有被固定在卟啉环里的,第五个配位位置被一个来自与蛋白质相联系的咪唑N所占据的铁。然而,细胞色素的功能是传递电子而不是氧,在大多数情况下,第六个配位位置被来自蛋白质里的蛋氨酸基团的强键合的S所占据,因而使它们不仅对氧而且对影响载氧体的毒物都呈惰性。它们的作用是在葡萄糖被分子氧的代谢氧化中作为媒介物。这种氧化显然是通过一系列阶段实现的,在其中的每一阶段通常处于低自旋构型的铁的氧化态在+2和+3之间摆动。因为不同的细胞色素都是按b、c、a顺序起作用的,每一阶段的还原电势相继增大(表25.8),因而形成一

表 25.8 某些铁蛋白质的还原电势

铁蛋白质	Fe的氧化态	E^0/V
细胞色素a	Fe^{III}/Fe^{II}	0.29
细胞色素b	Fe^{III}/Fe^{II}	0.04
细胞色素c	Fe^{III}/Fe^{II}	0.26
红氧还蛋白(Rubredoxin)	Fe^{III}/Fe^{II}	-0.06
2-Fe植物铁氧还蛋白	$Fe^{III}/\text{分数的}$	-0.40
4-Fe细菌铁氧还蛋白	分数的/分数的	-0.37
8-Fe细菌铁氧还蛋白	分数的/分数的	-0.42

个“氧还梯度(redox gradient)”,这就使来自葡萄糖氧化的能量被逐渐地释出并以三磷酸腺苷(ATP)的形式贮存起来(见§12.3.6)。程序的细节还远没有搞清楚,但带有最终的电子受体 O_2 的环节是

细胞色素氧化酶——一种由两个 α -细胞色素所组成、并且还含有铜的复杂物质(§ 28.3.5)。它的还原能力似乎取决于铁与铜的相互作用,并且,作为氧还梯度的终端成员,在与氧直接键合方面明显地与其它成员不同,因而非常容易受CN⁻的毒害。

铁—硫蛋白质

尽管血红素蛋白质有明显的重要性和多样性,类似的、尤其是电子转移的功能仍然是由非-血红素铁蛋白质(NHIP)执行的。这些蛋白质也是广泛分布的,比前述细胞色素所包含的更为重要的还有在氮的固定、光合作用以及在糖的代谢氧化中所包含的不同的类型。负责电子转移的NHIP是铁—硫蛋白质,它们的分子量相对地较低(6 000—12 000)并且含有1、2、4或8个Fe原子,在全部已被肯定地确认的结构中,每个铁原子都和以四面体方式排布的4个S原子配位。值得注意的是,几乎所有的NHIP的还原电势都在异常低的、从-0.05V到-0.49V的范围内(表25.8),这表明它们有能力在生物化学过程的低-电势终端(low-potential end)起还原剂的作用。

最简单的NHIP是红氧还蛋白,其中单一的铁原子被属于蛋白质链中的半胱氨酸残基的4个S原子配位(图25.11a),并且在氧化型(Fe^{III})和还原型(Fe^{II})中具有高自旋的构型。它在不含不稳定的硫(即无机硫,在用无机酸处理时它能释放出 H_2S ;在这些蛋白质的简式里习惯上把这种硫标记为 S^*)方面与其它Fe—S蛋白质有区别。

“不稳定的硫”-NHIP,或铁氧还蛋白,可分为 $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}-\text{Cys})_4]$ 、 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S}-\text{Cys})_4]$ 和 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S}-\text{Cys})_4]$ 3种类型。其中第一个即植物型铁氧还蛋白,其结构尚未确定,但据信是由以 S^* 桥相连接的2个Fe原子组成并且带有末端半胱氨酸基团(图25.11b),2个氧化型的铁是高自旋 $\text{Fe}(\text{III})$ 。观察到的磁矩非常低意味着经由桥联原子有相当大的自旋—自旋相互作用,而这些蛋白质为1-电子转移剂则意味着还原型Fe的形式氧化态是+2.5,这表明必须把该二聚物看成是1个单一的单元而不是2个独立的原子。

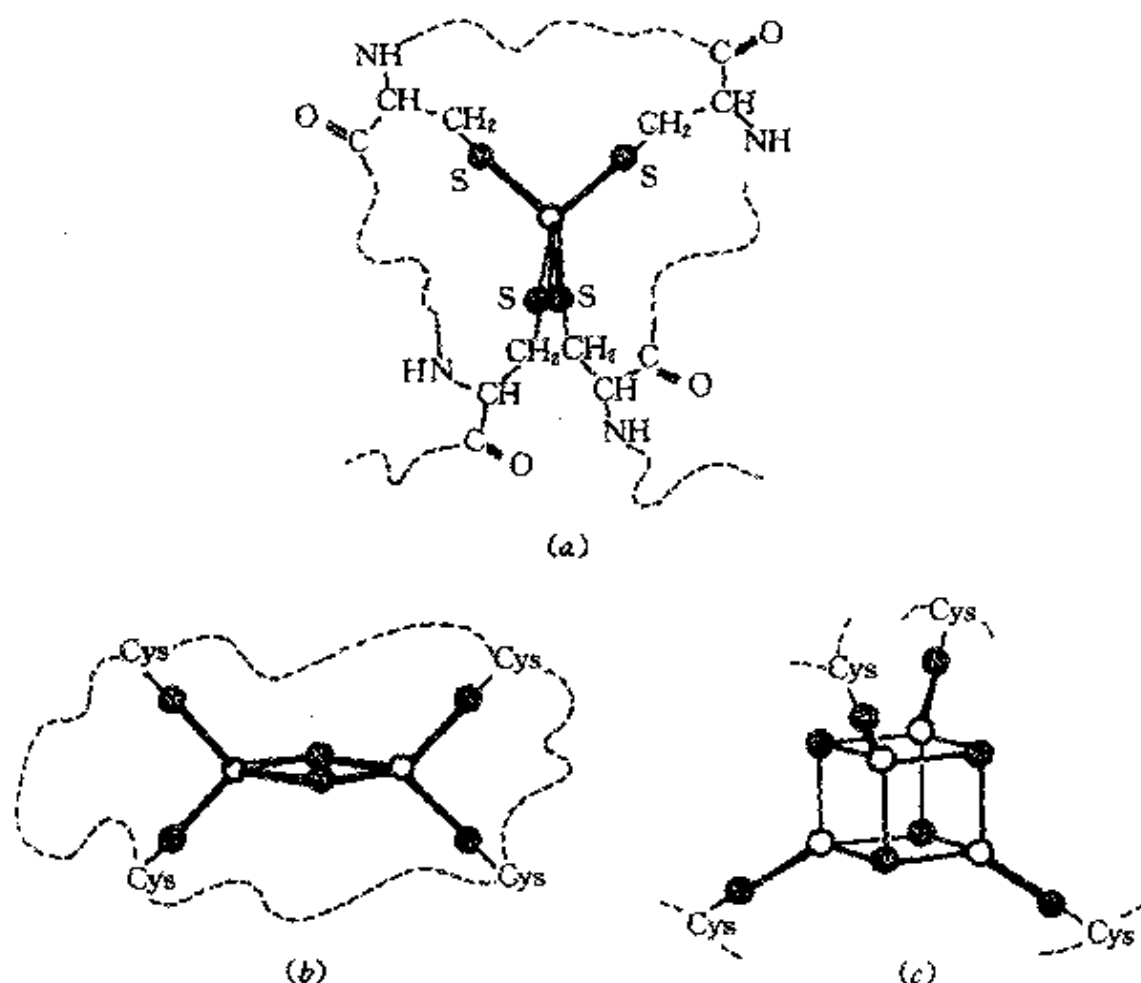
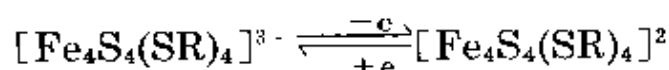


图 25.11 一些非-血红素蛋白质:(a)红氧还蛋白,其中单一的Fe被4个半胱氨酸-硫几乎成四面体式配位,(b)植物铁氧还蛋白, $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S}-\text{Cys})_4]$, (c)细菌铁氧还蛋白的 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S}-\text{Cys})_4]$ 立方体(这个立方体实际上是畸变的, Fe_4 和 S_4 构成两个穿插的四面体,其中后一个四面体大于前一个四面体。)(简式中的Cys系半胱氨酸Cysteine的缩写——译者注。)

4-Fe和8-Fe蛋白质即细菌铁氧还蛋白的结构已经比较肯定了。它们分别含有1个和2个 Fe_4S_4 簇(图25.11c), 在8-Fe蛋白质里2个 Fe_4S_4 簇的中心之间的距离约为1200pm。在这些簇里 $4 \times \text{Fe}$ 和 $4 \times \text{S}^*$ 原子形成2个穿插的四面体, 它们合在一起拼凑成1个畸变立方体, 其中的每个Fe原子还被半胱氨酸的硫配位, 产生一个近似于四面体的配位层。簇像2-Fe双聚体那样起1-电子转移剂的作用。

用,因此8-Fe蛋白质能实现2-电子转移。现在还不清楚为什么转移1个电子需要4个Fe原子。由FeCl₃、NaHS和适当的硫醇(或者更好地³¹,由FeCl₃、单质硫和一种硫醇的Li盐)反应而制得的合成同类物具有与天然蛋白质相似的特性,已被广泛地用来进行尝试解答这个问题³²。合成[Fe₄S₄(SR)₄]³⁻阴离子的电子自旋共振光谱、电子光谱和穆斯堡尔谱以及磁性都和还原的铁氧还蛋白的相应性质相似,因此它们的氧还反应可以表示为:



还原的铁氧还蛋白 $\xrightleftharpoons[+e]{-e}$ 氧化的铁氧还蛋白

这表明铁的形式氧化态从+2.25改变到+2.5,因而曾被假定为混合的Fe^{III}/Fe^{II}物种。然而,各种光谱的测量结果显示,这类物种如果竟然存在的话也必定是非常短命的,而且,因为这些簇与2-Fe铁氧还蛋白在一起,最好把它们看作电子离域体系,其中的全部Fe原子都是等价的。

与上面的铁-硫蛋白质不同的其它非-血红素蛋白质与铁的输送和贮存作用有关,但是关于它们的结构和工作方式方面的知识是很肤浅的。铁在人的十二指肠里以Fe^{II}被吸收并且以Fe^{III}蛋白质即铁传递蛋白进入血液中。铁传递蛋白具有足够高的稳定常数使得未结合的蛋白质能从像那些Fe^{III}与磷酸根和柠檬酸根离子形成的稳定配合物中夺取Fe^{III},因而它能非常有效地从血浆中清除铁。然后铁被输送到骨髓并在那里从铁传递蛋白释放出来(估计是在Fe^{III}暂时还原成Fe^{II}之后,因为Fe^{II}配合物的稳定性差得多),在它并入血红蛋白之前以铁蛋白形式被贮存。铁蛋白是一种水溶性物质,其组成是用一层蛋白质密封起来的羟基磷酸铁(III),它供给

³¹ G.Christou and C.D.Garner, A convenient synthesis of tetrakis[thiolato-μ_s-sulphido-iron](2-) clusters, *JCS Dalton* 1979, 1093-4.

³² R.H.Holm, Iron-sulphur clusters in natural and synthetic systems, *Endearour* 34, 38-43(1975).

总含铁量的大约20%。

25.3.6 有机金属化合物

本三元素组的单纯烷基和单纯芳基化合物都是未知的,而且M—C σ 键要求有像CO这样的 π -键合配体的存在才稳定,如同在[MR(CO)₂(C₅H₅)](M=Fe, Ru)和[MRX(P—P)₂](M=Ru, Os; X=卤素; P—P=螯合膦)中那样。重要的和受关注的主要领域是羰基化合物和金属茂化合物;历史上,铁在这两个方面起过举足轻重的作用。

羰基化合物³³(见 § 8.9.1)

具有 d^6s^2 组态的本三元素组的元素能通过形成M(CO)₅型的单核羰基化合物,而与18电子规则相符。这些羰基化合物是挥发性液体,可由CO对粉末状金属(Fe和Ru)的直接作用制备,也可由CO对四氧化物(Os)的作用制取,每种情况都需要较高的温度和压力。

Fe(CO)₅是在1891年发现的剧毒性物质,此前唯一已知的金属羰基化合物是Ni(CO)₄。它的结构是三角双锥的还是正方锥的曾经是长期争论的问题,但现已确认是前者(图25.12a),其中的Fe—CO_轴为180.6pm, Fe—CO_{赤道}为183.3pm, C—O为114.5pm。因为它们的红外光谱相似,推测Ru和Os的类似物具有同样的结构。然而Fe(CO)₅的¹³C核磁共振光谱指出,所有的5个碳原子都是等效的,这一事实可以用分子的流变性来解释(§ 19.4)。

令Fe(CO)₅在有机溶剂中曝以紫外光,则产生九羰基化合物Fe₂(CO)₉的挥发性橙红色晶体。它的结构由两个共面的八面体组成(图25.12b)^{32a}。电子计数表明,该二聚物总共有34个价电子,即每个铁原子17个。因此观察到的抗磁性可以用有一个Fe—Fe键来解释,这与其核间距离实际上等于金属本身的核间距是符合的。

^{32a} F.A.Cotton and J.M.Troup, Accurate determination of a classic structure in the metal carbonyl field: nonacarbonyl di-iron, *JCS Dalton* 1974, 800-2.

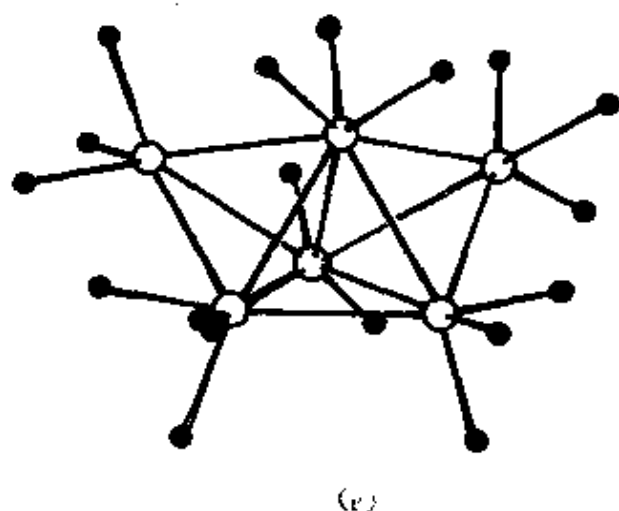
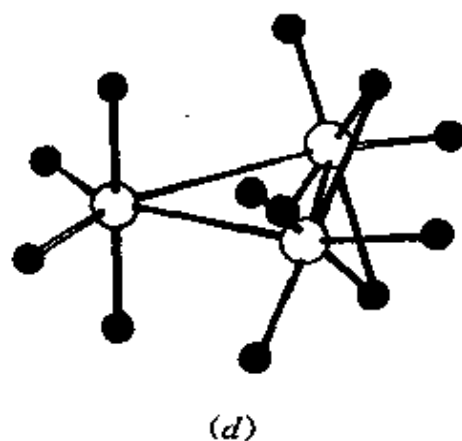
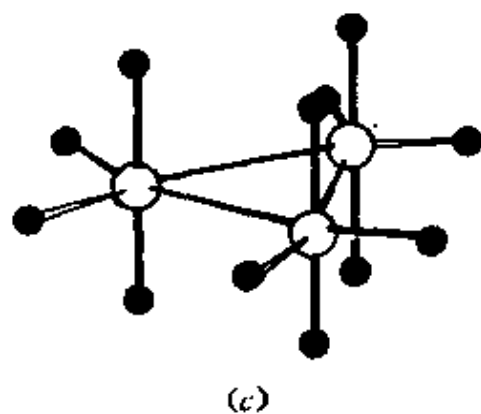
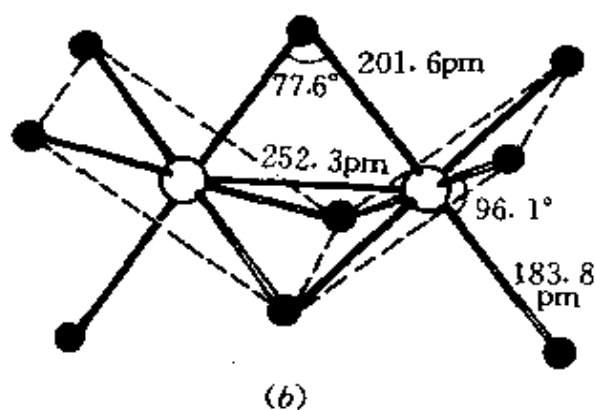
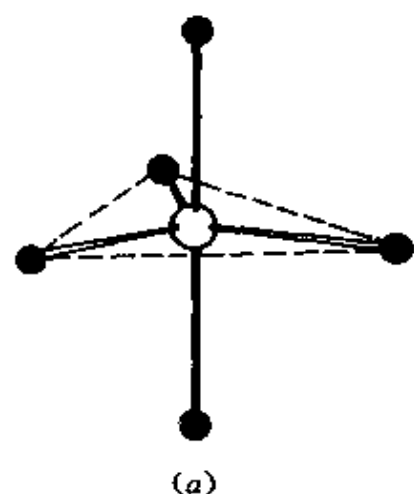
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 的Ru和Os对应物只是在最近才制得,而且(尤其是前者)只是在较低的温度下才是稳定的,这值得注意。据认为 $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ 的结构包含1个Os—Os键,但只有1个CO桥。与Ru和Os的五羰基化合物一起产生的、最初以为是九羰基化合物的那种羰基化合物实际上是三聚物 $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$,它们在结构上也不同于 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (图25.12c和d)。最好是由 $[\text{FeH}(\text{CO})_4]$ (见下面)的氧化得到的暗绿色固体具有三角形的结构,其中有2个铁原子被一对羰基所桥联,并可看成是用 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 从 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 取代1个桥CO衍生出来的。另一方面,Ru和Os的化合物(分别为橙色和黄色)具有一种比较对称的结构,其中所有的金属原子都是等效的,而且只由M—M键结合在一起。有人提出³³,这些结构上的差别是由于较大的Ru和Os的簇状化合物需要的M—M距离太大以致不能支承CO桥。

这些元素(尤其是铁)的羰基化合物化学已被广泛地研究过,而且出现了多种多样的产物,其中一些将在下面讨论。 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 的聚合作用也是重要的。当它在封闭管内加热到190°C时,产生收率可观的 $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$,与此同时,还生成其性能尚未得到充分描述的 Os_5 、 Os_7 和 Os_8 的羰基化合物。 $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ 是制备更高核性(nuclearity)的金属羰酸根阴离子(carbonylate anions)的一个重要的起始物料。它的结构(图25.12e)是Os原子的双冠四面体,而2个位于“冠顶”的Os原子易受亲核进攻的影响。因此可以借助于 I^- 的作用来获得八面体的 $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ 。

羰基氢化物(Carbonyl hydrides)和金属羰酸根阴离子(carbonylate anions)

以强碱的水溶液或醇溶液处理羰基合铁,通过变更条件,能制备一系列可互相转换的铁羰酸根阴离子: $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ 、 $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ 和 $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ ^{33a}。其

³³ B.F.G.Johnson, The structures of simple binary carbonyls, *JCS Chem. Comm.* 211-13(1976).



○ 金属
● CO 的 C (为清楚起见, 在所有场合下都省略了 O)

图 25.12 Fe、Ru 和 Os 的羰基化合物: (a) $M(CO)_5$; $M = Fe, Ru, Os$.
(b) $Fe_2(CO)_9$; $Fe-Fe = 252.3 \text{ pm}$. (c) $M_3(CO)_{12}$; $M = Ru, Os$.
(d) $Fe_3(CO)_{12}$; 1 个 $Fe-Fe = 256 \text{ pm}$, 2 个 $Fe-Fe = 268 \text{ pm}$. (e) $Os_6(CO)_{18}$.

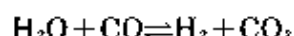
中第一个是H在轴向的畸变三角双锥结构,第二个是与 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 等电子和同结构的,第三个是与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 等电子的并且与不含CO桥的异构体同结构,而三聚物和四聚物阴离子具有图25.13所示的簇结构。有关的钌配合物³⁴ $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ 和 $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$ 作为“水煤气变换反应”^{*}的可能的催化剂是有意义的³⁵。

降低金属羰酸根阴离子溶液的pH能产生种种质子化的物种,而且能从酸溶液中释放出诸如不稳定的、气态的 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 和聚合的液体 $\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ 及 $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ 之类的羰基金属氢化物。这种反应可以制备一大批第VIII族金属所特有的羰基簇化合物^{35b}。它

* 水煤气是由水和C的高温反应产生的:



因而它是 H_2O 、 CO 和 H_2 的混合物。适当地调节 CO 和 H_2 的相对比例,可以得到能用来合成甲醇和烃类的“合成气”(Fischer-Tropsch法^{36a})。可以通过催化控制调节的是水煤气变换反应(WGSR)(见§11.3.2):



^{34a} R.Greatrex and N.N.Greenwood, Mössbauer spectra, structure and bonding in iron carbonyl derivatives, *Disc. Faraday Soc.* 47, 126—35(1969). K Farmery, M.Kilner, R. Greatrex, and N.N.Greenwood, Structural studies of the carbonylate and carbonyl hydride anions of iron, *J. Chem. Soc. (A)*1969, 2339—345, and references therein. See also M. B.Smith and R.Bau, Structure of the $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ anion, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2385—9(1973).

³⁴ B.F.G.Johnson, J.Lewis, P.R.Raithby, and G.Süss, The triruthenium cluster anion $[\text{Ru}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]^-$: preparation, structure and fluxionality, *JCS Dalton* 1979, 1356—61. P.F.Jackson, B.F.G.Johnson, J.Lewis, M.McPartlin, and W.J.H.Nelson, $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$: the X-ray crystallographic determination of two structural isomers, *JCS Chem. Comm.* 1978, 920—1.

³⁵ C.Ungermann, V.Landis, S.A.Moya, H.Cohen, H.Walker, R.G.Pearson, R.G.Rinker, and P.C.Ford, Homogeneous catalysis of the water gas shift reaction by ruthenium and other metal carbonyls. Studies in alkaline solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5922—9(1979).

^{36a} C.Masters, The Fischer-Tropsch reaction, *Adv. Organomet. Chem.* 17, 61—103(1979).

³⁶ B.F.G.Johnson(ed.), *Transition Metal Clusters*, Wiley, Chichester, 1980, 681 pp.

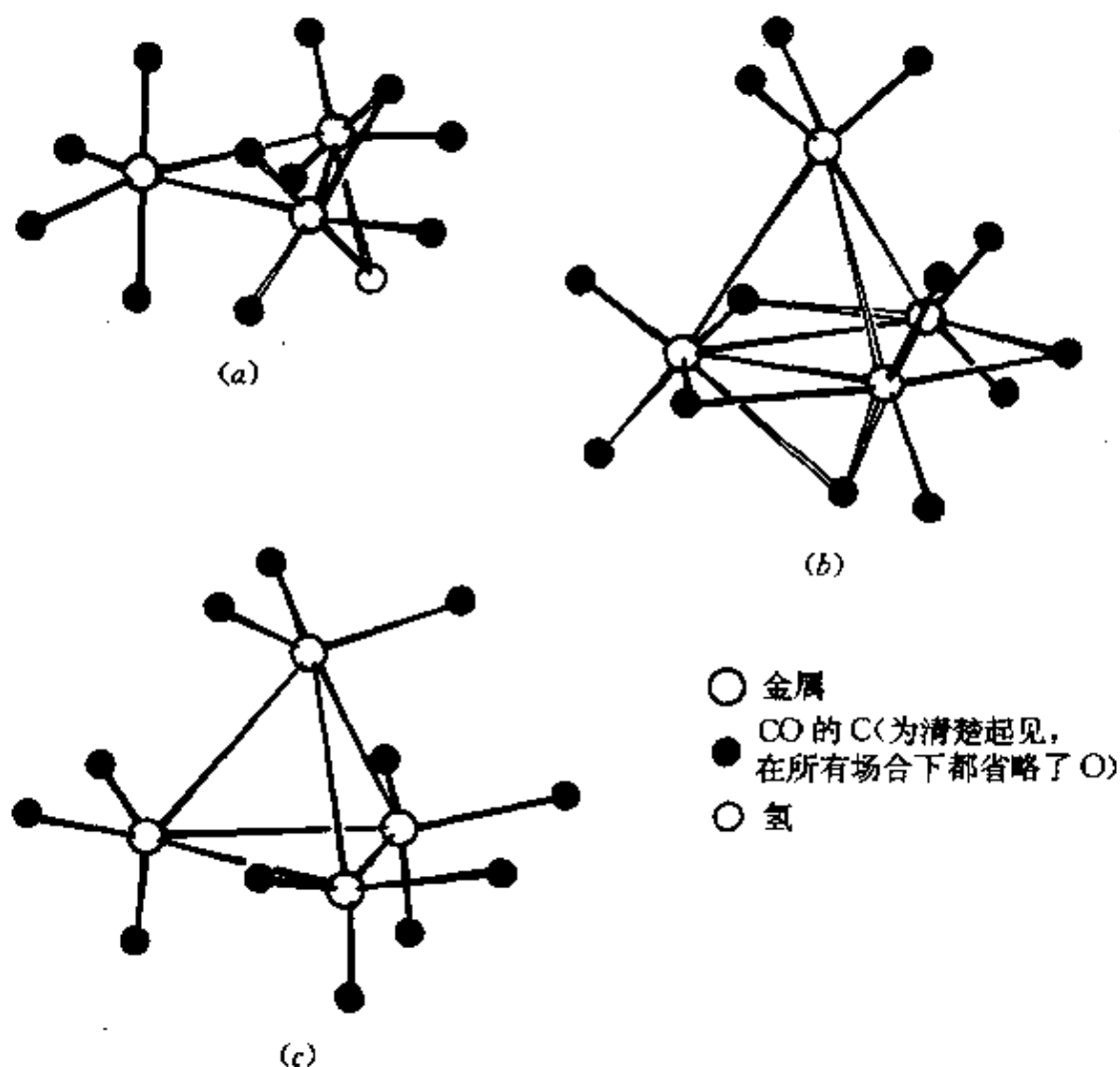


图 25.13 一些 Fe、Ru 和 Os 羧酸根阴离子簇: (a) $[\text{HM}_3(\text{CO})_{11}]^+$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$. (b) $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$. (c) $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{17}]^-$. H 原子没有展示出来, 因为这个离子有两个异构体: (i) 3 个 H 原子桥联在四面体的单一面的 3 条棱边上, 以及 (ii) 3 个 H 原子桥联在四面体的不构成同一平面的 3 条棱边上。

们的重要性不仅在于其催化能力, 这在前面已有例子, 而且由于它们提出的理论问题, 因而它们构成当代活跃的研究领域之一。除上面提到的 3- 和 4- 金属原子簇之外, 还制得过 Ru 和 Os 的 5-、6-、8- 和 10- 金属原子簇。这种高核性簇的一个有趣的特点是, 它们的结构不能用简单的电子计数理论精确预测。例如, 对于 $\text{M} = \text{Ru}$ 和 $\text{M} = \text{Os}$ 来说, $[\text{H}_2\text{M}_6(\text{CO})_{18}]$ 、 $[\text{HM}_6(\text{CO})_{18}]$ 以及 $[\text{M}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ 这三个簇虽然价电子总数相同, 而且具有基本上相同的八面体骨

架,但所联的羰基的布局却相当不一致³⁶。像C、H、S和P这样一些填隙原子插入这些簇的内部现在是一个已经确定的、而且常常是起稳定作用的特征(§8.9.1)。

在这个迅速扩大着的领域里的近期工作的进一步详述可从文献36a和那里面的文献中获得。

羰基卤化物和其它取代羰基化合物

为数众多的羰基卤化物中最为熟悉的是 $[M(CO)_4X_2]$ 型的八面体化合物,它们是由卤素与 $Fe(CO)_5$ 、或CO与 MX_3 ($M=Ru, Os$)作用得到的。并有可能用X 或其它配体例如N、P和As给体来逐步取代剩余的CO基。

羰基化合物本身的直接取代当然是可能的。除第V族给体配体之外,不饱和烃可生成特别有趣的产物。羰基乙炔合铁是羰基化合物在有机合成中应用的早期实例。从它们出发能得到各种各样的环状化合物³⁷,这是由于配位的乙炔与它们自己和/或CO缩合的结果。只含乙炔的配合物通常是不稳定的中间体,它仅当在乙炔上结合有大体积的取代基时才能分离出来。更普通的是分离出缩合环状产物的配合物。这些环状体系包括酞、氢酞、环丁二烯和环戊二烯酮,特定产物取决于使用特定的羰基铁以及精确的反应条件。

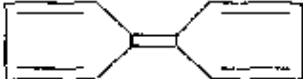
³⁶ C.R.Eady, P.F.Jackson, B.F.G.Johnson, J.Lewis, M.C.Malatesta, M.McPartlin, and W.J.H.Nelson, Improved synthesis of the hexanuclear clusters $[Ru_6(CO)_{18}]^2-$, $[HRu_6(CO)_{18}]$, and $[H_2Ru_6(CO)_{18}]$. The X-ray analysis of $[HRu_6(CO)_{18}]$, a polynuclear carbonyl containing an interstitial hydrogen ligand, *JCS Dalton* 1980, 383—92.

^{36a} J.N.Nicholls, D.H.Farrar, P.F.Jackson, B.F.G.Johnson, and J.Lewis, A high-pressure infrared study of the stability of some ruthenium and osmium clusters to CO and H_2 under pressure, *JCS Dalton* 1982, 1395—1400. P.F.Jackson, B.F.G.Johnson, J.Lewis, M.McPartlin, and W.J.H.Nelson, Synthesis and X-ray analysis of the hydrido-carbido-monoanion $[HOs_6C(CO)_8]$; a cluster compound with an interstitial hydrogen ligand in a tetrahedral site, *JCS Chem. Comm.* 1982, 49—51.

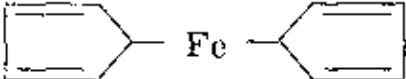
³⁷ B.L.Shaw and N.I.Tucker, Compounds formed by condensation of acetylenes with carbon monoxide, and related organometallic complexes, Chap. 53 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, pp. 884—92, Pergamon Press, Oxford, 1973.

二茂铁和其它的环戊二烯基化合物

双(环戊二烯基)铁 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, 或者用M.C.Whiting创造的比较熟悉的名字“二茂铁”, 它在1950年初期的发现完全改变了有机金属化学的研究²。然而这项发现是两组有机化学家偶然而独立地作出的³⁸。P.L.Pauson和T.J.Kealy(*Nature* 168, 1039 (1951)) 试图用Grignard试剂环戊二烯基溴化镁与 FeCl_3 反应

合成富瓦烯(fulvalene)  , 但却得到了含有 Fe^{II}

而分析结果为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ 的橙色晶体。在一篇同时提交的论文(*J.Chem. Soc.* 1952, 632)中, S.A.Miller, T.A.Tebboth和J.E.Tremaine报告说, 作为一个制备胺的方案的一部分, 他们使环戊二烯和 N_2 在还原的铁催化剂上通过, 也得到了 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}^?$ 。

最初给这个化合物的结构式是  , 但是过了不久这个史无前例的“夹心”化合物的正确结构式就接着提出了³⁹。由于这个夹心结构式以及后来在这个领域里独立的工作, G.Wilkinson和E.O.Fischer共享了1973年的诺贝尔化学奖。

二茂铁的结构及其键合的分子轨道晚近描述已在前面介绍过 (§ 8.9.4), 但有一种超简化的价键描述大概值得一提; 在这种描述里假定每个 C_5H_5^- 基团给予 Fe^{II} 3对电子(这些是不包含在 $\text{C}-\text{C}$ 或 $\text{C}-\text{H}$ 键合中的电子), Fe^{II} 则在 d^2sp^3 杂化轨道中接纳这6对电子, 而它的 d^6 电子在剩下的3d轨道中配对, 因此满足了18-电子规则并且解释了观察到的抗磁性。虽然茂基环的旋转能垒小, 有人猜想

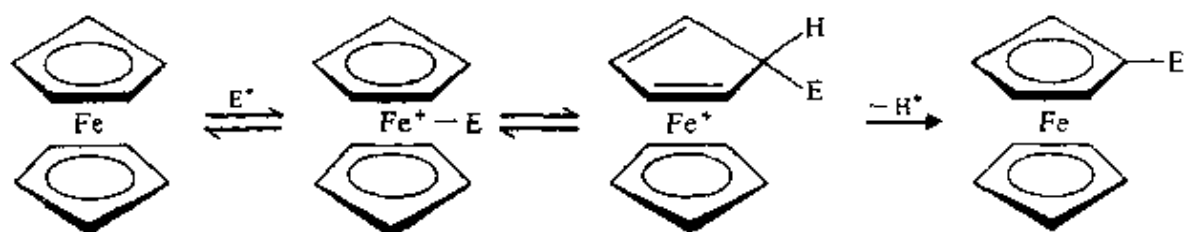
* 在回顾前人的工作时, 看来二茂铁实际上很可能是联合碳化物公司(Union Carbide)的化学家们于本世纪30年代在将二环戊二烯通过一根热铁管时首次制成的, 但当时没有认识到这件事情的意义。

* C.B.Hunt, *Metallocenes—the first 25 years*, *Educ. Chem.* 14, 110-13(1977).

* G.Wilkinson, M.Rosenblum, M.C.Whiting, and R.B.Woodward, The structure of iron bis(cyclopentadienyl), *J.Am. Chem. Soc.* 74, 2125-6(1952).

是晶体堆积力(crystal packing force)有利于结晶二茂铁的交错构型。然而现在已经知道 (§ 8.9.4), 当这种环在类似的二茂钨和二茂钼中时, 它们实际上是重叠的。

虽然二茂铁能被氧化到二茂铁离子 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$, 但它是热稳定的, 而且对水和空气也是稳定的。然而, 它的最著名的化学起因于环戊二烯基环的芳香性。关于这一点现有的文献纪录太广博了, 无法作详细的描述, 但其一些表现形式的轮廓展示在图 25.14 中。二茂铁能抗催化加氢而且不进行共轭双烯的典型反应, 例如 Diels - Alder 反应。也没有直接硝化和卤化的可能, 因为它能被氧化到二茂铁离子。然而, 它容易进行 Friedel - Crafts 酰化以及烷基化和金属取代等反应。实际上, 比方说, 与苯相比, 二茂铁的亲电取代容易得多, 这需要作出某些解释, 有人曾经建议, 亲电取代基(E^+)通常首先与金属原子相互作用, 然后和质子消去的同时转移到 C_5H_5 环上。二茂钨和二茂钼也可能发生类似的反应, 但通常不太容易, 而且其反应活性随金属体积的增大而减小。



已经制成了若干有趣的环戊二烯基铁的羰基化合物, 最有名的是紫色的二聚物 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ (图 25.15a), 由 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和二环戊二烯于 135°C 在高压釜中反应制得。抗磁性和 $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ 距离仅 249pm 表明有 $\text{Fe} - \text{Fe}$ 键存在。用同样的反应物经长时间反应则产生极其暗绿的、四聚的簇状化合物 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]_4$ (图 25.15b), 它包含三重桥联的 CO 基, 因此产生一个非常低的 $(1620\text{cm}^{-1})_{\nu_{\text{CO}}}$ 吸收。 $[\text{Fe}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (图 25.15c)也是作为一个早期实例提到的流变的有机金属化合物。它的 ^1H 核磁共振谱仅仅由 2 条清晰的谱线组成, 每个环各 1 条。五合环

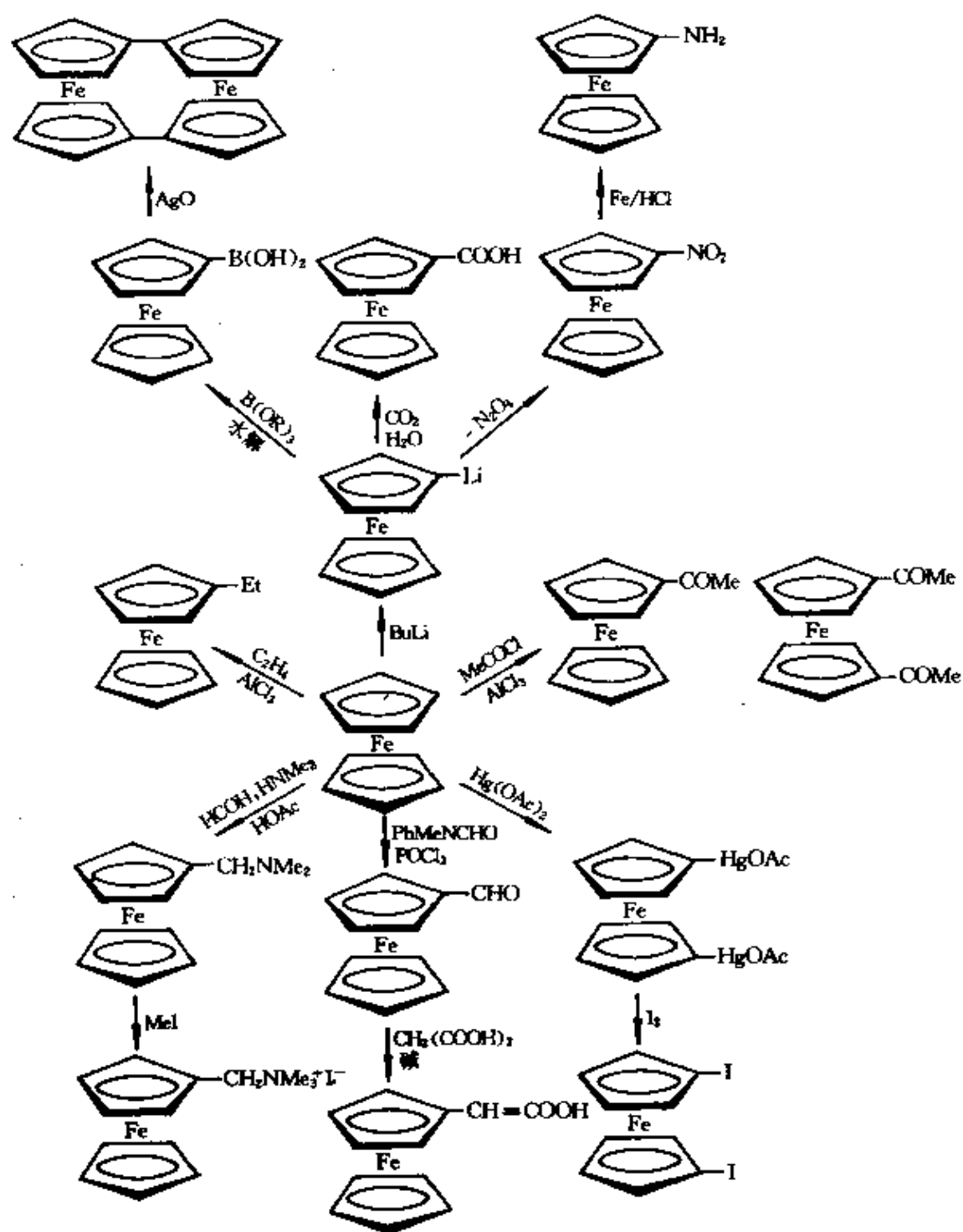


图 25.14 二茂铁的一些反应

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) 预期有1条单一的谱线, 因为它的全部质子都是等效的, 但因为单合环($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$)也只是产生1条谱线, 显然必定发生了某种平均化过程。由此可以得出结论, 单合环到金属的连接点必定重复而又快速地更迭(“环的旋离”)从而使这些质子的作用平均化。

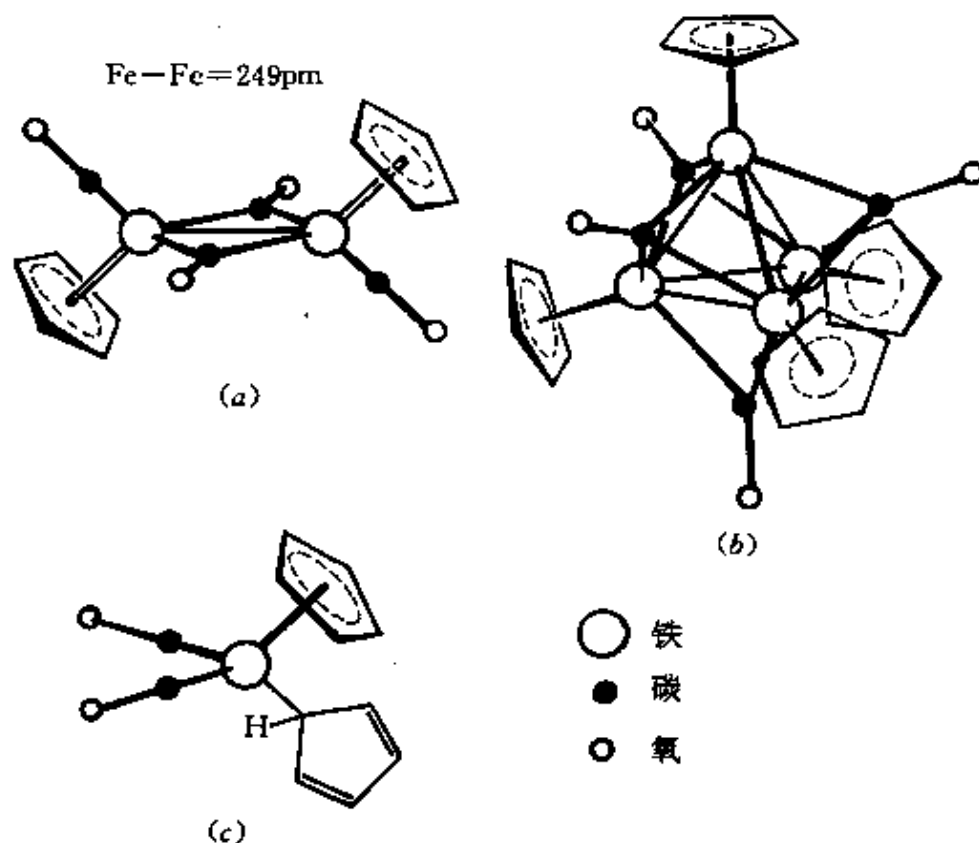


图 25.15 一些环戊二烯基铁的羰基化合物
(a) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, (b) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})]_4$,
以及(c) $[(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$.

铁的有机金属化学的其它方面已经在第八章里提到, 至于比较详尽的细节则应查阅更为广博的综论⁴⁰。

⁴⁰ *The Organic Chemistry of Iron* (E.A.K.von Gustorf, F.-W.Grevells, and I.Fischer, eds), Academic Press, New York, Vol. 1, 1978, 673 pp.; Vol. 2, 1981, 340 pp. *MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, Series 1, Vol. 6, Transition Metals, Part 2* (M.J.May, ed.), Butterworths, London, 1972, 442 pp.

第 26 章

钴 铑 铱

26.1 引 言

虽然在20世纪以前几乎没有用到过金属钴,但是钴矿石用来使玻璃和陶器着上蓝颜色已经有几千年历史了。经断定为公元前约2600年的埃及陶器和公元前2250年的伊朗玻璃珠里都含蓝色钴化合物[†]。1735年瑞典化学家G.Brandt鉴别出这种蓝色的来源,他分离出一种他称之为“钴王(cobalt rex)”的非常不纯的金属或“金属渣(regulus)”。1780年T.O.Bergman指出这是一种新元素。它的名字有点像希腊语“矿藏”,但几乎肯定是从德语Kobold即“妖怪”或“坏精灵”引伸出来的。北欧诸国的矿工们相信,由于这种精灵的恶意使矿石在熔炼时不仅出乎意料地得不到预期的金属反而产生了很毒的烟雾(As_4O_6)。

铑和铱都是在1803年发现的,而且像它们在周期表里的前邻一样,也是在粗铂溶于王水后剩下的黑色残渣中找到的。W.H. Wollaston发现了铑,以希腊语“玫瑰(ῥόδον)”命名它,因为它的盐的水溶液通常都带玫瑰色。S.Tenant在发现铑的同时也发现了铱,并且以希腊女神彩虹(ἵρις ἱριδ-)命名它,因为它的化合物的颜色多种多样。

[†] “大青(smalt)”由熔融钾碱、硅石和氧化钴的混合物产生,可用于玻璃着色和陶器上釉。制造这种鲜艳的蓝色颜料的秘诀显然丢失过,在15世纪又被重新发现。Leonardo da Vinci(达芬奇)是首先把粉末状的大青用作“新”色料的人之一,他在给他的名画“岩间圣母像(The Madonna of the Rocks)”着色时使用了大青。

26.2 元 素

26.2.1 元素在地球上的丰度和分布

铑和铱是极稀少的元素,分别构成地壳的仅仅0.0001ppm和0.001ppm,即使是广泛分布的钴也只位于丰度序列的第30名(29ppm,即0.0029%),除钨(25ppm)外,钴比第一过渡系列的所有其它元素都少见。

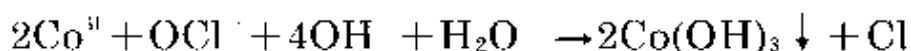
已知的含钴矿石多达200种以上,但仅仅少数几种具有商业价值,比较重要的是砷化物和硫化物,例如砷钴矿 CoAs_2 、辉钴矿 CoAsS 和硫钴矿 Co_2S_4 。这些钴矿总是与镍矿、常常也与铜矿和铅矿伴生,而且一般作为提取这些金属时的副产物或联产品。钴的世界主要产源是非洲大陆和加拿大,在澳大利亚和(前)苏联也有较小的储藏。所有的铂系金属一般是彼此伴生的,因此铑和铱总是出现在有其它铂系金属存在的地方。然而,各个金属的相对比例决不是恒定的,而且铑的比较重要的产源是在南非和加拿大的Sudbury发现的镍—铜—硫化物矿石,它们含有大约0.1%Rh。铱通常是从主要存在于阿拉斯加以及南非的天然的铱铱合金($\text{Ir} \sim 50\%$)或铱铱合金($\text{Ir} \sim 70\%$)中得到的。

26.2.2 单质的制备与用途

钴的生产¹通常附属于铜、镍或铅的生产,而它的提取细节决定于它与这些金属中的哪一个伴生。概括地说,先将矿石进行适当的焙烧处理以便以熔渣的形式除去脉石并且产生称为“黄渣(spiss)”的混合金属和氧化物。在矿石含砷的情况下, As_4O_6 被冷

¹ F.Planinsek and J.B.Newkirk, Cobalt and cobalt alloys, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol.6, pp.481--94; Cobalt compounds (by F.R.Morra), pp.495--510, Interscience, New York, 1979.

凝出来从而提供一种有价值的副产品。接着用硫酸浸提黄渣,溶出铁、钴、镍而留下金属铜。然后用石灰沉淀掉铁,再用次氯酸钠沉淀钴:



将“氢氧化钴”加热使它转变成氧化物,然后将氧化物与焦炭共热使之还原到金属。

1980年钴矿石的世界开采量折合钴32 700吨,其中14 700吨产自扎伊尔,大约各3 000吨分别产自赞比亚、澳大利亚和新喀里多尼亚,2 000吨产自(前)苏联,以及1 600吨产自加拿大。大约30%的产量用来为陶瓷工业和颜料工业生产化学药品。在陶瓷方面,钴的主要用途现在已不是提供蓝色,而是通过抵消由铁杂质所产生的黄色调来提供白色。然而,含钴的蓝色颜料被用在涂料和墨水中,钴的化合物被用来促进氧化作用并因此用于油基涂料的催干。钴的化合物在一系列的有机反应中用作催化剂,其中最重要的是“OXO”(或加氢甲酰化)、加氢和脱氢反应(§ 26.3.3)。

其余30%的产量用来生产主要用于建造燃气轮机的高温合金。此外,钴像铁和镍一样是铁磁体,因而超过20%的产量用于制造磁性合金。其中最有名的是“铝镍钴磁钢(Alnico)”,正如它的名称所暗示的,这是一种含有铝和镍以及钴的钢。它被用作永久磁铁,其磁性要比普通钢磁铁强25倍。

钴的一个重要的、虽说是较小的用途是在切削工具(§ 23.2.3)中作为碳化钨的粘结剂。碳化钨最初以粉末状存在,为使它变成适合作刀头的块状,需将它与大约10%的粉末状钴混合并在氢气保护下于1400~1500℃烧结。

铑和铱像钌和锇那样(§ 25.2.2)是利用为分离银、金和所有铂系金属而设计的步骤得到的²。在Pt、Pd和Au已经在王水中溶出以及Ag成为可溶的硝酸盐除去之后,残渣被用来制取Ru、Os、Rh和Ir。图26.1概括了最后两个金属的分离方案。以粉末状或海绵状存

² W.P.Griffith, *The Chemistry of the Rare Platinum Metals*(Os, Ru, Ir and Rh), Interscience, London, 1967. 491 pp.

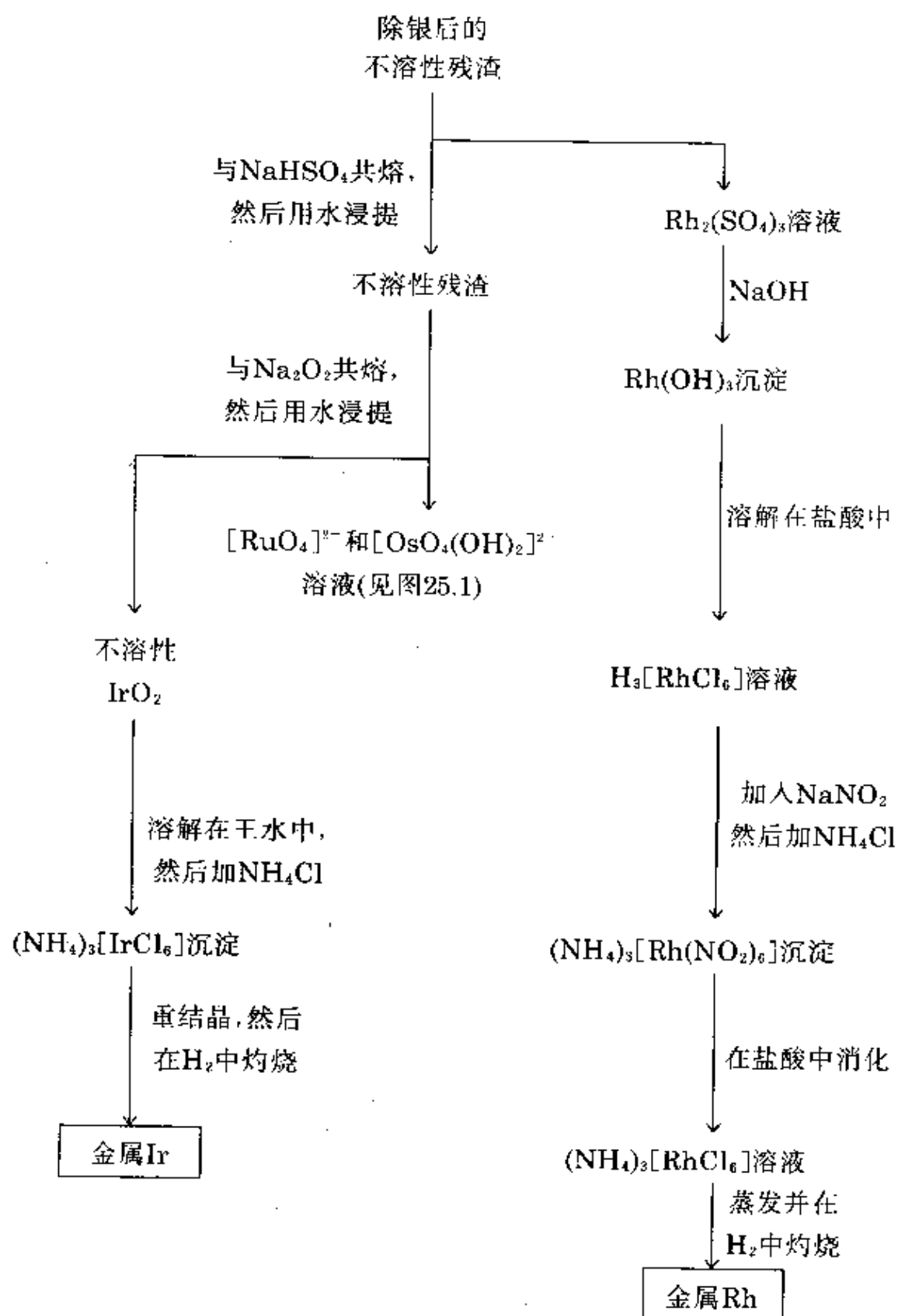


图 26.1 铑和铱的提取流程图

在这二种金属可以用粉末冶金技术加以固结。由于这些元素供应稀缺(每种的年产量仅仅几吨),因而实际上只是在极其特殊的情况下才使用它们。铱如同钨一般,用在做仪器枢轴和这一类用途的硬质合金中。它也被加入火花塞的长寿命的Pt/Ir电极中,并且因为在美国直升机使用的是这类火花塞,对Ir的需求曾经由于越南战争的持续进行而膨胀过。它偶而用于制造坩埚和其它仪器,在这种场合下它比铂更为可取之处在于它对化学腐蚀的抵抗力更强。

铑的主要用途现在无疑是作催化剂,例如对于汽车工业的废气排放的控制和对于膦配合物的形成、加氢反应和加氢甲酰化(即羰基化)反应的催化来说,铑催化剂常常比通常使用的钴催化剂更有效。

26.2.3 元素的性质

这三种元素的一些重要性质概括在表26.1中。从档案资料的观点指明这一情况是有意义的:现已知道铱是所有元素中最致密的,而以前很长一段时间内享有这一荣誉的却是钨,其实铱的密度比钨的稍大一点点。

这些金属都有银白色的光泽,钴还带上一点蓝的色调。铑和铱都很硬,钴稍差一些,但仍比铁硬得多。铑和铱具有面心立方结构,它们是过渡系列中首次出现这种结构的元素;这个事实与根据能带理论算得的结论相符,那就是当外层 d 轨道接近充满时面心立方结构要比体心立方或六方密堆积更稳定。钴也有这种结构的同素异形体(β -体),但它仅在 417°C 以上稳定;低于这个温度则六方密堆积的 α -体更为稳定。然而这些同素异形体之间的转变通常是缓慢的,因而 β -体(加入百分之几的铁能使之稳定)常常能在室温下存在。这种情况当然会对钴的物理性质产生影响,而且无疑是造成所报导的甚至是极纯钴的某些性质的数值发生变动的的原因。相比之下钴和铑的原子量至少是知道得相当精确,因为这些元素每种只有一个天然存在的同位素,就钴来说此同位素是 ^{59}Co ,但用热中子轰击可将它转变为放射性的 ^{60}Co 。 ^{60}Co 的半衰期为5.271年

并通过 β^- 和 γ 发射衰变成非放射性的 ^{60}Ni 。 ^{60}Co 在许多研究领域用作浓缩的 γ -放射源,还在医学上用于治疗恶性肿瘤。铱有2个稳定的同位素: ^{191}Ir 占37.3%, ^{193}Ir 占62.7%。

表 26.1 元素钴、铑和铱的一些性质

性质	Co	Rh	Ir
原子序	27	45	77
天然存在的同位素种数	1	1	2
原子量	58.9332	102.9055	192.22(± 0.03)
电子组态	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	$[\text{Kr}]4d^85s^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$
电负性	1.8	2.2	2.2
金属半径(12-配位的)/pm	125	134	135.5
有效离子半径(6-配位的)/pm			
	V	55	57
	IV	53	62.5
	III 54.5(低自旋), 61(高自旋)	66.5	68
	II 65(低自旋), 74.5(高自旋)	—	—
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	1495	1960	2443
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	3100	3760	4550(± 100)
$\Delta H_{\text{sub}}/\text{kJ mol}^{-1}$	16.3	21.6	26.4
$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$	382	494	612(± 13)
$\Delta H_{\text{f}}(\text{单原子气体})/\text{kJ mol}^{-1}$	425(± 17)	556(± 11)	669(± 8)
密度(20 $^{\circ}\text{C}$)/ g cm^{-3}	8.90	12.39	22.61
电阻率(20 $^{\circ}\text{C}$)/ $\mu\Omega \text{ cm}$	6.24	4.33	4.71

这3种单质的熔点、沸点和原子化焓均比周期表中位于它们之前的相邻元素为低,这大概是因为 $(n-1)d$ 电子正在被越来越多地拉进原子的惰性电子实里去的缘故。第一过渡系列中的Co像它的邻居Fe和Ni一样是铁磁性的(2种同素异形体全是);可它没有达到铁的高饱和磁化强度,它的居里点 $>1100^{\circ}\text{C}$ 这比Fe的 768°C 高得多。

26.2.4 单质的化学反应性及趋势

钴的反应活性明显地低于铁, 因此它与其三元素组内的2个较重成员的差别不那么显著。常温下钴对大气氧是稳定的, 加热时首先氧化到 Co_3O_4 ; 超过 900°C 时产物是 CoO , 它也可用蒸汽与红热的金属作用产生。钴相当缓慢地溶解在稀无机酸中生成 Co^{2+} 盐, 而且在加热时与卤素及其它非金属例如B、C、P、As和S反应, 但对 H_2 和 N_2 无反应。

铑和铱在红热时仅缓慢地同氧与卤素反应, 特别值得注意的是这些金属对酸、甚至对王水呈极端惰性。溶解金属铑的最有效办法是与 NaHSO_4 共熔, 这是它在工业上分离时所用的方法。至于铱, 与氧化性熔碱例如 Na_2O_2 或 $\text{KOH} + \text{KNO}_3$ 作用会产生 IrO_2 , 然后就能被溶解在王水中。另一种对2个金属都有效的非常手段是将它们在封闭管中与浓 $\text{HCl} + \text{NaClO}_3$ 一起加热到 $125 - 150^\circ\text{C}$ 。

表26.2列出这些元素在不同氧化态的化合物实例。与前面的三元素组的对应的表相比, 此表最显著的特点是氧化态的分布区第一次有了缩减。这是 $(n-1)d$ 电子稳定性增大的体现, 原子核对它们的吸引力此刻已足以阻止这些元素达到最高氧化态, 从而使“族”氧化态概念变得不贴切了。就Rh和Ir来说没有发现过+6以上的氧化态, 而Co则没有发现过+5以上的, 实际上钴在+4和+5以及铑或铱在+5和+6氧化态的例子是罕见的, 有时还是缺乏说明的。

钴的最常见氧化态是+2和+3, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 二者都是已知的, 但后者是一种强氧化剂, 在水溶液(除非是酸性的)中它迅速地分解, 因为 Co^{3+} 能氧化水并释放出氧。因此, 与 Co^{II} 相反, Co^{III} 很少有简单盐, 而且存在的那些也不稳定。然而许多由 Co^{III} 形成的、特别是 Co^{III} 与N-给体配体形成的配位化合物, 是无比稳定的。实际上这些配合物全部是低自旋的, 这种 t_{2g}^6 构型所引起的晶体场稳定化能特别高(§ 19.9)。

对于较重元素来说晶体场的分裂要比较轻元素的大得很多(§ 19.9), 因而晶体场稳定化能的效果甚至比预期的还要显著。

结果 +3 氧化态对于 Rh 和 Ir 二者都是最重要的氧化态 (与此相反, +2 氧化态比较不重要), 而 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 是这二个元素所能形成的唯一简单水合离子。与 π -受体配体在一起的 +1 氧化态的 Rh 和 Ir 也是人们熟知的, 然而值得注意的是, 在过渡系列中这 2 个较重元素的相似性不如前面的较重元素, 而且虽然铑之像铱胜过像钴, 但在铑和铱之间仍有重大差别。+4 氧化态提供了一个实例, 这种氧化态的铱较常见, 而 +4 氧化态的铑却不是这样。有时容易发生的 $\text{Ir}^{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{Ir}^{\text{III}}$ 可能是一件使制备化学家们感到头痛的事情。

表 26.2 钴、铑和铱的一些化合物的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	立体化学	Co	Rh/Ir
-1(d^{10})	4	四面体	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	$[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]^-$
0(d^9)	4	四面体	$[\text{Co}(\text{PMe}_2)_4]$	
	6	八面体	$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	$[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$
1(d^8)	3	平面(e ⁻) T字形		$[\text{RhCl}(\text{PCy}_3)_2]$ $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]$
	4	平面正方形		$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$
	5	三角双锥	$[\text{Co}(\text{NCMe})_5]^+$	$[\text{RhH}(\text{PF}_3)_4]^+$ $[\text{Ir}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3]$
		正方锥	$[\text{Co}(\text{NCPh})_5]^+$	
	6	八面体	$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$	
2(d^7)	2	直线	$[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^-$	
	3	平面	$[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3(\text{PPh}_3)]^-$	
	4	四面体	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	
		平面正方	$[\text{Co}(\text{酞菁})]$	
	5	三角双锥	$[\text{CoBrN}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NMe}_2)_3]^+$	$[\text{RhCl}_2\{\text{P}(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_2]$
		正方锥	$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$	$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$
	6	八面体	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
	8	十二面体	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	
3(d^6)	4	四面体	$[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{10-}$	
	5	三角双锥		$[\text{IrH}_3(\text{PR}_3)_2]$
		正方锥	$[\text{Co}(\text{corrole})(\text{PPh}_3)]^{10+}$	$[\text{RhI}_2\text{Me}(\text{PPh}_3)_2]$
	6	八面体	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{MCl}_6]^{3-}$
4(d^5)	4	四面体	$[\text{Co}(\text{1-norbornyl})_4]^{10+}$	
	6	八面体	$[\text{CoF}_6]^{3-}$	$[\text{MCl}_6]^{3-}$
5(d^4)	6	八面体		$[\text{MF}_6]$
	7	?		$[\text{IrH}_3(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$
6(d^3)	6	八面体		$[\text{MF}_6]$

¹⁰⁰ Corrole 为四吡咯大环 (P.B.Hitchcock and G.M.M.McLaughlin, *JCS(Dalton)* 1976:1927.)

¹⁰¹ 1-Norbornyl(1-降冰片基) 为二环[2.2.1]庚烯-1基 (B.K.Bower and H.G.Tennent, *J.Am.Chem.Soc.* 94,2512(1972).)

表26.2还揭示出,当与铁族相比较时,这些元素形成高配位数化合物的倾向减弱,而且除 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 之外,配位数很少超过6。并且,除了不稳定的 $[\text{Co}^{\text{I}}\text{O}_4]^{3-}$ 和新近制得的 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_3]^{3-}$ (§ 26.3.3)之外,在本三元素组中没有发现过含氧阴离子,Rh和Ir是首批不形成含氧阴离子的重过渡元素。这大概是因为它们的形成需要从氧原子将 π 电子给予金属以及当金属的 d 轨道渐次填满时它们充当 π 受体的能力逐渐变小的缘故。

26.3 钴、铑和铱的化合物²⁻⁴

二元的硼化物(§ 6.3)和碳化物(§ 8.4)已经讨论过了。

26.3.1 氧化物⁵和硫化物

由于已经提到过的氧化态分布区的缩小,这些元素所形成的氧化物的数目不如前面几族多,钴和铑各限于2种(分别为 CoO 、 Co_3O_4 和 Rh_2O_3 、 RhO_2),而铱只有一种(IrO_2)(虽然一种不纯的倍半氧化物(Ir_2O_3)已有报导——见下文)。还不知道有没有三氧化物。

这些金属在二价状态时形成的唯一氧化物是 CoO ;它是一种橄榄绿色的粉末,其制法是在空气或蒸汽中将金属强热,或者隔绝空气加热其氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐。 CoO 具有 NaCl 结构而且在低于289K是抗铁磁性的。它与硅石(SiO_2)和矾土(Al_2O_3)反应所产生的颜料应用于陶瓷工业。在空气中, CoO 在室温下和900℃以上是稳定的,但如果在,比方说,600~700℃加热,它就转变成黑色的 Co_3O_4 。这是 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4$,具有正常的尖晶石结构, Co^{II} 和 Co^{III} 离子在

² D.Nicholls,Cobalt,Chap.4 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*,Vol.3,pp.1053—1107,Pergamon Press,Oxford,1973.

³ S.E.Livingstone,The second- and third- row elements of Group VIII A,B,and C,Chap.43,ibid.,pp.1163—1370.

⁵ C.N.R.Rao and G.V.S.Rao,Transition metal oxides,*National Standard Reference Data System*,NSRDS-NBS49,Washington,1964,130 pp.

氧化物阴离子的立方密堆积晶格里分别处于四面体和八面体位置。这正如所料 (§ 25.3.1), 因为采用低自旋组态的 d^6 离子在八面体场中时对提高CFSE是有利的, 这一点起了决定性作用。 Co_3O_4 的吸氧能力, 可能还有在从氢氧化物制备它的过程中保持水的能力产生了关于 Co_2O_3 存在的主张, 但这些主张是否正确还值得怀疑。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的氧化, 或者向钴(III)配合物添加强碱水溶液, 会产生一种暗棕色的物质, 它在 150°C 干燥时实际上给出钴(III)的碱式氧化物 $\text{CoO}(\text{OH})$ 。

在氧气中于 600°C 加热金属铑或者它的三氯化物, 或者简单地加热它的三硝酸盐, 则产生暗灰色的 Rh_2O_3 , 它具有刚玉结构 (§ 7.3.3); 这是该金属形成的唯一稳定的氧化物。由铑(III)水溶液加碱形成的黄色沉淀实际上是 $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 而不是真正的氢氧化物。电解氧化 Rh^{III} 溶液然后加碱则产生黄色的 $\text{RhO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 但是在试图将它脱水时却产生 Rh_2O_3 。黑色的无水 RhO_2 最好是由在增压氧气中加热 Rh_2O_3 制备; 它具有金红石结构, 但其性质尚未得到充分说明。

对于铱来说, 位置颠倒了。这次是具有金红石结构 (§ 21.3.1) 的黑色的二氧化物 IrO_2 是唯一经确认的氧化物。它是由金属在氧气中加热或者由 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 水溶液加碱产生的沉淀脱水得到的。然而很难避免未反应的金属或碱所造成的玷污。另一个氧化物 Ir_2O_3 据说已经通过使 K_2IrCl_6 与 Na_2CO_3 一起灼烧, 或者, 作为它的水合物, 在 CO_2 的保护下向 $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ 水溶液加 KOH 制得。然而, 即使它真是化合物, 它也总是不纯的, 而且容易氧化成 IrO_2 。

已经报导过大量的硫化物, 但它们的性质并非都得到了充分的说明。钴生成具有黄铁矿结构 (§ 15.2.1) 的 CoS_2 、具有尖晶石结构 (§ 7.3.4) 的 Co_3S_4 以及具有 NiAs 结构 (§ 13.3.1) 的 Co_9S_8 , 后者是钴缺乏的。它们全是金属性的, Co_9S_8 和相应的硒化物和碲化物也是如此。铑和铱的硫化物主要是以它们的惰性(尤其是对于酸的)而著称, 而且它们中的大多数是半导体。它们包括单质直接化合成的二硫化物 MS_2 ; 在 M^{III} 水溶液中通 H_2S 生成的“倍半硫化物” M_2S_3 ; 以及在 600°C 加热 $\text{MCl}_3 + \text{S}$ 生成的 Rh_2S_5 和 IrS_3 。许多非化学计量

的硒化物和碲化物也是已知的^{5a}。

26.3.2 卤化物⁶

本三元素组的已知卤化物列举在表26.3中。由表可知,除 CoF_3 和可疑的四卤化铱之外,它们分成以下3种类型:

- (a) Ir和Rh的较高级氟化物;
- (b) Ir和Rh的全部三卤化物;
- (c) 钴的二卤化物

表 26.3 钴、铑和铱的卤化物(熔点/°C)

氧化态	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
+6	RhF_6 黑色(70°C) IrF_6 黄色(44°C) 沸点53°C			
+5	$[\text{RhF}_5]_4$ 暗红色 $[\text{IrF}_5]_4$ 黄色(104°C)			
+4	RuF_4 紫红色 IrF_4 暗棕色	$\text{IrCl}_4?$	$\text{IrBr}_4?$	$\text{IrI}_4?$
+3	CoF_3 亮棕色 RhF_3 红色 IrF_3 黑色	RhCl_3 红色 IrCl_3 红色	RhBr_3 红棕色 IrBr_3 红棕色	RhI_3 黑色 IrI_3 暗棕色
+2	CoF_2 粉红色(1200°C)	CoCl_2 蓝色(724°C)	CoBr_2 绿色(678°C)	CoI_2 蓝黑色(515°C)

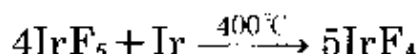
^{5a} F.Hulliger, Crystal chemistry of chalcogenides and pnictides of the transition elements, *Struct. Bonding* 4, 83-229(1968).

⁶ R.Colton and J.H.Canterford, *Halides of the First Row Transition Metals*, Chap.7, pp.327-405, Wiley, London, 1969; and *Halides of the Second and Third Row Transition Metals*, Chap.9, pp.346-58, Wiley, London, 1968.

八面体的六氟化物直接由单质制得,2个都是挥发性、反应活性极高的腐蚀性固体,RhF₆是铂系金属六氟化物中最不稳定的,而且即使是经仔细干燥过的也能与玻璃反应。它们对热不稳定,因而必须从热的气态反应混合物中冷冻出来,否则它们将离解。

Rh和Ir的五氟化物可由谨慎地加热使六氟化物离解来制备。它们也是高反应性的,分别为暗红和黄色的固体,具有同样的四聚结构即[RuF₅]₄和[IrF₅]₄(§ 25.3.3)。

RhF₄是一种紫红色的固体,通常用强氟化剂BrF₃对RhF₃的反应来制备。相应化合物IrF₄曾经有过一段有趣而且有启发性的历史^{6a}。它于1929年被首次提出,再次提出于1956年,但在1965年这种物质被证明实际上是以前不知道的IrF₅。IrF₄目前已能用化学计量的铱黑还原IrF₅来制取(1974年):



这个暗棕色的产物在400℃以上歧化为IrF₃和挥发性的IrF₅。其结构特征是共用4个F原子(每个F原子与另一个{IrF₆}基团共用),剩下一对在顺位顶点上的未共用F原子的{IrF₆}八面体:这实质上是一种半数金属原子已经被交替地从其中的每一条“边共用”的链中除去的金红石型结构(§ 21.3.1),并且是已经发现的第一个3D结构^{6a}的四氟化物。有人声称已经完成了其余四卤化铱的分离工作,但这些卤化物是否能得到证实还有些疑问²。这是一种意外情况,因为+4是铱的常见氧化态之一,而且实际上其衍生的阴离子[IrX₆]²⁻(X=F、Cl、Br)是熟知的。

然而,Rh和Ir的最熟悉和最稳定的卤化物是三卤化物。Rh的三卤化物的颜色从RhF₃的红色变化到RhI₃的黑色,而且,除RhI₃是由KI水溶液作用于三溴化物得到的之外,它们都可从单质直接

^{6a} N.Bartlett and A.Tressaud, A novel structure type for transition-metal tetrafluorides: synthesis, crystallographic and magnetic study of IrF₄, *Comptes Rendus* 278C, 1501-4 (1974).

制成无水化合物。 RhF_3 具有类似于 ReO_3 (§ 24.3.1)的结构,而 RhCl_3 却与 AlCl_3 (§ 7.3.2)同晶型。 Rh 和 Ir 的无水三卤化物通常是化学惰性和不溶于水的,但是,除了仅知以无水形式存在的三碘化物之外,水溶性的水合物可以用湿法制造。 $\text{RhF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RhF}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 能从用 HF 酸化的 Rh^{III} 水溶液中离析出来。它们的水溶液呈黄色,可能是由于 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的存在而引起。暗红色、易潮解的 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是最常见的钌化合物,并且是制备其它钌化合物的起始物,而它本身最好从海绵状金属来制备。即将海绵铑同 KCl 在 Cl_2 气流中加热,产物以水提取。溶液含有 $\text{K}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$,以 KOH 处理则沉淀出水合 Rh_2O_3 ,它能溶于盐酸,将溶液蒸发至干就得到 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。用盐酸和溴处理金属 Rh 还可形成 $\text{RhBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

三卤化铱有点像三卤化铑。无水 IrF_3 是用金属 Ir 还原 IrF_5 得到的, IrCl_3 和 IrBr_3 是由加热相应元素得到的,而 IrI_3 则是在真空中加热它的水合物得到的。将无水 Ir_2O_3 溶解在适当的酸中,可产生水溶性的三氯、三溴和三碘化物的水合物,而且像它的铑类似物一样, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在铱化学里是一个方便的起始物质。

Rh 和 Ir 的较低级卤化物已有过报导,尽管不能确凿地否定它们的存在,有必要作进一步核实。毫无疑问,二价状态是钴独有的。除强氧化性的 CoF_3 (亮棕色粉末,与 FeCl_3 同晶型,是 F_2 与 CoCl_2 在 250°C 作用的产物)之外,已知的钴的卤化物只有二卤化物。其中的钴全部是八面体配位的。无水化合物用干法制备: CoF_2 (粉红色)由 CoCl_2 在 HF 中加热制取, CoCl_2 (蓝色)和 CoBr_2 (绿色)由相应的卤素与热的金属作用制取,而 CoI_2 (蓝黑色)由 HI 与热的金属作用制取。氟化物仅微溶于水,但其它卤化物易溶于水,从产生的溶液中能结晶出粉红或红色的六水合物。这些溶液更方便的制法是将金属、氧化物或碳酸盐溶解在适当的氢卤酸中。在硅胶干燥剂中,氯化物被广泛地用作指示剂,因为当蓝色的无水 CoCl_2 与水结合时,它就转变成粉红色的水合 CoCl_2 。

人们已经注意到这些金属不喜欢形成含氧阴离子,这对于卤氧化物来说显然也是正确的:还没有人证实过它们的存在。

26.3.3 配合物

氧化态超过IV的化学是稀少的。除 RhF_6 和 IrF_6 之外,主要限于 $[\text{IrF}_6]^-$ 的盐;这些盐是在一种对应阳离子的卤化物存在下用 BrF_3 氧化铱的较低级卤化物制成的。至于钴,在氧气中或者在压力下加热适当的氧化物的混合物,可产生化学计量为 M_3CoO_4 的物质,这类物质有氧化性,表明 Co^{V} 的存在。 CoO 在充氩封闭管中与 $2.2\text{mol Na}_2\text{O}$ 于 550°C 共热,能生成鲜红色的 $\text{Na}_4\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_3$ 晶体^{6b}。该化合物在与大气中潮气接触时立即水解,而且值得注意的是它含有分立的、平面型 $[\text{CoO}_3]^{4-}$ 离子($\text{Co}-\text{O}186\pm6\text{pm}$),这使人联想到碳酸根离子,此化合物与新近制得的红色的铁(II)酸盐 $\text{Na}_4[\text{FeO}_3]$ 相似。含有类似于链四碳酸根 $[\text{C}_4\text{O}_9]^{2-}$ 阴离子的红色有光泽的四钴(II)酸盐 $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ 也是已知的^{6h}。

氧化态IV(d^5)

钴仅提供本氧化态的少数几个实例,即一些含氟化合物和混合金属氧化物,但它们的纯度有问题。铑(IV)配合物在文献中有较多的记载,但实例却限于有氧化性和容易水解的 $[\text{RhX}_6]^{2-}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$)的盐。只有铱(IV)显示出较大的稳定性。

$[\text{IrX}_6]^{2-}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)的盐相当稳定,它们的颜色随卤素原子量的增大而加深,从红色经红黑到蓝黑。 $[\text{IrF}_6]^{2-}$ 是由 $[\text{IrF}_6]^-$ 还原得到的, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 得自用氯气氧化 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$,而 $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ 则是 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 在水溶液中用 Br^- 取代 Cl^- 得到的。特别是六氯合铱(IV)酸盐已经成为许多磁性研究的课题。它们在室温下的磁矩稍

* W.Burow and R.Hoppe, Co^{II} with a coordination number 3: $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ —the first oxocobaltate(II) with an island structure, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 18, 542–3 (1979). See also R.Hoppe and H.Rieck, *Z. anorg. allgem. Chem.* 437, 95–104 (1977) for Na_4FeO_3 ; W.Burow and R.Hoppe, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 18, 61–62 (1979) for $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$.

低于 t_{2g} 构型的纯自旋值(1.73BM),而且随温度下降而下降。有人将这种现象解释为反铁磁性相互作用的结果,而这种作用又是通过邻近的 Ir^{IV} 离子之间经由插入的氯原子的超交换机理实施的。更为重要的是J.Owen和K.W.H.Stevens在1953年发表的一篇虽短但经典的论文⁷中报导的从 $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ 在同晶型但抗磁性的 $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ 里的固态溶液获得的电子自旋共振光谱信号中所观察到的超精细结构。他们认为这种超精细结构是由氯原子核的影响引起的,并且根据分裂的幅度作出推断:外表上是金属 d^5 电子之一的单一未成对电子实际它只在金属上花费80%的时间,剩下的时间在6个氯配体之间平均分配。这是金属的 d 电子能够移到遍及整个配合物的分子轨道中去的第一个不含糊的证据,并且意味着除 σ 键外有 π 存在。

在水溶液中, $[\text{IrX}_6]^{3-}$ 的卤离子可以被溶剂分子取代,已经报导过许多水取代的衍生物。带有O-给体配体的其它配合物是 $[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ 和 Na_2IrO_3 ,前者是用氯气氧化 Ir^{III} 的草酸配合物得到的,后者则由 Ir 与 Na_2CO_3 共熔而制得。

还有必要提一下两个有趣的三核配合物。它们是 $\text{K}_{10}[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4[\text{Ir}_3\text{N}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$,分别得自在浓硫酸中煮沸 $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 + \text{K}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。据信它们具有图26.2所示的、类似于碱式羧酸盐 $[\text{M}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]^+$ (见图23.11)的结构。氧化物种在形式上含有1个 Ir^{IV} 离子和2个 Ir^{III} 离子,而氮化物物种则在形式上含有2个 Ir^{IV} 离子和1个 Ir^{III} 离子,但就每一种情况来说这些电荷很可能是在整个配合物上离域的。

氧化态III(d^6)

对于所有这三个元素来说这是最常见的氧化态,它能提供多种多样的动力学惰性的配合物。正如早已指出的,这些配合物实际上全是低自旋和八面体的,主要的稳定化因素是与 t_{2g}^6 相关联的高

⁷ J.Owen and K.W.H.Stevens, Paramagnetic resonance and covalent bonding, *Nature* 171,836(1953).

晶体场稳定化能($\frac{12}{5}\Delta_o$, 这是任何一种 d^7 构型的最大可能值)。

尽管 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 也是低自旋的, 但它是一个很强的氧化剂因而 在水溶液中不稳定, 只能离析出不多几种简单盐的水合物, 例如蓝色的 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; 含有六水合离子)以及 $\text{CoF}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。钴(III)简单盐的如此缺乏与 钴(III)配合物(尤其是带有N-给体配体的)之非常丰富形成鲜明对照, 而且很明显, 高晶体场稳定化能不是影响这种氧化态稳定性的 唯一因素。

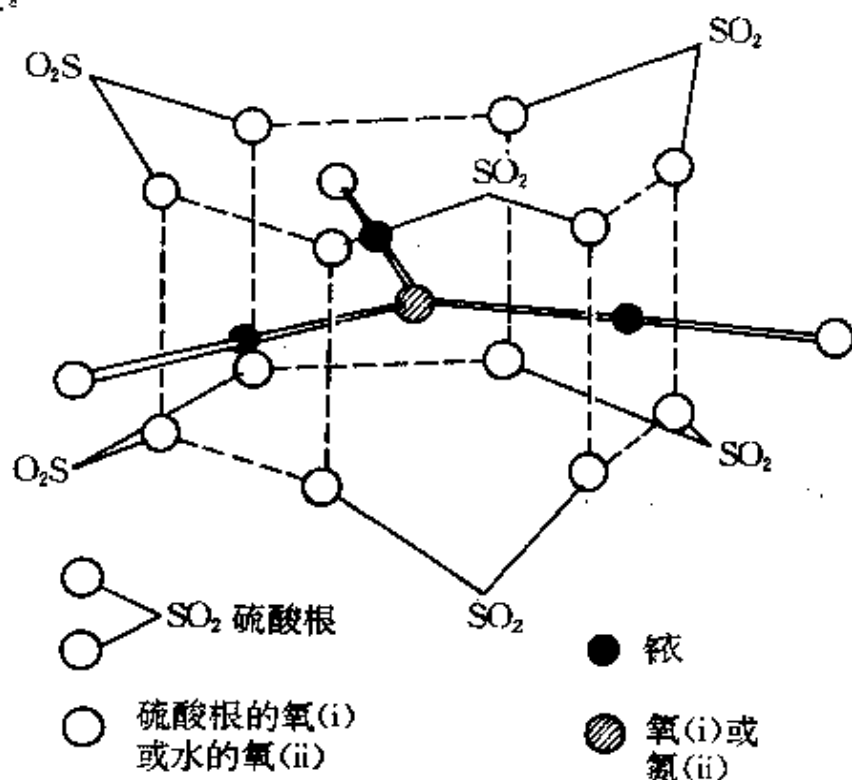
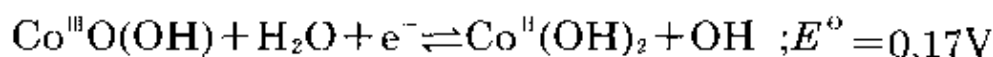


图 26.2 (i) $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6]^{10-}$ 和(ii) $[\text{Ir}_3\text{N}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4-}$ 的三核结构

表26.4举例说明 $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ 电对的还原电势对不同配体的惊人 敏感性, 这些配体的存在使 Co^{II} 对空气的氧化不稳定。可以 认为, CN^- 的巨大效应一方面是由于它的空 π^* 轨道能从金属充满 的 t_{2g} 轨道接受“反馈”电荷, 另一方面是由于它带负电荷从而部分 地增强它作为 σ 给体的能力。 E° 的变化幅度甚至比 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 电对 表(§ 25.3.4)里记载的幅度还大, 然而在比较这二个体系时必须记

住, 通过采取低自旋的 t_{2g} 构型所能稳定的氧化态对于钴是+3但对于铁只是+2。尽管如此, 增大pH的效应还是十分相似的, 这两种金属的 M^{III} “氧氧化物”都远比 M^{II} “氢氧化物”难溶, 对于钴来说这使 E^\ominus 从1.83V降低到0.17V:



因此有利于氧化到+3态。

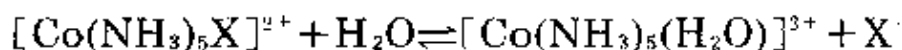
表 26.4 酸性溶液中一些 $\text{Co}^{III}/\text{Co}^{II}$ 电对的 E^\ominus

电对	E^\ominus/V
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1.83
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$	0.57
$[\text{Co}(\text{EDTA})]^{+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{EDTA})]^{0}$	0.37
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$	0.31
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	0.18
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0.108
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-} + \text{CN}^-$	-0.8
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	1.229

像铬(III)配合物(§ 23.3.7)一样, 钴(III)配合物也是动力学惰性的, 因而也以间接法制备为宜。最常用的是将配体加到一种适当的钴(II)盐水溶液中, 由此生成的配合物用某些合适的氧化剂氧化, 如果涉及N-给体配体的话, 常常是在一种催化剂例如活性炭的存在下进行。经常使用分子氧作为氧化剂, 这样只需简单地将空气流抽过溶液数小时便可完成反应, 但在许多场合下, 使用 H_2O_2 水溶液能更快地获得同样的结果。

为数众多的钴氨配合物是最先被系统研究过的配位化合物, 而且无疑是钴(III)配合物中最广泛研究过的一类(见专题资料)。通过改变反应条件、特别是改变反应物的相对比例, 可将 CoX_2 、 NH_4X 和 NH_3 ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 等等)混合水溶液的氧化用于制备诸如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^+$ 等类

型的配合物,如果用其它阴离子配体或中性配体置换X还可以进一步扩大这些化合物的范围。这些化合物的惰性使得这类取代反应的速度缓慢(需要数小时或数日才能达到平衡),因而适合于用常规的分析技术检验,它们已经为动力学研究提供了一个连续的焦点。五氨合物的正向(水合)反应和逆向(阴离子合)反应:



想必是(对八面体配合物则肯定是)研究得最透彻的取代反应。此外,四氨合物的顺式异构体和反式异构体的离析 (§ 19.4) 是 Werner 对 6-配位配合物的八面体结构的经典论证的一个重要部分。

按照颜色命名的配合物(专题资料)

通常认为, B.M. Tassaert 于 1798 年所作的观察, 即氯化钴(II)的氨水溶液在空气中逐渐转变成棕色, 并且在煮沸时随即转变成酒红色, 这一般认为是首次制备出的一种钴(III)配合物。随后认识到其中包含的配合物不止一种, 而且, 通过改变氨和氯离子的相对浓度, 可以分离出配合物 $\text{CoCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$ ($x=6, 5$ 及 4)。在此之前已经习惯于以化合物的发现者或发现地命名它们, 但在此后的一段时期内, 这些氨合物和其它衍生物的独特颜色为它们提供了另一种方便的命名系统。

在钴(III)盐的名字前面加上一个表示其颜色的前缀, 而氨合物则被认为是由钴(III)盐衍生出来的。这样, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 由于它的金黄棕色而被称为“黄色氯化钴”。更多的实例在采用配离子的现代表示法的在表 A 中给出。因为常常(虽然是偶然)发现相应的铬(III)配合物具有类似的颜色, 这些前缀首先被用来描述铬的配合物, 然后对实际上是用类似式子表示的任何金属配合物不论其颜色如何也如此命名。这样, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 就被叫作黄色氯化铱, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ 则被叫作玫瑰色氯化铬, 尽管它们分别是白色和橙色的。对于现代化学家来说这种相当古怪的命名法显然已经发展得过了头而失去其实用价值, 然而对于阅读较早期文献的任何人来说, 了解它的起源是重要的。

表 A 表示颜色的前缀

配离子	颜色	盐的前缀	出处
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	金棕色	Luteo	拉丁语luteus(黄色)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	亮红色	Roseo -	拉丁语roseus(玫瑰色)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	紫色	Purpureo	拉丁语purpureus(紫红色)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$	橙色	Xantho -	希腊语 $\chiανθός$, xanthos (黄色)
顺- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{+}$	深紫色	Violeo -	法语violet(紫色)
反- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{+}$	绿色	Praseo -	希腊语 $πραστός$, praseos (葱绿色)
顺- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^{2+}$	金黄色	Flavo -	拉丁语flavus(黄色)
反- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^{2+}$	藏红色	Croceo -	拉丁语croceus(藏红色)

使用整合胺例如乙二胺或联吡啶同样可以得到类似于钴氨化合物的化合物,而且这些化合物在立体化学研究中也曾起过重要的作用。1911年Werner将顺- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ 拆分成d(+)和l(-)旋光异构体,从而用实验向几乎是最坚决的怀疑者论证了它的八面体立体化学[†]。新近,有人已鉴定出 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的旋光异构体之一的绝对构型(见专题资料)[‡]。

另一个能形成极稳定配合物的N-给体配体是 NO_2^- 离子:它的最有名的配合物是橙色的“钴亚硝酸钠” $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$,其水溶液能用于将 K^+ 定量沉淀为 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 。用氟处理这种沉淀则产生 $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$,其阴离子之所以值得注意不仅因为它是唯一的钴(III)六卤配合物,而且在于它是高自旋因而是顺磁性的,室温下它的磁矩接近于5.8BM。

绝对构型的确定(专题资料)

识别旋光异构体及其镜像体是件比较简单的事情,这是因为它们能使偏

[†] 在当时人们对光学活性只能由碳原子而引起的说法是如此深信不疑,以致认为即使乙二胺本身是光学惰性的,它也必须对该配合物的光学活性负责。相反的意见只是在Werner紧接着拆分出一个完全是无机的光学活性物质之后才最终站稳了脚跟(§ 19.4)。

[‡] Y.Saito, K.Nakatsu, M.Shiro, and H.Kuroya, Determination of the absolute configuration of optically active complex $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ by means of X-rays, *Acta Cryst.* 8, 729-30 (1955).

振光的平面朝相反的方向旋转 (§ 19.5)。而确立它们的绝对构型却是一个曾经使化学家们的创造才能长期受挫的难题。常规X射线衍射技术不能区别它们,但J.M.Bijvoet开发的吸收限或异常吸收衍射技术则能办到。这个方法⁹选用与中心金属原子的某一电子跃迁对应的X射线波长,在这些情况下相变就被导入衍射辐射从而使两个异构体的这种辐射产生差异。了解这个现象不仅能识别这两种异构体而且还可以鉴定它们的构型。一旦用这种方法确定了一个配合物的绝对构型,就可以用它为基准通过较为简单的比较它们的旋光色散(ORD)和圆二色性(CD)曲线¹⁰的办法来确定其它类似配合物的绝对构型。

旋光性的常规测量方法与旋光物质使平面偏振光的偏振平面旋转的能力有关,它的比旋光率(α_m)是由下式给定的:

$$\alpha_m = \frac{\alpha V}{ml} (\text{rad} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$$

式中 α 是观察到的旋转角, V 是体积, m 是质量,而 l 则是光程长度。

出现这种现象的原因在于,平面偏振光可认为是由左圆偏振组分和右圆偏振组分所构成,而旋光物质的本性是这样的:当平面偏振光穿过它时,一个组分穿过的电子密度要比另一个组分的大。结果,这个组分相对于另一个组分减速,这两个组分出现了一些位相差,也就是光的偏振平面发生了旋转。如果改变偏振光的波长,并且以 α_m 对波长作图,结果就得到一条旋光色散(ORD)曲线。对于那些使该物质处于透明状态的波长来说, α_m 实际上是常数,这就是说ORD曲线是平直的。但某波长的光可被该物质吸收时又会发生什么情况呢?

吸光时,物质的分子经受电子激发,就是使电子电荷位移。由于光的两个圆偏振组分穿过物质分子的路线不同,它们产生激发的程度不同,因而被吸收的程度也不同。可以测得它们在消光系数上的差别 $\epsilon_D - \epsilon_A$,这称为圆二色性(CD)。如果将它(CD)对波长作图,则它在没有吸收而透过程度最大的波长

⁹ J.M.Bijvoet, Determination of the absolute configuration of optical antipodes, *Endearour* 14, 71-77(1955).

¹⁰ R.D.Gillard, The Cotton effect in coordination compounds, *Prog. Inorg. Chem.* 7, 215-76(1966).

处或者在发生吸收且透过程度最小的波长处均为零。从图A可以发现,伴随着CD的这些变化,ORD曲线好象一个一级导数,在吸收极大处通过零值。 α_m 在符号上的这种变化突出了在把旋光异构体归入(+)或(-)类时标出所用光之波长的重要性,因为只需简单地换用一种波长不同的光就能使分类发生颠倒。

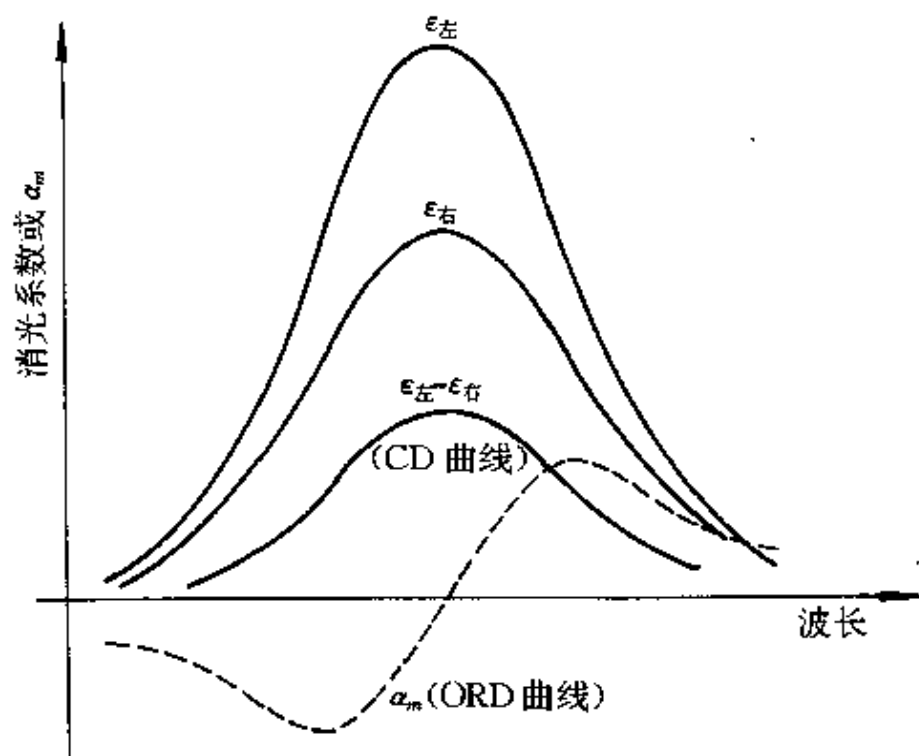


图 A Cotton效应的图示(本图所示的实际上是“正”Cotton效应,“负”Cotton效应出现在CD曲线显示一个极小值和ORD曲线是上图中ORD曲线的颠倒之时)。

CD和ORD曲线在吸收带附近的表现是由法国物理学家A.Cotton于1895年发现的,因而将它们统称为Cotton效应。它对当前所述问题的重要性是,具有同一绝对构型的分子对于同一种 $d-d$ 吸收将显示出同样的Cotton效应,因而如果知道一个化合物的绝对构型,与它很相似的哪些化合物的构型就能通过比较而得到确认。

正文中提到的 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的旋光异构体是(+)_{NAD}异构体,它具有一个

情况也许不完全像此处所暗示的那么坏,因为 α_m 的单个测量通常都是在钠的D线(589.6nm)下作成的。尽管如此,标出波长显然要比假定读者会理解更好些。

左旋 (laevo) 螺旋轴如同图Ba所示, 按国际纯粹与应用化学联合会 (IUAPC) 所推荐的惯例给它以符号 Λ 。这与其镜像体(图Bb)正相反, 后者具有一个右旋 (dextro) 螺旋轴因而给它以符号 Δ 。

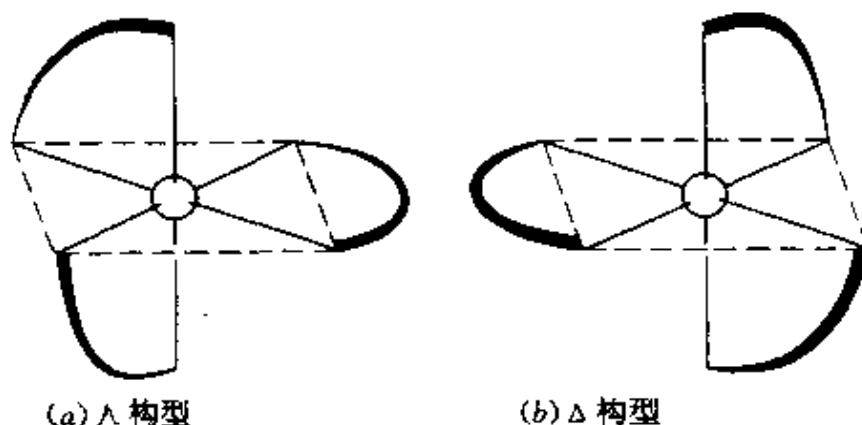


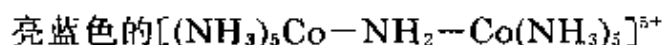
图 B 金属三--螯合剂配合物例如 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的旋光异构体的绝对构型。

(a) Λ 构型, (b) Δ 构型。

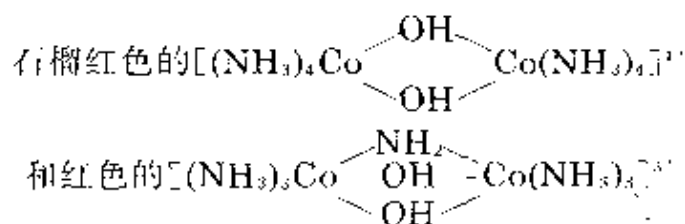
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 已经提到过, 它极其稳定, 对碱呈惰性, 并且像同样是 t_{2g}^6 构型的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 那样据说是无毒的。

带有O-给体配体的钴(III)配合物通常不如带有N-给体配体的钴(III)配合物稳定, 尽管由螯合配体乙酰丙酮化物及草酸盐生成的暗绿色的 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 和 $\text{M}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 还是稳定的。但其它羧酸盐(或酯)例如乙酸盐(或酯)的钴(III)配合物比较不稳定, 但与许多用 Co^{II} 羧酸盐做催化剂的氧化反应的催化作用有关系。

铬(III)配合物化学与钴(III)配合物化学之间的一个显著差别是后者对水解的敏感性较小, 虽然产生带有 OH^- 桥基的多核钴氨配合物¹¹的有限水解作用是众所周知的。其它通常出现的桥联基团是 NH_2 、 NH_2^- 和 NO_2^- , 而且已经知道有单、双和三桥联物种存在, 例如,



¹¹ R.Davies, M.Mori, A.G.Sykes, and J.A.Weil, Binuclear complexes of cobalt(III). *Inorg.Synth.* 12, 197-214(1970).



然而最有趣的多核配合物大概是那些含有—O—O—桥的物种了(还见 § 14.2.1)。

没有催化剂存在时,由钴(II)在氨水中被空气氧化制备六氨合钴(III)盐有可能离析出一个棕色的中间体 $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 。它在浓氨水中以及在固体时是中等稳定的,但在酸性溶液中则很快分解为 Co^{III} 和 O_2 ,而像 $(\text{S}_2\text{O}_8)^{2-}$ 这样的氧化剂可将它转变成绿色的、顺磁性的 $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ($\mu_{\text{eff}} \sim 1.7\text{BM}$)。棕色化合物的表达式不存在问题。2个钴原子都处于+3氧化态并通过过氧基 O_2^{2-} 相连接,这一切与观察到的抗磁性相一致;此外,中央 $\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$ 基(图26.3a)的立体化学与 H_2O_2 的 (§ 14.2.3)相似。相比之下,绿色化合物已经成了值得重视的争论对象¹²。Werner曾设想它依然包含一个过氧基,但在这种情况下桥联的是 Co^{III} 和 Co^{II} 原子。这似乎可以解释顺磁性,但电子自旋共振数据表明2个钴原子实际上是等价的,而且X射线分析数据表明中央的 $\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$ 基是平面型的,其中的 $\text{O}-\text{O}$ 距离为 131pm ,这非常接近超氧离子 O_2^- 的 128pm 。因此,更加符合要求的表达式是2个 Co^{III} 原子由一个超氧桥相连接¹³。分子轨道理论预测,那个未成对电子位于一个延伸到全体4个原子上的 π 轨道中。如果确实如此,那末这个 π 轨道显然在很大程度上集中在桥联氧原子上。

¹² A.G.Sykes and J.A.Weil, The formation, structure and reactions of binuclear complexes of cobalt, *Prog. Inorg. Chem.* **13**, 1—106 (1970).

¹³ V.M.Miskowski, J.L.Robbins, I.M.Treitel and H.B.Gray, Electronic structure and spectra of μ -superoxo-dicobalt(III) complexes, *Inorg. Chem.* **14**, 2318—23 (1975).

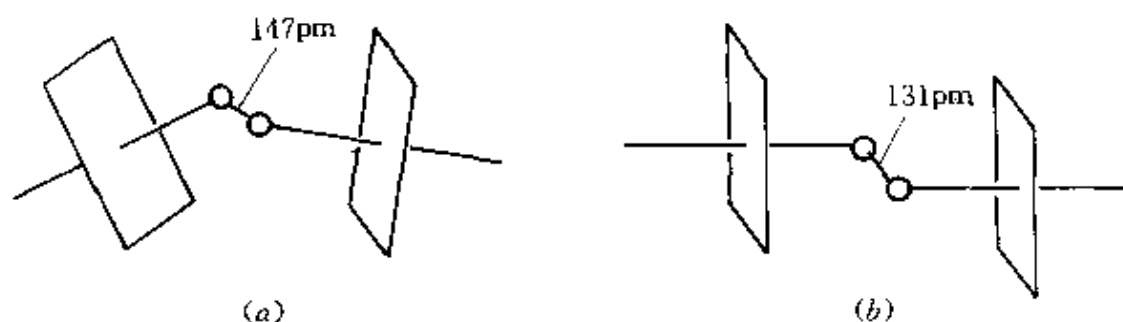
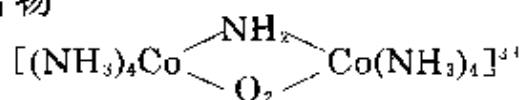


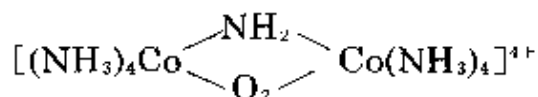
图 26.3 双核钴配合物中的 O_2 桥:

(a)过氧(O_2)桥, (b)超氧(O_2)桥。

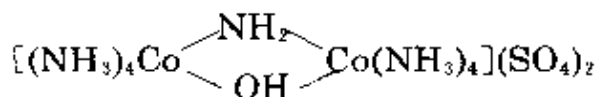
若用KOH水溶液处理 $[(NH_3)_5Co-O_2-Co(NH_3)_5]^{1+}$, 则得到另一个棕色配合物



而且又一次通过1-电子氧化产生绿色的含超氧化物种



后者的硫酸盐实际上是Vortmann硫酸盐的一个组分——另一个组分是红色的



它们是由硝酸钴(II)氨性溶液经空气氧化、再用 H_2SO_4 中和制得的。

除了上述绿色的超氧桥联配合物以及蓝色的含氟配合物 $[CoF_6]^{3-}$ 和 $[CoF_3(H_2O)_3]$ 之外, 钴(III)的八面体配合物都是低自旋的因而是抗磁性的。所以它们的磁性没有多少意义, 但对低自旋化合物来说却有点异乎寻常 (§ 19.9)的是它们的电子光谱已经倍受注意(见专题资料)。

钴(III)的八面体低自旋配合物的电子光谱(专题资料)

由于诱导钴(III)离子自旋配对所需的 $10Dq(\Delta)$ 值很小, 因而在钴(III)配合物的可见光谱区域里有可能观察到自旋允许的 $d-d$ 带。这意味着具有不产生低能电荷转移带(它们常常在低自旋配合物的光谱中占优势)配体的配合物中

存在低自旋构型。

在实践中通常观察到2条谱带并把它们归属于这2组跃迁:

$$\nu_1 = {}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$$

和

$$\nu_2 = {}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g} \text{ (见图A)}$$

这些跃迁相当于电子由 t_{2g} 提升到 e_g , 即 $t_{2g} \rightarrow t_{2g}e_g$, 与此同时被提升的电子保持其自旋方向不变。 $t_{2g}e_g$ 构型的轨道多重性是6因而相当于2个轨道三重项 ${}^1T_{1g}$ 和 ${}^1T_{2g}$ 。从另一方面来说, 如果被提升的电子改变其自旋方向, 轨道的多重性仍然是6, 但此刻这2个 T 项是自旋三重项 ${}^3T_{1g}$ 和 ${}^3T_{2g}$ 了。有时在 $11\,000 \sim 14\,000\text{cm}^{-1}$ 区域内确实观察到可归因于自旋禁戒的 ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ 跃迁的一条弱带。

表 A 钴(III)的八面体低自旋配合物的光谱

配合物	颜色	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	$10Dq/\text{cm}^{-1}$	B/cm^{-1}
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	蓝	16 600	24 800	18 200	670
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	金黄棕	21 000	29 500	22 900	620
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	暗绿	16 600	23 800	18 000	540
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	黄	21 400	29 500	23 200	590
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	黄	32 400	39 000	33 500	460

一些典型配合物的数据列在表A中。正如在§23.3.7上所描述的那样, 这些赋值是通过将观察到的自旋允许带的频数比绘到产生电子互斥参数 B 和晶体场分裂($10Dq$)数值的Tanabe—Sugano图上而得到的。

从§26.3.3中的表A可以明显地看出, 配合物 $[\text{CoL}_4\text{X}_2]$ 或 $[\text{Co}(\text{L}-\text{L})_2\text{X}_2]$ 的顺式异构体和反式异构体的颜色常常不同, 而且, 虽然仅靠简单地观察颜色还不足以确定顺式或反式的几何形状, 可是电子光谱检验却具有断定价值。晶体场中的低对称组分影响的计算结果表明, 反式异构体显然比顺式异构体更能分裂激发项, 而且对最低激发项 ${}^1T_{1g}$ 来说这种影响最为显著。实际上, 如果 $\text{L}-\text{L}$ 和 X 在光谱化学序列中相隔得足够远(例如 $\text{L}-\text{L}=\text{en}$ 和 $\text{X}=\text{F}$, 这是已经被透彻地检验过的), 则反式配合物的 ν_1 带完全分裂, 产生3条分立的带, 而顺式配合物仅在较低能量的谱带显示出轻微的不对称。此

外, 因为(像四面体配合物那样, § 19.8)顺式配合物缺乏对称中心, 它的光谱比中心对称的反式异构体更强烈。

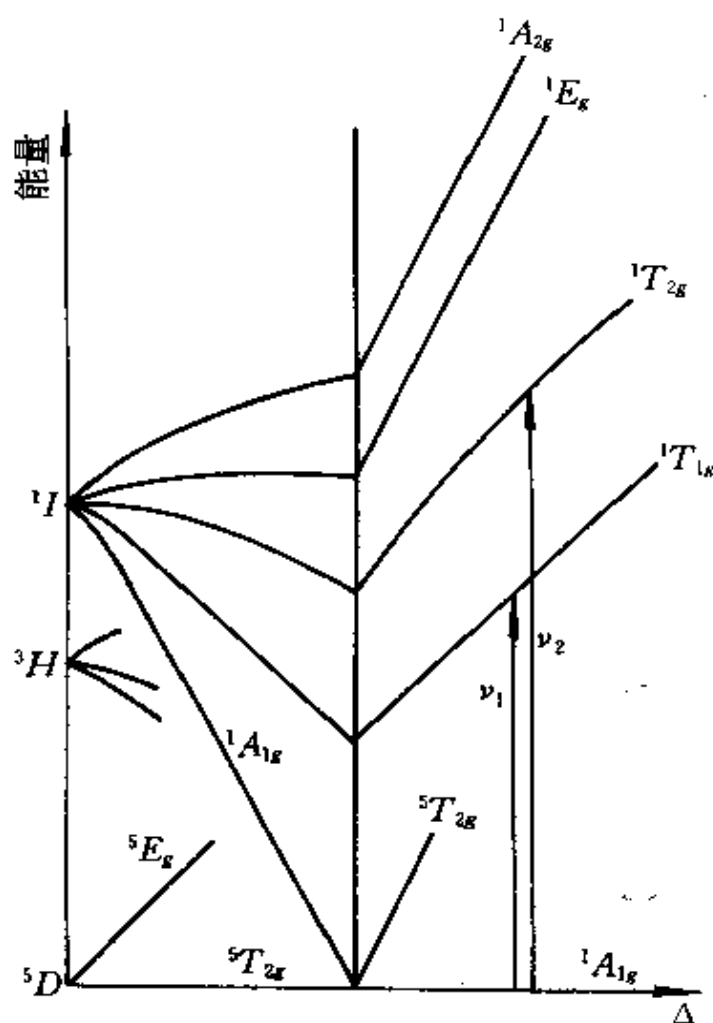


图 A 低自旋钴(III)配合物中显示出可能的

自旋允许跃迁的 d^5 离子的简化Tanabe—Sugano图

指明这一点是恰当的, 那就是, 因为金属离子 Fe^{II} 和 Co^{III} 是等电子的, 可以预期低自旋的 Fe^{II} 配合物与低自旋的 Co^{III} 配合物具有相似的光谱。然而, Fe^{II} 需要一个强得多的晶体场以实现自旋配对, 而提供这样一个场的配体也会产生几乎总是遮蔽 $d-d$ 谱带的低能电荷转移带。尽管如此, 淡黄色 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的光谱还是在电荷转移吸收一侧的 $31\ 000\text{cm}^{-1}$ 处显示出一个归属于 ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ 激发的肩峰。

铑(III)配合物通常是直接或间接地从 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 衍生的, 而铱(III)配合物则来自 $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$ 。 Rh^{III} 和 Ir^{III} 的所有化合物都是

抗磁性和低自旋的, 它们中的绝大多数都是 t_{2g} 构型的八面体结构。它们的电子光谱可以用像 Co^{III} 配合物的电子光谱同样的方法解释, 虽然第二个 $d-d$ 带(特别是对 Ir^{III} 来说)常常为电荷转移吸收所遮蔽。在可见区蓝端的 $d-d$ 吸收是造成 Rh^{III} 配合物特有的黄到红色的原因。

Rh^{III} 和 Ir^{III} 与钴的相似性还明显地表现在它们对氨和胺的亲合性上。 Rh^{III} 氨合物是动力学惰性的, 这使它们中的几个已经用于八面体配合物反位效应 (§ 27.3.4)的研究中, 而 Ir^{III} 氨合物非常稳定甚至能经受住在强碱水溶液中煮沸。这3个金属都可以形成像 $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 、 $[\text{M}(\text{acac})_3]$ 和 $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ 这样一些稳定的配合物。从六氰合物的红外光谱得到的力常数表明, $\text{M}-\text{C}$ 键的强度依顺序 $\text{Co} < \text{Rh} < \text{Ir}$ 而增加。

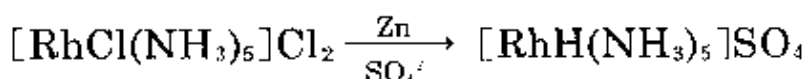
尽管有上述相似性, 还是有必要指出本三元素组成员之间的许多差异。就钴来说, 三价化合物在还原时产生二价化合物, 而较重元素却很少如此, 它们通常的还原产物是金属、一价化合物或 M^{II} 的含氢配合物。当水合 Rh_2O_3 溶于无机酸时铑形成非常稳定的黄色 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子, 后者也存在于像高氯酸盐、硫酸盐和矾这样一些固态盐中。 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 比较不容易得到, 但已经证实它存在于 Ir^{III} 的浓 HClO_4 溶液中^{13a}。

本族也有自上到下从a类金属特征占优势转变为b类金属特征 (§ 19.3)占优势的明显迹象。虽然钴(III)与较重的第V和VI主族的给体原子几乎不形成配合物, 铑(III)、特别是铱(III)却容易同P-、As-、和S-给体配体配位。例如红外、X-射线和 ^{14}N 核磁共振光谱的研究表明, NCS^- 在像 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2]^+$ 这样一类配合物中充当N-给体配体, 而在 $[\text{M}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)中却是S-给体配体。同样, 钴只能同氟离子生成六卤合阴离子 $[\text{MX}_6]^{3-}$, 而铑能

^{13a} P. Beutler and H. Gamsjäger, Preparation and ultraviolet-visible spectrum of hexa-aquairidium(III), *JCS Chem. Comm.* 1976, 554-5; The hydrolysis of iridium(III), *JCS Dalton* 1979, 1415-8.

同除碘离子以外的全部卤离子生成 $[\text{MX}_6]^{3-}$ 配离子, 铱则能同除氟离子以外的全部卤离子生成 $[\text{MX}_6]^{3-}$ 配离子。

除了刚提到过的硫氰酸盐之外, 其它令人感兴趣的 π 给体配合物是二烷基硫醚的 $[\text{MCl}_3(\text{SR}_2)_3]$, 它是由 SR_2 与 RhCl_3 乙醇溶液或 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 作用而产生的。用类似的方法可以得到磷及砷的化合物, 其中最有名的是黄到橙色的配合物 $[\text{ML}_3\text{X}_3]$, ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{L}=\text{三烷基或三芳基膦或胂}$)。对于这些配合物的多数来说, 偶极矩以及新近的质子核磁共振光谱的测定已经为识别它们的经式(mer)和面式(fac)异构体提供了合适的工具。它们的化学的一个格外有趣的特色是它们很容易生成氢化物和羰基衍生物。例如, 无色的、对空气稳定的 $[\text{RhH}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ 是在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的存在下用Zn粉与 RhCl_3 的氨水溶液作用而制得的:



异乎寻常的是形式氧化态高达+3的金属的氢化物在没有 π -受体配体的情况下居然能稳定地存在, 而且实际上, 在有 π -受体配体例如叔膦和叔胂的情况下铑(III)氢化物的稳定性增强。因而用 H_3PO_2 还原 $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$ 时, 产物不是 $[\text{RhHCl}_2\text{L}_3]$ 就是 $[\text{RhH}_2\text{ClL}_3]$, 取决于L; H_2 作用于 $[\text{Rh}^+(\text{PPh}_3)_3\text{X}](\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 时产生至少在形式上是被分子氢所氧化的 $[\text{RhH}_2(\text{PPh}_3)_3\text{X}]$ 。可是与任何其它铂系金属相比, 铱(III)形成的氢负离子-膦和氢负离子-胂配合物更多。用 NaBH_4 、 LiAlH_4 、 EtOH 、甚或 $\text{SnCl}_2 + \text{H}^+$ 提供氢负离子配体, 可以生成各种取代的 $[\text{MH}_n\text{L}_3\text{X}_{3-n}]$ 型配合物, 其中的L可能是三烷基或三芳基膦或胂; X可能是Cl、Br或I。

氧化态 II (d^7)

在这个氧化态里, 以钴为一方, 以本族的2个较重成员为另一方, 其间存在着非常显著的差别。对于钴来说, 它是2个最稳定的氧化态之一, 而对于另外2个元素来说, 它只是次要的。

Rh^{III} 及 Ir^{III} 配合物的许多早期报导尚未核实过,有时可能包含了 M^{III} 氢化物。 Ir^{III} 的极少数得到证实的例子都需要磷来稳定,而 Rh^{III} 则描述得稍微广泛一些。除了几个顺磁性的平面正方形配合物 $[\text{RhCl}_2\text{L}_2]$ (它们的存在显然应归功于大体积磷阻塞了八面体的第五个和第六个位置的稳定效应)之外, Rh^{III} 还存在于一些绿色二聚的抗磁性化合物里。水合 Rh_2O_3 与羧酸反应生成具有和 Cr^{III} 、 Mo^{III} 、 Cu^{II} 羧酸盐相同的桥联结构的 $[\text{Rh}(\text{O}_2\text{CR})_2]_2$;对于 Rh^{III} 乙酸盐来说其中的 $\text{Rh} \cdots \text{Rh}$ 距离为239pm,与 $\text{Rh}-\text{Rh}$ 键相一致。如果用强酸例如 HBF_4 (它的阴离子几乎没有配位倾向)处理乙酸铑,可以得到显然含有抗磁性 Rh_2^{4+} 离子的绿色溶液,但尚未离析出这个离子的固体盐。现在还不清楚为何迄今仍未制得类似的 Ir^{III} 羧酸盐或被金属—金属键合所稳定的其它二聚物种。

相反, Co^{II} 羧酸盐例如红色的乙酸钴 $\text{Co}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是单体的,而且有时羧基配体是单齿的。乙酸钴可制成用于某些有机氧化作用的催化剂,还在油基涂料和清漆中用作干燥剂。钴(II)同所有常见的阴离子生成简单盐,而且容易从水溶液得到它们的水合物。用加碱的办法可以从水溶液中沉淀出母体氢氧化物 $\text{Co}(\text{OH})_2$,它稍具两性,不仅溶于酸,而且还溶于过量浓碱,此时它产生含有 $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ 离子的深蓝色溶液。能制得的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的变体有蓝色的和粉红色的2种:在 0°C 时向 Co^{II} 盐的水溶液慢慢加碱可以沉淀出前者,但它是不稳定的,在隔绝空气加热时变成粉红色。

钴(II)的配合物也很多,不过要比钴(III)的少,由于没有在稳定性上可与 Co^{III} 的 t_{2g}^6 匹敌的构型,因而它们显示多种多样的类型并且较不稳定。在制备 Co^{II} 配合物时必须始终考虑已提到过的氧化还原性及氧化的可能性。然而,只要溶液不是碱性而且配体在光谱化学序列中的位置不是太高,则可离析出为数众多的配合物而无需特殊的预防措施。钴(II)配合物的最常见类型为高自旋八面体,不过像 CN^- 这样的配体能使它实现自旋配对、并

且有利于较高氧化态。然而正如最近研究的 $[\text{Co}(\text{terpy})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹²⁰所表明的那样,恰当地选择配体能导致高自旋—低自旋平衡。

许多水合钴(II)盐以及它们的水溶液含有八面体的粉红色 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子,而二齿N—给体配体例如en、bipy及phen则形成八面体配阳离子 $[\text{Co}(\text{L—L})_3]^{2+}$,它们对氧化作用要比六氨合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 稳定得多。乙酰丙酮产生具有反式八面体结构的橙色 $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$,它能脱水成 $[\text{Co}(\text{acac})_2]$,后者通过形成图26.4所示的四聚物种而达到八面体配位。这个配合物可与三聚的 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ (§ 27.3.4)相比拟,像 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ 一样, $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$ 在极低温下也显示弱铁磁相互作用的迹象。 $[\text{Co}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 由于化学计量相同从外表看相似于7—配位的 M^{II} 及 Fe^{II} 配合物,但实际上钴仅是6—配位的,因为EDTA中有1个氧原子离钴太远(272pm,而其它EDTA给体原子离钴只是223pm)所以不能被认为是配位的。

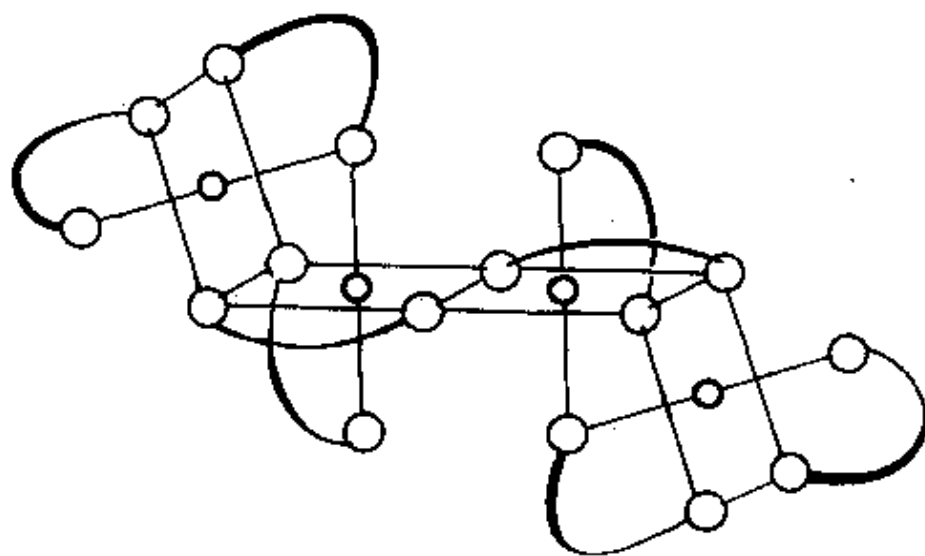


图 26.4 $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$ 的四聚结构

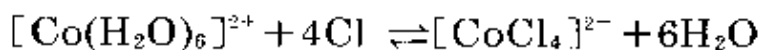
¹²⁰ S.Kremer, W.Henke, and D.Reinen, High—spin—low—spin equilibria of cobalt (2+) in the terpyridine complexes $\text{Co}(\text{terpy})_2\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *Inorg.Chem.* **21**, 3013—22(1982).

四面体配合物也是常见的, 钴(II)比其它任何真正的过渡元素阳离子(即排除 Zn^{II})更容易形成此类配合物。这是与两类立体化学的晶体场稳定化能(CFSE, § 19.9)相符的(表26.5)。当然, 由于晶体场分裂能 Δ_o 和 Δ_t 不同, 要在所给出的CFSE_o和CFSE_t之间进行定量比较是不可能的。而且在确定一个配合物的稳定性时CFSE无论如何也不是最重要的因素。尽管如此, 在其它因素相差不多的场合下, 它还是能起到决定性作用的, 而且很明显, 与八面体立体化学不同, 没有一种构型比 d^7 采取四面体立体化学更为有利的了。因此, 在含有 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 的水溶液中也有以平衡状态存在的少量 $[Co(H_2O)_4]^{2+}$, 而在乙酸溶液中则有 $[Co(O_2CMe)_4]^{2-}$ 存在。与单齿配体形成的阴离子配合物 $[CoX_4]^{2-}$ ($X=Cl, Br, I, SCN$ 和 OH)以及整整一系列配合物 $[CoL_2X_2]$ (L =具有V主族给体原子的配体; X =卤原子、NCS)已经制得, 在它们当中两类立体化学都能找到。 $[CoCl_2py_2]$ 以二种异构形式存在: 一为蓝色的亚稳变体, 它是单分子和四面体的; 另一为紫色的稳定形式, 它是多聚的并通过氯桥达到八面体配位。配体的极化率是决定采取何种立体化学的一个重要因素。较易极化的配体有利于四面体形式, 因为只需较少的这种配体便可中和金属的阳离子电荷。例如, 当 $L=py$ 时用 I^- 取代 Cl^- 可使四面体成为稳定形式, 而当 $L=$ 膦或肼时则不管 X 如何取代都对四面体形式有利。

表 26.5 d^0 至 d^{10} 离子的高自旋配合物的CFSE值

d 电子数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CFSE _o /(Δ_o)	0	$\frac{2}{5}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{3}{5}$	0	$\frac{2}{5}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{3}{5}$	0
CFSE _t /(Δ_t)	0	$\frac{3}{5}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{2}{5}$	0	$\frac{3}{5}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{2}{5}$	0

八面体化合物与四面体化合物之间的最显著差别是, 通常前者的颜色为粉红到紫而后者则为蓝色, 可以举出众所周知的平衡为例:



粉红
八面体的

蓝
四面体的

这个差别并非绝无例外的(有虽为蓝色然而是八面体的 CoCl_2 就可以说明)但它却是一个有用的经验指南,它的可靠性已经被比较精细的电子光谱分析所证实(见专题资料)。

钴(II)的高自旋八面体和四面体配合物的电子光谱和磁性¹⁴(专题资料)

钴(II)是唯一常见的 d^7 离子,由于它的立体化学多样性,它的光谱已经被广泛地研究过。在立方场中,由于自由离子、基态 4F 项以及伴生 4P 项的分裂,预期有3种自旋允许的跃迁(§ 19.8)。在八面体的情况下,这种分裂与八面体 d^2 离子的相同,因而其光谱能使用如同用于 V^{3+} 那样的Tanabe-Sugano图(图22.8, § 22.3.7)来解释。眼下的这种光谱通常是由一条可归属于

$$\nu_1 = {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$$

的近红外带和另一条可见区的带组成,后者常在低能量侧有一个肩峰。因为跃迁 ${}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ 实质上是一种从 $t_{2g}^5 e_g^2$ 到 $t_{2g}^4 e_g^3$ 的2-电子跃迁,它应该是弱的,通常的赋值是

$$\nu_2(\text{肩}) = {}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$$

$$\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$$

实际上,有时候除了由自旋轨道耦合或者由正八面体对称畸变导致谱项分裂所产生的精细结构之外,可能根本观察不到 ν_2 。

对于在四面体晶体场里的 d^7 离子来说,自由离子分裂所产生的基态 F 项是在八面体场里的倒转,因此 ${}^4A_{2g}(F)$ 位于最低处。前面已经指出(表19.3, § 19.8),根据正性空穴理论,八面体 d^7 分裂是八面体 d^3 分裂的精确倒转。由此推知,四面体 d^7 的情况与八面体 d^3 的相同,因而四面体 Co^{II} 配合物的光谱可用像八面体 Cr^{III} 一样的方法,即根据图23.10(§ 23.3.7)加以解释。事实上,观察到的光谱通常是由一条在可见区里的宽强带(这是产生颜色的原因,常常有八面体化合物的大约10倍那么强)加上一条在红外区里的较弱带组成。唯一满

¹⁴ R.L.Carlin, Electronic structure and stereochemistry of cobalt(II). *Transition Metal Chemistry* 1,1—33(1965).

意的解释是将它们分别归属于:

$$\nu_3 = {}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$$

$$\nu_2 = {}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$$

此时 $\nu_1 = {}^4T_2(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ 应在 $3000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内。对这部分红外区进行检查有时 would 看到一条谱带, 可是叠加的振动带使解释变得困难了。

表A举出一些八面体配合物和四面体配合物的数据, 其中 $10Dq$ 和 B 的数值是按照对 V^{3+} (§ 22.3.6) 和 Cr^{3+} (§ 23.3.7) 所描述的方法推导出来的。考虑到四面体情况下所预期的吸收带的强度较大 (§ 19.8), 以这种方式合理地指定吸收带的本领对于立体化学是一种比简单的颜色更为可靠的指导。例如, 这些数据清楚地表明, 八面体的 $CoCl_2$ 出现“反常的”蓝颜色是因为6个 Cl^- 离子所产生的是这样的一个弱晶体场, 致使 $CoCl_2$ 光谱的主带位于异常低能区, 这条主带向红区扩展(因此产生蓝颜色)而不是像八面体 Co^{3+} 配合物更常见的那样向绿蓝区扩展(这将产生红颜色)。

表A 钴(II)配合物的电子光谱

(a) 八面体的

配合物	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1} (弱)	ν_3/cm^{-1} (主)	$10Dq/\text{cm}^{-1}$	B/cm^{-1}
$[Co(bipy)_3]^{2+}$	11 300		22 000	12 670	791
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	9 000		21 100	10 200	885
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	8 100	16 000	19 400	9 200	825
$CoCl_2$	6 600	13 300	17 250	6 900	780

(b) 四面体的

配合物	ν_2/cm^{-1}	ν_3/cm^{-1} (主)	$10Dq/\text{cm}^{-1}$	B/cm^{-1}
$[Co(NCS)_4]^{2-}$	7 780	16 250	4 550	691
$[Co(N_3)_4]^{2-}$	6 750	14 900	3 920	658
$[CoCl_4]^{2-}$	5 460	14 700	3 120	710
$[CoI_4]^{2-}$	4 600	13 250	2 650	665

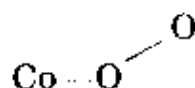
磁特性提供了识别立体化学的一种辅助手段。可以预期,八面体离子的 T 基项会对磁矩产生依赖温度的轨道贡献,而四面体离子的 A 基项则不会如此(见§19.10)。事实上,在四面体场里由于自旋—轨道耦合,受激的 ${}^4T_2(F)$ 项被“混入”基态的 4A_2 项,因而可以预期 Co^{II} 的四面体配合物具有下式所给定的磁矩:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{纯自旋}} \left(1 - \frac{4\lambda}{10Dq}\right)$$

式中 $\lambda = -170\text{cm}^{-1}$, $\mu_{\text{纯自旋}} = 3.87\text{BM}$ 。

这样,四面体配合物的磁矩在4.4~4.8BM范围内,而八面体配合物的磁矩在室温下约为4.8~5.2BM,并且随温度的降低而明显地减小。

平面正方形配合物(即使不特别多)、包括 $[\text{Co}(\text{酞菁})]$ 以及 $[\text{Co}(\text{salen})]$ 和具有其它Schiff碱的配合物也被充分证实了¹⁵。这些配合物总是低自旋的,室温下的磁矩在2.1~2.9BM范围内,意味着含有1个未成对电子。它们的重要意义在于它们的载氧特性,这已经在第14章讨论过了,那里引证过许多有关的综述。按弯曲构型键合吸收二氧(O_2)



同时还联上一个与 O_2 成反式的溶剂分子,并且保留了那个唯一的未成对电子。根据电子自旋共振数据,电子从金属到 O_2 的转移会产生一种接近于由低自旋 Co^{III} 连接到超氧离子 O_2^- 上所代表的极端的情况,正如发生在§26.3.3提到过的桥联配合物中那样,两者总的来说是相当吻合的。(由 $\text{Co}^{II}-\text{O}_2$ 所代表的相反的极端意味着那个未成对电子驻留在金属上,而二氧则由于其 π^* 轨道简并性的丧失以及跟着发生的自旋配对而变成抗磁性的。)然而,电子转移的精确的程度大概是由与 O_2 成反位的配体的本性决定的。

¹⁵ C.Daul, C.W.Schl pfer, and A.von Zelewsky, The electronic structure of cobalt (II) complexes with Schiff bases and related ligands, *Struct.Bonding* 36,129- 71(1979).

对于 $[\text{Co}(\text{NO})(\text{Salen})]$ 型5-配位的NO加合物来说,指定一种形式氧化态的困难就显得更为突出了。这些加合物实际上是抗磁性的,因而不具有未成对电子。所以它们既可表达为 $\text{Co}^{\text{III}}-\text{NO}$ 又可表达为 $\text{Co}^{\text{I}}-\text{NO}^+$ 。由N—O伸缩引起的红外吸收在 $1624-1724\text{cm}^{-1}$ 波段内,这位于据说是 NO^+ 的特征波段的较低端,但因在所有这种情况中红外吸收实际是与共价键的极性差异有关的,所以不应从字面上采取这种拘泥的形式。

已描绘过的其它5-配位的 Co^{II} 化合物包括 $[\text{CoBr}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\}]^+$ 和 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$,前者是有3个未成对电子的高自旋和三角双锥形(受“三脚架”配体的影响),后者是有1个未成对电子的低自旋和正方锥型。 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 仅在前不久才作为黄色的 $[\text{NEt}_2\text{Pr}_2]^+$ 盐(一种对氧极敏感又吸湿的物质)从 $\text{Co}(\text{CN})_2$ 和KCN的溶液中离析出来¹⁶。妨碍它离析的深层困难是它易二聚成更为熟悉的深紫色 $[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{Co}(\text{CN})_5]^{4-}$ 。简单的六氰配合物之不存在是意味深长的,因为看来情况一般是,像CN⁻这样的、预期能诱导自旋配对的配体有利于使 Co^{II} 的配位数达到4或5而不是6;平面型 $[\text{Co}(\text{联膦})_2]\text{ClO}_4$ 是这个规律的进一步例证。估计可能是预期的低自旋 $t_{2g}^6e_g^0$ 构型的Jahn-Teller畸变起了主要作用。

氧化态 I (d^8)

低于+2的氧化态需要有 π -受体配体的稳定化效应,在26.3.5节将对它们中的一些与有机金属化合物一起作适当的考虑。然而,虽然对于钴来说+1并不是常见氧化态,但对于铑和铱二者来说它却是两种最常见的氧化态之一,因而这个氧化态值得单独考虑。

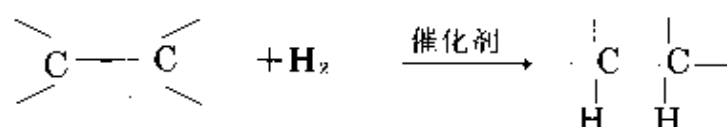
简单的配位场论据(将于§27.3.4讨论到Ni、Pd、Pt三元素组的 M^{II} 离子时详述)指出, d^8 构型有利于4-配位的平面正方形立体化学。然而在本族中该构型是与一个较低的氧化态相联系的,

¹⁶ L.D.Brown and K.N.Raymond, Structural characterization of the pentacyanocobaltate(II) anion in the salt $[\text{NEt}_2\text{Pr}_2]^+[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, *Inorg. Chem.* **14**, 2590-4 (1975).

而且还要考虑到18-电子规则有利于5-配位的要求[†]。结果大多数Co^I配合物是5-配位的,如同[Co(CNR)₅]⁺,而平面正方型的Co^I配合物显然是未知的。相反,Rh^I和Ir^I的配合物虽然也出现5-配位的,但以平面正方型的占优势。

这些配合物通常是在所需配体的存在下通过还原像RhCl₃·3H₂O和K₂IrCl₆这样一些化合物而制得的。常常不需要使用专门的还原剂,配体本身或乙醇溶剂就可以胜任,而且常常导致产物中存在CO和H。很大一部分的Rh^I和Ir^I的配合物是膦合物,其中有2个特别需要注意。它们是Wilkinson催化剂[RhCl(PPh₃)₃]和Vaska化合物反-[IrCl(CO)(PPh₃)₂],二者基本上都是平面正方型的。

Wilkinson催化剂[RhCl(PPh₃)₃]这个很容易通过将过量的PPh₃同RhCl₃·3H₂O的乙醇溶液一起回流获得的红紫色化合物是在1965年发现的¹⁷。它能进行各种各样的反应,其中的大多数涉及或是取代掉一个膦配体(例如用CO、CS₂、C₂H₄、O₂取代,产生反式产物)或是氧化加成(例如用H₂、MeI)到形成Rh^{III},但是它的重要性在于它能够作为一种对于制药工业十分重要的复杂有机分子的高选择性加氢催化剂。使用它首次实现了在室温及常压下进行的均相加氢作用:



精确的机理是复杂的,并且已经成为引起许多推测和争论的

[†] 可以简单地将分子的成键分子轨道的填充看成金属离子以它自己的d电子加上来自每个配体的σ电子对充填其外层的9个轨道。于是4-配位的d⁸离子是一种“16-电子”物种并且是“配位不饱和的”。在这个意义上的饱和要求将10个电子也就是5个配体加到金属离子上去。相反,铑^{III}是d⁶离子,因而能扩大其配位层以容纳在催化作用(下面将会看到)上具有重大影响的6个配体。

¹⁷ J.F.Young,J.A.Osborne,F.H.Jardine,and G.Wilkinson,Hydride intermediates in homogenous hydrogenation reactions of olefins and acetylenes using rhodium catalysts,*Chem.Comm.*1965,131—2.

主题, 不过图26.5展示出—个虽简化但却合理的方案。在这个方案中, 必不可少的阶段是 H_2 的氧化加成(如果把氢原子看成是“氢化物的”, 即看成 H^- , 则金属的氧化态从+1增加到+3); 烯烃配合物的形成; 烯烃的嵌入; 以及最后, 烯烃的还原消除(即金属的氧化态回复到+1)。铑催化剂之所以能完成其任务是因为该金属具有改变其配位数的能力(配体磷的体积大促使它脱离二氢配合物)以及拥有差别是2而且稳定性不相上下的氧化态(+1和+3)。

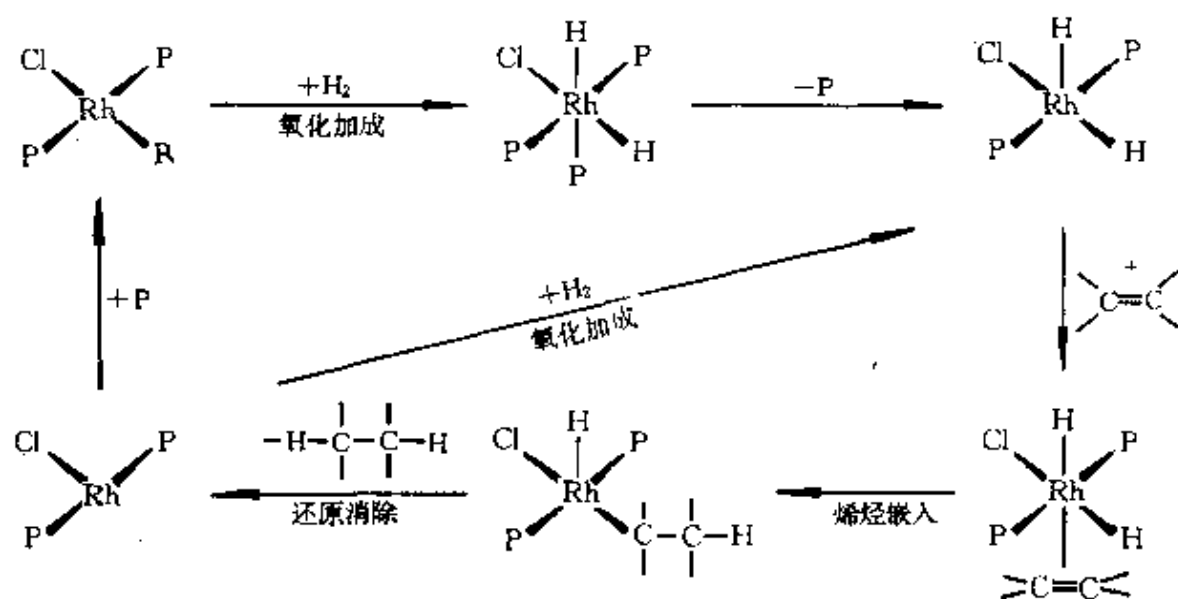


图 26.5 在苯中用 $[RhCl(PPh_3)_3]$ 催化的烯烃加氢

的催化循环; 为清晰起见, 忽略了可能的溶剂分子配位, 并且始终用P表示配体 PPh_3 。

$[RhCl(PPh_3)_3]$ 催化性质的发现自然而然地掀起了一阵对具有催化活性的其它铑磷化合物的普遍搜索。其中之一是反- $[Rh(CO)H(PPh_3)_3]$ (也是在Wilkinson的实验室里发现的)¹⁸, 可以在此方便地论述它。研究发现, 由于位阻的缘故, 它有选择地催化第一烯(即端烯)而不是第二烯的加氢。近来它已被用于烯烃的加氢甲酰化¹⁹(即H及甲醛基CHO的加合)中, 因为它把氧引入

¹⁸ C.O'Connor and G.Wilkinson, Selective homogeneous hydrogenation of alk-1-enes using hydridocarbonyltris(triphenylphosphine)rhodium(I) as catalyst, *J.Chem.Soc.(A)* 1968,2665—71.

¹⁹ R.L.Pruett, Hydroformylation, *Adv.Organometallic Chem.* 17,1—60(1979).

碳氢化合物中, 所以也称为OXO(即氧合)过程。这是一个有着很大的工业重要性的过程, 已被用于将第一烯转变成醛, 随后醛可转变成醇而用于聚氯乙烯(PVC)和聚烯的生产, 并且, 在长链醇的情况下, 可用于洗涤剂的生产:

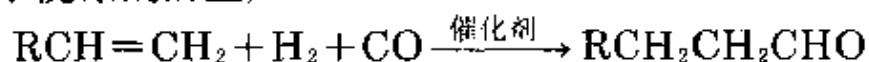


图26.6展示了一个简化了的反应方案。再说一遍, 铑改变其配位数和氧化态的能力是决定性的。这个催化剂具有比常规的羰基钴催化剂优越的地方, 那就是它能在低得多的温度和压力下有效地操作, 并且生产出直链而不是支链产物。它有选择性的原因在于循环的嵌入阶段。在有两个庞大的 PPh_3 基团的情况下, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$ 连接到金属上(反-Markovnikov加成, 导致直链产物)要比连接到

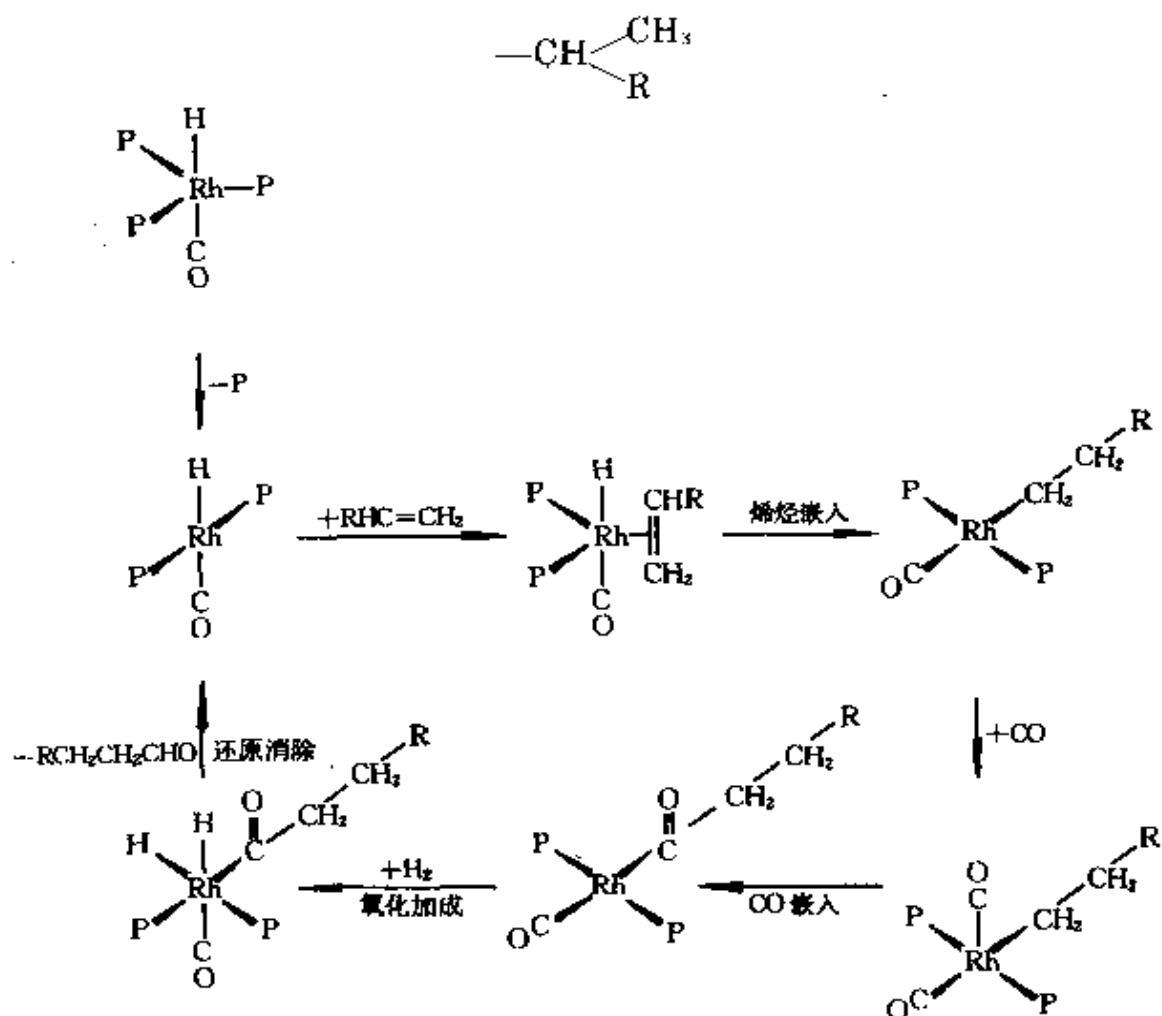
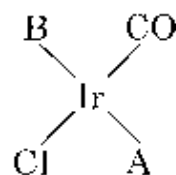
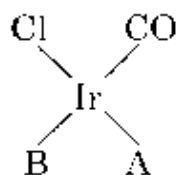
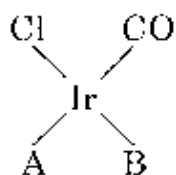


图 26.6 由反- $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 催化的烯烃加氢甲酰化的催化循环。叔膦配体始终表示为P.

上(Markovnikov加成, 导致支链产物)容易。

Vaska化合物反- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ 这个黄色化合物可以通过三苯基膦和 IrCl_3 在一种溶剂例如2-甲氧基乙醇里的反应来制备, 2-甲氧基乙醇起着还原剂及CO提供者的双重作用。它是L. Vaska和J.W. di Luzio在1960年发现的¹⁹, 被认为是研究氧化加成反应的理想物质, 因为它的产物通常是稳定的而且容易被鉴定。它确定是最透彻研究过的 Ir^I 化合物。在氧化加成反应中它与 H_2 、 Cl_2 、 HX 、 MeI 和 RCO_2H 形成八面体的 Ir^{III} 配合物, 而且 ^1H 的核磁共振显示, 膦配体在所有情况下都是彼此反位的。因此, 剩下的4个配体(Cl 、 CO 和反应物的2个组分)位于同一平面而可能出现3种异构体:



显然没有简单的方法预言究竟是生成了这3种异构体的哪一种, 而且每个实例都必须逐一地加以检验。与诸如CO和 SO_2 那样的配体进行的加成反应(作为不带电荷的配体这种加成是不寻常的)则不同, 没有氧化发生, 形成的是5-配位的、18-电子的 Ir^I 产物。

Vaska化合物的溶液在轻易地吸收 O_2 的同时, 伴随有从黄到橙的颜色变化, 如继之以 N_2 冲洗则可使色变逆转。这是最广泛地研究过的合成的载氧体系之一, 并且已经在前面(§ 14.2.1)讨论过。在加氧产物(见图14.6b)中, $\text{O}-\text{O}$ 距离为130pm, 相当接近于超氧离子 O_2^- 的128pm, 而这将意味着其中的铱是顺磁性的 Ir^{II} 而整个化

¹⁹ L.Vaska and J.W. Di Luzio, Carbonyl and hydrido-carbonyl complexes of iridium by reaction with alcohols. Hydrido complexes by reaction with acid, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2784-5 (1961).

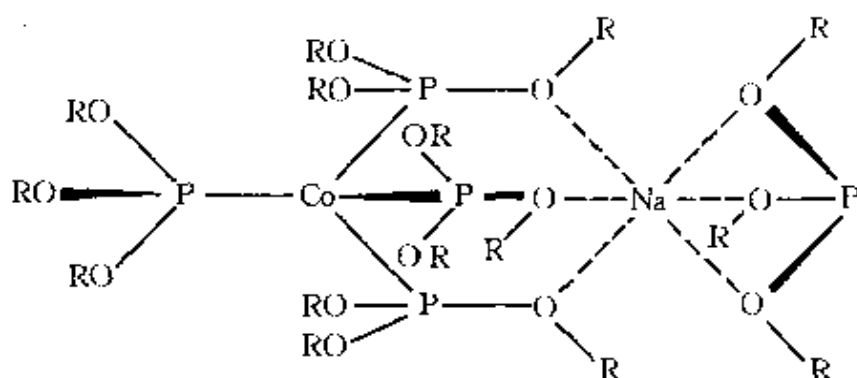
合物实际上是抗磁性的。如果将这种氧合作用当作一个正常的氧化加成来对待, 则 O_2 应该充当二齿的过氧离子 O_2^{2-} 而产生6-配位的 Ir^{III} 产物。然而, 鉴于这个配体的齿距小还提出过另一种说法, 那就是 O_2 充当单齿的中性配体而产生5-配位的 Ir^I 产物。

载氧性显然与该分子内的精确电荷分布和位阻因素有决定性的关系。用I取代Vaska化合物中的Cl会使载氧能力丧失, 因为这种化合物的加氧作用是不可逆的。对于这种差别的合理解释是, 碘的电负性较低允许金属有较大的电子密度, 因而使 $M \rightarrow O_2$ 的 π 给予变得容易了: 这不但增大了 $M-O_2$ 键的强度, 并且由于电荷进入 O_2 的反键轨道而使O—O间的距离从130pm增大到151pm。

更低的氧化态

已经知道有许多Co、Rh、Ir的配合物, 其中金属的形式氧化态为0、-1甚至更低。这些化合物多数含有作为配体的CO、 CN^- 或RNC, 因此把它们放到有机金属化合物的名下讨论(26.3.5节)更为合宜。然而, 其它配体例如叔磷也能稳定较低氧化态, 作为一个例子可以举出棕色的、四面体的、顺磁性配合物 $[Co^0(PMe_3)_4]$: 这个配合物是在 PMe_3 的存在下用Mg或Na汞齐还原 $CoCl_2$ 乙醚溶液制取的。在 N_2 的存在下进一步用Mg/thf(四氢呋喃)处理该产物, 可产生 $[Mg(thf)_4][Co^{-I}(N_2)(PMe_3)_4]$ 。与 $P(OMe)_3$ 和 $P(OEt)_3$ 的二个类似的反应都产生顺磁性的单体 $[Co^0\{P(OR)_3\}_4]$ 和抗磁性的二聚体 $[Co^0_2\{P(OR)_3\}_8]$, 而体积更为庞大的 $P(OPr^i)_3$ 只产生橙红色的单体。用过量的钠汞齐作还原剂时带有后面这种配体的产物是白色晶状的 $Na[Co^{-I}\{P(OPr^i)_3\}_5]^{190}$ 。从这个化合物在戊烷中的易溶性和 Co^{-I} 的 d^{10} 构型看来, 也许只有4个亚磷酸酯配体是直接配位到金属中心上的: 一种可能的表达式大概是

¹⁹⁰ M.C.Rakowski and E.L.Muetterties, Low-valent cobalt triisopropyl phosphite complexes. Characterization of a catalyst for the hydrogenation of α,β -unsaturated ketones, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 739-43 (1977) and references therein.



另一种获得低氧化态的技术是用循环伏安法进行电解还原。在一些能实现的壮观的系列中,最值得注意的是以 $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$ 为基础的系列:当 $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$ 溶于 MeCN 中时,它能被氧化到 $[\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{bipy})_3]^{4+}$ 并以连续的1-电子级差还原,产生每一个氧化态直到 $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{bipy})_3]^+$ 的,总数为8个的互相连接的氧化还原配合物。然而,决不是所有这些配合物都已经以固体产物的形式从溶液中分离出来了^{19b}。这3种元素和其它元素的许多其它这类氧化还原系列也是已知的。

26.3.4 钴的生物化学²⁰

人们从18世纪末期起就已经认识到发生在羊和牛身上的消耗性疾病,世界各地对这种疾病有不同的叫法,英国称为“消瘦”(“pine”),新西兰称为“灌木病”(“bush sickness”),澳大利亚称为“海滨病”(“coast disease”),而佛罗里达则称之为“盐病”(“salt sick”)。当时认为这是一种由于缺铁而引起的贫血症状,因而用铁

^{19b} J.L.Kahl,K.W.Hanck,and K.DeArmond,Electrochemistry of iridium - bipyridine complexes,*J.Phys.Chem.*82,540 -5(1978).and references therein.

²⁰ D.A.Phipps,*Metals and Metabolism*,pp.112 - 20,Oxford University Press, Oxford,1976.G.N.Schrauzer,New developments in the field of vitamin B_{12} : reactions of the cobalt atom in corrins and in vitamin B_{12} model compounds,*Angew.Chem., Int.Edn.(Engl.)*15,417 - 26(1976).R.S.Young,*Cobalt in Biology and Biochemistry*, Academic Press,London,1979,144pp.

盐治疗并取得不同程度的成功。到了20世纪30年代,澳大利亚和新西兰的牧工们发现,铁疗法中的灵验要素竟然是一种杂质(钴),但它的作用却不得而知。当人们从生肝中提取出维生素B₁₂,并指出它是肝在治疗恶性贫血方面有显著效果的主要原因时,钴的这种作用才变得比较明白了。现在已经知道,维生素B₁₂是许多生物化学过程中的一种辅酶^{*},而红血球(红血细胞)的形成是这些生物化学过程中最重要的一个过程。维生素B₁₂显然是以极高的效率发挥其功能,举例来说,它在人体内仅仅含有2~5mg,集中在肝里。

反磁性、黄橙色的维生素B₁₂的结构展示在图26.7中,可以看出,钴的配位层与铁在血红蛋白中的配位层(见图25.9)有许多相似之处。二者中的金属都配位到4个共平面的氮原子之间(本例中的“可啉或译咕啉(corrin)”环部分比较不对称,并且不像血红素里的卟啉那样饱和),同时在第五个配位位置上有一个咪唑氮。然而主要的差别还是显而易见的,那就是第六个配位位置的情况不同,在血红蛋白里它不是空着就是被O₂所占据。在这里它被一个 σ -键合的碳所充填²¹,使得维生素B₁₂成为第一个、并且也是迄今唯一天然存在的有机金属化合物。通常的离析方法得出一种称为氰钴胺素的产物,它和维生素B₁₂本身一样,只是在第六个配位位置上以CN⁻代替了脱氧腺苷。第六个配位位置是一个活性的部位,因而能制备出像水钴胺素*那样的其它衍生物。

钴与可啉环体系的结合改变了钴的还原电势,给它以3种容易来回变化的、依次相连的氧化态:

* 酶是在生物体系中起着非常特效催化剂作用的蛋白质,它们的活性多半取决于一些分子量低得多的物质(常常是金属配合物)的存在。这些活化剂通称为“辅酶”。

²¹ D.C.Hodgkin, The structure of the corrin nucleus from X-ray analysis, *Proc. Roy. Soc. A* 288, 294—305 (1965).

* 即维生素B₁₂。——译者注

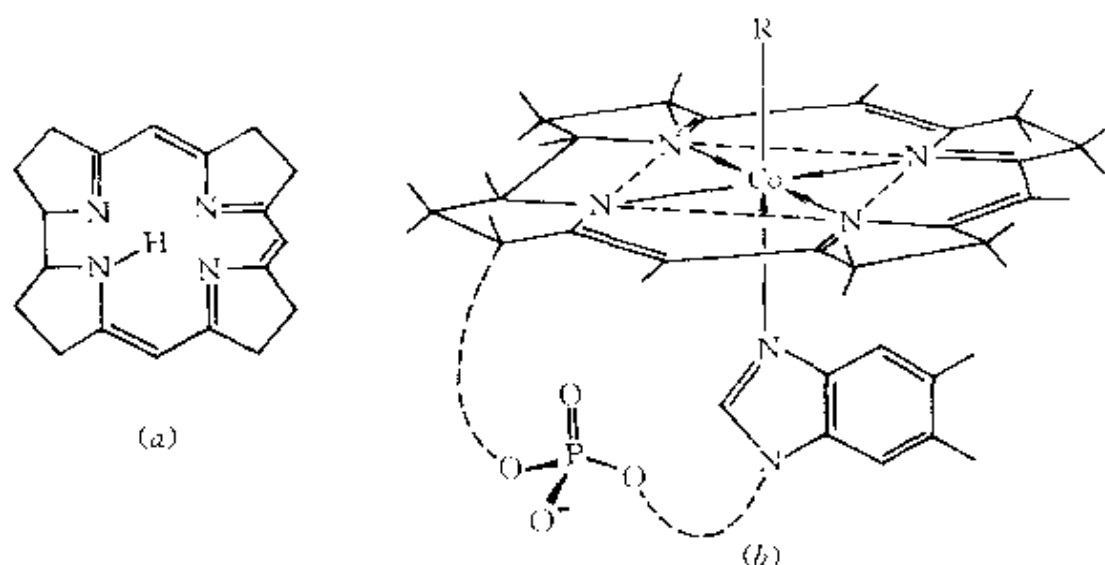
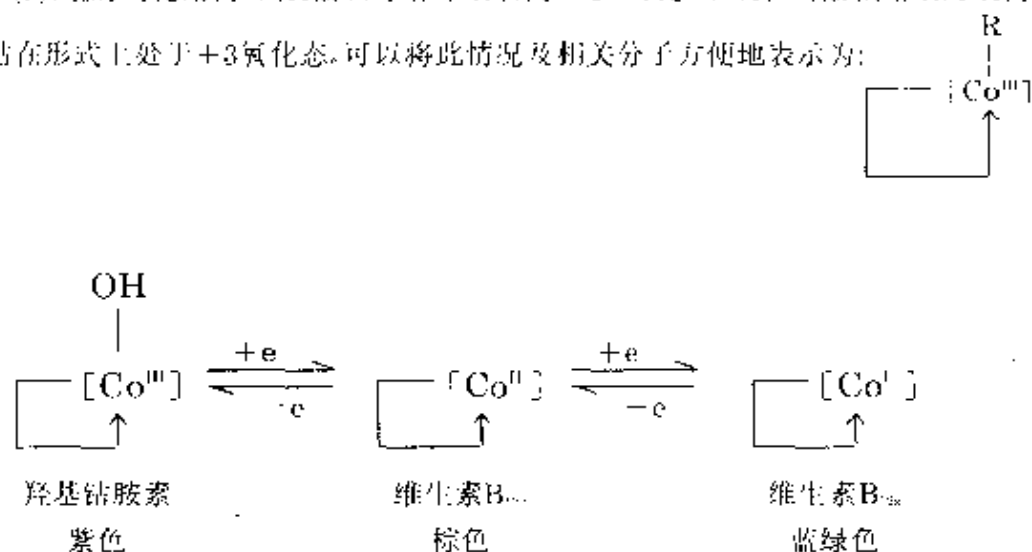
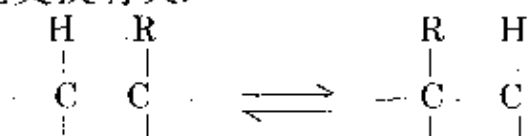


图 26.7 维生素B₁₂: (a)显示出一组呈平面正方形配置的N原子和一个可取代的H的可琳环, (b)B₁₂的简化结构。由H被从可琳环上取代, Co—C键, 以及在磷酸核糖上的电荷看来, 钴在形式上处于+3氧化态。可以将此情况及相关分子方便地表示为:



在自然界中, 这些还原作用是通过铁氧还蛋白 (§ 25.3.5) 实现的。这种变化能用比较简单的模型化合物好得惊人地再现。这些模型化合物中的最有名的一些是借助于将轴向基团添加到如图26.8所说明的、带有Schiff碱或取代的乙二脒(能与钴产生钴脒)的Co^{II}的平面正方形配合物上得到的。其中被还原的Co^I物种同维生素B₁₂一起属于已知最强有力的亲核试剂之列(因此叫做“超亲核试剂”), 它们能从水中释放出H₂。

实际上, 维生素B₁₂起活性作用的全部生物过程都与以下型式的取代基交换有关:



值得注意的是, 这种交换与溶剂质子无关。尽管这些反应的精确机理, 特别是它们所涉及的氧化还原过程至今尚未确定, 但维生素B₁₂显然是起着氢载体的作用, 而第六个配位部位的不稳定性对于这一点是至关重要的。为了在种种可能的机理之间作出判别而进行的模拟体系的研究^{21a}是当前非常活跃的一个研究领域。

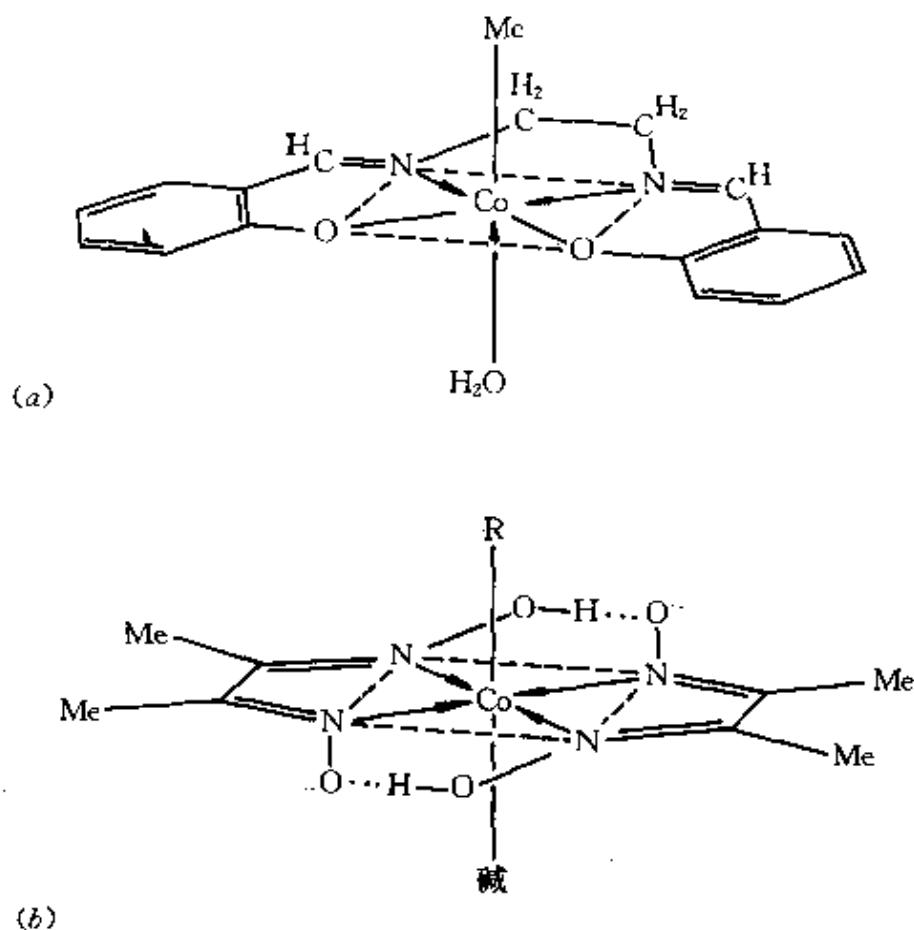


图 26.8 模拟的维生素B₁₂化合物:(a)一种Schiff碱衍生物,(b)一种钴卟,本例是从丁二酮肟衍生出来的。

^{21a} R.D.Jones, D.A.Sommerville, and F.Basolo, Synthetic oxygen carriers related to biological systems, *Chem. Revs.* **79**, 139- 79(1979).

26.3.5 有机金属化合物

本族元素的许多有机金属化合物显示出有价值的催化活性,而且正如上面讨论过的那样,维生素B₁₂的化学在很大程度上是Co—C σ 键的化学。钴的简单的、细致结构相同的烷基化合物和芳基化合物[CoR_n]实际上还未制出过,但这显然并非由于Co—C键的热力学不稳定性,因为能被制备出的很多化合物含有这种键,这些化合物不仅有带 π —键合配体例如膦和CO,而且还有带非 π —键合配体例如Schiff碱和乙二醇。后面的这些有机金属化合物的存在大概不是依靠电子因素,更确切地说依靠的是位阻因素,加上去的配体阻塞了在能量上可能是有利的分解途径。

羰合物²²(见 § 8.9)

由于本族元素价电子数为奇数只在有M—M键存在时,它们在羰合物里才能满足18—电子规则。因此它们不形成单核羰合物。而[M₂(CO)₈], [M₄(CO)₁₂]和[M₆(CO)₁₆]则是这些元素主要的二元羰合物。但在苯中用还原剂例如钠汞齐还原[Co₂(CO)₈],却能产生单体的和四面体的18—电子离子[Co(CO)₄],如将它酸化则产生氢化物[HCo(CO)₄]。

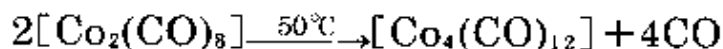
羰基钴的重要性在于它们与上面讨论过的加氢甲酰化反应有联系。最早的、而且目前仍在最广泛使用的方法靠的是用钴盐而不是较新的铑催化剂(§ 26.3.3)。钴循环的机理比较难以查明,但活性剂是氢化物[HCo(CO)₄]这一点看来是清楚的,并且似乎有这种可能,即钴循环基本上像概括在图26.6中的铑循环一样,但它是从[HCo(CO)₄]失去CO而不是从[Rh(CO)H(PPh₃)₃]失去膦开始的,这样产生的是一种可以把烯烃连到上面的配位不饱和的中间体。正如已经提到过的那样,这个体系的缺点是缺乏特效性(它会导致

²² W.P.Griffith, Carbonyls, cyanides, isocyanides and nitrosyls, Chap.46 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.4, pp.105—95, Pergamon Press, Oxford, 1973.

带支链的产物), 而且需要高温($>150^{\circ}\text{C}$)和高压(200atm约 $2\times 10^7\text{Pa}$)。此外, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ 的挥发性还给回收提出了难题。

二聚的八羰基化合物是在CO高压200—300atm($2\times 10^7\text{Pa}$ — $3\times 10^7\text{Pa}$)下加热金属(或者, 要是铱的话, IrCl_3 +金属铜)获得的。 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 最为熟悉, 另外3个 $\text{M}_2(\text{CO})_8$ 的特性还很少记述; 八羰基二钴是一种对空气敏感的橙红色固体, 熔点为 51°C 。它的结构中含有如图26.9a所示的2个桥联的羰基, 这也许能根据由互成角度的金属轨道(d^2sp^3 杂化轨道)重叠而引起的“弯曲的” Co—Co 键轻易地加以说明。可是在溶液中该结构却是与第二种形式的结构(图26.9b)处于平衡状态的, 后者没有桥羰基而只是靠 Co—Co 键结合在一起。

铑和铱最稳定的羰基化合物分别是红色和黄色的 $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$ 型固体, 是在大约200atm($2\times 10^7\text{Pa}$)的CO高压下将 MCl_3 同金属铜一起加热得到的。钴的类似物是黑色的, 可以较简单地通过在惰性气氛中加热 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 得到:



它们的结构展示在图26.9的(c)和(d)中, 其不同之处在于: Ir化合物由只是依靠 M—M 键结合在一起的金属原子四面体组成, 而Rh化合物和Co化合物各含有3个羰基桥。注意到Fe、Ru和Os的三核羰基化合物 (§ 25.3.6)存在着同样的差别, 因而这里可以援引同样的解释²³, 即Ir是太大了以致 Ir—Ir 键不能支撑起一座CO桥。在3个 $[\text{M}_6(\text{CO})_{16}]$ 簇合物之中, 最熟知的是棕黑色的Rh化合物 $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$, 它与 $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ 同时制得, 并与 $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ 分离开来。固态时它的结构系由6个 $\text{Rh}(\text{CO})_2$ 单元按八面体排列, 剩下4个CO跨接在此八面体的4个面上所构成(图26.9e)。这样的簇状化合物以及它们的衍生物的理论概念已经有所发展^{23a}。

²³ B.F.G.Johnson, The structures of simple binary carbonyls, *JCS Chem. Comm.* 1976, 211—13.

^{23a} R.Hoffmann, B.E.R.Schilling, R.Bau, H.D.Kacs, and D.M.P.Mingos, Electronic structures of $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_8]$ and $[\text{M}_6(\eta^6\text{—C}_6\text{H}_5)_6\text{H}_8]$ complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6088—93 (1978).

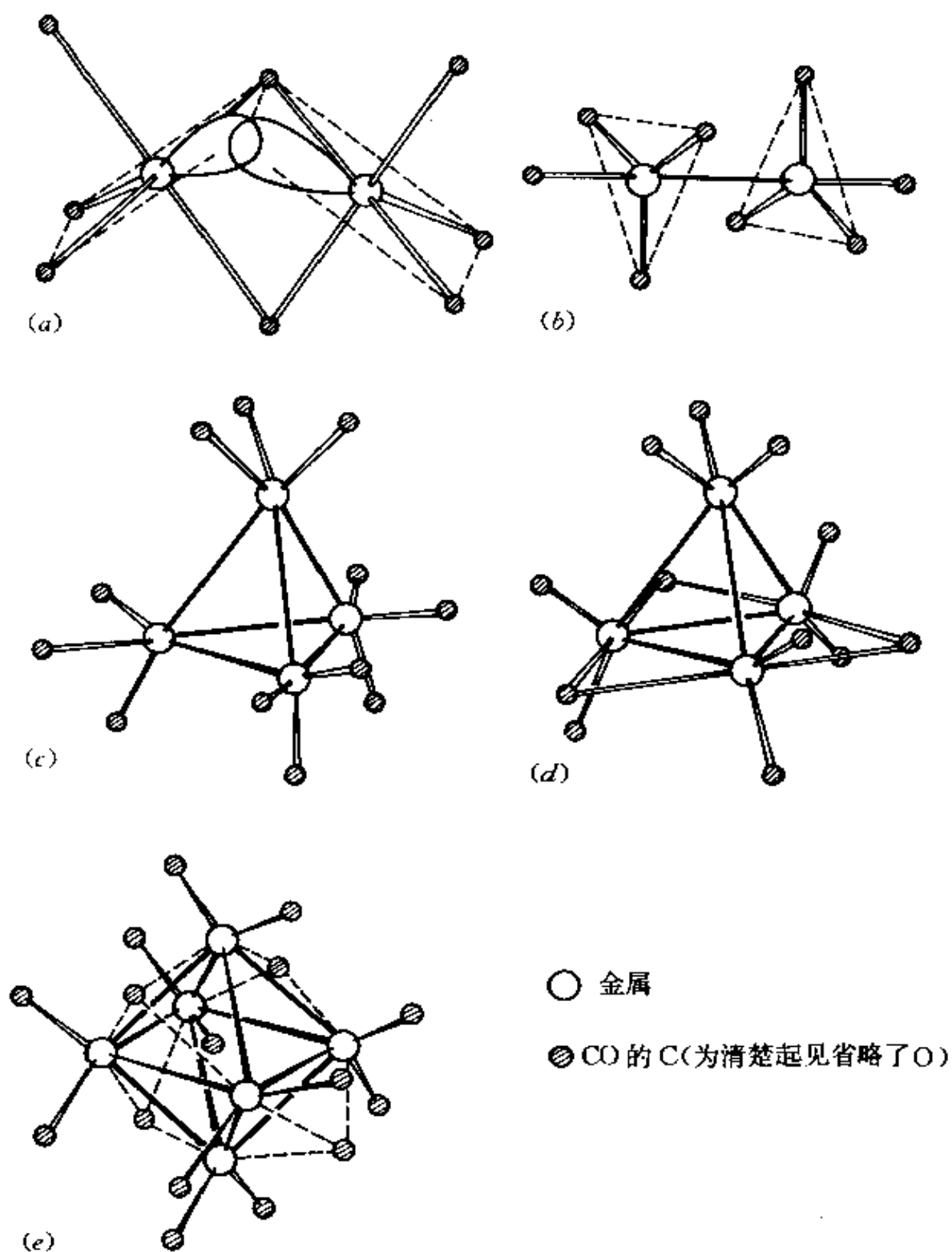


图 26.9 一些 Co、Rh 和 Ir 的三元羰基化合物的分子结构。(a) 固态的 $\text{Co}_4(\text{CO})_{11}$ ，显示出一个“弯曲的”Co—Co 键的形成。(b) 溶液中的 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 。(c) $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 。(d) $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ ， $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ 。(e) $\text{Rh}_8(\text{CO})_{26}$ 。

本族元素的簇状羰合物(特别是Rh的)的催化潜力再加上其结构复杂性的固有的重要性使它们形成了当前一个活跃的研究领域,并且已经制备出核性很高的阴离子物种^{23b}。这些阴离子物种中的一些是通过与填隙的或装入囊中的杂原子结合而得到稳定的。其中的碳化物已经在§ 8.9.1提到过。 H^{24} 、 P^{25} 、 As^{26} 和 S^{25} 也已经被封闭在像 $[Rh_{13}(CO)_{24}H_3]^{2-}$ 、 $[Rh_9(CO)_{21}P]^{2-}$ 、 $[Rh_{10}As(CO)_{22}]^{3-}$ 和 $[Rh_{17}(CO)_{32}(S)_2]^{3-}$ 这样一些阴离子里,而在某些 Rh_{13} 、 Rh_{14} 和 Rh_{15} 阴离子²⁶里这些金属原子之一位于金属多面体的内部。对于任何金属来说,迄今已描述过的最大的分立簇是黑色的冠醚合碱金属阳离子的化合物,其分子式为 $[Cs_9(18\text{-冠醚}-6)_{14}]^{9+}[Rh_{22}(CO)_{35}H_x]^- [Rh_{22}(CO)_{35}H_{x+1}]^+$ 。除了含两个平均电荷为负4.5

^{23b} See for instance, G. Ciani, A. Magni, A. Sironi, and S. Martinengo, Synthesis and X ray characterization of the high-nuclearity $[Rh_{17}(\mu_3-CO)_3(\mu-CO)_{15}(CO)_{22}]$ anion containing a tetracapped twinned cuboctahedral cluster, *JCS Chem. Comm.* 1981, 1280-2; G. Ciani, A. Sironi, and S. Martinengo, High nuclearity clusters of rhodium. Part 3. Crystal and molecular structure of hexadeca- μ -carbonyl enneacarbonyl polyhedro-tetradecarhodate(4-) in its tetraethylammonium salt, *JCS Dalton* 1982, 1099-1102; B. T. Heaton, I. Strona, S. Martinengo, D. Strumolo, R. J. Goodfellow, and J. H. Sadler, Hexanuclear rhodium hydrido carbonyl clusters, *JCS Dalton* 1982, 1499-502.

²⁴ S. Martinengo, B. T. Heaton, R. J. Goodfellow, and P. Chini, Hydrogen and carbonyl scrambling in $[Rh_{13}(CO)_{24}H_{3+n}]^-(n=2 \text{ and } 3)$; a unique example of hydrogen tunnelling, *JCS Chem. Comm.* 1977, 39-40.

²⁵ J. L. Vidal, W. E. Walker, R. L. Pruett, and R. C. Schoening, $[Rh_9P(CO)_{21}]^{3-}$. Example of encapsulation of phosphorus by transition-metal-carbonyl clusters, *Inorg. Chem.* 18, 129-36 (1979).

²⁶ J. L. Vidal, $[Rh_{10}As(CO)_{22}]^{3-}$. Example of encapsulation of arsenic by transition-metal-carbonyl clusters as illustrated by the structural study of the benzyltriethylammonium salt, *Inorg. Chem.* 20, 243-9 (1981).

²⁵ J. L. Vidal, R. A. Fiato, I. A. Crosby, and R. L. Pruett, $[Rh_{17}(S)_2(CO)_{32}]^{3-}$. An example of encapsulation of chalcogen atoms by transition-metal-carbonyl clusters, *Inorg. Chem.* 17, 2574-82 (1978).

²⁶ S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, and P. Chini, Analogues of metallic lattices in rhodium-carbonyl cluster chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7096-8 (1978). S. Martinengo, G. Ciani, and A. Sironi, Synthesis and X-ray structure of the novel high nuclearity rhodium-cluster dianion $[Rh_{14}(\mu-CO)_{15}(CO)_{11}]^{2-}$, *JCS Chem. Comm.* 1980, 1140-1.

的 Rh_2 簇之外,此化合物也以含有空前的“三叠”冠配离子 $[\text{Cs}_2(\text{冠})_3]^{2+}$ 为特征。这种“三叠”冠配离子构成了此化合物反荷阳离子群 $\{[\text{Cs}(\text{冠})]_2[\text{Cs}(\text{冠})_2]_3[\text{Cs}(\text{冠})_3]_2^{2+}\}$ 的一部分²⁷。

羰基化合物的其它衍生物当然很多;铱形成 $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{X}]$ 、 $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{CO})_2\text{X}_2]$ 、 $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{CO})_2\text{X}_4]$ 和 $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{CO})\text{X}_5]^{2+}$ 等类型的许多羰基卤化物,但羰基卤化物的稳定性依照 $\text{Ir} > \text{Rh} > \text{Co}$ 的顺序下降,Co的羰基卤化物只有 $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{X}]$ 一种类型而且非常不稳定。近来已经确定了八面体阴离子簇 $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ 的结构²⁸。

用其它配体取代CO的办法可以得到大量衍生物。这些配体包括膦和别的VB族给体、NO、硫醇、以及不饱和的有机分子例如烯烃、炔烃和环戊二烯基。

环戊二烯基化合物

二茂钴 $[\text{Co}^{\text{II}}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 是一种暗紫色、对空气敏感的物质,由环戊二烯合钠与无水 CoCl_2 在四氢呋喃(THF)中的反应制取。它比二茂铁多1个电子,顺磁性,磁矩为1.76BM,虽然它直到250℃是热稳定的,它的最显著特征还是容易丢失其电子而形成黄绿色的二茂高钴离子 $[\text{Co}^{\text{III}}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 。这个离子抗得住进一步的氧化,它甚至在浓 HNO_3 中也是稳定的,然而正像等电子的二茂铁那样,在它的环上容易受到亲核试剂的进攻。

二茂铑 $[\text{Rh}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 也是已知的,但它对氧化不稳定,而且具有形成二聚物种的倾向。至于有二茂铱存在的说法大概指的是 Ir^{III} 配合物。然而黄色的二茂高铑和二茂高铱阳离子的存在确实是已知的,并且在它们的抗氧化以及对亲核进攻的敏感性方面完全类似于二茂高钴阳离子。

²⁷ J.L.Vidal,R.C.Schoening,and J.M.Troup, $[\text{Cs}_2(18\text{-crown-6})_3]^{2+}[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{12}\text{H}_4]^{2-}$
· $[\text{Rh}_{24}(\text{CO})_{15}\text{H}_{11}]^{2-}$,Synthesis,structure,and reactivity of a rhodium-carbonyl cluster
with a body-centred cubic arrangement of metal atoms,*Inorg.Chem.***20**,227--8(1981).

²⁸ F.Demartin,M.Manassero,M.Sanconi,L.Garlaschelli,S.Martinengo,and F.Can-
ziani,A new synthesis and the X-ray crystal structure of bis(trimethylbenzylammonium
tri-μ-carbonyl-dodecacarbonyl-octahedro-hexairidate(2-)),*JCSChem.Comm.***1980**,903-4.

第 27 章

镍 钯 铂

27.1 引 言

中国早在2000年以前就知道一种镍的合金,而萨克逊人的矿工们熟悉外表类似于 Cu_2O 的、带红色的NiAs矿石。这些矿工把他们不能从NiAs矿石中提取铜归罪于魔鬼的作用,因而将这种矿石命名为“Kupfernickel”(魔鬼的铜)。1751年,A.F.Cronstedt从一些瑞典矿石中离析出一种不纯的金属,并指出它具有Kupfernickel的金属组分,他将这种新金属命名为“nickel”(“镍”)。1804年,J.B.Richter制成一个纯得多的样品,从而能更加准确地测定它的物理性质。

古埃及的工匠们似乎曾经在无意中用过不纯的天然铂代替银,而在西班牙人征服厄瓜多尔之前,那里的印第安人确实已经在用这种不纯的铂制造小珠宝工艺品了。这种金属介绍到欧洲是一个复杂而又引人入胜的故事¹。1736年,西班牙天文学家和海军军官A.de Ulloa在现今的哥伦比亚的金矿里观察到一种难以处理的金属platina(西班牙语,小银)。1745年,他的海船在归国途中遭到私掠船的攻击并最终为不列颠海军俘获。他被带到伦敦,他的论文被没收,但他却幸运地受到皇家学会会员们的照顾和帮助,当他的论文在1746年物归原主时他甚至被选举为该团体的成员了。其间

¹ L.B.Hunt.Swedish contributions to the discovery of platinum,*Platinum Metals Rev.*24.31—39(1980).

在1741年, C.Wood将这种金属的第一批样品带到英格兰, 并于1748年de Ulloa的报告完全发表之后在英格兰和瑞典开始对它的性质进行研究。它被改称为“白金”(这个术语现在常常用来描述一种Au/Pt合金)和“第八种金属”(自古以来只知道有Au、Ag、Hg、Cu、Fe、Sn和Pb这七种金属), 但它的高熔点和脆性(由作为杂质的Fe和Cu所引起)给它的加工带来了很大的困难。法国人P.F.Chaleneau在西班牙、随后W.H.Wollaston²在伦敦非常秘密地开发了粉末冶金制造技术¹, 他们在1800—1821年生产了大大超过1吨的展性铂。人们之所以开发出这些技术是因为用于离析该金属的化学法产生一种容易粉碎的海绵状沉淀。直到半个世纪之后, 加热炉的效率可以维持足够高的温度时, 才在商业上得到了容易加工的熔合铂。

1803年, Wollaston在研究铂的过程中, 从已经以 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 形式从其王水溶液中沉淀出铂之后剩下的母液中离析并鉴定了钯。他以当时刚发现的小行星Pallas命名了它, 而Pallas本身则是以希腊的智慧女神($\pi\alpha\lambda\lambda\alpha\delta\epsilon\iota\tau\upsilon$, 读作palladion)命名的。

27.2 元 素

27.2.1 元素在地球上的丰度和分布

镍是地壳中第7位最丰富的过渡金属和第22位最丰富的元素(99ppm)。它在工业上重要的矿石有二种类型:

(1) 红土类, 它们是氧化物/硅酸盐矿石, 例如硅镁镍矿 $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ 和镍铁褐铁矿 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 后者在热

¹ 领先权其实应归于南美洲的印第安人, 因为对于他们来说可供使用的只有用手工分离的细铂粒, 而这些细铂粒必须通过巧妙的、虽然是粗糙的粉末冶金技术才能制造成珠宝工艺品。

² J.C.Chaston, The powder metallurgy of platinum, *Platinum Metals Rev.*, 24, 70-79(1980).

带雨区地带例如新喀里多尼亚、古巴和昆士兰已经被风化作用所富集。

(2) 硫化物类, 例如镍黄铁矿 $(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$, 它们与铜、钴及贵金属相伴生, 因而这类矿石一般约含1.5%的镍。这些矿石存在于比较温和的地区, 例如加拿大、(前)苏联和南非。

砷化物矿石例如红砷镍矿 (NiAs) 、砷钴矿 $(\text{Ni, Co, Fe})\text{As}_2$ 和辉砷镍矿 (NiAsS) 现在已经不再是重要的了。

最重要的单一镍矿床在加拿大的Sudbury盆地。它是在1883年建造加拿大太平洋铁路时发现的, 由硫化镍构成的露头位于环绕17英里(27公里)宽、37英里(59公里)长的巨大盆地(可能是一个陨石坑)的边缘地带。目前已经从该地区提取出15种元素(Ni、Cu、Co、Fe、S、Te、Se、Au、Ag以及6种铂系金属)。

虽然人们对Pd和Pt这2种金属丰度的估计出入很大, 但与Ni相比它们要稀少得多(大约分别为0.015和0.01ppm)。它们通常与别的铂系金属相伴生, 并且不是在砂积矿床(即冲积矿床)中以自然金属就是在Ni、Cu和Fe的硫化物矿石中以硫化物存在。直到1820年代为止所有铂系金属都来自南非, 但1819年在乌拉尔发现了一连串富砂积矿床中的第一个, 这些富矿使得俄国成为其后一个世纪里这些金属的主要来源。然而自1920年代起, 加拿大和南非的铜—镍矿石(铂系金属在其中以硫化物和砷化物以及金属态存在)已经超越了乌拉尔的砂积矿床而成为铂系金属的最主要来源, 新近还加上前苏联的类似矿床。

27.2.2 单质的制备与用途³

这三种单质的生产方法都很复杂并且取决于所涉及的特定矿石, 因此只能对它们作一个概括性的简介。对于镍来说, 氧化物矿石通常不适合采用常规的物理分离法富集, 因此全部的矿石都需

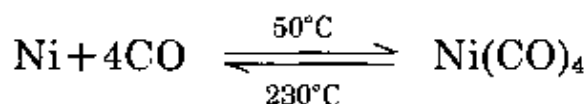
³ Kirk—Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edn., Vol. 15, pp. 787—801, Interscience, New York, 1981, and Vol. 18, pp. 228—253, loc. cit., 1982.

要进行加工。相反,硫化物矿石能用浮选法和磁性分离法富集,由于这个原因它们提供了世界镍产量的主要部分,虽然红土矿石的利用正在增长。

世界镍产量的1/4以上来自Sudbury,人们将硅石添加到镍/铜精矿中,然后经过一系列的焙烧和熔炼工序,使硫化铁首先转变为氧化铁,接着再转变成硅酸铁作为熔渣而除去,以此来降低硫化物和铁的含量。让所得到的镍和铜的硫化物“冰铜”冷却数日,届时 Ni_3S_2 、 Cu_2S 及 Ni/Cu 金属[†]会形成可以机械分离的、性质各异的相。(较老的Orford法是这样处理冰铜的:将它与 NaHSO_4 及焦炭共热,硫化铜便溶解在 NaHSO_4 和焦炭所产生的 Na_2S 熔体里并形成上层而把硫化镍留在下层;在凝固时可以使银色的上层与黑色的下层断开——因此这种方法通常称为“顶和底”法。)焙烧硫化镍使之转变成氧化镍,然后或是直接用于炼钢,或是将它转变成金属镍并加以精炼。镍的精炼可以用电解法或Mond法来实现。

在电解法中,首先用碳把氧化镍还原并将不纯的金属镍浇铸成阳极。用 NiSO_4 和 NiCl_2 的水溶液作电解质、以纯镍片作阴极,电解时镍从阳极上溶解下来,并以99.9%的纯净状态沉积到阴极上去。

在另一种由L.Mood于1899年提出,并首先在威尔士的Clydach实施的方法中,加热了的氧化镍首先被水煤气($\text{H}_2 + \text{CO}$)里的氢还原。然后不纯的镍在常压和大约 50°C 的温度下与剩下的 CO 反应,产生挥发性的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。令四羰基镍于 230°C 在纯镍做的成核小球上面通过,那时它就发生分解而在小球上沉积出纯度为99.95%的镍,留下的 CO 可以重复循环使用。



在加拿大的新工厂中,用于生成羰基化合物的压力和温度稍为高

[†] 该金属相能优先溶解贵金属,从而为后者的提取作出贡献。

一些(例如20atm(2×10^6 Pa)和150°C),但Mood法的基本原理保持不变。

镍的世界年总产量在750 000吨左右,其中(1980年)26%来自加拿大,19%来自(前)苏联,11%来自新喀里多尼亚,8%来自澳大利亚。大部分的镍用于生产铁合金和非铁合金。1889年,Glasgow的J.Riley发表过一篇关于向钢中添加镍的效果的报告。这篇报告受到了美国海军的注意,他们开始在装甲板里使用镍钢。不锈钢含有高达8%的Ni,而“铝镍钴磁钢(Alnico)”之用于永磁体已经在前面提到过(§ 26.2.2)。

非铁合金包括取名不当的镍银(或德国银),它含有10—30%Ni、55—65%Cu,其余为Zn;它一镀上银(电镀的镍银)就是大家熟悉的EPNS餐具。蒙乃尔(monel)合金(68%Ni, 32%Cu, 痕量的Mn和Fe)用于制造处理腐蚀性物质例如F₂的仪器设备;铜镍合金(高达80%的Cu)用于铸造“银”币;电阻温度系数非常小的镍铬合金(60%Ni, 40%Cr)和膨胀系数非常小的因伐合金(Invar)是人们熟悉的其它镍合金。电镀镍对于电镀铬来说是一种理想的底镀层,较小数量的镍用作不饱和植物油的加氢催化剂和用于制造蓄电池例如Ni/Fe电池。

世界上铂系金属供应量的百分之九十八来自3个国家——南非共和国(45%)、(前)苏联(45%)和加拿大(8%)。不少于65%的世界铂供应来自南非的Merensky矿脉,这是由于铂本身在这个矿床中占有高比率,铂系金属在那儿主要是与作为副产物的铜和镍一起开采出来的。而在别的国家里副产物则是铂系金属本身。无论是哪种情况,铂系金属在原矿中的浓度都只有每吨零点几克,因此每年必须开采、研磨和熔炼几百万吨矿石。贵金属富集物不是从硫化物冰铜的金属相(见上)就是作为阳极泥从较贱金属的电解精炼中得到的。然后通过一种将Ag、Au以及全部6个铂系金属加以分离的综合法得到铂和钯(图27.1;并参阅图25.1和26.1)。

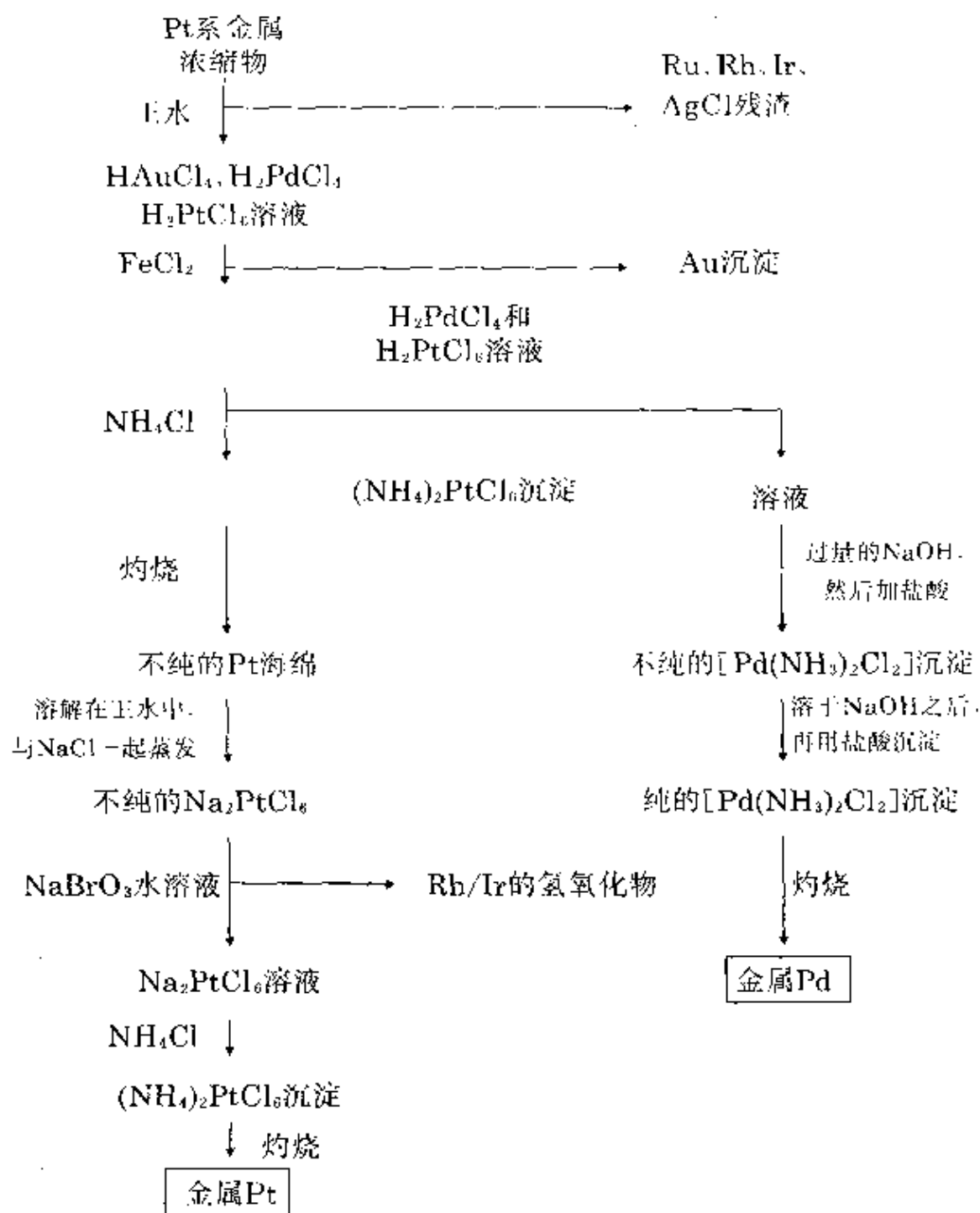


图 27.1 提取铑和铂的流程图

当前全部铂系金属的世界年产量约为200吨, 其中铂或许有90吨, 铑还要少一点。这2种金属都有最广泛的催化剂用途: Pd适用于加氢和脱氢反应, Pt则用在多种多样的催化过程中。它们包括为生产硝酸而进行的氨的氧化(§ 11.3.7), 石油重整, 以及新近在汽

车废气排放管中氧化有毒的有机蒸气。除此之外,铂在化学和玻璃工业中用作包覆层以防止特殊腐蚀物质例如热氢氟酸或者熔融玻璃的化学侵蚀;在电学上用作电极、接触器和电阻丝;还用在珠宝的制造上^[1]。

27.2.3 元素的性质

表27.1列举出这3个元素重要的原子性质和物理性质。因为这些元素是由好几种天然存在的同位素组成的,所以至今还不能很精确地提供它们的原子量,虽然Pd的原子量值已经在1979年得到了显著的改善。有些物理性质则由于它们难制成高纯度也常常导致完全不同的数值,而机械史则对硬度之类的性质具有相当大的影响。这些金属是银白色和有光泽的,展性和延性都很好,因此很容易加工。它们也容易制成具有高度催化活性的细分散形态。例如,铂黑是一种天鹅绒似的黑色粉末,只需向PdCl₂的KOH水溶液添加乙醇并且加热便可得到。铂的另一种性质是它的膨胀系数实际上与钠玻璃相同,所以它能熔合到钠玻璃中去而产生永久性密封,这种性质已经应用在许多实验室。

像Rh和Ir一样,本三元素组的全部3个成员都具有面心立方结构,这正是能带理论对具有接近于填满的 d 壳层的元素的计算结果所预言的。此外,在周期表的第VIII族附近的区域里,从左到右,密度和熔点随原子序增高而减低:因此,虽然与 d 区的大多数成员相比时这些元素都可被认为是致密的耐熔金属,但却稍逊于它们的最近的前邻元素,而钯则具有铂系金属最低的密度和熔点。

镍是铁磁性的,但其铁磁性不及铁或钴显著,而且它的居里点(375°C)也较低。

不应该忽视铂在许多科学分支发展过程中所起的决定性作用,虽然所涉及金属铂的数量也许是很少的。在化学赖以建立的经典分析中,坚固耐用的Pt坩埚是不可缺少的。铂在电报、白炽灯和热电子管的发展过程中也曾有过广泛的应用。

表 27.1 元素镍、钯、铂的一些性质

性 质	Ni	Pd	Pt
原子序	28	46	78
天然存在的同位素种数	5	6	6 ^a
原子量	58.69	106.42	195.08(±0.03)
电子组态	[Ar]3d ⁸ 4s ²	[Kr]4d ¹⁰	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
电负性	1.8	2.2	2.2
金属半径(12-配位的)/pm	124	137	138.5
有效离子半径(6-配位的)/pm	V IV III II		57
		61.5	62.5
		76	—
		86	80
熔点/°C	1455	1552	1769
沸点/°C	2920	2940	4170
$\Delta H_{\text{fus}}/\text{kJ mol}^{-1}$	17.2(±0.3)	17.6(±2.1)	19.7(±2.1)
$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$	375(±17)	362(±11)	469(±25)
ΔH_f (生成单原子气体)/kJ mol ⁻¹	429(±13)	377(±3)	545(±21)
密度(20°C)/g cm ⁻³	8.908	11.99	21.41
电阻率(20°C) mΩ cm	6.84	9.93	9.85

^a 除¹⁹⁵Pt(丰度为33.8%)外,所有同位素都具有零核自旋,¹⁹⁵Pt具有核自旋量子数 $\frac{1}{2}$;这个同位素在核磁共振谱术中许多用途,不但可以直接观察¹⁹⁵Pt的共振线,而且更可观察¹⁹⁵Pt的“伴线”。例如,一个给定的核耦联到¹⁹⁵Pt上,将会分裂成对称地配置在由那些含有Pt的其它五个同位素中的任何一个的物种所引起的中央未分裂共振线附近的一对共振线。这三条共振线的相对强度将是($\frac{1}{2} \times 33.8$):66.2:($\frac{1}{2} \times 33.8$),也就是1:4:1。

27.2.4 单质的化学反应性及趋势

这些元素的块状单质没有一个是特别活泼的,实际上,它们在常温下对大气腐蚀是非常稳定的。然而,镍在空气中加热就会失去光泽,高度分散的镍实际上是自燃的(因此应当小心处理粉状的Ni催化剂)。钯如在空气中加热也会形成氧化膜。

镍在加热时与B、Si、P、S以及卤素反应,可是与 F_2 的反应要比大多数金属慢得多。它在红热时能被蒸汽氧化,并可溶于稀无机酸中:在大多数无机酸中缓慢地溶解,但在稀 HNO_3 中溶解得很快。相反,浓 HNO_3 使它钝化,而干燥的卤化氢对它几乎没有影响。它对于苛性碱水溶液的侵蚀具有显著的抵抗力,因而在生产NaOH的设备中得到了应用。

钯在红热时能被 O_2 、 F_2 和 Cl_2 氧化,且可缓慢地溶于氧化性酸中。铂通常比钯更加耐蚀,例如,除王水外它几乎不与无机酸作用。然而,这两种金属都溶于熔融的碱金属氧化物和过氧化物中。避免在还原性条件(例如本生灯的蓝色火焰)下在铂坩埚中加热含有B、Si、Pb、P、As、Sb或Bi的化合物同样是明智的,因为这些元素能与Pt形成低共熔混合物而使它毁坏。所有这3种单质都能吸收分子氢,吸收的程度取决于它们的物理状态,但钯的吸氢能力是任何其它金属所不能比拟的(§ 27.3.1)。

表27.2列出这些元素的典型化合物,值得注意的是,氧化态的范围有比前面的族继续缩小的趋势,而且2种较重元素间的差别变得越发明显。最高氧化态是+6,但只有最重元素铂在 PtF_6 中能达到;镍和钯仅达到+4。在另一极端,钯和铂都没有低于零的氧化态。由这些事实所暗示的本三元素组自上而下的变化还为每一元素的最稳定氧化态所证实。对于镍来说,+2无疑是最常见的氧化态,并且提供了该元素最广泛的水溶液化学。对于钯来说,+2又一次成为最常见的氧化态,而且 $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ 存在于排除了潜在配体的水溶液中。然而,对于铂来说,+2和+4这两种氧化态都是多产的,它们构成了早期以及晚近配位化学不可缺少的一部分。

表27.2还揭示出,这些元素不容易形成高配位数的化合物,它们的配位数很少超过6。二价态的镍呈现多种而又有趣的配位数和立体化学,后者彼此间常以平衡状态同时存在,而二价的钯和铂却强烈地偏爱平面正方型的几何结构。 Pt^{II} 配合物的动力学惰性已经使它们广泛地应用于几何异构现象和化学反应机理的研究中。正

如即将看到的那样,本三元素组的最轻成员和最重成员之间的这些差别大多可参照它们的晶体场稳定化能而得到合理的解释。

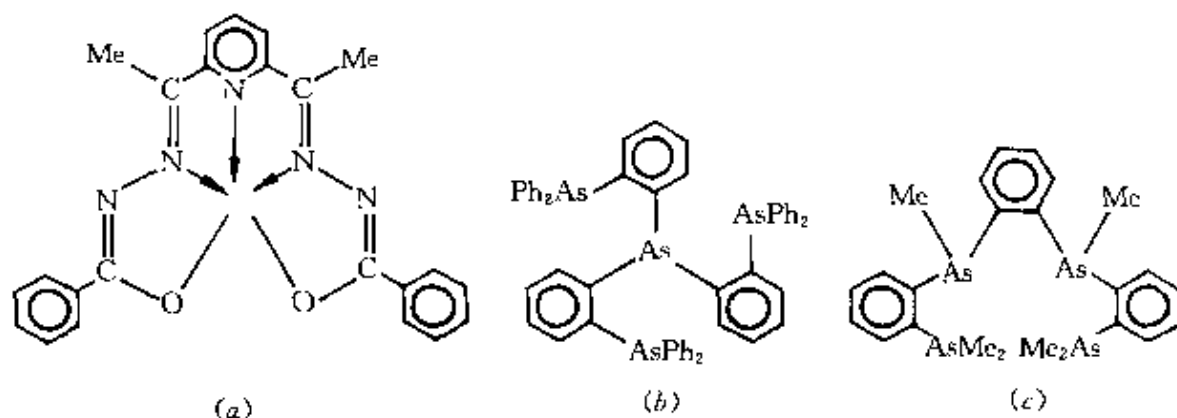
表 27.2 镍、钯、铂的氧化态和镍、钯、铂化合物的立体化学

氧化态	配位数	立体化学	Ni	Pd/Pt
-1	4	γ	$[\text{Ni}_2(\text{CO})_8]$	
0(d^8)	3	平面	$[\text{Ni}_3\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5-2-\text{Me})_3\}_4]$	$[\text{M}(\text{PPh}_3)_3]$
	4	四面体	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	$[\text{M}(\text{PF}_3)_4]$
1(d^7)	4	四面体	$[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$	
2(d^6)	4	四面体	$[\text{NiCl}_2]$	
		平面正方	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{MCl}_4]^{2-}$
	5	三角双锥	$[\text{Ni}(\text{PPhMe}_2)_3(\text{CN})_2]$	$[\text{M}(\text{QAS})_2]^{2+}$
		正方锥	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^-$	$[\text{Pd}(\text{TPAS})\text{Cl}]^{2+}$
	6	八面体	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Pd}(\text{diars})_2]^{2+}$
		三角柱	NiAs	
	7	五角双锥	$[\text{Ni}(\text{DAPBH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	
3(d^5)	5	三角双锥	$[\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$	
	6	八面体	$[\text{NiF}_6]^{3-}$	
4(d^4)	6	八面体	$[\text{NiF}_6]^{2-}$	$[\text{MCl}_6]^{2-}$
	8	—	—	$[\text{PtO}]^{2+} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}_3$
5(d^3)	6	八面体		$[\text{PtF}_6]$
6(d^2)	6	八面体		PtF_6

(a) DAPBH, 2,6-二乙酰吡啶双(苯甲酸脒), 见 G.J. Palenik 等, *Inorg. Chem.* 18,2445(1979)

(b) QAS, (2-二苯胂基苯基)胂, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{AsPh}_2)_3$

(c) TPAS, 1,2-二苯基双(2-二甲胂基苯基)-甲基胂,



还是在二价态, Pd和Pt显示出优先与CN⁻及带氮或重给体原子的配体相结合而较难与带氧或氟配体结合的**b**类特性(Pt不形成水合离子)。相反, 铂(IV)在性质上更接近于**a**类, 并且常常被P⁻和As⁻给体配体还原到Pt^{II}。这些金属的有机金属化学丰富多彩, 而那种含有不饱和烃的化合物是这一类型中最为人们熟知的。

27.3 镍、钯和铂的化合物^{4,5}

前已提及, 镍、钯和铂能形成诸如二元的硼化物(§ 6.3)、碳化物(§ 8.4)和氮化物(§ 11.3.1)之类的化合物。这些金属吸收分子氢的能力也在上面提到过。虽然镍和铂的定组成氢化物的存在是令人怀疑的, 钯的定组成氢化物相的存在却是无疑的。

27.3.1 Pd/H₂体系⁶

自从T. Graham在1866年报导了钯在从红热逐渐冷却时能吸收(或者像他那样称之为“吸留”)多达935倍于其自身体积的氢[†]以来, 用金属钯吸收分子氢已经成了理论和实践两方面都重要的研究课题。加热时氢气被重新释放出来, 这就提供了称量H₂的方便手段——E. W. Morley在其关于水的组成的经典著作中利用过此事实(1895年)。

金属钯在吸收氢气时导电率下降, 直到该物质在组成约为PdH_{0.5}处变成半导体为止。钯直到吸收大量氢时并不丧失其延展性, 这在金属中是独一无二的。氢首先被化学吸附在金属表面上, 但当压力增大时进入金属晶格而形成通常所说的 α -和 β -相氢化

⁴ D. Nicholls, Nickel, Chap. 42m *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, pp. 1109-61 Pergamon Press, Oxford, 1973.

⁵ S. E. Livingstone, The second- and third row transition elements of Group VIIIA, B, and C, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, pp. 1163-1370, Pergamon Press, Oxford, 1973.

⁶ F. A. Lewis, *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press, London, 1967, 178pp.

[†] 这近似于Pd₂H₃的组成, 并且意味着与液态氢中氢的浓度大致相等!

物(图27.2)。金属的基本晶格结构没有改变,但是,尽管 α -相只引起轻微的膨胀, β -相却发生多达10%体积的膨胀。金属—氢相点

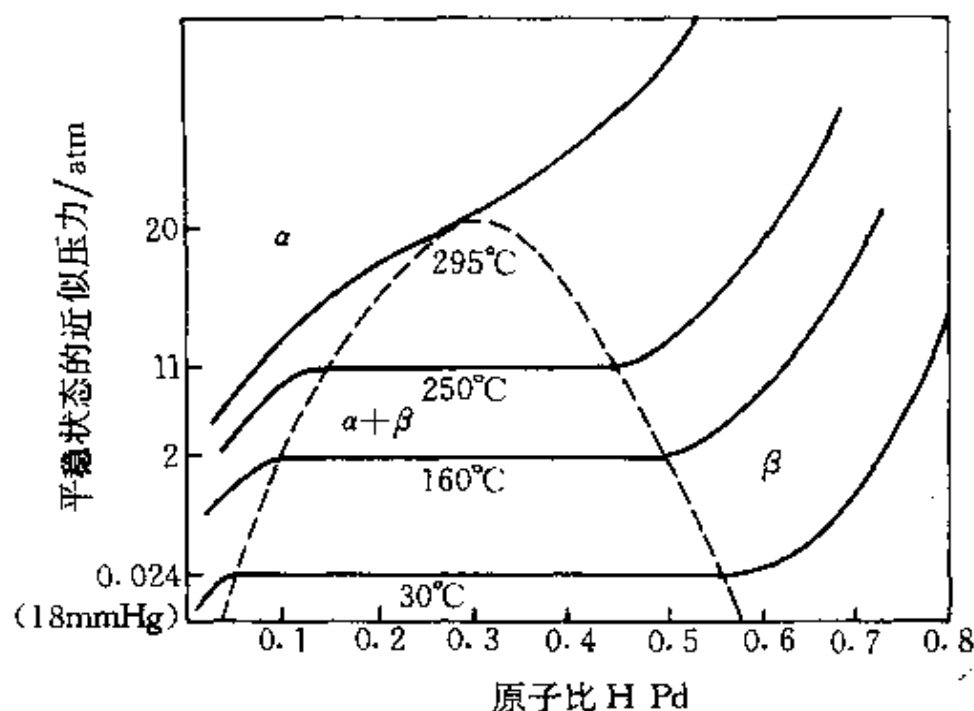


图 27.2 Pd/H₂体系的压力—浓度等温线: 两相区(在区中 α -和 β -相共存)用阴影表示(引自A.G.Knapton, *Plat. Met. Revs.*, 21, 44(1977).)

作用的确切性质还不清楚,但氢在晶格内部具有很高的流动性并能迅速地通过金属扩散。这个过程对于H₂和D₂是高度特效的,钯对于所有其它气体甚至对He来说实际上是不可渗透的,用这一事实可从混合气体中分离出氢。产量多达9百万英尺³/日(2.55亿升/日)的工业装置已经在运转。避免在这些装置中形成 β -相氢化物至关重要,因为这种氢化物的生成会使扩散膜严重变形随之发生硬化,从而可能导致扩散膜的破裂。只要将操作温度维持在300°C以上(图27.2),或者改用Pd与大约20%Ag的合金制膜,就能使 β -相氢化物不形成。在制膜材料中加入Ag实际上还有一个附加的优点,那就是增加了Pd对氢的渗透性(§ 3.3.1)。

27.3.2 氧化物⁷和硫属化物^{2a}

本族元素都各形成一种得到充分表征的氧化物,即NiO、PdO和PtO₂.虽然已经有人声称还存在许多别的氧化物。在氧气中加热金属镍难以形成NiO,不完全的转化正好支持了形成其它氧化镍的主张,然而灰到黑色很可能是由轻微的非化学计量性所引起。NiO作为一种具有NaCl结构(§ 7.3.3)的绿色粉末最好通过加热氢氧化镍、碳酸镍或硝酸镍来制取。Ni(OH)₂是绿色沉淀,由加碱到Ni^{II}盐的水溶液获得,像NiO一样,它完全是碱性的,易溶于酸。

黑色的PdO可由在氧气中加热金属钯制得,但它在大约900°C以上分解。它不溶于酸。然而,加碱于Pd(NO₃)₂水溶液能产生一种暗黄色的水合氧化物胶状沉淀,它可溶于酸,但不能在不损失氧的情况下充分脱水。虽然加碱于Pd^{II}水溶液会产生一种暗红色的强氧化性沉淀,它缓慢地释放氧气并在200°C形成PdO,但除此之外,还没有人描绘过钯的其它氧化物。

加碱于Pt^{II}水溶液会产生一种黑色沉淀,它迅速被空气氧化。人们将它表示为PtO₂·H₂O,但它是如此之不稳定以致不能恰当地加以描绘。而在较高的氧化态有铂的稳定氧化物。向PtCl₄水溶液加碱,产生一种黄色的两性水合二氧化物沉淀,它在与过量的强碱一起煮沸时重新溶解,产生[Pt(OH)₆]²⁻溶液;它也溶解在酸中。加热脱水时产生近乎黑色的PtO₂,但这种物质在650°C以上分解为单质,而且不能在不损失一些氧的情况下完全脱水。

镍的硫化物与钴的硫化物非常相似,包括NiS₂(黄铁矿类结构, § 15.2.1)、Ni₃S₄(尖晶石结构, § 7.3.4)以及黑色缺镍的Ni_{1-x}S(NiAs结构, § 13.3.1),后者是在向Ni^{II}水溶液通H₂S时沉

⁷ C.N.R. Rao and G.V.S.Rao, *Transition Metal Oxides*, National Standard Reference Data System NSRDS-NBS49, Washington, 1964, 130 pp.

^{2a} F. Hullinger, Crystal chemistry of the chalcogenides and pnictides of the transition elements, *Struct. Bonding* 4, 83—229 (1968).

淀出来的。还有许多组成在NiS和Ni₃S₂之间的有金属性的相。

钯和铂都形成一个单硫化物和一个二硫化物。将H₂S分别通过Pd^{II}水溶液和Pt^{II}水溶液,即得棕色的PdS和黑色的PtS₂。灰色的PdS₂和绿色的PtS最好分别用PdS与过量的S共热和用PtCl₂·Na₂CO₃及S共热得到。这些物相的复杂的结晶化学和电磁性质以及Ni、Pd和Pt的许多硒化物和碲化物已经有人作过广泛的综述^{7a}。

27.3.3 卤化物⁸

表27.3列举了本族元素的已知卤化物。此表与Co、Rh和Ir的卤化物表(表26.3)最明显的不同之处在于:此刻对较重元素以及最轻元素来说,得到充分阐述的是+2而不是+3氧化态。仅有的六

表 27.3 镍、钯和铂的卤化物(熔点/°C)

氧化态	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
+6	PtF ₆ ^(a) 暗红色(61.3°C)			
+5	PtF ₅ ^(a) 深红色(80°C)			
+4	PdF ₄ 砖红色			
	PtF ₄ 黄棕色(600°C)	PtCl ₄ 红棕色(370°C分解)	PtBr ₄ 棕黑色(180°C分解)	PtI ₄ 棕黑色(130°C分解)
+2	NiF ₂ 黄色(1450°C)	NiCl ₂ 黄色(1001°C)	NiBr ₂ 黄色(965°C)	NiI ₂ 黑色(780°C)
	PdF ₂ 淡紫色	α-PdCl ₂ ^(b) 暗红色(600°C分解)	PdBr ₂ 红黑色	PdI ₂ 黑色
		α-PtCl ₂ ^(b) 橄榄绿色(581°C分解)	PtBr ₂ 棕色(250°C分解)	PtI ₂ 黑色(360°C分解)

(a) PtF₆在69.1°C沸腾。

(b) β-PdCl₂和β-PtCl₂(微红黑色)含有M₂Cl₃线(图27.3b)。

⁸ R.Colton and J.H.Canterford, *Halides of the First Row Transition Metals*, Chap.8, pp.406-84, Wiley, London, 1969; and *Halides of the Second and Third Row Transition Metals*, Chap.10, pp.358-90, Wiley, London, 1968.

卤化物和五卤化物是暗红色的 PtF_6 和 $(\text{PtF}_5)_4$, 两者都是由有控制地加热Pt和 F_2 的混合物而获得的。前者是一种挥发性的固体, 并且是仅次于 RhF_5 的最不稳定的铂系金属的六氟化物, 它是已知的最强氧化剂之一, 既能氧化 O_2 (到 $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6^-]$)又能氧化Xe(到 XePtF_6)(§ 18.3)。五氟化铂也是非常活性的, 并且具有像Ru、Os、Rh和Ir的五氟化物一样的四聚结构(图25.4)。它容易歧化成六氟化铂和四氟化铂。

只有铂形成4种四卤化物, 这些四卤化物的颜色从 PtF_4 的浅棕到 PtI_4 的极暗棕各不相同。 PtF_4 是在 200°C 由 BrF_3 作用于 PtCl_2 得到的, 遇水猛烈地水解。其它3种直接从单质得到, 氯化物可从水中再结晶, 而溴化物和碘化物则更易溶于乙醇和乙醚。唯一的其它四卤化物是红色的 PdF_4 , 它相似于它的铂类似物。

金属钯与氟作用的最稳定产物实际上是 $\text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6]$, 而Pd的真正的三卤化物并不存在。抗磁性的 PtCl_3 和 PtBr_3 含有 Pt^{II} 和 Pt^{IV} , 碘化物也可能如此, 然而镍的三卤化物只限于不纯的 NiF_3 样品。

除 PtF_2 外, 所有二卤化物都是已知的, 大概是因为氟的氧化性太强, 以致不易与铂金属的两种主要氧化态中较低的一种相容。除 NiF_2 外, 镍的黄色到暗棕色的二卤化物能直接从单质制得; 它们溶于水, 从中能结晶出含 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子的六水合物。二卤化镍水溶液也可以更方便地通过将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 溶解在适当的氢卤酸中来制备。 NiF_2 最好是让 F_2 在 350°C 与 NiCl_2 反应形成, 它仅稍溶于水, 从中结晶出的是三水合物。

紫色、易水解的 PdF_2 是 $\text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ 与 SeF_4 一起回流时产生的, 它作为 Pd^{II} 的极少数顺磁性化合物之一值得注意。顺磁性由 Pd^{II} 的 $t_{2g}^6e_g^2$ 构型所引起, 而这种构型则是 Pd^{II} 在金红石结构(§ 21.3.1)中成八面体配位的结果。 Pd 和 Pt 两者的二氯化物都是从单质制得, 并且有二种同分异构体存在: 究竟产生哪种异构体取决于所采用的确切的实验条件。比较常见的 PdCl_2 的 α -体是具有链状结构(图27.3a)的红色物质, 在这种结构中每一个Pd都具有平面正方

的几何形状。 α - PdCl_2 是吸湿的,它的水溶液为研究 Pd^{II} 的配位化学提供一个有用的起点。 β - PdCl_2 也是已知的,它的结构是以 $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ 单元为基础,尽管如此, Pd^{II} 所更喜欢的平面正方形配位仍然在其中保留了下来(图27.3b)。棕绿色的 α - PtCl_2 不溶于水而溶于盐酸,形成 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 离子。暗红色的 β - PtCl_2 与 β - PdCl_2 同晶型,它溶解在苯中时保留了 $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ 单元。红色的 PdBr_2 和黑色的 PdI_2 分别由 Br_2 作用于 Pd 以及 I_2 添加到 PdCl_2 水溶液中获得,两者都不溶于水,但在加入 HX ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)时形成 $[\text{PdX}_4]^{2-}$ 离子。 PtBr_2 和 PtI_2 由四卤化物的热分解得到,但相当不稳定,因而它们的纯度常常是可疑的。

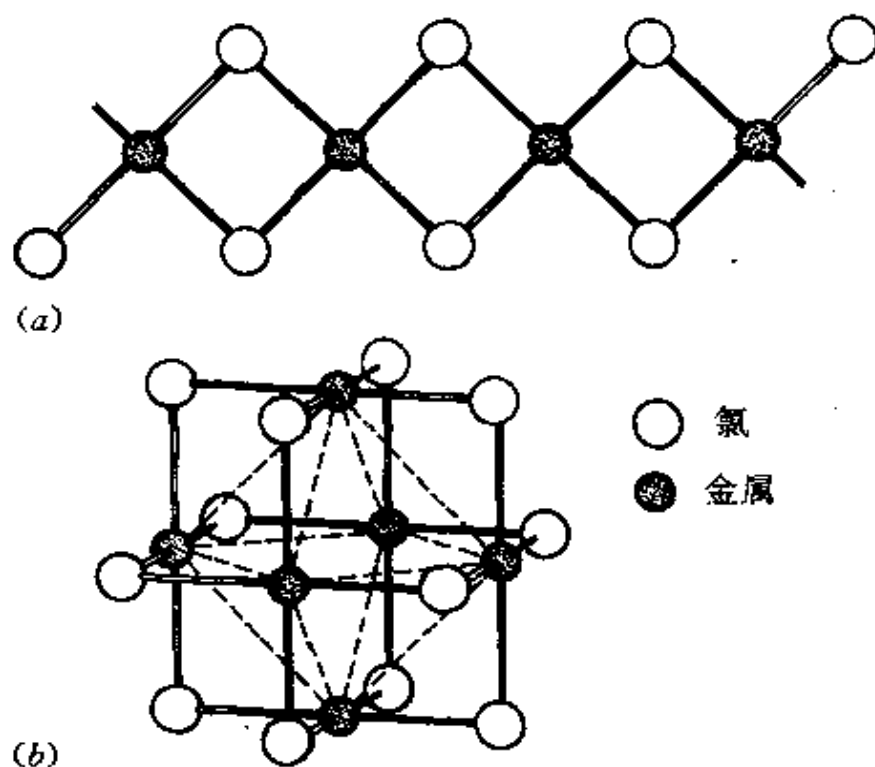


图 27.3 (a) α - PdCl_2 的链结构, (b) β - PdCl_2 和 β - PtCl_2 的 M_6Cl_{12} 结构单元。

(注意它与图22.5中所示的Nb和Ta的较低级卤化物的 $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{n+}$ 单元和同 NbO 的三维结构的单元晶胞的明显的相似。)

卤氧化物在本族中显然只限于强氧化性的 PtOF_3 。 PtOF_4 的存在是可疑的。

27.3.4 配合物^{4, 5, 9, 10, 10a}

除了上面提到过的不多几种 Pt^{VI} 和 Pt^{V} 的氟化物和氟氧化物之外,没有氧化态高于IV的化学。

氧化态IV(d^6)

本氧化态已经描述过的所有配合物都是具有低自旋 t_{2g}^6 构型的八面体和抗磁性的。

$\text{NiCl}_2 + \text{KCl}$ 的氟化产生红色的 K_2NiF_6 ,它有强氧化性,能在水中释放出 O_2 。已经由浓 HNO_3 与 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ 作用获得了暗红色的 $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ (H_2L 是一种六齿配位的脒)型配合物^{10b}。它们在真空下无限期地稳定,但在潮湿的空气中被还原。形式上含 Ni^{IV} 的 $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]$ 型中性配合物也许最好看成带有一种氧化形配体的 Ni^{II} 。

钯(IV)配合物比较稀少,而且比 Pt^{IV} 的配合物不稳定得多。最出名的是六卤配合物 $[\text{PdX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)。它们中以金属钯溶于王水时形成的 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ 为最常见。在所有这些配合物中, Pt^{IV} 可很容易还原到 Pd^{II} 。在水里, $[\text{PtF}_6]^{2-}$ 立即水解到 $\text{PdO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$,而氯配合物和溴配合物则产生 $[\text{PdX}_4]^{2-}$ 加 X_2 。

相反, Pt^{IV} 配合物在数量上可与 Pt^{II} 配合物相匹敌,而且两者都是热力学稳定和动力学惰性的。具有卤离子、拟卤离子及N-给体配体的 Pt^{IV} 配合物尤其众多,在从 $[\text{PtX}_6]^{2-}$ 经 $[\text{PtX}_4\text{L}_2]$

⁹ F.R.Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publishers, London, 1973, 544 pp.

¹⁰ U.Belluco, *Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum*, Academic Press, London, 1974, 701 pp.

^{10a} K.Nag and A.Chakravorty, Monovalent, trivalent, and tetravalent nickel, *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 87—147 (1980).

^{10b} J.G.Mohanty, R.P.Singh, and A.Chakravorty, Chemistry of tetravalent nickel and related species. I. MN_6 coordination octahedra generated by hexadentate oxime ligands, *Inorg. Chem.*, **14**, 2178—83 (1975).

到 $[\text{PtL}_6]^{+}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, \text{SeCN}; \text{L} = \text{NH}_3, \text{胺}$)的大批可以构想出来的化合物中,有许多已经制出并描述过,不过难以理解的是它们不包括 $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ 离子。 K_2PtCl_6 是商业上最普通的铂化合物,而棕红色的“氯铂酸”—— $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (水合)则是 Pt^{IV} 化学中惯用的起始物料。后者是将海绵状金属铂溶于王水、随后与盐酸一起蒸发一次或多次制得的。将氯铂酸沉淀为微溶的 K_2PtCl_6 。然后用肼还原到 K_2PtCl_4 还提供了一条通往 Pt^{II} 化学的路线。 Pt^{II} 的氯氨合物曾经被Werner和其他早期的配位化学家们广泛地用于对配位键性质的一般研究和对 Pt^{II} 的八面体几何结构的特定研究中。

O-给体配体例如 OH^- 和acac也能配位到 Pt^{II} 上去,而S-和Se-、尤其是P-和As-给体配体则倾向于将 Pt^{IV} 还原到 Pt^{II} 。

氧化态III(d^7)

也许会使人感到意外的是用镍来说明这个不重要的氧化态要比用钯或铂更好。已经在高温、高压下通过氟化 $\text{KCl} + \text{NiCl}_2$ 制得了 K_3NiF_6 。它是紫色的晶状物质,可被水还原并随后析出氧气。有人把观察到的 $[\text{NiF}_6]^{3-}$ 八面体的伸长归因于 $t_{2g}^6 e_g^1$ 构型所预期的Jahn—Teller效应(§ 19.7),虽然已报导的室温下2.5BM的磁矩对于这个构型来说似乎是高了一点。五配位的 Ni^{III} 配合物例如 $[\text{NiBr}_3(\text{PEt}_3)_2]$ 是已知的。这是一种具有三角双锥结构的黑色固体,其中3个溴原子形成赤道平面。

Pd^{III} 或 Pt^{III} 配合物都还没有被确认过,曾经有人声称是含有三价金属的许多化合物后来被证明是含有一种以上氧化态的金属的化合物。其中之一是H. Wolfram的红盐 $\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。现在已经知道它具有一种由八面体的 Pt^{IV} 和平面正方形的 Pt^{II} 通过Cl桥交替连接所组成的结构(图27.4a),即 $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{EtNH}_2)_4]^{2+}$ [反- $(\mu-\text{Cl})_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{EtNH}_2)_4]^{2+}\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。铂的一维导体¹¹提供了

¹¹ J.S. Miller and A.J. Epstein, One-dimensional inorganic complexes, *Prog. Inorg. Chem.* **20**, 1-151 (1976).

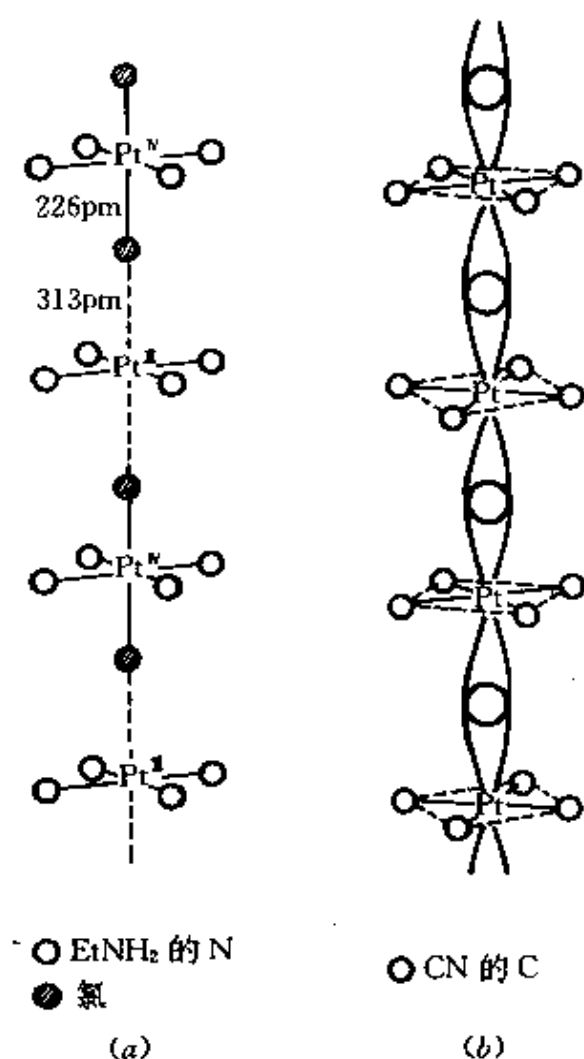


图27.4 Pt的直链聚合物。(a) 铂在Wolffram红盐 $\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的配位作用, 显示出由Cl桥连接起来的交替的 Pt^{II} 和 Pt^{IV} , 4个剩余的Cl⁻离子和4个 H_2O 分子位于晶格内部。(b) 平面正方型单元在 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{n-}$ 中的重叠, 显示出 d_z 轨道可能的重叠。(注意这些单元相继成 45° 旋转或“阶梯交错”。)

另外的实例, 其中以氰配合物最为人们所知。例如 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是一个非常稳定的无色固体, 但通过适当的部分氧化有可能获得青铜色、“缺阳离子”的 $\text{K}_{1.75}\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 和别的部分氧化产物例如 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。在这些配合物中平面正方形的 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{n-}$ 离子层叠了起来(图27.4b), 产生一条Pt原子的直链, 其中280—300pm的Pt—Pt距(试与原先 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中的348pm和金属铂中的278pm相比较)允许各Pt原子的 d_z 轨道彼

此强烈重叠。这就是这些物质具有沿晶轴的金属导电性的原因。的确,现在对这种“一维”导体有相当普遍的关注。

草酸根离子配合物[例如 $\text{K}_{1.6}\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$]早在1888年已为德国化学家H.G.Söderbaum所制成,近来也被认定是具有类似结构的一维导体¹²。

氧化态 II (d^8)

这无疑是本族元素最常见的氧化态。 Ni^{II} 的立体化学已经成了一个持续感兴趣的专题(见专题资料),而关于 Pd^{II} 和 Pt^{II} 配合物的动力学和机理的研究同样具有头等的重要性。为方便起见,这里首先讨论 Ni^{II} 配合物,然后再讨论 Pd^{II} 和 Pt^{II} 配合物。

Ni^{II} 的配合物 镍没有稳定性可与 Ni^{II} 相比的其它氧化态,这暗示 Ni^{II} 化合物大都不参与通常的氧化还原反应。实际上, Ni^{II} 与每一种阴离子都成盐,并具有以绿色的 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子为基础的广泛的水溶液化学,当溶液中没有强配位剂时, Ni^{II} 总是以 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子存在。

Ni^{II} 立体化学概念的发展(专题资料)

目前我们了解 Ni^{II} 立体化学错综复杂性的手段已经发展到能较好地阐明理论与实验相互影响的地步。根据价键理论,可以预期有3种类型的 d^8 离子配合物,即:

- (1) 八面体的,涉及 $sp^3d_z^2$ 杂化以及来自2个未成对电子的顺磁性;
- (2) 四面体的,涉及 sp^3 杂化以及也是来自2个未成对电子的顺磁性;
- (3) 平面正方形的,涉及 $d_{x^2-y^2}sp_xp_y$ 杂化,这意味着所有8个电子都被限制在4个 d 轨道上,因此产生抗磁性。

在20世纪三四十年代,因为X射线测定结构太费时间,不能广泛地加以利用,再加上平面正方形的几何形状又是一种相当罕见的空间构型,所以,任何顺磁性化合物,只要根据化学计量学可以认为是4-配位的,都被假定为四面体型的。

然而,随着晶体场理论在20世纪50年代时用于过渡金属化学,人们认识

¹² A.H.Reis,S.W.Peterson,and S.C.Lin,A novel partially oxidized distorted one-dimensional platinum chain in $\text{K}_{1.6}\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$. *J. Am. Chem. Soc.* 98,7839—40(1976).

¹ A.Beer根据他对镍(II)溶液吸收光的研究工作才导出了冠以其名字的定律。

到晶体场稳定化能不利于形成四面体型的 d^8 配合物,因而重新检验了以前的论述。 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ 就是一个典型,过去经常把它当作四面体镍配合物的实例来引用,但在1956年被证明¹⁴是三聚的八面体型的。此后过度的热情又使人们倾向于认为四面体的 d^8 不存在,直到首先是L.M.Venanzi¹⁴,接着是N.S.Gill和R.S.Nyholm¹⁵用实验证明了分立的四面体物种的存在才扭转了这种局面,有时这些物种还相当容易制备。

随后进行的对 d^8 离子的光谱性质和磁性质的更加全面的检查为不同类型的Lifschitz盐(§ 27.3.4)提供了解释,从而导致对呈现反常性质体系的研究¹⁶。人们终于即将对这些性质作出合理的解释,尽管现时对决定镍(II)立体化学的因素的了解还远不是完整的(见表27.2)。

Ni^{II} 的配位数很少超过6,而其主要的立体化学是八面体和平面正方(4-配位)的,还有稍少的实例是三角双锥(5-配位)、正方锥(5-配位)和四面体(4-配位)的。 Ni^{II} 的八面体配合物常常是在水溶液中通过对配位水的置换(特别是以中性的N-给体配体例如 NH_3 、en、bipy和phen置换,但也可用NCS、 NO_2 以及二甲基亚砜DMSO(Me_2SO)置换)时制得的。

绿色的acac配合物为通过聚合作用达到八面体配位提供了一个有趣的例子。这种配合物是从反式二水合物 $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的水溶液制得的,八面体单体在脱水时给出三聚体 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ (图27.5),后者曾经是R.L.Martin及其合作者¹⁷进行广泛的磁性研

¹⁴ G.J.Bullen, Trinuclear molecules in the crystal structure of bisacetylacetonatenickel(II), *Nature* 177, 537-8 (1956).

¹⁵ L.M.Venanzi, Tetrahedral nickel(II) complexes and the factors determining their formation. Pt. 1. Bistriphenylphosphine nickel(II) compounds, *J. Chem. Soc.* 1958, 719-24.

¹⁶ N.S.Gill and R.S.Nyholm, Complex halides of the transition metals. Pt. I. Tetrahedral nickel complexes, *J. Chem. Soc.* 1959, 3997-4007.

¹⁷ L.Sacconi, Electronic structure and stereochemistry of nickel(II), *Transit. Metal Chem.* 4, 199-298 (1968).

¹⁸ P.D.W.Boyd and R.L.Martin, Spin-spin interactions in polynuclear nickel(II) complexes. Susceptibility and low temperature magnetization studies of $[\text{Ni}_3(\text{pd})_6]$, *JCS Dalton* 1979, 92-95.

究的对象。在温度下降到大约80K之前它显示正常顺磁体特性,但温度更低时每个镍原子的磁矩从大约3.2BM(这是对2个未成对电子的预期值,即 $S=1$)上升到4.3

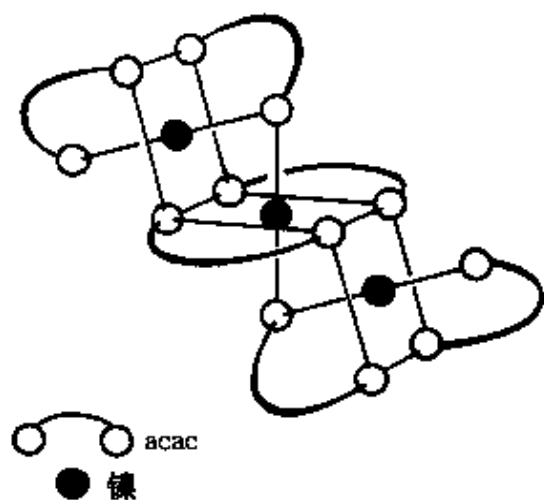


图 27.5 $[\text{Ni}(\text{acac})_3]_3$ 的三聚结构

K时为4.1BM。这相当于该三聚体中的全部6个未成对电子的铁磁耦合(即 $S=3$)。精确的计算实际上暗示,与相邻镍原子遭受弱(因而仅在极低温下明显)铁磁相互作用的同时,2个端梢镍原子遭受一种附加的而且是更弱的反铁磁相互作用。用体积较大的 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 基团置换乙酰丙酮

(acac)中的 $-\text{CH}_3$ 明显地阻止上面的聚合作用,而代之以产生红色的平面正方形的单体(图27.6a)。

Ni^{II} 的4-配位配合物中以具有平面正方形立体化学的为最多。它们包括黄色的 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、红色的双(N-甲基水杨醛亚胺)镍(II)和众所周知的、在重量法测定镍中以絮凝的红色沉淀形式得到的双(丁二酮肟)镍(II)(图27.6 b和c)。实际上,在固态时,最后一个化合物是由平面分子彼此面对面层叠构成的,因此有Ni—Ni相互作用(Ni—Ni距为325pm),所以镍原子应当被看成是八面体配位的。然而它在非配位性溶剂中解离成平面正方形单体,而在双(乙基甲基乙二肟)镍(II)中Ni—Ni距离(475pm)长得多,这表明即使在固体中它也必须看成是平面正方形的。

虽然镍(II)的四面体配合物比平面正方形配合物少得多,但也是存在的。其中最简单的是蓝色的 $[\text{NiX}_4]^{2-}$ 离子($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$),它们能被大的阳离子例如 $[\text{NR}_4]^+$ 、 $[\text{PR}_4]^+$ 和 $[\text{AsR}_4]^+$ 从乙醇溶液中沉淀出来。其它实例包括若干 $[\text{NiL}_2\text{X}_2]$ 型配合物($\text{L}=\text{PR}_3, \text{AsR}_3, \text{OPR}_3, \text{OAsR}_3$),它们中有第一批被证实的四面体镍(II)的

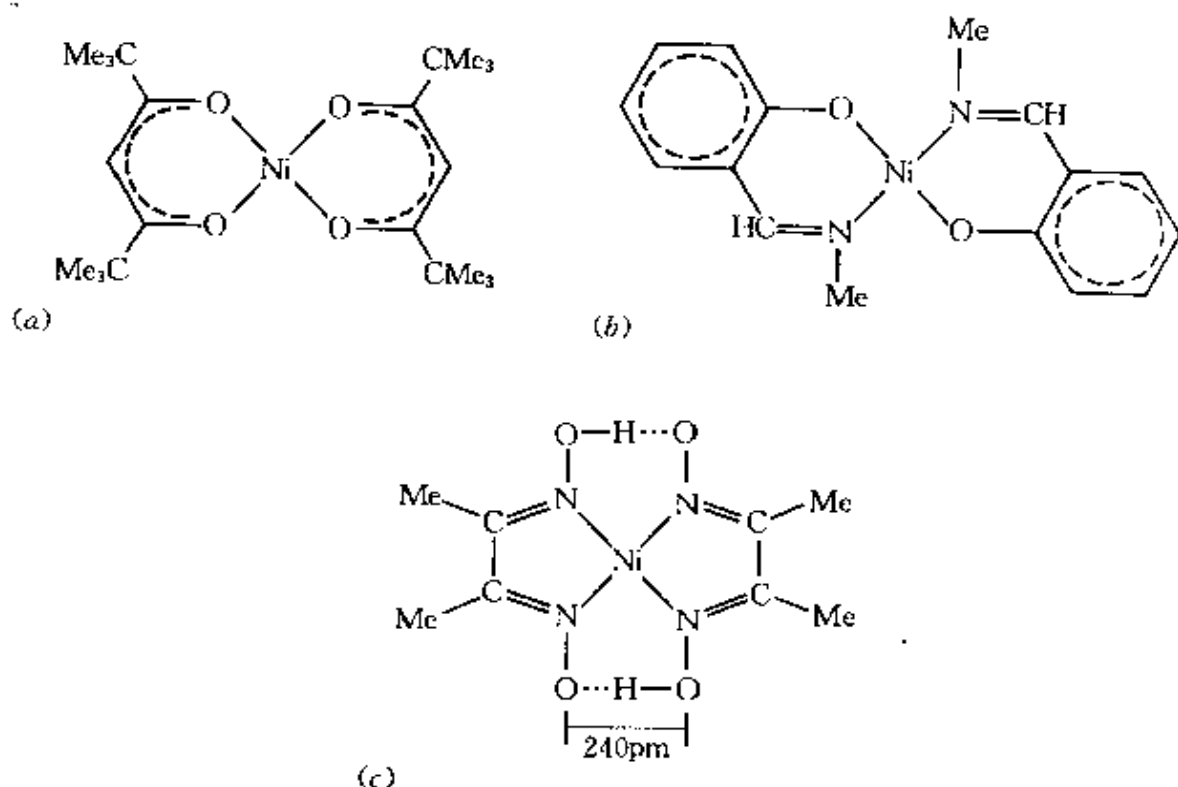


图 27.6 一些典型的平面型镍(II)配合物:

(a) $[\text{Ni}(\text{Me}_6\text{-acac})_2]$, (b) $[\text{Ni}(\text{Me-Sal})_2]$, 以及 (c) $[\text{Ni}(\text{DMGH})_2]$
(双(丁二酮肟)镍(II)). (注意短的O—O距离, 这是由于有强氢键).

实例¹⁴.

平面正方形化合物是抗磁性的(见下面), 它们通常呈红到黄色, 而八面体和四面体化合物却是顺磁性的, 这是因为在 $t_{2g}^6 e_g^2$ 和 $e^4 t_{2g}^4$ 构型中分别有2个未成对电子, 它们通常呈绿到蓝色。然而, 颜色不是可靠的判据, 举例来说, 已经证明: $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ 呈棕红色, 但它是顺磁性和八面体的, $[\text{NiI}_2(\text{喹啉})_2]$ 呈绿色, 但它是平面正方形和抗磁性的。在缺乏X射线分析谱的情况下, 电子光谱的令人满意的说明和预期磁性的证实可以用作识别这些立体化学的手段, 如专题资料中详尽阐述的那样。

镍(II)配合物的电子光谱和磁性¹⁶(专题资料)

镍(II)是唯一常见的 d^8 离子, 因而它的光谱已经被广泛地研究过了。

在立方场里, 由于自由离子的分裂、基态 3F 项和 3P 项的存在, 预期可以有

3种自旋允许的跃迁 (§ 19.8)。在八面体场里, 这种分裂与八面体的 d^3 离子相同, 并且可以用同一个Tanabe-Sugano图(也就是图23.10)来解释这些光谱, 如同曾经用于八面体的 Cr^{III} 那样。八面体的 Ni^{II} 的光谱通常由3条谱带组成, 相应地被归属为:

$$\nu_1 = {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F) = 10Dq$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$$

$$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$$

设定 ν_1 为 Δ 的数值或将它直接设定为 $10Dq$ 的数值。常常还有弱自旋禁止(即自旋三重线 \rightarrow 单线)吸收的迹象, 举例来说, 在 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ 光谱中的 ν_2 吸收上有一个强肩峰。据认为这是自旋单线(1E_g)在同自旋三重线 ${}^3T_{1g}(F)$ “混合”时自旋-轨道耦合的影响, 它使自旋禁止跃迁能从自旋允许跃迁那里得到加强。当晶体场约为 $Dq/B=1$ (水及DMSO配合物就是这样)时, 该效应被大大增强, 因为此时 1E_g 项和 ${}^3T_{1g}(F)$ 项非常接近¹⁸。

对于 d^8 离子来说, 自由离子基项在四面体场里的分裂与它在八面体场里的分裂情况相反, 因此 3T_1 位于最低处。然而根据正性空穴理论, 八面体的 d^8 离子分裂也与八面体的 d^8 离子分裂的情况相反(见表19.3)。因此可以相似地对待四面体的 d^8 离子和八面体的 d^2 离子。于是四面体 Ni^{II} 的光谱可以按照八面体 V^{III} 的光谱(也就是图22.8)同样地解释, 结果预期到由下列跃迁所引起的3条谱带:

$$\nu_1 = {}^3T_2(F) \leftarrow {}^3T_1(F)$$

$$\nu_2 = {}^3A_2(F) \leftarrow {}^3T_1(F)$$

$$\nu_3 = {}^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(F)$$

实际上, 这些光谱要比八面体配合物的强烈得多, 而且谱带往往被自旋-轨道耦合分裂到能使定值发生困难的地步。通常假定 15000cm^{-1} 附近的宽谱带或双谱带代表1个跃迁而不是2个跃迁, 必然的结果是必须经常假定 ν_1 在光谱中处于最低扫描能量之外。不管怎样, 考虑到四面体配合物中预期的场要比八面体配合物中预期的场低得多, 这种假定还是合理的。表A给出一些八面体配合物和四面体配合物的数据。

¹⁸ S.F.A.Kettle, *Coordination Compounds*, pp.116-120, Nelson, London, 1969.

表 A 一些镍(II)配合物的电子光谱

配合物	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	ν_3/cm^{-1}	$10Dq/\text{cm}^{-1}$
八面体的				
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$	7 730	12 970	21 040	7 730
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 500	13 800	25 300	8 500
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 750	17 500	28 200	10 750
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	11 200	18 350	29 000	11 200
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	12 650	19 200	"a"	
四面体的				
$[\text{NiI}_4]^{2-}$		7 040	14 030	3 820
$[\text{NiBr}_4]^{2-}$		7 000	13 230, 14 140	3 790
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$		7 549	14 250, 15 240	4 090
$[\text{NiRc}_2(\text{OPPh}_3)_2]$		7 250	15 580	3 950

(a) 被强烈的电荷转移吸收所遮蔽。

人们预期,四面体离子的 T 基项会对磁矩产生一个随温度而改变的轨道贡献,而八面体离子的 A 基项则不会,尽管激发了的 ${}^3T_{2g}(F)$ 项“混”入 ${}^3A_{2g}(F)$ 基项会使其磁矩增加到:

$$\mu_e = \mu_{\text{纯自旋}} \left(1 - \frac{4\lambda}{10Dq} \right)$$

式中 $\lambda = -315\text{cm}^{-1}$, $\mu_{\text{纯自旋}} = 2.83\text{BM}$ (这与 Co^{II} 的情况正好相反; § 26.3.3) 结果发现四面体配合物的磁矩在3.2—4.1BM范围内(还取决于温度,并随电子朝配体上的离域和从理想四面体对称的畸变而向 $\mu_{\text{纯自旋}}$ 缩减)而八面体配合物的磁矩在2.9—3.3BM范围内。

平面正方形的 d^8 配合物在原则上虽然可以是 $d^2_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道(见下面的图 27.7)里有未成对电子的高自旋体,但这种高自旋体还没有发现过,这两个轨道之间的差距显然总是足以迫使自旋配对并由此导致抗磁性。它们的光谱通常由黄到蓝(也就是大约 $17\,000$ — $22\,000\text{cm}^{-1}$ 或 600 — 450nm)区里的一条相当强的谱带表征(这是造成此类化合物带红颜色的原因所在),而另一条谱带则接近于紫外区。 π -键合以及随之而来的电荷转移的可能性使简单的晶体场处理变得不相宜,而且难以确定明确的归属。

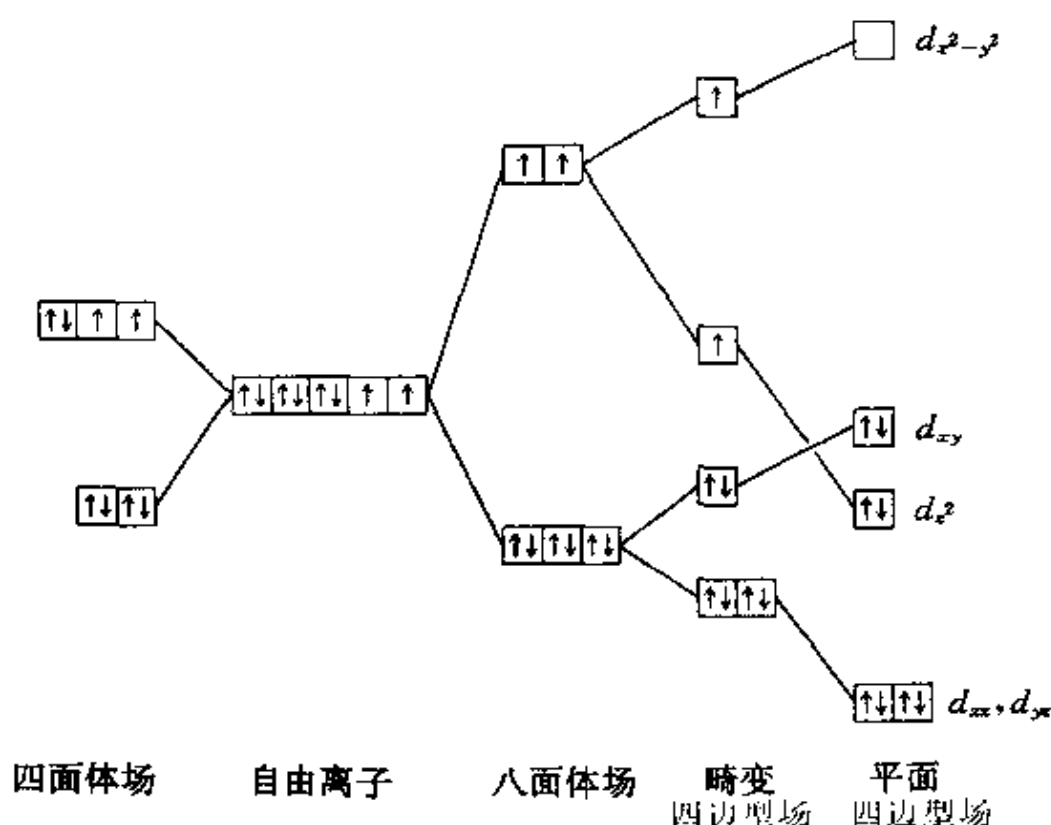


图 27.7 d 轨道在不同对称性的场中的分裂, 以及由此引出的 d^8 , Ni^{2+} 离子的电子组态

我们至少能为 Ni^{2+} 配合物的上述立体化学变种的相对丰富和容易形成提供一种不完整的解释。从表26.5可以看到, d^8 组态的晶体场稳定化能与 d^7 组态(例如 Co^{2+})的不同, 它们有利于八面体而不是四面体的立体化学。看来好象也是对称的 $t_{2g}^6 e_g^2$ 构型(Jahn—Teller效应对它不起作用)不可能靠四方畸变来增大其稳定性, 所以这下该有利于八面体而不是平面正方型的立体化学了。然而, 这是一种过分简化和使人误解的分析, 参照图27.7就能明白, 无论是八面体还是四面体的几何结构都不存在平面正方形结构所提供的把8个 d 电子全部留在较低的轨道上、从而让最高的($d_{x^2-y^2}$)轨道[†]空着的可能性。因此, 只要晶体场的对称性低到(或者说晶体场强到)足以分裂 d 轨道、而 d 轨道的分裂又足以补偿使2个电子配对所需要

[†] 按照价键理论, 这是平面正方形配合物中用于形成接纳4个 σ -给予电子对的 dsp^2 杂化轨道的那个 d 轨道。

的能量,那么4-配位的平面正方形极端就会在能量上不仅比四面体极端而且比6-配位的八面体极端更为可取。于是, Ni^{II} 离子同能产生特强场的CN⁻配体形成平面正方形的 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 而不是四面体异构体或八面体的 $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。除此之外,还有许多 $[\text{NiL}_2\text{X}_2]$ 型化合物(其中完全有可能存在低对称性的晶体场)是平面的。然而,完全相同的式子在前面却曾作为包括四面体配合物的实例被提到过:显然,决定一个特定配合物几何结构的各因素间有精巧的平衡¹⁹,所以作预测时应当慎重。

对于这种显然与空间和电子两个因素都有关的平衡,可举配合物系列 $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)为例充分地加以说明。 $\text{R}=\text{烷基}$ 和 $\text{X}=\text{I}$ 对抗磁性的平面型有利,而 $\text{R}=\text{芳基}$ 和 $\text{X}=\text{Cl}$ 则对顺磁性的四面体型有利。当该配合物含有烷基芳基混膦时,可能出现构象异构现象。例如, $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ 就曾既以绿色、顺磁性($\mu_{300}=3.20\text{BM}$)的四面体型又以棕色、抗磁性的平面型离析出来过^{19a}。实际上,在溶液中,它和类似化合物能以2种异构体的平衡混合物存在,因此产生出中间数值的 μ_e (0—3.2BM)。在溶液中的这种行为是日益增加的镍(II)配合物的特征,可是在出现合理的解释之前,这些镍(II)配合物一直被认为是“反常的”。

镍(II)配合物的“反常”行为现在已经认识到,这种行为起因于三种可能的平衡型式之一:

1. 平面—四面体平衡。除了刚才提到过的双(三膦)衍生物之外,一些仲-烷基水杨醛肟(Sec-alkylsalicyladiminato)衍生物(即以仲-烷基代替图27.6b中的一 CH_3)溶于非配位性溶剂例如氯仿或甲苯所产生的溶液,其光谱和磁性依赖于温度,从而表明有平面和四面体分子的平衡混合物存在。

2. 平面—八面体平衡。平面状 Ni^{II} 化合物在配位性溶剂例如

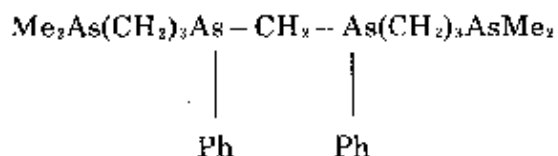
¹⁹ R.H.Holm and M.J.O'Connor, The stereochemistry of bischelate metal(II) complexes, *Prog. Inorg. Chem.* **14**, 241—401(1971).

^{19a} R.G.Hayter and F.S.Humiec, Square-planar-tetrahedral isomerism of nickel halide complexes of diphenylalkylphosphines, *Inorg. Chem.* **4**, 1701—6(1965).

水或吡啶中的溶解常能生成由2个溶剂分子配位的八面体配合物。这有时能产生一些溶液，其中的 Ni^{2+} 具有中间数值的 μ_{eff} ，表明有数量可相比较并随温度和浓度而变化的平面和八面体两种分子存在；通常这种变换是完全的，而且能结晶出八面体的溶剂合物。这种行为的著名实例是通常以其发现者L. Lifschitz的名字命名的配合物 $[\text{Ni}(\text{L}-\text{L})_2\text{X}_2]$ ($\text{L}-\text{L}$ =取代的乙二胺， X =各种各样的阴离子)。这些Lifschitz盐有些是黄色、抗磁性和平面状的 $[\text{Ni}(\text{L}-\text{L})_2]\text{X}_2$ ，其余是蓝色、顺磁性和八面体的 $[\text{Ni}(\text{L}-\text{L})_2\text{X}_2]$ 或 $[\text{Ni}(\text{L}-\text{L})_2(\text{溶剂})_2]\text{X}_2$ 。究竟产生哪种型式决定于 $\text{L}-\text{L}$ 和溶剂的本性。

3. 单体—低聚体平衡 作为一个典型的平面配合物在上面提到过的 $[\text{Ni}(\text{Me}-\text{Sal})_2]$ 曾被多次研究过。在吡啶中它转变成八面体的双吡啶加合物 ($\mu_{\text{eff}}=3.1\text{BM}$)，而在氯仿或苯中 μ_{eff} 值居中但随浓度的增大而增大。这可归因于抗磁性的单体与顺磁性的二聚体(必须包含配位数至少为5的镍)之间的平衡；类似的解释也适用于这个固体加热至 180°C 以上时的顺磁性。 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 达到八面体配位的三聚作用已经在上面提到过，但或许还应指出的是，曾报导过它在稀的氯仿溶液中是单分子和平面的。

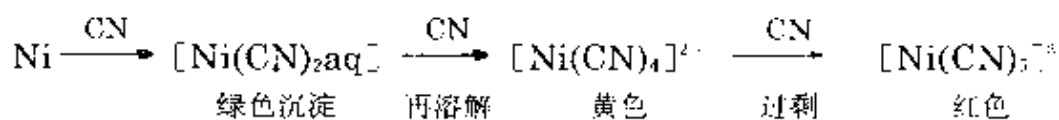
Ni^{2+} 除了在上述低聚体中很可能是5-配位的之外，近年来已经制造出许多充分描述过的5-配位配合物。这些配合物可归入三角双锥类或归入正方锥类，然而这2种型的能量相似，它们的立体化学常常受配体影响。例如比较常见的三角双锥配合物常常包含“三脚”配体(19.2)，而四齿的链状配体(tetars)产生 $[\text{Ni}(\text{tetars})\text{X}]^+$ 型的正方锥配合物。这些5-配位配合物或者是高自旋型或者是低自旋型并不使人感到意外，因为它们可以被认为是介于高自旋、顺磁性的八面体配合物和低自旋、抗磁性的平面配合物之间的中间物。在 $[\text{NiBr}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_3\}]^+$ 中是高自旋构型，但当



rs) $\text{X}]^+$ 型的正方锥配合物。这些5-配位配合物或者是高自旋型或者是低自旋型并不使人感到意外，因为它们可以被认为是介于高自旋、顺磁性的八面体配合物和低自旋、抗磁性的平面配合物之间的中间物。在 $[\text{NiBr}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_3\}]^+$ 中是高自旋构型，但当

配体带有P-或As-给体时是低自旋构型。

Ni^{II}/CN⁻体系可以很好地说明这2种立体化学转换之容易。虽然,正如已经指出过的那样,还没有六氰配合物的证据,但正方锥五氰配合物却是已知的:



极有趣的晶状化合物 $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 不但含有正方锥阴离子而且含有三角双锥阴离子,虽然每种阴离子都与真正的 C_{4v} 或 D_{3h} 对称有畸变,如图27.8^{19b}所示。

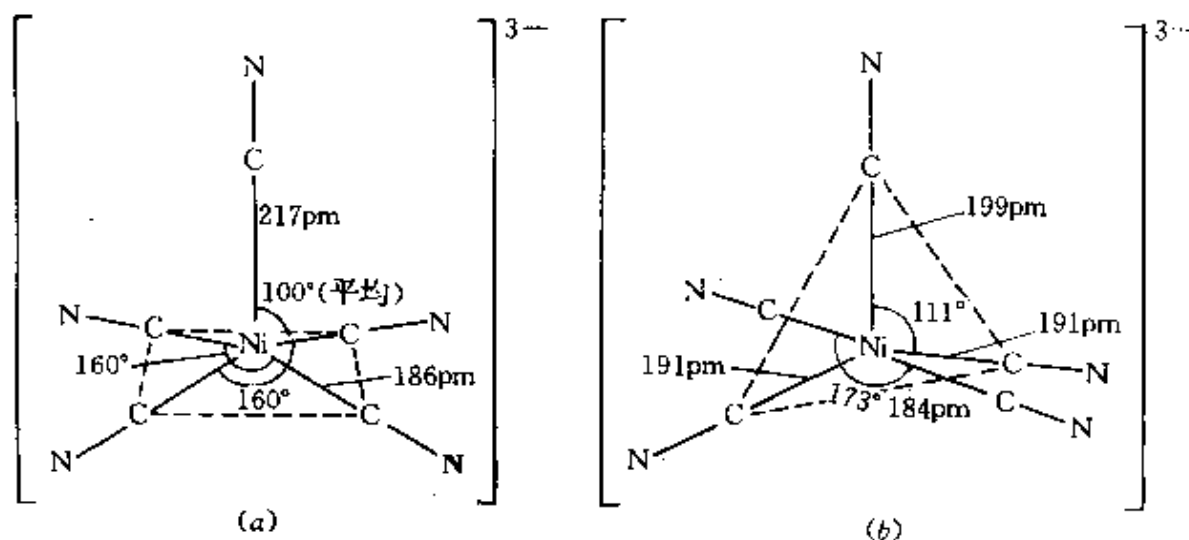


图 27.8 在 $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 中,畸变的
(a)正方锥 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ 离子和(b)三角双锥 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ 离子的结构。

可以在这里顺便提到Ni(II)的另一个有趣的氰衍生物即笼形化合物 $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)] \cdot x\text{C}_6\text{H}_6 (x \leq 1)$ 。只要把CN⁻加到由Ni^{II}和NH₃的水溶液混合成的蓝-紫色溶液中并随后和苯一起振荡,便可得到一种淡紫色沉淀。该沉淀可溶于浓NH₃水。将它加热到

^{19b} K.N.Raymond, P.W.R.Corfield, and J.A.Ibers, The structure of tris(ethylenediamine)chromium(III) pentacyanonickelate(II) sesquihydrate, $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, *Inorg.Chem.* 7, 1362—72 (1968).

150°C以上就能除去苯和氨,但不能用水洗或减压的办法。实际上,苯分子被捕集在晶格所形成的笼子内部,而晶格上的镍离子则被配位到坐落在平面正方形上的4个CN⁻之间,并且有一半镍离子又被配位到2个氨分子之间(图27.9)。所观察到的每个Ni原子2.2BM的磁矩同这完全一致,因为该平均磁矩系由八面体配位的Ni原子单独引起,平面正方形Ni是抗磁性的。

Pd^{II}和Pt^{II}的配合物。配位作用对第二、三排过渡元素d轨道分裂的影响比对第一排过渡元素大得多,而且Pd^{II}和Pt^{II}的缔合效应比上面提到的Ni^{II}还显著;结果,Pd^{II}和Pt^{II}的配合物是抗磁性的,而且绝大多数也是平面的。它们同O-给体配体形成的配合物不

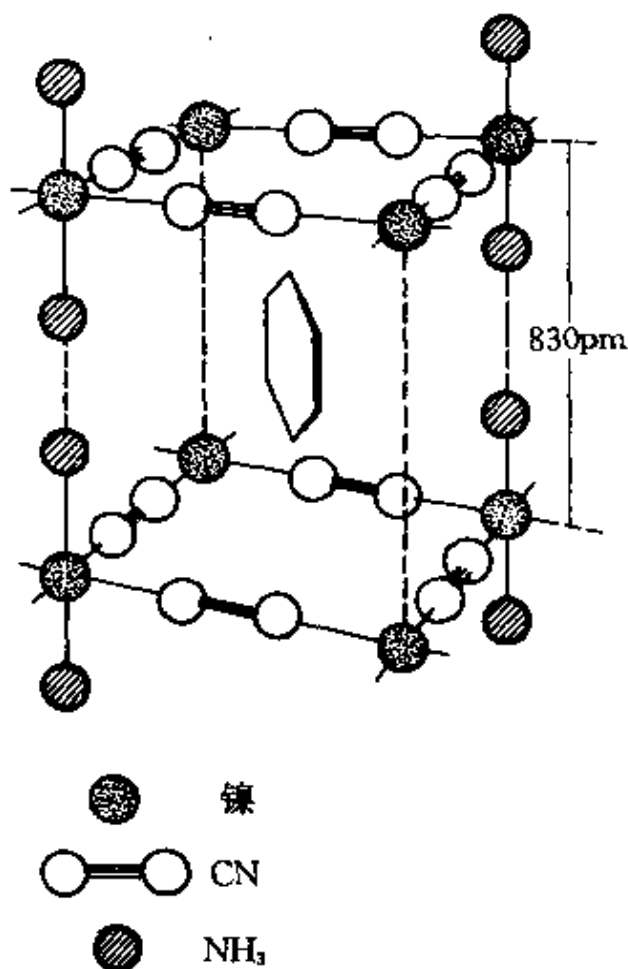


图 27.9 在 $[\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot x(\text{C}_6\text{H}_6)$ 结构里的一只“笼子”,
笼中显示出一个被它俘获的苯分子。

很多,但在这少数中值得注意的有:存在于棕色 $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中的 $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$,以及聚合的无水乙酸盐 $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{CMe})_2]_3$ 和 $[\text{Pt}(\text{O}_2\text{CMe})_2]_4$ (图27.10)^{19c}。氟配合物更不普遍,这些阳离子偏爱的是其它卤离子、氰离子、N-给体配体和重原子-给体配体。

配合物 $[\text{MX}_4]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{CN}$)都很容易得到,而且能以 $[\text{NH}_4]^+$ 盐和碱金属盐的形式从溶液中结晶出来,利用 $[\text{NR}_4]^+$ 阳离子有可能离析出双核卤桥阴离子 $[\text{M}_2\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$),它们保持M的平面正方型配位。黄棕色 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 和红色 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 的水溶液是由氯离子配体的逐级取代制备其它 Pd^{II} 和 Pt^{II} 配合物的起始物料。在两个 $[\text{M}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 配合物中,配体都是通过其 π -受体(S)端与 M^{II} 键合的,尽管在有更强的 π -受体配体例如 PR_3 和 AsR_3 的情况下,它们倾向于通过其N端键合[†]。因此,键合异构的几个例证已经在反- $[\text{M}(\text{PR}_3)_2(\text{SCN})_2]$ 型化合物里得到确认是不足为奇的。

Pd^{II} 同氨和胺的配合物,特别是 $[\text{ML}_4]^{2+}$ 和 $[\text{ML}_2\text{X}_2]$ 型的,为数众多,而 Pt^{II} 的更是如此。它们中的许多属于首批制出的这些金属的配合物之列,而且从那以后一直对它们有兴趣。例如,无色的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 能由通氨于 PdCl_2 水溶液得到,它是G. Magnus在1828年发现的第一个铂氨合物。 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子的其它盐很容易从 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 衍生出来,其中最有名的是Magnus绿色盐 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ 。出乎意外的是,这个绿色盐竟然是-

^{19c} A. C. Skapski and M. L. Smart, The crystal structure of trimeric palladium(II) acetate, *Chem. Comm.* 1970, 658-9. M. A. A. F. de C. T. Carrondo and A. C. Skapski, X-ray crystal structure of tetrameric platinum(II) acetate: a square cluster complex with short Pt-Pt bonds and octahedral co-ordination geometry, *JCS Chem. Comm.* 410-11(1976).

[†] 这很可能与空间效应以及电子效应有关。如果该配体是N-键合的, $\text{M} \leftarrow \text{N} \equiv \text{C} - \text{S}$ 呈直线型,因而在空间上无要求。然而,如果该配体是S-键合的,则 $\text{M} - \text{S} - \text{C}$ 呈非直线型,硫周围的成键电子对和非键电子对或多或少地呈四面体配置。因此,根据纯空间理由,可以预期,当有体积庞大的配体例如 PR_3 和 AsR_3 存在时,后一种键合型式不及前一种有利。

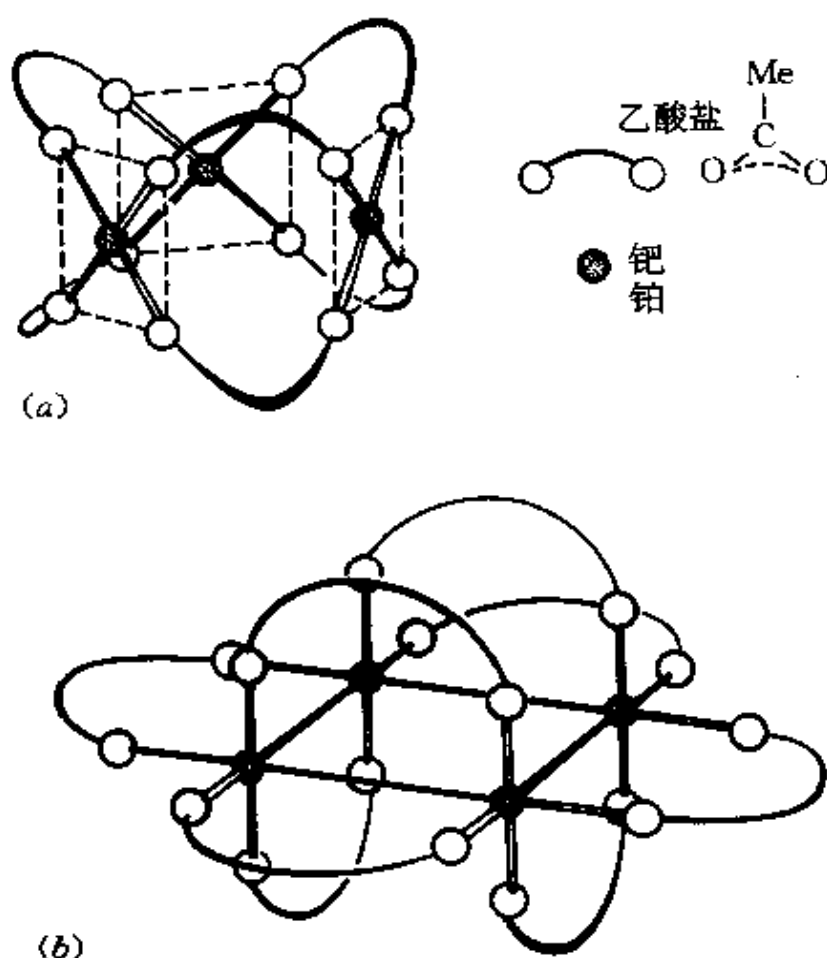
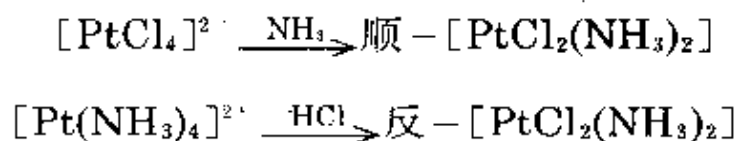


图 27.10 Pd^{II} 和 Pt^{II} 的无水乙酸盐: (a)三聚的 $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{CMe})_2]_3$, 它含有平面正方形配位的Pd, 但没有金属与金属的键合(平均 $\text{Pd}\cdots\text{Pd}=315\text{pm}$), 和(b)四聚的 $[\text{Pt}(\text{O}_2\text{CMe})_2]_4$, 它含有八面体配位的Pt和金属—金属键(平均 $\text{Pt}-\text{Pt}=249.5\text{pm}$).

个无色阳离子和一个红色阴离子结合成的, 而这是由其晶体结构产生的: 此晶体由平面正方形的阴离子和阳离子交替层叠而产生的Pt原子直链组成, Pt原子之间相距仅 325pm 。这些金属原子之间的相互作用使 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 离子的 $d-d$ 吸收从绿色区(由此呈现正常的红色)向红色区转移, 因而产生绿色。

Magnus盐是电解质, 而化学计量为 $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ 的非电离聚合异构体(§ 19.5)也是已知的, 它能制成单体的顺式、反式异构体:

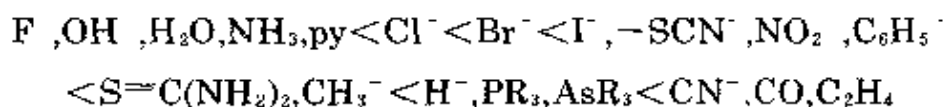


它们的存在使Werner有可能推导出Pt^{II}的平面正方形几何结构。

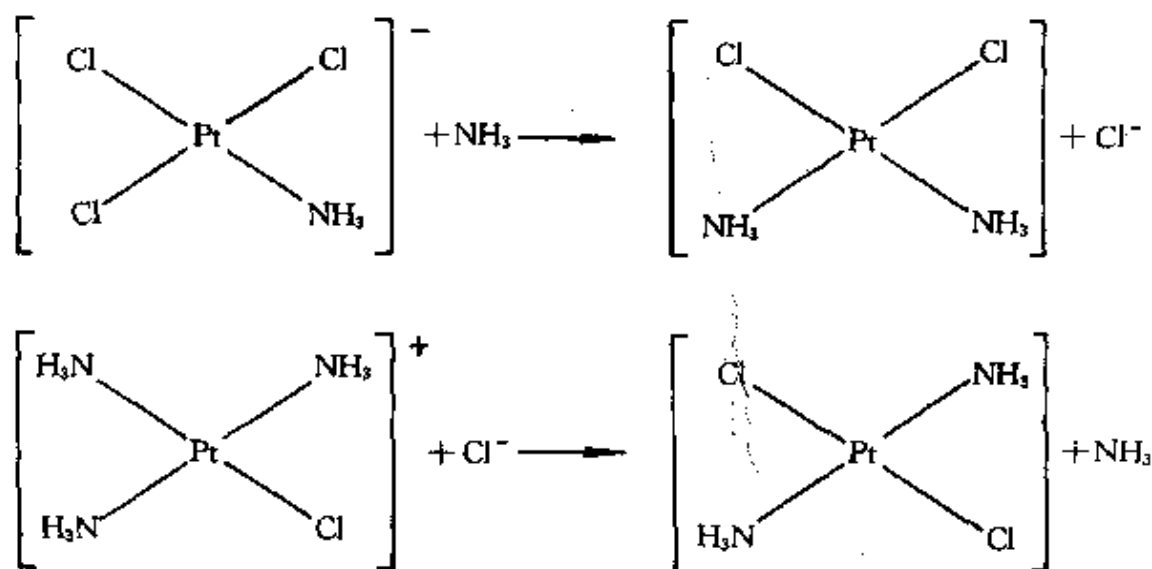
用这些氨合物能进行许多取代反应,俄国学派曾经在这个领域里做过大量的工作,I.I.Chernyaev(根据西里尔字母又译为Tscherniaev,俄文为И.И.Черняев)的贡献尤其显著。他在20世纪20年代注意到,如果有一些可供选择的位置而在这些位置上新来的配体可以实现取代的话,那么位置的选择与其说是决定于取代或被取代配体的本性,还不如说是决定于在该位置对面的配体的本性。这就是通常所说的“反位效应”,它在Pt^{II}的合成配位化学上有着相当大的影响(见专题资料)。

反位效应(专题资料)

因为铂配合物的取代速率便于研究,迄今已经完成的大部分工作都是用它们进行的,并且发现,对于这些配合物来说,配体能按照它们使处于其反位的配体活化能力的相对大小排成符合程度相当好的顺序:



上面提到的[PtCl₄]²⁻和[Pt(NH₃)₄]²⁺的特定取代反应为何会分别产生顺式和反式异构体的原因现在清楚了。这是因为,在2种场合下逐级取代的第二步都有一个选择取代位置的问题,而在每种场合下都是与Cl⁻处于反位的配体比与NH₃处于反位的配体优先被置换:



现已证明,在设计 Pt^{II} 的许多其它异构配合物的合成路线时,相似的考虑是极为宝贵的。但是正如在图A中所看到的那样,其它考虑例如不同的 $\text{Pt}-\text{配位键}$ 的相对稳定性也要包括进去。

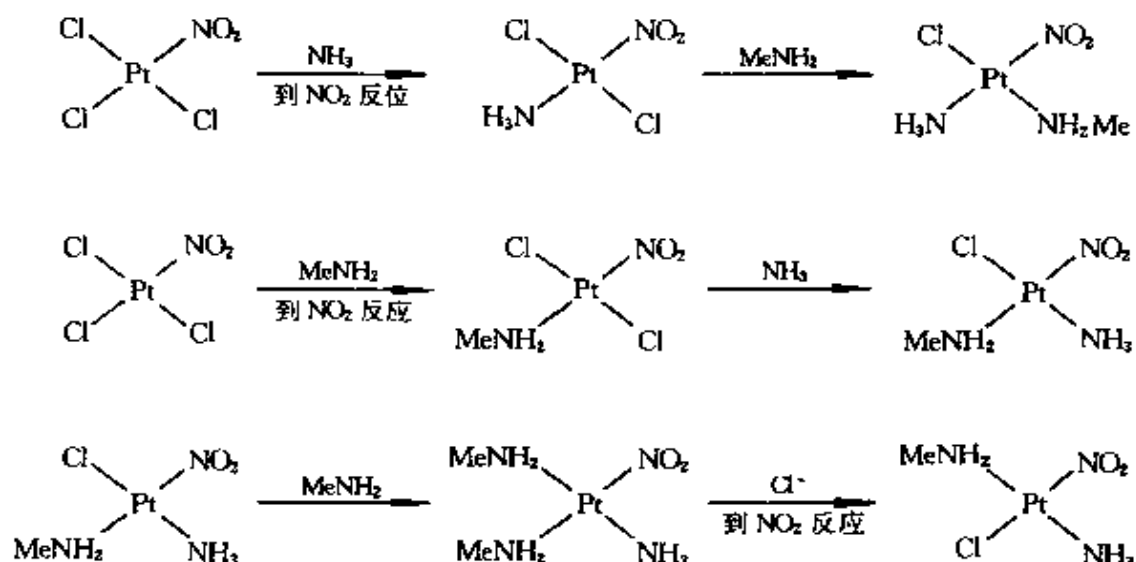


图 A $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{Me})(\text{NO}_2)]$ 的3种异构体的制备。已标出的步骤能用 NO_2^- 配体有较大的反位效应来说明。其它步骤则要从 $\text{Pt}-\text{Cl}$ 键比 $\text{Pt}-\text{N}$ 键弱来说明。

对反位效应的解释很多(参考§3.3.1上的文献10),而且看来不是涉及 π 效应就是涉及 σ 效应,或者二者都涉及。在键合到金属上的各种配体中,反位效应发挥得最强的恰好是那些据认为具有最多 π -受体特性的配体,因而它们能将金属的 π -电子密度降低很多。这就导致其配位位置的正对面、也就是反位的电子密度降低得最多,而正是在那个地方亲核进攻才最有希望。这种见解并不是直接牵涉到活化一个特定配体,而是促进一个较远配体的连接。因此它已被非常成功地应用于说明动力学现象例如反应速率和反应中形成的各种异构体的比例(这取决于反应速率),这是由于5-配位的反应中间体的稳定作用而发生的。

另一方面,可以预期强 σ -给体配体会引起金属的轴向极化,它的孤对电子在金属近侧诱发正电荷而在金属远侧诱发伴生的负电荷。这将削弱反位配体对金属的连接。这种见解已被非常成功地用于说明热力学的“基态”性质例如键长和反位配体的振动频率以及它们与金属的核磁共振耦合常数。

为了区别动力学现象与热力学现象,可以方便地称前者为“反位效应”而称后者为“反位影响”或“静态反位效应”,虽然这种命名法决不是公认的。然而,为了令人满意地解释动力学的“反位效应”,看来似乎必须或多或少地既引用 π (动力学的)效应又引用 σ (热力学的)效应。例如,反位系列中的低位配体(例如卤离子)的顺序可以用 σ 效应说明,而该系列中的高位配体顺序却最好用 π 效应解释。虽然如此,不可能具有 π -受体性质的 H^- 的相对高位似乎是 σ 机理或一些别的相互作用的结果。

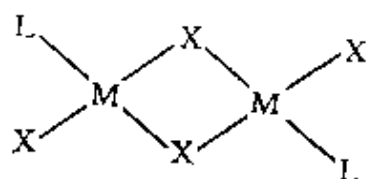
对这些看上去简单的铂配合物重新发生兴趣始于1969年,当时B. Rosenberg及其合作者发现了²⁰顺- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (“顺铂”)的抗肿瘤活性。这个化合物与 $[PtCl_2(en)]$ 一起为某些类型的癌症提供了最好的现代疗法之一²¹。遗憾的是其作用模式还没有彻底搞清,但只有这些及相关化合物的顺式异构体才有活性的事实暗示,螯合环的形成,或者至少是与紧邻的若干给体原子配位,是这种活性的一个必不可少的部分。目前认为这与DNA(脱氧核糖核酸)有关,也许是提供给体原子 Pt^{II} 邻近的DNA线束上,以致配合物的形成制止了癌细胞增长过程中所固有的细胞分裂。

Pd^{II} 和 Pt^{II} 能同包括无机的亚硫酸盐(SO_3^{2-})和硫代硫酸盐($S_2O_3^{2-}$,显然是通过1个S和1个O配位的)以及许多有机硫配体在内的各种S-给体配体形成稳定配合物。 Pd^{II} 和 Pt^{II} 容易与膦和胂生成配合物更进一步表明它们本质上是b类金属的特性。 $[M(PR_3)_2X_2]$ 及其胂类似物特别有名。钯配合物的零偶极矩表明它必定是反式,而铂配合物可以是顺式或者反式,反式比顺式易溶得多并具有较低的熔点。当这些二膦合物和二胂合物在乙醇中煮沸,或者当它们分别与 MX_2 一起熔融时,常常得到二聚配合物 $[MLX_2]_2$ 。此外,这些二聚配合物的零偶极矩(有时由X射线分析

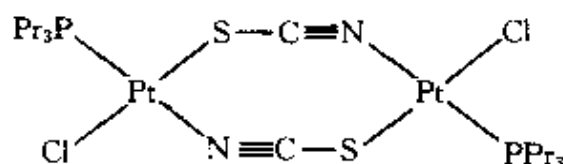
²⁰ B. Rosenberg, I. van Camp, J. E. Trasko, and V. H. Mansour, Platinum compounds: a new class of potent antitumour agents. *Nature* **222**, 385—6(1969).

²¹ E. Wiltshaw, Cisplatin in the treatment of cancer, *Platinum Metals Rev.* **23**, 90—98(1979).

进一步证实)表明,它们全是对称的反式结构:



通过引入SCN⁻,已经制造出一种新颖的八元环体系:



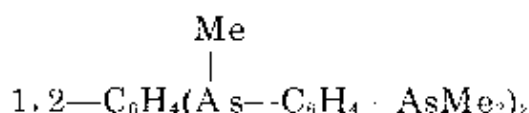
核磁共振已被证明是研究铂的膦合物的特别有用的工具。³¹P和¹⁹⁵Pt的核自旋(二者都等于 $\frac{1}{2}$)耦合,而且这个耦合的强度(用“耦合常数”*J*量度)受膦的反位配体的影响要比受膦的顺位配体的影响大得多。这种现象有助于结构的测定,从而有助于“反位影响”的研究。铂(II)还形成一些十分稳定、已被证明是同样有趣的一负氢(H⁻)膦合物,¹H-¹⁹⁵Pt耦合常数对反位配体也是敏感的。

已经指出过,压倒多数的Pd^{II}和Pt^{II}配合物是平面正方型的。然而,几乎肯定这些4-配位配合物的许多取代反应中涉及了5-配位中间体,而且带有“三脚”配体(§ 19.2)的5-配位三角双锥体配合物是得到充分证实的。这些配体包括四膦As(C₆H₄-2-AsPh₂)₃(QAS,表27.2的注)及其膦类似物²²和新近报道的²³N(CH₂CH₂NMe₂)₃

²² L. M. Venanzi, Complexes of tetradentate ligands containing phosphorus and arsenic. *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)* 3, 453--60(1964).

²³ C. Senoff, A five-coordinate palladium(II) complex containing tris[2-dimethylamino)ethyl]amine, N{CH₂CH₂N(CH₃)₂}₃. *Inorg. Chem.* 17,2320—2(1978).

即(Me₆tren, N—六甲基代—三(氨乙基)胺)。刚性稍差的四肿



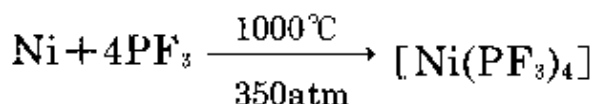
(TPAS)同钯仍形成红色的正方锥体配合物[*pd*(TPAS)Cl]ClO₄。

氧化态I(*d*⁹)

由本氧化态的这些元素所形成的稍重要配合物是黄到橙色的[*Ni*(*p*ph₃)₃X] (X—Cl, Br, I)型镍(I)膦合物。这些配合物是比较稳定的,而且正如对于*d*⁹构型所预期的那样,是四面体和顺磁性的。四面体Ni^I配合物中橙红色晶体[*Ni*(PMe₃)₄][Bph₄]²³的结构特征也有过说明²³。

氧化态0(*d*¹⁰)

除了下节要讨论的[*Ni*(CO)₄]和有机金属化合物之外,还发现有以形式上的零氧化态与诸如CN⁻和膦之类的配体在一起的镍。在液氨中用钾还原K₂[Ni^{II}(CN)₄]可沉淀出黄色、易受空气氧化的K₄[Ni⁰(CN)₄]。由于是[*Ni*(CO)₄]的等电子体,[*Ni*(CN)₄]⁴⁻被认为是四面体型。气态的[*Ni*(PF₃)₄]与羰合物的相似性更为明显,它也能直接从金属和配体制备:



与镍成鲜明的反衬,钯和铂不形成简单羰合物,而且对K₄[*M*(CN)₄](*M*=Pd, Pt)的报道很可能说的是负氢配合物;无论如何,它们是很不稳定的。实际上,这两个金属的零氧化态化学基本上是它们的膦和胂的配合物化学,它是L. Malatesta及其学派在20世纪50年代开创的²⁴。[*M*(PR₃)₄]型化合物(其中的[Pt(PPH)₃]₄已被最详尽地研究过)通常是黄色、对空气稳定的固体或液体,由

²³ A. Gleizes, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. Galy and H. F. Klein, Nickel phosphine complexes. Crystal and molecular structure of a new nickel(I) complex: [Ni(PMe₃)₄][BPh₄], *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5187–9(1977).

²⁴ L. Malatesta and M. Angoletta, Palladium(0) compounds. Part II. Compounds with triarylphosphines, triarylphosphites and triarylarisines, *J. Chem. Soc.* 1957, 1186–8.

在 H_2O 或者 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 溶液中以联氨或硼氢化钠还原 M^{II} 配合物得到。它们是四面体分子,最重要的性质是容易在溶液中离解成三配位的平面型 $[\text{M}(\text{PR}_3)_3]$,此外很可能还有微量的 $[\text{M}(\text{PR}_3)_2]$ 物种。后者是产生诸如 $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{L}_2]$, ($\text{L}=\text{O}, \text{CN}, \text{N}_3$)和 $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{LL}']$, ($\text{L}, \text{L}'=\text{H}, \text{Cl}; \text{R}, \text{I}$)以及 $[\text{Pt}^0(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 和 $[\text{Pt}^0(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 之类产物的范围广阔的加成反应(严格地说,其中多数可被认为是氧化加成反应)的中间体。

本三元素组的该低氧化态得以稳定的机理已经成为一些辩论的主题。从只有镍能形成简单的二元羰合物,而钯和铂需要先有稳定剂膦的存在然后才能连接上 CO 的事实,就可以清楚地知道它不是那么简单明了的。据认为,对于大多数过渡金属来说,配体的 π -受体性质是非常重要的,而且对于 Ni^0 来说这无疑是正确的。然而,对于 Pd^0 和 Pt^0 来说,配体的 σ -键合能力看来也是重要的,而 π 反馈键合的重要性较小,这与 Pd 和 Pt 的电离能较高[分别为 804 和 865kJ mol^{-1}]一致,相比之下,镍的电离能 $[737\text{kJ mol}^{-1}]$ 是较低的。

27.3.5 有机金属化合物^{9, 10, 25-26}

在有机金属化学的发展过程中这3个金属都曾起过较重要的作用。早在1827年丹麦化学家W.C.Zeise就发现了第一个含有连接在金属原子上的不饱和烃的化合物 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]_2$ (如果把氰合物排除在外的话,它实际上是第一个有机金属化合物),4年后又发现了以他的名字命名的盐 $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 。1888年L.Mood及其合作者发现了 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$,这是人们制得的第一个金属羰合物。1907年W.J.Pope制出了甲基铂,这是首批为人们所知的烷基过渡金属之一。1940年W.Reppe发现 Ni^0 配合物能催化乙炔环化

⁹ P. W. Jolly and G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, London, Vol. 1, 1974, 517 pp., Vol. II, 1975, 400 pp.

¹⁰ P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, London, 1971, Vol. 1, 319 pp; Vol. II, 216 pp.

低聚,引起人们极大兴趣,而在1960年发现的 π -烯丙基配合物(其中 Pd^{II} 的占绝大多数)更增强了人们的兴趣。

σ -键合的化合物

这些化合物有两种主要类型: Pt^{IV} 的化合物,这类化合物从本世纪初就已经知道,它们通常含有稳定的 $\{\text{PtMe}_3\}$ 基团;二价金属的化合物,这类化合物是J.Chatt及其合作者在20世纪50年代后期首先研究的,它们通常是 $[\text{ML}_2\text{R}_2]$ 型(L =磷)。在 Pt^{IV} 化合物中金属总是八面体配位,而且这种八面体配位常以有趣的方式完成。例如三甲基卤化物(可以方便地用 MeMgX 在苯中处理 PtCl_4 得到)是四聚体 $[\text{PtMe}_3\text{X}]_4$,其中4个 Pt 原子形成含有三重桥联卤原子(图27.11a)的立方体^{*}。二聚的 $[\text{PtMe}_3(\text{acac})]_2$ 也不寻常,其中的acac

* 这类化合物的有波折的历史是有益的阅读材料。H.Gilman和M.Lichtenwaller(1938年,1953年)报道过用 Me_3PtI 在己烷中同 NaMe 反应以46%的产率合成了 PtMe_4 。1947年,R.E.Rundle和J.H.Sturdivant测定了该产物的X射线晶体结构并把它说成是四聚体 $[(\text{PtMe}_3)_4]$;这需要多中心2-电子键概念,而且是试图说明在一个假定的缺电子簇状化合物中成键情况的首批尝试之一。其实,四甲基铂不能用这种方法制备,而且它是未知的;Gilman的化合物实际上是水解产物 $[(\text{PtMe}_3(\text{OH}))_4]$,该晶体的错误鉴定未被X射线分析识破,因为当时对于9-电子基 CH_3 和 OH 的散射曲线在有 Pt 的情况下是不能辨别的。有趣的是,化合物 PtMe_3OH 早在1909年就已经被W.J.Pope和S.J.Peachey合成出来了,它的四聚结构被后来的X射线分析所证实^{28a}。在一项平行的研究中^{28b},透明的褐色四聚体 $[(\text{PtMe}_3\text{I})_4]$ 这时才被证明和以前在1938年被错报成六甲基二铂 $[\text{Me}_3\text{Pt}-\text{PtMe}_3]$ 的东西是同一个化合物。该化合物在1949年根据一项不完善的X射线结构研究被同样错误地说成是甲基桥联的低聚体 $[(\text{PtMe}_3)_n]$ 或甲基桥联的,6-配位的 $\{\text{PtMe}_3\}$ 基的无限链。只要作一下碘的定性试验就能提前30年揭露出这个错误!

虽然 PtMe_4 仍属未知,但近来已经表明 $[\text{PtMe}_3(\text{PPh}_3)_2]$ 同 LiMe 的反应产生平面正方形的 Pt^{II} 配合物 $\text{Li}_2[\text{PtMe}_4]$,而 $[(\text{PtMe}_3\text{I})_4]$ 同 LiMe 的反应则提供八面体的 Pt^{IV} 配合物 $\text{Li}_2[\text{PtMe}_6]$ ^{28c}。对热稳定、无色、8-配位的配合物 $[\text{PtMe}_3(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)]$ 也是已知的^{28d}。

^{28a} D. O. Cowan, N. G. Krieghoff, and G. Donnay, Reinvestigation of the reaction of trimethylplatinum(IV) iodide with methylsodium, *Acta Cryst.* B24, 287-8(1968), and references therein.

^{28b} G. Donnay, L. B. Coleman, N. G. Krieghoff, and D. O. Cowan, Trimethylplatinum(IV) iodide and its misrepresentation as hexamethyldiplatinum, *Acta Cryst.* B24, 157-9(1968), and references therein.

^{28c} G. W. Rice and R. S. Tobias Synthesis of hexamethyl- and pentamethyl-platinate(IV) and tetramethyl- and trimethyl-platinate(II) complexes. Spectroscopic studies of organo-platinum complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2141-9(1977).

^{28d} O. Hackelberg and A. Wojcicki, The photolysis of η^5 -cyclopentadienyltrimethylplatinum(IV), *Inorg. Chim. Acta* 44, L63-L64(1980).

既是O—键合又是C—键合(图27.11b), 而 $[\text{PtMe}_3(\text{acac})(\text{bipy})]$ 则因acac仅作为单齿的C—给体而避免了7—配位。

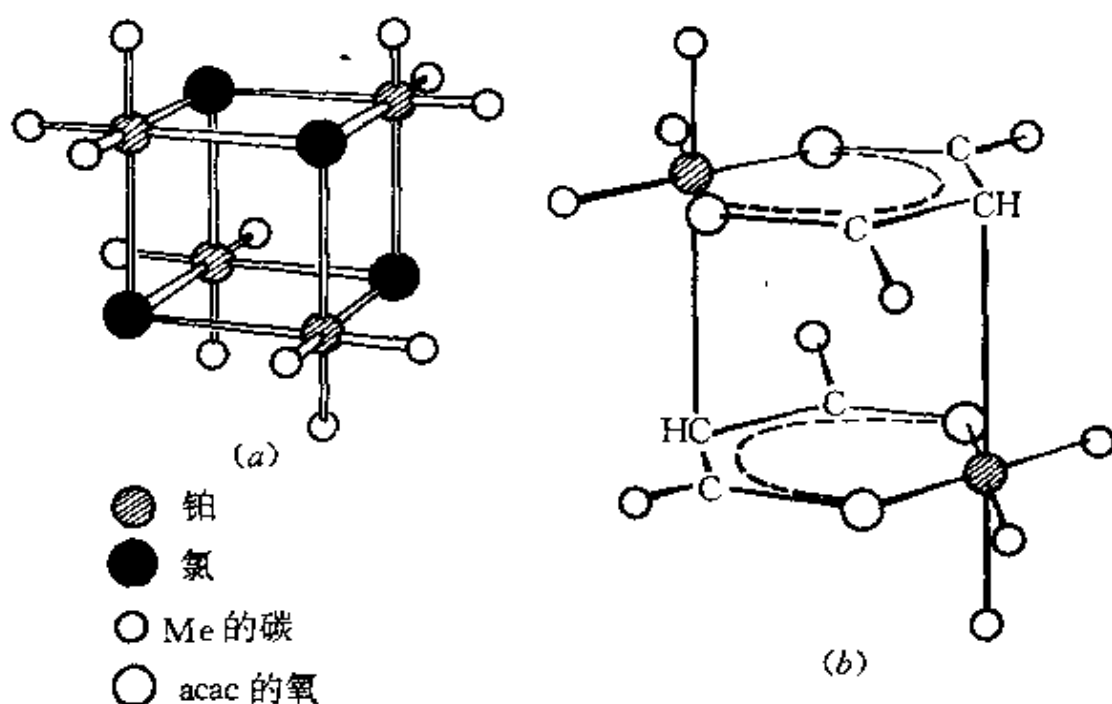


图 27.11 含有八面体配位 Pt^{II} 的化合物的结构示意图:

(a) 四聚体 $[\text{PtMe}_3\text{Cl}]_4$, (b) 二聚体 $[\text{PtMe}_3(\text{acac})]_2$ 。

$[\text{ML}_2\text{R}_2]$ 型膦化物的稳定性从 Ni^{II} 到 Pt^{II} 增大, 对于 Ni^{II} 来说, 它们仅当R为取代芳基时才是可离析的。另一方面, $[\text{PtL}_2\text{R}_2]$ 属于最稳定的 σ —键合的有机过渡金属化合物之列, 而 $[\text{PdL}_2\text{R}_2]$ 则处于中间地位。

羰合物(见 § 8.9)

根据18—电子规则, 人们预期 d^8s^2 构型可以产生化学式为 $[\text{M}(\text{CO})_4]$ 的羰合物, 而且这种羰合物对于镍来说是存在的。 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, 这个由C. Langer于1888年在L. Mood实验室发现的第一个金属羰合物是极毒的无色液体(熔点 -19.3°C , 沸点 42.2°C), 在蒸气和固体中都是四面体型($\text{Ni}-\text{C}184\text{pm}$, $\text{C}-\text{O}115\text{pm}$)。它在Mood法制镍中的重要性以及没有Pd和Pt的稳定类似物都已在前面提到过。做点补充也许是恰当的, 即引入卤离子(它们是 σ —键合的)

会使情况完全改变: Ni的羰基化合物是未知的,而黄色的 $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{CO})\text{Cl}_2]$,即使不稳定也已经制得,无色的 $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ 则是十分稳定的。

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 易被空气氧化,还能在液氨中用碱金属将它还原到红色的二聚羰基氢化物 $[\{\text{NiH}(\text{CO})_3\}_2] \cdot 4\text{NH}_3$ 。其它还原作用已经产生出一些多核羰基化阴离子簇,它们中的 $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$ 和 $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ (图27.12)会被提到。

$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 在CO气氛中的碱性还原产生一系列羰基化铂阴离子簇 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$,它们采取比相应的镍化合物更接近于“棱柱的”或“重叠的”结构。近来²⁷,通过在乙腈中回流 $n=3$ 的阴离子的盐,已经得到了惊人的、含有2个被完全密封起来的金属原子的棕色簇状阴离子(图27.12e)。类似的钨化合物显然还不可能制备。

环戊二烯基化合物

二茂镍 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 是一种亮绿色的活性固体,可以方便地由将 NiCl_2 的二甲基亚砷溶液加到 KC_5H_5 的1,2-二甲氧基乙烷溶液中制备。它具有二茂铁的夹心结构,而且对环加成反应同样地敏感,但它的2个额外电子($\mu_e = 2.86\text{BM}$)必定被容纳在反键轨道上(§ 8.9.5)。因此容易通过氧化获得橙黄色的 $[\text{Ni}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 阳离子。一个有趣的发展是通过二茂镍与Lewis酸例如 BF_3 反应产生“三层夹心”阳离子 $[\text{Ni}_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$ (图27.13)²⁸。这是一个具有34个价电子的化合物(即,2个 Ni^{II} 和3个 C_5H_5 的 $(2 \times 8) + (3 \times 6)$ 个价电子),并且有理论根据作如下推测:这种构型和30-电子构型为双核夹心化合物所提供的稳定性与18-电子构型为单核夹心化合物所提供的稳定性是同一种类的。

钨和铂的环戊二烯基化合物没有镍的稳定,虽然这两个较重的金属可以形成一些单环戊二烯基配合物,但两者都不能形成二茂金属。

²⁷ D. M. Washecheck, E. J. Wucherer, L. F. Dahl, A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, and P. Chini. Synthesis, structure and stereochemical implications of the $[\text{Pt}_3(\text{CO})_{12}(\mu_2-\text{CO})_6]^{4-}$ tetranion, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6110-12(1979).

²⁸ H. Werner. New varieties of sandwich complexes, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **16**, 1-9(1977).

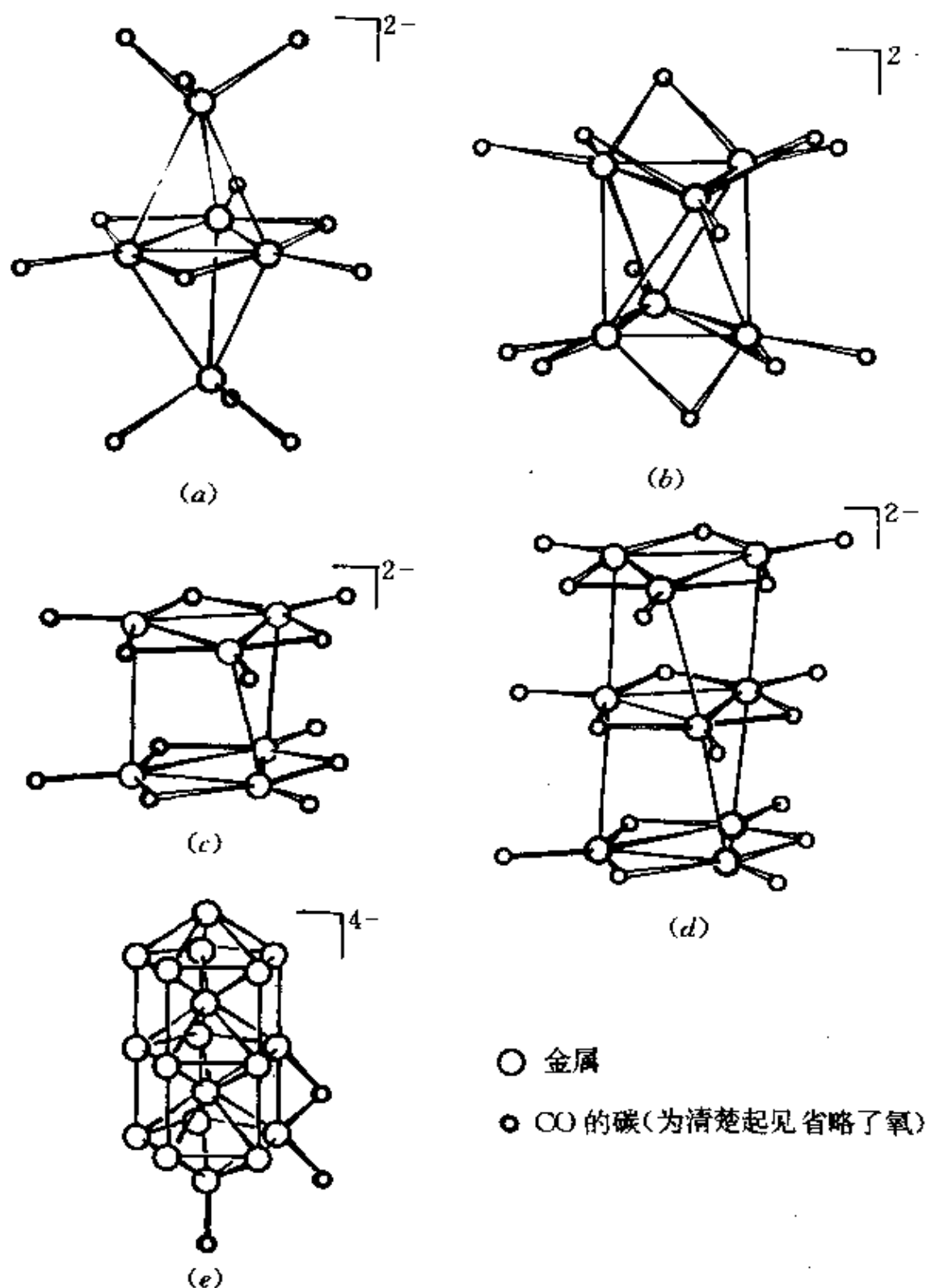


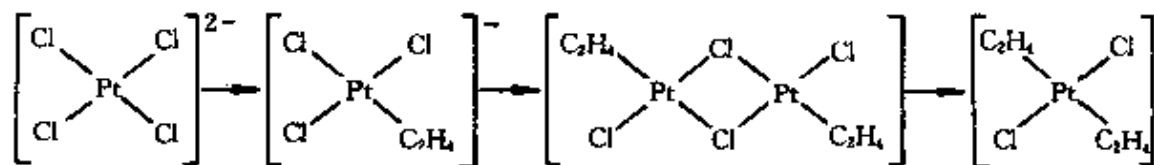
图 27.12 一些镍和铂的羰基化阴离子簇: (a) $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$, (b) $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$, (c) $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$, (d) $[\text{Pt}_8(\text{CO})_{12}]^{2-}$, 和 (e) $[\text{Pt}_{13}(\text{CO})_{29}]^{4-}$ 的 Pt_{13} 芯. 图中展示出 10 个桥联 CO 中的 1 个和 12 个端基 CO (它们连接在该离子每端 6 个金属原子的每一个上) 中的 2 个.

烯烃配合物和炔烃配合物²⁰

这些配合物的重要性不仅在于它们对促进成键理论发展所起的作用(充分的讨论见 § 8.9.1), 而且还在于它们对许多重要工业过程的催化作用。

除一些Pd⁰和Pt⁰的二膦配合物外, 烯烃配合物和炔烃配合物涉及形式上二价态的金属。与Pd^{II}的烯、炔配合物相比, Ni^{II}的烯、炔配合物为数甚少, 但Pt^{II}所提供的这类化合物最多也最稳定。这些化合物的形式有 [PtCl₃Alk]⁻、[PtCl₂Alk]₂

及 [PtCl₂Alk₂], 它们通常是用适当的烃处理M^{II}盐制备的, 反应中结合得不那么牢的阴离子被烃取代掉。例如, (§ 8.9.2) 可以用将K₂PtCl₄的稀HCl溶液同C₂H₄一起长时间振摇的办法得到Zeise's盐, 虽然加入少量SnCl₂能使反应加快(见 § 10.3.7的文献9)。用浓HCl处理这种产物的乙醇溶液则得到橙色的二聚体[{PtCl₂(C₂H₄)₂]₂, 要是再在-70°C将这个二聚体溶解在丙酮中并且进一步用C₂H₄处理, 就会形成黄色、不稳定的反-双(乙烯)晶体:



如果使用螯合二烯例如顺-顺-环辛二烯-1,5(COD), 则得到顺式-取代的二氯配合物 (§ 8.9.2)。

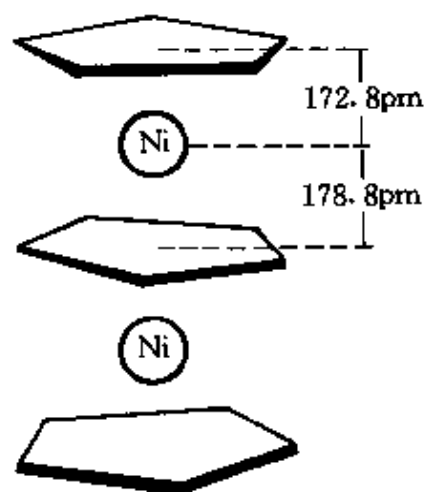


图 27.13 “三层夹心的[Ni₂(η³-C₅H₅)₃]⁻阴离子。注意, 这些环既不是“交错的”又不是重叠的, 而且镍原子到外侧环的距离比到中央环近些。

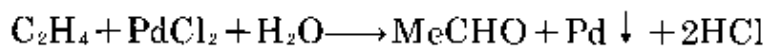
²⁰ B. L. Shaw and N. I. Tucker, Organo-transition metal compounds and related aspects of homogeneous catalysis, Chap. 53 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, pp. 781-994, Pergamon Press, Oxford 1973.

配位烯烃化合物的共性是它们对于亲核试剂例如 OH^- 、 OMe^- 、 MeCO_2^- 和 Cl^- 进攻的敏感性,很久以前就知道,Zeise's盐受非酸性水缓慢进攻时可产生 MeCHO 和金属 Pt ,而相应的 Pd 配合物甚至更活泼。这构成了将乙烯转变成乙醛的Wacker法(1959—60年由J.Smidt及其在Wacker Chemie的同事们开发)的基础——见专题资料。

烯烃配合物和炔烃配合物的催化应用(专题资料)

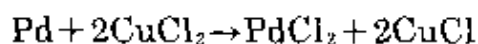
Wacker法

本法在 $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ 的存在下由乙烯在水溶液中的空气氧化制备乙醛。主反应是乙烯的氧化水解:

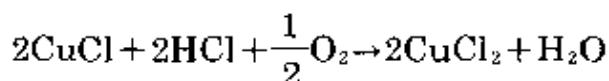


这个反应的机理并不简单,但看来决定性的步骤是水或 OH^- 在配位乙烯上的亲核进攻,产生 σ -键合的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,然后它发生重排,最终在失去一个质子的同时作为 MeCHO 而分出。

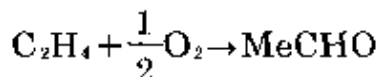
此反应能否用于商业要看能否使金属钯就地再氧化从而构成一个催化的循环过程。这个循环靠引入 CuCl_2 来完成:



因为溶液是微酸性的, CuCl_2 自身能借通入氧气而再生:



于是总反应为:



Reppe合成

该合成以 Ni^0 为催化剂进行炔烃聚合,产生各式各样的产物,这决定于反应条件,尤其决定于使用的特定镍配合物。举例来说,当像乙酰丙酮或水杨醛这样的O-给体配体在像四氢呋喃或二氧六环这样的溶剂中使用,有4个配位部位可以利用,因而发生环化四聚,主要产生环辛四烯(COT)。当插入一个比较安定的配体例如 PPh_3 时,四聚所需的配位部位就不够了,因而居支配地

位的是环化三聚到苯(图A)。这些合成有较大的变化范围和适应性。从适当取代的炔烃出发能得到取代的环状体系,虽然也能产生线状聚合物。

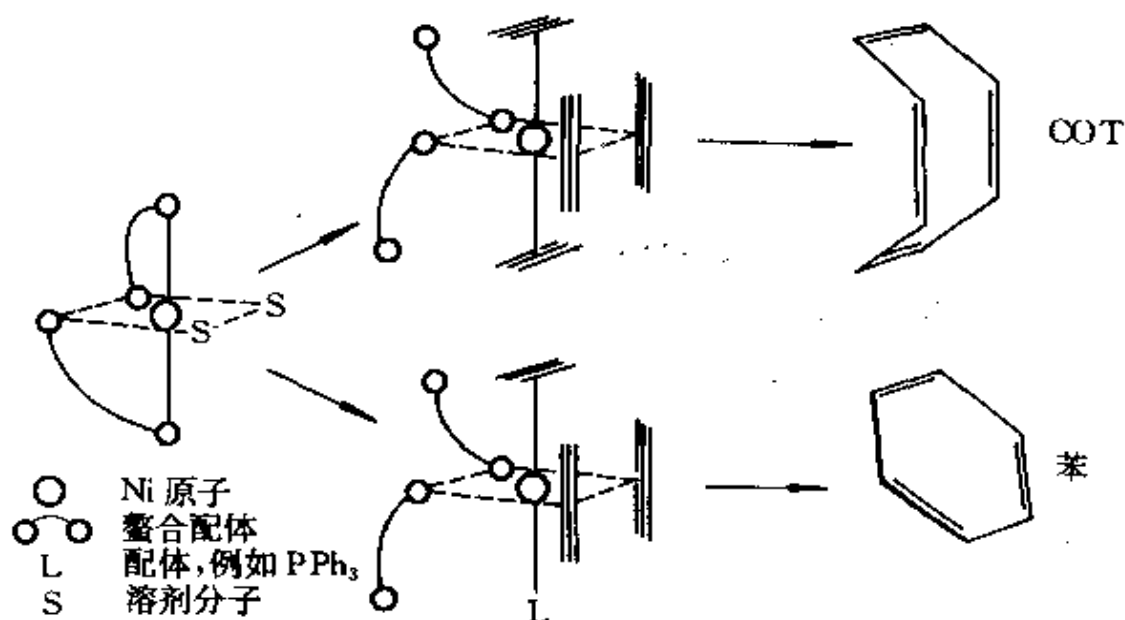
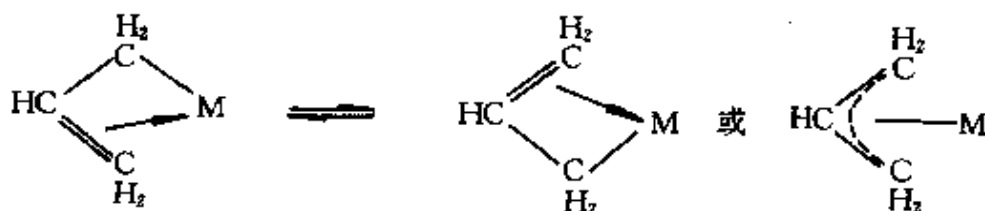


图 A 乙炔的环化低聚作用: 产生COT的四聚作用和产生苯的三聚作用。

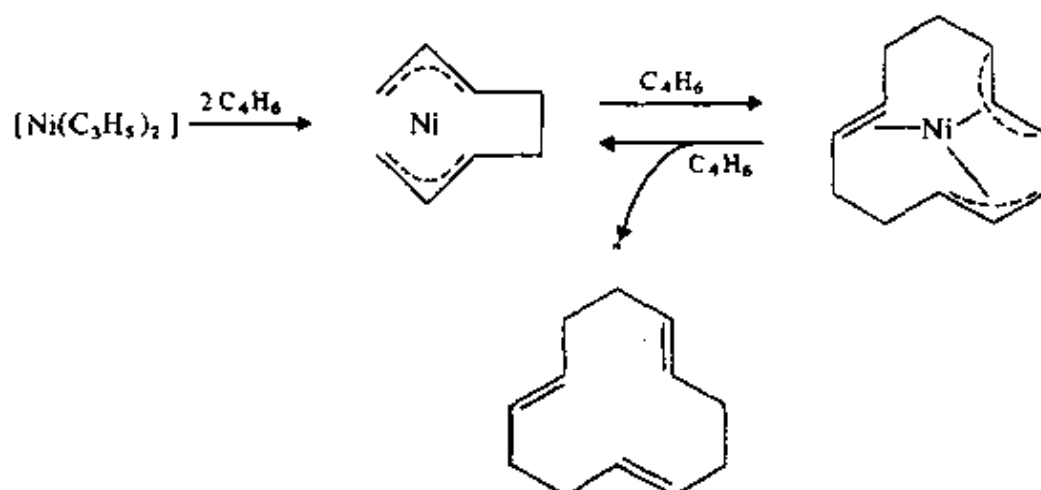
炔烃配合物基本上与烯烃配合物(§ 8.9.2)相似, Pt^{II} 的炔烃配合物最稳定, 特别是当炔烃结合了叔丁基时。 Ni^{II} 的炔烃配合物数量不那么多, 而且通常较不稳定, 但由于它们在Reppe发现的炔烃环化低聚作用中充当中间体的角色(见专题资料)而具有较大的实际意义。

π -烯丙基配合物⁽²⁹⁾

η^3 -烯丙基 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ 配合物的制备和成键方式已经讨论过了(§ 8.9.2)。这个基团和它的取代衍生物可以起 σ -键合配体的作用, 但它们最重要的是起三电子 π -给体配体的作用。精略地表示为:



Pd^{II} 的烯丙基配合物, 例如 $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}]_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 是非常稳定的, 而且数量比哪种金属的都多, 无论是Ni或者是Pt都形成不了那么多的烯丙基配合物。事实上, Pd和Pt之间的差别是这样的: 在与烯烃反应时, 一个特定的Pt化合物很可能形成烯烃配合物, 而相应的Pd化合物则更可能形成 π -烯丙基配合物。有人(特别是G. Wilke和他的小组)已经对Pd和Ni配合物在共轭二烯(其中最熟悉的是丁二烯-1,3, C_4H_6)的低聚中作为中间体的作用进行了广泛研究。例如在 $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ (或 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3 + \text{Al}_2\text{Et}_6$)的存在下, 丁二烯的三聚大概是经由下面的催化循环:



反,反,反-环十二三烯-1,5,9(CDT)

还得到了CDT的其它异构体, 而且, 当镍上的一个配位部位由于叔膦之类配体的加入而被封闭时, 则丁二烯发生的是二聚而不是三聚。

第 28 章

铜 银 金

28.1 引 言¹

铜、银、金总称为“货币金属”是因为它们早期的应用。几乎可以肯定,这些金属是人类最早知道的3种金属。它们全都以单质的或所谓“天然的”形式存在。早在公元前约3400年埃及采用金币以前,它们就已经用作原始货币了。

石器时代末期,曾用冷锻的方法制作装饰用的金盘,金一直是美丽、财富和权势的同义语。古代的人们积聚了相当多的黄金。Tutankhamun(一位年幼的法老,死时年仅18岁)的棺柩所含的金不少于112kg。墨西哥和秘鲁的阿兹特克人及印加人传说中的宝库,曾是16世纪早期西班牙征服中美洲和南美洲的重要原因。今天,最大的黄金储备是3万吨纯金(即金条),它保存在美国联邦储备银行的储藏室里,分属于80个国家。

关于最早使用铜的年代曾有过各种推测,但估计为公元前5000年不是不合理的。大约在公元前3500年前后,中东一直通过炭还原铜矿石而获取铜,但在公元前3000年左右,在印度、美索不达米亚和希腊,人们就知道添加锡可以生产比较硬的青铜。从此开始了“青铜时代”,铜也就成为人类最重要的一种金属。

银作为货币应用很可能像金一样早。但天然金属银的丰度可

¹ R. F. Tylecote, *History of Metallurgy*, The Metals Society, London, 1976,

能小得很,因而在发现从银矿石提取金属银的方法以前,其供应量比不上金。然而,或许在公元前3000年左右,可能由于灰吹法¹在小亚细亚出现并逐渐推广,才使得银币在后来经典的地中海文明的经济方面有关键的重要性。

铜的英文名称Copper和符号Cu来源于aes cyprium (后来的Cuprum),这是因为罗马人正是从塞浦路斯首次获得金属铜的。银和金的英文名称silver和gold出自盎格鲁撒克逊文,但这两种元素的化学符号(Ag和Au)却来源于拉丁文argentum(它本身又来自希腊文 $\alpha\rho\rho\acute{o}\varsigma$, argos, 含意为有光泽或白色的)和aurum(金)。

28.2 元 素

28.2.1 元素在地球上的丰度和分布

铜、银、金在地壳里的相对丰度与前面的三元素组——Ni、Pd和Pt不相上下(Cu为68ppm, Ag为0.08ppm, Au为0.004ppm)。铜主要以硫化物、氧化物和碳酸盐存在,它的主要矿石是黄铜矿 CuFeS_2 (据估计它总共占全部铜矿蕴藏量的50%)、辉铜矿 Cu_2S 、赤铜矿 Cu_2O 和孔雀石 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 。在北美和南美的许多地方以及在非洲和(前)苏联都发现有大铜矿。在苏必利尔(Superior)湖附近发现的天然铜极其纯净。但是现在供应的铜却主要是从含铜仅约1%的低品位矿石中得到的。

银广泛地分布在硫化物矿石中,其中辉银矿 Ag_2S 最重要。有时天然银可以和这些矿共生,这是部分矿被化学还原所致。盐水的作用可能使它们转变成“角银矿” AgCl ,如在智利和新南威尔士(New South Wales)就发现有角银矿。大约在1520年后的三百年里,世界上大部分的银由拉丁美洲各国提供。以后在19世纪才由

¹ 灰吹法(即烤钵法)工艺不尽相同,但基本上包括在浅炉膛的空气流里加热贵金属与贱金属(通常是铅)混合物,贱金属氧化后,用吹出去或由炉衬吸收的方式将其除掉。早期生产银时,必须将银的硫化物矿先制成银/铅合金,然后从这种合金里除去铅。

俄国提供。现在相当大量的银是作为生产其它金属(如铜)的副产品得到的。主要的“西方”生产国为墨西哥、秘鲁、加拿大、美国和澳大利亚。

金虽然稀少,却也以单质¹和碲化物的形式广泛分布。金几乎总是与石英或黄铁矿共生。含金岩石风化以后便沉积在矿脉及冲积矿(或沙积矿床)中。金还存在于海水中,其含量约为 1×10^{-13} ppm(视地区而定),但是至今尚未找到经济的分离方法。约在1830年以前,全世界黄金储备的一大部分来自古代的和南美洲的文明(可见回收并不是什么新想法)。那时新生产的黄金,其年产量不超过12吨。后来金的年产量得以逐渐增加是由于在西伯利亚发现了金矿以及随之而来的“淘金热”:1849年,加利福尼亚发现黄金,使美国西部有人定居;1851年新南威尔士发现黄金,使澳大利亚人口七年内翻了一番(达一百万);1884年南非的Transvaal、1896年加拿大西北部的Klondike以及1900年阿拉斯加的Nome地区都发现了黄金,因而到1890年金的世界年产量已经上升到150吨。现在其年产量为此数的8倍,约达1 200吨。

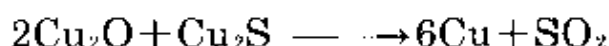
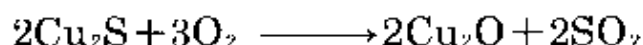
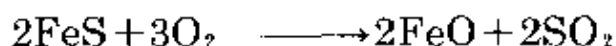
28.2.2 单质的制备与用途²

铜的几种氧化物矿石与焦炭一起加热可直接还原成金属铜,但是大量的铜是从含铁的硫化物矿石中制取的,而且需要经过比较复杂的处理。通常这些矿石品位较低(约含0.5%的Cu),其开采需要从规模上求节约,因此在大型露天采掘中,使用容量达

¹ 在澳大利亚的维多利亚州,1869年发现了称为“受欢迎的陌生者”的天然金块,其重量超过71kg,用它制取了近65kg精制金,但可惜这是一种特殊情况。

² Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, Interscience, New York: for Cu see Vol. 6, 3rd edn., 1979, pp. 819-69; for Ag see Vol. 18, 2nd edn., 1969, pp. 279-94; for Au see Vol. 11, 3rd edn., 1980, pp. 972-95. See also G. Thorsen, Extractive metallurgy of copper, pp. 1-41 of *Topics in Non-ferrous Extractive Metallurgy* (ed. A. R. Burkin), *Critical Reports in Applied Chemistry*, Vol. 1, Blackwell, Oxford, 1980; and *Gold*, Mineral Dossier No. 14, HMSO, 1975, 66 pp.

25m³(900英尺³)的斗铲和载重达250吨的卡车。随后,将这些矿石碾碎采用泡沫浮选法富集,直到含Cu量为15%~20%。(这成百万吨的磨细了的废物能否得到环保许可的处置是个严重的问题)。将硅石加到精矿里,在反射炉(鼓风炉不宜处理细小的粉状矿石)中加热到约1400℃,使其熔融。FeS比Cu₂S更容易转变成氧化物,所以它与硅石在上面形成一层硅酸铁矿渣而将冰铜(主要是Cu₂S和FeS)留在下层。然后,将液态冰铜放进转炉(类似于Bessemer转炉。)炉里加更多的硅石,同时鼓入空气,使剩余的FeS先转变成FeO,进而变成炉渣,而Cu₂S则部分地转变成Cu₂O,最后成为金属铜(即粗铜或“泡铜”):



这种“泡铜”大部分经电解进一步纯化:以“泡铜”作阳极,精炼铜板作阴极,并悬挂在酸化了的CuSO₄溶液中。电解时,纯铜沉积在阴极上,而杂质则作为“阳极泥”沉积在阳极下方(“阳极泥”是Ag、Au及其它贵重金属的宝贵资源。)

我们用的铜,大约有1/3是再生铜(即废铜再回收)而新的金属铜的年产量接近八百万吨。1980年,主要生产国为美国(15%)、(前)苏联(15%)、智利(14%)、加拿大(9%)、赞比亚(8%)和扎伊尔(6%)。铜的主要用途是作电导体,但也广泛地用于生产造币合金、传统的青铜(含Sn7%~10%的铜)、黄铜(Cu—Zn)及特种合金如Monel合金(Ni—Cu)。

现在,大部分银都是在生产有色金属(如铜、铅和锌)时,随贱金属经过富集、熔炼过程,作为副产品而生产的。例如,在生产铜的过程中用热的、鼓入空气的稀H₂SO₄处理上面提到过的阳极泥,使H₂SO₄先溶解一部分贱金属,然后将阳极泥与作溶剂的石灰或硅石一起加热造渣以除去大部分剩余的贱金属,最后,在硝酸盐溶液中电解,便得到纯度高于99.9%的银。与铜一样,现用的金属

银也主要是再生银。1980年新生生产的金属银超过了10 000吨。主要生产国是墨西哥和(前)苏联(各占14%)、秘鲁(12%)、加拿大和美国(各占10%)、澳大利亚和波兰(各占7.5%)。用于摄影的银约占1/3,银还用于制银器和首饰,电器,用于镜子镀银及用在高容量的Ag—Zn电池和Ag—Cu电池。自1826年直到近代,银的一种用量虽少但很重要的用途是作补牙齿用的汞齐(Hg/γ—Ag₃Sn)。

传统上,金是用一些如“淘金”的方法从河沙里回收的。这种方法的依据是金的密度(19.3g cm⁻³)比砂的密度(约2.5g cm⁻³)高很多[†],但是由于这种资源几乎枯竭,所以现代生产要靠开采含金矿石(可能含金25ppm)。先将这种矿石碾成细粉,游离出金属颗粒,然后将它们与汞一起形成金汞齐,以后用蒸馏法除去汞;或者用氰化法(§28.3.4)提取金。氰化法,是用鼓入空气的氰化物稀溶液将金和银从粉碎的矿石中浸出:

$$4\text{Au} + 8\text{NaCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{NaOH}$$

加入锌粉,金和银便沉淀出来。然后,使用电解法精炼可以得到纯度为99.95%的金[‡]。

金的年总生产量现在大约为1 200吨。1980年金产量中56%是由南非,25%是由(前)苏联,3.8%是由加拿大,2.5%是由美国生产的。目前,来自“西方”国家的黄金,80%以上在伦敦金银市场(London Bullion Market, 建于1666年)上流通。早先黄金价格稳定,每金衡盎司^{***}为35美元,但是后来异乎寻常地大涨价,由1979年1月的每盎司225美元,一年后猛涨到每盎司855美元,后来于1982年才重新稳定到每盎司约450美元。

[†] 在古代,将含金的河沙放在羊皮上淘洗,羊毛便拦住金。据说,这就是希腊神话“金羊毛”的来历。

[‡] 为使金比较硬和比较便宜,通常将金与其它金属(混入适量的Ag与Cu可使其保持金黄色)熔成合金,其中金的百分比用“开”(carat)表示。一开等于金属重量的二十四分之一,所以纯金为24开。对宝石来说,克拉(carat)表示质量而不是纯度,1克拉定义为200mg;该术语源于角豆树(carob)的既小又匀的种子的名字,古代用这种树种称量贵重金属和宝石(§8.2.1)

^{***} 在金衡制(或药金)中,1盎司=31.1035g,而在常衡制中,1盎司=28.3495g。

金有两种主要用途：一是清偿国际债务，二是制造首饰。金在镶牙、电子工业(耐腐蚀触点)和航天工业(钎焊合金及热反射)方面也有重要用途。人们发现，在办公楼房窗户内侧镀上仅20pm厚的金膜，便可在冬季降低热损失并在夏季反射人们不需要的红外辐射。

28.2.3 原子性质及单质的物理性质

铜、银、金的一些重要性质列在表28.1中。由于金只有一种天然同位素，故其原子量已测得相当准。Cu和Ag各有两种稳定的同位素，而且铜的两种同位素的丰度可轻微变化，因此引用的原子量不可能非常精确。铜、银、金是继Ti、Zr、Hf之后全部三种元素的自由原子的基态电子组态在外层电子数方面完全相同的头一个三元素组。在这三种金属中，金的电负性最大，其值为2.4，与Se的相等，接近S和I的值(2.5)。电子亲和能的估计值显然各异，典型值是Cu为87、Ag为97、Au为193kJ mol⁻¹。这些值可以与H、O和I的值(分别为87、143和296kJ mol⁻¹)相比拟。因此，CsAu有许多类盐的性质，而不具有类似合金的性质，熔化以后表现得更像其它熔盐。同样，Au溶于Cs、Rb或K的液氨溶液之后，其光谱和别的性质最好是用与卤素离子(s²p⁶)类似的Au⁻离子(d¹⁰s²)来解释^{2a}。

尽管可以得到纯度很高的铜、银、金单质，但是它们的某些物理性质是可变的，这取决于样品的机械加工史。铜、银、金的颜色(铜呈浅红色，银显白色，金显黄色)和光泽很有特征，所以常用这些金属的名称来称呼这些颜色[†]。将不同的还原剂加到非常稀的

^{2a} W. J. Peer and J. J. Lagowski, Metal-ammonia solutions. 11. Au⁻, a solvated transition metal anion, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6260—1 (1978)及其参考文献。

[†] 铜、银、金的颜色是由于已填满的d带靠近这些金属的s-p导带的电子能面(即Fermi面)而造成的。X射线资料表明，铜的d带最高处比Fermi面低约220kJ mol⁻¹(2.3eV/原子)，因此电子可从d带激发到s-p带，这时所吸收的能量在可见光谱的绿色和蓝色范围，而不在橙色或红色范围。银的电子激发能相当大(约385kJ mol⁻¹)，对应于在光谱紫外区的吸收，金的电子激发能居中而更接近铜，在光谱的紫外及蓝色区有吸收而造成此金属特有的金黄色。

表 28.1 铜、银、金的某些性质

性 质	Cu	Ag	Au
原子序	29	47	79
天然存在的同位素种数	2	2	1
原子量	63.546(± 0.003)	107.8682(± 3)	196.9665
电子组态	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
电负性	1.9	1.9	2.4
金属半径(12-配位)/pm	128	144	144
有效离子半径(6-配位)/pm	—	—	57
	III	75	85
	II	94	
	I	115	137
第一电离能/kJ mol ⁻¹	745.3	730.8	889.9
第二电离能/kJ mol ⁻¹	1957.3	2072.6	1973.3
第三电离能/kJ mol ⁻¹	3577.6	3359.4	(2895)
熔点/°C	1083	961	1064
沸点/°C	2570	2155	2808
$\Delta H_{\text{fus}}/\text{kJ mol}^{-1}$	13.0	11.1	12.8
$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$	307(± 6)	258(± 6)	343(± 11)
$\Delta H_{\text{f}}(\text{单原子气体})/\text{kJ mol}^{-1}$	337(± 6)	284(± 4)	379(± 8)
密度 ^(a) (20°C)/g cm ⁻³	8.95	10.49	19.32
电阻率(20°C)/ $\mu\Omega \text{ cm}^{-1}$	1.673	1.59	2.35

^(a) 密度决定于样品的机械加工史。

氯化金(III)溶液中,还可以得到红色的、蓝色的及紫色的胶态的金。“Cassius紫”就是一种很稳定的胶态金。它是以SnCl₂作还原剂制得的。因此,SnCl₂不仅可以灵敏地检验出Au^{III},而且还可用于生产有色玻璃和陶瓷。还能制得胶态银和胶态铜,不过它们不太稳定。

像周期表前一纵行的元素Ni、Pd、Pt一样,铜、银、金的固体都呈面心立方结构,其熔点和沸点继续呈降低的趋势变化。铜、银、金十分柔软,有极好的延展性和可塑性,金更是如此。1g金可以碾压成只有230个原子厚的约1.0m²的薄片,即1cm³金可以碾压成

18m²的金片。同样,1g金可以拉制成直径为20μm的长达165m的金线。这三种金属的电导率和导热率也极不寻常,其中最突出的是银。所有这些性质可能与其 $d^{10}s^1$ 的电子组态有直接关系。

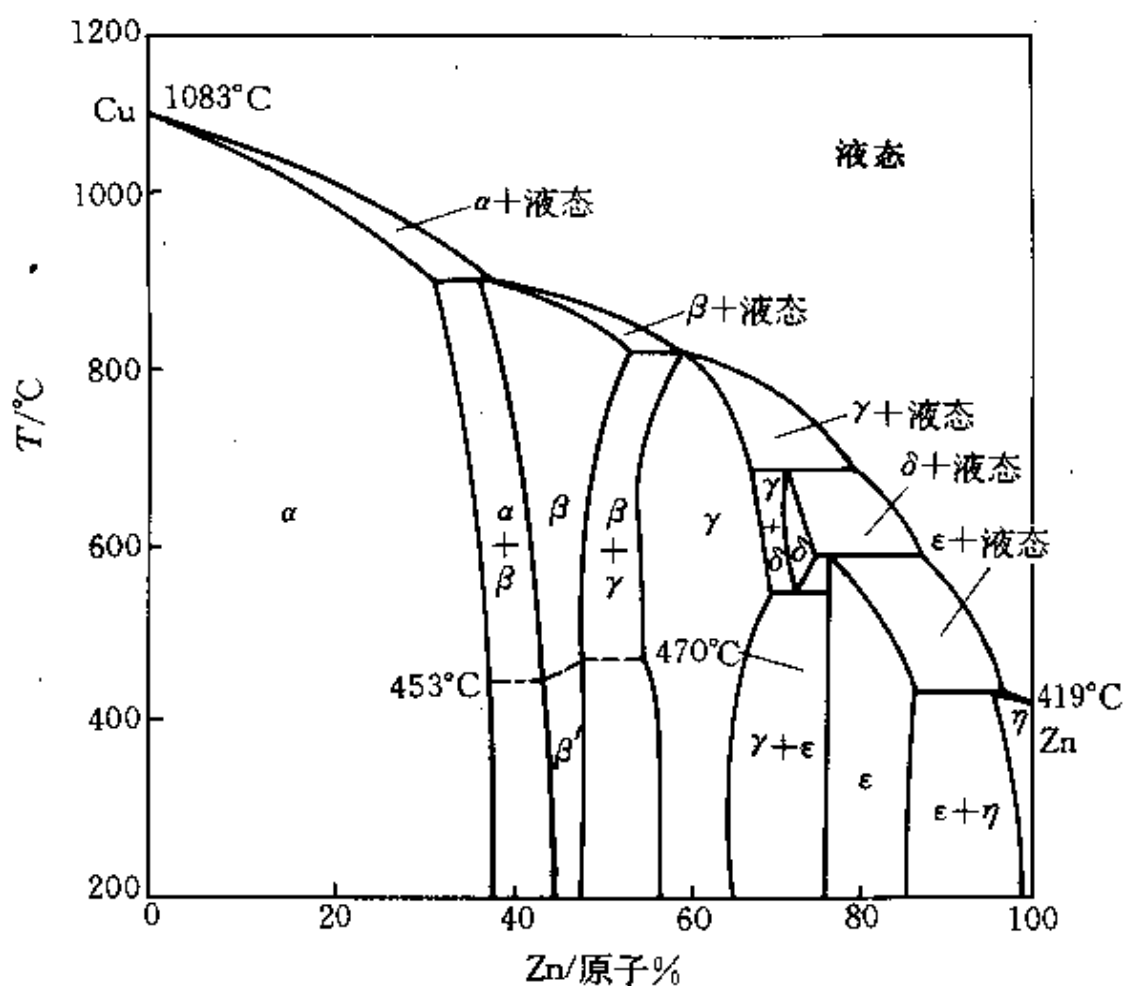
28.2.4 单质的化学反应性及趋势

习惯上,常将Cu、Ag、Au放在包括碱金属在内的一类元素里,(从 $d^{10}s^1$ 和 p^6s^1 电子组态的对应来看这样做是合适的),因而可以预料,它们在性质上具有某些类似之处。然而,这种类似几乎只局限于+1氧化态化合物的化学计量上,而化学性质却是完全不同。其原因不难找到:由于已充满的 d 亚层不能像已充满的 p 亚层那样更有效地保证一个外层 s 电子免受原子核的吸引,结果使这些货币金属的第一电离能高得多,它们的离子半径也小于对应的碱金属的离子半径(见表28.1和§4.2.4)。所以,它们的熔点较高,硬度和密度较大,反应活性较低,在液氨中的溶解度较小,而且其化合物的共价性较强。同理,碱金属在电化学序的前部(E° 在 -3.045V 和 -2.714V 之间),而这些货币金属却靠近后部: Cu^+/Cu 为 $+0.521\text{V}$ 、 Ag^+/Ag 为 $+0.799\text{V}$ 、 Au^+/Au 为 $+1.691\text{V}$ 。另外,已充满的 d 亚层比已充满的 p 亚层更容易被破坏,所以这些货币金属的第二、第三电离能比碱金属的低。从而能形成高于+1的氧化态,而且更容易形成配合物。简言之,Cu、Ag、Au是过渡金属而碱金属则不是。确实如前所述, CsAu 具有类盐的特性,在液氨中能形成溶剂化的离子 Au^- ,由此可以认为货币金属具有类卤素的性质,原因在于 $d^{10}s^1$ 组态仅缺一个电子就达到封闭的组态 $d^{10}s^2$ (参看氢,§3.4.1)。

十分引人注目的是,铜、银、金能与许多金属形成广泛系列的合金,长期以来,许多这样的合金在技术发展中已经发挥了重要作用(§28.1)。在很多情况下,这些合金可以看作是具有确定结构类型的非化学计量性的金属间化合物。尽管连续出现的各个相的化学式乍看都是奇怪的,但是,很容易根据1926年W·Hume-Rothery首先提出的一套法则将这些相分类。分类的关键是化学式中电子

数与原子数之比(“电子浓度”)。因此,有时将这些相看成是“电子化合物”。

在货币金属的面心立方品格中,每个原子($d^{10}s^1$)有一个价电子。货币金属与周期表更靠右边的一些金属(如Zn)混合,会使初级合金(α 相)中的电子浓度增大。这些初级合金可以看成是金属M在Cu、Ag或Au中的面心立方固溶体。这种情况持续到电子浓度接近1.5,这时,面心立方结构就变得不如结晶成 β 相(如 β -黄铜CuZn,见下列相图)的体心立方排列稳定。电子浓度进一步增大的结果便形成形式更复杂的 γ -黄铜相,其化学式为 Cu_5Zn_8 ,电子浓度为 $\{(5 \times 1) + (8 \times 2)\} / 13 = 21/13 = 1.615$ 。这种相仍是立方型的,但在晶胞里有52个原子(即 $4\text{Cu}_5\text{Zn}_8$)。这种 γ -相可以容纳更多



Cu/Zn 系统的相图

的Zn,一直达到第三个临界电子浓度1.75(即7/4)时,便形成六方密堆积的 ϵ -相 CuZn_3 。Hume—Rothery曾指出,合金相的这种连续变化规律十分普遍,它也适用于货币金属左边的第VIII族,包括铂系金属,只要假定它们不向合金晶格提供电子。现将铜、银、金形成的合金相汇总在表28.2中。

表 28.2 铜、银、金形成的合金相的Hume—Rothery分类

电子浓度	相(结构)	示 例
10~1.4	α -固溶体(面心立方)	CuM_1 , AgM_1 , AuM_1
~1.5(即3:2 或21:14)	β -相(体心立方)	CuBe , CuZn ; Cu_3Al , Cu_3Ga , Cu_3In ; Cu_3Si , Cu_3Sn AgMg , AgZn , AgCd ; Ag_3Al , Ag_3In AuMg , AuZn , AuCd ; Au_3Al (复杂的立方 β -Mn结构)
	β -相(六方密堆积)	Ag_3Ga , Au_3In ; Cu_3Ge , Ag_3Sn , Au_3Sn ; Ag_3Sb
~1.62 (即21:13)	γ -相(晶胞中有 $4 \times 13 = 52$ 个原子 的复杂立方体)	Cu_3Zn_4 , Cu_3Cd_4 , Cu_3Hg_4 ; Cu_3Al_4 , Cu_3Ga_4 , Cu_3In_4 ; Cu_3Si_4 , Cu_3Sn_4 Ag_3Zn_4 , Ag_3Cd_4 , Ag_3Hg_4 ; Ag_3In_4 Au_3Zn_4 , Au_3Cd_4 ; Au_3In_4
~1.75 (即7:4 或21:12)	ϵ -相(六方密堆积)	CuBe_3 , CuZn_3 , CuCd_3 ; Cu_3Si , Cu_3Ge , Cu_3Sn ; Cu_3Sb_3 AgZn_3 , AgCd_3 ; Ag_3Al_3 ; Ag_3Sn ; Ag_3Sb_3 AuZn_3 , AuCd_3 ; Au_3Al_3 ; Au_3Sn

Cu、Ag、Au的化学活性沿族从上往下降低。金的化学惰性与铂系金属类似。室温时,在纯净的干燥空气中,这三种金属都很稳定,但在红热的条件下,铜形成 Cu_2O^1 。铜还可以被硫和卤素腐蚀。银对硫及其化合物更敏感,这是银器暴露在含有这些物质的空气中会产生熟知的使金属失去光泽(黑色 Ag_2S)的主要原因。在类似的环境里,铜生成碱式硫酸铜的绿色锈斑。与此成鲜明的对比,金是它们中唯一不与硫直接反应的金属。一般说来,氧化剂的存在会促进这些金属发生反应。因此,在没有空气的情况下,非氧化酸

¹ 即使在加热时,金和银也能抗空气的腐蚀,因此炼金家们将它们称为贵金属。

对它们没有什么作用。但是, Cu和Ag溶于热的浓 H_2SO_4 、稀的及浓的 HNO_3 。而在强氧化剂存在的情况下, 金能溶于浓HCl中(例如在浓HCl与浓 HNO_3 的3:1混合物即王水中, 炼金家称此混合物为“王水”是因为它能溶解众金属之王即金)。此外, 有空气, 最好是有 H_2O_2 存在时, 这些金属很容易溶解在氰化物水溶液里。

表28.3列出了这些元素的典型化合物。它表明在过渡系的尾部, 由于 d 轨道的稳定化作用, 使氧化态的变化范围进一步缩小。除了唯一的 Cu^{IV} 氟配合物以外, 还不知道有超过+3氧化态的Cu或Ag; Au也是这样, 只有少数 Au^{V} 的氟配合物例外(见下表)。这些氧化态的存在, 至少可以部分地归之于 t_{2g}^6 构型的稳定化作用。还值得注意的是, 在一些例子中, 即使把 M^{I} 金属看成是主要有b类金属的特性, 其+1氧化态也不再要求有推测中的 π 受体配体。至今还没有发现稳定的零价化合物, 但是金属的氧化态为小数(<1)的一些簇状化合物, 特别是金的这类化合物, 近来已经引起人们很大的兴趣。该族的水合离子只有 Cu^{I} (不稳定)、 Cu^{II} 、 Ag^{I} 和 Ag^{II} (不稳定)。最熟知的(特别是在水溶液里)的氧化态是: Cu为+2, Ag为+1, Au为+3。这与它们的电离能(表28.1)一致, 当然, 几乎没有完全是离子型的化合物。银的第一电离能最低, 铜的第一及第二电离能之和最低, 而金的第一、第二及第三电离能之和最低。这是一种反常的顺序, 然而却从化学观点上说明了或许是本三元素组最值得注意的特征, 即: 这些元素不容易关连起来, 无论把它们看成是性质上表现出单调渐变的3种元素, 或是看成一种较轻的元素与一对性质十分类似的较重元素共同构成的三元素组都不是很恰当。实际上, 在周期表中, 它们与邻近元素的“横向”相似性比“纵向”相似性更明显。

造成上述情况的原因虽不能完全肯定, 但毫无疑问涉及到多种因素, 其中, 离子的大小可能是主要因素。 Cu^{II} 离子比 Cu^{I} 离子小, 而且 Cu^{II} 的电荷是 Cu^{I} 的两倍, 所以 Cu^{II} 与溶剂水的相互作用要强得多, 它们的水合热分别为 -2100 kJ mol^{-1} 和 -580 kJ mol^{-1} 。

表 28.3 铜、银、金化合物的氧化态及立体化学

氧化态	配位数	立体化学	Cu	Ag或Au
$-1(d^9s^3)$?	?		$\text{Au}(\text{NH}_3)_6^-$ (液 NH_3)
$0(d^{10}s^1)$	3	平面三角	$[\text{Cu}(\text{CO})_3]^-$ (10K)	$[\text{Ag}(\text{CO})_3]^-$ (10K)
	4		$[(\text{CO})_3\text{CuCu}(\text{CO})_3]^-$ (30K)	$[(\text{CO})_3\text{AgAg}(\text{CO})_3]^-$ (30K)
$< +1$	8	见图28.8(a)		$[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\}]^+$
	10	见图28.8(c)		$[\text{Au}_2\text{I}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{F})_2\}_2]^+$
	12	二十面体		$[\text{Au}_6\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_6]^-$
$1(d^9)$	2	直线	$[\text{CuCl}_2]^-$, Cu_2O	$[\text{M}(\text{CN})_2]$
	3	三角	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$	$[\text{AgI}(\text{PEt}_2\text{Ar})_2]$, $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$
	4	四面体	$[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$	$[\text{M}(\text{diars})_2]^{2+}$, $[\text{Au}(\text{PMePh}_2)_4]^{1+}$ ^(a)
		平面正方		$[\text{Au}\{\eta^2-\text{OS}_2(\text{CO})_2\text{H}_2\}_2]^{2+}$ ^(b)
	6	八面体		AgX (X = F, Cl, Br)
$2(d^8)$	4	四面体	$\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ^(c)	
		平面立方	$[\text{EtNH}_2]_2[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ^(d)	$[\text{Ag}(\text{py})_4]^{2+}$ $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2]^{2+}$
	5	三角双锥	$[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{I}]^+$	
		正方锥	$[\{\text{Cu}(\text{DMGH})_2\}_2]^{2+}$ ^(e)	
	6 ^(f)	八面体	$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^-$	
$3(d^7)$	4	平面正方	$[\text{CuBr}_2(\text{S}_2\text{CNBu}_2)]^-$	$[\text{AgF}_4]^-$, $[\text{AuBr}_4]^-$
	6	八面体	$[\text{CuF}_6]^{3-}$	$[\text{AgF}_6]^{3-}$, $[\text{AuI}_2(\text{diars})_2]^{2+}$
$4(d^6)$	6	?	$[\text{CuF}_6]^{2-}$	
$5(d^5)$	6	八面体(?)		$[\text{AuF}_6]^-$

^(a) 见正文 (§28.3.4)。^(b) $\text{DMGH}_2 = \text{二铜胍}$, 还可见图28.4。^(c) 在7配位的五角双锥配合物 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dps})]^{2+}$ ($\text{dps} = 2,6\text{-二乙酰基吡啶双半卡巴胺}$) 以及8配位的畸变十二面体四螯合物 $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CMe})_4]^{2-}$ 中, Cu^{II} 的配位数比较高。^(d) R.C.Elder, E.H.K.Zelher, M.Onady, and R.R.Whittle, *JCS Chem. Comm.* 1981, 900—1. See also R.V.Parish, O.Parry, and C.A.Mcauliffe, *JCS Dalton* 1981, 2098—2104.^(e) B.F.G.Johnson, D.A.Kaner, J.Lewis, and P.Raithby, *JCS Chem. Comm.* 1981, 753—5.

mol^{-1} , 其差足以超过铜的第二级电离能, 并足以使 Cu^{II} 在水溶液 (和离子型固体) 中比 Cu^I 更稳定, 尽管 Cu^I 的 d^{10} 组态比较稳定。然而, 对银来说, 这两种离子的半径却都大得多, 因而它们的水合能之差小得多。此外, 银的第二电离能甚至比铜的第二电离能还大, 因此具有 d^{10} 组态的 +1 银离子比较稳定。对金来说, 由于金的离

子半径明显地比银的大¹,本族中镧系收缩的影响显然比在前面几族小得多。因此金的第三个电子比较容易移去,再加上 d^8 离子的平面正方型结构具有较高的CFSE(见§27.3.4),这就使金易于形成+3氧化态。

这3个元素的配位数很少高于6。单价金属提供了配位数为2的一些例子。这在严格的过渡金属(不包括Zn、Cd、Hg)中是趋于罕见的。

铜、银、金的有机金属化学范围不太广,虽然金的烷基化物属于第一批制得的有机过渡金属化合物。本族中 Au^III 的这类化合物最稳定,而 Cu^I 和 Ag^I (没有 Au^I)与不饱和烃可形成稳定性较低的配合物。

28.3 铜、银、金的化合物^{3 6}

铜和银的二元碳化物 M_2C_2 (即乙炔化物)是由 C_2H_2 通入 Cu^+ 和 Ag^+ 的氨溶液制得的。干燥条件下,这两种乙炔化物都会爆炸;如用稀酸处理则可重新生成乙炔。铜和银还生成易爆炸的叠氮化物。而“雷”银和“雷”金更危险,它们可能含有 M_3N ,由氨水与金属的氧化物作用制成。这些金属与 H_2 无明显反应,但是用次磷酸(H_3PO_2)还原 $CuSO_4$ 水溶液时,却可得到浅红棕色的沉淀,这基本上是 CuH 。

28.3.1 氧化物和硫化物

我们知道,铜有两种氧化物:黄色或红色的 Cu_2O 和黑色的 CuO 。这两种氧化物的单相范围都窄,它们都是金属铜在空气或

¹ 然而请注意,金和银的12配位金属半径却相近: Ag为144.2pm, Au为143.9pm。

³ A.G.Massey, Copper, Chap.27 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.3, pp. 1—78, Pergamon Press, Oxford, 1973.

⁴ N. R. Thompson, Silver, Chap.28 in *CIC*, Vol.3, pp. 79—128, Pergamon Press, Oxford, 1973.

⁵ B.F. G Johnson and R. Davis, Gold, Chap. 29 in *CIC*, Vol.3, pp. 129—86, Pergamon Press, 1973.

⁶ R. J. Puddephat, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam, 1978, 274 pp.

O_2 中受热形成的,不过高温更有利于生成 Cu_2O 。 Cu_2O (熔点为 $1230^{\circ}C$)可以很方便地由肼或糖还原 Cu^{II} 盐的碱性溶液而制得[†]。 CuO 最好用煅烧 Cu^{II} 的硝酸盐或碱式碳酸盐来制备。将碱加到 Cu^{II} 的水溶液中,便可得到浅蓝色的 $Cu(OH)_2$ 沉淀。它会重新溶于酸中,也可以溶于浓碱而得到深蓝色的,可能含有 $[Cu(OH)_4]^{2-}$ 型物种的溶液,所以 $Cu(OH)_2$ 稍具两性。银和金对氧的亲合力比较低,因而它们的氧化物的热稳定性不如铜的氧化物。 Ag_2O 是一种暗棕色沉淀,它是将碱加到可溶性 Ag^+ 盐中制得的。 $AgOH$ 可能在溶液中存在,但却不能以固态存在。 Ag_2O 很容易被还原成金属银,如果加热到 $160^{\circ}C$ 以上便分解成单质。强氧化剂(如 $S_2O_8^{2-}$)与 Ag_2O 或别的 Ag^+ 化合物作用,可以产生化学计量为 AgO 的黑色氧化物,但它并不是 Ag^{II} 的化合物,这一点已为其抗磁性及衍射研究所证实,研究表明, AgO 含有两种类型的银离子:一种银离子与两个相邻的氧共线(Ag^+-O 长为 $218pm$),另一种则与氧成平面正方形配位($Ag^{III}-O$ 长为 $205pm$)。因此, AgO 可表示成 $Ag^+Ag^{III}O_2$ 。在 $80^{\circ}C$ 和 $4 \times 10^6 Pa$ 压力下,于银管中用水热处理 AgO ,便产生一种新的氧化物结晶,最初(1963年),曾错误地将这种氧化物表示成 Ag_2O (II),这种氧化物具有金属的电导率。最近的单晶X射线研究已经表明,其化学计量实际上为 Ag_3O ,可以将它描述为反- BiI_3 结构 (§13.3.3)。在这种结构里,氧离子占据着银原子六方密堆积八面体中 $2/3$ 的位置($Ag-O$ 长为 $229pm$, $Ag-Ag$ 长为 276 、 286 、和 $299pm$)^{6a}。

碱与 Au^{III} 水溶液作用产生一种沉淀,它可能是 $Au_2O_3 \cdot xH_2O$ 。这种沉淀脱水后变成棕色的 Au_2O_3 。这是金的唯一经确认的氧化物。若加热到 $160^{\circ}C$ 以上, Au_2O_3 便分解。 Au_2O_3 的水合物呈弱酸性,

[†] 这是对糖及其它还原剂十分灵敏的Fehling试验。将溶于碱性酒石酸盐的铜(II)盐溶液加到所研究的溶液中,如果溶液中含有还原剂,便会产生特征的红色沉淀。

^{6a} W.Beesk, P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann and G.M. Sheldrick. X-ray crystal structure of Ag_3O , *JCS Chem. Comm.* 1981, 664-5.

溶于浓碱可能形成 $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ 离子的盐。

铜、银、金的硫化物全都是黑色的或接近黑色的。金属氧化态为+1的硫化物比较稳定 (§28.2.1)。 Cu_2S (熔点为 1130°C) 是铜在硫蒸汽或 H_2S 气中强热形成的, CuS 是 H_2S 通入 Cu^{2+} 的水溶液中时以胶状沉淀析出的。但是, CuS 并不是简单的铜(II)化合物, 由于它含有 S_2 单元, 所以将其表示成 $\text{Cu}^I\text{Cu}^{II}(\text{S}_2)\text{S}$ 更好些。 Ag_2S 很容易由单质合成, 或者由 H_2S 与金属银或与 Ag^+ 水溶液作用而得到。 H_2S 与 Au^+ 水溶液作用便沉淀出 Au_2S 。使 H_2S 通入 AuCl_3 的无水乙醚冷溶液, 可以得到 Au_2S_3 。 Au_2S_3 遇水很快被还原成 Au^+ 或金。对于铜、银、金的氧化物、硫化物的晶体结构与这些金属的 d 和 p 价层轨道的成键能之间的关系, 已有人做过综述⁶¹。

货币金属的硒化物和碲化物全都是金属型的, 而且有一些如 CuSe_2 、 CuTe_2 、 AgTe_3 和 Au_3Te_5 还是低温超导体(CuS 和 CuS_2 也是)。其它的还有 CuSe 、 CuTe 、 Cu_3Se_2 、 Cu_3Te_2 、 AgSe 、 AgTe 、 Ag_2Se_3 、 AgSe_2 、 Ag_5Te_3 、 Au_2Te_3 和 AuTe_2 。其中大多数是非化学计量性化合物。

28.3.2 卤化物³⁻⁷

表28.4列的是已知的铜、银、金的卤化物。到目前为止, 只有金形成五卤化物和三卤化物。除了 AgF_2 以外, 只有铜能形成二卤化物。

AuF_5 是不稳定的、聚合型的、抗磁性的暗红色粉末。它是通过减压加热 $[\text{O}_2][\text{AuF}_6]$, 并在“冷凝管”上使产物凝聚而制得⁸:

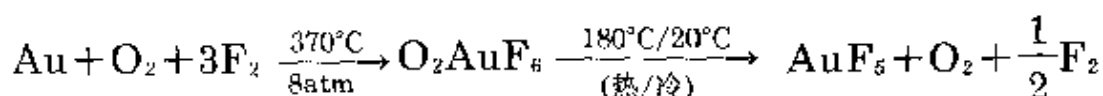
⁶¹ J. A. Tossell and D. J. Vaughan, Relationships between valence orbital binding energies and crystal structure in compounds of copper, silver, gold, zinc, cadmium, and mercury, *Inorg. Chem.* **20**, 3333—40 (1981).

⁷ R. Colton and J. H. Canterford, *Halides of the First Row Transition Metals*, Chap. 9, pp. 485—574, Wiley, London, 1969; and *Halides of the Second and Third Row Transition Metals*, Chap. 11, pp. 390—403, Wiley, London, 1968.

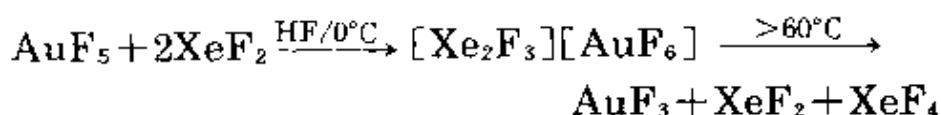
⁸ M. J. Vasile, T. J. Richardson, F. A. Stevie, and W. E. Falconer, Preparation and characterization of gold pentafluoride, *JCS Dalton* 1976, 351—3.

表 28.4 铜、银、金的卤化物(熔点/°C)

氧化态	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
+5	AuF ₅ 红色(>60°C分解)			
+3	AuF ₃ 橙黄色(300°C升华)	AuCl ₃ 红色(>160°C分解)	AuBr ₃ 红棕色	
+2	CuF ₂ 白色(785°C) AgF ₂ 棕色(690°C)	CuCl ₂ 黄棕色(630°C)	CuBr ₂ 黑色(498°C)	
+1		CuCl 白色(422°C) AgCl 白色(455°C) AuCl 黄色(>420°C分解)	CuBr 白色(504°C) AgBr 浅黄色(430°C)	CuI 白色(606°C) AgI 黄色(556°C) AuI 黄色
+ $\frac{1}{2}$ (0, +1)	Ag ₂ F 黄绿色(>100°C分解)			

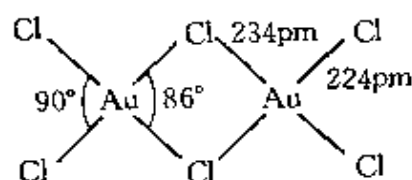


这种化合物常常分解成AuF₃。室温以下, 在无水HF溶液中用XeF₂处理AuF₅便生成橙黄色的[Xe₂F₃][AuF₆]配合物晶体:

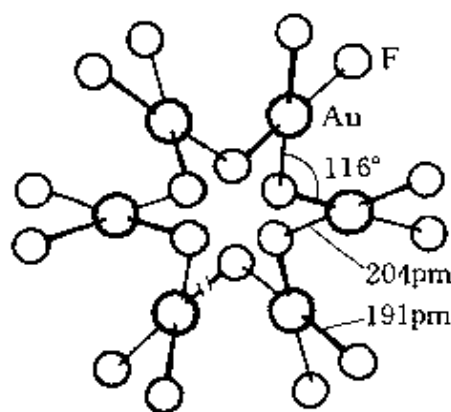


此外, 人们知道只有金形成+3氧化态的二元卤化物, 但是从未分离出AuI₃。金的氯化物和溴化物是直接由单质制成的红棕色固体, 在固态和气态都呈平面双聚结构。氯化金的结构数据见图(1)。受热时, 这两种化合物都失去卤素先形成一卤化物, 最后变成金属金。Au₂Cl₆是最熟知的一种金的化合物, 从它出发可以很方便地讨论许多配位化学问题。Au₂Cl₆溶解在盐酸里便得到稳定的[AuCl₄]⁻离子。用F₂或BrF₃处理Au₂Cl₆也是获得AuF₃(一种

强氟化剂)的方法。这种橙色固体是由平面正方形 AuF_4 单元组成的,每个 AuF_4 与毗邻的两个 AuF_4 单元分别共用顺位上的氟原子,从而形成一种螺旋形的链状结构见图(2)。



(1) Au_2Cl_6



(2) AuF_3 独特的螺旋形链结构

金没有 +2 氧化态的卤化物,而银只形成二氟化物。二氟化银是在氟气流中直接加热银而制得的。 AgF_2 对热稳定,但它是一种强氟化剂,尤其常用于使烃氟化。反之,铜的 3 种二卤化物都较稳定,无水二氟化铜、二氯化铜和二溴化铜都可以通过加热相应单质制得。白色的离子型 CuF_2 具有畸变的金红石结构 (§21.3.1), 它的四个赤道距离比较短 ($\text{Cu}-\text{F}$ 长为 193 pm), 两个轴向距离较长 ($\text{Cu}-\text{F}$ 为 227 pm), d^9 化合物 CrF_2 (§23.3.6) 也有类似的畸变。将铜(II)的碳酸盐或氧化物溶解在 40% 的氢氟酸里,从溶液中可得到蓝色的二水合物晶体,它是由平面型的反式- $[\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 原子团通过强氢键结合成的折皱层。在 Cu 的周围形成畸变八面体型配位,有两个 $\text{Cu}-\text{O}$ 长为 194 pm, 两个 $\text{Cu}-\text{F}$ 长为 190 pm, 两个较长的 $\text{Cu}-\text{F}$ 为 246.5 pm, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ 的距离为 271.5 pm。无水 CuCl_2 和 CuBr_2 的共价性逐渐增强,这反映在以下 2 个方面: 它们是聚合链式结构(由平面型 CuX_4 单元共用相对的棱所组成); 它们的颜色逐渐加深,分别为棕色和黑色。氯化铜和溴化铜在水中都很稳定,而且它们的各

种水合物及配合物都可以重结晶。将金属铜或 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶解在相应的氢卤酸里,可以较方便地制备卤化铜溶液。

碘离子能将 Cu^{II} 还原成 Cu^I ,因此试图制备 Cu^{II} 的碘化物时,结果却得到了 CuI 。(很类似地,企图制备铜(II)的氰化物也只能产生 CuCN)。实际上,只有氟因其电负性很大而不能形成氟化铜(I),其它3种卤化铜(I)都是白色的不溶性化合物,它们是通过还原卤化铜(II)而从水溶液中沉淀出来的。相反,银(I)有4种卤化物(在该三元素组中只有银如此)。除 AgI 以外,其它卤化银(I)都具有 NaCl 型结构 (§7.3.3)[†]。由氯化银到碘化银的共价性增强反映在:因电荷转移($\text{X}^- \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{XAg}$)所需的能量依次降低,它们的颜色从白色到黄色逐渐加深;同时难溶性亦随之增加。然而,在难溶性方面, AgF 十分反常,它是能形成水合物($2\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{H}_2\text{O}$)的很少几种银(I)盐中的一种,鉴于 AgF 的离子特性以及氟离子小而溶剂化能很高, AgF 易溶于水是可以理解的,但是 AgF 溶解度的数值之大(25°C 时为 1800g l^{-1})却是意想不到的。4种 AgX 都可以由单质直接制备,但是较简便的制备 AgF 的方法是将 AgO 溶解在氢氟酸中并蒸发其溶液直到形成固体结晶。其它卤化银的制

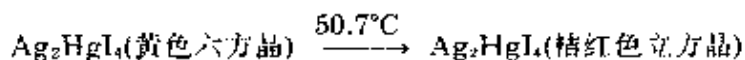
[†] 室温下碘化银的稳定形式为 $\beta\text{-AgI}$,它具有立方闪锌矿结构 (§29.3.1)。 $\beta\text{-AgI}$ 具有六方型的 ZnO (或纤锌矿)结构 (§29.3.1),它是 136°C 和 146°C 之间的稳定形式。这种结构与六角型冰 (§14.2.2)的结构有密切关系,而且已经发现, AgI 在过冷云中对于使冰形成晶核特别有效从而可以诱发降雨。 $\beta\text{-AgI}$ 还有另一种值得注意的性质:在 146°C 时它转变成立方 $\alpha\text{-AgI}$ 。在立方 $\alpha\text{-AgI}$ 中碘离子的子晶格是坚固的,而银的子晶格则是“熔融的”。这就显著地影响了该固体的(离子)电导率,使其从 $3.4 \times 10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 猛升到 $1.31 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ *,提高近4000倍。 $\alpha\text{-AgI}$ 中的碘离子子晶格呈体心立方型,这就为每两个 Ag^+ 提供了42个可能的位置,其分配如下:

6个位置各与相距252pm的2个 I^- 相邻

12个位置各与相距267pm的3个 I^- 相邻

24个位置各与相距286pm的4个 I^- 相邻

这些银离子几乎任意地分布在这些位置上,因此说明它们具有高度的可移动性。根据这个原理许多别的快离子导体已经相继发展起来了,例如:



* 原书误为 $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。——校者注

法是将X 加到 AgNO_3 或其它可溶性 Ag^+ 化合物的溶液中, 这时沉淀出 AgX 。卤化银(特别是 AgBr)最重要的性质是其对光的敏感性(AgF 只对紫外线敏感), 这是它们用于照相术的基础, 这在下面将要讨论。

金像铜一样只能形成3种一卤化物, 氟因其电负性很高, 与金(I)要求的共价性不相容, 故没有 AuF 。将 AuCl_3 或 AuBr_3 分别加热到差不多 150°C 便可生成 AuCl 和 AuBr , 而 AuI 可由加热金和碘生成。在较高温度下, 它们都分解成单质。 AuI 是一种链状聚合物, 它以线形2-配位Au为特征, Au—I 为 262pm , Au—I—Au 夹角为 72° 。

28.3.3 照相术⁹

有的技术在彻底了解其原理之前就能发展得很完善, 照相术便是个好例子。(见专题资料)它的许多基本方法几乎在一个半世纪以前就形成了, 但直到1938年R.W.Gurney和N.F.Mott发表了经典论文之后才得到清晰的理论解释¹⁰。从那以后, 这一课题促进了固体化学及物理学广泛领域中的大量基础研究。

照相术史¹¹ (专题资料)

1727年, 德国医生J.H.Schulze发现一团糊状的白垩与 AgNO_3 被阳光弄黑了, 于是他利用模版制出了黑色的影像。到18世纪末, Thomas Wedgwood (陶工Josiah的儿子)和Humphry Davy利用透镜在以 AgNO_3 处理过的纸和皮革上也形成了影像, 并制出了相片, 可惜相片很快褪了色。

第一张耐久的影像是由法国地主J.N.Niépce制成的, 他用的是涂有沥青

⁹ J.F.Hamilton. The photographic process, *Prog. Solid State Chem.* 8, 167--88(1973). C. E. K. Mees and T. H.James(eds.), *The Theory of the Photographic Process*, 3rd edn., Macmillan, New York, 1966. 591 pp.

¹⁰ R. W. Gurney and N. F. Mott, The theory of the photolysis of silver bromide and the photographic latent image, *Proc. Roy. Soc. A*164, 151-67 (1938).

¹¹ H. Gernsheim, W. H. Fox Talbot and the history of photography, *Endeavour* 1, 18-22(1977).

的锡铅合金(曝光几小时后沥青硬化,然后可用松节油溶解掉没曝光的部分)。此后他帮助肖像画家L.J.M.Daguerre改善了“银版照相”法,该方法用的是经碘蒸气敏化过的镀银铜板。这种方法一经在1839年宣布便受到格外热烈的欢迎,但它却有个严重缺陷,即每次只有一张相片,不能复制。实现相片复制的是1841年英国地主W·H·Fox Talbot获专利的“光力照相”法,它使用经AgI处理过的半透明纸并用没食子酸作“显影剂”,这样制得的是一张“底片”,然后由它可以得到任意数量的“相片”。此外,它还包含着“潜象”这个重要发现,它在后来会得到充分发展,即使用粗糙的Talbot纸也可使曝光时间减少到几分钟,这就可能拍肖像片了,尽管这对被拍照的人不方便。

无疑Talbot相片的质量远不如Daguerre的,但Talbot的方法创新却便于进一步改善,为现在我们了解的照相术铺平了道路。John Herschel爵士首先造了“照相术”、“底片”、“相片”这些术语,他提出用“海波”(硫代硫酸钠)“定影”,后来又用玻璃板代替纸从而有了照相“底板”这个词。F·S·Archer的“湿胶棉法”(1851年)使曝光时间减少到大约10s,而R·L·Maddox的“干胶板”将曝光时间减到仅为1/2秒。1889年,G·Eastman使用赛璐璐软片卷并建立了美国Eastman Kodak公司。

其间,苏格兰物理学家Clerk Maxwell于1861年认识到卤化银的感光性在整个光谱区并不均匀,他提出了三色照相制版术,这种方法是让各张底片通过红、绿、蓝滤色镜曝光,为此后发展彩色摄影奠定了基础。实际上,卤化银在光谱的蓝色端感光性最强,这曾严重影响了早期所有的相片。在德国人H·W·Vogel发现某些染料混到照相感光乳剂中可以使感光性范围扩大以后,这一问题才得以解决。现在“光谱敏化”技术将感光性不仅扩大到整个可见光范围而且扩展到红外区。

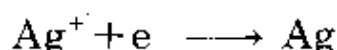
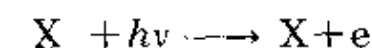
所谓相片,是在感光表面上形成的一种永久影像。制得相片的基本步骤如下:

- (a) 获得感光表面;
- (b) 曝光而产生“潜影”;
- (c) 显影以得到“底片”;
- (d) 使影像耐久即“定影”;
- (e) 由底片制得“相片”。

(a) 在现代照相术中,感光表面是一层涂在适当透明软片或材料上的胶质卤化银“乳剂”。卤化银经过仔细地沉淀,以便产生小

而均匀的结晶(直径小于 $1\mu\text{m}$, 约含有 10^{12} 个银原子), 或者形成通常称之为卤化银的“颗粒”。使用哪种卤化银取决于所要求的感光性, 但在软片上常用 AgBr ; AgI 多用于需要快速曝光的软片, 在感光乳剂中还混进 AgCl 及某些有机染料。

(b) 感光乳剂曝光时, 具有一定能量的光子撞在 AgX 颗粒上, 卤素离子受到激发并将其电子投入导带, 电子迅速通过导带而到达颗粒表面, 并在颗粒表面游离出银原子:

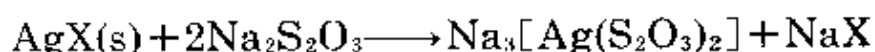


这些过程原则上可逆, 但是实际上却不可逆。因为银原子游离之处很明显是在晶体的位错或缺陷处, 或者是在不纯物的位置(如 Ag_2S 就能提供这种位置)上。这些地方全能使电子的能量减少而被“俘获”。染料敏化剂的作用是将卤化银乳剂的感光性扩大到整个可见光谱, 它吸收特定频率的光, 提供一种进程使能量传递给 X , 从而激发其电子。投射到卤化银颗粒上的光子愈多, 该处放出的电子也愈多, 所产生的银原子也就愈多。在一个卤化银颗粒上只需要集合几个银原子(特别敏感时只要有4~6个银原子, 较普遍的是这个数的10倍), 由此形成的“斑点”小得看不见, 但是有斑点的卤化银颗粒的浓度在整个胶片上按照入射光的强度不同而变化, 因此形成了一个看不见的“潜象”。与此同时形成的 X 原子结合成 X_2 分子并被胶质吸收。

(c) “显影”或潜像的强化是由弱还原剂完成的。这种还原剂的作用是有选择地还原那些有银斑点的卤化银颗粒, 保留没曝光的卤化银颗粒。最后, 必须细致地控制温度、浓度这些因素, 并在未曝光的卤化银颗粒受影响之前就停止还原。对苯二酚 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 是一种常用的“显影剂”, 其还原反应是一种固态催化反应的典型例子。对苯二酚的作用机理尚未完全弄清楚, 但是它能从单个的斑点(假定是10个或100个银原子)开始把一个颗粒(假定是 10^{12} 个银原子)完全还原为金属, 这表明它使潜像明显地加强了约 10^{11} 倍

或 10^{10} 倍, 因此可以大大缩短曝光时间, 这就是卤化银优于其它所有照相感光材料的真正原因。当然, 深入细致地研究其它照相体系的工作仍在进行。

(d) 显影之后将所有剩余下来的银盐溶解掉, 以免其进一步还原, 这就是将底片上的影像“定影”。为此需要一种合适的配位剂, 硫代硫酸钠是常用的一种, 因为下列反应基本上趋于完全, 而且两种产物都是水溶性的:



(e) 相片上的像与底片上的相反, 它是令光线通过底片, 并用印相纸代替透明胶片重复上述步骤而得到的。

28.3.4 配合物^{3-6,12}

只是在近期才得到铜、银、金的氧化态在+3以上的化合物, 并且局限于前面提到过的 AuF_5 和八面体阴离子 $[\text{AuF}_6]^-$ 的盐, 以及在高温高压下使 CsCuCl_3 氟化而制得的 $\text{Cs}_2[\text{Cu}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ ¹³。

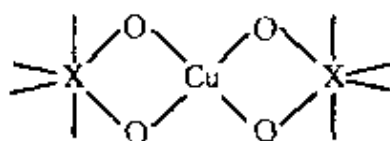
氧化态III(d^8)

通常认为铜(III)是罕见的, 它非常容易被还原, 但最近发现它明显地与某些生物过程有关, 因而受到重视。浅绿色顺磁性(有两个未成对电子)的 K_3CuF_6 是由 F_2 与 $(3\text{KCl} + \text{CuCl})$ 反应制得的, 它很容易被还原, 是唯一的高自旋 Cu^{III} 配合物。其余的 Cu^{III} 化合物为低自旋、抗磁性的, 通常为正方型平面结构, 这是预料之中的, 因为卅离子 Cu^{III} 像 Ni^{II} 那样是 d^8 组态并且电荷数较高。其它还有紫色的 $[\text{CuBr}_2(\text{S}_2\text{CNBu}_2)]$ (它是由 $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)]$ 与 Br_2 在 CS_2 中反应制得的)和在氧气中加热 CuO 及 MO_2 制得的浅蓝色 MCuO_2

¹² H. Schmidbauer, Is gold chemistry a topical field of study? *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **15**, 728—40(1976).

¹³ W. Harnischmacher and R. Hoppe, Tetravalent copper: $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **12**, 582—3(1973).

(M=碱金属)。在高碘酸根或碲酸根离子存在时, Cu^{II} 被碱性 ClO 氧化成几种盐在这些盐里整合配体明显地使铜成为平面正方形配位:



在配离子如 $[\text{Cu}(\text{IO}_3\text{OH})_2]^-$ 和 $[\text{Cu}(\text{TeO}_4(\text{OH})_2)_2]^{2-}$ 中 $\text{X}=\text{I}, \text{Te}$.

银(III)与铜(III)很相似, 类似的但更稳定的高碘酸盐及碲酸盐的配合物可用碱性 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化 Ag^I 制得。红色抗磁性的乙二双胍配合物(图28.1)也是由过二硫酸盐氧化制成的, 也不易被还原。然而, 黄色抗磁性的平面正方形氟配合物如 $\text{K}[\text{AgF}_4]$ (它是在 300°C 时氟化 AgNO_3 与 KCl 制成的), 的还原稳定性弱得多, 它能腐蚀玻璃并在潮湿空气中发烟。

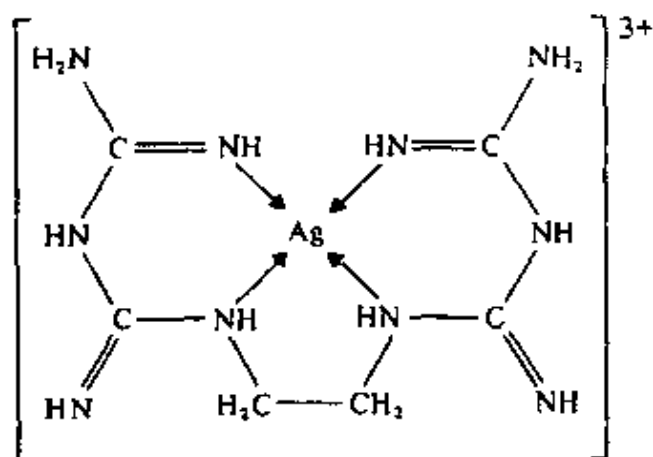


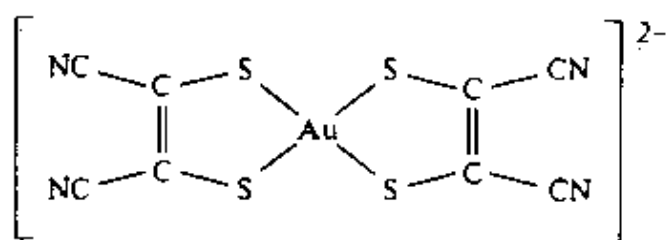
图 28.1 银(III)的乙二双胍配离子。
(反荷阴离子可以是 HSO_4^- , ClO_4^- , NO_3^- 或 OH^- .)

对金来说却相反, +3是金最熟知的氧化态, Au^{III} 常可以与其等电子的 Pt^{II} (§27.3.4) 相比拟。获得金(III)化合物的途径一般是将金溶解在王水中, 或将化合物 Au_2Cl_6 溶解在浓 HCl 中, 然后蒸发得到黄色的氯代金酸 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 由此可以制得许多含有平面正方形离子 $[\text{AuCl}_4]^-$ 的盐。也可制得其它平面正方形离子 $[\text{AuX}_4]^-$, 这里 $\text{X}=\text{F}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$ 及 NO_3 , 其中 $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ 比较重要, 因

为它是少数硝酸根作单齿配体的可靠例子之一¹⁴。[Au(SCN)₄]中有像Pt^{II}(§27.3.4)那样S-键合的SCN⁻，但SCN⁻配体与Au(III)还形成键合异构体，如[Au(CN)₂(SCN)₂]和[Au(CN)₂(NCS)₂]的K⁺盐及(NEt₄)⁺盐¹⁵。已经制得金(III)与胺形成的多种配阳离子，一类是单齿配体的(如与by、喹啉及NH₃形成的配离子)，另一类是螯合物(如与en、dipy、phen形成的配离子)。金(III)与磷的配合物以及与肿的配合物也已制得(如八面体型的[AuI₂(diars)₂]⁺，这是金(III)的配位数超过4的一个罕见例子)，但是它们很容易还原成Au^I物种。在形成上面曾提到过的氟配合物[AuF₄]时，Au^{III}与Pt^{II}不同(实际上简单的氟化物也不同)。与O-给体配体形成配合物如[AuCl₃(OH)]⁻(它是[AuCl₄]⁻盐在水溶液中水解的产物)时，Au^{III}与Pt^{II}的差别更明显。

氧化态 II (d⁹)

本氧化态的重要性在本族里随原子序数的增大而降低，外表上为Au^{II}的大多数化合物实际上是Au^I-Au^{III}混合价态的化合物。这样的例子有硫酸盐Au^IAu^{III}(SO₄)₂及氯配合物Cs₂[Au^ICl₂][Au^{III}Cl₄]，后者的阴离子是由直线型配位的Au^I及四方型配位的Au^{III}构成的(图28.2)。类似的复合金属配合物Cs₂AgAuCl₆有同样的结构，只不过Ag^I代替了Au^I。已经证实Au^{II}的配合物很少，其中



¹⁴ C. D. Garner and S. C. Wallwork, The structure of anhydrous nitrates and their complexes. Part V. Potassium tetranitratoaurate(III), *J. Chem. Soc. (A)* 1970, 3092—5.

¹⁵ D. Negolu and L. M. Baloiu, The synthesis of linkage isomers of the dicyanodithiocyanatoaurate (III) complex ion, *Z. anorg. Chem.* 382, 92—6(1971).

之一是 Au^{II} 与二硫代顺丁烯二腈(maleonitrile dithiolate)形成的配合物:室温时它的磁矩为1.85BM。然而即使在这种配合物中,电子自旋共振谱表明,配体上的未成对电子明显地不定域。在溶液中这种配合物很容易氧化成 Au^{III} 。

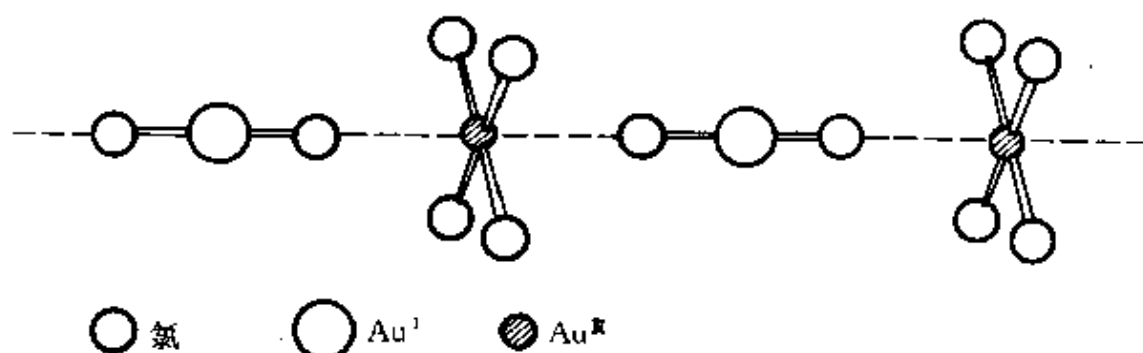


图 28.2 化学计量为 CsAuCl_3 的氯合阴离子图中表明 Au^{I} 是直线型配位,
 $\text{Au}(\text{III})$ 为四方型配位(4+2),即 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ 。

Ag^{II} 的配合物较熟悉,通常是平面正方形顺磁性的(μ_s 约为1.7~2.2BM)。这是合乎预料的,因为 Ag^{II} 与 Cu^{II} (见下文)是等电子离子,若考虑到4d电子的晶体场分裂比3d电子大则更是这样。当 Ag^{I} 盐在强酸溶液里被臭氧氧化时, $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{aq})$ 可以暂时存在,但是 Ag^{II} 的氧化性比 MnO_4^- 强得多[在4mol dm⁻³的 HClO_4 中 $E^\circ(\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+)=+1.980\text{V}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1.507\text{V}$],甚至在强酸性溶液中它也可以氧化水。 Ag^{II} 在磷酸溶液中最稳定,无疑是因为形成了配合物,在溶液中即使是 NO_3^- 和 ClO_4^- 离子看来也与 Ag^{II} 配位,因为这些溶液的颜色与浓度有关。在水溶液中用 $[\text{S}_2\text{O}_8]^{2-}$ 氧化 Ag^{I} 盐并有相应的配体存在时,已制得各种各样的 Ag^{II} 配合物,尤其是 Ag^{II} 的杂环胺配合物。它们包含 $[\text{Ag}(\text{py})_4]^{2+}$ 和 $[\text{Ag}(\text{bipy})_2]^{2+}$,由于阴离子是无还原性的离子如 NO_3^- 、 ClO_4^- 或 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$,这些配合物都比较稳定。其它还包括含有N-给体、O-给体配体的配合物如吡啶羧酸盐及紫色的 $\text{Ba}[\text{AgF}_4]$ 。

然而,正是铜才为我们提供了熟悉得多和广泛得多的+2氧化

态化学。铜除了与 CN^- 、 I^- 形成共价的不溶于水的 Cu^+ 化合物之外,主要是与大多数阴离子形成简单的 $\text{Cu}(\text{II})$ 盐。这些简单 $\text{Cu}(\text{II})$ 盐最突出的特点是可溶于水,其溶液的蓝色是由 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子造成的,它们常结晶成水合物。这些盐的水溶液易轻度水解,除非用少量酸使其稳定,否则易沉淀出碱式铜盐。碱式碳酸铜存在于自然界 (§28.2.1),碱式硫酸铜和碱式氯化铜可通过铜的大气腐蚀产生,而碱式醋酸铜(铜绿)常用作颜料。

最熟知的简单铜盐是五水合硫酸铜(“蓝矾”) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,它广泛用于电镀工艺,可作为保护农作物(如马铃薯)的杀虫剂(波尔多液)及净化水的除藻剂(algicide)。它还是生产其它大多数铜化合物的起始物料。值得注意的是,在这种结晶盐中,四个水分子呈平面正方型包围 Cu^{2+} ,2个来自 SO_4^{2-} 离子的氧原子稍远些,从而构成一个拉长了的八面体。第五个水分子以氢键连在一个配位水和硫酸根离子之间。受热时五水合硫酸铜失去水首先成为三水合物,然后是一水合物;在大约 200°C 以上才得到白色的无水硫酸铜。最后在大约 700°C 以上失去 SO_3 而成为 CuO 。与6个分子水共同结晶并含有 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子的 Cu^{2+} 盐很少,其中有高氯酸铜、硝酸铜(但比较容易生成三水合物)和Tutton盐[†]。

企图通过脱水来制备无水硝酸铜一直未成功,原因在于它分解成碱式硝酸铜或氧化铜。因而早先以为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 不能存在。实际上可按下列方法制备 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:将金属铜溶解在 N_2O_4 的乙酸乙酯溶液里,先产生 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$,然后将其加热到 $85 \sim 100^\circ\text{C}$ 除掉 N_2O_4 。1958年C.C.Addison和B.J.Hathaway看到¹⁶,蓝色的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 能在 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 真空中升华,因而其中必有共价键合

[†] Tutton盐是铜的硫酸复盐 $\text{M}^+ \text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,它们全都含有 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$,它属于更普遍的含 M^+ 和 M^{2+} 阳离子的硫酸复盐类。根据天然的含 $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的这类复盐的名称,把含 M^+/M^{2+} 的硫酸铜复盐都称为软钾镁矾类。

¹⁶ C.C.Addison and B. J. Hathaway, The vapour pressure of anhydrous copper nitrate and its molecular weight in the vapour state, *J. Chem. Soc.* 1958, 3099-3106.

的 NO_3^- ，这与现行的硝酸根成键观点完全矛盾，由此开始了硝酸根离子配位化学的大量研究¹⁷(§11.3.7)。固体 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 实际上有2种形式，两种都具有由 NO_3 原子团桥连的铜原子链，但是它们的蒸气都是单体的(图28.3)。

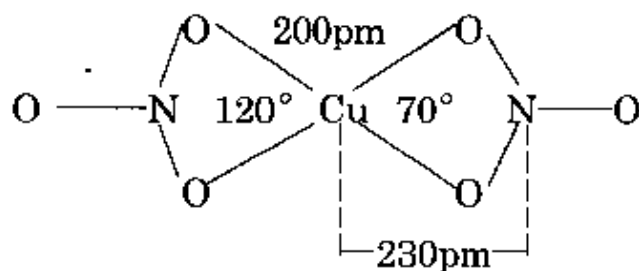


图 28.3 蒸气相中的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 分子(数值是近似的)

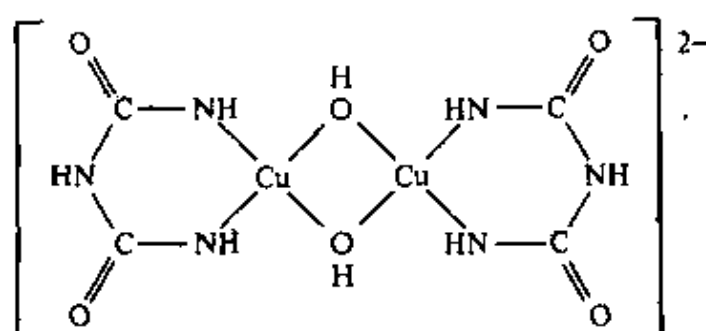
铜(II)的最常见配位数为4、5或6，但规则的几何结构很少，一般不易区分是平面正方形配位还是畸变八面体型配位。产生这种情况的原因在于Jahn—Teller效应 (§19.7)，而Jahn—Teller效应是一个 d^9 离子置于八面体晶体场之后，由于两个 e_g 轨道(d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$)被填充的情况不同产生的。这种情况偶然会形成压扁的八面体即“2+4”配位(2个短键和4个长键)，例如在固体 K_2CuF_4 中便是如此。然而一般情况是拉长的八面体型即“4+2”配位(4个短键和2个长键)。正如所料，若金属的 d_{z^2} 轨道已充满而其 $d_{x^2-y^2}$ 轨道半充满时就会是这样。最极端的情况相当于完全失去轴向配体，只留下平面正方形配合物。将较高能级上的s轨道混合到配位场的d轨道基本组中，其构型混合效应也好像是拉长而不是压扁^{17a}。拉长的结果使 Cu^{II} 配合物的第五、第六级稳定常数 (§19.3) 总比前四级的小很多，铜的氨配合物的制备就清楚地说明了这一点。将氨加到 Cu^{II} 水溶液中，直到最初的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀重新溶解，此后，当

¹⁷ C. C. Addison, N. Logan, and S. C. Wallwork, Structural aspects of co-ordinate nitrate groups, *Q. Revs.* **25**, 289–322(1971).

^{17a} M. Gerloch, The sense of Jahn—Teller distortions in octahedral copper(II) and other transition metal complexes, *Inorg. Chem.* **20**, 638–40(1981).

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 缓慢沉淀时将乙醇加到这种深蓝色溶液中^{*}, 便很容易得到四氨合物。铜的四氨合物从0.880g ml⁻¹的氨水中重结晶出来时得到的是紫蓝色的五氨合物, 但是第五个氨很容易失去。铜的六氨合物只能由液氨制得而且必须贮存在氨气氛中。铜的吡啶合物及其它单胺合物在性质上与其氨合物相似。同样, 螯合的N-给体配体如en、bipy和phen很难形成三配合物(不过这些配合物可用高浓度配体制备), 而5-配位的配合物如三角双锥结构的 $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{I}]^+$ 都有许多是知道的。大环N-给体酞菁形成的是平面正方形配合物, 其取代衍生物用于生产从蓝色到绿色的颜料。这些颜料在500°C以上仍很稳定, 广泛用于生产墨水、涂料和塑料制品。

在碱性溶液中, 缩二脲 $\text{HN}(\text{CONH}_2)_2$ 与硫酸铜(II)反应得到特征的紫色是由于生成了下列配合物与 $[\text{Cu}(\text{NHCONHCONH})_2]^{2-}$ 。



这是“缩二脲试验”的基本原理。将过量的NaOH溶液加到含有少量 CuSO_4 溶液的未知物质中: 若出现紫色则表明存在蛋白质或其它含肽键的化合物。

铜(II)还形成稳定的含有O-给体配体的配合物。除六水合物以外, 人们熟知的还有平面正方形的 β -二酮配合物(如从水溶液中沉淀出来并在非水溶剂中重结晶的 $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$)和用于Fe-

^{*} 这种溶液能溶解纤维素, 酸化后纤维素又重新沉淀出来。此事实用于生产人造丝的一种工艺过程。

hling试验(§28.3.1)的酒石酸配合物。

混合的O,N-给体配体如Schiff碱¹⁸也令人感兴趣,因为它不仅提供了Cu^{II}的平面正方形配位的例子,而且在固态时通过二聚还提供了Cu^{II}的正方锥型配位的例子(图28.4)。

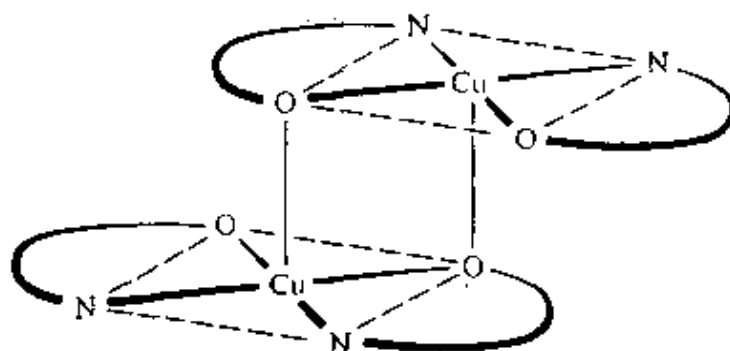


图 28.4 Cu^{II}在二聚的Schiff碱配合物里的正方锥型配位示意图。

类似的情况还发生在通过共用氧原子而二聚的铜(II)的双-丁二酮肟配合物中,不过这里的4个平面给体全是氮原子。铜(II)的羧酸盐¹⁹很容易由其水溶液结晶得到,至于铜(II)的较高级羧酸盐用合适的酸从乙酸盐的酒精溶液中沉淀的方法制备。20世纪50年代初期,人们曾发现绿色的一水合醋酸铜(II)的磁矩比单电子纯自旋值低(室温时为1.4BM,低于1.73BM),并发现与Curie定律相反,它的磁化率在270K左右达到最大值,而在较低温度下却迅速降低。这种化合物有二聚结构,2个铜原子被4个醋酸根桥联在一起(图28.5a)。很明显,铜原子的单个未配对电子按反铁磁性方式相互作用或“耦合”,从而产生一个能级较低的单一态(抗磁性的)和一个受热便可以达到的激发三重态(顺磁性的)能级(图28.5b)。因此能级

¹⁸ H. S. Maslen and T. N. Waters, The conformation of Schiff-base complexes of copper(II): A stereo-electronic view, *Coord. Chem. Revs.* 17, 137—76(1975).

¹⁹ J. Catterick and P. Thornton, Structures and physical properties of polynuclear carboxylates, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 20, 291—362(1977). R. J. Doedens, Structure and metal-metal interactions in copper(II) carboxylate complexes, *Prog. Inorg. Chem.* 21, 209—31(1976).

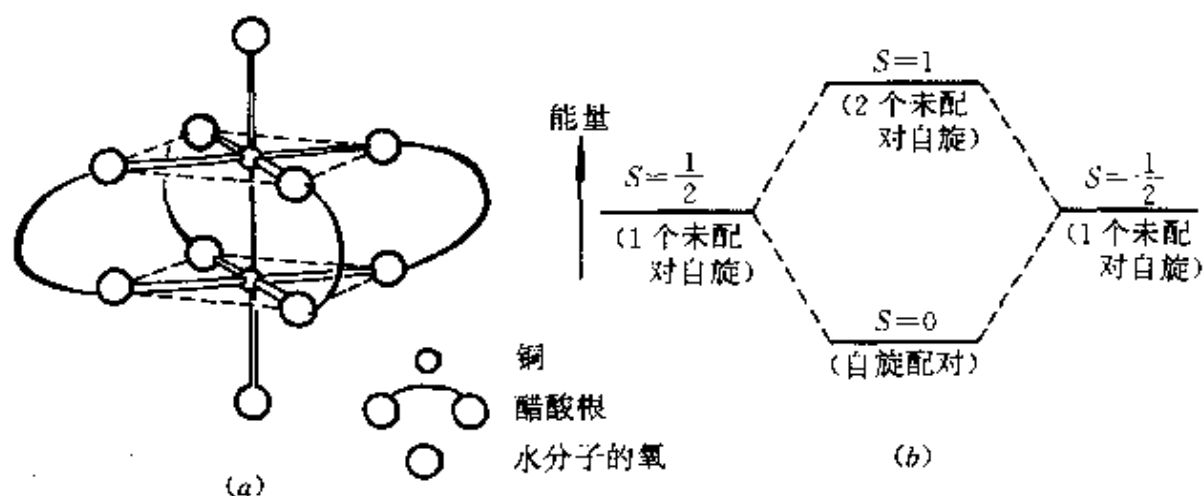


图 28.5 (a) 醋酸铜(II)的双核结构;
(b) 在双核醋酸铜(II)中的自旋单一态($2S+1=1$)
和自旋三重态($2S+1=3$)能级。

分裂只有几个 kJ mol^{-1} (室温时可供占据较高能级使用的热能 RT 约为 2.5kJ mol^{-1}), 而且随着温度的降低, 基态能级的充满数会增加, 最终可接近抗磁性。

类似情况在 Cu^{II} 的许多其它羧酸盐及其加合物(此时别的O-给体或N-给体配体代替了轴向上的水)中也存在。尽管对这些化合物的研究一直在进行, 但是对这种相互作用的真实机理并没有公认的见解, 也不知道此种作用的大小与羧酸根和轴向配体有关性质间的可能的联系。最简单的解释是假设单一态和三重态的能级是由铜原子的未成对电子的单一自旋相互作用造成的²⁰, B. N. Figgis和R. L. Martin还认为²¹, 这种相互作用采取的是铜的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道“面对面”重叠或 δ 重叠。然而, 这种相互作用也可能是 d_{z^2} 轨道的 σ 重叠, 或者是通过桥联羧酸根的 π 轨道所传递的一种“超交

²⁰ B. Bleaney and K. D. Bowers, Anomalous paramagnetism of copper acetate, *Proc. Roy. Soc. A*, **214**, 451-65(1952).

²¹ B.N. Figgis and R. L. Martin, Magnetic studies with copper(II)salts. Part I. Anomalous paramagnetism and δ -bonding in anhydrous and hydrated copper(II) acetate, *J. Chem. Soc.* 1956, 3837-46.

换”相互作用。还可以区分为电子基本上留在单个金属原子上的相互作用与在单个分子轨道中的两个电子的共价配对作用²²。这就在该处理方法中引进一个附加的可供调节的参数,已经证明,这种参数(而不是模型的本身的任何正确性)才是能使理论与实验更符合一些的原因。

看来一般情况是烷基羧酸盐的磁相互作用要比芳基羧酸盐的大,而轴向N-给体又比O-给体的大。很难由已发表的结果推出更多的关系,因为除了双核以外还有多聚的或同分异构的形式,此外还可能有单核杂质。因此还需要准确的结构数据,但可用的资料真是太少了。

铜(II)的其它有立体化学意义的配合物有卤合铜(II)阴离子²³,它可以从相应的卤化物混合溶液中结晶出来。这种固体的结构主要取决于反荷阳离子。化合物 MCuCl_3 ($\text{M}=\text{Li}, \text{K}, \text{NH}_4$) 含有红色的平面型离子 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$,而 CsCuCl_3 则为多聚结构,其中 CuCl_6 八面体[(4+2)配位]共用相对位置上的面。 $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ 盐的变体甚至更多²⁴,它包括5-配位的三角双锥型配位及正方锥配位,此外还有 $[\text{dienH}_3][\text{CuCl}_4]\text{Cl}$,它含有平面正方阴离子并表现出异乎寻常的铁磁性和抗铁磁性的混合性质²⁵。但是引起人们最大兴趣的却是 $[\text{CuX}_4]^{2-}$ 盐:例如 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$,其结构范围从平面正方形到四面体型(§19.4),这取决于阳离子。平面正方形的 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 通

²² R. W. Jotham and S. F. A. Kettle, Antiferromagnetism in transition-metal complexes. Part I. Metal-metal bonding and spin exchange in binuclear copper(II) complexes, *J. Chem. Soc. (A)* 1969, 2816-20; Part II. *ibid.* 1969, 2821-5.

²³ D. W. Smith, Chlorocuprates(II), *Coord. Chem. Revs.* 21, 93-158(1976).

²⁴ L. Antolini, G. Marcotrigiane, L. Menabue, and G. C. Pellacini, Spectroscopic and structural investigation on the pentachloro- and (mixed pentahalocuprates(II) of the N-(2-ammoniummethyl)-piperazinium cation. The first case of monomeric pentahalocuprate(II) having square pyramidal structure, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 130-9(1980).

²⁵ D. B. Losee and W. E. Hatfield, Field dependent magnetic susceptibilities of diethylenetriammonium chlorocuprate(II), $[(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2][\text{CuCl}_4]\text{Cl}$, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8169-70 (1973).

常是绿色的,而四面体型的 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 则是橙色的。 $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$ 常作为平面正方形几何结构的实例,但是,它的两个较长的Cu—Cl距离为279pm(与之相比,4个Cu—Cl的距离为230pm),因此用(4+2)配位来描述它更为合理。在 $[\text{EtNH}_3]_2[\text{CuCl}_4]$ 盐中,比较长的Cu—Cl距离进一步增大到298pm。但是平面正方形的 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 最明显的例子是近期制成的美舍东(methadone)盐²⁶。在这种盐里第五个和第六个Cl原子与 Cu^{II} 的距离大于600pm。在另一极端情况下, $\text{Cs}_2[\text{CuX}_4]$ (其中 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)和 $[\text{NMe}_4]_2[\text{CuCl}_4]$ 接近四面体几何构型,而且在水溶液中好像仍是这种几何构型,因为这两种相的电子光谱相同。 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 的Cu—Cl距离接近223pm,而且这种有些扁平的(Jahn-Teller畸变的)四面体有四个Cl—Cu—Cl角在 $100^\circ \sim 103^\circ$ 范围内,而另外两个角增大到 124° 或 130° 。 $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ 的角度变形几乎与此相同:4个在 $100^\circ \sim 102^\circ$,余下的为 126° 和 130° 。

铜(II)的电子光谱与磁性²⁷

由于 d^9 结构可以反过来看成是 d^1 结构(见§19.8),故可以预料出其较简单的光谱。 Cu^{II} 的单一的很宽的吸收带范围在 $11\ 000 \sim 16\ 000\text{cm}^{-1}$,这确实使其大量的化合物为蓝色或绿色。然而,正如已经注意到的那样, d^9 离子的特点是对八面体对称性有很大的畸变,而且因为有许多决非容易确认清楚的跃迁使吸收带不对称。预计在晶体场中,自由离子的基态 2D 项像 d^1 离子的 5D 项(§23.3.7)一样以相同的方式分裂,对光谱也可作类似的解释。但是,由于在 Cu^{II} 的吸收带发生更大重叠,所以上述设想难以成立。

四面体配位离子的 T 基态谱项包括轨道对磁矩的作用

²⁶ H. C. Nelson, S. H. Simonsen and G. W. Watt, Novel methadone salt containing a discrete, squareplanar CuCl_4^{2-} anion: X-ray crystal and molecular structure of bis(1-methyl-4-oxo-3,3-diphenylhexyl)-dimethylammonium) tetrachlorocuprate(II), *JCS Chem. Comm.* 1979, 632.

²⁷ B. J. Hathaway, Stereochemistry and electronic properties of the copper(II) ion, *Essays in Chemistry* 2, 61—92(1971), Academic Press, London.

(§19.10), 因此会超过 $\mu_{\text{纯自旋}}$ 的值(1.73BM)。但是, 由于受激发的 T 谱项会混到基态谱项中去, 预期八面体配位离子的 E 基态谱项也产生一个超过1.73BM的磁矩 $[\mu_e = \mu_{\text{纯自旋}} - (1 - 2\lambda/10Dq)]$, 而较高的 λ 值(-850cm^{-1}), 又会使这种作用十分明显。磁性低的化合物磁矩在1.9~2.2BM范围内, 其中几何构型接近八面体型的化合物的磁矩在这一范围的较低端, 而几何构型接近四面体型的化合物的磁矩在较高端。但是, 除非有其它证据的支持, 使用磁矩的测量值来判断几何构型可能不太可靠。

氧化态I(d^{10})

本族氧化态为+1的三种阳离子如果没配位到容易极化的配体上, 都是抗磁性和无色的。前面已经讲过, 二价铜离子的水合热很高, 这使 Cu^+ 离子在水溶液中很不稳定, 易歧化 $[2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu(s)}]$ 。最近的研究表明²⁸, 25°C时 $K(=[\text{Cu}^{2+}][\text{Cu}^+]^2)$ 值很大, 为 $(5.38 \pm 0.37) \times 10^6 \text{ mol}^{-1}$, 其标准还原电势的计算值为:

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0.5072\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.1682\text{V}$$

尽管如此, 在溶解度很低的化合物中, 或者通过与具有 π -受体性质的配体配位, 则 Cu^+ 很稳定。其一般的立体化学是四面体型的, 像配合物 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{L-L})_2]^+$ (如 $\text{L-L} = \text{bipy, phen}$)中那样。但是, 由于其配位数也可能较低所以还形成其它形式的立体化学。例如, 当 CuCl 溶解在盐酸中, 便形成配位数为2的直线型 $[\text{CuCl}_2]^-$, 此外还有在固态 $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ 中那样的3配位的, 它是由几乎是平面三角型的 $\text{Cu}(\text{CN})_3$ 单元结合成的聚合链(图28.6)。最近已经证实^{28a}, 在 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中有单个的平面型阴离子 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 。

²⁸ L. Cravatta, D. Ferri, and R. Palombi, On the equilibrium $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu(s)} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 593—8(1980).

^{28a} C. Kappenstein and R. P. Hugel, Existence of the monomeric $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$ anion in the solid state. Molecular structure and disorder of sodium tricyanocuprate(I) trihydrate, *Inorg. Chem.* **17**, 1945—9 (1978).

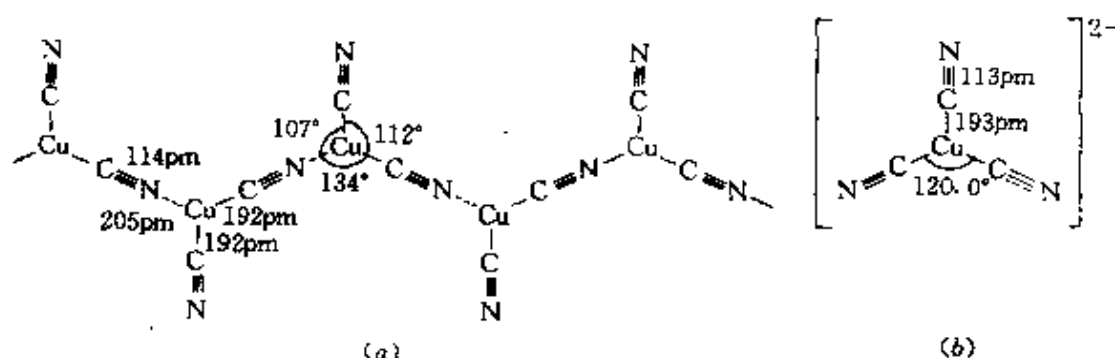
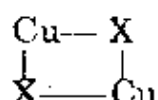


图 28.6 (a) 在 $K[Cu(CN)_2]$ 中, 由 CN 桥连接而形成螺旋型阴离子 $[Cu(CN)_2]^-$ 的 Cu^I 原子链。
 (b) $Na_2[Cu(CN)_3] \cdot 3H_2O$ 中两类 $[Cu(CN)_3]^{2-}$ 离子中的一种(另一种的 $Cu-C$ 为 195 pm, $C-N$ 为 116 pm)。

Cu^I 的多聚及低聚配合物正愈来愈为人们所熟悉, 其中最重要的是不含任何 $M-M$ 键的 $[CuXL]_4$ 型配合物 ($X =$ 卤阴离子, $L =$ 膦、胂)²⁹, 它们都是由下列单元构成的:



这些单元排列起来形成由四面体组成的“立方烷”(cubane)型结构(图28.7a), 而且四面体中的铜原子在每个面的上方均有卤阴离子桥联; 如果 L 和 X 足够大, 便形成敞开的“阶梯式”(或“椅式”)结构(图28.7b)。 Cu_4 四面体结构还存在于某些配合物如 $[Cu_4(SPh)_6]^{2-}$ 和 $[Cu_4OCl_6(OPPh_3)_4]$ 里, 在 $[Cu_4(SPh)_6]^{2-}$ 中 $S-$ 给体配体桥接在四面体的棱边上(图28.7c)³⁰; 在 $[Cu_4OCl_6(OPPh_3)_4]$ 中氯离子也桥连在四面体的棱边上, 而氧原子却处于四面体的中心(图28.7d)³¹。

²⁹ M. R. Churchill, B. G. DeBoer, and S. J. Mendak, Molecules with an M_4X_4 core. V. Crystallographic characterization of the tetrameric “cubane-like” species triethylphosphinecopper(I) chloride and triethylphosphinecopper(I) bromide, *Inorg. Chem.* **14**, 2041-7 (1975).

³⁰ I. Dance and J. C. Calabrese, The crystal and molecular structure of the hexa(μ_2 -benzenethiolato)tetracuprate(I) dianion, *Inorg. Chim. Acta* **19**, L41-L42 (1976).

³¹ J. A. Bertrand and J. A. Kelley, Preparation, structure, and properties of the tetramethylammonium salt of μ_4 -oxo-hexa- μ -chloro-tetra(chlorocuprate(II)) *Inorg. Chem.* **8**, 1982-5 (1969).

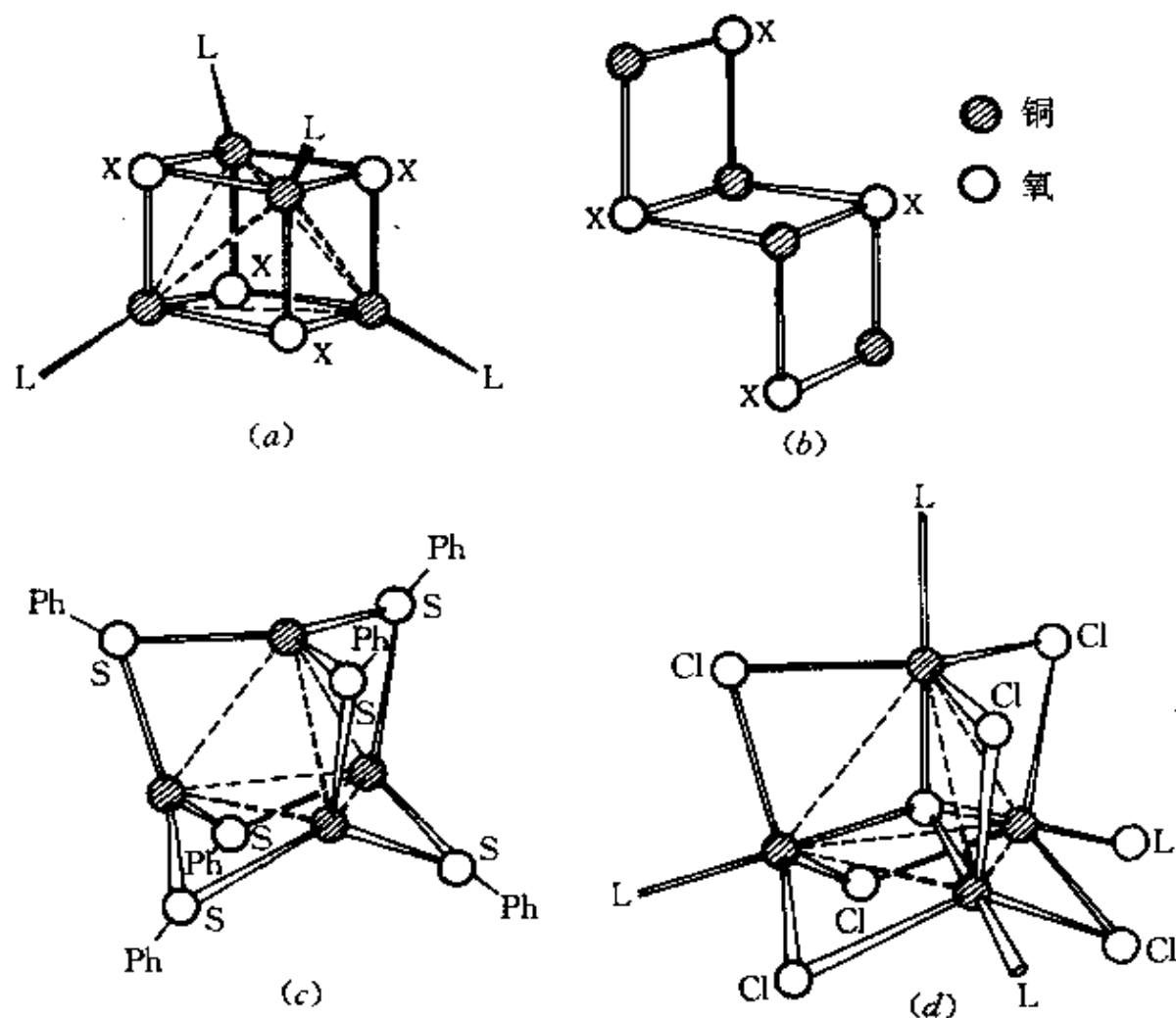
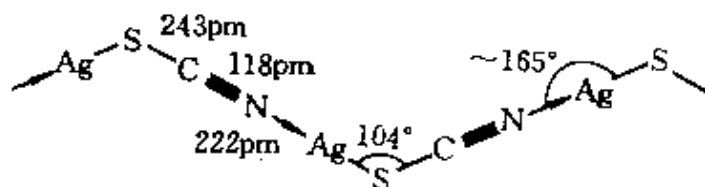


图 28.7 某些 Cu^{I} 的簇合物

- (a) “立方烷”配合物 $[\text{CuXL}]_4$, 其中 X =卤阴离子, L =磷或肟;
 (b) “阶梯式”配合物 $[\text{CuXL}]_4$, 其中 X =卤阴离子, L =磷或肟;
 (c) $[\text{Cu}_4(\text{SPh})_6]^{3-}$;
 (d) $[\text{Cu}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_4]$, 其中 $\text{L}=\text{OPPh}_3$.

+1是银最熟知的氧化态, 而且 Ag^{I} 能与大多数阴离子形成盐。这些盐多数不溶于水(硝酸银高氯酸银和氟化银除外), 所以 Ag^{I} 显得很难与氧配位。高氯酸银(I)和氟化银(I)是极少数能形成水合物的 Ag^{I} 盐, 引人注意的是它们的溶解度高得惊人(在 25°C 分别为 5570g l^{-1} 和 1800g l^{-1}), 银(I)水合离子虽存在于水溶液中, 但显然只是二水合物 $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 。 Ag^{I} 的典型配位数为2, Ag^{I} 不像

Cu^I 那样,它不太容易形成4配位的四面体型配合物。 Ag^I 与N-给体、P-给体和S-给体配体形成种类繁多的直线型配合物,其中一些有很重要的实际价值。大家熟知的 AgCl 溶于氨水是由于形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;在照相“定影”过程中形成的是 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$,这已讨论过了 (§28.3.3);氰化物提取法要靠形成 $[\text{M}(\text{CN})_2]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$, 与此对比 Cu 形成聚合的 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$,见图28.6)。 AgCN 本身是直线型聚合物 $\{\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\}$,但是 AgSCN 是非直线型的,这主要是由于硫的 sp^3 杂化使其成锯齿形结构;在 Ag^I 原子周围也有轻度弯曲:

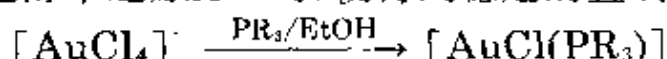


因为螯合配体不能形成直线型配合物,所以它们与 Ag^I 常形成聚合物种,而这些化合物中 Ag^I 的配位数高于2,正如近乎四面体形的联膦和联胲配合物 $[\text{Ag}(\text{L}-\text{L})_2]^+$ 中那样。 Ag^I 的4配位还存在于四聚的膦卤化物和胲卤化物 $[\text{AgXL}]_4$ 中。 $[\text{AgXL}]_4$ 类似于铜的同类物(图28.7),也有“立方烷”和“阶梯式”(或“椅式”)的形式,确实有人已证明 $[\text{AgI}(\text{PPh}_3)]_4$ 存在这两种形式³²。更高级的集聚核也可能存在,例如在环己烷硫基银配合物 $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{H}_{11})]_{12}$ 中,最近有人报导³³,它是由Ag原子和S原子相间排列形成的24员皱折环组成的。

³² B.-K. Teo and T. C. Calabrese, Stereochemical systematics of metal clusters. Crystallographic evidence for a new cubane=chair isomerism in tetrameric triphenylphosphine silver iodide, $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ag}_4\text{I}_4$, *Inorg. Chem.* **15**, 2474—86 (1976).

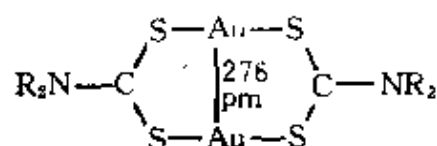
³³ I. G. Dance, On the molecularity of crystalline cyclohexanethiolato-silver (I), *Inorg. Chim. Acta* **25**, L17—L18 (1977).

像 Ag^+ 一样, Au^+ 也很容易形成二配位的配合物, 其中 $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 具有重大的技术价值。但是它极易氧化, 也很容易歧化成 Au^{III} 和 Au^0 , 这使得它的全部二元化合物 (AuCN 除外) 对水不稳定。它是更明显的亲较重给体原子 P、As 和 S 的 *b* 类金属或“软”金属。当叔膦在乙醇中还原 Au^{III} 时, 便得到稳定的直线型配合物:



通过复分解反应, 配体氯可以被其它卤素和拟卤素配体替代。在化学计量为 $[\text{AuL}_2\text{X}]$ 的膦配合物中存在着平面三角型配位的 Au^+ 。4 配位尽管可能存在但却不太普遍。 Au^+ 与联膦形成几乎是四面体的配合物 $[\text{Au}(\text{diars})_2]^+$, 但是由于某些不清楚的原因, 单齿配体膦的无色配合物 $[\text{AuL}_4]^+[\text{BPh}_4]^-$ 却没能形成规则的四面体型几何结构³¹。

Au^+ 与二硫代氨基甲酸根的配合物含有直线型的 $\text{S}-\text{Au}-\text{S}$ 配位, 但它是二聚体, $\text{Au}-\text{Au}$ 的距离为 276 pm, 能与金属金里的 288 pm 相比



较, 说明其中有金属—金属键:

在陶瓷和玻璃上热镀金的生产中经常使用一种涂料, 它是由 Au^{III} 的氯配合物和溶解在有机溶剂中的含硫树脂组成的, 似乎聚合物才能使金可溶。

金的簇合物¹²⁻³⁵

尚未发现金像铜和银那样形成聚合型配合物, 但是金却有一系列各种各样的有色簇合物, 其中金的平均氧化态小于 1 并且含有 $\text{M}-\text{M}$ 键。这些簇合物可以通过一般的还原方法制备, 通常是用氢

³¹ P. G. Jones, Is regular tetrahedral geometry possible in gold(I)-phosphine complexes? X-ray crystal structures of three modifications of $(\text{PPh}_3)_4\text{Au}^+\text{BPh}_4^-$ *JCS Chem. Comm.* 1980, 1031—3. But see also, R. C. Elder, E. H. K. Zeiher, M. Onady and R. R. Whittle, Nearly regular tetrahedral geometry in a gold(I)-phosphine complex. X-ray crystal structure of tetrakis(methyldiphenylphosphine) gold(I) hexafluorophosphate, *JCS Chem. Comm.* 1981, 900—1.

³² D. M. P. Mingos, Molecular-orbital calculations on cluster compounds of gold, *JCS Dalton* 1976, 1163—9.

硼化钠还原金的膦卤化物制得。黄色的 $[\text{Au}_6\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{Me})_3\}_6]^{2+}$ 是由6个金原子构成的八面体组成的,其中每个金原子都连有一个膦。在红色 $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ 中,每个金原子都连一个膦,但是有一个金原子可以看成是在其余七个金原子的中心,这七个金原子中有6个形成一个椅子状的六角形(图28.8a)³⁶。在绿色的 $[\text{Au}_9\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{Me})_3\}_9]^{3+}$ 及 $[\text{Au}_{11}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{F})_3\}_7\text{I}_3]$ 中有一个金原子完全被其它的金原子包围而没有配体与它相连(图28.8 b和c)。这种集聚成核作用趋近于金属金中的情况,对此勿需奇怪。因为这些制备方法和用于生产胶态金的方法属于同一类型。新近,用 $[\text{Ti}(\eta-\text{C}_7\text{H}_8)_2]$ 还原 $[\text{AuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ 之后,分离出一种暗红色的、有中心原子的二十面体型簇状阳离子 $[\text{Au}_{13}\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}]^{3+}$ 的 $[\text{PF}_6]^-$ 盐。在这一领域中,最近的刊物^{36a}报导了金的一些配合物

³⁶ M. Manassero, L. Naldini, and M. Sansoni, A new class of gold cluster compounds. Synthesis and X-ray structure of the octakis(triphenylphosphine)gold dializarinsulphonate, $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{alix})_2$, *JCS Chem. Comm.* 1979, 385-6. F. A. Vollenbroek, W. P. Bosman, J. J. Bour, J. H. Noordik, and P. T. Beurskens, Reactions of gold-phosphine cluster compounds. Preparation and X-ray structure determination of octakis(triphenylphosphine)octagold bis(hexafluorophosphate), *JCS Chem. Comm.* 1979, 387-8; 还可见 *Inorg. Chem.* **19**, 701-4(1980); *JCS Chem. Comm.* 1979, 1162-3; C.E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, D. M. P. Mingos, and A. J. Welch, Synthesis and X-ray structural characterization of the centred icosahedral gold cluster compound $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_3$; the realization of a theoretical prediction, *JCS Chem. Comm.* 1981, 201-2.

^{36a} J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman and J. H. Noordik, Synthesis and X-ray crystal structure determination of the cationic gold cluster compound $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7](\text{NO}_3)_2$, *JCS Chem. Comm.* 1981, 1218-9. J. W. A. VANDER Velden, J. J. Bour, B. F. Otterloo, W. P. Bosman, and J. H. Nordik, Synthesis of a new heteronuclear gold-cobalt cluster. Preparation and X-ray structure determination of tetrakis(triphenylphosphine)bis(tetracarbonyl-cobalt)hexagold, *JCS Chem. Comm.* 1981, 583-4. K. P. Hall, B. C. R. Theobald, D. I. Gilmour, D. M. P. Mingos, and A. J. Welch, Synthesis and structural characterization of $[\text{Au}_9\{\text{P}(p-\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3\}_9](\text{BF}_4)_3$; a cluster with a centred crown of gold atoms, *JCS Chem. Comm.*, 1982, 528-30. M. Green, A. G. Orpen, I. D. Salter, and F. G. A. Stone, Hydrido-bridged complexes of gold and silver: X-ray crystal structure of $[\text{AuCr}(\mu-\text{H})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$, *JCS Chem. Comm.* 1982, 813-4. L. W. Bateman, M. Green, J. A. K. Howard, K. A. Mead, R. M. Mills, I. D. Salter, F. G. A. Stone, and P. Woodward, Replacement of hydrido-ligands in $[\text{Ru}_3(\mu-\text{H})_3(\mu_3-\text{COMe})(\text{CO})_9]$ and $[\text{Ru}_4(\mu-\text{H})_4(\text{CO})_{12}]$ by triphenylphosphinegold groups: X-ray crystal structures of $[\text{AuRu}_3(\mu-\text{H})_2(\mu-\text{COMe})(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Au}_2\text{Ru}_3(\mu_3-\text{COMe})(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2]$, and $[\text{Au}_3\text{Ru}_4(\mu-\text{H})(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_3]$, *JCS Chem. Comm.* 1982, 773-5.

的制备和结构鉴定。它们是暗红棕色的簇合物 $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ 、对空气稳定的暗红棕色的复合金属簇合物 $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 、金棕色的中心为冠状簇合物 $[\text{Au}_9\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{OMe})_3\}_3]^{3+}$ 和第一种以氢桥联的金配合物——黄色的 $[\text{AuCr}(\mu\text{-H})(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$ 。

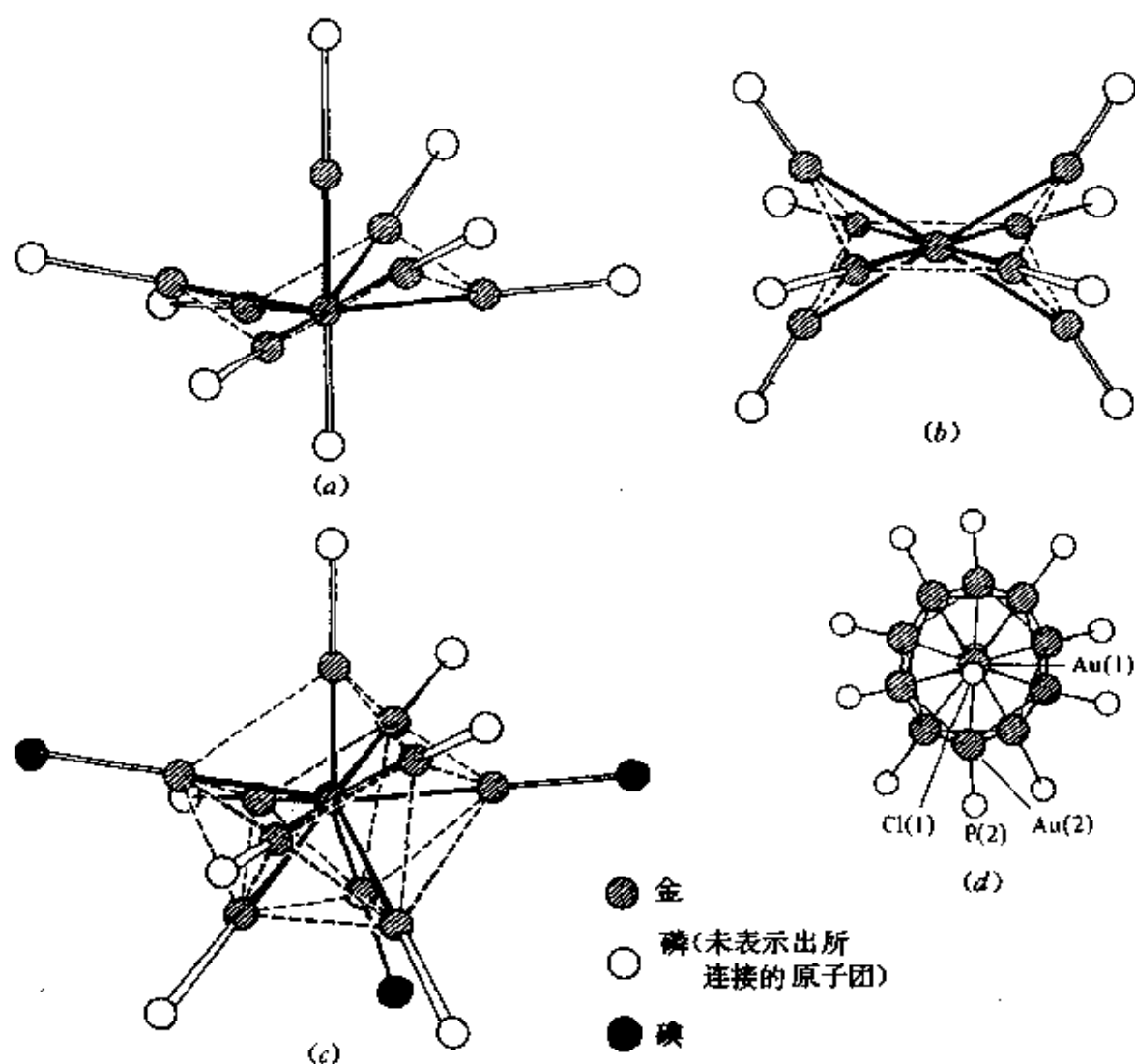


图 28.8 金的一些簇合物。注意,在这些结构中心普遍存在椅状六角型,如(a),(b)和(c)中的阴影所示:

(a) $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$; (b) $[\text{Au}_9\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{Me})_3\}_3]^{3+}$;

(c) $[\text{Au}_{11}\text{I}_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{F})_3\}_3]$; (d) $[\text{Au}_{10}\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}]^{3+}$ 。在(d)中,二十面体的第12个金原子和第13个(中心的)金原子被Au(1)遮住了。

也开始发现了铜的簇合物,例如浅黄色盐 $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+[\text{Cu}_5\text{Ph}_6]^-$,它是在 -20°C 时用 LiPh 处理 Et_2O 中的 CuBr 悬浊液,并从 $\text{thf}/\text{Et}_2\text{O}$ 中重结晶制备出来的;其阴离子是一种含有5个 Cu 原子的“扁形三角双锥体”,在6条斜边的上方各有一个桥连的 Ph 原子团: $\text{Cu}_{\text{轴向}}-\text{Cu}_{\text{赤道}}$ 为 245pm , $\text{Cu}_{\text{赤道}}-\text{Cu}_{\text{赤道}}$ 为 315pm ^{36b}。

28.3.5 铜的生物化学³⁷

金属的铜和银都具有杀菌能力^{*},金的某些硫醇配合物已经用于治疗风湿性关节炎,但是本族中只有铜具有维持生命的生物化学作用。

在大量软体动物的血液里,携氧的色素并不是血红蛋白而是血蓝蛋白,即分子量为 10^6 数量级的蛋白质,它显然含有一对 Cu^{II} 离子,这对铜离子因强反铁磁性耦合而具有抗磁性。可惜,正如本领域中许多事例一样,它的结构细节尚未确定。

一个成年人身体里大约含铜 100mg (大多数连在蛋白质上,在金属中只有铁和锌超过了这一数量),而且每天还需摄入铜约 $3\sim 5\text{mg}$ 。铜不足会引起贫血症,而先天性的不能排泄铜会引起铜的累积(Wilson病)。前面曾提到过(§25.3.5),铜是与血红素一起存在于电子转移媒介细胞色素氧化酶中的,其作用模式尚不清楚,但似乎以 $\text{Cu}^{II}/\text{Cu}^I$ 对而发挥作用,它将电子从血红素转移到 O_2 分子上,以促进 O_2 分子转化成 H_2O 。半乳糖氧化酶是一种酶,它催化半乳糖中的 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 氧化成 $-\text{CHO}$,同时促使氧还原成 H_2O_2 。尽管确凿的证据很少,但这里很可能涉及到 $\text{Cu}^{II}/\text{Cu}^I$ 对,不过只有单个

* 古代波斯国曾无意识地运用这种性质,根据当时的法律,饮用水必须保存在光亮的铜容器中。

^{36b} P. G. Edwards, R. W. Gellert, M. W. Marks, and R. Bau, Preparation and structure of the $[\text{Cu}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^-$ anion, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2072-3(1982).

H. Beinert, Structure and function of copper proteins *Coord. Chem. Rev.* **23**, 119-29(1977). H. Sigel(ed.) *Metal Ions in Biological Systems. Vol 13 Copper Proteins*. Marcel Dekker, New York, 1981. 394pp.

Cu原子存在的事实却间接证明了这时的2-电子转移是由 $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ 对进行的。

在植物界,铜的几种蛋白质(称为“蓝色蛋白质”)无疑是通过 $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ 对起着1-电子转移媒介的作用。这些化合物的令人费解的特性是其颜色的强度至少比简单的铜的缩氨酸配合物强十倍。由于这里只涉及一个铜原子,所以不可能产生 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 的电荷转移。再者,由于只有有限的结构资料,所以这样一些解释必然是试探性的。可能其主要的光谱吸收是由于电荷横跨 $\text{Cu}-\text{S}$ 键转移而产生的,或者可能因为它们是 $d-d$ 带,其强度由于 Cu^{II} 处在近似四面体的位置上而自然被加强了。四面体结构对于 Cu^{II} 来说是不寻常的,但对 Cu^{I} 则最有利。

铜的生物化学在当今是个有着重要意义的活跃的领域。

28.3.6 有机金属化合物^{3,6,12}

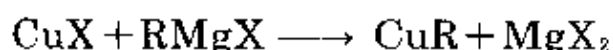
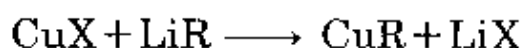
常温下,铜、银、金不能形成电中性的二元羰基化合物[†]。但是铜和银可形成不稳定的金属羰基卤合物 $[\text{M}(\text{CO})\text{Cl}]$ 。这些无色的化合物可以由CO与 MCl 作用而制得,或者将CO鼓泡通过浓 HCl (或氨水)中的 CuCl 溶液而得到(由于金的这类化合物对湿气十分敏感,故此法只适于铜)。这后一种反应实际上可用于定量地测定气体中CO的含量。用类似方法,可以在无水的情况下或在溶液中制得 Cu^{I} 、 Ag^{I} 与许多烯烃、炔烃形成的 $[\text{MLX}]$ 类型的配合物(它们常是聚合物)。这些化合物一般不太稳定,离析时常会分解。银的配合物已经受到最大关注,并发现银-烯烃键在热力学上比较

[†] 已经采用将Cu或Ag的蒸气与CO在6~15K的温度下凝聚合成而制得一些羰基化合物如 $\text{M}(\text{CO})_x$ 、 $\text{M}_2(\text{CO})_6$ 、 $\text{M}(\text{CO})_2$ 和 $\text{M}(\text{CO})$ 。其中 $[\text{Ag}(\text{CO})_2]$ 是绿色平面型的顺磁性物质,在25~30K以上它可能由于形成 $\text{Ag}-\text{Ag}$ 键而双聚^{3*}。

^{3*} D. McIntosh and G. A. Ozin, Synthesis using metal vapours. Silver carbonyls. Matrix infrared, ultraviolet-visible, and electron spin resonance spectra, structures and bonding of $\text{Ag}(\text{CO})_2$, $\text{Ag}(\text{CO})_2$, $\text{Ag}(\text{CO})_2$, and $\text{Ag}_2(\text{CO})_6$, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3167-3175(1976), and references therein.

弱,例如比相应的铂—烯烃键弱。还发现银—烯烃键有些不对称,似乎铜族金属的 π 键比较弱。金也能形成烯烃配合物,但是不像银那么容易,它只与高分子量的烯烃形成配合物。

本族各 M^I 金属都可以形成 $M-C$ 型 σ 键。 Ag^I 的简单烷基和芳基化合物不如 Cu^I 的稳定,而 Au^I 的相应化合物一直没分离出来,显然 Au^I-R 键需要一种配体(如膦)才能稳定存在。烷基铜和芳基铜可由 LiR 或Grignard试剂与 Cu^I 卤化物作用而制得:



$CuMe$ 是黄色的多聚固体,它在空气中干燥会爆炸。 $CuPh$ 是白色的多聚物,虽然它比较稳定但仍与空气和水作用。通过 C_5H_6 、 CuO 和 PEt_3 在汽油醚中反应而制成的 σ -环戊二烯配合物 $[Cu(\eta^1-C_5H_5)(PEt_3)]$ 的稳定性大得多,还知道有类似的 Au^I 配合物 $[Au(\eta^1-C_5H_5Me)(PPh_3)]$ 。像铜的烷基化合物一样,还可以制得 Au^I 的烷基化合物,但是同时要有一种合适的配体存在,例如:



这种无色固体是由直线型单体组成的。

1907年W.J.Pope和C.S.Gibson发现了 Au^III 的烷基衍生物,它们包括本族中一些最熟悉的稳定有机化合物,而且因不需要有起稳定作用的 π -键配体而受到重视。它们有三种类型:

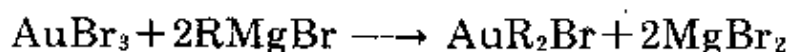
AuR_3 (稳定,它们都只存在于 $-35^\circ C$ 以下的醚中);

AuR_2X (最稳定); $X =$ 阴离子配体,尤其是 Br^-

$AuRX_2$ (不稳定,只鉴定过二溴化物)

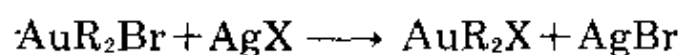
相应的芳基衍生物很少而且不稳定。例如白色的 $AuMe_3$ 在 $-35^\circ C$ 以上分解,但在 $[AuMe_3(PPh_3)]$ 中被稳定化,而 $AuPh_3$ 尚未发现。

二烷基金(III)的卤化物一般是由其三溴化物和Grignard试剂制备的:

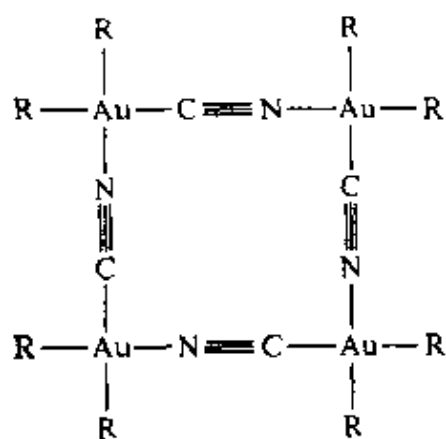
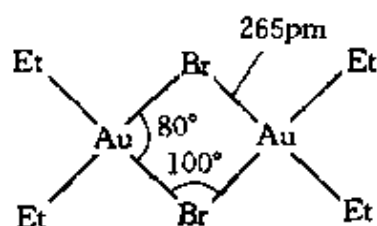


可用合适的银盐通过复分解反应使许多其它阴离子取代二烷基溴

中的溴:



在结构已经确定的各种情况下, Au^{III} 是平面4配位的, 并且尽可能满足这一点而形成多聚体。例如 Au^{III} 的卤化物是双聚体, 而与氰根(它形成的是直线型桥键而不是弯曲的桥键)则生成四聚物:



第 29 章

锌 镉 汞

29.1 引 言

用炭还原 ZnO 制取锌需要 $1\ 000^{\circ}\text{C}$ 或更高的温度。由于锌在这样高的温度下是蒸气而且很容易再氧化,所以要用某种制冷设备在隔绝空气的条件下收集锌。这种制备锌的工艺很可能在13世纪首先出现在印度,然后传入中国(明朝(1368~1644)曾用过锌币)。通过熔炼混合矿石制备锌合金无须将锌分离出来,当然这种制法更容易。在早期的埃及铜样品中含有少量锌,这无疑直接反映了当地矿物的成分。但是,巴勒斯坦黄铜(公元前1400~1000年,含锌约23%)则必定是有意地将铜矿石与锌矿石混合在一起生产的,塞浦路斯以及后来德国科隆地区的罗马教徒也曾用类似的方法生产过黄铜。

在中世纪的欧洲,并没有有意识地生产锌,然而在生产铅、银和黄铜时因偶然的凝聚曾得到过少量的锌。大约在1605年以后,欧洲才通过东印度公司从中国进口锌。18世纪初,英国的锌工业始于Bristol地区,并很快地发展到Silesia和比利时。锌(zinc)名称的起源尚不清楚,但是从金属锌外观来看,认为起源于zinke(德文,含义为穗状花或齿状物)比较合理。

汞比较容易由它的矿石朱砂(HgS)提炼。早在公元前500年(可能更早),地中海一带便用汞齐法提炼金属了。古代曾广泛地用朱砂作颜料(朱红色)。在一千多年的时间里(直到1500年),炼丹士们一直认为这种金属汞是将贱金属变成金的关键,常用汞齐镀金,并

生产仿金和仿银。由于汞具有可流动性, 所以用罗马神话里神的信使(mercury)来命名, 而符号Hg则来源于hydrargyrum(拉丁文, 含义为液体银)。

镉的发现要晚得多。1817年Göttingen的F. Stromeyer注意到附近冶炼厂使用的“碳酸锌”(calamine, 现在称为“水锌矿”)是黄色而不是白色的。这种矿石不含铁, 所以黄色不是由铁引起的, 它起因于一种新元素。新元素是在这种锌矿石中发现的, 所以用此矿石的名称(希腊文καδμεια即镉土, 是水锌矿的古称)命名。

29.2 元 素

29.2.1 元素在地球上的丰度和分布

锌在地壳中的丰度为76ppm, 大约与铷(78ppm)相等, 比铜(68ppm)稍多。镉的丰度为0.16ppm, 与铈(0.2ppm)相当, 是汞(0.08ppm)的两倍。汞的丰度与银(0.08ppm)相等, 与硒(0.05ppm)接近。锌、镉、汞这3种元素都是“亲硫元素”(§15.1.2), 因此地壳凝固时, 在主要是还原性的气氛中, 它们以硫化物相析出, 故它们最重要的矿石是硫化物^{1,2}。后来, 由于岩石风化, 锌被浸出而沉积, 成碳酸锌、硅酸锌和磷酸锌。

锌的主要矿石是闪锌矿ZnS(欧洲称之为zincblende, 美国称之为sphalerite)和ZnCO₃矿(欧洲称为水锌矿(calamine), 美国称为菱锌矿(smithsonite)[†])。较大的锌矿分布在加拿大、美国和澳大利亚。不太重要的锌矿是异极矿Zn₄Si₂O₇(OH)₂·H₂O和锌铁矿(Zn, Fe)O·Fe₂O₃。镉以硫镉矿CdS存在, 但是大多数锌矿中存在

¹ C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams, *Inorganic Chemistry*, Vol. II, pp. 605—15, Oxford University Press, Oxford, 1966.

² R. G. Burns, *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, Cambridge University Press, Cambridge, 1970, 224pp.

[†] 因James Smithson(华盛顿的Smithson研究院的奠基人)而得名。美国将碱式碳酸锌称为水锌矿(calamine)。

的0.2%~0.4%的CdS是镉在商业上唯一重要的来源。朱砂(即辰砂)HgS是汞的唯一重要矿物和来源,它存在于早先的火山活动沿线。最有名的、分布范围最广的大汞矿在西班牙的阿尔马登(Almaden),这些矿石含汞量高达6%~7%,自罗马时代起就一直开采着。其它汞矿含汞量常小于1%,它们分布在(前)苏联、阿尔及利亚、墨西哥、(前)南斯拉夫和意大利。

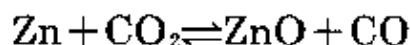
29.2.2 单质的制备与用途^{3,4}

90%以上的锌是从硫化物矿石中提炼的。提取锌时,先用沉降法或浮选法使矿物达到常规的物理富集程度,随之煅烧得到氧化锌(所产生的SO₂用于制造硫酸),然后将ZnO用电解法处理或与焦炭共同熔炼。电解处理时,先用稀H₂SO₄从粗ZnO中以硫酸盐形式浸出锌,同时加入锌粉沉淀出镉,然后电解此ZnSO₄溶液,金属锌便以99.95%的纯度沉积在铝阴极上。

人们曾经使用各种熔炼方法来实现用炭还原ZnO的反应:



以前是用一组外部加热的、分批间歇操作的水平蒸馏釜,后来又改用连续操作的竖式蒸馏釜,有时用电加热。遗憾的是,这些方法中没有一种方法具有高炉那样的热效率(§25.2.2)。在高炉的燃烧室里,燃料的燃烧与氧化物的还原同时发生。用碳还原ZnO时不可避免地会遇到一个问题;即还原反应在锌的沸点以下不能自发进行(在熔炼铁、铜或铅时则不存在这个问题),而且在燃烧产物存在的情况下,紧接着使锌蒸气冷凝容易使金属锌重新氧化:



20世纪50年代,Bristol的帝国冶炼公司取得了重大突破,这家公

³ *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Interscience, New York. For Zn, see Vol. 22, 2nd edn., 1970, pp. 555—613. For Cd, see Vol. 4, 3rd edn., 1978, pp. 387—410. For Hg, see Vol. 15, 3rd edn., 1981, pp. 143—71.

⁴ A. W. Richards, Zinc extraction metallurgy in the UK, *Chem. Br.* 5, 203—6(1969).

司改进了高炉⁶, 从而克服了上述困难。用一股铅的射流使离开高炉顶部的锌蒸气骤冷并液化, 使锌的再氧化降到最低限度。于是, 锌以纯度接近99%的液态分离出来, 再进一步通过真空蒸馏精制得到纯度为99.99%的锌。在这个蒸馏过程中还可以回收所含的镉。使用高炉还有一个更大的优点, 就是对矿石的组成要求不高, 可以用Zn/Pb混合矿(ZnS与PbS通常共生), 同时生产这两种金属, 铅从高炉底部流出。

锌的世界产量相当稳定, 每年大约为6百万吨(比铅稍多)。最大的锌矿供应国为加拿大, 但是其中大部分锌矿要在别处精炼。镉的产量小得多(每年约18 000吨), 这还取决于锌的供应。

锌的用途很广, 占其产量35%~40%的最重要用途是作防腐镀层。锌镀层的敷涂方式有各种各样: 如浸进熔化的锌中(热浸镀锌)、电镀、用液态锌喷镀、用粉末锌加热(锌粉热镀), 以及使用含锌粉的涂料等。除了黄铜(含锌20%~25%的铜-锌合金)以外, 以锌为主要成分的各种特种合金品种在迅速增加, 它们可用于压铸件。实际上, 大量的耐压压铸件现在都是由这些合金制造的。锌板用于屋顶的金属覆盖层, 同时大量用于生产最普通的碳-锌型干电池(见专题资料)

干 电 池(专题资料)

在现代生活中, 便携式电源即使不是必需品也是十分便利的生活用品。便携式电源离不开小型的密封式干电池。干电池由金属锌、镍、汞、镉和MnO₂组成, 其主要类型如下:

(a) 碳—锌电池

1866年, 法国年轻的工程师G. Leclanché取得了第一个干电池的专利。这个干电池的正极由碳组成, 碳极周围是装有多孔筒里的MnO₂(§24.3.1), 负极只是一根锌棒。它们都装在一个玻璃罐里, 罐里装有电解质即用沙子或锯木屑增稠的氯化铵溶液。现代最普通的电池基本上仍如此: 碳棒作正极并被MnO₂、碳黑和NH₄Cl包围, 外面是锌筒, 锌筒既是容器又作负极。反应为:

负极: $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

电解质: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{OH}^- \longrightarrow [\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2] + 2\text{H}_2\text{O}$

正极: $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{MnO}(\text{OH}) + 2\text{OH}^-$

总反应: $\text{Zn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow [\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2] + 2\text{MnO}(\text{OH})$

(b) 汞电池

汞电池的负极是压得很紧的、汞齐化了的锌粉, 正极是氧化汞(II)及石墨, 两极由浸透了电解质即浓KOH的吸收剂隔开。

负极: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

正极: $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$

总反应: $\text{Zn} + \text{HgO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{Hg}$

(c) 碱性锰电池

这种电池大体上与碳—锌电池类似, 但其结构却与汞电池有点儿相像。它的负极是粉末锌, 锌粉与电解质KOH形成糊膏, 正极是压紧了的石墨和 MnO_2 , 两极由浸透了电解质的吸收剂隔开。

负极: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

正极: $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$

总反应: $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$

(d) 镍—镉电池

与上述各原电池不同, 镍—镉电池是二次电池, 即可充电电池。未充电时它的两极分别由氢氧化镍和氢氧化镉组成。每一极的氢氧化物都附着在由烧结工艺制成的多微孔镍上, 两极由浸透电解质的吸收剂隔开。其充电反应为:

负极: $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$

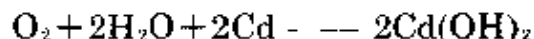
正极: $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NiO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

总反应: $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO}(\text{OH})_2 + \text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$

放电时上述反应逆向进行。这种电池的结构有个关键的特征, 即充电时在正极因副反应而产生氧:



氧很容易迁移到负极, 按下列反应重新化合:

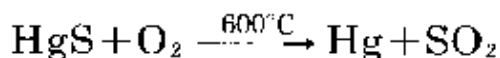


为避免氧的这种快速迁移和重新化合, 这种电池不能够密封。

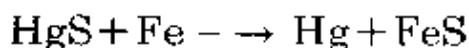
镉的主要用途与锌相同, 如果镉不污染环境 (§29.3.7) 其用途可能还要广泛些。镉主要用作保护层, 也少量地用于合金及电池。镉的某些化合物常作为稳定剂, 如加到聚氯乙烯中以防止热或紫外线辐射的降解作用。

汞的提炼比较简单, 最原始的方法只是在燃烧的木柴里加热朱砂。木柴起燃料和冷凝器的作用, 金属汞凝聚在柴灰中。现代技

术当然不这样粗略,但基本原理相同。矿石经粉碎、浮选富集之后,便在空气流中煅烧,同时使汞蒸气凝结:



或者用碎铁、生石灰煅烧品位很高的汞矿石:



然后将空气鼓入热的液态粗汞中,痕量金属如铁、铜、锌和铅便氧化成容易除去的浮渣。可用减压蒸馏的方法进一步提纯汞。汞的年产量大约为6500吨[†],其中(1980年)33%产自(前)苏联,17%产自西班牙,阿尔及利亚和墨西哥各产16%。

借助汞齐法将汞用于提纯贵金属已有很长的历史了。16世纪,西班牙就广泛地使用过这种方法,它的舰队将汞从Almaden带到墨西哥,然后带着银返回。然而,汞现在的最大用途是用在生产氯和NaOH(§4.3.4)的Castner—Kellner法中。汞还越来越多地消耗在电力和电子工业方面,如用在路灯及交流电整流器里。汞还少量地用在温度计、气压计和不同类型的压强计中,汞在许多实验室里也是屡见不鲜的。汞的化合物广泛地用于杀菌。

29.2.3 元素的性质

锌、镉、汞元素的性质按类列在表29.1中。由于每种元素都有几种天然同位素,所以引用的原子量的精确度不会比六千分之一大很多。与其它金属相比,锌、镉、汞最显著的特点是它们的熔点和沸点都比较低,汞是唯一在室温下为液态的金属。镉和锌刚生成时是带浅蓝色光泽的银白色固体。汞还有一个反常之处,即除稀有气体外,汞是其蒸气几乎全部为单原子的唯一单质。汞的蒸气压相当大(25°C时为0.25Pa),而且有毒,因此操作时必需小心。作为金属,液态汞的电阻率却特别高,因而常用它作电学测量标准(国际欧姆

[†] 市售汞常装在能容76磅汞的铁制长颈瓶里,因而通常以此作为其产量的计量单位。

的定义为:0°C和760mmHg(101.325kPa)时,横截面积为1mm²,长度为106.300cm,质量为14.4521g的水银柱的电阻是1Ω)。

尽管锌、镉、汞的结构基本上都是典型的金属六方密堆积,但是有较大的畸变。锌和镉的这种畸变使每个原子的周围不是有12个等距离的原子,而是在同一堆积平面内有6个较近的原子,在相邻的两个平面内各有3个较远的原子(不同平面内原子的间距要比同一平面内原子间距长约10%)。在菱形六面体汞中,情况又很特殊,这种畸变相反:共面的原子分得更开些(大约远16%)。结果,这些单质比前面的铜族元素的密度小得多,抗拉强度也比较低。这些事实是由于d电子的稳定性造成的,因为此时d电子与原子核结合得比较紧,所以金属键涉及的只是外层的s电子,同时金属键相应减弱。

表 29.1 锌、镉、汞元素的某些性质

	Zn	Cd	Hg
原子序	30	48	80
天然存在的同位素种数	5	8	7
原子量	65.38	112.41	200.59±(0.03)
电子组态	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
电负性	1.6	1.7	1.9
金属半径(12-配位)/pm	134	151	151
有效离子半径/pm: II	74	95	102
I	—	—	119
电离能/kJ mol ⁻¹ , 第一电离能	906.1	876.5	1007
第二电离能	1733	1631	1809
第三电离能	3831	3644	3300
E°(M ²⁺ /M)/V	-0.7619	-0.4030	+0.8545
熔点/°C	419.5	320.8	-38.9
沸点/°C	907	765	357
ΔH _{sub} /kJ mol ⁻¹	7.28(±0.01)	6.4(±0.2)	2.30(±0.02)
ΔH _{vap} /kJ mol ⁻¹	114.2(±1.7)	100.0(±2.1)	59.1(±0.4)
ΔH _f (单原子气体)/kJ mol ⁻¹	129.3(±2.9)	111.9(±2.1)	61.3
密度(25°C)/g cm ⁻³	7.14	8.65	13.534(1)
电阻率(20°C)/μΩ cm ⁻¹	5.8	7.5	95.8

29.2.4 单质的化学反应性及其趋势⁵

锌和镉在潮湿的空气中很快变暗,并在受热时与氧、硫、磷及卤素化合。汞也与这些元素(磷除外)反应,汞与氧的反应在J.Priestly及A.L.Lavoisier早期对氧的研究工作(§14.1.1)中有过重要的实际意义。汞与氧的反应只有在大约350°C的温度下才比较明显,但是在大约400°C以上HgO却又分解成为单质。这3种单质都不与氢、碳或氮反应。

非氧化性酸可以溶解锌和镉,并释放出氢。锌和镉与氧化性酸反应比较复杂,例如与硝酸反应产生氮的各种氧化物,具体产物视酸的浓度及温度而定。汞对非氧化性酸不活泼,但可溶于浓HNO₃或热的浓H₂SO₄而形成Hg^{II}盐及氮的氧化物或硫的氧化物。汞与稀HNO₃缓慢地反应,产生Hg₂(NO₃)₂。锌是该族中唯一能溶于碱溶液而形成如[Zn(OH)₄]²⁻(锌酸根)水合离子的元素。

锌、镉、汞都能与其它各种金属形成合金。锌的合金包括前面提到过的各种黄铜(§28.2.4),它们具有相当大的商业价值。汞的合金称为汞齐,某些汞齐(如钠汞齐和锌汞齐)是重要的还原剂。在很多情况下,汞齐的生成热都比较高,并具有一定的化学计量组成(如Hg₂Na),这说明它是由化学结合形成的。重金属最容易形成汞齐,而较轻的第一过渡系金属(锰和铜例外)则不溶于汞,所以可用铁制容器储存汞。

很明显,锌和镉化学性质比较相似,而汞却有些特殊。锌和镉的电正性较强,这一点可由其电负性和电极电势(表29.1)说明。汞的电极电势为正值,因而不活泼。除金属半径外,所有资料均说明到这一族时镧系收缩效应已消失。除了形式上是Hg^I的Hg₂²⁺衍生物以外,锌、镉、汞的化合物都可以用d¹⁰结构加以说明,这些化合物几乎都只含M⁰。与束缚得较紧的d电子相比,s²电子很容易丢失,

⁵ 见文献1的第30、31及32章(459—549页)。

这一点从电离能便可说明。与前面的铜族元素相比,这3种元素中每种元素的第一及第二电离能之和都较小,而第三电离能却明显地比较高。虽然如此,汞的前两级电离能仍然较高(金亦如此),这也许反映出充满电子的4f亚层对原子核的屏蔽不佳;再加上体积较大的 Hg^{2+} 阳离子的水合能较小,从而使汞的电极电势为正值。

尽管锌、镉、汞处在周期表的d区,但是由于全充满的d亚层比较稳定,这些元素很少表现出过渡金属的特征(§19.1)。例如,锌显得与主族金属镁相似,它们的许多化合物是同晶型的,锌还显示出a类金属的特征,即容易与O-给体配位。另一方面,锌还与过渡元素类似,锌形成共价化合物的倾向比镁要大得多,它不仅与O-给体而且还与N-给体和S-给体以及与卤素和 CN 形成稳定的配合物。如上所述,镉与锌很相似,可以认为它们处在a/b类的交界。然而,汞无疑属于b类金属:它形成共价的倾向大得多,而且特别容易与N-给体、P-给体及S-给体配位。 Hg^{2+} 与这些给体形成的配合物的稳定性很强,很少被其它两价阳离子的配合物超过。该族的 M^{2+} 离子化合物有特征的抗磁性,而且 Zn^{2+} 的化合物像 Mg^{2+} 的化合物一样,是无色的。相反,许多 Hg^{2+} 的化合物有较深的颜色(Cd^{2+} 化合物的颜色稍浅),这是由于电荷很容易由配体转移到较易极化的阳离子上。这些元素的化合物的极化作用和共价性按照 $\text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$ 的顺序增强,这反映出核的被屏蔽作用依次减弱,因而阳离子的变形能力按照填充的亚层顺序 $p < d < f$ 依次增强。

这种递变趋势还表现在由 σ 键合的烷基化物和芳基化物的稳定性在本族内自上而下逐渐增强(§29.3.6)。锌和镉的这些化合物相当活泼,对水和空气都不稳定,而汞的这些化合物对水和空气则比较稳定(实际上 $\text{Hg}-\text{C}$ 键并不强,但与其竞争的 $\text{Hg}-\text{O}$ 键更弱)。然而,这些 M^{2+} 离子不与 CO 、 NO 或链烯形成 π 配合物,这无疑是由于它们的 d^{10} 组态很稳定,因而不能提供电子形成“反馈键”。同样,锌、镉、汞的氰化物的稳定性大概基本上也取决于 σ 键而不是 π 键。

的稳定性。全充满的 d 亚层也妨碍 π 式接受电子,因而与环戊二烯离子(它们有良好的 π 给体)形成的配合物也是 σ 键合而不是 π 键合的。

表 29.2 Zn^{II} 、 Cd^{II} 、 Hg^{II} 化合物的立体化学

配位数	立体化学	Zn	Cd	Hg
2	直线	$ZnEt_2$	$CdEt_2$	$[Hg(NH_3)_2]^{2+}$
3	三角	$[ZnMe(NPh_3)]_2$		$[HgI_3]$
4	四面体	$[M(H_2O)_4]^{2+}$ $[M(NH_3)_4]^{2+}$	$[MCl_4]^{2-}$	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$
	平面	$[Zn(glycyl)_2]$		
5	三角双锥	$[Zn(terpy)Cl_2]$	$[CdCl_5]^{+}$	$[Hg(terpy)Cl_2]$
	正八面体	$[Zn(S_2CNEt_2)_2]_2$	$[Cd(S_2CNEt_2)_2]_2$	$[Hg\{N(C_2H_5)_2NMe_2\}_2]$
6	八面体	$[Zn(en)_3]^{2+}$	$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$[Hg(C_6H_5NO)_6]$
7	五角双锥	$[Zn(H_2dapp)(H_2O)_2]^{2+ (a)}$	$[Cd(quin)_2(NO_3)_2H_2O]^{(b)}$	
8	畸变十二面体 畸变正方反棱柱	$[Zn(NO_3)_4]^{2- (c)}$		$[Hg(NO_2)_4]^{2-}$

(a) H_2dapp 为2,6-二乙酰基吡啶双(2'-吡啶基脒)[见D.Wester and G. T. Palenik, *Inorg. Chem.* **15**, 795(1976).]

(b) 两个硝酸根离子不等价,虽然都是二齿体,但一个是对称配位,而另一个是不对称配位,而且配合物的结构也一点都不规则(§29.3.4)。

(c) 畸变的产生是由于二齿硝酸根配位很不对称,以至可以将其立体结构看成是近似四面体形(§29.3.4)。

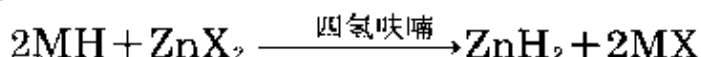
在 M^{II} 离子的化合物中,已知的立体化学情况如表29.2所示。由于 d^{10} 组态并不提供晶体场稳定化作用,所以某一特定化合物的立体化学取决于 M^{II} 阳离子的大小和极化能力,以及配体的空间需要。因此, Zn^{II} 和 Cd^{II} 都容易形成4-配位的四面体配合物,但是 Cd^{II} 的体积较大,从而比 Zn^{II} 更易形成6-配位的八面体配合物。然而,尽管 Hg^{II} 体积更大,但它通常也呈四面体型结构。与 Zn^{II} 和 Cd^{II} 相比, Hg^{II} 的6-配位八面体型结构不太普遍^{*},这种结构即使存在,

^{*} 曾报导过唯一的一例汞的三棱柱配位,它存在于绿色的零价混合金属簇合物 $[Hg\{Pt(2,6-Me_2C_6H_3NC)\}_6]$ 中[Y. Yamamoto, H. Yamazaki, and T. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2329—30(1982)]。

通常也由于两个键较短和四个键较长而产生很大的畸变,这种畸变在极端的情况下会形成 Hg^{II} 特有的2—配位直线型结构。在有机锌化合物及有机镉化合物里也可发现这种现象,但只有在 Hg^{II} 化合物里才以这种直线型结构为主。根据与各种杂化方式有关的激发能数据业已对这一事实做了解释⁶,但是从图形上看,也可以认为体积大的 Hg^{II} 离子的 d^{10} 组态具有很大的变形能力,从而能形成这种直线型结构。因此,如果认为两个配体是从Z轴两端接近的阳离子,则产生的变形会使XY平面上的电子密度增加,从而阻止其它配体靠近。配位数大于6的情况比较罕见,而且它们通常都包含着具有小“齿”的O—给体配体如 NO_2 和 NO_2^- 的二齿体。

29.3 锌、镉、汞的化合物⁷⁻¹⁰

近来,已经由 LiH 与 ZnBr_2 的反应,或者由 NaH 与 ZnI_2 的反应分离出氢化锌:



产物碱金属卤化物留在溶液中,而 ZnH_2 在室温或低于室温时成为稳定性中等的白色固体沉淀下来^{10a}。 CdH_2 和 HgH_2 的稳定性低得多,即使在 0°C 以下也迅速分解。锌的氢配合物 LiZnH_3 、 Li_2ZnH_4 和 Li_3ZnH_5 都是灰白色的粉末,它们是通过 LiAlH_4 与合适的金属有

⁶ D. Grdenic, The structural chemistry of mercury, *Q. Revs.* **19**, 303—28(1965).

⁷ M. Farnsworth and C. H. Kline, *Zinc Chemicals*, International Lead Zinc Research Org. Inc., New York, 1973, 243 pp.

⁸ M. Farnsworth, *Cadmium Chemicals*, International Lead Zinc Research Org. Inc., New York, 1980, 158 pp.

⁹ C. A. McAuliffe(ed.), *The Chemistry of Mercury*, Macmillan, London, 1977, 288 pp.

¹⁰ B. J. Aylett, Group IIB, Chap. 30, pp. 187—328, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973.

^{10a} J. J. Watkins和E. C. Ashby, Reactions of alkali metal hydrides with zinc halides in tetrahydrofuran. A convenient and economical preparation of zinc hydride, *Inorg. Chem.* **13**, 2350—4(1974).还可见E. C. Ashby and J. J. Watkins, *Inorg. Chem.* **12**, 2493—2503(1973).

机配合物 $\text{Li}_n\text{ZnR}_{n+2}$ 反应制得的。

锌、镉、汞的碳化物(实际上是乙炔化物 MC_2 , §8.4)及氮化物都是不稳定的物质,汞的这些化合物还容易爆炸。

29.3.1 氧化物和硫属化物

这类化合物主要是单硫属化物,锌、镉、汞这3种元素都能形成单硫属化物。值得注意的是,ⅡB族元素的四面体形配位比较稳定。在这类型的12种化合物中,只有 CdO 、 HgO 和 HgS 能采取一种并非纤锌矿型或闪锌矿型的结构(这两种结构中,阳离子都是四面体形配位)。CdO是6配位的NaCl型结构; HgO 的结构特点是由几乎是直线形的 O—Hg—O 单元组成锯齿型键;而 HgS 则以闪锌矿型和NaCl型2种形式存在。

该族的每种元素都能形成正常的氧化物 MO 。 Zn 和 Cd 的过氧化物 MO_2 也是已知的。曾报导过它们的低氧化物 M_2O ,显然这些低氧化物是金属与 MO 的混合物。

ZnO 是极为重要的、大量生产的 Zn 的化合物。作为用原始方法生产黄铜的必然副产品,人们在知道金属锌本身之前很久就已经知道这种化合物了。在空气中燃烧从熔炼矿石得到的锌蒸气便可生产 ZnO ,而为了得到更纯和更白的 ZnO ,则要用预先精炼过的锌蒸气。 ZnO 通常是白色的、具有纤锌矿型结构的粉末状物质。受热时, ZnO 的颜色变黄,这是由于氧从晶格中逸出从而得到非化学计量相 Zn_{1-x}O ($x \leq 70\text{ppm}$)。锌原子过量则形成晶格缺陷,晶格缺陷可捕获电子,捕获的电子随后吸收可见光而受激^{10b}。实际上,在 ZnO 中掺杂过量0.02%~0.03%的金属锌可以得到具有一系列颜色如黄色、绿色、棕色、红色的氧化锌。不过,天然存在的红锌矿虽呈浅红色,却是由于含有锰或铁。

ZnO 在工业上主要用于橡胶的生产,它能缩短硫化时间。在油

^{10b} N. N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects, and Nonstoichiometry*, Chaps. 6 and 7, pp. 111--81, Butterworths, London, 1968.

漆生产中, ZnO 用作颜料, 与传统的“铅白”(碱式碳酸铅)相比, ZnO 的优点是它无毒, 并且不会被硫化物变色。但是与 TiO_2 相比, ZnO 的缺点是折光率比较低, 因此降低了“遮盖力” (§21.3.1)。 ZnO 能改进玻璃的化学稳定性, 因而可用于生产特种玻璃、搪瓷和釉料。在化学工业中, 常常用 ZnO 为原料制其它含锌的化学制品, 其中最主要的是肥皂, 即脂肪酸的锌盐如硬脂酸锌和软脂酸锌等。 ZnO 还用作油漆的催干剂、塑料的稳定剂以及杀菌剂。在生产“锌铁氧体”时, ZnO 也很重要, 但用量较小。这些铁氧体是 $\text{Zn}^{II}\text{M}^{II}_x\text{Fe}^{III}_2\text{O}_4$ 类型的尖晶石型, 含有第二种二价阳离子(通常是 Mn^{II} 或 Ni^{II})。因此当 $x=0$ 时, 其结构为反尖晶石型(即有一半的 Fe^{III} 离子占据四面体晶格位置, 见 §25.3.2)。当 $x=1$ 时为正常的尖晶石型(即所有的 Fe^{III} 离子占据八面体的空隙), 这是由于 Zn^{II} 取代了四面体空隙中的 Fe^{III} 。减小四面体位置中 Fe^{III} 离子的比例, 会使居里温度下降。因此, 调节锌的含量可以控制铁氧体的磁性。

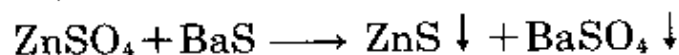
ZnO 是两性的 (§14.2.5), 它溶于酸形成锌(II)盐, 溶于碱形成锌酸盐如 $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ 和 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。在 Zn^{II} 盐的水溶液中加入碱, 得到白色的胶状沉淀 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 与 ZnO 一样 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 也是两性的。

CdO 可由其单质制备。根据受热的经历不同, CdO 可以是黄绿色、棕色、红色或接近黑色。其原因一部分归之于 CdO 的颗粒大小, 但是像 ZnO 一样, 更重要的是由晶格缺陷(此时是 NaCl 型晶格缺陷)引起的。 CdO 的碱性比 ZnO 的强, 易溶于酸但几乎不溶于碱。白色 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 是将强碱加到 Cd^{II} 盐水溶液中沉淀出来的, 用很浓的碱处理后可得到羟合镉盐如 $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ 。氧化镉和氢氧化镉在装饰玻璃和搪瓷中以及在 $\text{Ni}-\text{Cd}$ 蓄电池中获得重要应用。 CdO 还能催化许多加氢反应及脱氢反应。

用 H_2O_2 水溶液处理锌和镉的氢氧化物, 便生成其组分可稍微变化的水合过氧化物。锌的水合过氧化物有杀菌能力, 因而广泛用于化妆品中。

HgO以红色和黄色两种变体存在。红色HgO是通过 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 的热分解或在约 350°C 时于氧气中加热汞制成的。黄色HgO却是用冷的方法,如将碱加入到 Hg^{2+} 水溶液中沉淀制备的[尚不知有 $\text{Hg}(\text{OH})_2$]。这两种变体的颜色差别完全由于其颗粒的大小不同。它们的结构相同,都是由实际上是直线型的 $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$ 单元组成的锯齿形链构成的, $\text{Hg}-\text{O}$ 为 205pm , $\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}$ 的角度为 107° ,链之间最短的 $\text{Hg}\cdots\text{O}$ 距离为 282pm 。

闪锌矿 ZnS 是分布最广的锌矿,它是金属锌的主要产源。但是还知道有另一种稀少得多的形式即天然纤锌矿,它在高温下比较稳定。现在常将这些矿物的名称作为其晶体结构的名称,这些晶体结构是许多其它AB型化合物的重要结构类型。在这两种结构中,每个Zn被4个S成四面体形式配位,每个S也被4个Zn成四面体形式配位。这两种结构的明显差别仅在于密堆积方式不同:闪锌矿是立方密堆积,而纤锌矿为六方密堆积(图29.1)。纯的 ZnS 是白色的,像 ZnO 一样可作颜料,因此常从 ZnSO_4 和 BaS 的水溶液中同时制得 ZnS 和 BaSO_4 (“锌钡白”即“立德粉”):



刚沉淀的 ZnS 易溶于无机酸并释放出 H_2S 。但是煅烧可大大降低它的活性,一旦摄入人体也无毒害,所以可用它作儿童玩具上的油漆颜料。 ZnS 还有些有趣的光学性质,它受紫外线照射时变成灰色(这可能是由于分解成单质的缘故),但是微量添加物(如钴盐)可以阻止这一过程。阴极射线、X射线及放射性也能使 ZnS 发出各种颜色的荧光或冷光,通过添加微量的各种金属或用Cd取代Zn、用Se取代S还可以扩大其颜色范围。因此, ZnS 广泛用于制造阴极射线管和雷达屏幕。

黄色 ZnSe 和棕色 ZnTe 在结构上与其硫化物类似,尤其是 ZnSe ,它与 ZnS 一起主要用作荧光物质。

镉的硫属化物与锌的硫属化物类似,也有上述两种结构。六方晶型的硫化物及硒化物比较稳定,而立方晶型的碲化物比较稳定。

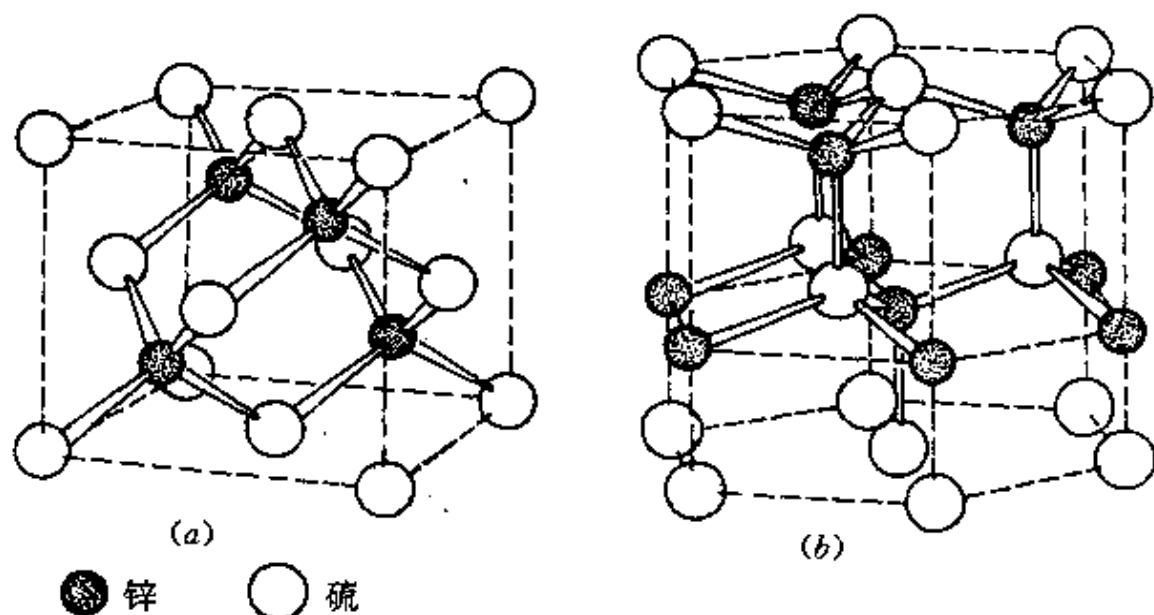


图 29.1 ZnS的晶体结构

(a) 闪锌矿：它是由锌原子和硫原子的两种立方密堆积晶格相互穿插形成的。这些原子可相互替代，彼此占据对方晶格的四面体型晶格位置，使每个原子都满足4-配位($\text{Zn}-\text{S}$ 为235pm)。从图中硫原子的排列可以看出立方密堆积晶格的特征，即面心立方排列。若将图扩展开就会看出锌原子的排列与此相同。请注意，如果该结构中所有的原子都是C(而不是Zn和S)，则为金刚石结构(见§8.2.2)。

(b) 纤锌矿：与闪锌矿一样，锌和硫都是四面体型配位($\text{Zn}-\text{S}$ 为236pm)，但是此时相互穿插的晶格是六方密堆积的，而不是立方密堆积的。

CdS是镉最重要的化合物，添加CdSe、ZnS、HgS等便可得到对热稳定的、由浅黄到深红的色彩鲜艳的颜色，而其胶态分散体可用于生产彩色透明玻璃。CdS和CdSe也是有用的荧光物质。人们相信，作为半导体CdTe具有很大潜力¹¹。

HgS是多晶型的。红色 α -型HgS是矿物朱砂或辰砂的基本成分，它具有畸变的NaCl型结构，并可由单质Hg和S制备。 β -型HgS是稀有的黑色矿物黑辰砂，它具有闪锌矿结构，受热可转变成

¹¹ K. Zanio, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 13, Academic Press, New York, 1978, 235 pp.

稳定的 α -型HgS。实验室里最熟悉的HgS是很难溶的黑色沉淀[†]，它是由H₂S与Hg^{II}水溶液作用生成的。HgS不活泼，只溶于浓的HBr、HI或王水中。HgSe和HgTe很容易由单质制取，它们都具有闪锌矿结构。

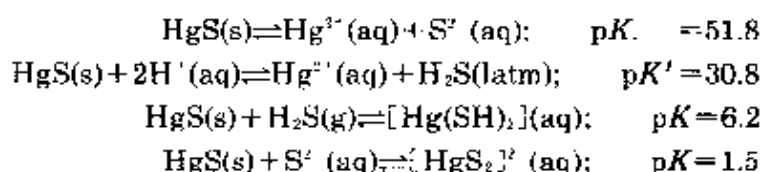
29.3.2 卤化物

已知的锌、镉、汞的卤化物列于表29.3中。全部12种二卤化物都是已知的，此外还有4种Hg₂²⁺的卤化物，将这4种Hg₂²⁺卤化物单独讨论较为方便。显而易见，二氟化物不同于其它的二卤化物，它们的熔点和沸点高得多，这表明它们主要呈离子化合物的特征，还说明它们具有典型的离子型三维结构(ZnF₂为6:3的金红石型结构，CdF₂和HgF₂为8:4的萤石型结构)。像碱土金属的氟化物一样，ZnF₂和CdF₂具有很高的晶格能，仅少量地溶于水，而HgF₂则

表 29.3 锌、镉、汞的卤化物(括号内为熔点、沸点)

氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
ZnF ₂ 白色(872°C, 1500°C)	ZnCl ₂ 白色(275°C, 756°C)	ZnBr ₂ 白色(394°C, 702°C)	ZnI ₂ 白色(446°C, >700°C分解)
CdF ₂ 白色(1049°C, 1748°C)	CdCl ₂ 白色(568°C, 980°C)	CdBr ₂ 浅黄色(566°C, 863°C)	CdI ₂ 白色(388°C, 787°C)
HgF ₂ 白色(>645°C分解)	HgCl ₂ 白色(280°C, 303°C)	HgBr ₂ 白色(238°C, 318°C)	HgI ₂ α 为红色, β 为黄色 (257°C, 351°C)
Hg ₂ F ₂ 黄色(>570°C分解)	Hg ₂ Cl ₂ 白色(383°C升华)	Hg ₂ Br ₂ 白色(345°C升华)	Hg ₂ I ₂ 黄色(140°C升华)

[†] HgS的溶度积 $[Hg^{2+}][S^{2-}] = 10^{-56} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ ，但其实际溶度积比计算值大，原因在于溶液中的汞不仅以Hg²⁺存在，还以配合物种存在。在酸性溶液中可能形成[Hg(SH)₂]，在碱性溶液中可能形成[HgS₂]²⁻，可逆反应为：



水解成 HgO 和 HF 。无水二氟化物可由 HF (制 ZnF_2 时)或 F_2 (制 CdF_2 和 HgF_2 时)与金属反应来制备。

Zn^{II} 和 Cd^{II} 的其它二卤化物一般易吸湿,极易溶于水(每 100cm^3 水中分别溶约 400g 的 ZnX_2 ,约 100g 的 CdX_2),这至少有部分原因是溶液中形成了配离子。因而 Zn^{II} 和 Cd^{II} 的无水卤化物最好是用干法制备,即相应地用 HCl , Br_2 或 I_2 处理热的金属单质。若在水溶液中制备会产生一些水合物,其中有几种已为人们熟知¹²。这些卤化物的共价特征很明显,表现为熔点比较低,易溶于酒精、丙酮及其它有机溶剂,以及它们的晶体结构为层状(2D)晶格。在这些卤化物中,可以认为卤离子构成密堆积晶格,而 Zn^{II} 离子占据四面体位置, Cd^{II} 离子则占据八面体位置。 CdCl_2 (CdBr_2 也类似)和 CdI_2 的结构是重要的(图29.2),它们是 MX_2 型化合物的典型结构之一,人们认为,在这类化合物中存在着明显的极化作用¹³。

浓的 ZnCl_2 水溶液能溶解淀粉、纤维素(因此不能用纸过滤 ZnCl_2)和丝绸。工业上, ZnCl_2 是重要化合物之一,用于纺织工艺。由于 ZnCl_2 熔化时易溶解其它氧化物,故它还用在许多冶金焊剂(助熔剂)中,以及生产牙齿填料的镁氧水泥粘结材料中。镉的卤化物用于配制电镀液及生产颜料。

HgX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)的共价性比相应的锌和镉的卤化物更明显。这些化合物很容易由单质制备,它们都是低熔点的易挥发固体,易溶于许多有机溶剂。它们在水中几乎完全以 HgX_2 分子存在,而且在水中的溶解度随分子量的增大而减小。 HgI_2 仅稍溶于水。通过复分解反应可以使 HgX_2 以无水物的形式从水溶液中沉淀出来。 HgX_2 的晶体结构表现出有趣的渐变⁶: HgCl_2 是由直线型分子 $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$ 组成的($\text{Hg}-\text{Cl}$ 为 225pm ,次短的 $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$ 距离为 334pm); HgBr_2 和 HgI_2 为层状结构。然而在溴化汞中,尽管 Hg^{II} 可

¹² N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and their Compounds*, p. 271, Oxford University Press, Oxford, 1950.

¹³ 文献10b的第3章(37—61页)。

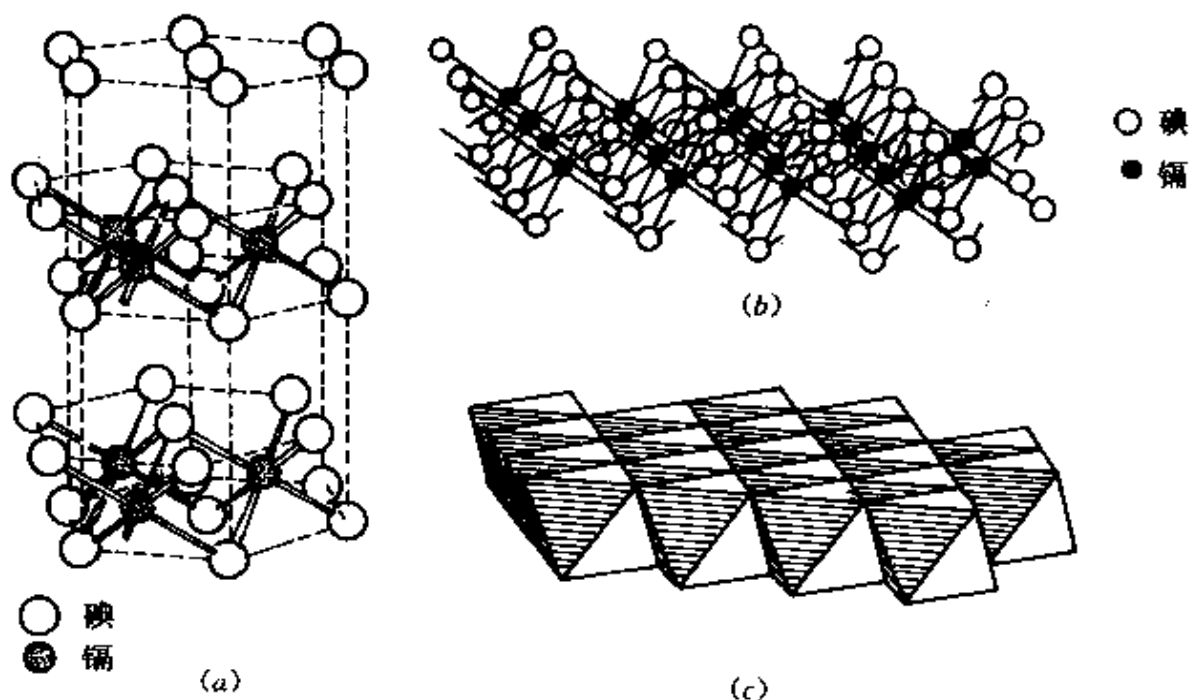


图 29.2 CdI_2 的层状晶体结构

(a) 表明碘原子为六方密堆积, 镉原子夹在碘原子层之间位于交错层形成的八面体中心, CdCl_2 的各复合结构层与 CdI_2 的一样, 但其排列使氯原子成为立方密堆积。

(b) 表示 CdI_2 (或 CdCl_2) 八面体的一个独立复合层结构的局部。

(c) 表示一个与 (b) 中相同的复合层结构的局部, 而且是从同一角度观察的, 但是 CdI_2 (或 CdCl_2) 单元用共边的实心八面体表示。

以看成是 6—配位的, 但是有 2 个 Hg—Br 距离比其它 4 个短得多 (分别为 248 pm 和 323 pm), 而在红色变体 HgI_2 中 Hg^{II} 显然是四面体型 4—配位的 (Hg—I 为 278 pm)。温度高于 126°C 时, HgI_2 成为密度较低黄色变体, 结构与 HgBr_2 相似。在气相中, 三种 Hg^{II} 卤化物都以单个的直线型分子 HgX_2 存在。将这些气体分子中的 Hg—X 距离 (Hg—Cl 为 228 pm, Hg—Br 为 240 pm, Hg—I 为 257 pm) 与上述 Hg—X 距离加以比较, 说明从固体氯化物到固体碘化物, 偏离分子状态的程度在增加。

HgCl_2 在古代称为“升汞”, 早先由 HgSO_4 与 NaCl 作用经升华制得, 曾用作防腐剂。然而 HgCl_2 有剧毒, 因而中世纪时广泛用作毒物⁹。

汞(I)的最熟悉化合物是其卤化物, 它们都含有 Hg_2^{2+} 离子 (见下文)。 Hg_2F_2 是用 HF 水溶液处理 Hg_2CO_3 制得的 [Hg_2CO_3 是由

NaHCO_3 从 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中沉淀出来的,而 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 又是用稀 HNO_3 与过量金属汞反应制得的¹。 Hg_2F_2 可溶于水,但立即水解成“黑色氧化汞”(实际上是 Hg 与 HgO 的混合物)。 Hg_2F_2 受热便歧化成金属汞和 HgF_2 。其它的卤化汞(I)实际上不溶于水,也没有水解能力,因而加入 X^- 便可以从 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中将它们沉淀出来。此外,用金属汞处理 HgX_2 也可以制得 Hg_2X_2 。 Hg_2Cl_2 和 Hg_2Br_2 容易挥发,其蒸气密度与“单体的 HgX ”相等。然而, Hg_2Cl_2 和 Hg_2Br_2 的蒸气是抗磁性的(HgX 中的 Hg^1 本应为顺磁性的),而且其紫外吸收是在 Hg 蒸气的特征波长(253.7nm)处。这两点清楚地说明它们分解成 Hg 和 HgX_2 ,这也就是 Hg_2Cl_2 和 Hg_2Br_2 蒸气密度减半的真正原因。 Hg_2I_2 也这样分解,而且分解更容易。人们认为黄色 Hg_2I_2 固体样品中常出现浅绿色的原因是存在着分散得很细的金属汞。

甘汞 Hg_2Cl_2 已广泛地用作药物¹,但是它可能被更易溶的有毒的 HgCl_2 污染,这使得甘汞变成危险的成药。

29.3.3 汞(I)的化合物

尽管从 Cd 和 CdCl_2 在 NaAlCl_4 的熔体中可分离出 $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$,在 ZnCl_2 中熔融 Zn 可得到玻璃态物质,而且这两种物质的拉曼光谱表明它们分别存在有 $(\text{Cd}-\text{Cd})^{2+}$ 和 $(\text{Zn}-\text{Zn})^{2+}$,但是只有形式氧化态为1的汞的化合物才是重要的。

汞(I)化合物一般可以用刚讨论过的卤化物的制备方法来制备:还原(常用金属汞还原)相应的 Hg^{II} 盐,或从硝酸汞(I)的水溶液中沉淀,均可得到汞(I)化合物。硝酸汞(I)是二水合物 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,它在酸化的水中才稳定,否则就会沉淀出碱式盐如 $\text{Hg}(\text{OH})$

¹ 甘汞(calomel)一词是由希腊词 $\kappa\alpha\lambda\acute{o}\varsigma$ (美丽的)及 $\mu\acute{\epsilon}\lambda\alpha\varsigma$ (黑色的)演变来的。对这种白色固体来说,这似乎是个奇怪的名称,它可能起源于用氨水处理 Hg_2Cl_2 时所得到的物质的颜色。这种物质的组成可变(见下文)。由于金属汞的存在使它有颜色。甘汞一词的其它更奇特来源载于Oxford English Dictionary 2,41(1970)。

(NO₃)。高氯酸汞(I)是唯一的另一种能适量溶解的汞(I)盐。其余的汞(I)化合物或者不稳定,或者不溶,或者像硫酸汞(I)、氯酸汞(I)及有机酸汞(I)那样,仅能微溶。在所有汞(I)化合物中,都只有双核Hg₂²⁺离子,而没有单核的Hg⁺。关于这一点的证据是确凿的,现概述如下:

(1) 晶态汞(I)化合物并不像人们期望的那样,是由Hg⁺和X⁻依次代替化合物MX中的M⁺和X⁻形成的。人们发现,晶态汞(I)化合物中的Hg—Hg距离虽然不恒定,但却在250~270pm的范围内⁹,这比在金属汞中的Hg—Hg距离(300pm)还短。

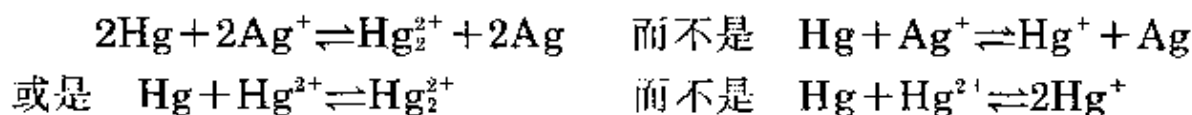
(2) 水合硝酸汞(I)的拉曼光谱除了有NO₃⁻离子的特征谱线外,在171.7cm⁻¹处还有一个强吸收作用(它对红外光不敏感),这种现象在其它金属的硝酸盐光谱中还未曾发现过。由于同核双原子的振动对拉曼光谱敏感而对红外光谱不敏感^{*},所以拉曼光谱是Hg—Hg伸缩振动的特征光谱。最近,许多固态和溶液中的其它Hg(I)化合物也提供了类似数据。

(3) 单原子的Hg⁺离子具有d¹⁰s¹组态,应该是顺磁性的,而汞(I)化合物却都是抗磁性的。

(4) 对于测得的汞(I)盐的浓差电池的电动势,只能按转移2个电子来说明,如果用Hg⁺解释,则与实际情况不符,因为在

$$E = \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_1}{a_2} \text{ 中, 对于 } \text{Hg}_2^{2+} \text{ 的 } n=2, \text{ 而 } \text{Hg}^+ \text{ 的 } n=1.$$

(5) 人们发现,对下列平衡来说,如果浓度用[Hg₂²⁺]而不是用[Hg⁺]²,平衡常数才真正是固定值:



为了理解汞(I)化合物的形成及稳定性,可以考虑一下相应的

^{*} 实际上,这可能是用拉曼光谱证实新结构物种的最早实例 [L. A. Woodward, Raman effect and the complexity of mercurous and thalious ions, *Phil. Mag.* 18, 823-7(1934).]

还原电势:



由此得出:



现在, $E^\circ = (RT/nF)\ln K$

即 $E^\circ = (0.0591/n)\log_{10} K$

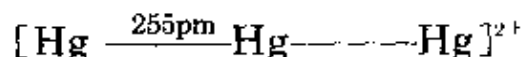
因此, $\log_{10} K = -(0.131/0.0591) = -2.217$

即 $K = [\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}] = 0.0061$

这样, 平衡时汞(I)盐的水溶液中将含有约0.6%的汞(II), 而且该平衡很容易移动。如果加入的试剂能使 Hg^{2+} 的活度(有效浓度)比 Hg_2^{2+} 的活度降低的幅度更大, 则平衡将右移并使 Hg_2^{2+} 歧化。能够生成难溶 Hg^{2+} 盐或较稳定的 Hg^{2+} 配合物的试剂就有这种作用。有许多这样的试剂, 其中有 S^{2-} , OH^- , CN^- , NH_3 和乙酰丙酮。这就是最稳定的 Hg_2^{2+} 盐是不溶性盐, 以及很少有 Hg_2^{2+} 的稳定配合物的原因。已知的 Hg_2^{2+} 的配合物都具有O-给体或N-给体配体[†], 其中直线型原子团 $\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$ 是 Hg_2^{2+} 与O-给体配体结合的普遍特征。

汞的多聚阳离子

我们可以把 Hg_2^{2+} 中的 $\text{Hg}-\text{Hg}$ 键看成是由两个原子的6s轨道(极少涉及6p轨道或已充满的 d^{10} 亚层)重叠形成的。如果将它看作是Hg配位到 Hg^{2+} 阳离子上的话, 再配位上第二个Hg配体也是合理的。因此, 可由 HgCl_2 , Hg与 AlCl_3 混合熔融制取 $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$ 。而且 $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$ 含有分立的、实际上为直线型的离子:

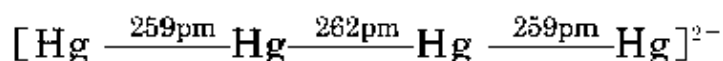


其中Hg的形式氧化态是+2/3。

[†] 为此, 尽管必须将 Hg_2^{2+} 看成是b类阳离子(例如它的卤化物的溶解度依F⁻到I⁻的次序减小), 但是它明显地比 Hg^{2+} 离子弱得多, Hg^{2+} 更倾向于选择S-给体。

更有意思的是, Hg在液态SO₂中能被AsF₅氧化¹³: 在这一过程中, AsF₅既作氧化剂(被还原成AsF₃)又作氟离子的受体(得到AsF₆⁻)。几分钟内溶液的颜色变成亮黄色, 然后汞变成有光泽的金黄色固体, 同时溶液颜色加深成红色, 而后这种固体又开始溶解得到橙色溶液, 并最终成为无色溶液。控制氧化剂AsF₅的量, 并在适当阶段分离溶液, 有可能结晶出一系列对水极敏感的物质:

暗红色的Hg₄(AsF₆)₂, 其阳离子几乎是直线型的, Hg的平均形式氧化态为+1/2:



橙色的Hg₃(AsF₆)₂, 含有前面提到的三聚阳离子。

无色的Hg₂(AsF₆)₂, 含有二聚的Hg⁺阳离子。

在较低的温度(-20°C)下降低反应速率, 或者用专门设计的仪器限制AsF₅与Hg接触, 有可能分离出体积达35×35×2mm³的大块金黄色中间体单晶。X射线分析¹⁴表明(中子衍射实验也证实^{14a}): 它是由八面体形阴离子AsF₆⁻形成的四方晶格($a=b \neq c$)构成的, 它还有两条Hg原子链, 这两条原子链并不相交, 而是互相垂直地沿a, b方向贯穿晶体。化学分析提示其组成是Hg₃(AsF₆)₂, Hg的形式氧化态为+1/3。但是沿汞链方向测得的Hg—Hg距离为264pm, 这与晶格中单元晶胞的相应线度 $a=b=754\text{pm}$ 不符(参考数据为 $3 \times 264\text{pm} = 792\text{pm}$), 而且由于组分随温度而明显地变化, 所以其组成为非化学计量的Hg_{2.86}(AsF₆)₂, 或者更一般地表示成Hg_{3.5}(AsF₆)₂。另一种解释^{14b}认为: 阴离子空缺是Hg—Hg距离与单

¹³ R. J. Gillespie, private communication (October 1981) but see B. D. Cutforth and R. J. Gillespie, Polymcury cations, *Inorg. Syntheses* **19**, 22–27(1979). I. D. Brown, B. D. Cutforth, C. G. Davies, P. R. Ireland, and J. E. Vekris, Alchemists' gold, Hg_{2.86}AsF₆: an X-ray crystallographic study of a novel disordered mercury compound containing metallicity bonded infinite chains, *Can. J. Chem.* **52**, 791–3 (1974).

^{14a} A. J. Sshultz, J. M. Williams, N. D. Miro, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, A neutron diffraction investigation of the crystal and molecular structure of the anisotropic superconductor Hg₃AsF₆, *Inorg. Chem.*, **17**, 646–9(1978).

元晶胞的线度不等的原因,因而应更准确地将该化合物表示成 $\text{Hg}_{2.82}(\text{AsF}_6)_{0.94}$ 。Hg的轨道重叠形成了部分充满的导带,使 $a-b$ 平面的导电率与液态汞的相近。这种物质在4K时变为超导体。

已经鉴定的类似化合物还有 $\text{Hg}_3(\text{SbF}_6)^{14}$,但是由于 $(\text{SbF}_6)^-$ 晶格的单元晶胞比 $(\text{AsF}_6)^-$ 的稍大,所以应将它表示为 $\text{Hg}_{2.91}(\text{SbF}_6)$ 。

29.3.4 锌(II)和镉(II)的化合物

锌和镉的氧化态几乎不变,总是+2。除了已经讨论过的氧化物、硫属化物及卤化物外,它们的大多数阴离子盐也已为人所知。锌和镉的含氧酸盐常与 Mg^{II} 的含氧酸盐同晶,但是热稳定性较低。它们的碳酸盐、硝酸盐和硫酸盐受热都分解成氧化物。锌和镉的几种盐如硝酸盐、高氯酸盐和硫酸盐极易溶于水,并形成不止一种水合物。 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 可能是 Zn^{II} 盐溶液中主要的水合物种。它们的盐溶液明显地水解成诸如 $[\text{M}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^{+}$ 及 $[\text{M}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ 物种,而且可以沉淀出许多碱式盐(即含羟离子的盐),如 $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{Cd}(\text{OH})_2$ 。减压蒸馏醋酸锌可以得到一种结晶碱式醋酸锌 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{OCOMe})_6]$ 。其分子结构是: Zn原子成四面体型包围一个氧原子,而醋酸根则将四面体棱上的Zn原子桥联起来。碱式醋酸锌与碱式醋酸铍(§5.3.4)同晶型,但是 Zn^{II} 的这种化合物能在水中迅速水解,无疑这是由于 Zn^{II} 能使它的配位数增大到4以上造成的。

虽然 Zn^{II} 和 Cd^{II} 的配位化学范围远不如前面的过渡金属的广,但仍很可观。这两种元素都不能形成稳定的氟配合物,但是它们能与其它卤素形成配阴离子 $[\text{MX}_3]^-$ 及 $[\text{MX}_4]^{2-}$, Cd^{II} 的这些配阴离子在溶液中有中等的稳定性^{7,8}。利用大的阳离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 还可能分离出三角双锥型的 $[\text{CdCl}_5]^{3-}$ 。四面体型配合物是锌和

¹⁴ N. D. Miro, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, A. F. Garito, C. K. Chiang, A. J. Schultz, and J. M. Williams, Synthesis and constitution of the metallic mercury compound $\text{Hg}_{2.82}(\text{AsF}_6)_{0.94}$, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 1351--5(1978).

镉的最普遍的配合物类型,它们与各种O-给体配体形成的都是四面体型配合物(Zn^{II} 比 Cd^{II} 更容易),与N-给体配体如 NH_3 和胺能形成更稳定的四面体型配合物,与CN-亦如此。由于水合或缔合,某些表面上是3-配位的配合物实际上具有较高的配位数。

配位数高于4的配合物常与四面体型配合物处于平衡状态,提高配体的浓度,或者加入较大的反荷离子如 $[M(NH_3)_6]^{2+}$, $[M(en)_3]^{2+}$ 或 $[M(bipy)_3]^{2+}$ 都可以分离出这些高配位数的配合物。锌与乙酰丙酮作用时三聚成 $[Zn(acac)_2]_3$ (图29.3a),可以使Zn达到5-配位和6-配位。5-配位锌还存在于某些加合物如畸变的三角双锥型的 $[Zn(acac)_2(H_2O)]$ 及 $[Zn(NH_2CH_2COO)_2(H_2O)]$ 中。锌的硫酸胍盐 $[N_2H_5]_2Zn[SO_4]_2$ 中含有6-配位的锌,这种硫酸胍盐与 Cr^{II} 的化合物(§23.3.7)同晶,它的晶体是由 SO_4^{2-} 离子桥连的 Zn^{II} 链组成的,同时每个 Zn^{II} 又配位有两个反- $N_2H_5^+$ 离子¹⁵。

$Zn(II)$, $Cd(II)$ 与SCN-的配合物有助于说明这两种金属对N-给体和S-给体的相对亲合力。在 $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ 中配体以N成键,而在 $[Cd(SCN)_4]^{2-}$ 中配体以S成键。SCN-还可以起桥连原子团的作用,如在 $[Cd\{S=C(NHCH_2)_2\}(SCN)_2]$ 中由八面体型配位的 Cd^{II} 组成直线型链的时候,SCN-便起这种作用(图29.3b)。大量的锌-硫化合物用作橡胶硫化的催化剂。在这类化合物中还有二硫代氨基甲酸锌,其中的 $[Zn(S_2CNEt_2)_2]_2$ 与有相同结构的 Cd^{II} 和 Hg^{II} 化合物都是通过双聚达到5-配位的(图29.3c)

Zn^{II} 和 Cd^{II} 的配位数高于6的配合物很罕见,已知在某些情况下它们含有螯合的 NO_3^- 离子,由于 NO_3^- 离子不仅有“小齿距”,而且还能不对称地配位,因此不好确定它们的配位数^{16,17}。

¹⁵ D. W. Hand and C. K. Prout, The unit-cell dimensions of the metal hydrazinium sulphates $(N_2H_5)_2M^{II}(SO_4)_2$, *J. Chem. Soc. (A)* 1966, 168--70.

¹⁶ A. F. Cameron, D. W. Taylor, and R. H. Nuttall, Structural investigations of metal-nitrate complexes. Part VII. Crystal and molecular structures of aquodinitratobis(quinoline)cadmium(II), *JCS(Dalton)* 1973, 2130-4.

¹⁷ C. Bellito, L. Gastaldi, and A. A. G. Tomlinson, Crystal structure of tetraphenylarsonium tetranitratozincate(2-) and optical spectrum of tetranitratocobaltate(2-), *JCS(Dalton)* 1976, 989-92.

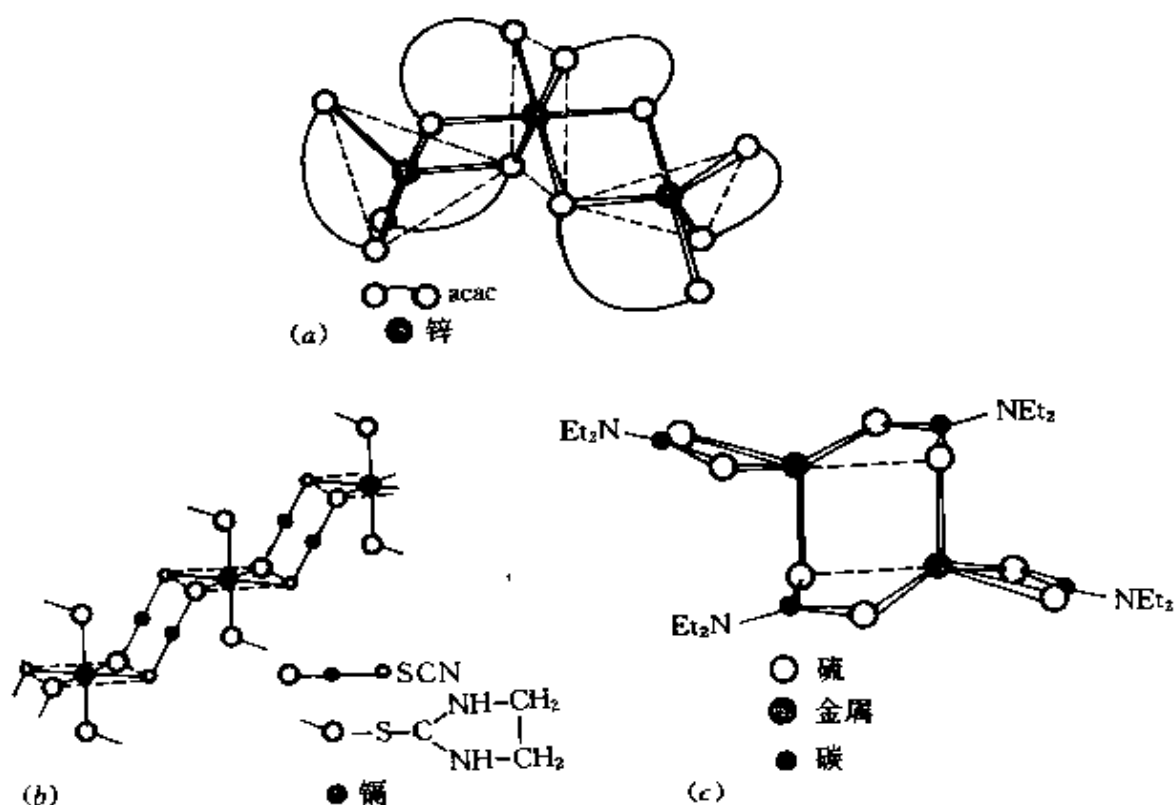


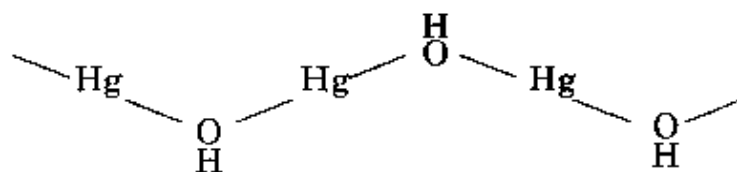
图 29.3 锌和镉的某些多聚配合物

(a) $[\text{Zn}(\text{acac})_2]_3$; (b) $[\text{Cd}\{\text{S}=\text{C}(\text{NHCH}_2)_2\}_2(\text{SCN})_2]_2$;

(c) $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2$, $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ (请注意: M 是 5-配位的, 但有一个 $\text{M}-\text{S}$ 距离明显地大于其它 4 个 $\text{M}-\text{S}$ 距离)

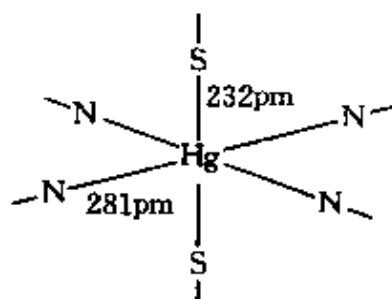
29.3.5 汞(II)的化合物

前面已经讨论了汞(II)的氧化物和硫属化物 (§29.3.1), 以及汞(II)的卤化物 (§29.3.2)。它们当中 HgF_2 是唯一的离子化合物, 其它有明显电荷分离的汞(II)化合物是含氧强酸的水合盐, 如硝酸汞(II)、高氯酸汞(II)及硫酸汞(II)。在水溶液中, 这些盐彻底水解 (HgO 只是很弱的碱), 需要酸化才能防止形成多核羟桥物种或沉淀出如 $\text{Hg}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ 之类的碱式盐。 $\text{Hg}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ 含有无限长的锯齿形链:



汞(II)含氧化合物的离子特征表明 Hg^{II} 明显地不易与氧形成共价键。 NO_3^- 离子过量时,硝酸汞(II)水溶液形成配阴离子 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$,其中来自双齿硝酸根的8个氧原子与汞的距离相等,均为240pm,这几乎正好是它们的离子半径之和(140pm + 102pm)。此外,在汞(II)与O-给体配体形成的配合物中,还发现有不寻常的正八面体型配位¹⁸: $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_6]^{2+}$ (Hg—O为235pm), $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Hg—O为234pm) 及 $[\text{Hg}(\text{Me}_2\text{SO})_6]^{2+}$ (Hg—O为234pm)。相反,基本上是共价键合的汞(II) β -双酮盐并不形成配合物。

在 Hg^{II} 与其它给体原子形成的配合物中,最寻常的配位类型是两个键比其它四个键短得多的畸变八面体型配位[†]。在极端的情况下,则形成基本上是共价键合的直线形2-配位汞(II)。



$\text{Hg}(\text{CN})_2$ 实际上是由分立的直线型分子组成的,而 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 晶体是由畸变的八面体单元组成的[†],所有SCN原子团都是桥连的:

这两种拟卤离子过量时,汞(II)还与它们形成配阴离子 $[\text{HgX}_3]^-$ 及四面体型的 $[\text{HgX}_4]^{2-}$ 。

类似的卤配合物可在溶液中产生,而且已经分离和鉴定出几

¹⁸ D. L. Kepert, D. Taylor, and A. H. White, Crystal structure of hexakis(pyridine-1-oxide)mercury(II) bisperchlorate, *JCS (Dalton)* 1973, 670—3. G. Johansson and M. Sandström, The crystal structure of hexa-aquamercury(II) perchlorate, $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, *Acta Chem. Scand.* A32, 107—13(1978). M. Sandström and I. Persson, Crystal and molecular structure of hexakis(dimethylsulfoxide)mercury(II) perchlorate, $[\text{Hg}\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_6](\text{ClO}_4)_2$, *ibid.* 95—100(1978).

[†] 有些学者由此提出“特征配位数”与“有效配位数”之间的区别⁶。所谓特征配位数是距离最短,而且又相等的Hg—L的数目,而有效配位数是距离比Hg和L的范德华半径之和小的所有Hg—L的数目。

[†] $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 的干粉颗粒在空气中燃烧时,便形成组成未知的蛇形灰绒管,即所谓的“Pharaoh蛇”。

种 $[\text{HgX}_3]^-$ 盐。它们表现出不同的化学计量性。在 $[\text{HgCl}_3]^-$ 中， Hg^{II} 是畸变的八面体型配位(与较小的阳离子如 NH_4^+ 或 Na^+ 结合时)或畸变的三角双锥型配位(与较大的阳离子如 $[\text{NEt}_4]^+$ 或 $[\text{SMe}_3]^+$ 结合时)，而在 $[\text{HgBr}_3]^-$ 和 $[\text{HgI}_3]^-$ 中比较普遍的是畸变四面体型配位。最近鉴定的 $[\text{NBu}_4][\text{HgI}_3]$ ¹⁸为单体 $[\text{HgI}_3]^-$ 的存在提供了第一个实例。该阴离子 $[\text{HgI}_3]^-$ 是平面型的，但是 $\text{I}-\text{Hg}-\text{I}$ 的角度为 115° ，它是 C_{2v} 对称而不是 D_{3h} 对称。卤素离子过量时，便可得到配离子 $[\text{HgX}_4]^{2-}$ 。与 Zn^{II} 、 Cd^{II} 的这类配离子相比可以看出，它们的稳定性随阴离子和阳离子的增大而增加，所以 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 是这类配离子中最稳定的。因此通常很难溶的 HgI_2 会溶解在 I^- 的水溶液中，然后可将这种水溶液调制成为强碱性而不产生沉淀。这样的溶液称之为Nessler试剂，它是检出氨的灵敏试剂，因为试验中生成Millon碱(见下文)的含碘盐 $\text{Hg}_2\text{NI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 而呈现黄色或棕色。人们还知道一些由卤化物 HgX_2 与N-给体、S-给体或P-给体的配体形成的加合物，其中含N-给体的加合物特别多¹⁹，它们大多属于理想的四面体类型，或是明显畸变的八面体类型。

$\text{Hg}^{II}-\text{N}$ 化合物^{9,20}

汞有一种独特的性质，它不仅能形成一般的氨合物及胺合物，而且还能通过取代氢直接与氮以共价键合，例如：



因此，如果有过量的 NH_4^+ 以阻止正向反应，又有配位能力很小的反荷阴离子如 NO_3^- 和 ClO_4^- ，就可以制得一些配合物，如 $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^+$ ，

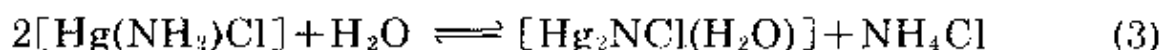
¹⁸ P. L. Goggin, P. King, D. M. McEwan, G. E. Taylor, P. Woodward and M. Sandström, Vibrational spectroscopic studies of tetra-n-butylammonium trihalogenomercurates; crystal structures of $[\text{NBu}_4][\text{HgCl}_3]$ and $[\text{NBu}_4][\text{HgI}_3]$, *JCS (Dalton)* 1982, 875--82.

¹⁹ P. A. W. Dean, The coordination chemistry of the mercuric halides, *Prog. Inorg. Chem.* 24, 109--78 (1978).

²⁰ D. Bretinger and K. Brodersen, Development of, and problems in, the chemistry of mercury-nitrogen compounds. *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 9, 357--67 (1970).

$[\text{Hg}(\text{L}-\text{L})_2]^{2+}$ 及 $[\text{Hg}(\text{L}-\text{L})_3]^{2+}$ ($\text{L}=\text{en}, \text{bipy}, \text{phen}$), 但是如果没有这些预防措施, 就会形成汞(II)的氨基或亚氨基化合物, 而且它们常常一起形成。由于同时发生的反应很多, 而且它们又和精密的反应条件有关, 所以中世纪的炼丹士们虽然首先完成了 Hg^{II} 与胺之间的许多反应, 但是在应用X射线晶体衍射技术及最近应用光谱技术(如核磁共振、红外光谱和拉曼光谱)进行研究之前, 这些反应一直是难以理解的。

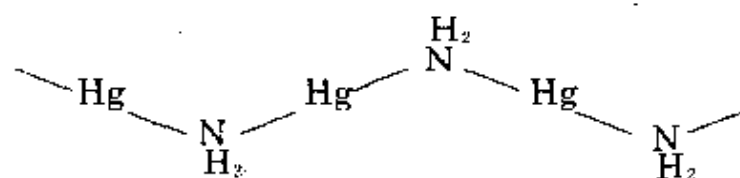
例如, 氨水与 HgCl_2 的反应可用3个反应表示:



一般说来, 所有这些产物的量是互成比例的, 此比例的大小取决于 NH_3 与 NH_4^+ 的浓度及反应的温度。不过适当控制这些条件可以制得或多或少是更纯一点的产物。

由于 NH_4^+ 能抑制反应(2)和反应(3), 所以维持高浓度的 NH_4^+ , 或者最好是再利用非极性溶剂, 都可以分离出被称为“白色可溶性沉淀”的二氨合物 $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$ 。 $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 是由 Cl^- 离子的立方晶格构成的, 其中嵌入了直线形原子团 $\text{NH}_3-\text{Hg}-\text{NH}_3$, 因而使 Hg^{II} 成为寻常的畸变八面体形配位($\text{Hg}-\text{N}$ 为203pm, $\text{H}-\text{Cl}$ 为287pm), 见图29.4。

在反应一开始还没有 NH_4^+ 时, 使用浓度比较低的 NH_3 可以制得“白色不溶性沉淀”即氨基化合物 $[\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}]$ 。它是由 Cl^- 离子隔开的下列平行链组成的:



²¹ W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, pp. 184, Cambridge University Press, Cambridge, 1954.

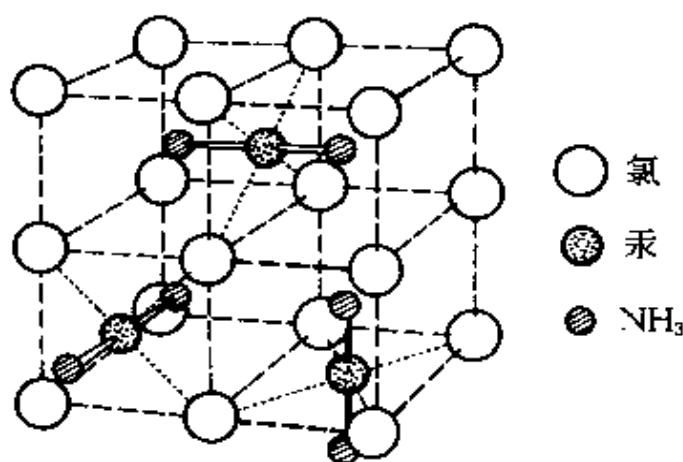


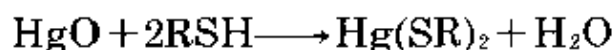
图 29.4 $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 的晶体结构
(图中表明在氯离子晶格内有直线型原子团 $\text{NH}_3 - \text{Hg} - \text{NH}_3$)

$[\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ 是 Millon 碱 $[\text{Hg}_2\text{N}(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ 的氯化物。加热汞(II)的二氨合物或者汞(II)的氨基合物和水都能制得 $[\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ ，不过更好的是用 Millon 碱的发现者在 1845 年用过的方法，即先将黄色 HgO 与氨水加热制成 Millon 碱，然后用盐酸与 Millon 碱反应制成 $[\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ 。Millon 碱中的 OH^- 被取代之后便产生一系列的盐 $[\text{Hg}_2\text{Nx}(\text{H}_2\text{O})]$ ，其结构(以及 Millon 碱本身的结构)都是由 $\{\text{Hg}_2\text{N}\}^+$ 单元的网格组成的，结构变化不大。 $\{\text{Hg}_2\text{N}\}^+$ 单元连接起来使每个 N 都与 4 个 Hg 连成四面体型，而每个 Hg 与 2 个 N 连成直线 ($\text{Hg}-\text{N}$ 距离由 x 决定，为 $204 \sim 209\text{pm}$)^{21a}。 X^- 离子和水分子填在网格的空隙中，它们可作为阴离子交换剂。

用氨水处理 Hg_2Cl_2 时， Hg_2Cl_2 发生歧化 ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$)。然后 HgCl_2 发生上面提到过的反应，产生组分可变的沉淀。游离出来的汞会使沉淀呈现以前曾提到过的黑色，因而奠定了 Hg_2^{2+} 特殊定性检验的基础。

^{21a} A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Oxford University Press, Oxford, 1975: the structural chemistry of mercury is reviewed on pp. 916-26.

HgS的难溶及惰性表明Hg^{II}对硫有很大的亲合力。HgO与硫醇的反应很剧烈(这就是RSH取名硫醇的原因[†])，此反应是取代硫醇的氢(和胺的情况一样)：



这些硫醇盐都是低熔点的固体，易溶于CHCl₃和C₆H₆。虽然它们的结构取决于R，但显然都含有直线型的S—Hg—S，或者像在Hg(SBu₃)₂中那样含有四面体型的HgS₄单元。大多数已制得的汞(II)的硫醚(SR₂)配合物都是其卤化物的加合物，包括单体和多聚(即X—桥连)的两类物种。二硫代氨基甲酸汞[Hg(S₂CNEt₂)₂]有两种形式，一种与Zn^{II}及Cd^{II}的相应化合物的结构相同(图29.3c)，而另一种是多聚体。

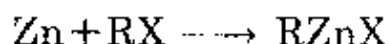
29.3.6 有机金属化合物^{21b}

虽然锌、镉、汞的有机金属化合物并不是人类制备的首批有机金属化合物(Zeise盐是1827年发现的)，但是可以认为1849年Edward Frankland爵士发现的烷基锌是有机金属化学的开端。由于Frankland的研究才使有机金属化合物能够作为有机合成的中间体得以应用，而测量蒸气密度的结果，又使他得出了对价键理论的发展起关键作用的建议，即：每种元素都有一个有限而又确定的化合能力。在1900年发现Grignard试剂后，此试剂在有机合成中基本上替代了烷基锌，但现在使用Grignard试剂的许多反应在当时早已经靠锌的化合物完成了。

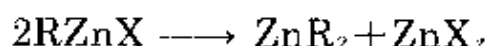
人们知道，有RZnX及ZnR₂两类烷基化物，它们基本上可以用早期的方法来制备，即在惰性气氛(CO₂或N₂)中将Zn与沸腾的RX一起加热：

[†] 硫醇是1834年由W·C·Zeise发现的(§8.9.2)。他给硫醇(mercaptans)起的名字来自拉丁文mercurium captans，是捕获汞的意思。

^{21b} G. E. Coates and K. Wade, *Organometallic Compounds*, 3rd edn., Vol. 1, pp. 121–76 (Zinc, cadmium, and mercury), Methuen, London, 1967.



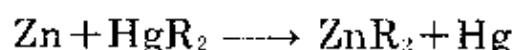
然后, 升高温度使二烷基锌蒸馏出来:



$\text{X}=\text{I}$ 时反应进行得最好, 但是也可以将不太贵的 RBr 与 $\text{Zn}-\text{Cu}$ 合金(而不是纯 Zn)搭配在一起使用。二烷基锌最好是由适当的有机硼烷或有机汞化合物制备。



或者



ZnR_2 是共价非极性的液体或低沸点的固体(表29.4)。它们在溶液中总是以单体存在, 其中 Zn 原子具有直线型的 $\text{C}-\text{Zn}-\text{C}$ 配位。它们非常容易与空气反应, 而且低分子量的 ZnR_2 在空气中自燃产生 ZnO 烟雾。它们与水、酒精、及氨水等的反应一般类似于Grignard试剂的相应反应(§5.3.5), 但不如Grignard试剂的反应剧烈, 另一个重要区别是 ZnR_2 不与 CO_2 反应, 实际上常在 CO_2 气氛中制备 ZnR_2 。

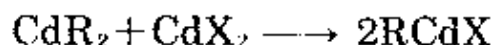
表 29.4 某些典型金属有机化合物 MR_2 的比较

R	Zn		Cd		Hg	
	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$
Me	-29.2	46	-4.5	105.5	—	92.5
Et	28	117	-21	64(2.5kPa)	—	159
Ph	107	280(分解)	173	—	121.8(升华)	204(1.3kPa)

有机镉的化合物通常由适当的Grignard试剂制备:

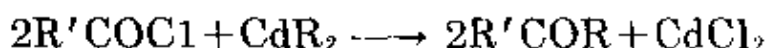


如果需要, 还可以用下列反应制备 RCdX :



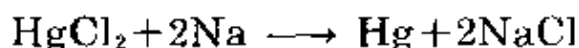
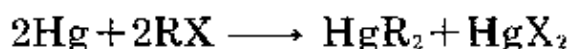
这些化合物在热力学上不如锌的对应物稳定, 但是一般不太活泼(通常在空气中不着火), 因此最重要的用途是由酰基氯制酮(还

可见参考文献22):

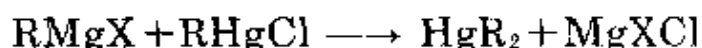
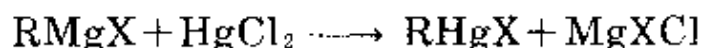


由于Grignard试剂与酮有进一步反应,因而在这里不能使用它们。

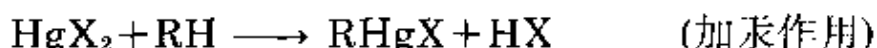
人们已知的有机汞的化合物种类繁多。它们绝大多数与锌及镉的这类化合物的化学计量性相同,即 $RHgX$ 和 HgR_2 。有机汞化合物可以通过钠汞齐与 RX 反应制取:



Grignard试剂与 $HgCl_2$ 在四氢呋喃中的反应是更常用的制法:



或者更简单,用 HgX_2 与烃的反应制备:



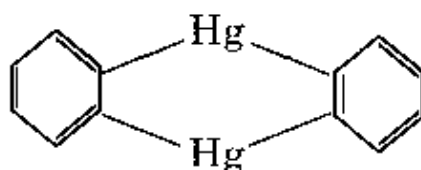
$RHgX$ 是晶型固体,而 HgR_2 是剧毒的液体或低熔点固体(表29.4)。它们基本上是共价物质,不过 $X = F^-$, NO_3^- 或 SO_3^{2-} 时例外。在 $X = F^-$, NO_3^- 或 SO_3^{2-} 的情况下, $RHgX$ 是溶于水并有明显离子性的 $[RHg]^+X^-$ 。人们有理由重视这些化合物,因为寻求在药理学上有价值的药物这一目的能够不断地产生激励作用,同时由于这些化合物的制备方法简便以及它们对水和空气十分稳定,使这些物质在反应机理的研究中得到了广泛应用²³。有机汞化合物对水和空气的稳定性不同于本族其它金属的有机衍生物,其稳定性强的原因在于 $Hg-O$ 键很弱,而不在于 $Hg-C$ 键本身很强。事实上, $Hg-C$ 键也很弱,键能通常只有 60kJ mol^{-1} ,所以有机汞化合物在热力学及光化学上很不稳定,某些情况下要贮存在低温暗处。确实

²² P. R. Jones and P. J. Desio, The less familiar reactions of organocadmium reagents, *Chem. Revs.*, **78**, 491-516(1978).

²³ M. H. Abraham, Chaps. 4-9, pp. 23-177, Electrophilic substitution at a saturated carbon atom. Vol. 12 of *Comprehensive Chemical Kinetics* (eds. C. H. Bamford and C. F. H. Tipper), Elsevier, Amsterdam, 1973.

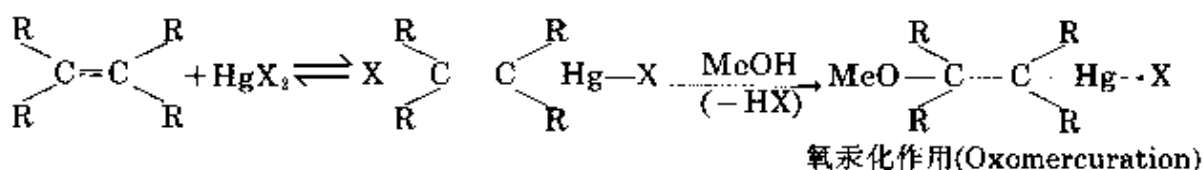
由于Hg—C键很弱,许多能形成较强M—C键的金属都可以取代Hg—C上的Hg,因此有机汞化合物最重要的用途是制备其它金属的有机衍生物,如制备上述锌及镉的有机衍生物。

似乎所有的化合物RHgX及HgR₂都由直线型的R—Hg—X或R—Hg—R的单元构成,这可能是由金属汞的sp杂化造成的。在某些情况下,聚合也需要实现这种直线型结构。例如我们可以将邻-亚苯基汞设想成:



但是,实际上它却是环状的3聚体(图29.5a)。这些有机汞化合物一般很少能与更多的配体配位,但是也知道有几种不规则的3-配位汞的配合物(这似乎与sp²杂化相矛盾,因为sp²杂化应使Hg呈对称平面型——定域C_{2v}的几何结构)。在这些不规则的3-配位汞配合物中,可能提到的有[HgMe(bipy)]NO₃²⁴和[HgR(HDz)]²⁵,见图295b及c。

在各种各样的对合成有用的反应中,有代表性的是用Hg^{II}盐(特别是Hg^{II}的醋酸盐)的甲醇溶液吸收烯烃(链烯烃)的反应,其产物并不是π配合物,而是σ-键合的加合物,例如:



²⁴ A. J. Canty and B. M. Gatehouse, Crystal and molecular structures of (2, 2'-bipyridyl)methylmercury(II)nitrate, a complex with irregular three-coordination, *JCS(Dalton)* 1976, 2018—20.

²⁵ A. T. Hutton and H. M. N. H. Irving, Three-coordinate mercury complex: photochromism and molecular structure of phenylmercury(II)dithizonate, *JCS Chem. Comm.* 1979, 1113—14.

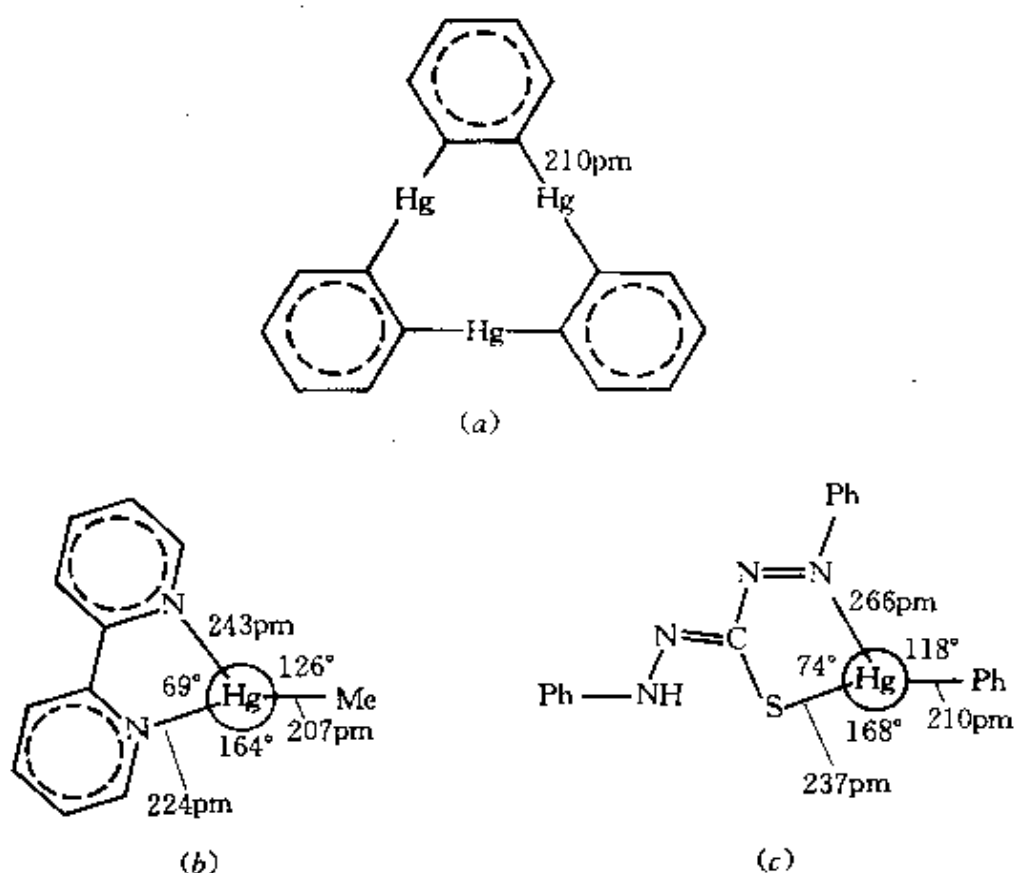
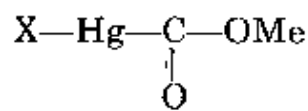
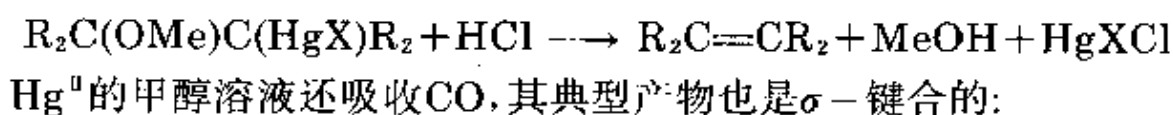


图 29.5 (a) 邻-亚苯基汞的3聚体;
(b) $[\text{HgMe}(\text{bipy})]\text{NO}_3$ 中的平面阳离子²⁴;
(c) 苯基汞(II)的双硫脲盐²⁵。

酸化时可使烯烃再生,例如与HCl作用:



在汞的环戊二烯化合物如 $[\text{Hg}(\eta^1-\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 和 $[\text{Hg}(\eta^1-\text{C}_5\text{H}_5)\text{X}]$ 中,也可以看到阻碍 π 键形成的类似现象。由于它们是光敏性物质,而且很难制成单晶,所以结构情况主要是由红外及核磁共振的资料推测出来的。这些资料表明,环戊二烯环是单齿配体,该化合物是流变型的,即汞与环的连接点在核磁共振时标上迅

速变化,以至5个碳原子不可区分,出现“环旋离”(ring whizzing)现象。最近,通过X射线衍射首次确定了汞的环戊二烯化合物的结构^{25a},并证实存在 $[\text{Hg}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)\text{I}_2]_2$ 中存在着Hg—C型 σ 键(图29.6)。

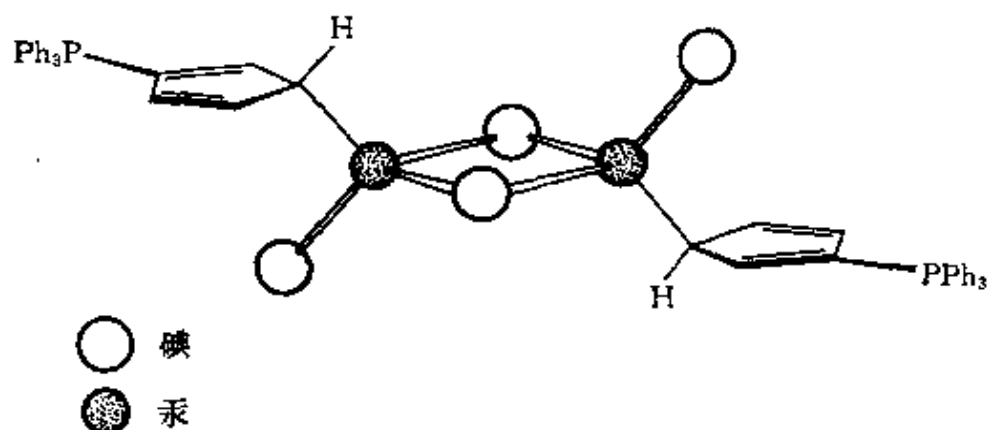


图 29.6 $[\text{Hg}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)\text{I}_2]_2$ 的结构
(图中表明汞原子及连在汞原子上的碳原子基本上都是四面体形配位)

29.3.7 在生物及环境方面的重要性

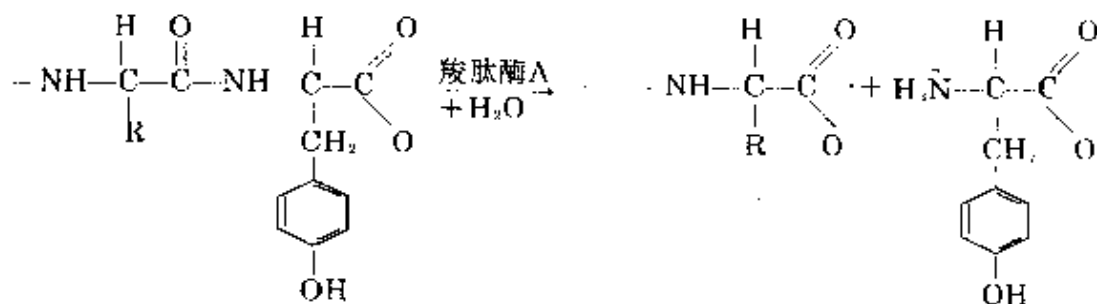
锌对生物是最重要的金属元素之一,各种形式的生命显然都需要锌,然而镉和汞却没有任何已知的生物作用,而且它们属于毒性最大的元素之列。这构成了尖锐对比。

一个成年人的身体里大约含锌2g,它以锌酶的形式存在于大多数生物细胞里,但是它的浓度很低,因而延迟了对它的重要性的认识。有两种锌酶最引人注意,它们是羧肽酶A和碳酸酐酶²⁶。

在消化过程中,羧肽酶A促进蛋白质末端的肽键水解:

^{25a} N. L. Holy, N. C. Baenziger, R. M. Flynn, and D. C. Swenson, The synthesis and structure of mercuric halide complexes of triphenylphosphonium cyclopentadienylide. The first X-ray structure of a mercury cyclopentadienyl, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7823-4(1976).

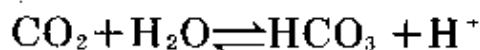
²⁶ R. H. Prince, Some aspects of the bioinorganic chemistry of zinc, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **22**, 349—440(1979).



羧肽酶A的分子量约为30 000~35 000, 它含有一个四面体配位的Zn, Zn周围的4个配位原子中有2个是组氨酸上的N原子, 一个是谷氨酸残基上的羧基O原子, 还有一个水分子。羧肽酶A的确切作用机理尚未最终确定, 但是人们一致认为第一步是连在锌上的

水分子被末端肽的 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ 取代, 这样肽被极化, 使C带正电荷, 从而容易发生亲核进攻。这种亲核进攻作用有可能是先通过水分子的 —OH , 随后通过质子重排及肽键断裂造成的。不过还应考虑其它一些可能性, 例如通过羧肽酶A里的第二个谷氨酸残基中的羧基来进攻。无论如何, 十分明显的是羧肽酶A的结构使Zn附近有一个疏水性空穴, 从而为被水解的蛋白质提供了非极性侧链。而且很明显, 通过与酶中合适的原子团的氢键, 可以将这个蛋白质完全固定在恰当的位置上。

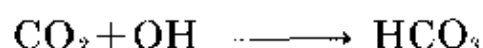
碳酸酐酶是最早被发现的锌酶(1940年), 它以好几种形式广泛地分布在植物体和动物体中。在哺乳动物的红血球(红细胞)中, 发现了三种形式密切相关的碳酸酐酶(A, B和C), 它们催化下列平衡反应:



正向反应(水合)发生于组织中的血液吸收 CO_2 时, 而逆向反应(脱水)发生于随后肺呼出 CO_2 时。碳酸酐酶可使这些反应的速率增大约一百万倍。

碳酸酐酶的分子量在28 000~30 000之间。它大致为球形分子, 只含一个位于蛋白质空穴深处的锌原子。蛋白质空穴里还有许

多水分子, 它们的排列方式类似于冰。碳酸酐酶里的锌原子与组氨酸残基中的3个咪唑氮原子及一个水分子配位。这种酶作用的精确细节也尚未确定, 但是似乎可以认为: 配位的 H_2O 离解成 $\text{Zn}-\text{OH}^-$, 然后亲核的 OH^- 与 CO_2 中的C相互作用(CO_2 则通过H与它的两个氧原子成键被固定在合适的位置上)生成 HCO_3^- 。这同 CO_2 与 H_2O 的缓慢水合效果相同, 但速度却快了很多:



在正常情况下, 这个反应要求高的pH值, 因而可以设想酶的作用是在蛋白质空穴内提供适当的环境使配位了的 H_2O 在pH为7的介质中也可以离解, 不然的话这个pH值就太低了。

镉有剧毒²⁷, 主要积累在人的肾脏及肝脏内。如果长期摄入镉, 即使量很少, 也会导致肾功能不良。镉的作用是与蛋白质中半胱氨酸残基上的 $-\text{SH}$ 原子团键合, 因此它能抑制SH酶。镉还可以通过置换锌酶里的锌妨碍锌酶的作用。

认识到汞是有毒物质的历史已经很长久了⁹, 例如前面已经提到过 HgCl_2 可用作毒药。汞盐用于生产制帽用的毛毡[†]。在通风不良的车间里, 接着进行的干燥过程产生的粉尘会引起称之为“制帽匠震颤”的神经紊乱, 而且“像制帽匠一样疯狂”的说法也可能是这么来的。

金属汞有很大的蒸气压, 它本身也是有毒的, 能引起头痛、颤抖、膀胱发炎及记忆力丧失。历史上有详细文字记载的是Alfred Stock事件 (§6.4.1): Stock在研究硼及硅的氢化物时, 总是在真空管路中使用汞, 这使他遭受了多年的病痛, 最终才认识到其原因。现在人们充分体会到用汞需要当心, 并且要有良好的通风, 这主要是由于1926年Stock发表了他自己经历的详情。

²⁷ J. H. Mennear, *Cadmium Toxicity*, Dekker, New York, 1979, pp. 224.

[†] 毛毡是由任意取向的兽毛构成的不经过纺织的纤维制品。制毡时所用的兽毛要用稀 HNO_3 使其表面粗糙化。当时在稀 HNO_3 中加入 Hg^{2+} 这对工艺有明显的好处。

有机汞化合物比金属汞或无机汞化合物更危险。在有机汞化合物中,最普遍的大概是甲基汞离子 HgMe^+ ²⁸,由于甲基汞离子和其它有机汞制剂对生物膜的渗透性更强,所以它们在肠胃道里比 Hg^{2+} 更容易被吸收。它们聚集在血液中,对大脑和中枢神经系统产生更直接和更持久的影响。无疑,这种影响是通过它与蛋白质中的—SH原子团结合产生的。天然存在于海底或湖底沉积物中的厌氧菌能使无机汞发生甲基化(维生素 B_{12} 中的 Co—Me 原子团也能将 Me 转移给 Hg^{2+}),然后聚集在浮游生物体内,并因此进入鱼的食物链。

1952年,日本的水俣灾难便是由鱼引起的,当时有52人丧生。在这个小小的渔业区,鱼是人们的主要食物,这些鱼有浓度异常高的 MeHgSMe 形式的汞。后来发现这种汞盐来源于当地的化工厂,这些工厂用 Hg^{2+} 盐催化乙醛生产乙炔(效率较低),然后把废水注入浅海。从瑞典也找到了细菌能产生有机汞的类似证据,已经证实,那儿的造纸厂的废水里有甲基化的 Hg^{2+} 。有机汞制剂可用作种子的杀菌剂。在世界的许多地方,因连续食用这样的种子已经造成人身事故。

公众对汞毒害的关注还使人们对氯碱工业中水银电解槽的使用(§4.2.3,§17.1.3)做了严格的规定。实际上,氯碱工业使用水银槽一直很安全,不过要达到更高的标准还需要额外的费用,因而这些工厂将水银电解槽改成隔膜电解槽,这种改造在日本已经成为法律规定的要求。

* L. T. Friberg and J. J. Vostal, *Mercury in the Environment*, CRC Press, Cleveland, 1972, 232 pp.

第 30 章

镧系元素($Z=58-71$)

30.1 引 言

与本组元素相关的不少混乱是术语方面的混乱。“稀土”这一名词最初用来描述几乎任何一种天然存在的但又是人们不熟悉的氧化物,甚至约在1920年以前“稀土”通常还包括 ThO_2 和 ZrO_2 。就在那段时间,稀土这个名称才开始用来表示元素本身而不是其氧化物,而且仅限于那些彼此难以分离的元素。根据它们的可分离性,为了方便又把稀土划分为“铈组”或称“轻稀土”(从La大约至Eu)和“铈组”或称“重稀土”(从Gd到Lu还加上Y,虽然Y比同组元素轻得多。不过Y与它们的离子半径相近,所以它们存在于一些相同矿物之中,通常Y还是其主要成分)。目前公认的“稀土元素”包括从 $_{58}\text{Ce}$ 到 $_{71}\text{Lu}$ 的14个元素,但通常也包括 $_{57}\text{La}$,有时还包括Sc和Y。

为了避免上述混乱,同时又由于本组中有许多元素实际上远非稀少,所以引用了“镧系元素”这个名称。然而,关于La的归属问题,即究竟镧系元素的组成是由La至Lu,还是由Ce至Lu,至今尚无一致的意见。在本章中采用“镧系元素”一词及其通用符号“Ln”是用来表示由Ce至Lu的14个元素,而III A族(钪族)元素钪、铈和镧已经在20章中论述过。

镧系元素构成了周期表中最大的一组天然存在的元素。由于它们的性质是如此相似,以至于从1794年J. Gadolin分离出“铈土”,并认为它是一种单一新元素的氧化物,直到1907年发现镨,关

于发现本组元素的声明几乎有过一百次。鉴于在当时还没有测定样品是否含有混合物的确切实验方法,上述历史过程就不足为奇了。当时对涉及这么多种元素,普遍都缺乏理解,因为当时的周期表中该处只能容纳一个元素,即“La”。直到1913年,根据H.G.J.Moseley关于原子序的研究结果才确证了在La与Hf之间恰好有14种元素。在1918年Niels Bohr把这个现象解释为是第四量子组,由18个电子扩展到32个电子。更详细的情况列于下面的专题资料中。

镧系元素的历史^{1,2} (专题资料)

在1715年,瑞典矿物学家A.F.Cronstedt发现了一种重的矿物。1803年德国的M.H.Klaproth与瑞典的J.J.Berzelius和W.Hisinger各自独立地从这种重矿物中分离出一种被认为是新氧化物的物质(或“土”)。这种氧化物根据当时刚发现的小行星谷神星而被命名为“铈土”。在1839年到1843年间,这种氧化物和过去已分离出来的氧化钇 (§ 20.1) 被瑞典的外科医生C.G.Mosander证实是一种混合物。到1907年从这些混合物中分离出了Sc、Y、La和除铈以外的13种镧系元素的氧化物。这个叫做伊特比(Ytterby)的小村庄也因分离出不少于四种镧系元素的名称而闻名于世(参见表A)。

从水溶液中分离镧系元素的经典方法³ 决定于以下事实: (i) 碱性的不同。当缓慢地加入碱液时重镧系元素的碱性较差的氢氧化物比较轻镧系元素的氢氧化物沉淀得较早。(ii) 盐的溶解度不同。例如草酸盐、硫酸复盐和硝酸复盐。(iii) 如果有可能,将它们转变为除+3以外的其它氧化态,如: Ce(IV)、Eu(II)。最后一个方法提供了分离最纯的镧系元素的方法,但只是间或应用。方法(i)和(ii)需要反复进行才能有效,分步重结晶有时重复上千次。(在1911年,美国人C.James为了获得纯溴酸铈曾进行过15 000次重结晶)。

¹ J.W.Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry* Vol. V, pp. 494-586, Longman Green, London, 1924.

² R.J.Callow, *The Rare Earth Industry*, Pergamon Press, Oxford, 1966, 84 pp.

³ H.F.V.Little, Chap.XI, pp. 317-75, of *A Text-book of Inorganic Chemistry* (J. N.Friend, ed.), Vol.IV, 2nd edn., Griffin, London, 1921.

表 A IIIA族氧化物与镧系元素的发现

元 素	发 现 者	时 间	名称的来源
源于二氧化铈			
铈. Ce (Cerium)	C.G.Mosander	1839	小行星, 色列斯(Ceres)
镧. La (Lanthanum)	C.G.Mosander	1839	希腊文, <i>lanthanein</i> , <i>lanthanein</i> 意为: 没被注意
镨. Pr (Praseodymium)	C.A.von Welsbach	1885	希腊文, <i>prasos</i> + <i>didymos</i> , <i>praseos</i> + <i>didymos</i> , 意为: 葱绿 + 孪晶
钕. Nd (Neodymium)	C.A.von Welsbach	1885	希腊文, <i>neos</i> + <i>didymos</i> , <i>neos</i> + <i>didymos</i> , 意为: 新孪晶
钐. Sm (Samarium)	L.de Boisbaudran	1879	矿物, 铈钍矿
铕. Eu (Europium)	E.A.Demarcay	1901	欧洲
源于三氧化二钇			
钇. Y (Yttrium)	C.G.Mosander	1843	伊特比 (Ytterby)
铽. Tb ^(a) (Terbium)	C.G.Mosander	1843	伊特比 (Ytterby)
铒. Er ^(a) (Erbium)	C.G.Mosander	1843	伊特比 (Ytterby)
镱. Yb (Ytterbium)	J.C.G.de Marignac	1878	伊特比 (Ytterby)
钪. Sc (Scandium)	L.F.Nilson	1879	斯堪地纳维亚
铥. Ho (Holmium)	P.T.Cleve	1879	拉丁语, 氧化铥: 斯德哥尔摩
铥. Tm (Thulium)	P.T.Cleve	1879	拉丁语, 意为: 极北地区, “极北 的陆地”
钆. Gd (Gadolinium)	J.C.G.de Marignac	1880	芬兰化学家, J.Gadolin
镱. Dy (Dysprosium)	L.de Boisbaudran	1886	希腊文, <i>dysprositos</i> , <i>dyspros</i> <i>itos</i> , 意为: 难以获得
镱. Lu ^(b) (Lutetium)	G.Urbain		
	C.A.Von Welsbach C.James	1907	拉丁语的巴黎: Paris(Lutetia)

^(a) 铽和铒在最初命名时其次序是颠倒的。

^(b) 最初拼写为Lutecium, 1949年改为Lutetium。

在19世纪用来做以上实验的矿物确实很稀少,而且分离出来的物质在实验室以外没有什么重要性。然而,1891年奥地利化学家C.A.von Welsbach完善了氧化钍气灯“灯罩”,改善了煤气火焰的低发光度并把它用于照明。按所需形状制作的棉织品或人造丝浸泡在适当金属的硝酸盐水溶液中,然后烧掉纤维,使硝酸盐转变为氧化物。所用的是含有99%的 ThO_2 和1%的 CeO_2 的混合物,并一直沿用至今未经改进。 CeO_2 催化煤气的燃烧,显然是由于 ThO_2 的热传导率低,所以 CeO_2 的微粒就变得更热更亮,这在其它条件下是不可能的。煤气灯罩取得了巨大的商业成功,从而导致了在世界范围内探寻钍。钍的主要矿物是独居石。这种独居石所含的 ThO_2 很少能超过12%,但是却含有大约45%的 Ln_2O_3 。这种探寻不但表明钍和镧系元素比原来想象的要更丰富,而且钍的提取产生大量的镧系元素,而镧系元素起初并没有多大用处。

人们立即寻求对镧系元素的应用,而且发现,对除掉Th所剩的残渣中的氯化物进行熔融电解产生了能自燃的“混合稀土金属”(约含50%的Ce,25%的La以及25%的其它轻镧系元素),如果在“混合稀土金属”中加入30%的Fe,则是较为理想的轻打火石。另外,少量的镧系元素用于特种玻璃,以控制对特定波长的吸收,这就是本世纪40年代前的应用情况。在此之前,很少需要镧系元素的纯金属,因为制取它们较困难(高熔点和极易氧化),通常生产得到的样品是不纯的。也曾经努力寻找过在早期研究中未曾发现的61号元素(即Pm)。在1926年,关于发现61号元素的未确证的报告是来自美国的伊利诺斯州(Illinois)和意大利的佛罗伦萨(Florence),所以当时暂命名为illinium和florentium。

在1939—1945年的第二次世界大战期间,为了航空元件的需要,混有镧系元素的镁基合金得到发展,将少量混合稀土合金加入铸铁中,可使碳成为球状而不是片状离析出来,从而改进了其机械性能。然而,从化学观点来看意义更为重要的是,核裂变方面的研究,要求从铀矿和钍矿中完全除去镧系元素,而镧系元素又构成裂变产物的很大一部分,这两件事结合起来引起了人们极大的兴趣。溶剂萃取,尤其是离子交换技术得到发展,由F.H.Spedding及他的同事们在依阿华州(Iowa)立大学所从事的这项工作特别值得注意。

终于,于1947年J.A.Marinsky, L.E.Glendenin和C.D.Coryell在美国

田纳西州(Tennessee)的橡树岭城(Oak Ridge)从 ^{235}U 的裂变产物中最后确定了61号元素的存在, 并且在Coryell的夫人建议下, 根据希腊神话中普罗米修斯为人类从天国窃火的故事将它命名为prometheum (后改为promethium)。大约自1955年以来, 除了制备镧系元素化合物外, 还愈来愈多的制得单独的镧系元素。

30.2 元 素

30.2.1 元素在地球上的丰度和分布

除了铀矿中痕量存在的不稳定的 ^{147}Pm (其半衰期为2.62年)以外, 镧系元素事实上并不稀少(表30.1)。铈的丰度在所有元素中排第26位, 它的丰度是Cl的一半或是Pb的5倍。甚至除Pm之外最稀少的Tm(铥), 也比碘的含量稍丰富些。

表 30.1 元素在地壳中的天然丰度(ppm)

元 素	丰 度	元 素	丰 度
Ce	66	Tb	1.2
Pr	9.1	Dy	4.5
Nd	40	Ho	1.4
Pm	4.5×10^{-10}	Er	3.5
Sm	7.0	Tm	0.5
Eu	2.1	Yb	3.1
Gd	6.1	Lu	0.8

已知有100多种矿物含有镧系元素, 但具有商业价值的只有两种, 独居石是一种La、Th、Ln的混合磷酸盐, 另一种是氟碳铈镧矿, 是La、Ln的氟碳酸盐($\text{M}^{\text{III}}\text{CO}_3\text{F}$)。独居石广泛稀疏地分布在许多岩石中, 由于它密度高, 不活泼, 经风化后富集变成在海滩和河床的砂砾, 还常存在于其它类似的富集矿石, 如钛铁矿(FeTiO_3)和锡石(SnO_2)中。这些矿床存在于印度南部、南非、巴西、澳大利亚和马来西亚, 一直到本世纪60年代, 这些地区提供了世界上大部

分La、Ln和Th。此后,氟碳铈镧矿的巨大的矿床已于1949年在美国的内华达(Nevada)山脉中的Sierra发现,并投入生产成为最重要的La和Ln的独一无二的来源。

这两种矿物中金属的分布非常相似,主要是Ce、La、Nd和Pr(依次渐少),但也有不同之处,独居石典型的含有大约5%—10%的 ThO_2 ,3%的钇土,在氟碳铈镧矿中则没有这两种元素。钍虽然只有弱放射性,但可以被其子元素(裂变产物)如放射性更强的 ^{226}Ra 所污染。因此,处理独居石的过程需谨慎操作。这是在处理氟碳铈镧矿遇不到的复杂情况。

30.2.2 单质的制备与用途^{2, 6}

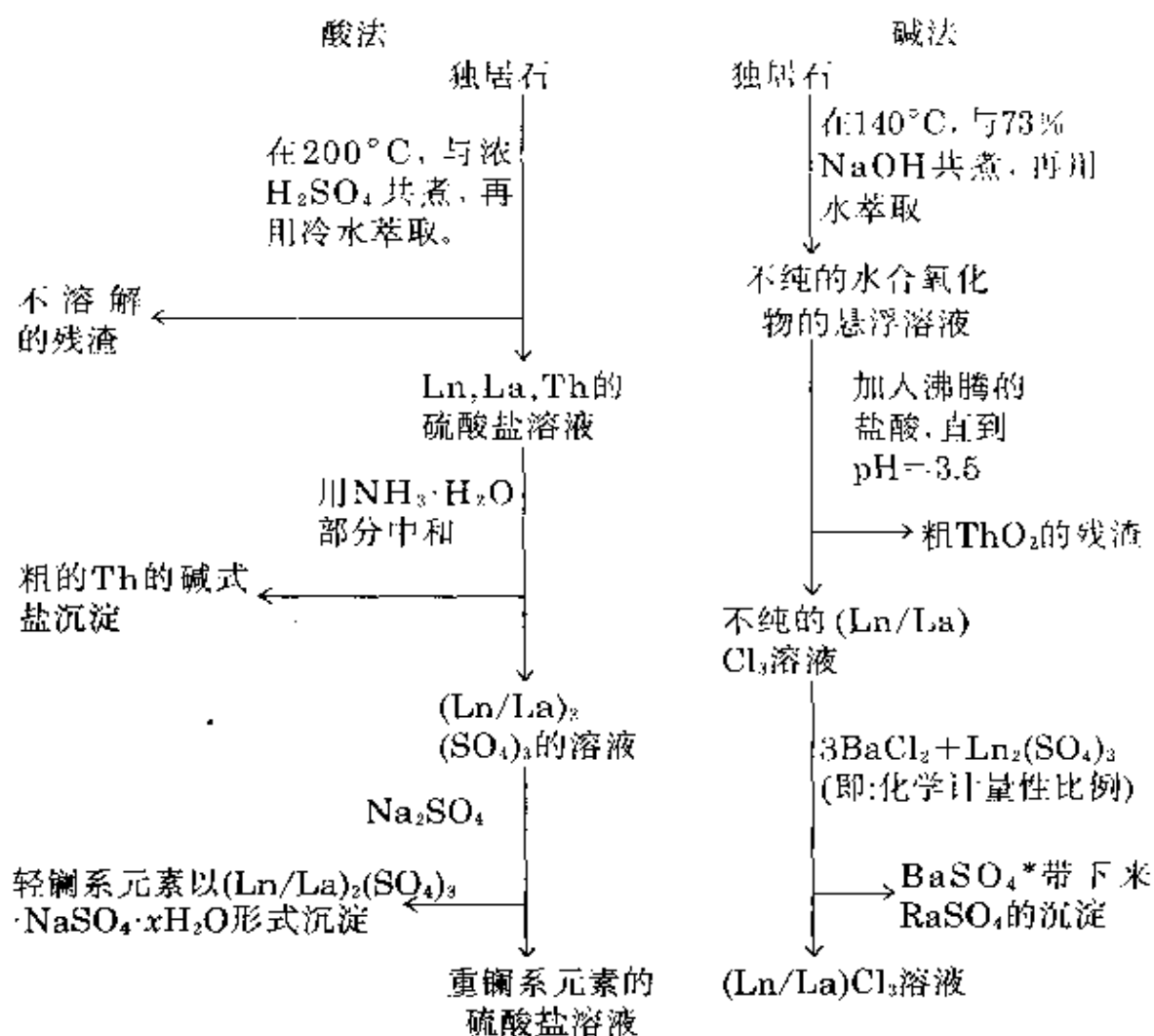
通常的选矿法可以得到纯度在90%以上的精矿。它们可由酸性或碱性浸蚀而分解。处理过程细节变化很大,这决定于所用的矿石及金属彼此分离的程度,图30.1略述了处理独居石的两种典型方案。这是利用轻、重镧系元素 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度不同和钍的含水氧化物的溶解度低进行分离。由于氟碳铈镧矿中只存在少量的钍和重镧系元素,因此其化学处理较简单。对它通常是用热浓 H_2SO_4 处理,当放出 CO_2 、 HF 和 SiF_4 时,用水浸取干的产物,得到含有镧和轻镧系元素的溶液。

从所有矿石分解过程中获得的最大量和最容易分离的组分是铈,因此总是在下一步除铈。这是可行的,因为 Ce^{IV} 比 Ln^{III} 的碱性弱,更易水解,当其水溶液被例如 KMnO_4 或漂白粉氧化时, Ce^{IV}

¹ K.A.Gschneider and L.R.Eyring(eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*: Vol.1, *Metals*, 894pp.; Vol.2, *Alloys and Intermetallics*, 620 pp.; Vol.3, *Non-metallic Compounds—I*, 664 pp.; Vol.4, *Non-metallic Compounds—II*, 602 pp.; North-Holland, Amsterdam, 1979. E.C.Subbarao and W.E.Wallace(eds.), *Science and Technology of Rare Earth Materials*, Academic Press, New York, 1980.448 pp.

² F.H.Spedding and A.H.Daane, *The Rare Earths*, Wiley, New York, 1961,641 pp.

⁶ N.E.Topp, *The Chemistry of the Rare-earth Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1965,164 pp.

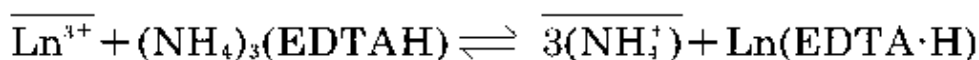


* 这些残渣含有 ^{228}Ra , 即 Th 的子元素和放射性的 α 辐射源, 因此, 必须小心操作。

图 30.1 萃取镧系元素的流程图

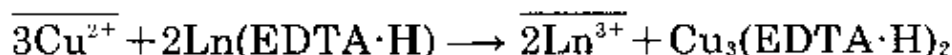
成为碱式盐或氢氧化物而沉淀 (§ 17.2.8)。在此阶段, 原来用已经提到的经典的方法来分离单独的元素, 而且由 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的分步结晶分离镧系元素的方法一直还在沿用。然而现在是用硝酸盐的水溶液与诸如正磷酸三丁酯 $(\text{Bu}^n\text{O})_3\text{PO}$ 之类的溶剂(常用煤油作为惰性稀释剂)进行溶剂萃取, 实现大规模的分离, 在这里 Ln^{III} 化合物的溶解度随着镧系元素的原子量的增大而增加。这类过程的优点是可以连续操作, 而且如果产物和原加料液都不改变则是理想的。

对高纯度或小规模的生产, 用较易调整的离子交换技术是理想的, 其中最好的是“置换色层分离法”。通常使用两个阳离子交换树脂分离柱实现这一目的。第一根柱装载 Ln^{III} 离子的混合物, 第二根柱或称淋洗柱(或分离柱)装载通常所说的“延缓离子”, 例如 Cu^{II} (也可用 Zn^{II} 和 Fe^{III}), 这两根柱子连接在一起, 以 EDTA^4- 三铵盐为典型的配位剂的水溶液(洗提液), 它流经这两根柱, 于是 Ln^{III} 在第一根柱中被置换。



(受阻物种被束缚在树脂上)

这个反应在柱中的任何位置上由于新鲜配合剂的到达, 逐渐地移向反应式右方, 并去掉反应产物。 $\text{Ln}(\text{EDTA}\cdot\text{H})$ 和 $(\text{NH}_4)_3(\text{EDTA}\cdot\text{H})$ 溶液到达淋洗柱, Cu^{II} 也被取代, Ln^{III} 在柱端的紧密带中再沉积。



这种现象的出现是由于 Cu^{II} 比 Ln^{III} 小, 尽管 Cu^{II} 的电荷较低, 在溶液也可以与 $(\text{EDTA}\cdot\text{H})^{3-}$ 生成相当稳定的配离子。 Cu^{II} 的另一个作用是保持配位剂为可溶解形式。如果往树脂中加入 H^+ , 则 $\text{EDTA}\cdot\text{H}_4$ 会发生沉淀并阻塞树脂。即使是用了 Cu^{II} , 洗出液的组成也一定要细心地控制。 EDTA 的浓度一定不能超过 $0.015\text{M}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$, 否则 $\text{Cu}_2(\text{EDTA})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 将沉淀, 为了促进生成更可溶的 $(\text{EDTA}\cdot\text{H})^{3-}$ 盐, 所以用 EDTA^4- 的铵盐是酸式盐而不是正盐。

一旦 Ln^{III} 离子已经沉积于树脂上, 它们可被洗提液中的 NH_4^+ 再置换出来。 Ln^{III} 离子对树脂的亲合性由于原子量的增加而降低, 但变化非常轻微, 以至只用 NH_4^+ 洗提淋洗柱不能使各镧系元素的差别达到能区分清楚的程度。然而, 生成 $\text{Ln}(\text{EDTA}\cdot\text{H})$ 配合物的 ΔG^\ominus 值(也对应于 $\log K$ 的数值)沿着从 Ce^{III} 到 Lu^{III} 这个系列稳定地增大25%。因此, 在有配合剂存在的情况下, 重镧系元素脱离树脂进入溶液的倾向比轻镧系元素大得多, 从树脂上取代 Ln^{III} 离子使较重的阳离子在溶液中得到富集。因此, Ln^{III} 成带状向下流经淋洗

柱时,在此柱中反复地沉积和溶解,这是一种有效地自动分离过程,它使液相中较重的镧系元素富集。结果是所有的铜都已离开柱体时,镧系元素便连续地出现,首先是最重的镧系元素。然后,它们成为不溶解的草酸盐从洗提液中沉淀出来再灼烧成氧化物。

稀土金属混合物通过电解熔融的 $(\text{Ln}, \text{La})\text{Cl}_3$ 而得到,制备纯金属比较困难,因为它们具有高熔点又容易氧化,这个问题前面已叙述过(§ 30.1 专题资料)。事实上,制备金属有两种可用的方法。

(i) 电解熔盐。 LnCl_3 与 NaCl 或 CaCl_2 的混合物在石墨或耐火材料衬里的钢电解槽中熔融、电解,钢电解槽做阴极,石墨棒做阳极。这个方法主要用于生产稀土金属混合物及较轻的熔点较低的Ce,也用于制Sm、Eu和Yb,若用方法(ii)制备后3种金属将会得到 Ln^{II} 离子。

(ii) 金属热还原。即用金属Ca还原镧系元素的无水卤化物。氟化物最合适,因为它们无吸水性,而且产生的 CaF_2 是稳定的,它不像其它Ca卤化物在此法所达到的温度易于沸腾。 $\text{LnF}_3 + \text{Ca}$ 在钽坩锅中以及氩气气氛下加热到高于Ln的熔点 50°C 。反应完成后,冷却熔料,使熔渣和金属(纯度达97%—99%)。彼此分离。主要杂质是Ca,它可在真空下熔解除去。除了Sm、Eu和Yb以外,其它元素通常都可使用这种方法制备。

1979年在美国生产出了1.65万吨氟碳铈镧矿的精矿,而在世界其它地方生产出了大约同等数量的独居石精砂,后者的一半是澳大利亚生产 TiO_2 的副产品,其余则是主要来自于巴西、印度和马来西亚。这相当于世界总生产量即约含Ln1.3万吨和含La 5 600吨。大量的产品是在没有被分离为个别镧系元素的情况下使用的,最重要的简单应用是在低合金钢板材及管材的生产过程中, $<1\%$ 的Ln/La以混合稀土金属或其硅化物的形式加入钢中,极大地改善了强度与可加工性。大量的混合稀土金属也用在镁基合金中及生产轻火石,与此同时为生产永久磁铁所需要的Ln/Co合金日益增多。各种混合的氧化物被用作石油中“裂解”的催化剂。家用

的“自净”烘箱的箱壁中用 CeO_2 处理可阻止形成柏油沉积。不同纯度的 CeO_2 用来使玻璃抛光。其它的单一镧系氧化物用作电视屏幕和类似的荧光表面的发光物。

30.2.3 元素的性质

这些金属外貌是银白色,而且相当软,然而从Ce到Lu逐渐变硬。大部分单质以一种以上结晶状态存在,而六方密堆型是最普通的;所有晶形都是基于典型的金属密堆排列,不过它们的导电性与其它密堆金属相比是较低的。

表30.2总结了镧系元素较重要的物理性质。随着原子序的偶数与奇数的交替变化,稳定同位素的数目也是或有几个或者很少这样交替地变化,这反映出已看到过的元素天然丰度的奇偶变化,见表30.1(也可见§1.3)。

只是由于它们的原子光谱的复杂性,确定自由原子的电子组态有困难,但是通常认为它们的电子组态几乎都接近 $[\text{Xe}]4f^n \cdot 5d^0 6s^2$ 。例外情况有:

(1) 紧接La以后,铈的4f轨道的突然收缩并且能量降低仍不足以避免占用5d轨道。

(2) 钆,反映出半充满4f层的稳定性的情况。

(3) 镱的4f电子层已充满的情况。

然而,只有在铈的情况下(见下页),电子组态对水溶液化学有显著影响。在其它情况下,水溶液化学以+3氧化态占优势,其电子构型从 $4f^1(\text{Ce}^{III})$ 到 $4f^{14}(\text{Lu}^{III})$ 有规则地变化。值得注意的是对于那些贯穿镧系的系列始终维持 $4f^n$ 组态的任何性质而言,其变化总是有规律的,但若不能维持此组态,则有关的性质就很不规则。这可由半径大小的变化得到充分证明(图30.2)。一方面, Ln^{III} 离子的半径从 La^{III} (为完整起见而将其包括在内)到 Lu^{III} 有规则地减小。这种“镧系收缩”发生的原因是,尽管核电荷的增加被同时增加的电子电荷完全平衡,但是4f轨道的方向性使4f电子不能完全地屏蔽核电荷对4f

表 30.2 镧系元

性 质	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm
原子序	58	59	60	61	62
天然存在的同位素种数	4	1	7	--	7
外层电子组态	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^3 6s^2$	$4f^4 6s^2$	$4f^5 6s^2$	$4f^6 6s^2$
原子量	140.12	140.9077	144.24(± 3)	-	150.36(± 3)
金属半径(CN6)/pm	181.8	182.4	181.4	183.4	180.4
离子半径(CN6)/pm IV	87	85	—	-	—
III	102	99	98.3	97	95.8
II	-	-	129 ^{b)}	—	122 ^{b)}
$E^\ominus(M^{II}/M^{III})/V$	1.61	2.860 ^{a)}	—	-	—
$E^\ominus(M^{II}/M^{IV})/V$	—	-	-	-	-1.000
$E^\ominus(M^{III}/M)/V$	-2.483	-2.462	-2.431	-2.423	-2.414
熔点/ $^{\circ}C$	804	935	1024	—	1972
沸点/ $^{\circ}C$	(3470)	(3020)	(3027)	—	1800
$\Delta H_{\text{sub}}/\text{kJ mol}^{-1}$	5.2(± 1.2)	11.3(± 2.1)	7.13	---	8.9(± 0.4)
$\Delta H_{\text{fus}}/\text{kJ mol}^{-1}$	398	331	289	---	165(± 17)
ΔH_f (单原子气体)/ kJ mol^{-1}	419	356	328	301	207
电离能/ kJ mol^{-1} I	541	522	530	536	542
II	1047	1018	1034	1052	1068
III	1940	2090	2128	2140	2285
$\Delta H(\text{水合Ln}^{3+})/\text{kJ mol}^{-1}$	3370	3413	3442	3478	3515
密度(25 $^{\circ}C$)/ g cm^{-3}	6.773	6.475	7.003	7.2	7.536
电阻率(25 $^{\circ}C$)/ $\mu\Omega \text{ cm}$	75	68	64	—	92

^{a)} CN=8^{b)} CN=7^{c)} 由于Pr^{IV}和Tb^{IV}在水溶液中不稳定,所以此数值为估计值.

素的一些性质

Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
63	64	65	66	67	68	69	70	71
2	7	1	7	1	6	1	7	2
$4f^7 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^9 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$
151.96	157.25(± 3)	158.9254	162.50(± 3)	164.9304	167.26(± 3)	168.9342	173.04(± 3)	174.967(± 3)
208.4	180.4	177.3	178.1	176.2	176.1	175.9	193.3	173.8
—	—	76	—	—	—	—	—	—
94.7	93.8	92.3	91.2	90.1	89.0	88.0	86.8	86.1
117	—	—	107	—	—	103	102	—
—	—	2.7	—	—	—	—	—	—
-0.360	—	—	—	—	—	—	-1.205	—
-2.407	-2.397	-2.391	2.353	-2.319	-2.296	-2.278	-2.267	-2.255
826	1312	1356	1407	1461	1497	1545	824	1652
(1439)	(3000)	(2800)	(2600)	(2600)	(2900)	(1727)	(1427)	(3327)
—	—	—	—	—	—	—	3.35	—
176	301	293	280	280	280	247	159	414
178	398	389	291	301	317	232	152	—
547	595	569	567	574	581	589	603	513
1085	1172	1112	1126	1139	1151	1163	1175	1341
2425	1999	2122	2230	2221	2207	2305	2408	2054
3547	3571	3605	3637	3667	3691	3717	3739	3760
5.245	7.886	8.253	8.559	8.78	9.045	9.318	6.973	9.84
81	134	116	91	94	86	90	28	68

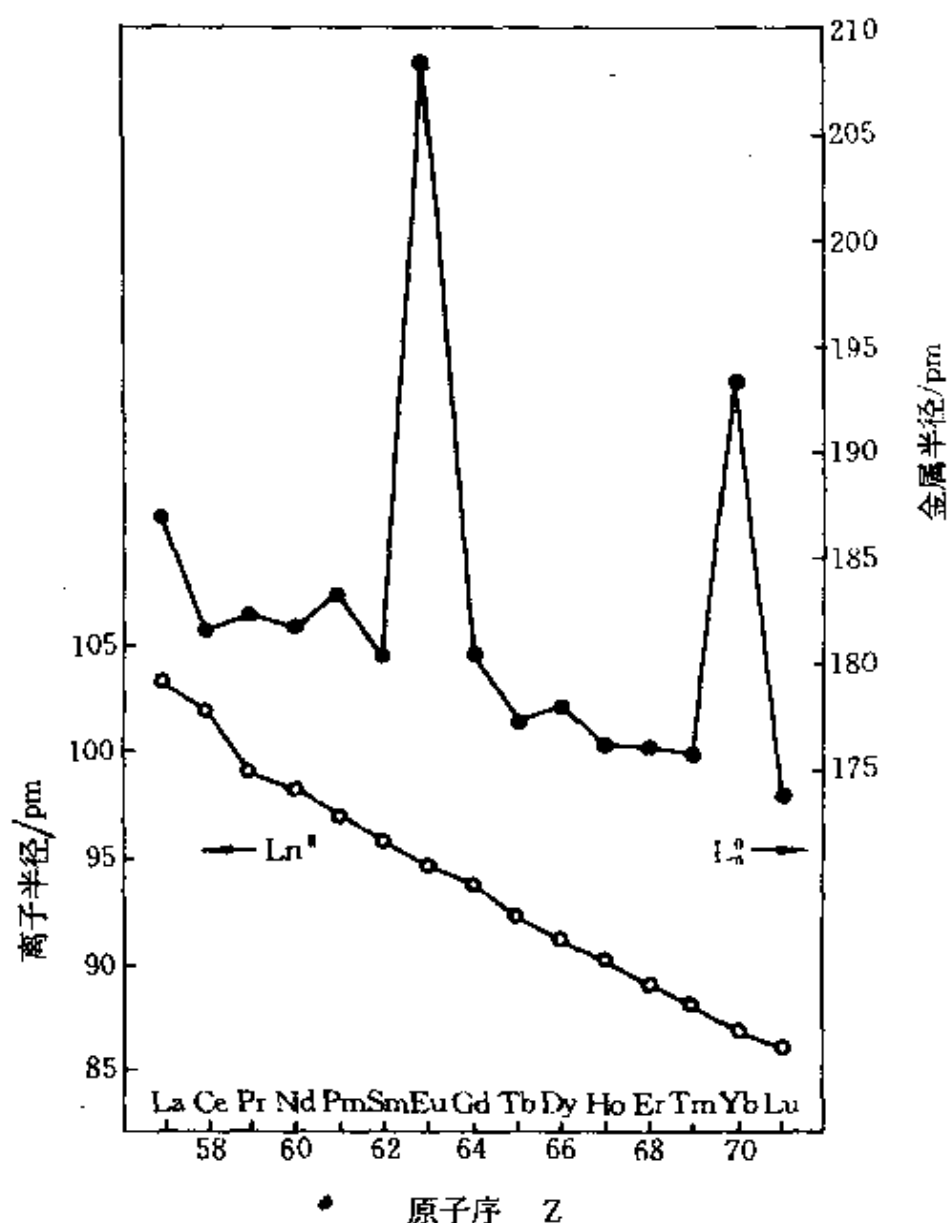


图 30.2 La及镧系元素的金属半径与3+离子半径的变化。

Ln^{III}和Ln^{II}的其它数据见表30.2。

电子自身和其它电子的吸引。因此,每增加一个单位核电荷将引起对所有核外电子云引力净增,使每个离子与它前一个元素的相应离子相比稍微变小。另一方面,虽然金属半径总的来看也同样变小,但Eu和Yb的半径却显然是不规则的。其原因是大部分镧系金属是由具有 $4f^n$ 组态,而且在 $5d/6s$ 导带中有3个电子的Ln^{III}离子的晶格构成。然而,金属Eu和Yb主要是由具有 $4f^{n+1}$ 组态的较大的Ln^{II}

离子组成,而且导带中只有两个电子。金属Ce的原子半径较小,这种相反的不规则性的原因是由于氧化态中多少有大于+3氧化态的离子存在。在金属的其它性质中,也有类似的不连续性,尤其是对Eu和Yb。

由填充4f电子壳层引起的收缩当然并不是例外,周期表中的每一横列都出现同样的收缩,例如在d区,离子半径从Sc^{III}到Cu^{III}减少了20.5pm,而从Y^{III}到Ag^{III}减少了15pm。镧系收缩的重要性由它的下列后果而产生:

(1) 从一个Ln^{III}到下一个Ln^{III}半径减小使得对它们可能进行分离,但是这种减小是微少的和有规则的,因而又造成它们之间分离上的困难。

(2) 到达Ho的时候Ln^{III}半径已经充分减小到几乎与Y^{III}相等,这就说明了为什么Y^{III}这个较轻的元素总是与较重的镧系元素共生。

(3) 镧系收缩的总量与从第一过渡系到第二过渡系的扩展量的大小相似,因此估计类似的扩展在从第二过渡系到第三过渡系时也会出现。事实上,镧系元素的插入几乎取消了这个预料的增加,其结果每一族过渡元素的第二个与第三个元素有很近似的半径和性质。这种情况在前几章中已讲过。

氧化还原作用必然会使4f壳层的占用情况有所变化,而这种氧化还原作用在整个系列中变化方式是不规则的。对于这些过程直接测得的定量数据远非完全,但是应用热力学Bron-Haber循环⁷大大改善了这种情况。例如原子化焓(ΔH_f)⁸和电离能⁹的量值

⁷ D.A.Johnson, Principles of lanthanide chemistry, *J.Chem. Ed.* 57,475—7(1980).

⁸ D.A.Johnson, Recent advances in the chemistry of the less-common oxidation states of the lanthanide elements, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 20,1—132(1977).

⁹ L.R.Morss, Thermochemistry of some chlorocomplex compounds of the rare earths. Third ionization potentials and hydration enthalpies of the trivalent ions, *J.Phys. Chem.* 75,392—9(1971).

是现在可得到的(表30.2), I_3 和 ΣI 的变化显示在图30.3中。 I_3 指的是单个电子的变化, 即 $4f^{n+1}(\text{Ln}^{2+}) \rightarrow 4f^n(\text{Ln}^{3+})$, 这两条曲线的密切相似性表明 I_3 的这种变化是确定 ΣI 曲线形状的主要因素。事实上, I_3 在整个镧系系列中的变化实际上对任何涉及 Ln^{3+} 还原为

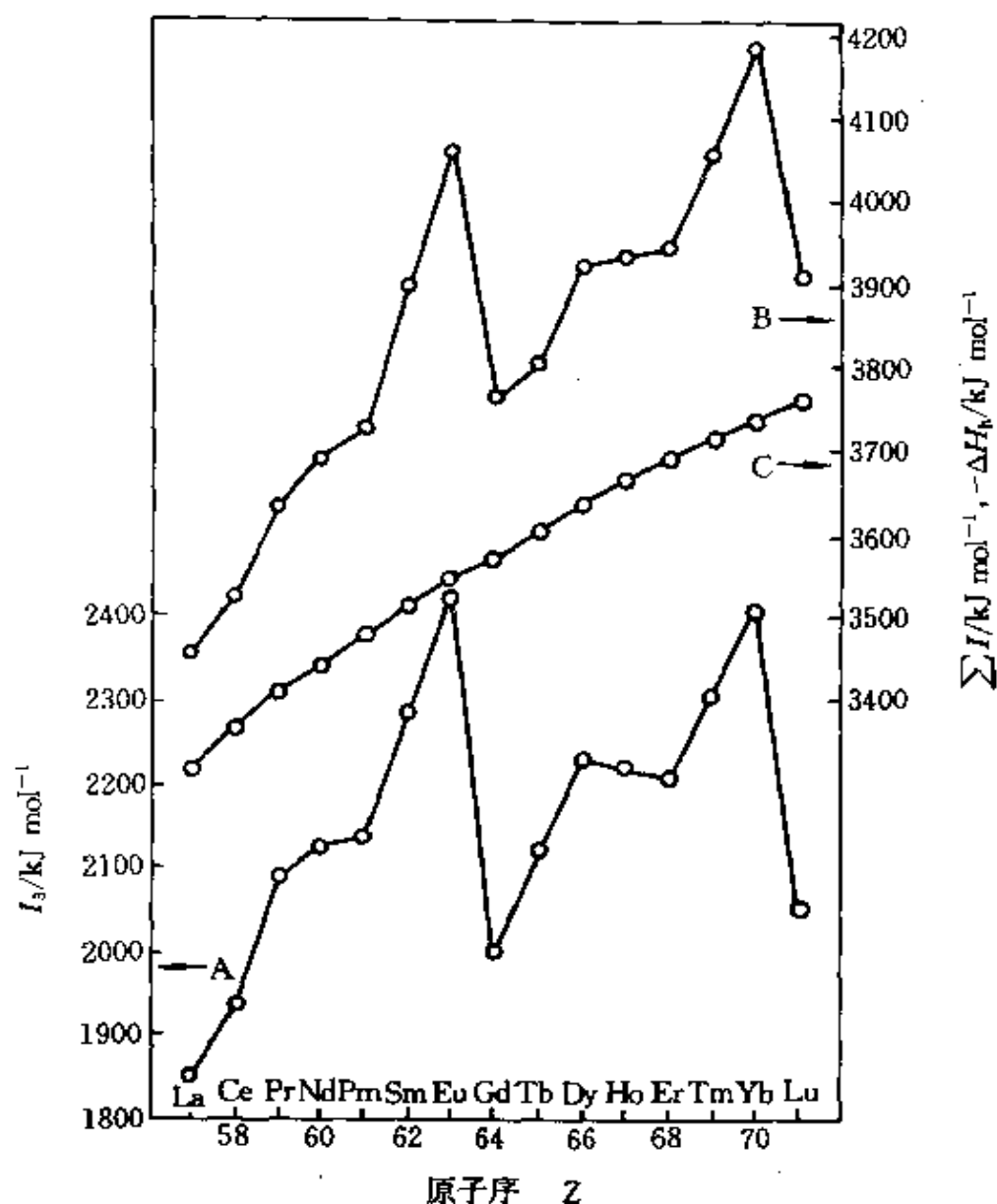


图 30.3 La和镧系元素一些性质的变化: A, 第三电离能(I_3); B, 前三个电离能的总和(ΣI); C, 三价气态离子的水合焓(ΔH_{hyd})。 I_3 和 ΣI 曲线的不规则变化涉及氧化还原过程。这应与 ΔH_{hyd} 中的平滑变化相对比。与 ΔH_{hyd} 有关的 Ln^{3+} 的 $4f^n$ 组态是不变的。

Ln^{2+} 的过程的能量变化(如主要与 $4f^{n+1}6s^2 \rightarrow 4f^n 5d^1 6s^2$ 有关的

$-\Delta H_f$) 都是典型的, 它(I_3) 的特点是能量不断增大, 最初(La \rightarrow Eu), 当Lnⁿ离子的每个4f轨道被单个电子占据时, 随着核电荷的增加, 相应的轨道稳定性也增加, 然后(Gd \rightarrow Lu)当每个4f轨道被两个电子占据时也是如此。Gd和Lu的 I_3 突然降低反映出可以很容易地移走超过稳定的4fⁿ和4f¹⁴组态的单个电子。对于在壳层1/4和3/4充满的较小不规则性已给出解释, 但是需要仔细考察电子间的排斥以及交换能条件⁸。

30.2.4 单质的化学反应性及趋势

镧系元素是非常电正性的活泼金属。除Yb之外, 它们的反应性能显然由其大小决定, 因此, 金属半径最大的Eu是最活泼的。镧系金属在空气中失去光泽。如果在空气中或O₂中点燃, 则很容易燃烧而生成Ln₂O₃, 在有铈存在的情况下, 生成CeO₂(镨和铽生成非化学计量的产物, 分别近似于Pr₆O₁₁和Tb₄O₇)。当在卤素中加热时也燃烧生成LnX₃, 在氢气中燃烧时生成LnH₂和LnH₃(见下文)。如果加热, 镧系元素的确与大部分非金属都可作用, 虽然通常反应不太剧烈。若用水处理则生成氢氧化物, 镧系金属可迅速溶解于稀酸, 甚至在冷酸中也迅速溶解, 生成Lnⁿ盐的水溶液。

大部分镧系元素化学是+3氧化态的, 由于Lnⁿ离子半径大, 所成的键主要是离子性的, 阳离子显示出典型的a-类性质, 易选择O-给体配体(§ 19.3)。通常是离子键特有的三维晶格, 其配位化学同d区过渡金属的配位化学颇为不同, 也比后者范围小。通常Lnⁿ配位数较高, 其立体化学主要由配位体的要求而决定, 很少受共价方向性的制约, 常常是不大明确的, 配合物显然是活性的。因此, 尽管形成异构现象的机会颇多, 但目前分子排列方式在一种以上的镧系元素配合物看来似乎还没有被确认的例子。此外, 只有强配位体(即通常所指的螯合配体)生成的产物才能够从水溶液中分离出来, 小的水分子即是相当强的配位体, 它常会包含在配合物中从而使有关的配位数不易确定。这不是说不能获得其它类型的配

合物,而是 Ln^{III} 与不带电荷的单齿配体或者与给体原子不是O原子的配体所形成的配合物通常则必须在无水条件下制备。

一些典型配合物列于表30.3。仅在配体很大时才发现小于6的配位数,甚至配位数为6也是罕见的,配位数为7、8和9则是它们的特征。配位数为10和10以上需要具有小“齿距”的螯合配位体(§ 19.5),例如 NO_3^- 或 SO_4^{2-} ,而且限于较大、较轻的镧系元素化合物。所引用的立体化学,特别是对高配位数来说是理想化的。实际上,在大多数情况下发现它们有明显的畸变。

一些与离子半径相关的性质变化趋向在贯穿整个系列时是显而易见的。与Fajans规则相符, Ln^{III} 半径减小时,盐的离子性变得稍少,在氢氧化物中离子特征减弱,意味着碱性降低,但处于本系列末端的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Lu}(\text{OH})_3$ 无疑还是碱性为主,因为在热的浓 NaOH 中它们能够溶解,但较困难。与这种变化相平行, $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ 的水解趋势不断增大,只有提高溶液的酸性,才能防止水解作用。

然而,溶解度取决于溶剂化能和晶格能之间的相当小的差别(二者的数值都大而且当阳离子半径减小时二者都增加),也决定于熵效应,熵并非只与阳离子半径有关。在水溶液中或是在非水溶液中,镧系元素化合物的溶解度都没有一致的变化趋势,但常可在较轻的“铈组”镧系元素与较重的“铒组”镧系元素之间找出经验上的差别。例如铈组元素的草酸盐、硫酸复盐和硝酸复盐相当难溶,而其碱式硝酸盐比铒组元素的碱式硝酸盐易溶得多。这个区别并不显著,但经典的分离方法仍依靠这种差别。

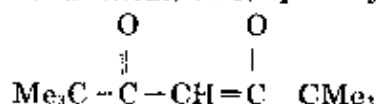
虽然镧系元素化学以+3氧化态为主,而且表观上含有 Ln^{III} 的一些二元化合物,实际上表示为含有 Ln^{III} 和在不定域的导带中的一个电子要更好些,但也可获得真正的+2和+4氧化态。 Ce^{IV} 和 Eu^{II} 在水中是稳定的,虽然它们分别具有强氧化作用和强还原作用,但是它们有得到确证的水化学。在固态中也知道有 Ln^{IV} ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Tb}$)和 Ln^{II} ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$),但在水中不稳定。范围相

表 30.3 镧系化合物的氧化态和立体化学^(a)

氧化态	配位数	立体化学	实 例
2	6	八面体	$\text{LnZ}(\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}; \text{Z}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$
	8	立方体	$\text{LnF}_2(\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb})$
3	3	锥形	$[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2] (\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb})$
	4	四面体	$[\text{Lu}(2,6\text{-dimethylphenyl})_4]$
		畸变四面体	$[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{OPPh}_3)] (\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Lu})$
	6	八面体	$[\text{LnX}_6]^{3-} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}); \text{LnCl}_3(\text{Ln}=\text{Dy}-\text{Lu})$
	7	加冠三角棱柱体	$[\text{Dy}(\text{dpm})_3(\text{H}_2\text{O})]^{10)}$
		加冠八面体	$[\text{Ho}\{\text{PhC}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}_2(\text{H}_2\text{O})]$
	8	十二面体	$[\text{Ho}(\text{tropolonate})_4]$
		正方反棱柱体	$[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]^{11)}$
		双冠三棱柱体	$\text{LnF}_3(\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Lu})$
	9	三冠三棱柱体	$[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}, [\text{Eu}(\text{terpy})_3]^{3+}$
4		加冠正方反棱柱体	$[\text{Pr}(\text{terpy})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
		双冠十二面体	$[\text{Ln}(\text{NO}_3)_9]^{2-} (\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Eu})$
		不对称	$[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{DPAE})]^{12)}$
	12	二十面体	$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-13)}$
	6	八面体	$[\text{CeCl}_6]^{2-}$
	8	立方体	$\text{LnO}_2 (\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Th})$
		正方反棱柱体	$[\text{Ce}(\text{acac})_4], \text{LnF}_4(\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Th})$
	10	复杂	$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{OPPh}_3)_2]^{14)}$
	12	二十面体	$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{5-15)}$

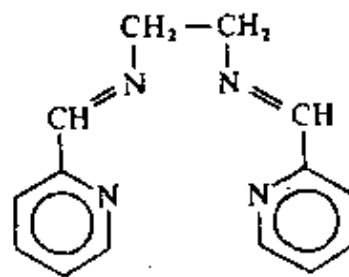
^(a) 除非另有说明, Ln在不严格的意义上可用来表示大部分镧系元素;例如, Pm化合物, 由于它稀少和因此而价昂, 通常完全略去。

^(b) dpm=二(三甲基乙醛基)甲烷(dipivaloylmethane)



^(c) DPAE=1,2-二(吡啶-2-醛亚胺)乙烷

^(d) 如果认为每个 NO_3 占据一个单独的配位点, 结构可以设想为八面体(§ 30.3.4)。



当狭窄的水溶液中的氧化还原化学概括在氧化态图中(图30.4)。

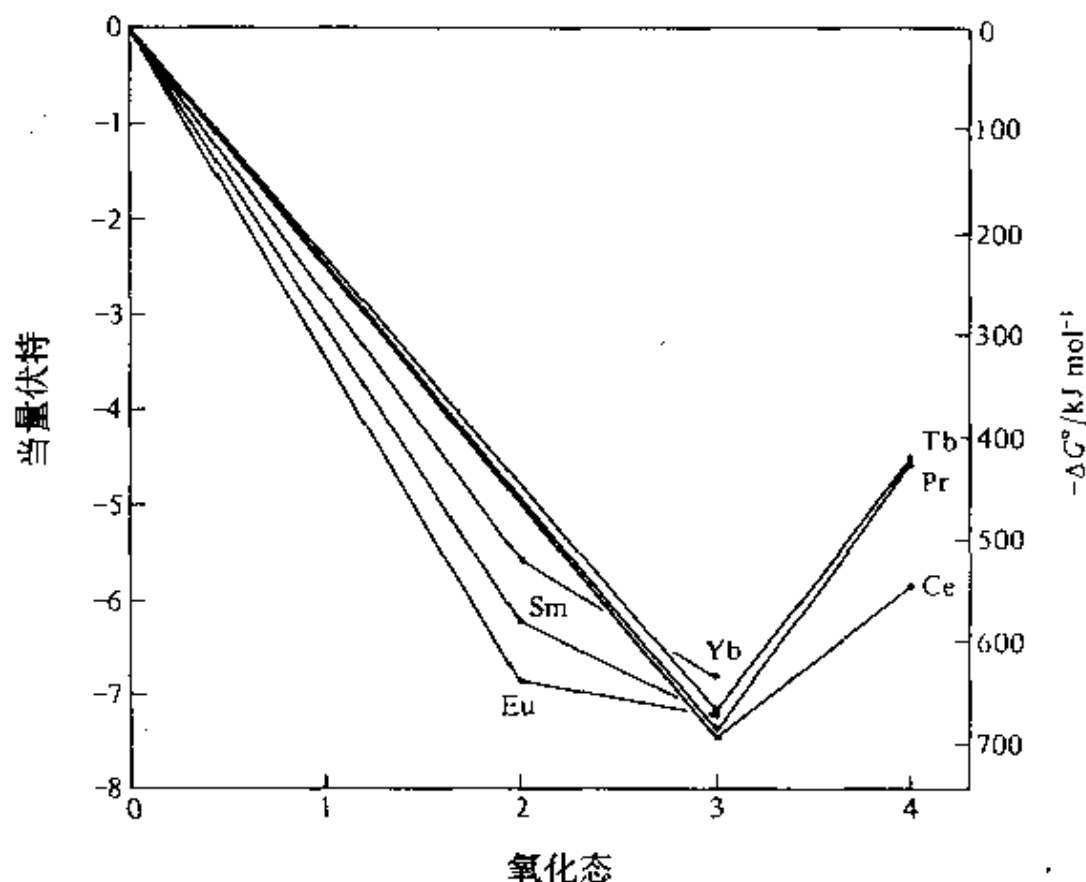


图 30.4 具有两种以上氧化态的镧系元素的氧化态当量伏特曲线

+3氧化态的普遍性是离子电荷增加而作用在不同的轨道上的稳定化效应的结果。当不带电的镧系元素原子相继失去电子时，轨道稳定化效应顺序为 $4f > 5d > 6s$ ，各轨道贯穿惰性原子实(电子实)而靠近原子核的能力也依照这个顺序。当离子电荷已经达到+3时， $4f$ 轨道的优先稳定性是使得在所有情况下 $6s$ 和 $5d$ 轨道全空，而在多数情况中，留在 $4f$ 轨道中的电子本身存在于不活泼的原子实中，因而化学方法无法改变它们。Ce是例外情况，在较小的程度上Pr也是例外。Ce和Pr是在系列的开头，而在整个系列中，如已论述过的一样， $4f$ 轨道仍处于相对高的能级，因此可以再失去一个电子。如此推测，应把 Tb^{IV} 的存在归功于 $4f^7$ 组态的稳定性。

半满或全满的电子壳层的稳定化效应同样可以用来解释

$\text{Eu}^{II}(4f^7)$ 和 $\text{Yb}^{II}(4f^{14})$ 中二价的出现。其它已知的二价离子正是在 I_3 曲线上(图30.3)占据高位置的那些元素。

缺少5d电子以及镧系元素4f壳层有惰性的情况,使得 π 反馈键在能量上不利。例如,在8—12K的氩基质中才能制成简单的碳合物。另一方面,基本上是离子性的环戊二烯合物是熟知的,而且近来已制成了越来越多的 σ 键合的 $\text{Ln}-\text{C}$ 化合物(参见30.3.5)。

30.3 镧系元素的化合物^{6, 10, 11}

H_2 和温和加热的(300—350°C)金属反应产生黑色的、活泼的和具有高传导性能的固体: LnH_2 。这些氢化物具有面心立方的氟石结构,而且明显是由 Ln^{III} 、 2H^- 、 e^- 组成,这个电子在金属导带中是不定域的。除了最适合成二价的Eu和Yb这两个镧系元素外,其余镧系元素的氢化物都可以将更多的氢容纳在晶格位置上。如果使用高压,可以得到 LnH_3 的极限化学计量(§ 3.6)。当外加的氢原子捕集到上述不定域电子时(生成 H^-),导电性相应降低的 LnH_3 是由 Ln^{III} 、 3H^- 组成的。

在一些硼化物(§ 6.3)和碳化物(§ 8.4)中也发现过由 Ln^{III} 与位于导带中的平衡电子的存在而产生的金属导电性。

30.3.1 氧化物和硫化物

Ln_2O_3 的特性都已经有很好的描述。除了3个例外情况, Ln_2O_3 都是燃烧某金属或煅烧相应的氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐等的最终产物。这3个例外是Ce、Pr、和Tb,它们最稳定的产物分别为 CeO_2 、

⁶ T.Moeller, The lanthanides, Chap.44, pp. 1-101, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.4, Pergamon Press, Oxford, 1973; Lanthanides and actinides, Vol.7, *MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry* (Series Two) (K.W.Bagnall, ed.), Butterworths, London, 1975, 329 pp.

¹¹ S.A.Cotton and F.A.Hart, *The Heavy Transition Elements*, Chap.10, pp. 188-219, Macmillan, London, 1975.

Pr_6O_{11} 和 Tb_4O_7 , 但是通过有控制的用 H_2 还原, 可以由这3种高价氧化物得到相应的三氧化二物。 Ln_2O_3 采用3种结构类型, 通常分别为¹²:

A型: 以 LnO_7 为单元组成, 近似加冠的八面体型, 对最轻的镧系元素有利。

B型: 同样以 LnO_7 单元组成, 但分为3类, 其中两类是加冠三角棱柱体, 一类是加冠正八面体。B型对中间的镧系元素有利。

C型: 与萤石结构有关, 但1/4阴离子被除去从而使金属配位数从8降到6(但不是八面体); 对中间的和较重的镧系元素有利。

Ln_2O_3 显强碱性并且较轻的镧系元素的氧化物碱性更强些, 在这方面类似于IIA族氧化物。 Ln_2O_3 均难溶于水, 但吸收水可生成氢氧化物。它们易溶于酸的水溶液, 此溶液只要保持酸性为pH5左右, 可避免水解, 且其中含有 $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ 离子。在这些溶液中加入氨水或碱溶液, 水合氢氧化物就能沉淀出来。晶体 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 以9-配位, 具有三冠三角棱柱结构。 Ln_2O_3 与浓 NaOH 溶液在高温、高压¹³长时间反应则可获得上述 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 晶体(热液陈化)。

由灼烧制备的浅黄色 CeO_2 是很不活泼的物质, 而水合的、初生的沉淀形式在酸中容易再溶解。相似的黑色的 PrO_2 和 TbO_2 可以从它们的稳定氧化物 Pr_6O_{11} 和 Tb_4O_7 获得, 但是需要更激烈的条件, (PrO_2 需要在 $282 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 400°C 的氧气, 而 TbO_2 需要在 450°C 的原子氧)。这3种二氧化物均为萤石型结构。既然这种结构是C型 Ln_2O_3 的基础(通过除去1/4阴离子), 这3种氧化物系统包含着从 $\text{LnO}_{1.5}$ 到 LnO_2 (§ 14.2.5)两极端之间的——整个非化学计量性相^{10, 14, 15}

¹² A.F.Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., pp. 450-3, Oxford University Press, Oxford, 1975.

¹³ D.F.Mullica, W.O.Milligan, and G.W.Beall, Crystal structures of $\text{Pr}(\text{OH})_3$, $\text{Eu}(\text{OH})_3$, and $\text{Tm}(\text{OH})_3$, *J.Inorg. Nucl. Chem.* 41, 525-32(1979).

¹⁴ D.J.M.Bevan, Non-stoichiometric compounds: an introductory essay, Chap. 49, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.4, pp. 453-540, Pergamon Press, Oxford, 1973.

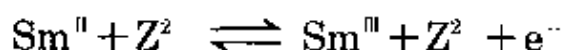
¹⁵ N.N.Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects, and Nonstoichiometry*, Chap. 6, pp. 111-47, Butterworths, London, 1968.

的系列,就不是为奇了。

认为存在几种低级氧化物LnO的论点曾经提出过,但大部分已被否定,看来仅有NdO、SmO(两者均为金黄色),EuO(深红色)和YbO(灰白色)是真正的LnO。上述LnO是通过Ln₂O₃用金属在高温下还原而获得的,(除了制EuO外,其它还需要高压)¹⁶。它们具有NaCl型结构,但是EuO和YbO是由Ln^{II}组成,它们是绝缘体或半导体,而NdO和SmO则类似于二氧化物,本质上是由Ln^{III}离子与形成导带的额外电子组成。EuO是被意外发现的在低温条件下的铁磁体。由于它缺少传导电子而且其4f轨道的收缩太强而使相邻阳离子间不能重叠,因而使得铁磁体相互作用的机理难以解释。由于这一点以及它可能用于存储装置中,自20世纪60年代起人们相当大的兴趣¹⁷已集中于对EuO和—硫属化物的研究上。

虽然硫属化物由于非化学计量性占优势以及在某些例子中有相变存在,而使其鉴定更为困难,但仍然知道有与氧化物的化学计量相似的硫属化物,而且所涉及的金属范围更广。一般情况下,硫属化物在干燥空气中是稳定的,但若有水分存在则发生水解。如果将它们在空气中加热,则氧化生成(特别是硫化物)相应的含氧阴离子的碱式盐,它们被酸侵蚀放出H₂Z的敏感性表现得不同。

除了Pm,已经制出了全部镧系—硫化物LnZ(Z=S, Se, Te),主要是通过直接化合制得的^{6,8}。这些LnZ几乎都是黑色的,像它们的一氧化物一样,都具有NaCl型结构。然而除了SmZ、EuZ、YbZ、TmSe和TmTe外,其余都有金属的导电性并且显然是由Ln^{III}+Z²⁻离子与导带中从每个阳离子来的一个不定域电子组成。相反, EuZ和YbZ是半导体或绝缘体,含有真正的二价阳离子,而SmZ似乎居中,可以包含下列平衡:



¹⁶ J.M.Leger, N.Yacoubi, and J.Loriers, Synthesis of neodymium and samarium monoxides under high pressure, *Inorg. Chem.* 19,2252—4(1980).

¹⁷ Pages 23—41 of ref.8.

三价Ln的硫属化物 Ln_2Z_3 能够通过各种方法制得,其中包括直接化合,制硫化物时还可以用氯化物或氧化物与 H_2S 作用,等等。正如 Ln_2O_3 的情况一样,存在各种晶态的变体。当 Ln_2Z_3 在 600°C 于密封管中与过量硫族单质加热时,可得到其组成相当于或接近于 LnZ_2 的产物。它们似乎是多硫化物,因为金属都是一样的+3状态。

30.3.2 卤化物¹⁸

镧系元素的卤化物列于表30.4中,其中包括 LnX_4 、 LnX_3 和 LnX_2 。 LnX_4 只有 Ce^{IV} 、 Pr^{IV} 和 Tb^{IV} 的氟化物,这并不奇怪。 CeF_4 比较稳定,可以从它的单质直接制备或通过 Ce^{IV} 水溶液与 F^- 作用而制备其一水合物晶体。其它四氟化物对热不稳定,因为它们能够氧化水,只能用于法制备。在 320°C , $\text{TbF}_3 + \text{F}_2$ 可得到 TbF_4 。 PrF_4 通过 NaF 和 PrF_3 的混合物用 F_2 ($\rightarrow \text{Na}_2\text{PrF}_6$)氟化的颇为复杂的过程制备,然后从反应混合物中用液态 HF 提取出 NaF 。

除了铈,所有可能的三价卤化物(52种)均是已知。三价氟化物是很难溶的,可由 HF 与 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液作用沉淀出 $\text{LnF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。在 HX 水溶液中,简单的溶解氧化物或碳酸盐,就可得到其它三卤化物的水溶液,尽管由于卤化物溶解度较大,难于结晶,但水合(6—8 H_2O)盐晶体仍能设法析出。把这些水合物进行加热脱水以制备无水三卤化物,对较轻的镧系元素的氟化物和氯化物是可能的,而在 HX 气氛中脱水的方法则适用于较重的镧系元素。溴化物和碘化物不适宜上述方法,它们更易水解,使它们脱水必然会有卤氧化物混杂。其结果,直接化合这种很普通的方法,往往被用于无水三溴化物和三碘化物的制备¹⁹。

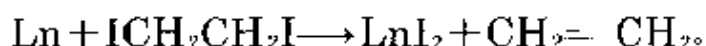
无水三卤化物是离子型,高熔点的结晶物质,除三氟化物外,

¹⁸ D.Brown, *Halides of Lanthanides and Actinides* Wiley, London, 1968, 280 pp.

¹⁹ Pages 77-101 of ref.5.

都非常易潮解。在表30.4可看到, Ln^{III} 的配位数随着离子半径而变, 从大的镧系元素的三氟化物其配位数为9变化到较小的镧系元素的三碘化物其配位数为6。它们的主要价值在于它们一直是制备纯金属的原料。

二卤化物可由相应的三卤化物制得, 最常见的是用镧系金属本身还原, 但是对较稳定的二碘化物(SmI_2 、 EuI_2 、 YbI_2)也用热分解方法制备[†]。在室温, Sm 和 Yb 与1,2-碘乙烷于无水四氢呋喃中反应可方便地定量生成 SmI_2 和 YbI_2 ^{10a}:



除 EuX_2 外, 所有二卤化物都很容易被氧化并能从水中释放出氢。这些二卤化物的存在与各金属的第三电离能的较高数值相平行(图30.3), 在适当的条件下, 在低氧化态时, 碘化物比氟化物更多。已知它们有与碱土金属二卤化物相似的结构类型, 其中阳离子的配位数从9变到6, 而且与 CaI_2 一样, DyI_2 、 TmI_2 和 YbI_2 都成层状结构(CdCl_2 、 CdI_2 型见图29.2), 这对于具有大的阴离子并可期望有显著的极化效应的化合物是典型的。

Ce 、 Pr 和 Gd 的二碘化物同其它似盐的二卤化物不同。这3种二碘化物, 与 LaI_2 类似, 有明显的金属光泽和很高的传导性, 最好表示为 $\text{Ln}^{\text{III}} \cdot 2\text{I} \cdot \text{e}$, 这个电子位于非定域的导带中。

除二卤化物之外, LnX_3/Ln 体系中的其它还原相(LnX_x)也已鉴定出来。例如 SmBr_3/Sm 生成了 $\text{Sm}_5\text{Br}_{11}$ ($x=2.20$)、 $\text{Sm}_{11}\text{Br}_{23}$ ($x=2.182$)和 $\text{Sm}_6\text{Br}_{13}$ ($x=2.167$)^{10b}。它们的结构与萤石

[†] Ln^{III} 在 CaF_2 中的稀固溶体可以由 Ca 蒸气还原, 产生 Ln^{II} 离子保留在晶格中, 用它们可以获得 Ln^{II} 离子的电子光谱。

^{10a} P.Girard, J.L.Namy, and H.B.Kagan, Divalent lanthanide derivatives in organic synthesis. I.Mild preparation of SmI_2 and YbI_2 and their use as reducing or coupling agents. *J.Am.Chem.Soc.* **102**, 2693-98(1980).

^{10b} H.Bärnighausen and J.M.Haschke, Compositions and crystal structures of the intermediate phases in the samarium-bromine system. *Inorg. Chem.* **17**, 18-21(1978).

表 30.4 镧系元素卤化物的性质.

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
LnF_4	白色	白色 分解				
	8Sa	8Sa				
LnF_3	白色 1430°C	绿色 1395°C	紫色 1374°C	白色 1306°C	白色 1276°C	白色 1231°C
	9ttp	9ttp	9ttp	9ttp	9ttp	8btp
LnCl_3	白色 817°C	绿色 786°C	紫红色 758°C	黄色 682°C	黄色 分解	白色 602°C
	9ttp	9ttp	9ttp	9ttp	9ttp	9ttp
LnBr_3	白色 733°C	绿色 691°C	紫色 682°C	黄色 640°C	灰色 分解	白色 770
	9ttp	9ttp	8btp	8btp	8btp	6o
LnI_3	黄色 766°C	— 737°C	绿色 784°C	橘色 850°C	— 分解	黄色 925°C
	8btp	8btp	8btp	6o	6o	6o
LnF_2	—	—	—	紫红色	黄绿色 黄色	—
				8c	8c	
LnCl_2		—	绿色 841°C	棕色 855°C	白色 731°C	—
			9ttp	9ttp	9ttp	
LnBr_2				棕色 669°C	白色 683°C	
			9ttp	8.7	8.7	
LnI_2	青铜色 808°C	青铜色 758°C	紫色 562°C	绿色 520°C	绿色 580°C	青铜色 831°C
			8.7	7Co	7Co	

“ 9 ttp=9-配位三冠三棱柱体; 8 Sa=8-配位正方反棱柱体; 8 btp=8-
8 c=8-配位立方体(萤石); 8.7=混合8和7配位(SrBr_2 结构); 7 Co=7-配位加
6 o=6-配位八面体; 6 ol=6-配位夹层八面体

颜色、熔点/°C和配位"

Th	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
白色	-	—	—	-	—	-
分解						
8Sa						
白色	绿色	粉红色	粉红色	白色	白色	白色
1172°C	1154°C	1143°C	1140°C	1158°C	1157°C	1182°C
8btp	8btp	8btp	8btp	8btp	8btp	8btp
白色	白色	黄色	紫色	黄色	白色	白色
582°C	647°C	720°C	776°C	824°C	865°C	925°C
8btp	6o	6o	6o	6o	6o	6o
白色	白色	黄色	紫色	白色	白色	白色
828	879°C	919°C	923°C	954°C	分解	1025°C
6o	6o	6o	6o	6o	6o	6o
	绿色	黄色	紫色	黄色	白色	棕色
957°C	978°C	994°C	1015°C	1021°C	分解	1050°C
6o	6o	6o	6o	6o	6o	6o
—	—	—	—	—	灰色	—
					8c	
-	黑色	—		绿色	绿色	
	721°C分解			718°C	702°C	
	8.7			7Co	7Co	
—		—			黄色	
					673°C	
	7Co			7Co	6o	
—	紫红色	—		黑色	黑色	—
	659°C			756°C	772°C	
	6 ol			6 ol	6 ol	

配位双冠三棱柱体;

冠八面体;

结构(§ 5.3.2)有关,这种结构中阴离子的亚晶格发生部分重排以容纳附加的阴离子,导致阳离子成无规则的7-和8-配位。与 $\text{Sm}_5\text{Br}_{11}$ 结构相同的 Ln_5X_{11} 有 $\text{Gd}_5\text{Cl}_{11}$ 和 $\text{Ho}_5\text{Cl}_{11}$ 也已经得到鉴定^{19c}。 TmCl_3/Tm 系统显然更复杂。在 LnCl_3/Ln ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Tb}$)熔体中还原到低于+2氧化态生成 Ln_2Cl_3 ,最终为“石墨状”的 LnCl 相²⁰。这两种类型中,广泛存在金属-金属键, Ln_2Cl_3 含有Ln原子的密堆双层结构,例如在 ScCl (§ 20.3.1)和 ZrCl (§ 21.3.3)中即如此。已从结构上得到表征的其它Ln元素的卤化物化学计量是 Ln_7X_{12} , Ln_5X_8 和 Ln_6X_7 (参见表30.5)^{20a}。

30.3.3 磁性和光谱学性质

镧系元素的电子组态基本上应用Russell—Saunders原理描述,和在第19章中对 d -过渡元素所做过的说明一样。对应于最低能量的 S 与 L 值是用§ 19.8中同样的方法导出的,所不同的是有相应于从+3到-3的 m_l 整数值的七个 f 轨道。这些 m_l 值对于“基项”形式中的每个离子用扩展了的符号表示,结果为 $S, P, D, F, G, H, I, \dots$,按照顺序对应于 $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ 。然而,在这方面,却出现了根本的不同。由于过渡金属离子的 d 电子直接受相邻原子团的影响,自由离子基项的晶体场效应必须在自旋-轨道耦合前考虑(即角动量矢量的耦合与量子数 S 和 L 有关)。但是,镧系元素离子的 $4f$ 电子大部分被掩蔽在内层电子实中,因此受到有效的屏蔽与它们的化学环境隔离开来。自旋-轨道耦合(大多为 $2 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 数量级)得出与一个总量子数 J 有关的总角动量。所以,自旋轨道偶

^{19c} U.Löchner, H.Bärnighausen, and J.D.Corbett, Rare earth metal metal halide systems. 19. Structural characterization of the reduced holmium chloride $\text{Ho}_5\text{Cl}_{11}$, *Inorg. Chem.* **16**, 2134-5(1977).

²⁰ A.Simon, H.Mattausch, and N.Holzer, Monochlorides of lanthanides: GdCl and TbCl , *Angew. Chem., Int. Edn.(Engl.)* **15**, 624-5(1976).

^{20a} H.Mattausch, J.B.Hendricks, R.Eger, J.D.Corbett, and A.Simon, Reduced halides of yttrium with strong metal-metal bonding: YCl , YBr , Y_2Cl_3 , and Y_2Br_3 , *Inorg. Chem.* **19**, 2128-32(1980), and references cited therein.

合比晶体场($\sim 100\text{cm}^{-1}$)要大得多,因此其效应必须首先加以考虑。

J 能够取数值 $J=L+S, L+S-1, \dots, L-S$ (或 $S-L$, 如果 $S>L$), 每个 J 值对应不同的能量, 因此, 一个“项”(由一对 S 和 L 值确定)被说成是分裂为数个分支“状态”(各由相同的 S 和 L 值再加上一个 J 的值来确定)。如果 f 壳层未达到半充满, 离子的“基项”是 $J=L-S$ (或 $S-L$), 如果 f 壳层已超过半充满, 则离子的“基态”为 $J=L+S$ 。以上情况可以简单地通过把这个 J 值作为角标加到“基项”的符号上来表示。

表 30.5 钪、钇、镧和镧系元素的还原型卤化物
(x 与 M 原子数之比 <2)的化学计量与结构

平均氧化态	实 例	结 构 特 征
1.714	$\text{Sc}_2\text{Cl}_{12}$ $\text{M}_2\text{I}_{12}(\text{La, Pr, Tb})$	分立的 M_2X_{12} 簇 分立的 M_2X_{12} 簇
1.600	Sc_2Cl_8 $\text{M}_2\text{Br}_8(\text{Gd, Tb})$	有 M_2X_{12} 型环境(由 X 在边上加冠), 共边的金属八面体单链还有共边 MX_6 八面体的平行链。
1.500	$\text{M}_2\text{Cl}_8(\text{Y, Gd, Tb, Er, Lu})$ $\text{M}_2\text{Br}_8(\text{Y, Gd})$	有 M_2X_8 型环境(由 X 在面上加冠)共边的金属八面体单链
1.429	$\text{Sc}_2\text{Cl}_{10}$	共边的金属八面体双链有 M_2X_8 型环境与共边的 MCl_6 八面体平行链
1.167	$\text{Er}_3\text{I}_7, \text{Tb}_3\text{Br}_7$	共边的金属八面体双链有 M_2X_8 型环境
1.000	$\text{MCl}(\text{Sc, Y, Gd, Tb})$ $\text{MBr}(\text{Y, La, Pr, Gd, Tb, Ho, Er})$	共边金属八面体的双金属层 M_2X_8 型环境

项的各邻近分支态之间间隔的大小表示自旋—轨道偶合的强度, 除两种情况外(Sm^{III} 和 Eu^{III}), 在其它情况中, 这种间隔都足够大致使单靠热运动是达不到 Ln^{III} 离子的第一激发态, 因此磁性质则完全由基态决定。以上情况所预期的磁矩可以由下面公式来表示:

²¹ K.B.Yatsimirskii and N.K.Davidenko, Absorption spectra and Structure of lanthanide coordination compounds in solution *Coord. Chem. Revs.* 27, 223—73(1979).

$$\mu_{\text{e}} = g \sqrt{J(J+1)} \quad (\text{BM})$$

这里

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

正如表30.6所示, 除Sm^{III}和Eu^{III}之外, 磁矩的计算值与实验值之间的符合程度很好。如果估计到占据激发态的情况与温度有关, 则对Sm^{III}和Eu^{III}的符合程度也是合理的。

表 30.6 水合盐中Ln^{III}离子的磁性和光谱性

Ln	未成对电子	基 态	颜 色	$\mu_{\text{e}} / \text{BM}$	
				$g \sqrt{J(J+1)}$	观测值
Ce	1 (4f ¹)	² F _{5/2}	无色	2.54	2.3—2.5
Pr	2 (4f ²)	³ H ₄	绿	3.58	3.4—3.6
Nd	3 (4f ³)	⁴ I _{9/2}	淡紫色	3.62	3.5—3.6
Pm	4 (4f ⁴)	⁵ I ₇	粉红	2.68	---
Sm	5 (4f ⁵)	⁶ H _{5/2}	黄	0.85	1.4—1.7 ^(*)
Eu	6 (4f ⁶)	⁷ F ₆	极浅的粉红	0	3.3—3.5 ^(*)
Gd	7 (4f ⁷)	⁸ S _{7/2}	无色	7.94	7.9—8.0
Tb	6 (4f ⁹)	⁷ F ₆	极浅的粉红	9.72	9.5—9.8
Dy	5 (4f ¹⁰)	⁶ H _{15/2}	黄	10.65	10.4—10.6
Ho	4 (4f ¹¹)	⁵ I ₈	黄	10.60	10.4—10.7
Er	3 (4f ¹¹)	⁴ I _{15/2}	玫瑰红	9.58	9.4—9.6
Tm	2 (4f ¹²)	³ H ₆	浅绿	7.56	7.1—7.5
Yb	1 (4f ¹³)	² F _{7/2}	无色	4.54	4.3—4.9
Lu	0 (4f ¹⁴)	¹ S ₀	无色	0	0

^(*) 这些数值是室温下的 μ_{e} 值, μ_{e} 随温度下降而降低(参见正文)。

当电磁辐射使离子由它们的基态变化到激发态时, 就产生了电子吸收光谱。对于镧系元素, 最常见的跃迁变化涉及的激发态或者是基项的分项[†], 或者是属于激发项, 而这些激发项则是由作

[†] 如上指出, 这些分支态的间隔是几千波数的数量级, 这种跃迁在光谱的红外区产生吸收。因此, 只有基项的离子是无色的, 它们在可见区域中没有能量充分高的跃迁进行吸收。这解释了表30.6所列出的无色离子。

为基项的同样的 $4f^n$ 构型产生的。因此,这两种情况下跃迁只包括 $4f$ 轨道内的电子重新分配(即 $f \rightarrow f$ 跃迁),正如 $d \rightarrow d$ 跃迁一样是轨道禁戒的(§ 19.8)。在后一种情况中,这条规则被一种机理弄得不那么严格了。这种机理取决于晶体场使金属离子的对称性发生畸变的效应。然而,已经指出过,在 Ln^{III} 的情况中晶体场效应小得多。因此,晶体场效应不能使选择规则得到同样的松弛。其结果, Ln^{III} 化合物的颜色通常不深。晶体场效应相对小的另一后果是电子态的能量只稍微受配体的性质或热振动的影响,所以吸收谱带比 $d \rightarrow d$ 跃迁的吸收谱带锐利得多。因此,吸收谱带提供了一种鉴定 Ln^{III} 离子或对 Ln^{III} 进行定量估计的有用方法。

然而,并不能完全忽略晶体场。事实上,一些谱带(“超灵敏的”谱带)²²的强度表明,它明显地依赖于已配合的配体。正如晶体场能够消除 d^n 离子的项的某些轨道简并度($2L+1$)一样,晶体场也能够消除 f^n 离子的某些 $2J+1$ 简并度。虽然这时能级的分裂的数量级只是 100cm^{-1} 。以上的情况使 Ln^{III} 光谱的部分谱带中产生了精细结构。

Ce^{III} 和 Tb^{III} 是例外,它们能产生比普通强度更高的谱带(在紫外区)。其原因是所涉及到的特殊的跃迁是 $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$,因而不是轨道禁戒的。 Ce^{III} 比空的 f 壳层多一个电子而 Tb^{III} 比半满 f 壳层多1个电子。因此,激发这个额外电子比在其它离子中更容易。

正如在(§ 30.3.2)中已提及的,研究在 CaF_2 晶体中稳定化了 Ln^{III} 离子的光谱是可能的。预期这些光谱会与本系列中紧随其后的元素的+3离子的光谱类似。但是,由于 Ln^{III} 离子的离子电荷较低,它们的 $4f$ 轨道相对于 $5d$ 轨道来说不太稳定,其稳定程度比不上 Ln^{II} 离子的 $4f$ 轨道。因此, Ln^{III} 光谱包含相当宽的,轨道允许的 $4f \rightarrow 5d$ 谱带再重叠较弱而更尖锐得多的 $f \rightarrow f$ 谱带。

²² D.E.Henrie, R.L.Fellows, and G.R.Choppin, Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes, *Coord. Chem. Revs.* 18, 199-224(1976).

30.3.4 配合物^[10:11-18,23]

氧化态IV

铈是唯一在+4氧化态中具有重要的水溶液化学或配位化学的镧系元素。另外一些镧系元素的+4氧化态局限于氧化物(§ 30.3.1)、氟化物(§ 30.3.2)和几种氟配合物,例如 Na_2PrF_6 , $\text{Na}_7\text{Pr}_6\text{F}_{31}$, Cs_3NdF_7 和 Cs_3DyF_7 。

“高铈”(Ce^{IV})水溶液在定量分析中广泛用作氧化剂,可以用强氧化剂例如过二硫酸盐, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 或者铋酸盐, BiO_3 氧化Ce^{III}(“铈, cerous”)的溶液来制备“高铈”。配位反应与水解反应两者结合,使得 $E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$ 更加依赖于阴离子和酸的浓度。水合离子 ($[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$) 存在于相对浓的高氯酸中,而在另一些酸中则可能产生阴离子的配位作用。同样,如果pH值升高,会水解生成 $\text{Ce}(\text{OH})^{3+}$, 随后发生聚合,最后当溶液成为碱性时,则析出黄色胶状的 $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。

从水溶液中能够分离出来的各种盐中,大概最重要的是可以溶解于水的硝酸复盐, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, 这个复盐一般用在Ce^{IV}的氧化作用中。此阴离子含有12-配位的Ce(图30.5a)。但是, Ph_3PO 可以取代这个配合物中的两个反位硝酸根,产生橙色的10-配位的中性配合物 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{OPPh}_3)_2]$ (图30.5b)。硫酸盐 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0, 4, 8, 12$) 与 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$, 以及碘酸盐也是已知的。从水溶液中还可以得到带有O-给体配体例如β-二酮的配合物, 氟配合物, 例如 $[\text{CeF}_8]^{4-}$ 和 $[\text{CeF}_6]^{2-}$ 。事实上, $[\text{CeF}_6]^{2-}$ 并不是6-配位,而是达到了8-配位,靠氟离子桥联形成正方反棱柱体的几何形状。相反,在橙色 $[\text{CeCl}_6]^{2-}$ 中,较大的卤离子可以使6-配位处于稳定状态,形成八面体几何

²³ D.K.Koppikar, P.V.Sivapullaiah, L.Ramakrishnan, and S.Soundararajan, Complexes of the lanthanides with neutral oxygen donor ligands, *Struct. Bonding(Berlin)* **34**, 135-213(1978).

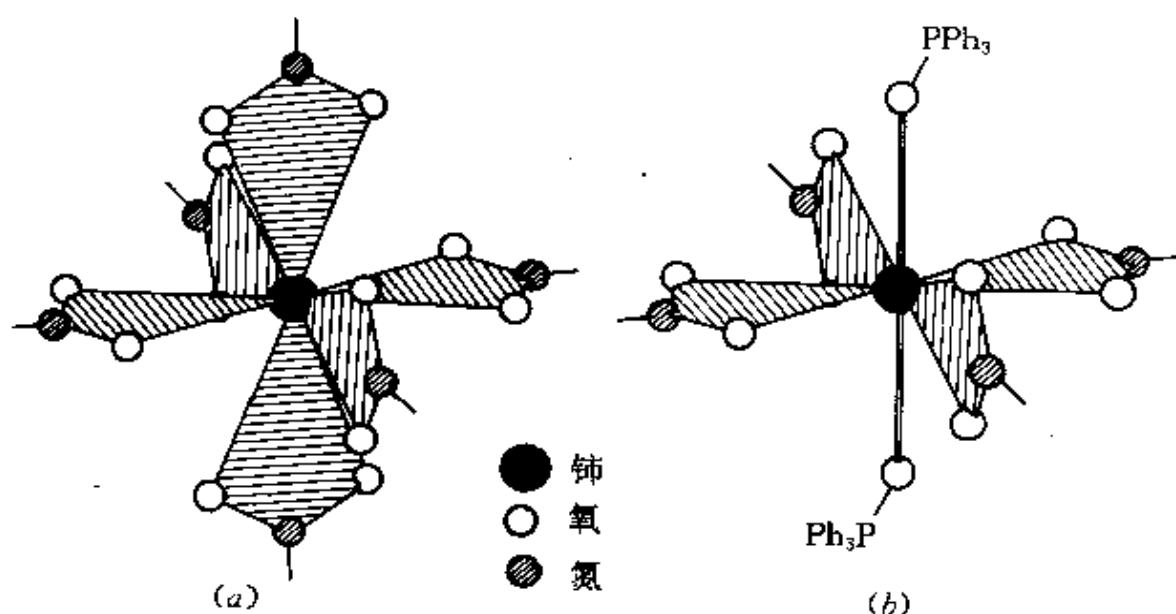


图 30.5 Ce^{IV} 的含氮配合物。(a) $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 。 Ce^{IV} 被 6 个具有双基配体的硝酸盐离子中的 12 个氧原子(在每一种情况中为了明显, 第三个氧原子都省略了)以二十面体的形式包围。(注意: 这意味若 6 个氮原子以八面体排列。)(b) $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{OPPh}_3)_2]$ 。

形状。 $[\text{CeCl}_6]^{2-}$ 可以由 CeO_2 与 HCl 作用制备, 但是由于 Ce^{IV} 在水溶液中可以将 HCl 氧化为 Cl_2 , 因此反应必须在非水溶剂中进行, 例如: 在吡啶或二氧己环中。

氧化态 III

半径大的, 电正性的 Ln^{III} 离子的配位化学是复杂的, 特别是在溶液中, 因为它们的立体化学不确定和配位数易变。水合离子本身最恰当的说明了这一点²⁴。如果溶液酸度适中, 可以防止水解, 则所有镧系元素的水合离子都是已知的, 而其水合数可能约为 8 或 9, 同时所报道的数值又决定于测量它们的方法。当阳离子半径沿此系列减小时, 一级水合数也可能降低。然而, 会发生混乱, 因为与阳离子直接联结的水分子的极化作用促进了对其它水分子的氢键。

²⁴ J. Burgess, *Metal ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, 1978, 481 pp.

阳离子愈小, 这种倾向就越强, 二级水合数将沿此系列增大, 这是非常合理的。

与所有的普通阴离子生成的水合盐能从相应的水溶液中结晶出来, 它们常含有 $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ 离子, 但绝不是一成不变的。人们已经对大量的有机酸盐, 例如乙二酸盐, 柠檬酸盐和酒石酸盐进行了研究, 在一些分离方法中常使用这些有机酸盐。事实上, 这些阴离子是起整合作用的O-配体, 它们作为一类提供了最广泛Ln^{III}配合物系列的配体。NO₃是一种无机配体, 它以能够生成高配位数而引人注目, 正如在10-配位的双冠十二面体的 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ 中和在 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ 中一样, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ 与它的Ce^{IV}类型化合物相似, 有12-配位的二十面体的几何结构(图30.5a)(参见 § 11.3.7)。

β -二酮(L—L)进一步提供了这一类配体重要的例证, 它生成 $[\text{Ln}(\text{L—L})_3\text{L}']$ (L' = H₂O, Py等) 和 $[\text{Ln}(\text{L—L})_4]$ 类型的配合物, 它们的配位数分别为7和8。在真空情况下, 使水合的3个二酮(tris-diketonates)脱水生成 $[\text{Ln}(\text{L—L})_3]$ 配合物, $[\text{Ln}(\text{L—L})_3]$ 可能通过二聚反应或聚合反应增加它们的配位效应。它们可以升华, 在 $[\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}]$ 中有庞大的烷基R的那些配合物最易挥发而且对热最稳定。它们可溶于非极性溶剂中, 而且作为“核磁共振位移”(nmr shift)试剂受到格外关注。因此, 就能够与Ln^{III}配位的有机分子而言(即: 如果它们含有诸如—OH或—COO⁻基), 只要加入在配位上未饱和的这些试剂中的一种, 便会生成活性的加合物, 由于这种加合物是各向异性的, 顺磁性的Ln^{III}离子便会移动每个质子的共振线, 移动量严格地决定于Ln^{III}和质子的空间关系。因此得以选定有机分子的两种结构之一, 并极大地改进分辨率²⁵。

具有不同的内腔直径的各种冠醚提供了一系列的配位数与化

²⁵ G.R.Sullivan, Chiral lanthanide shift reagents, *Topics in Stereochem.* **10**, 287-329(1978).

学计量关系。虽然结晶学数据还很少。这个有趣的系列由镧系元素的硝酸盐和18-冠-6醚(即1, 4, 7, 10, 13, 16-六噁环-十八烷)所提供。它证明了配位数对阳离子半径和配位体空隙直径的依赖关系。对于 $\text{Ln}=\text{La}-\text{Gd}$, 最具有热稳定性的产物是 $\text{Ln}:\text{冠醚}=4:3$ 比率的产物, 但是较大的镧系元素(也就是La, Ce, Pr和Nd)也生成1:1比例的配合物。这就是 $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}]$, 其中 Ln^{III} 是12-配位的²⁶(图30.6a)。另一方面, 4:3的配合物也许是 $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\text{L}]_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]$, 与1:1的配合物相比, 配阳离子中 Ln^{III} 已经失去一个 NO_3 , 因此配位数降至10。其余更小的镧系元素(Tb—Lu)在发现配位体的空穴太大之后, 生成 $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{L}$ 。这类配合物中的(冠醚)配体是未配位的。

单齿的O-给体, 如吡啶-N-氧化物和三苯基磷化氢的氧化物像醇盐那样也生成许多配合物。一个特别有趣的例子是 $[\text{Nd}_6(\text{OPr}^i)_{17}\text{Cl}]$, 它由6个Nd原子借助于 OCHMe_2 桥基²⁷(图30.6b)环绕中心Cl原子结合在一起而组成。

具有O-给体配位基的配合物多于具有N给体的配合物, 可能是由于前一种配位基常带负电荷—生成基本上是离子性的键时, 这显然有利。然而, 为了避免通过水来竞争配位, 可利用极性有机溶剂, 例如乙醇、丙酮或者乙腈, 就可制备含有诸如乙二胺、二(2-氨基乙基)胺(dien), bipy和三联吡啶(terpy)等配体的配合物。如在 $[\text{Ln}(\text{en})_4]^{3+}$, $[\text{Ln}(\text{terpy})_3]^{3+}$ 和 $[\text{Ln}(\text{dien})_4(\text{NO}_3)]^{2+}$ 中²⁸

²⁶ M.E.Harman, F.A.Hart, M.B.Hursthouse, G.P.Moss, and P.R.Raithby, 12-coordinated crown ether complex of lanthanum; X-ray crystal structure, *JCS Chem. Comm.* 396—7(1976). J.-C.G.Bünzli, B.Klein, and D.Wessner, Crystal and molecular structure of 18-crown-6 ether with neodymium nitrate, *Inorg. Chim. Acta* 44, 1147—9(1980).

²⁷ R.A.Andersen, D.H.Templeton, and A.Zalkin, Synthesis and crystal structure of a neodymium isopropoxide chloride, $\text{Nd}_6[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{17}\text{Cl}$. *Inorg. Chem.* 17, 1962—5(1978).

²⁸ J.H.Forsberg, Complexes of lanthanide(III) ions with nitrogen donor ligands, *Coord. Chem. Revs.* 10, 195—226(1973).

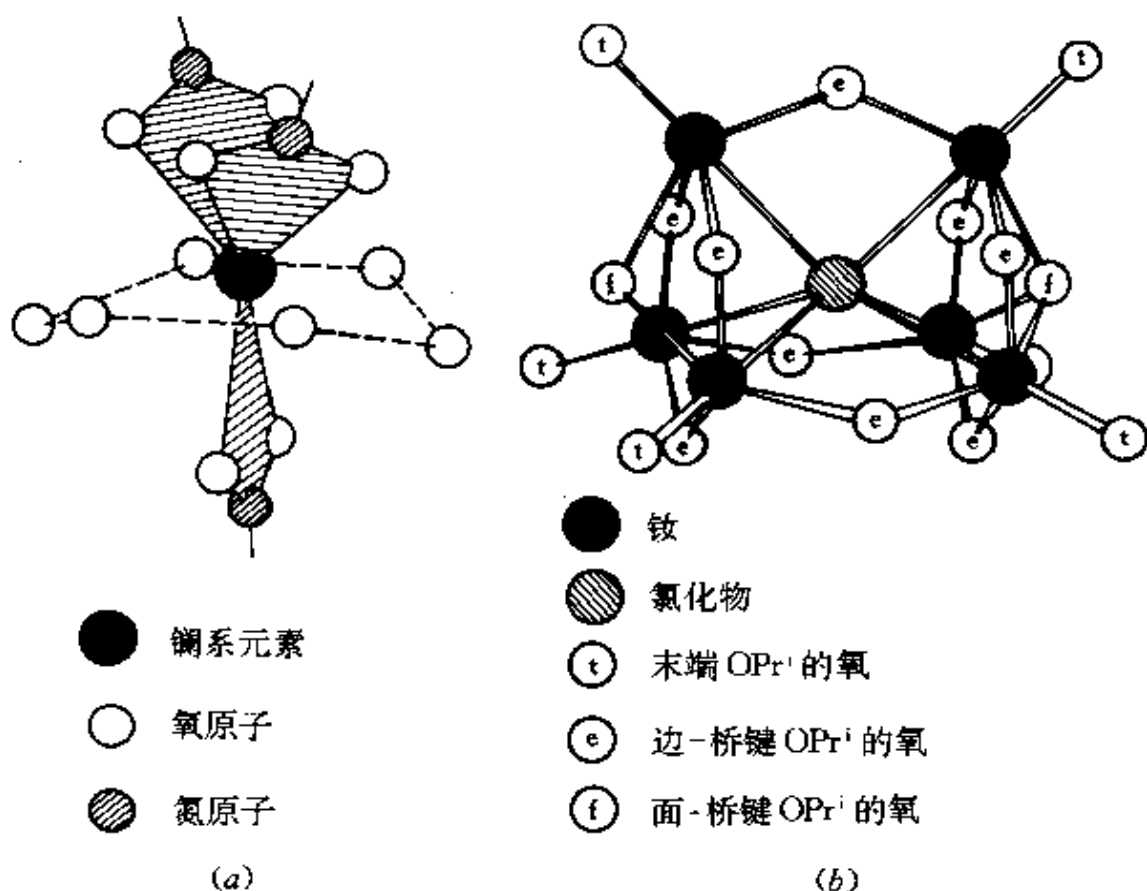


图 30.6 (a) $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ (18-冠-6)。为清晰起见, 只显示每个硝酸盐离子的两个氧原子, 冠醚的6个氧原子。(注意: 冠醚的构象在打开的一边允许进入两个 NO_3 , 而挡住的一边只允许进入一个 NO_3 。)(b) $[\text{Nd}_6(\text{OPr})_{12}]\cdot\text{Cl}$ 。只有 OPrⁱ 基的氧原子被显示出来。注意环绕 Cl 原子的6个 Nd 原子是在三棱柱体的顶角, 它们是被2个面-桥键和9个边-桥键的烷基氧化物连接在一起。

以8、9和10为配位数是典型的。众所周知的诸如 $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ 这样的配合物, 同样由于N配位原子而不会显示出任何不稳定的迹象(EDTA有4个氧配位原子和2个氮配位原子)。更确切地说, 虽然上述18-冠-6-醚的配合物在水中即刻离解, 类似的N-配位的配合物足够稳定可保持不变。

正如其它过渡元素的情况一样, 镧系元素也能够和很大的配位体如 $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ²⁰ 生成配位数特别低的配合物:

²⁰ D.C.Bradley, J.S.Gotra, F.A.Hart, M.B.Hursthouse, and P.R.Raithby, Low coordination numbers in lanthanoid and actinoid complexes, *JCS Dalton* 1977, 1166-72.



它是对空气敏感的、挥发性的, 并且很容易水解的产物, 配位数为3, 对镧系元素来讲, 这是迄今发现的最低配位数; 它们在溶液中显然是平面的(零偶极矩), 但是在固态中是角锥结构。用 Ph_3PO 可获得4配位的畸变四面体型加合物 $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3(\text{OPPh}_3)]$ 。欲扩大配位层范围非常之困难, 以致于尝试制备双 (Ph_3PO) 加合物却产生了二聚的过氧桥式配合物, $[(\text{Ph}_3\text{PO})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2\text{LnO}_2\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{OPPh}_3)]$ (参见 § 14.2.1)。

卤离子的配位作用很弱, 尤其是I⁻的配位作用更差, 但是在非水溶液中, 能分离出 $[\text{LnX}_6]^{3-}$ 类型的配阴离子, Ln^{III} 明显地又是异乎寻常地采用6-配位和八面体构型。较重的配位原子S, Se, P和As配位的可能性极小, 二硫代氨基甲酸盐, 例如 $[\text{Ln}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3]$ 和 $[\text{Ln}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ 是极少的被确认的实例之一。

氧化态 II⁸

+2氧化态的配位化学基本上局限在 Sm^{II} , Eu^{II} 和 Yb^{II} 离子, 只有这些离子才有水溶液化学, 它们的溶液可通过电解还原 Ln^{III} 溶液制备。对 Eu^{II} 还可以用锌汞齐还原 Eu^{III} 的水溶液的方法来制备。 Sm^{II} 是血红色溶液, Eu^{II} 是无色或者浅黄绿色溶液, Yb^{II} 为黄色溶液, 这些溶液中大概都包含水合离子。空气可以迅速氧化这些离子, Sm^{II} 和 Yb^{II} 甚至可以被水本身氧化, 虽然水合 Eu^{II} 相对地稳定, 特别是在黑暗中。

许多二价盐已经被分离出来, 但是特别的是 Sm^{II} 和 Yb^{II} 的盐很容易氧化, 甚至可被它们自己的结晶水所氧化, 然而, 它们的硝酸盐和硫酸盐已经过鉴定, 它们表现出与 Sr^{II} 和 Ba^{II} 具有同晶型。

Eu 和 Yb 在液氨中的溶解现象表现得与碱土金属更为相似, 它们产生深蓝色溶液, 这是溶剂化电子的特性, 估计可能也含有 $[\text{Ln}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 。这种溶液是强还原剂, 放置时分解并沉淀出橙色的 $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ 和棕色的 $\text{Yb}(\text{NH}_2)_2$ (总是被 $\text{Yb}(\text{NH}_2)_3$ 污

染), $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{Yb}(\text{NH}_2)_2$ 与 Ca 和 Sr 的氮化物具有相同结构。

30.3.5 有机金属化合物^{30,31}

这并不是一个广阔的领域, 尽管镧系元素不能形成 π 反馈键, 但它在世纪最后25年的发展是很显著的。两种主要类型的化合物是: 以离子性为主的环戊二烯基和 σ -键合的烷基和芳基化合物。任何类型的有机镧系元素化合物通常都是热稳定的, 但对于水和空气则不稳定。

环戊二烯基与有关化合物

$[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$, $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]$ 系列和特性描述得较差的 $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]$ 是 C_5H_5^- 阴离子的盐, 它们最通常的制备方法是无水 LnCl_3 和 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ 以适当的摩尔比在四氢呋喃(thf)中反应。在这些化合物中的金属原子表现出一种增加它们的配位数的明显的倾向: 迅速生成溶剂化物和其它加合物。在它们无疑会成为溶剂化物的极性溶剂中, 它们是单体的, 但在非极性溶剂中的三(C_5H_5)化合物是不溶解的, 而双(C_5H_5)化合物则成为二聚物。这些固体的结构数据都很少, 现有数据表明它们的结构相当复杂。例如, 在橙色 $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ 中, 每个 C_5H_5^- 离子都是五个配位点向着一个金属原子, 有些 C_5H_5^- 通过环的顶点(η^1)或者边缘(η^2)向着邻近的金属原子, 也起到桥的作用, 从而产生链式结构[†]。蓝色的 $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3]$ 实际上是不太复杂的四聚物, 每个 Nd 原子与三个有五配位点的环相连, 有一个环还以一个配位点的方式与邻近的 Nd 相连。红色固体 $[\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Cl}]$ 是二聚体, 具有

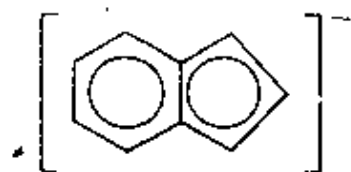
³⁰ T.J.Marks. Chemistry and spectroscopy of f-element organometallics, part I: the lanthanides, *Prog. Inorg. Chem.* 24, 51-107(1978).

³¹ T.J.Marks and R.D.Fischer(eds.), *Organometallics of the f-elements*, Reidel, Dordrecht, Holland, 1979, 517 pp. Proceedings of a NATO Adv. Study Inst. meeting, September 1978.

[†] 这些类型的环式桥是在碱土金属的环戊二烯化合物例如 $[\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 中发现的, 而且其特征是化学键的静电本性。

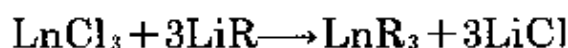
简单的五元环和2个氯根桥。

具有两个相似的配位体,茚根(indenide, $C_9H_7^-$), 和环辛四烯基根, $COT, C_8H_8^-$ 离子的配合物可以由类似方法制备。在固体 $[Sm(C_9H_7)_3]$ 中的三个配体的5元环是以五个配位点的方式连接在一起,这个化合物溶剂化的倾向小,大概由于具有庞大的 $C_9H_7^-$ 离子。较轻(因此半径较大)的 Ln^{III} 离子生成 $K[Ln(\eta^8-C_8H_8)_2]$ 。这一系列中 Ce^{III} 成员有“夹心式”结构,与通常所说的“双(环辛四烯)合铀”(uranocene)相似(见 § 31.3.6)。镧系的其它成员有同样的红外光谱,因此认为它们也具有这种结构。



烷基与芳基化合物

在四氢呋喃或者乙醚溶液中通过复分解反应制备烷基和芳基化合物:



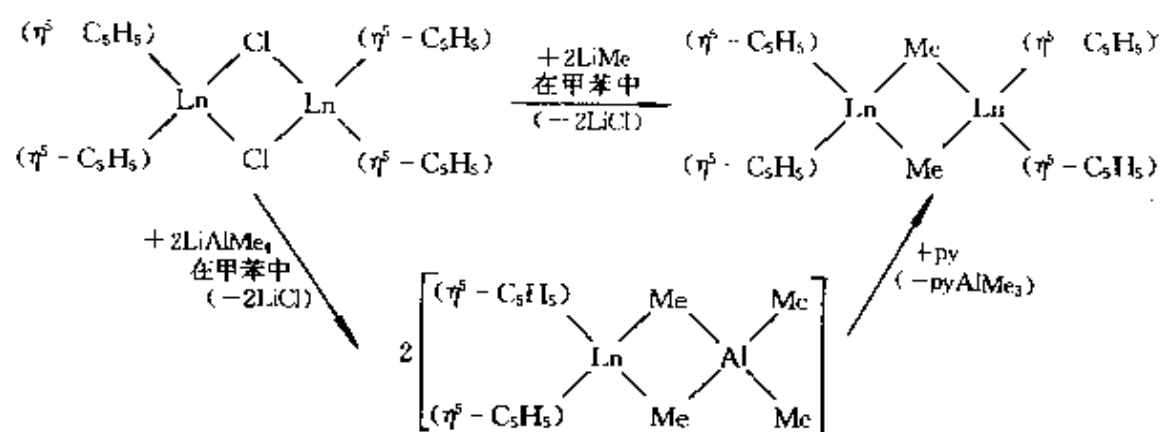
三苯基化合物可能是聚合的,而第一个充分展示特性的化合物是 $[Li(thf)_4][Lu(C_6H_3Me_2)_4]$, 在这个化合物中 Lu 以四面体方式与四个 σ -芳基配位。 $[LnR_3(thf)_2]$ 这个更稳定的化合物是利用庞大的烷基例如 $-CH_2CMe_3$ 和 $-CH_2SiMe_3$ 制得的。

甲基衍生物只是在最近才制得,但 H. Schumann 和他的同事们现在已分离出了大多数的镧系元素八面体 $[LnMe_6]^{3-}$ 。

新型的重镧系元素的混合烷基环戊二烯基化合物也已制备出来。³²⁻³³

³² N.M.Ely and M.Tsutsui, Organolanthanides and organoactinides. XV. Synthesis and properties of new σ -bonded organolanthanide complexes, *Inorg. Chem.* 14, 2680-7(1975).

³³ J.Holton, M.F.Lappert, D.G.H.Ballard, R.Pearce, J.L.Atwood, and W.E.Hunter, Alkylbridged complexes of the d- and f-block elements. Part I. Di- μ -alkyl-bis(η -cyclopentadienyl)metal(III) dialkylaluminium(III) complexes and the crystal and molecular structure of the ytterbium methyl species. Part II. Bis[bis(η -cyclopentadienyl)methylmetal(III)] complexes and the crystal and molecular structures of the yttrium and ytterbium species, *JCS Dalton* 1979, 45-61.



第 31 章

锕系元素($Z=90-103$)

31.1 引 言

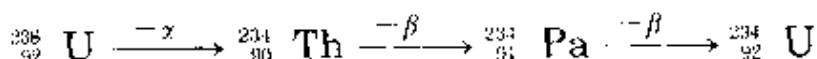
锕系元素(锕系金属, 锕类)包括从钍到镅共14种元素, 它们在周期表中排在镧的后面。它们与镧系元素类似, 镧系元素由充填4f轨道而产生, 锕系元素则由充填5f轨道而产生。像镧一样, 钍的位置也有些模棱两可, 虽然它本身不是锕系元素, 它却常常包括在锕系之中以便比较*。

在1940年以前, 只知道天然存在的锕系元素, 钍、镤和铀。其余元素都是从那以后由人工合成的。的确, 人造的超铀元素现在已构成了全部已知化学元素的约15%。

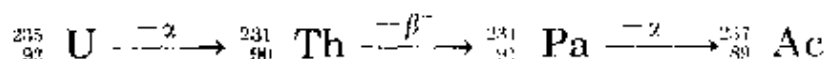
1789年, M.H.Klaproth研究过沥青铀矿, 当时认为它是锌、铁、钨的混合氧化物, 并且证实它含一种新元素, 根据当时刚发现的新行星(天王星, Uranus)的名字称此元素为铀(uranium)。此后在1828年J.J.Berzelius从现在叫硅酸钍矿的一种挪威产矿物中制得一种氧化物。他按斯堪的纳维亚的战神的名字称此氧化物为“钍土”, 并用钾还原此元素的四氯化物而析出金属钍。随后, 1841年, B.Peligo^t用同样的方法首次制出金属铀。

1913年以前, 更为稀有的镤还未被发现。1913年K.Fajans与O.Göhring在 ^{238}U 的衰变产物系列中鉴定出不稳定的成员 ^{234}Pa :

* 1980年中国化学会《无机化学命名原则》规定89-103号元素统称为“锕系元素”, 这包括了第89号元素镧。——译者注

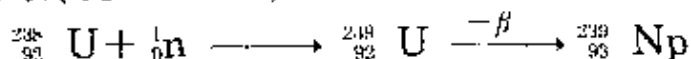


因为它的半衰期很短(6.66小时),他们称之为“brevium”(短命元素)。它的更稳定的同位素 ${}^{231}\text{Pa}$ ($t_{1/2}$ 32800年)则是在3年后由O. Hahn 与 L.Meitner 以及由F.Soddy 与J.A.Cranston这两个组独立地从 ${}^{243}\text{U}$ 的衰变产物中鉴定出来的:



在这个系列中,镅来源于镤,所以镤称为protoactinium*, 1949年简化为protactinium。因为它在自然界的丰度很低,直到1960年A. G.Maddock及其同事才在英国原子能局用 UO_2 矿提取铀后积累的60吨残渣制成了约130g镤样品。这份样品被分散到全世界许多实验室里,我们关于此元素的化学知识大部分都是由它得来的。

本世纪早期,周期表结束于第92号元素。但是,由于J.Chadwick发现了中子,并且认识到重元素俘获中子后常发射 β^- 粒子变为下一个更重的元素,合成新元素就令人鼓舞地有了实现的可能。E. Fermi等人很快就试着用中子轰击 ${}^{238}\text{U}$ 想合成第93号元素。不过逐渐弄清楚了此过程的主要结果并不是生成93号元素而是发生核分裂产生出较轻的元素。然而1940年在美国加利福尼亚州的伯克利(Berkeley)城,鉴定出一种与核分裂产物在一起的,寿命短的93号元素的同位素($t_{1/2}=2.35$ 日)[†]:



由于此新元素位于铀的后面,所以很恰当地用天王星之外的下一个行星海王星给新元素命名为镎。

其它锕系元素都是用不同的“轰击”技术在此后20年中相当有

* 外文原意是“原始的镤”。——译者注

† ${}^{239}\text{Np}$ 本身也衰变,放出 β^- 粒子生成第94号元素,不过,这件事在从 ${}^{239}\text{Np}$ 制得94号元素(钚, Pu)之前,并未被察觉。

表 31.1 人造锕系元素的发现(合成)

元 素	发现者	日 期	合成法	名称来源
93 镎, Np (Neptunium)	E.M. Mc Millan 与 P. Abelson	1940	用 α 轰击 ^{238}U	行星 海王星 (Neptune)
94 钚, Pu (Plutonium)	G.T. Seaborg, E.M. Mc Millan, J.W. Kennedy 与 A. Wahl	1940	用 α 轰击 ^{238}U	行星 冥王星(Pluto) (在海王星之外的下 一个行星)
95 镅, Am (Americium)	G.T. Seaborg, R.A. James L.O. Morgan 与 A. Ghiorso	1944	用 α 轰击 ^{238}Pu	亚美利加(America) (与 Eu 类似, 它是以欧 罗巴命名的)
96 镅, Cm (Curium)	G.T. Seaborg, R.A. James 与 A. Ghiorso	1944	用 ^3He 轰击 ^{238}Pu	纪念居里夫妇(P. 与 M. Curie, 与 Gd 是纪 念 J. Gadolin 类似)
97 锫, Bk (Berkelium)	S.G. Thompson A. Ghiorso 与 G.T. Seaborg	1949	用 ^3He 轰击 ^{241}Am	伯克利(Berkeley) (与 Tb 由 Ytterby 村得 名类似)
98 锎, Cf (Californium)	S.G. Thompson K. Street A. Ghiorso 与 G.T. Seaborg	1950	用 ^3He 轰击 ^{249}Cm	加利福尼亚(实验室所 在地)
99 镅, Es (Einsteinium)	伯克利(Berkeley) 及 Argonne 和 Los Alamos 地方的研究者	1952	从 U 受快中子辐 照引起的首次热核 爆炸的分裂产物中 发现	纪念 Albert Einstein (提出质量与能量的相 对关系)
100 镭, Fm (Fermium)	同上	1952	同上	纪念 Enrico Fermi (建造第一个自保持的 核反应堆)

续表

元 素	发现者	日 期	合成法	名称来源
101 钔, Md (Mendelevium)	A. Ghiorso, B. H. H. arvey, G. R. Chopp- in, S. G. Thompson ¹⁾ G. T. Seaborg	1955	用 ⁴ He轰击 ²⁵³ Es	纪念Dimitri Mendeleev(元 素周期表)
102 镎, No (Nobelium)	A. Ghiorso T. Sikkeland J. R. Walton ²⁾ G. T. Seaborg ^{2b)}	1958	用 ¹² C轰击 ²⁵³ Cm	Alfred Nobel (科学事业的捐 助者) ^{2b)}
103 镥, Lr ^{2c)} (Lawrencium)	A. Ghiorso, T. Sikkeland, A. E. Larsch ³⁾ 与 R. M. Latimer	1961	用 ²⁰ B与 ²⁰ B轰击 Cf的混合同位素	Ernest Lawre- nce(回旋加速器 的研制者)

¹⁾ 原来的符号是Lw, 1965年IUPAC选用现在的符号

^{2a)} 1957年在斯德哥尔摩的诺贝尔(Nobel)物理研究所工作的国际科学家小组首次提出关于102号元素的报告: 他们用¹²C轰击²⁵³Cm, 但他们的结果在别处不能重现, 然而他们给此元素提出的命名被接受了。

规律地制成的(表31.1)^{1,2)}, 虽然由于安全的理由, 这些结果的发表有时被推迟。这个领域的卓越人物是加利福尼亚大学(伯克利)的G. T. Seaborg, 这早已被公认, 所以他和E. M. Mc Millan于1951年得到诺贝尔化学奖。

这些元素(特别是其中较重的元素)的离析和鉴定是很大的难题。在离析时得不到纯净的个别元素而必须与其它锕系元素以及在核分裂的同时产生的镭系元素分离。此外, 全部锕系元素都有

¹⁾ G. T. Seaborg(ed), *Transuranium Elements: Products of Modern Alchemy*, Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, 1978. This reproduces, in their original form, 122 key papers in the story of man-made elements.

²⁾ J. J. Katz and G. T. Seaborg, *The Chemistry of the Actinide Elements*, Methuen, London, 1957, 508pp. An early but authoritative summary up to element 102.

放射性, 它们的稳定性随原子序的升高而降低。这有两个严重的后果, 第一是需要有精心设计的辐射屏蔽物, 因而在许多情况下必须用遥控法进行操作, 第二, 较重的元素只能以微量生产, 例如制得的钷的产率小得难以置信, 即每次实验只有约1到3个原子! 然而, 看来困难实际却能做到的是: 由于这类微量物质有强放射性, 所以它们容易被探测出来, 首先是, 通过发展和利用放射衰变体系有助于预测所期望的辐射的性质细节, 其次, 可以利用放射衰变本身来探测及计数合成所得的个别原子。因此, 可以用离子交换技术进行分离, 用化学示踪原子法和它们特有的核衰变性质来鉴定元素。鉴于所涉及的量极少, 特别是对于镅和它后面的元素, 如果不能准确地预测其化学性质, 这种鉴定也不会是切实可行的。到了1944年Seaborg才查明这些元素应该看成是第二个*f*系列, 与镧系元素类似, 这才解决了问题。(过去曾经认为铪、铼、铀是分别属于钛、钒及铬族的过渡元素。)

预料第103号以后的元素是形成第四个过渡系的6*d*元素, 在发现镭之后当然也试图继续合成它们。这需要有大的装置投入工作, 目前有A. Ghiorso等人在加利福尼亚还有G. N. Flerov的小组在莫斯科附近的杜布纳(Dubna)正从事这项研究。

显然很少有人怀疑能够制出第104号元素, 它生成的氯化物及氯合配离子与铪的相似³。但关于发现它的优先权是有争议的。伯克利的研究人员建议把它命名为钷rutherfordium(Rf)以纪念Ernest Rutherford, 而杜布纳的研究人员则建议命名为镭Kurchatovium (Ku) 以纪念Igor Kurchatov。因为对优先权和实验的细节都没有一致意见, IUPAC建议使用系统化的命名un-nil-quadium(即1-0-4)Unq(参看2.4)。后边的元素更不肯定。伯克利和杜布纳的组分别把105号元素命名为铪hahnium(Ha), 纪

³ A. K. Hulet, R. W. Lougheed, J. F. Wild, J. H. Landrum, J. M. Nitschke, and A. Ghiorso, Chloride complexation of element 104, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42, 79-82(1980)

念Otto Hahn及nielsbohrium(Ns)纪念Niels Bohr,但都未得到国际公认,其系统命名为unnilpentium, Unp. 这两个组都还声称制得了106号元素,但都未建议其名称. 关于合成出107号元素的证据也在不断增加中. IUPAC推荐的名称分别是unnilhexium(Unh)及unnilseptium(Uns)。

超重元素

因为已知超铀元素的放射性半衰期以及它们抗自发裂变的能力都随原子序的增加而降低,合成更重元素的前景看来是越来越暗淡了. 然而,以封闭核子层的概念(1.4.5)为基础,从理论上计算核稳定性的结果表明: 在 $Z=114$ 与 $N=184$ ^{3a}附近有“稳定岛”存在. 因此,合成第114号元素(它在第IV主族,是Pb的同族元素)以及它在它邻近的“超重元素”的工作引起了注意,其方法是用范围很广的重离子去轰击重核子,但迄今尚未成功。

因为可以假定超重元素会随着其同类元素进行其地球化学的演化过程,而且可以通过它们的高能量衰变在地质时期内造成的辐射破坏来识别它们,所以曾经在Hg, Tl, Pb与Bi的矿物中探索过天然存在的超重元素($Z=112-115$)。早期关于在天然矿物中探测到这种超重元素的说法已经令人信服地被打折扣^{3b}。较近时期也有过声明成功的,但未经过确证,即使它被证实了,这些元素在所考察的样品中的浓度也是非常小的(少于 10^{13} 分之一)⁴。

^{3a} B. Fricke. Superheavy elements. *Struct. Bonding, (Berlin)*. 21, 89-144(1975).

^{3b} F. Bosh. A. Elgoresy, W. Krätschmer, B. Martin, B. Povh, R. Nöbling, K. Traxel, and D. Schwalm, Possible existence of superheavy elements in monazite. *Z. physik A280*, 39-44(1977); see also C. J. Sparks, S. Raman, H. L. Takel, R. V. Gentry, and M. O. Krause. *phys. Rev. Letters* 38, 205-8(1977), for retraction of their earlier claim to have detected naturally occurring primordial superheavy elements.

⁴ See, for instance, E. L. Fireman, B. H. Ketelle, and R. W. Stoughton. Superheavy element search in bismuthinite, Bi_2S_3 . *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 613-15(1979).

31.2 元 素^{5 10}

31.2.1 元素在地球上的丰度和分布

锕系元素的每一种已知的同位素都有放射性, 它们的半衰期使得只有²³²Th, ²³⁵U, ²³⁸U(可能还有²⁴⁴Pu)才能从太阳系形成时保留下来。此外, 连续的过程产生某些达到平衡的痕量的同位素, 其中最突出的是²³⁴U ($t_{1/2} = 2.45 \times 10^5$ 年), 它在天然存在的铀同位素中达到0.0054%。²³¹Pu(因此也有²²⁷Ac)是²³⁵U衰变时生成的, 而²³⁷Np与²³⁹Pu则是由中子分别与²³⁵U及²³⁸U的反应生成。因此能够找到痕量的Pa, Np与Pu。但只有天然存在的Th和U才能达到可供利用的程度。的确, 这两种元素远不是稀有的。钍占地壳的8.1ppm, 几乎与硼的丰度相同, 而铀占2.3ppm, 这比锡的丰度还大。天然存在的长寿命同位素²³²Th, ²³⁵U与²³⁸U的放射衰变图解, 还有以²⁴¹Pu为基础的人工造成的系列都概括在次页的图解中。

钍的分布广泛但蕴藏量相当少, 其唯一的商业来源是独居砂(见§ 30.2.1)和安大略(Ontario)的矿物砾岩。独居砂产于印度、南非、巴西、澳大利亚与马来西亚, 特殊情况下含ThO₂可达20%, 但

⁵ Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience, New York; for Actinides see Vol. 1, 3rd edn. 1978, pp. 456--89; for Thorium see Vol. 20, 2nd edn. 1969, pp. 248--59; for Uranium, see Vol. 21, 2nd edn. 1970, pp. 1--36.

⁶ G. R. Choppin and J. Rydberg, *Nuclear Chemistry: Theory and Applications*, Pergamon Press, Oxford, 1980, 667pp.

⁷ The Actinides, Vol. 5 of *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1973, 715pp.

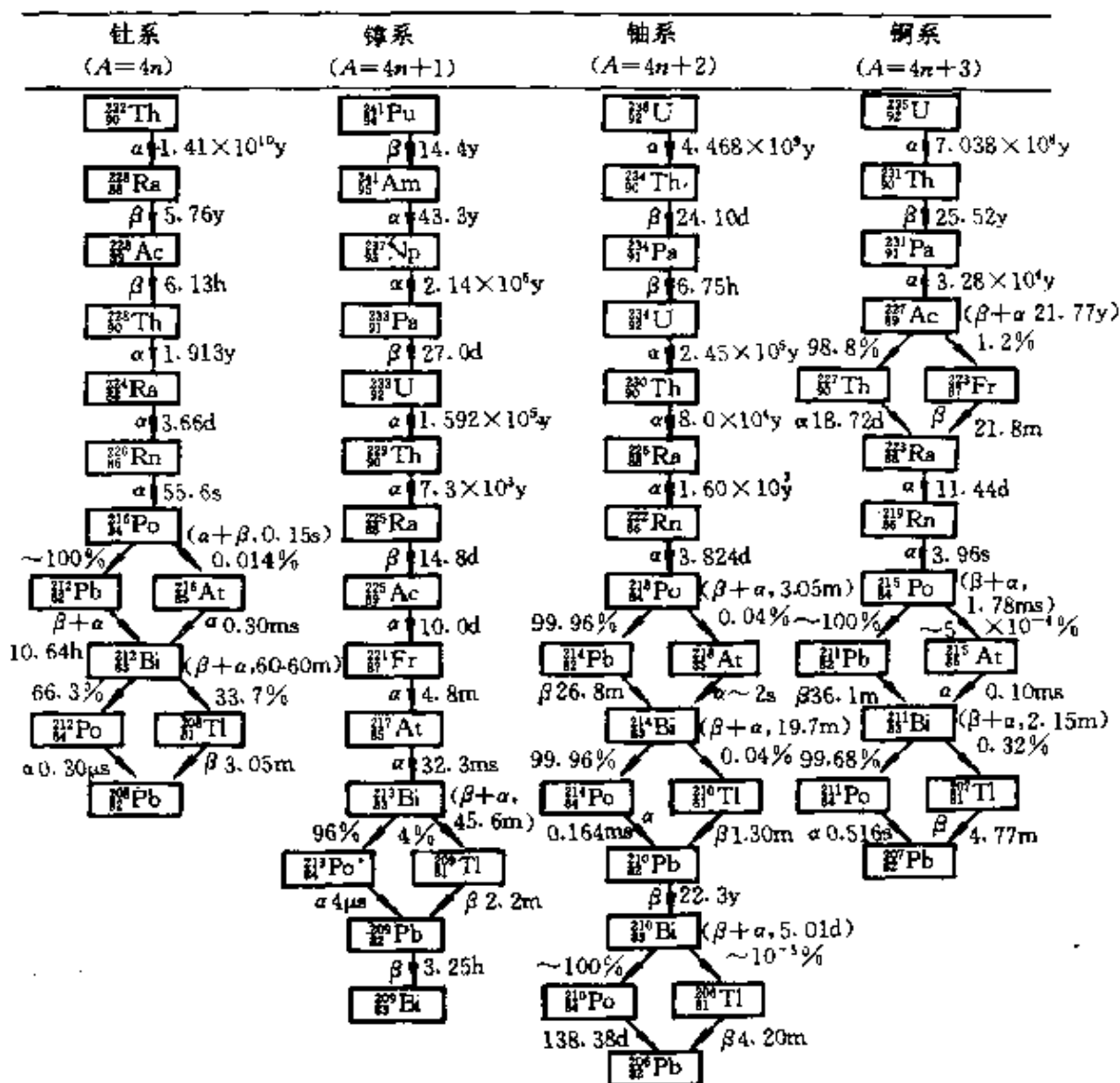
⁸ Lanthanides and Actinides, Vol. 7 of *MTP International Review of Science. Inorganic Chemistry* (K. W. Bagnall, Ed.), Butterworths, London, Series 1, 1972, pp. 367; series 2, 1975, pp. 329.

⁹ J. F. Smith, O. N. Carlson, D. T. Peterson, and T. E. Scott, *Thorium: Preparation and Properties*, Iowa State University Press, Iowa, 1975, 385pp.

¹⁰ M. Taube, *Plutonium: A General Survey*, Verlag Chemie, Weinheim, 1974, 242 pp.

更常见的是含量小于10%。在加拿大矿中, Th成为混合的Th, U硅酸盐存在, 它与沥青铀矿共生。作为回收铀的副产品来回收钍。虽然矿中只含0.4% ThO₂也是有价值的。

铀的分布也广泛。可能因为它在形成火成岩的后期才结晶出来, 所以倾向于分布在较老岩石的断层处。由浸取及随后的再沉积造成的某些富集物已经形成多种氧化物矿, 其中最重要的是沥青



放射衰变系列*

* 图中s, m, h, d, y分别表示秒, 分, 时, 日, 年。——译者注

铀矿 U_3O_8 及钾钒铀矿 $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。然而,就连这些矿通常也是分散的。所以典型的矿石只含约0.1% U,而且许多容易开发的矿床都快要开光了。主要产地是美国、加拿大、南非和澳大利亚。

超铀元素必须由人工制备。

31.2.2 单质的制备与用途

在图30.1(30.2.3)中已介绍过从独居砂中使水合 ThO_2 的碱性沉淀与镧系元素分离的要点,此后把这些沉淀溶于硝酸,用以煤油稀释的磷酸三丁酯 $(\text{Bu}^n\text{O})_3\text{PO}$ 萃取钍。在加拿大的生产方法中使铀矿经硫酸浸出,铀的硫酸根合离子优先被吸附到阴离子交换树脂上,在液相中使钍与铁、铝及其它金属通过溶剂萃取分离。

在氩气氛中用钙还原 ThO_2 或是用钙或镁还原 ThCl_4 都可制得金属钍(像钛一样,细分散的金属钍在热时的反应能力极强)。

目前钍的应用有限,每年只生产几百吨,其中一半用于生产煤气灯白热罩(30.2.2)。鉴于钍可以是生产镧系元素及铀的副产品,如果想大规模地用钍为核燃料,则其产量容易提高。

铀生产过程的细节与所用矿物的性质有关。经过传统的物理方法研磨和富集之后,通常把矿石煅烧,再在有 MnO_2 之类氧化剂存在时用硫酸浸取以保证全部铀都转化为 UO_2^{2+} 。在一种典型过程中,铀成为硫酸根合配离子被富集在阴离子交换树脂上,然后用浓 HNO_3 从树脂上淋洗下来。再以煤油或环己烷中的磷酸三丁酯(TBP)萃取以进一步提纯。这样生成纯的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,它加热到 300°C 就转变成 UO_3 ,然后在 700°C 用 H_2 还原成为 UO_2 (黄饼)。一般是用Mg在 700°C 还原 UF_4 以制备金属。

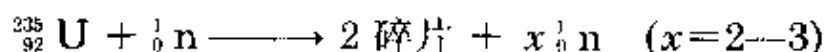
长期以来,铀以小规模用于使玻璃及瓷器染色。此外它唯一有意义的用途是做核燃料。这项用途看来确实在增长,但能到多大程度决定于环境与政治的考虑,例如,这种考虑影响着快中子增殖反应堆的采用。1980年西方世界约生产铀44 000吨,其中约16 000吨产自美国,7 000吨产自加拿大,6 000吨产自南非(作为金的副产

物), 尼日尔与纳米比亚各产4 000吨, 澳大利亚生产1 500吨, 但这增加得很快, 这个国家很可能成为未来的主要生产者。如果需求量显著增加, 在生产磷酸时作为副产品回收铀就会变得更加经济、更有吸引力, 因为磷酸矿常含有约100ppm的铀。

核反应堆与原子能^{11, 12}

在核裂变过程中, 大的核分裂成两个高能的较小的核及一些中子。如果有足够多的中子而且它们的能量合适, 它们就能够诱发更多的核裂变。这就造成了一个能够自行传播的链式反应(连锁反应)。当主要碎片与相邻原子相撞时, 前者的动能迅速变为热能, 其能量约为质量相同的可燃物质(如煤)在化学燃烧时放出的能量的 10^6 倍。

唯一天然存在的能够裂变的核是 $^{235}_{92}\text{U}$ (同位素丰度0.72%):



此裂变产生的所谓“快”中子的能量约为2 MeV或 $190 \times 10^6 \text{ kJ mol}^{-1}$, 这对于使 $^{235}_{92}\text{U}$ 核进一步裂变不是很有效。为此目的, 用“慢”或“热”中子更好些, 它们的能量约为0.025eV或 2.4 kJ mol^{-1} (也即相当于室温时的热能), 为了在铀中产生并维持链式反应就必须克服快中子的低效率, 方法是:(a) 提高 $^{235}_{92}\text{U}$ 的比率(即用浓缩燃料)或(b) 使快中子慢下来(即慢化或减速)。此外还必须要有足够量的铀以防止从表面处损失的中子过多(即必须超过临界质量)。为了使反应不致失控, 还需要有一个可调节的中子吸收剂以保证中子产生的速率和它被吸收的速率互相均衡。

第一次人为的自行维持(自持)核裂变链式反应是于1942年12月2日由包括E. Fermi在内的小组在芝加哥大学的废弃了的有

¹¹ D. Crabbe and R. McBride. *The World Energy Book*. Kogan Page, London, 1978. 259pp. See individual entries.

¹² J. R. Findlay, K. M. Glover, I. L. Jenkins, N. R. Large, J. A. C. Marples, P. E. Potter, and P. W. Sutcliffe. The inorganic chemistry of nuclear fuel cycles, in R. Thompson (ed.) *The Modern Inorganic, Chemicals Industry*, Special publication No. 31. The Chemical Society, London, 1977, pp. 419--66.

墙围起的网球场中进行的*。这是在研制浓缩核燃料之前的事,把天然丰度的 UO_2 片段与石墨慢化剂片段交替地堆在彼此的顶上(因此核反应堆或反应器原来的名称叫做“原子堆”)。反应由若干镉条控制,必要时可以把它插进去或拔出来。在这个粗糙的构件中需要有6吨金属铀、50吨氧化铀和近400吨石墨以达到临界值。Fermi小组实现自行维持的核反应这个惊人的成就诱发了关于这种现象能否自然发生的猜测^{12a}。在曾经进行过的最壮观的科学探测工作的一个例子中,现已毫不含糊地确认:在过去的地质年代中的确发生过这种天然的链式反应,在当时的条件要比目前有利得多(见专题资料)。

天然核反应堆——Oklo现象¹³(专题资料)

天然铀几乎完全由 ^{238}U 与可裂变的同位素 ^{235}U 所组成。它们的比率决定于它们衰变(发射 α)的相对速率。因为 U^{235} 的衰变比 ^{238}U 快六倍(半衰期分别为 0.703×10^9 年与 4.468×10^9 年),所以 ^{235}U 的比率缓慢但却不间断地随着时间的推移而下降。1972年以前,对天然铀所做的全部分析都表明此比率是个值得注意的常数即 $0.7202\% \pm 0.006\%$ [†]。然而,就在那年,在Pierrelatte的法国原子能实验室做例行的质谱分析时却纪录了0.7171%的值。这个差额虽然小但却是意味深长的。

很快就有人假定此样品被商业上贫化过的U所玷污过,但逐渐认识到这种贫化是矿物特有的。这种矿来自加蓬的Oklo地方,它靠近非洲西海岸(南纬 $1^\circ 25'$,西经 $13^\circ 10'$),对这种矿物的精细的考察迅速增加了,结果发现这种贫化是不均匀的,在铀含量最高的地区附近为最大。贫化纪录惊人的低,在矿的

* 有的资料说是在废弃的足球场西看台下小院落内进行的。——译者注

^{12a} P. K. Kuroda. On the nuclear-physical stability of the uranium minerals. *J. Chem. Phys.* 25, 781—2 and 1295 6(1956). P. K. Kuroda, Nuclear fission in the early history of the earth, *Nature* 187, 36—38(1960).

¹³ *Le Phenomene d'Oklo*. Proceedings of a Symposium on the Oklo Phenomenon. International Atomic Energy Agency. Vienna, Proceedings Series. 1975. *Natural Fission Reactions*. IAEA. Vienna, Panel Proceedings Series STI/PUB/475. 1978, 754 pp. G. A. Cowan. A natural fission reactor. *Scientific American* 235, 36—47(1976). R. West, Natural nuclear reactors. The Oklo phenomenon. *J. Chem. Ed.* 53, 336—40(1976).

[†] 如果地球真是在约 4.6×10^9 年前形成的,当时 ^{235}U 的比率就曾经是约25%。

总U含量升高到60%的地区是含0.296%的 ^{235}U 。此现象很快被称为“Oklo现象”，对它曾想出过许多解释。看起来虽然难以置信，但考虑到构筑一个人工核反应时的各种不同而严格的要求，唯一能令人满意的解释竟是：Oklo矿是至少六个已耗尽了天然核反应堆的所在地！

据估计，Oklo矿床是由在 1.8×10^9 年前沉积的沉积岩构成的。在火成岩中的 U^{IV} 矿物是在地球史的早期当大气还是还原性时生成的，在那以后当大气变为氧化性时，此矿物被转化为易溶的 U^{VI} 盐。然后又在河流三角洲的淤泥中因细菌还原作用再还原成 U^{IV} 并且逐渐埋在其它沉积岩下面。在此过程中，底下的花岗岩被翘起，约含0.5%U的矿裂断，经过裂隙渗滤出来的水造成富含矿物的矿穴，它在多处可能由几乎是纯的 UO_2 组成。当时矿中 ^{235}U 的含量约为3%，这正和最现代化的水慢化反应堆中所用的经过人工富集成的核燃料相同。

在这种环境中可以达到临界质量而引发链式反应，用水作为必需的慢化剂。在与矿伴生的粘土中含15%的水合水，它对此目的会是理想的。当反应进行的同时发生升温，将驱出水分，造成中子的“慢化不足”而使核反应慢下来，从而避免“跑道”反应。结果使一个特定的反应堆可以在恒稳状态下运转或是可能以较慢的脉动方式运转，因为水交替地被驱出（使临界性丧失并冷却）和再被吸收（恢复临界性并且再加热）。

对这些反应进一步的控制必定是由吸收中子的“毒物”如铯和钡造成的，它们几乎总会存在于粘土中。它们在Oklo粘土中的浓度较低，这正是使核反应发生的因素之一。当原来富矿穴中的核燃料用尽时，在周围矿物中的毒物同时就会被逃散的中子“烧坏”，从而原来品位较差的矿只是因受毒物的限制而达不到临界值，这时就会逐渐达到临界值而使链式反应通过矿床传播得更远。这种反应究竟运行了多长的时间是难以判断的，这不只是因为它们的运行可能是不连续的，不过据认为约在 $(0.2-1) \times 10^6$ 年中，在此区域内输出了10—100kW，总共消耗了约40万吨总沉积铀中4—6吨的 ^{235}U ，旧反应堆随后保留下来是由于不断被埋藏从而保护铀不致再溶解。

铀有30多种裂变产物，在反应堆地带中至少有其中一半，这证实了上述解释。虽然像碱金属和碱土金属的可溶盐已被浸取出去了，镧系与铂系金属的盐也都留下来和被截留的痕量的氦和氡在一起。最有决定意义的是观察到的这些元素的不同同位素的分布属于裂变产物的分布方式而不是正常情况下见到的分布方式。这些元素滞留在这个特定地方的原因显然与核废料长期储存的问题有密切关系，因此也是要不断研究的课题。

在其它尚未认明的地方可能也有造成Oklo现象的环境，但鉴于受 ^{235}U 的

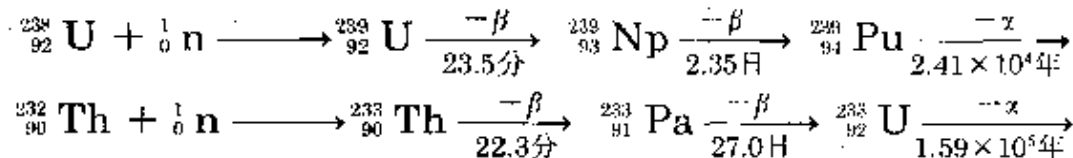
天然贫化的阻碍,对于在当前引发天然链式反应的可能性是可以打折扣了。如果设想在未经浓缩的 UO_2 中可能有链式反应,它需要的就不是普通水的慢化作用而是需要在按最严格规格精确构筑的反应堆中用氘*或石墨进行慢化。

如果要用链式反应提供有用的能量,就必须用适当的冷却剂吸收它放出的热,然后转变成电能,这通常是用蒸汽涡轮机。在反应堆内产生的高温和强放射性向设计提出了艰巨的、最初是全新的限制。选择燃料和最贴近它的容器(包壳)、选用慢化剂、冷却剂和控制器等都涉及核物理、化学、冶金学和工程学中的问题。然而第一个商业性核电站(不是实验用反应堆或用于生产炸弹用的钚的那种)在1956年于英国坎伯兰(Cumberland)的Calder Hall就投产了。从那以后在一些国家中开发了许多不同类型的核电站,概括于图31.1中。目前(1982年)约有35个国家正用核电站为能源。

燃料:虽然天然铀中的 ^{235}U 浓度足够维持链式反应,但它会被燃料包壳及用来构筑反应堆的其它材料显著地稀释,所以把燃料浓缩更为有利。的确,如果用通常的(轻)水做慢化剂和冷却剂,为了抵消不可避免的水的质子对中子的吸收,需要 ^{235}U 的浓度为2—3%。浓缩也对减少反应堆的临界尺寸有利,但这必须和它巨大的耗费相权衡。

早期的反应堆用金属铀为燃料,现在更常用的是 UO_2 ,它不太容易发生化学反应,而且熔点也较高。有时也用 UC_2 ,但它与 O_2 易发生反应。

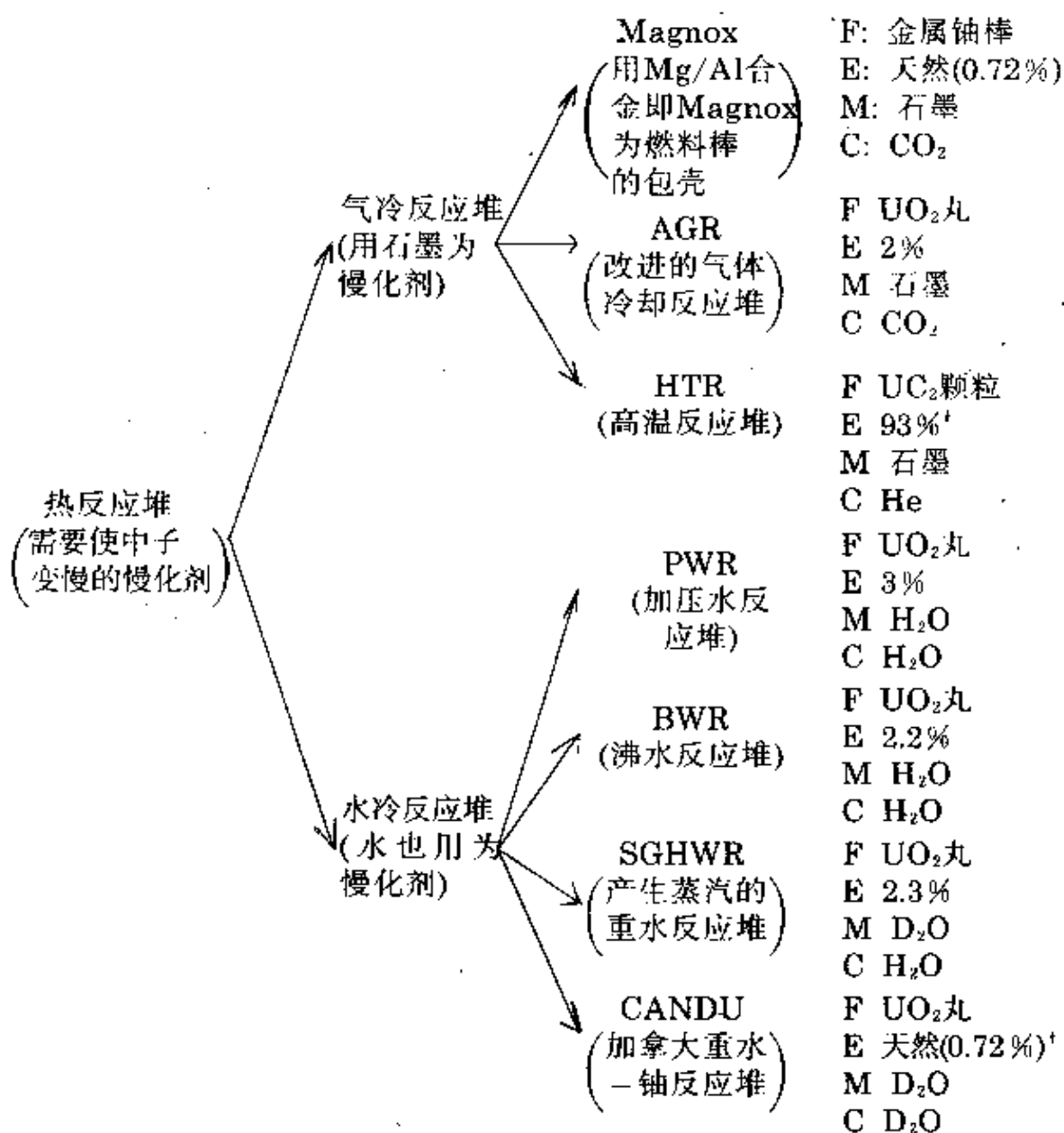
除了天然存在的 $^{235}_{92}\text{U}$ 之外,还可以用另两种人造的可裂变的核,即 $^{239}_{94}\text{Pu}$ 和 $^{233}_{92}\text{U}$ 。它们分别由 $^{238}_{92}\text{U}$ 及 $^{232}_{90}\text{Th}$ 制得:



因此,在某种程度上,现在所有运转着的反应堆都产生 ^{239}Pu ,原因

* 原文为deuterium,可能是指重水 D_2O 。——译者注

是它们都含有 $^{238}_{92}\text{U}$, 这提高了反应堆的效益。更有意义的是, 它提供了一种可能性使得由反应堆产生的核分裂材料比生成它们时所消耗的量还多。在热反应堆中, ^{239}Pu 不能这样增殖, 因为 ^{235}U 裂变时中子的净产率不合适。但是, 如果不用慢化剂而使用浓缩燃料维持反应堆的链式反应, 就可以有足够多的快中子来“增殖”新的裂变材料。快增殖反应堆的发展不如热反应堆先进, 但使用在“贫化” UO_2 (即 $^{238}\text{UO}_2$)中的 PuO_2 芯, 并且用更贫化的 UO_2 为再生区,



(a)

[†] HTR与CANDU也可能用 ^{232}Th - ^{233}U 燃料

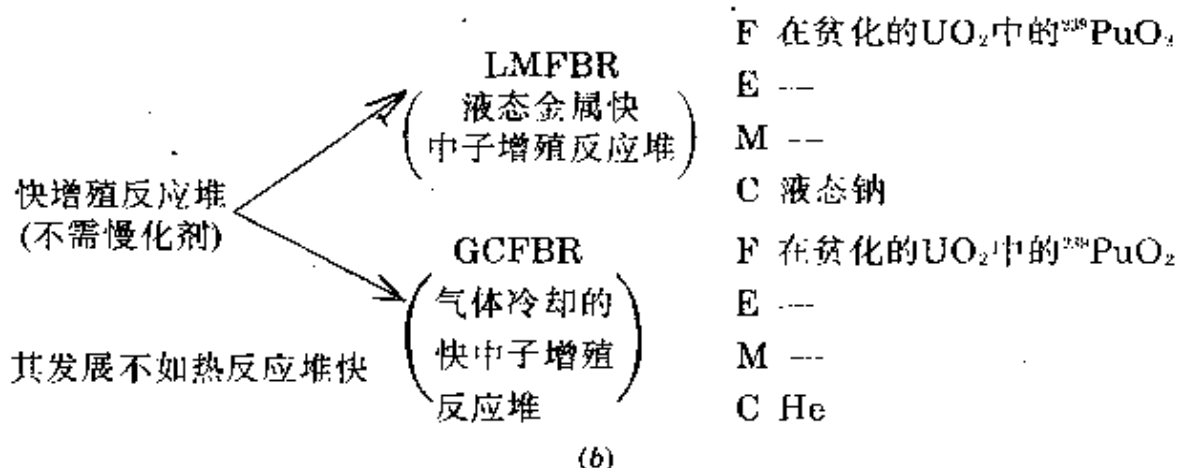


图 31.1 现在使用或在研制中的核反应堆的各种类型

(F: 燃料, E: 浓缩情况, 以所用 ^{235}U 的%表示, M: 慢化剂, C 冷却剂)

包围的原型(模式)反应堆, 在再生区中可以生成 ^{239}Pu 。使用 ^{238}U 及 ^{235}U 时, 这种反应堆比从天然铀得出的能量多50—60倍, 从而能够更有效地利用易得的铀的储备。遗憾的是, “铀的节约”可能有联带的危险, 这引起了被广为宣传的反对, 未来的发展将决定于社会的和政治的以及经济的考虑。

从 ^{233}U 裂变得到的热中子净产率比来自 ^{235}U 的要高, 而且 ^{232}Th 是比 ^{238}U 更有效的中子吸收剂。结果是: 即使在热反应堆中, ^{233}U 的增殖也是可行的。不幸的是, 由于某些次级产物有能量极高的 γ -辐射, 它造成的回收问题使 $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$ 循环受到了抑制。

燃料的浓缩 所有可行的浓缩过程都需要使铀成为气态的 UF_6 , 它容易纯化, 因为自然界中的氟只成一种同位素, 此化合物的优点是使分离过程只与铀的同位素有关。第一个, 也是迄今唯一的大规模浓缩过程是用气体扩散法, 这是原来为了制第一颗原子弹(1945年7月16日上午5时30分在新墨西哥州的Alamogordo爆炸)而生产几乎是纯 ^{235}U 的“曼哈顿(Manhattan)工程”所研制的。强制 UF_6 通过多孔膜而扩散使较轻的同位素有程度很小的富集。这种操作重复几千次, 通过抽吸使在串联过程的每一步都让较轻部分前移而较重部分落后。不幸的是从膜技术来说, 气体扩散工厂是很大的、要求苛刻的, 也是特别耗费能量的, 因此积极地探索

了替代它的方法。其中发展得最深入的是气体离心过程,1976年以来,在英国和荷兰都有这种样机运转。在每秒约转1 700转的圆筒形离心机中使 $^{238}\text{UF}_6$ 向器壁集中而 $^{235}\text{UF}_6$ 向中心集中,从中心收集所得的部分。

包壳 Magnox反应堆得名于其燃料元件的包壳所用镁—铝合金的名称。其它气冷反应堆中用不锈钢。在水冷反应堆中锆合金是占优势的包壳材料。

慢化剂 中子与质量大体相同的核碰撞时,减慢的效率最高,所以最好的慢化剂是那些不俘获中子的轻原子。它们是 ^2H 、 ^4He 、 ^9Be 与 ^{12}C 。其中氦是气体,密度不够大,铍价昂而且有毒,所以最常用的慢化剂是高纯度的石墨或较贵的重水,虽然如上所述,普通水有吸收中子的性质而必须使用浓缩燃料来抵消此作用,但仍可用普通水,因为它便宜而且使中子变慢的能力极好。

冷却剂 因为它们必须是易流动的,所以冷却剂或是气体或是液体。 CO_2 与 He 是合适的气体,常与石墨慢化剂配合使用。常用的液体是重水和轻水,水也可作慢化剂。为了保持水成为液相,需要加压(压水堆PWR),否则它在反应堆芯部会沸腾(沸水堆,BWR等),这种情况下,实际上冷却剂是水汽,增殖反应堆的芯更密集,温度也更高,这提出了严重的冷却问题,液态钠(或Na/K合金)是有利的,虽然高压 He 是另一种可能的冷却剂。

控制棒 它们常用硼钢或碳化硼(§ 6.3.3)制成,但其它可使用的良好的中子吸收剂是Cd与Hf。

核燃料的回收^{10,12}

在核反应堆中生成的许多裂变产物本身就是强的中子吸收剂(即“毒物”),它们会在 ^{235}U (及已生成的 ^{239}Pu)被耗尽之前就使链式反应停止。为了避免这种耗费,必须周期性地清理被辐照过的燃料元件使裂变产物与留下来的铀和钚分离。在操作快增殖反应堆时,这种回收过程当然是非有不可的,即使对热反应堆来说为了长期运转,这也是必需的。

辐照过的核燃料是现代工业中见到过的最复杂的高温体系之一,它还有放射性强这个更加不利的条件使得只能用遥控法处理它。辐照过的核燃料的组成决定于所考虑的特定的反应堆,但一般说来它含有铀、钚、少量其它超铀元素以及30种以上的裂变产物元素的各种同位素。裂变产物的分布情况是:质量数在90—100之间的元素(第二过渡系)及在130—145间的元素($_{58}\text{Xe}$, $_{55}\text{Cs}$, $_{56}\text{Ba}$ 与镧系元素)的浓度较高。比较惰性的金属,如 $_{44}\text{Ru}$, $_{45}\text{Rh}$ 与 $_{46}\text{Pd}$ 倾向于生成丸状的合金,而 α 类金属如 $_{38}\text{Sr}$, $_{56}\text{Ba}$, $_{40}\text{Zr}$, $_{41}\text{Nb}$ 与镧系元素则存在于复杂的氧化物相中。

第一个步骤是把燃料元件在装水的大“冷却池”中浸泡一百天左右,在此期间,寿命短的强放射性物种如 $^{131}_{53}\text{I}$ ($t_{1/2}=8.04\text{H}$)丧失它们大部分的放射性,放热作用也平息了。

然后把燃料元件溶在 $7\text{mol dm}^{-3}\text{HNO}_3$ 中形成含 U^{VI} 与 Pu^{IV} 的溶液,在广泛应用的Purex*法中,此溶液用在煤油中的20%磷酸三丁酯(TBP)萃取,把大部分裂变产物(FP)留在水相中,随后U与Pu按它们不同的氧化还原性质分离(图31.2)。这种分离远不是完全的(§ 25.3.4),还需要再循环或用离子交换技术进行二次分离以达到所需的全面分离。

这种回收需要处理kg级的钚,所以必须能使之避免链式反应(即达到临界值的意外事故)。单独的钚球的临界质量约为10kg,但在饱和水溶液中是稍超过500g(因为有大量“惰性的” ^{238}U 存在, U没有这个问题)。

废弃产品的溶液经浓缩后储藏在有双层壁的不锈钢槽中,再用一米或更厚的混凝土遮蔽起来。在一些国家中研制了玻璃化过程,即把废物与硅石泥浆在硼砂与碱金属硝酸盐的溶液中混合并缓慢加热。最后生成一种硅硼酸盐玻璃,它可以储存起来或是比较永久性地弃置,如果对适宜存放或弃置的地点有一致意见的话。

* 这是英语“钚铀萃取”的略语。——译者注

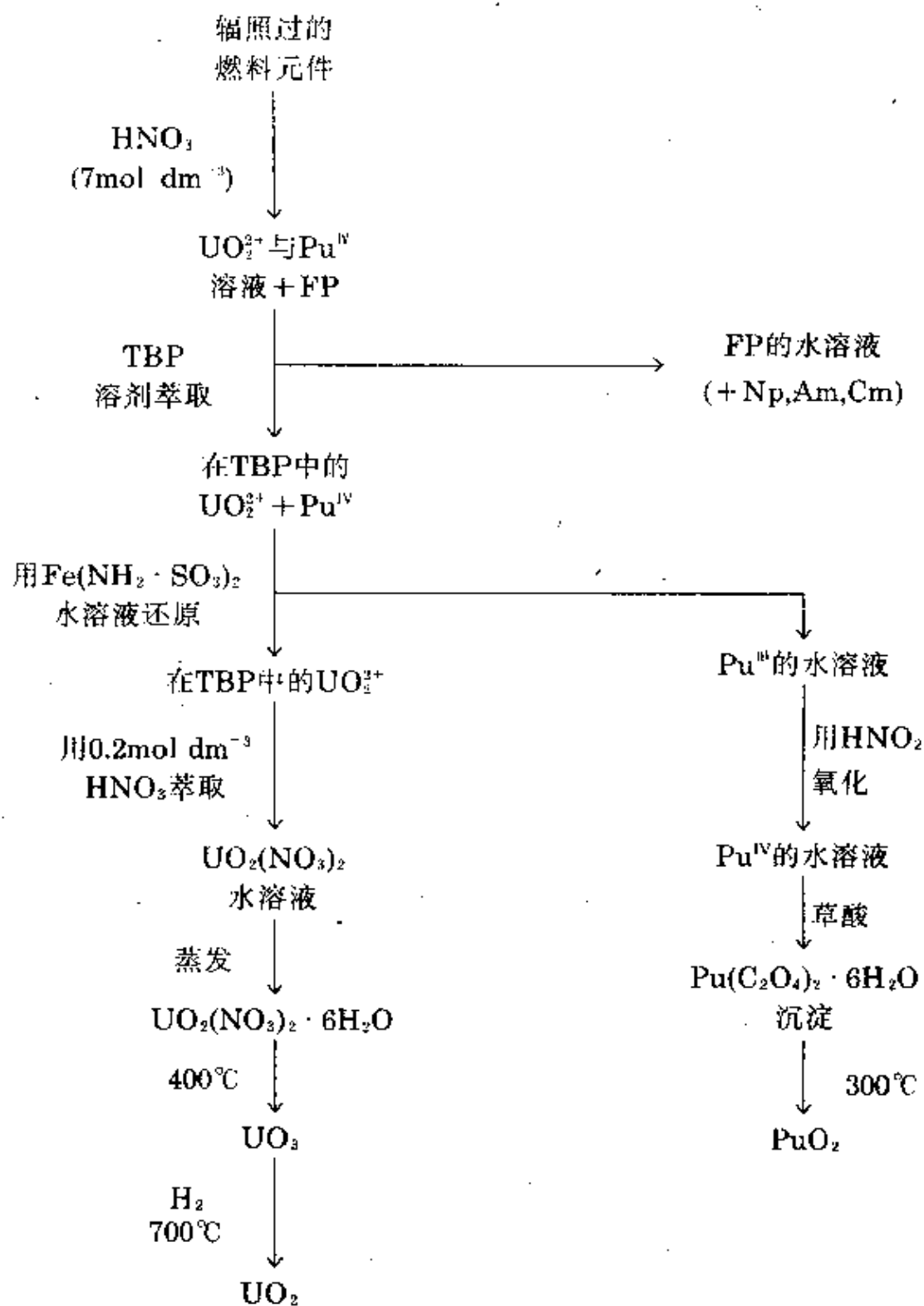
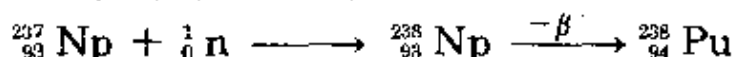


图 31.2 核燃料回收的流程图
[FP=裂变产物, TBP=(BuⁿO)₃PO]

可以从反应堆废料中提取 $^{237}_{93}\text{Np}$, $^{241}_{95}\text{Am}$ 与 $^{243}_{95}\text{Am}$, 这两种元素分别可在kg级及100g级量使用。在美国田纳西州橡树岭(Oak Ridge)实验室中用中子长时间地辐照 $^{239}_{94}\text{Pu}$ 以制取: 100g规模的 $^{244}_{98}\text{Cm}$;mg规模的 $^{242}_{96}\text{Cm}$, $^{249}_{97}\text{Bk}$, $^{250}_{98}\text{Cf}$, $^{253}_{99}\text{Es}$ 与 $^{254}_{99}\text{Es}$;还有 μg 规模的 $^{257}_{100}\text{Fm}$ 。对于痕量的这些元素, 溶于硝酸中, 把+3价离子吸附在阳离子交换树脂上, 用 α -羟基异丁酸铵淋洗, 是使这些元素彼此分离并与共存的镧系元素等分离的有效方法。但此法不能用于这些元素的常量分离, 因为它们的放射性强使树脂有辐解(辐射分解)的危险。因此要使用与回收核燃料所用方法类似的快捷得多的溶剂萃取方法¹⁴。

因为中子俘获系列不可避免地会生成 $^{258}_{100}\text{Fm}$, 它的裂变半衰期只有几秒, 所以其它三个锕系元素 ^{101}Md , ^{102}No 与 ^{103}Lr 只能用轻原子 ^4_2He 到 $^{20}_{10}\text{Ne}$ 轰击重核的方法制备。这使质量数升高好几个单位并可避免 $^{258}_{100}\text{Fm}$ 的障碍, 即使如此, 产率还是微小的, 产物只能用生成的原子的个数来衡量。

除了 $^{239}_{94}\text{Pu}$ 是一种核燃料并且能爆炸之外, 生产超铀元素主要是为了研究的目的, 但在它们的昂贵价格不算是阻碍的情况下也有少许特殊应用, 其中最重要的是由下述反应生成的 $^{238}_{94}\text{Pu}$:



它用作小巧的能源以利用其衰变过程中放出的热量, 例如与PbTe热电元件联结时, 构成一个稳定的、完全可靠的、没有活动部件的电源, 已用于美国的阿波罗空间飞行任务中。因为它的 α -放射是无害的, 又没有同时发射的 γ -辐射, 所以也可用于人的心脏起搏器(约200mg $^{238}_{94}\text{Pu}$)和用于加热深海的潜水服(750g ^{238}Pu , 不必用热电转换)。

¹⁴ J. D. Navratil and W. W. Schulz(eds.), *Actinide Separation*. ACS Symposium Series. 117, Am. Chem. Soc., Washington, 1979, 609pp., and *Transplutonium Elements—Production and Recovery*, *ibid.* 161, 1981. 302pp. E. K. Hulet and D. D. Bode, Separation chemistry of the lanthanides and transplutonium actinides, Chap. 1, pp. 1—45, in Vol. 7, Series 1, of ref. 8.

31.2.3 元素的性质¹⁵

锕系元素的主要特征是它们的核不稳定。正如它们的放射性(大多是 α -衰变)和自发裂变的倾向所显示的,较重元素的这两种衰变方式都更加显著(半衰期更短)。Th和U的放射性可能是地球内部大量热量的提供者,但其放射性仍然足够低,所以能够触动和运输它们的化合物而不出大问题。对比来看,较重元素的不稳定性不仅使触动它们成为严重问题¹⁶而且使它们的应用受到严格的限制。例如,只能用 μg 量的Cf与Es测定其晶体结构,而对于Md、No与Lr之类元素,由于很难见到和只能制造很少的量,“大块物质”的概念是不适用的。即使有合适的量可供使用,其衰变产物不断地积累,还有同时产生的热都可以严重影响所测得的性质(见16.1.4)。在1974年曾经把两个相描写为两种形式的金属Cf,但随后证明,它们实际是六方的 $\text{Cf}_2\text{O}_2\text{S}$ 和面心立方的 CfS ^{16a}。这件事就可以指示出用这些元素进行工作的困难。

锕系元素的已知的一些较重要性质汇列于表31.2中。各金属的外貌都像银,但结构不同。除Cf外都有一种以上的晶型(Pu有六种),但它们中大多数是以典型的金属密堆积排列为基础的。结构上的差异可以从金属半径(图31.3)的不规则变化中反映出来。它们的半径要比镧系元素的半径大得多。这可能是由于在锕系金属导带中的电子数目可以变动。从Ac到U,因为最稳定的氧化态从+3增加到+6,看来金属半径剧烈的缩小是由于牵涉到金属键中的电子数目增加。Np与Pu都和U很接近,此后金属半径的增加可能是

¹⁵ J. A. Lee and M. B. Waldron, The actinide metals. Chap. 7, pp. 221-56, in Vol. 7, Series 2, of ref. 8.

¹⁶ R. A. Bulman, Some aspects of the bioinorganic chemistry of the actinides, *Coord Chem. Revs.* 31, 221-50 (1980).

^{16a} W. H. Zachariasen, On californium metal, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 1441-2 (1975).

在金属键中涉及的电子数目减少所致。因为在较重的锕系元素中有粗略平行于复归到镧系元素那样优先选取三价的状况。

对比来看, 在氧化态固定时, 离子半径平稳地缩小。虽然可用的数据不够广泛, 但很清楚, “锕系收缩”是存在的。特别是对+3氧化态, 这和“镧系收缩”(30.2.3)很相类似。

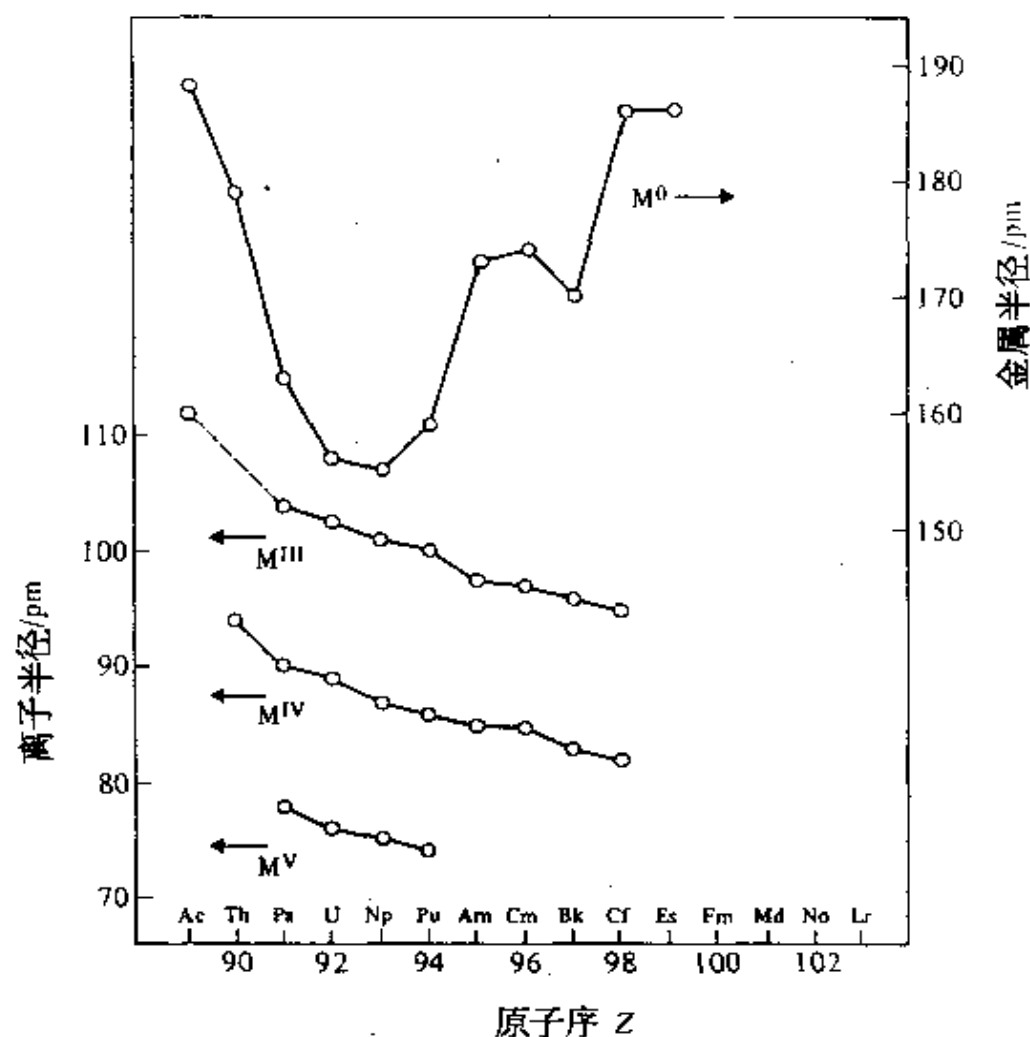


图 31.3 锕与锕系元素的金属半径与离子半径

31.2.4 单质的化学反应性及趋势^{17, 18}

锕系金属是电正性的, 容易反应, 外表上看来像是随着原子序

¹⁷ K. W. Bagnall, *The Actinide Elements*. Elsevier, Amsterdam, 1972, 272pp.

¹⁸ S. A. Cotton and F. A. Hart. *The Heavy Transition Elements*. Macmillan. London. 1975, Chap. 11, pp. 220—61.

表 31.2 锕系元

性 质	Th	Pa	U	Np	Pu
原子序	90	91	92	93	94
天然存在的					
同位素种数	1	—	3	—	—
最常见同位素					
质量数	232	231	238	237	239
半衰期 ^(a)	1.40 × 10 ¹⁰	3.28 × 10 ⁴	4.47 × 10 ⁹	2.14 × 10 ⁶	2.41 × 10 ⁴
	年(α)	年(α)	年(α)	年(α)	年(α)
相对核质量	232.0381	231.0359	238.0289 ^(b)	237.0482	239.052
电子组态	6d ² 7s ²	5f ² 6d ¹ 7s ¹	5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ⁶ 7s ²
[Rn]加		or 5f ² 6d ² 7s ²		or 5f ⁵ 7s ²	
金属半径(CN 12) ^(c) /pm	179	163	156	155	159
离子半径(CN 6)/pm VII	—	—	—	71	—
VI	—	—	73	72	71
V	—	78	76	75	74
IV	94	90	89	87	86
III	—	104	102.5	101	100
II	—	—	—	110	—
$E^{\ominus}(\text{MO}_2^{2+}/\text{MO}_2^{+})/\text{V}$	—	—	0.062	1.130	0.928
$E^{\ominus}(\text{MO}_2^{+}/\text{M}^{4+})/\text{V}$	—	—	0.612	0.749	1.157
$E^{\ominus}(\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+})/\text{V}$	—	-1.0	-0.607	0.147	1.006
$E^{\ominus}(\text{M}^{4+}/\text{M})/\text{V}$	-1.899	-1.7	-1.500	-1.355	-1.272
$E^{\ominus}(\text{M}^{3+}/\text{M})/\text{V}$	—	-1.95	-1.798	-1.856	-2.031
熔点MP/°C	1750	1552	1130	640	640
沸点BP/°C	4850	4227	3930	5235	(3230)
$\Delta H_{\text{fus}}/\text{kJ mol}^{-1}$	16.11	16.7	12.6	(9.46)	2.80
$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$	513.7	481	417	336	343.5
ΔH_{f} (单原子气体)/ kJ mol ⁻¹	575	—	482	—	352
密度(25°C)/g cm ⁻³ (d)	11.78	15.37	19.05	20.45	19.86
电阻率(22°C)/μΩ cm	15.4	19.1	30.8	122	150

^(a) 自发裂变的衰变速率随原子序而增加, 这是后部锕系元素(Np以后)不稳定的另一重

^(b) 此值是对铀同位素的天然混合物而言, 也就是其原子量。它可能有变动, 原因是: (i)

^(c) Pa的CN=10, 而U、Np、Pu的结构相当不规则, 所以配位数不是个准确的概念。

^(d) Am³⁺的半径是按CN=8而言。

^(e) 锕系元素中多晶型性是常见的, 这些数据都是就室温下最稳定的形式而言。

素的某些性质

Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
95	96	97	98	99	100	101	102	103
—	—	—	—	—	—	—	—	—
241	244	249	252	253	257	256	255	256
432年	18.11年	314日	2.66年	20.5日	100.5日	75 分	3.1 分	27秒 ^(z)
(α)	(α)	(β^-)	(α)	(α)	(α)	(β^+/EC)	(α, EC)	
241.057	244.063	249.075	252.082	253.085	257.095	(256.094)	(255.093)	(256.099)
$5f^7 7s^2$	$5f^6 6d^1 7s^2$	$5f^9 7s^2$ 或 $5f^8 6d^1 7s^2$	$5f^{10} 7s^2$	$5f^{11} 7s^2$	$5f^{12} 7s^2$	$5f^9 7s^2$	$5f^{10} 7s^2$	$5f^{11} 6d^1 7s^2$
173	174	170	186 ± 2	186 ± 2	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
85	85	83	82.1	—	—	—	—	—
97.5	97	96	95	—	—	—	—	—
126 ^(d)	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.181	—	—	—	—	—	—	—	—
-1.24	—	—	—	—	—	—	—	—
-2.38	—	—	—	—	—	—	—	—
1170	1340	986	(900)	(860)	—	—	—	—
2600	—	—	—	—	—	—	—	—
(10.0)	—	—	—	—	—	—	—	—
238.5	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
13.67	13.51	14.78	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—

要原因。

某些地质样品的同位素组成不正常，(ii)商用的样品中可能²³⁵U已经过贫化。

的增加而更加活泼,虽然可利用的数据主要限于Th、U和Pu。它们在空气中迅速变暗,生成一种氧化膜。钍的膜有保护性,其它元素的则较差。由于伴随着它们的放射性会“自身加热”(100g²³⁸Pu放出约0.2W的热),Pu最好是存放在流通的干燥空气中。

这些金属与大多数非金属反应,特别是在加热时,但它们能抗碱的侵蚀而且对酸的反应能力要比预料的差。浓盐酸可能反应得最快,但即使在这时也有不溶残渣留下来,Th的为黑色,Pa的为白色,U的为黑色。Th和U的残渣的近似组成为HThO(OH)与UH(OH)₂。浓硝酸使Th、U和Pu钝化,但加入F⁻离子可避免钝化而且这是溶解这些金属常用的最好方法。

与水的反应较复杂并且氧的存在会有影响。与沸水或蒸汽反应,在金属表面上生成氧化物,还放出H₂。因为这些金属容易和H₂反应,故生成氢化物,它们本身又与水迅速反应,使金属进一步受到侵蚀。

关于锕系元素化学的细节知识主要集中于U,对Th的了解程度较差。对于其它元素,较大的问题当然是它们是否容易得到还有安全问题。但是,自身加热与辐射分解的损失也会引起麻烦。在放射衰变时放出的能量要比化学键所放出的能量多得多。例如,在浓度大于1mg cm⁻³(即1g l⁻¹)的溶液中,如果有半衰期小于20年的同位素就能够产生足够的H₂O₂造成可觉察的氧化或还原,只要元素的氧化还原性质许可这种反应就行。幸运的是,造成这些问题的核不稳定性也帮助克服这些问题:通过与只含痕量所讨论的锕系元素的适当的、无放射性的载体元素发生化学反应可以探测出锕系元素的存在,从而研究它的化学,因为辐射探测器是极灵敏的。这种“示踪”技术提供了广泛的信息,特别是在锕系元素的水溶液化学方面。

表31.3列入已知的氧化态,对于前3种元素(Th、Pa、U),最稳定的氧化态都是涉及全部价电子的,但此后最稳定氧化态越来越低,直到在此系列的后半部分中,+3态成为主要的。对于到Am为

止的元素,可用的定量数据总结于图31.4中。Th能达到的最高氧化态,也是它唯一能存在于水溶液中的氧化态是+4。很难得到关于Pa的数据,因为它容易水解生成胶状沉淀,除非是在浓酸中或有 F^- 或 $C_2O_4^{2-}$ 之类配位离子存在。然而,很清楚,它的最稳定氧化态是+5。使它还原成+4氧化态需要用相当强的还原剂,诸如: Zn/H^+ , Cr^{II} 或 Ti^{III} ,而且+4价态在溶液中可以被空气迅速氧化成+5氧化态。铀的“当量伏特”对氧化态的曲线图反映出 UO_2^{2+} 容易歧化成为更稳定的 U^{IV} 和 UO_2^{2+} , U^{IV} 也可能被大气中的氧($\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$, $E^\circ = 1.229V$)氧化成 UO_2^{2+} ,虽然这实际上进行得很慢。对于更重的元素来说,在极小点处的曲线越来越陡,表示+3氧化态的稳定性在不断增加。

表 31.3 锕系元素的氧化态

只存在于固态中的氧化态写在括弧中,用黑体的数字表示在水溶液中的最稳定氧化态,颜色是指水溶液中的颜色。

在 H_2O 中的物种	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
M^R						(2)			(2)	(2)	2	2	2	
M^{III}	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
			紫红色	蓝色	紫色	粉红色	无色							
M^{IV}	4	4	4	4	4	4	4	4	(4)					
	无色	无色	绿色	黄绿色	棕色	粉红色	浅黄色							
MO_2^+		5	5	5	5	5								
		无色	未知	绿色	紫红色 ^(a)	黄色								
MO_2^{2+}			6	6	6	6								
			黄色	粉红色	橙色	棕色								
$(MO_5^{3-})^{(b)}$				7	7									
				绿色	绿色									

^(a) 由于歧化作用,不能观察到 PuO_2^+ 本身的颜色,它的颜色是从含有不同氧化态的Pu的混合物的光谱推论出来的。

^(b) 这可能是过分简化了,更可能是聚合离子物种,如 $[MO_5(OH)_2]^{3-}$ 。

Th、Pa和U的氧化还原性质和对d区过渡元素所预料的性质属于一类,因此在20世纪40年代之前,这些元素通常分别放在周期表的钛、钒、铬族中。在到达锕系后半部分之前,看不出明显的

类似于镧系的表现。然而,即使是前半部分锕系元素,在它们彼此相似而且性质逐渐变化这方面也和镧系元素相像,只要这种比较限于氧化态不需变化的性质时就是如此,例如,稳定常数随原子序发生的平稳变化,就和镧系元素的情况相似而不像 d -过渡元素,因为从图31.3可注意到锕系元素离子半径有平滑的变化。这后一因素就是许多锕系元素与镧系元素的结构密切近似的主要原因,特别值得注意的是在+3氧化态时,一个指定的锕系元素离子的半径只约比相应镧系元素的值大4pm。

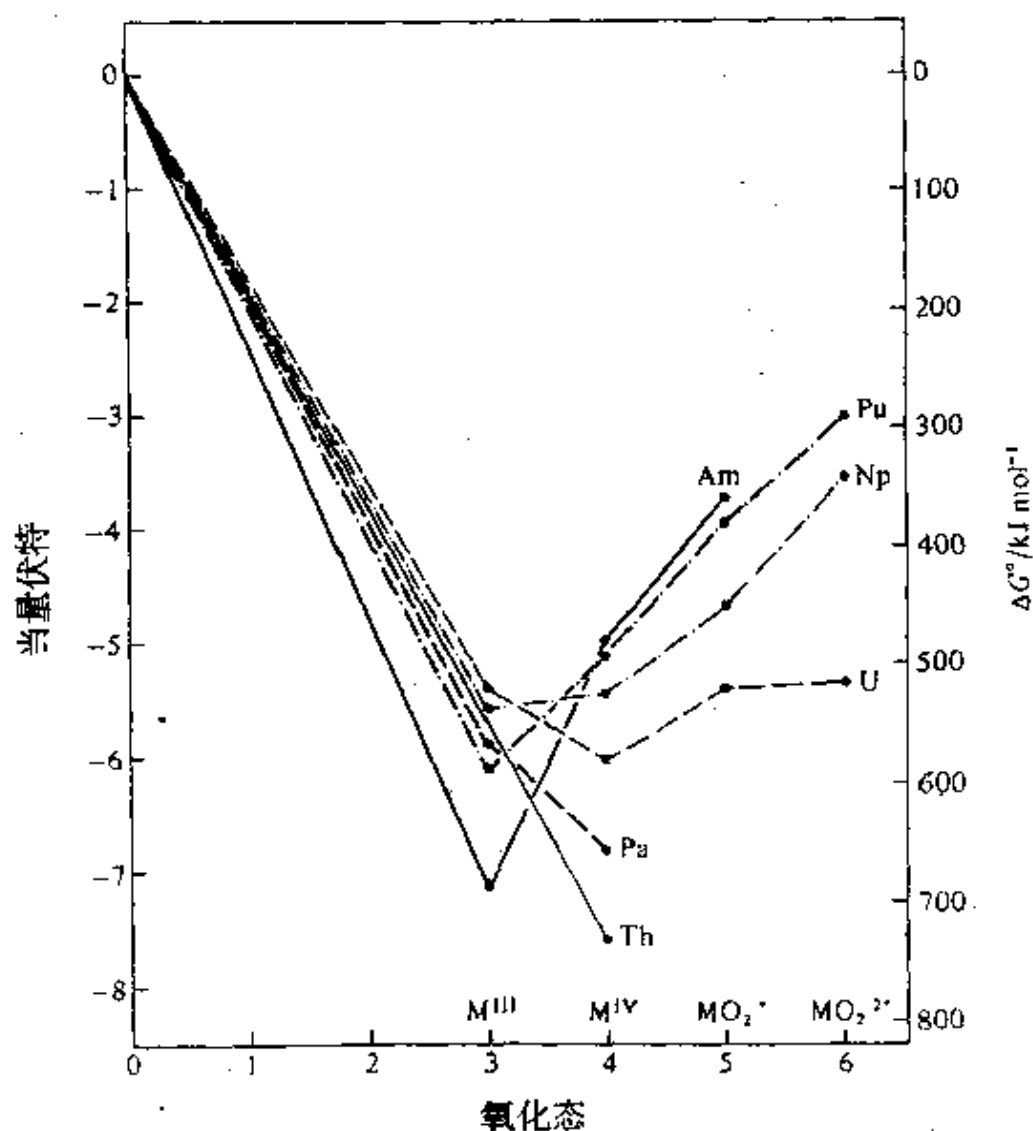


图 31.4 锕系离子的当量伏特与氧化态的关系曲线

从上述情况看,显然前部分锆系元素的电离能(尽管知道得不准确)必定低于前部分镧系元素的值。这是很合理的,因为可以预料,当锆系元素的5*f*轨道开始被占据时,它们向内部电子实贯穿的程度较差,因此5*f*电子对核电荷所受的屏蔽要比相应镧系元素的4*f*电子更为有效(也就是,4*f*与5*f*系列的关系可以和3*d*与4*d*间的关系相比)。因为外部电子维系得不太牢固,在锆系中直到Np(第四个成员)为止,这些电子都可以用来成键,但在镧系中只有铈(第一个成员)才如此,所以在锆系中,+3氧化态占优势的情况开始得较晚。前部分锆系元素的5*f*与6*d*轨道在能量上接近的程度超过前部镧系元素中的4*f*与5*d*,从锆系元素中性原子内6*d*轨道被占据的规模更大就可以看出来(试比较表31.2与30.2中的外层电子组态)。这些5*f*轨道在空间中也比4*f*轨道伸展得远些,所以对成键的共价性贡献也比在镧系元素化合物中的贡献要大得多。这使锆系配位化学范围更大,也使晶体场效应比在镧系配合物中的要大得多,特别是对于氧化态超过+3的离子更是如此。

表31.4是锆系元素典型化合物的一览表,它指出:与镧系化合物相比,锆系元素的氧化态范围更宽。高配位数仍然是明显的,已经标出的对于理想的立体化学的畸变也是普遍的。然而,无疑地至少部分理由是因为前几个锆系元素受到的注意最多,才在+4氧化态中有范围最广的立体化学而不像在镧系中那样是在+3氧化态中如此。

表 31.4 锆系元素化合物的氧化态和立体化学

“An”是代表锆系元素的通用符号

氧化态	配位数	立体化学	例	子
3	6	八面体	$[\text{AnCl}_6]^{3-}$	(An=Np,Am,Bk)
	8	双冠三角棱柱	AnX_3	(X=Br, An=Pu→Bk, X=I, An=Pa→Pu)
	9	三冠三角棱柱	AnCl_3	(An=U→Cm)
4	4	复 杂	$\text{U}(\text{NPh}_2)_4$	
	5	三角双锥	$\text{U}_2(\text{NEt}_2)_8$	
	6	八面体	$[\text{AnX}_6]^{2-}$	(An=U, Np, Pu; X=Cl, Br)

续表

氧化态	配位数	立体化学	例子
	7	五角双锥	UBr_7
	8	立方体 ^a	$[\text{An}(\text{NCS})_8]^{+}$ ($\text{An}=\text{Th}, \text{Pu}$)
		十二面体	$[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$, $[\text{An}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$ ($\text{An}=\text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$)
		正六方反棱柱	$[\text{An}(\text{acac})_4]$ ($\text{An}=\text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$)
	9	三冠三角棱柱	$(\text{NH}_4)_3[\text{ThF}_7]$
		加冠正六方反棱柱	$[\text{Th}(\text{tropolonate})_4(\text{H}_2\text{O})]$
	10	双冠正六方反棱柱	$\text{K}_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		复 杂	$[\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{OPPh}_3)_2]^{1a)}$
	11	见图31.7a	$[\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	12	二十面体	$[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ ^{1a)}
	14	双冠六方反棱柱	$[\text{U}(\text{BH}_4)_4]$
5	6	八面体	$\text{Cs}[\text{AnF}_6]$ ($\text{An}=\text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$)
	7	五角双锥	PaCl_7
	8	立方体	$\text{Na}_3[\text{AnF}_8]$ ($\text{An}=\text{Pa}, \text{U}, \text{Np}$)
	9	三冠三角棱柱	$\text{M}_2[\text{PaF}_9]$ ($\text{M}=\text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)
6	6	八面体	AnF_6 ($\text{An}=\text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) UCl_6 $\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{X}_4]^{(b)}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)
	7	五角双锥	$[\text{UO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{ONMe}_3)]^{1a)}$
	8	六角双锥	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{(b)}$
7	6	八面体	$\text{Li}_6[\text{AnO}_6]$ ($\text{An}=\text{Np}, \text{Pu}$)

^{1a)} 这些化合物与Ce的相应化合物同结构(见图30.5), 如果把每个 NO_3^- 看成是占据单一的配位位置, 则可想像它是八面体。

^{b)} 这些配合物的多面体实际上是扁平的, 因为 UO_2^{2+} 原子团中的两个反位U—O键要比联到其它原子团(它们形成赤道平面)的键短些。

31.3 锕系元素的化合物^{7,8,17}

它们与许多非金属的化合物都已经在简单地用使单质加热的方法制备出来了。 AnH_2 ($\text{An}=\text{Th}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$) 与 AnH_3 ($\text{Pa} \rightarrow \text{Am}$) 类型的氢化物已经如此制成, 但对热不很稳定, 对空

气和水无疑是不稳定的。硼化物、碳化物、硅化物与氮化物(参见有关各项)大都是化学性质不那么活泼的,它们是难熔材料,特别是Th、U与Pa的这类化合物作为可能的核燃料被广泛研究过¹⁹。它们的计量关系变化很大,但较重要的一类是半金属性的—碳化物, AnC , 与—氮化物, AnN , 它们都是NaCl型结构: 它们主要是离子性的,但在离域的导带中有多余的电子。

31.3.1 氧化物与硫属化物

锕系元素的氧化物是难熔材料。而且,事实上在所有氧化物中, ThO_2 的熔点最高($3390^{\circ}C$)。它们由于其作核燃料的重要性曾被广泛研究过。然而由于多晶型性、非化学计量性与中间相的普遍存在,它们特别复杂,列入表31.5的简单计量关系应该看成是理想化的组成。

唯一的无水三氧化物是 UO_3 , 其常见形式($\gamma-UO_3$)是用 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 在空气中热至 $400^{\circ}C$ 时制得的。还知道六种其它的形式。在空气中加热其中任何一种或实际上用铀的任何其它氧化物加热,到 $800-900^{\circ}C$ 都能生成 U_3O_8 , U_3O_8 含有五角双锥形的 UO_7 单元,可用于铀的重量分析测定。用 H_2 或 H_2S 还原可以生成一系列非化学计量的中间相(其中可讲到 U_2O_5)直到 UO_2 。Pa和Np也有五氧化物。 Pa_2O_5 由在空气中灼烧 Pa^{IV} 氢氧化物制得,非计量的 Np_2O_5 则由臭氧处理 Np^{IV} 氢氧化物并把生成的 $NpO_3 \cdot H_2O$ 在真空中热到 $300^{\circ}C$ 制得。

到Cf为止的所有锕系元素都有二氧化物。它们是面心立方的萤石结构(§ 5.3.2),其中各金属原子的配位数为8;最常用的制法是在空气中灼烧适宜的草酸盐或氢氧化物。 CmO_2 与 CfO_2 是例外,它们需要在 O_2 中而不是在空气中灼烧,还有 PaO_2 与 UO_2 则是由较

¹⁹ K. Naito and N. Kagegashira, High temperature chemistry of ceramic nuclear fuels with emphasis on nonstoichiometry, *Adv. Nucl. Sci. Tech.* 9, 99-180(1976).

高级的氧化物还原而成。

从Pu以后,结构与 Ln_2O_3 类似(§ 30.3.1)的倍半氧化物越来越稳定; BkO_2 “出格”了,它这可能是由于 Bk^{IV} 的 f^7 构型稳定。对各种锕系元素来说,C-型的 M_2O_3 结构(金属的配位数为6)都是最常见的,但也能制得A-与B-型的(金属的配位数为7)。

大多数锕系元素的一氧化物都曾以金属上的表面层的形式被制得,它们都具有面心立方的 NaCl 结构(§ 7.3.3)。它们是有光泽的半金属性物质,很清楚,它们的特征是阳离子超过+2氧化态,过多的电子在离域的导带中而不是由 An^{II} 组成的化合物。

这些氧化物是碱性的,其反应能力在很大程度上受它们被加热的历史所影响,如果它们被灼烧过就使其惰性大得多。 Th 、 Np 与 Pu 的二氧化物最好是溶于加过 F^- 的浓 HNO_3 中,但铀的所有氧化物都易溶于浓 HNO_3 中或浓 HClO_4 中,生成 UO_2^{2+} 的盐。

氢氧化物未得到很好的鉴定,但在锕系元素的水溶液中加入碱时生成胶状沉淀,它们可以再溶于酸中。 Th^{IV} 、 Pa^{V} 、 Np^{V} 、 Pu^{IV} 、 Am^{III} 与 Cm^{III} 的这种沉淀对氧化作用稳定,但这些元素在较低氧化态时容易被氧化。六价 U 、 Np 与 Pu 的水溶液生成 $\text{AnO}_2(\text{OH})_2$ 水合沉淀,它们含 AnO_2^+ 单元,以 OH 桥联结起来,但它们常表述为水合三氧化物 $\text{AnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

锕系元素的硫属化物²⁰可以从单质相互反应制备,其热稳定性按 $\text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ 顺序降低。一种锕系元素的硫属化物与其它元素的硫属化物的差别很像是在氧化物中的情况。非化学计量性也占优势,当锕系元素处于非特征的低氧化态时,常可观察到半金属性能。

²⁰ R. M. Dell and N. J. Bridger. Actinide chalcogenides and pnictides, Chap. 6, pp. 221-74, in Vol. 7, Series 1, of ref. 8. D. Damien and R. Berger, The crystal chemistry of some transuranium element chalcogenides. *Chemistry of Transuranium Elements*, pp. 109-16. (Proceedings of Moscow Symposium Published as supplement to *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976).

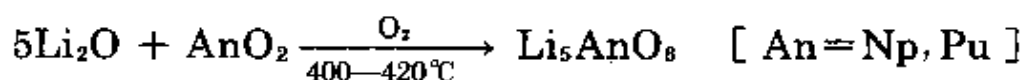
表 31.5 锕系元素的氧化物
各元素最稳定的氧化物用黑体字

金属的 形式氧化态	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
+6	—	—	UO₃ 橙黄色	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	U₂O₈ 很暗的 绿色	—	—	—	—	—	—	—
+5	—	Pa₂O₅	U₂O₅	Np₂O₅	—	—	—	—	—	—
		白色		暗棕色						
+4	ThO₂	PaO₂	UO₂	NpO₂	PuO₂	AmO₂	CmO₂	BkO₂	CfO₂	—
	白色	黑色	暗棕色	棕绿色	黄棕色	暗棕色	黑色	棕色	黑色	
+3	—	—	—	—	Pu₂O₃	Am₂O₃	Cm₂O₃	Bk₂O₃	Cf₂O₃	Es₂O₃ ^(a)
					黑色	红棕色	白色	黄绿色	浅绿色	
+2	—	PaO	UO	NpO	PuO	AmO	CmO	BkO	CfO	—

^(a) 这是唯一已知的Es的氧化物, 预计它是这个锕系元素的最稳定氧化物, 但研究Es/O体系的阻力不仅是难得到Es, 还因为它的 α -活性很高($t_{1/2}=20.5$ 日), 这使晶体裂解, Es₂O₃是用边长约0.03 μ m的微克量的样品通过电子衍射鉴定的。

31.3.2 复合金属氧化物²¹

与碱金属或碱土金属生成的复合氧化物可以用加热适当的氧化物的方法制备, 必要时应有氧存在。例如:



反应提供了一种把Np^{VI}与Pu^{VI}以孤立的[AnO₆]⁵⁻八面体形式稳定化的方法。

通过适宜的调节反应物比例的方法可以制得An^{VI}物种

²¹ C. Keller, Lanthanide and actinide mixed metal oxide systems with alkali and alkaline earth metals. Chap. 2, pp. 47—85, in Vol. 7, Series 1, of ref. 8. also Lanthanide and actinide mixed oxide systems of face-centred cubic symmetry, Chap. 1, pp. 1—39, in Vol. 7, Series 2. of ref. 8.

($An = U \rightarrow Am$), 其中对“铀酸盐”的了解最充分。它们的类型有 $M_2^I U_2O_7$, $M_2^I UO_4$, $M_2^I UO_5$ 与 $M_3^{II} UO_6$, 在每种之中, U原子都与六个O原子配位, 它们排成八面体式但因两个反式U—O键较短而有畸变, 这种U—O键是铀酰原子团 UO_2^{2+} 的特征。鉴于过去曾把铀列入铬族, 注意到 U^{VI} 与 Mo^{VI} 、 W^{VI} 不同, 在水溶液中没有任何生成同多或杂多阴离子的倾向这一点是很有意义的。

对于 $An = Pa \rightarrow Am$ 而言, $M_2^I An^V O_3$, $M_2^I An^V O_4$ 与 $M_2^I An^V O_6$ 均已经过鉴定。这些类型中第一种类型的化合物具有钙钛矿结构 (§ 21.2), 第二种是缺陷的NaCl结构 (§ 7.3.3), 第三种化合物的结构是以六方密堆的氧原子为基础。因此, 在所有情况中, 锕系元素原子都是八面体式配位的。也应该注意的是: 磁与光谱的证据都表明, 铀的这些化合物中含有通常不稳定的 U^V 而不是像可能假设的那样为 U^{IV} 与 U^{VI} 的混合物。

$BaAn^IV O_3$ ($An = Th \rightarrow Am$) 都是钙钛矿结构并均由 AnO_2 制得。按其正常的氧化还原性质, 只在严格排除氧的时候才能制得相应的Pa、U化合物; 只有在有 O_2 时才能制得Am的相应化合物。锕系元素的二氧化物也能产生范围广的一系列非化学计量性的复合氧化物相, 其中的第二种氧化物是插入到 AnO_2 的萤石晶格中。例如 UO_2/PuO_2 体系因在快增殖反应堆中用为燃料故很重要。

31.3.3 卤化物^{17, 22, 23}

已知的锕系元素卤化物汇列于表31.6中。它们的范围是从 AnX_6 到 AnX_2 以及它们的分布情况都很像在表31.3与表31.5中看到过的同一种趋向。例如: 六卤化物局限于U、Np和Pu的六

²² D. Brown. *Halides of the Lanthanides and Actinides*. Wiley, London, 1968, 280 pp. also Halides, halates, perhalates, thiocyanates, selenocyanates, cyanates, and cyanides. pp. 151—217 of ref. 7.

²³ J. C. Taylor. Systematic features in the structural chemistry of the uranium halides, oxyhalides and related transition metal and lanthanide halides. *Coord. Chem. Rev.* 20, 197—273(1976).

氟化物(它们是挥发性固体,由 AnF_4 经氟化制得)及铀的六氯化物,它是由 AlCl_3 与 UF_6 反应而成的。它们都是强氧化剂并对潮湿极为敏感:



UF_6 的重要性是它用于气相扩散法分离铀同位素(31.2.2)。

也许会使人感到意外的是在Np之后的元素未发现有五卤化物, Np也只知道其五氟化物,但对Pa却有全部四种五卤化物。所有的五氟化物以及 PaCl_5 都是聚合的,并且通过在两个相邻金属原子间的双X—桥达到七配位(图31.5):与此相反, UCl_5 , PaCl_5 与 PaBr_5 则由卤桥连接的二聚物单元 An_2X_{10} 组成,即 $\text{Cl}_4\text{U}(\mu-\text{Cl})_2\cdot\text{UCl}_4$ 等。它们对水都敏感, U^{V} 卤化物的水解因为有歧化反应同时发生而变得复杂。也曾报道过中间组成的氟化物,如 An_2F_9 ($\text{An}=\text{Pa}, \text{U}$)和 An_4F_{17} ($\text{An}=\text{U}, \text{Pu}$)。对 U_2F_9 了解得最多,它的黑颜色可能产生于 U^{IV} 与 U^{V} 之间的电荷迁移^{23a}。

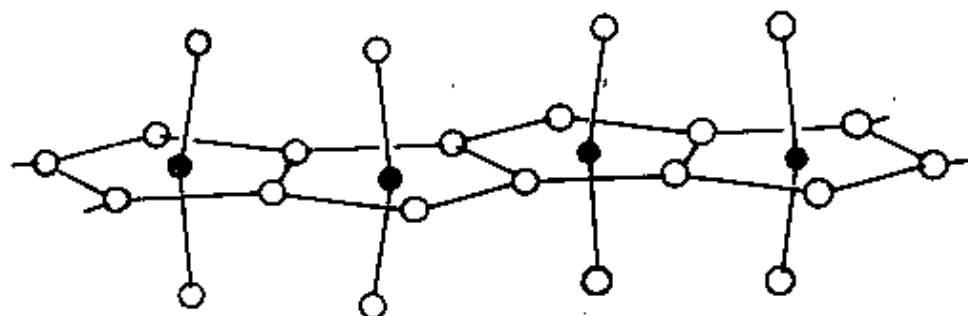


图 31.5 AnF_5 ($\text{An}=\text{Pa}, \text{U}, \text{Np}$)与 PaCl_5 的聚合结构,示出金属的畸变五角双锥配位。

四卤化物形成范围广得多的系列,其中到Cf为止都有四氟化物。前部分的四氟化物 $\text{ThF}_4 \rightarrow \text{PuF}_4$ 是在HF中加热 AnO_2 制得的,制 PaF_4 时要有 H_2 存在以防止氧化,制 NpF_4 与 PuF_4 时要有 O_2 存在以防止还原。后部分的四氟化物 $\text{AmF}_4 \rightarrow \text{CfF}_4$ 由相应的三氟化物与

^{23a} P. G. Eller, A. C. Larson, J. R. Petersen, D. D. Enser, and J. P. Young, Crystal structures of $\alpha\text{-UF}_6$ and U_2F_9 and spectral characterization of U_2F_9 , *Inorg. Chim. Acta* 37, 129—33(1979).

F_2 共热而制得。在所有情况中,金属都是8-配位的,被 F^- 离子组成的略有畸变的正方反棱柱所包围。四氯化物(Th→Np)由二氧化物在 CCl_4 中加热或在类似的氯代烃中加热而制得,四溴化物(Th→Np)与四碘化物(Th→U)则可由单质制成。8-配位也是常见的(现在是成十二面体),但 UBr_4 与 $NpBr_4$ 减少到7-配位, UI_4 到八面体配位^{29b}。 AnF_4 不溶于水,至少对Th, U和Pu来说,当 An^{IV} 的任何水溶液中加入 F^- 时会生成水合物 $AnF_4 \cdot 2.5H_2O$ 的沉淀。 $AnCl_4$ 、 $AnBr_4$ 与 AnI_4 相当易吸水,易溶于水及其它极性溶剂中。以锕系元素四卤化物为基础,有广泛的配位化学, UCl_4 是了解得最充分的铀化合物之一,它是研究大部分 U^{IV} 化学时最常用的起始物料。

表 31.6 锕系元素卤化物的性质^(a)

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
AnF_4			白色 64℃ 6o	橙色 54.7℃ 6o	棕色 52℃ 6o					
$AnCl_6$			暗绿色 177 6o							
AnF_5		白色 na 7 pbp	极浅的 蓝色 348	;						
$AnCl_5$		黄色 306 7 pbp	棕色 na 6o	7 pbp						
$AnBr_5$		暗红色 6o	棕色 6o							
AnI_5		黑色								
An_2F_9		黑色 (9)	黑色 (9)							
An_4F_{17}			;							
AnF_4	白色 1110℃ 8sa	棕色 na 8sa	绿色 1036℃ 8sa	绿色 na 8sa	红棕色 1027℃ 8sa	棕褐色 na 8sa	棕色 na 8sa	;	绿色 na 8sa	

^{29b} J. H. Levy, J. C. Taylor, and A. B. Waugh. Crystal structure of uranium (IV) tetraiodide by X-ray and neutron diffraction. *Inorg. Chem.* **19**, 672—4(1980).

续表

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
AnCl ₄	白色 770℃ 8d	黄绿色 na 8d	绿色 590℃ 8d	红棕色 8d						
AnBr ₄	白色 679℃ 8d	棕色 na 8d	棕色 519℃ 7 pbp	暗红色 464℃ 7pbp						
AnI ₄	白色 570℃ 8sa	绿色 na na	黑色 506℃ 6 ol							
AnF ₃			黑色 分解	紫红色 1425℃	紫色 1396℃	粉红色 1395℃	白色 1406℃	黄色 na	na	na
AnCl ₃			9 ttp 绿色 837℃	9 ttp 绿色 800℃	9 ttp 绿色 767℃	9 ttp 粉红色 500℃	9 ttp 白色 na	9 ttp 绿色 na	8 btp 绿色 575℃	na
AnBr ₃			9 ttp 红色 727℃	9 ttp 绿色 na	8 btp 681℃	8 btp na	8 btp 白色 400℃	8 btp 黄绿色 na	6o 浅绿色 na	na
AnI ₃	黑色 na na	黑色 na 8 btp	黑色 766℃ 8 btp	紫红色 760℃ 8btp	绿色 (777℃) 8 btp	黄色 na 8 btp	白色 na 6o	黄色 na 6o	黄色 na 6o	na
AnCl ₂						黑色 9 ttp				
AnBr ₂						黑色 8.7			琥珀色 8.7	
AnI ₂	金色 复杂					黑色 7 co			紫色	

(¹⁰) 说明: 颜色(=表示制备了但未报导颜色); 熔点/℃(na表示未报导过数值); 配位 9ttp=三冠三角棱柱; 8d=十二面体; 8sa=正方反棱柱; 8btp=双冠三角棱柱; 8.7=8-配位与7-配位混合(SrBr₂结构); 7co=单冠八面体, 7pbp=五角双锥, 6o=八面体, 6och=八面体链^{23a} 6ol=八面体层^{23b}

三卤化物系列最近于完整, 对于U→Cf的所有成员都已经制得而且此系列无疑地还可能发展。它们有多种制法, 这和涉及的锕系元素特别有关系。对较重的锕系元素(Am→Cf)来说, 在HX中

加热其倍半氧化物或二氧化物通常都是可行的,但制较轻锕系元素的三卤化物则需有还原性条件。制 NpF_3 与 PuF_3 时在反应物中增加 H_2 就可以了,但制 UF_3 的最好方法是用金属铀或铝还原 UF_4 。这些较轻的锕系元素的三氯化物和三溴化物可以由加热金属与 $\text{I}_2(\text{U}, \text{Np})$, 或 $\text{HI}(\text{Pu})$ 的方法制备*。Th和Pa的三碘化物也已经制得,前者的制法是把符合化学计量比例的Th与 ThI_4 共热,后者的制法据报道是在真空中加热 PaI_5 。

撇开它们的氧化还原性质不谈,锕系元素的三卤化物形成一个与镧系元素三卤化物非常相似的对等集团:离子性的、高熔点的三氟化物不溶于水,它们可从水中生成一水合物沉淀; Ce^{III} (离子半径=95pm)的三卤化物有配位数从9变8的结构变化,这与在镧系中 Gd^{III} (离子半径=93.8pm)的情况相同。其它三卤化物都是吸水并能溶于水的固体,其中许多物质结晶成以8-配位阳离子 $[\text{AnX}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ 为特征的六水合物。当阳离子变小时其配位数降低,这也是与在镧系元素三卤化物中观察到的现象相平行的,不过,在锕系中这发生于较重的离子处,因为锕系元素的半径比较大。

鉴于 Th^{IV} 的稳定性, ThI_3 与上述三卤化物很不相同,这不是意外的事。它被空气迅速氧化,使水还原并猛烈地放出 H_2 ,而且可能最好是把它看成为 $[\text{Th}^{\text{IV}}, 3\text{I}^-, \text{e}^-]$ 。用 ThI_4 与按化学计量比的金属Th共热生成的 ThI_2 对空气敏感,它同样最好是表述为 $[\text{Th}^{\text{IV}}, 2\text{I}^-, 2\text{e}^-]$ 。它具有复杂的层状结构,它的光泽和高电导率都表明它与Ce,Pr与Gd的二碘化物密切相似。

然而,可以制得真正是二价的锕的卤化物:



* 此处原文有脱漏,较轻锕系元素的三氯化物的制法如:由 UH_3 与 HCl (气)制 UCl_3 ,由 UCl_4 与 H_2 制 UCl_3 ,由 H_2 或 NH_3 在350—400℃时还原 NpCl_4 制 NpCl_3 等,另外有由 NpO_2 与Al及 AlBr_3 制 NpBr_3 等制法,它们都需要还原性条件。但Pu屑在350℃开始与氯反应成 PuCl_3 ,用氢化钪与氯反应也可以制 PuCl_3 ,使U或Np金属与 I_2 反应可制得 UI_3 或 NpI_3 ,使金属Pu与HI共热可制得 PuI_3 。——译者注

它与 EuX_2 在结构上类似,这些二卤化物可能是由于它们的 f^0 构型才可能存在。也知道有 CfBr_2 与 CfI_2 ,很有可能到No为止,锕系元素的二卤化物会越来越稳定,只要能克服可获得性等等问题。

也知道有一些氧卤化物^{17, 22, 23}。它们大多是 $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{X}_2$, $\text{An}^{\text{V}}\text{O}_2\text{X}$, $\text{An}^{\text{IV}}\text{OX}_2$ 与 $\text{An}^{\text{III}}\text{OX}$ 类型的,但对它们的研究不如对卤化物那样透彻。它们通常是用 O_2 或 Sb_2O_3 使卤化物氧化而制得,或在 AnOX 的情况中是由 AnX_3 水解而成(有时是偶然的)。正如所料,较轻的锕系元素容易成较高的氧化态;例如,不考虑氟化合物则只在 $\text{An}=\text{U}$ 时有 AnO_2X_2 ,相反地,较重的锕系元素(从Am往后)则以较低的氧化态为有利。

31.3.4 磁性及光谱性质^{17, 24, 25}

因为锕系元素是第二个 f 系列,自然可以期望它们的磁学及光谱性质与镧系元素的相似。然而,前面对镧系元素的论述(§ 30.3.3)虽然对讨论锕系元素提供了一个有用的出发点,然而还应注意一些重要的差别。自旋—轨道耦合作用仍然很强($2\,000\text{--}4\,000\text{cm}^{-1}$),但由于 $5f$ 电子更加暴露,使晶体场分裂有了可相比较的大小而 J 不再是这么好的量子数了。更进一步,正如已讲过的(§ 31.3), $5f$ 与 $6d$ 轨道的能级互相接近,至少对较轻的锕系元素来说,已经能够使用 $6d$ 轨道。其结果是,严格地论述锕系元素的电子性质时,必须一个一个地考虑其化合物。它们必须估计到从Russell—Saunders耦合得出的“ J 能级”的混合以及靠热运动能达到激发态的数目。因此, $\mu_0 = g\sqrt{J(J+1)}$ 式子就不像对镧系元素那么有用了:室温时测得的磁矩值与对相应镧系元素化合物所得的值有粗略平行的关系,但它们通常明显地要低些并且与温度的关系要密切得多。

²⁴ T. J. Marks, Chemistry and spectroscopy of f -element organometallics. Part II. The actinides. *Prog. Inorg. Chem.* **25**, 223—333(1979).

²⁵ J. L. Ryan, Absorption spectra of actinide compounds, Chap. 9, pp. 323—67. Vol. 7, series 1, of ref. 8.

镧系元素的电子光谱由3类电子跃迁产生:

(i) $f \rightarrow f$ 跃迁 (§ 30.3.3) 这是轨道禁阻的, 但由于晶体场的作用使金属离子的对称性发生畸变, 选择定则部分地放松了。因为对镧系元素的场较对镧系元素的场要强, 镧系的谱带约强10倍, 而且, 虽然还是窄的, 却约为镧系元素的带的两倍宽并且更复杂些。在可见区与紫外区可观察到它们, 它们使镧系元素简单盐类的水溶液产生颜色, 见表31.3。

(ii) $5f \rightarrow 6d$ 跃迁 它们是轨道许可的, 所造成的能带比第(i)类型的更加强烈, 通常也更宽些。它们比镧系元素的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁发生于较低的能量处, 但正常情况下仍限于紫外区, 故不影响离子的颜色。

(iii) 金属 \rightarrow 配体电荷迁移 这也是完全许可的跃迁, 它产生宽而强烈的吸收, 常在紫外区但有时其尾部可进入可见区。它们造成的强烈的颜色是许多镧系配合物的特征, 当镧系元素在高氧化态高而配体又易被氧化时尤其是这样。

鉴于晶体场效应较重要, 镧系离子的光谱对该离子的环境敏感就不足为奇了, 与镧系元素相反, 从一种化合物换成另一化合物时, 光谱可以有剧烈的变化。不幸的是, 由于光谱复杂而且许多配离子的对称性低, 不容易用光谱作为推导立体化学的手段, 除非是用作“指纹”来和以前鉴定过的化合物相比较。然而, 由于其位置与强度与配体的浓度有关, 特别是电荷迁移带更是如此, 所以用来估计稳定常数是有好处的。

31.3.5 配合物^{17, 18, 22, 23}

由于溶剂萃取, 离子交换和沉淀过程对镧系元素在技术上的重要性, 它们的配位化学的主要部分是与水溶液有关的²⁶, 特别是

²⁶ S. K. Patil, V. V. Ramakrishna, and M. V. Ramaniah, Aqueous coordination complexes of neptunium, *Coord. Chem. Revs.*, **25**, 133—71(1978). J. M. Cleveland, Aqueous coordination complexes of plutonium, *Coord. Chem. Revs.*, **5**, 101—37(1970).

涉及铀时更如此。然而,很明显,锕系元素作为一个整体来看,生成配合物的能力要比镧系元素强得多,又由于可用的氧化态的范围广,它们的配位化学有更多的变化。

氧化态VII

这个氧化态只有对Np和Pu才是已证实的,它们的碱性 An^{VII} 溶液通过氧化电解生成暗绿色溶液,它可能含有诸如 $[AnO_4(OH)_2]^{3-}$ 之类物种。当复合氧化物 Li_5AnO_6 溶于水时可制得类似的强氧化性溶液(如果使溶液成酸性,其氧化性会更强)。

氧化态VI

除了已讨论过的 UO_3 与 An^{VI} 卤化物之外,这个氧化态以双氧合或“铀酰”离子 AnO_2^{2+} 占优势,在U、Np、Pu与Am的水溶液和固态化合物中都有这种离子存在。在范围很广的反应中,这种双氧合离子都保持不变,例如可以存在于氧卤化物 AnO_2X_2 中。沿着 $U > Np > Pu > Am$ 顺序 $An-O$ 键的强度与 AnO_2^{2+} 集团抗还原的能力都降低。所以黄色的铀酰盐是最常见的铀盐又是此元素的其它化合物在空气和潮湿中暴露时的最终产物。硝酸盐是最熟悉的,它的值得注意的性质是能溶于诸如磷酸三丁酯之类的非水溶剂中,在铀的提取中就利用了这一性质。另一方面生成 AmO_2^{2+} 则需要使用像过二硫酸盐 $S_2O_8^{2-}$ 这样的强氧化剂。与此类似,虽然对U、Np、Pu都已知其氧氟化物 AnO_2F_2 ,但只有U才形成相应的氧氯化物及氧溴化物, Cl^- 和 Br^- 会把 AmO_2^{2+} 还原成 Am^{IV} 物种。

铀酰离子在水溶液中的水解是重要的,这种溶液无疑是酸性的。其反应是复杂的,但至少在 UO_2^{2+} 的情况中,看来从配位 H_2O 失去 H^+ 之后,接着发生包含 OH^- 桥的聚合,生成如 $[(UO_2)(OH)]^+$, $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$ 与 $[(UO_2)_3(OH)_3]^{3+}$ 等物种。

铀酰离子的表现看来很像二价的、a类的半径较小的金属离子(或是半径相同但电荷较高的金属离子),因此它们容易与 F^- 和 O^-

给体配体如 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与羧酸根等相配位²⁷。在所有情况中 $\text{O}=\text{An}=\text{O}$ 原子团都是直线型的,在赤道平面内可能有较远的4,5或6个配体。这形成了八面体,五角双锥和六角双锥的几何构型²⁸,图31.6中示出了某些例子。位于平面中的配体可以是中性分子如 H_2O 、 OPR_3 、 OAsR_3 、 py 或上述的阴离子,其中许多都是二齿的。

轴向的 $\text{O}-\text{An}$ 键显然是很强的。它们不能与质子结合而且几乎总比赤道方面的键更短些。例如, UO_2^{2+} 中 $\text{U}-\text{O}$ 键的键级甚至可能大于2,因为 $\text{U}-\text{O}$ 距离只约为180pm,这接近于结构相同的钨酰原子团中 $\text{Os}=\text{O}$ 双键的键长(175pm,见§25.3.4),尽管这两种金属的离子半径是不同的(U^{VI} :73pm, Os^{VI} :54.5pm)。通常假定适宜的金属原子6d与5f轨道与每个氧原子的三个p轨道(或两个p轨道加一个sp杂化轨道)重叠生成一个 σ 键和两个 π 键,即 $\text{O} \equiv \text{U} \equiv \text{O}$ 。这个解释暗示在比较 MoO_2^{2+} (§23.3.7)与 UO_2^{2+} 时,弯曲的几何构型变为直线几何构型是因为后者中包括了空的f轨道。近来有人提出²⁹: Mo的4d轨道与U的5f轨道性能十分类似,上述重要差别实在是由于U的6p电子有排斥作用而对直线形式有利,Mo的相应的4p电子却被惰性的电子实埋得太深而不能表现类似的排斥效应。然而,这受到了怀疑^{29a}。基体隔离法的研究已证实:与 UO_2^{2+} 等电子的不稳定的分子物种 ThO_2 弯曲得很厉害($\text{O}-\text{Th}-\text{O}$ 角为 122°)相对论的计算把这归因于从Th中6d轨道出发的反馈键而不是从5f轨道出发的,这对弯曲几何构型有利而对直线构型不利,6p轨道并未牵涉在内。

²⁷ U. Casellato, P. A. Vigato, and M. Vidali, Actinide complexes with carboxylic acids, *Coord. Chem. Revs.* **26**, 85—159(1978).

²⁸ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Oxford University Press, Oxford, 1975, pp. 988—1007.

²⁹ K. Tatsumi and R. Hoffmann, Bent cis d^0 MoO_2^{2+} vs. linear trans $d^0 f^0$ UO_2^{2+} : a significant role for nonvalence 6p orbitals in uranyl, *Inorg. Chem.* **19**, 2656—8(1980).

^{29a} W. R. Wadt, Why UO_2^{2+} is linear and isoelectronic ThO_2 is bent, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6053—7(1981).

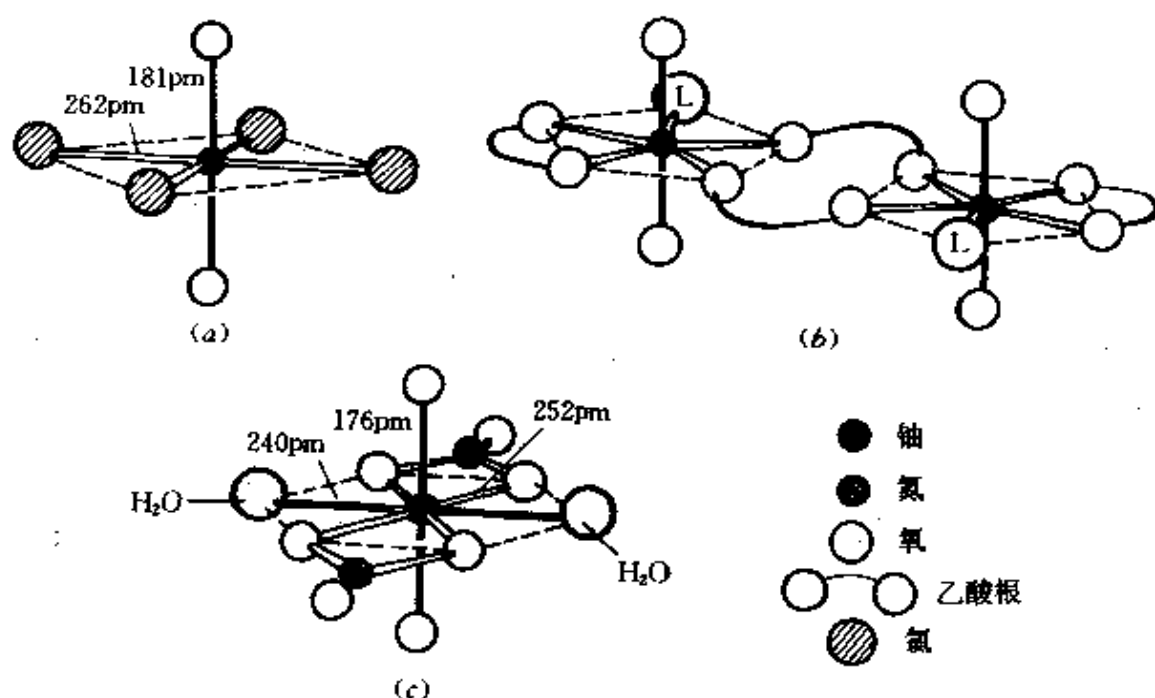
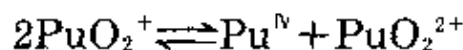
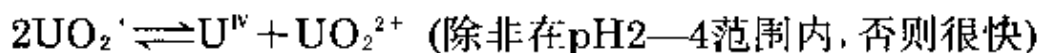


图 31.6 (a) 在 $\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ 中的八面体阴离子。(b) 在二聚物 $[\text{UO}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2\text{L}]_2$ ($\text{L} = \text{Ophph}_3, \text{OAsPh}_3$) 中 U 的五角双锥配位。(c) 在硝酸铀酰 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 U 的六角双锥配位。

氧化态 V

在水溶液中, 至少是在没有强配体存在的情况下, 可以生成 AnO_2^+ 离子 ($\text{An} = \text{Pa} \rightarrow \text{Am}$), 但其持久性较差。可能所说的 PaO_2^+ 应表述成 $[\text{PaO}(\text{OH})_2]^+$ 与 $[\text{PaO}(\text{OH})]^{2+}$ 。在 Pa^{V} 水溶液中, 水解是彻底的, 有胶态的羟基化合物种生成, 它又容易导致 $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。在 HClO_4 水溶液中 NpO_2^+ 是稳定的, 但 UO_2^+ , PuO_2^+ 和 AmO_2^+ 对歧化不稳定:

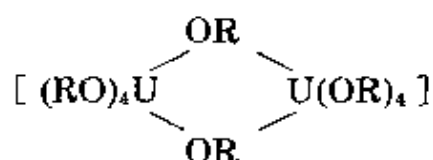


[†] 在 Pu 的当量伏特对氧化态的图 (图 31.4) 中, 氧化态 III 到 VI 实际是在一条直线上。可见如果把 Pu^{III} 或 Pu^{IV} 溶于水, 在热力学上是可以歧化的, 几小时内即可得到所有 Pu 这 4 种氧化态的混合物。

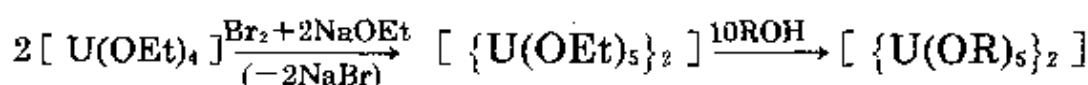
同样有: $3\text{AmO}_2^+ \rightleftharpoons \text{Am}^{\text{III}} + 2\text{AmO}_2^{2+}$

AnO_2^+ 离子的电荷低使它们不能生成很稳定的配合物, 因此, 即使是 NpO_2^+ , 当加入像 SO_4^{2-} 这样能与 Np^{IV} 生成较稳定的配合物的配体时, 仍可使之歧化。然而生成更强配合物的配体可以取代 AnO_2^+ 离子中的氧原子从而阻止本来可能发生的歧化反应。在这方面, F^- 是值得注意的, 从 HF 水溶液中可以沉淀出 AnF_6^- ($\text{An} = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$), PaF_7^{2-} 和 PaF_8^{3-} 配离子, 虽然对于 $\text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ 来说, 非水的制备方法例如用 F_2 氧化 $\text{M}^{\text{I}}\text{F}$ 与 AnF_3 更为常用而且还可以推广配离子的范围到包括 AnF_7^{2-} ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) 与 AnF_8^{3-} ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}$)。这些阴离子的立体化学³⁰与特定的反荷阳离子以及与 An 都有关系, 而且包括 6-、7-、8- 和 9- 配位(见表 31.4 及注 14)。这些配合物中最值得注意的是 Na_3AnF_8 化合物 ($\text{An} = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}$), 在其中锕系离子被 8 个 F^- 包围, 它们位于近乎理想的立方体的顶点处, 尽管这会使配体间有很大的斥力。

最后必须介绍醇盐 $\text{U}(\text{OR})_5$ 。它们虽然容易水解, 对热却是稳定的, 而且通常不会歧化。它们常为二聚物:



最好的制法是:



氧化态 IV

这是 Th 的唯一重要氧化态, 是 U 在水溶液中稳定的两种氧化态之一, Pa 和 Np 的 IV 氧化态也是中等稳定的, Pu^{IV} 在水中和 Pu^{V} 一样能够歧化生成氧化态为 III、IV、V、VI 的混合物, Am^{IV} 不仅歧化成

³⁰ R. A. Penneman, R. R. Ryan, and A. Rosenzweig, Structural systematics in actinide fluoride complexes, *Struct. Bonding (Berlin)* 13, 1—52(1973).

$\text{Am}^{\text{III}} + \text{Am}^{\text{V}}\text{O}_2^+$, 而且还(和氧化性强的 Cm^{IV} 一样)发生迅速的自还原过程, 这是由它的 α -放射性引起的*。结果是 Am^{IV} 与 Cm^{IV} 的水溶液都需要用高浓度的 F^- 离子使之稳定。锫 $\text{Bk}(\text{IV})$ 虽然易被还原, 显然比较稳定, 可能是由于它的 f^7 组态, 其它唯一的+4离子是 Cf^{IV} , 存在于固态 CfF_4 与 CfO_2 中。

在水溶液中的水合阳离子可能是8-或甚至是9-配位的, 因为它们在锕系中是电荷最高的离子, 它们挤出质子的倾向最大, 所以能起相当强的酸的作用(在大多数情况中比 H_2SO_3 略强)。在水解之后还发生聚合, 对Th的聚合作用研究得最广泛。即使在酸性很强的溶液中看来也是二聚水合离子 $[\text{Th}_2(\text{OH})_2]^{6+}$ 占优势, 它可能包含两个OH桥, 但在比pH3更加碱性的溶液中, 聚合作用有相当程度的加大, 最后生成无定形的氢氧化物沉淀。值得注意的是就在沉淀发生之前, 聚合过程慢了下来, 需用几个星期达成平衡。 Pu^{IV} 也有同样的效应, 在本应阻止聚合物生成的酸度时, 它的聚合物也能持续存在, 这对核燃料的回收造成了严重问题。

离析带有含氧阴离子的 An^{IV} 盐受到水解与氧化还原的双重限制。例如, 除了 $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2$ 可能是例外, CO_3^{2-} 离子只生成碱式碳酸盐或碳酸根合配离子如 $[\text{An}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ ($\text{An}=\text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$)。只有Th和Pu可以离析出其稳定的四硝酸盐, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是Th最常见的盐, 而且作为第一个被确认的11-配位的例子而引起注意(图31.7(a))。 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构与 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 相同, 用浓 HNO_3 溶液稳定了的 Pu^{IV} 对于溶剂萃取法回收Pu有决定性的意义。诸如DMSO与 Ph_3PO 之类的O-给体配体可以生成加合物, 其中已知 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{OPPh}_3)_2]$ 有10-配位结构, 与相应的 Ce^{IV} 化合物类似(图30.5b, 见§30.3.4)。也制得过其配阴离子

* 高价态的Am溶液在Am同位素的 α 辐射下会进行自还原。 $\text{Am}^{4+} \rightarrow \text{Am}^{3+}$ 自还原速率约为每小时4%, 其机理可能是放射出来的 α 粒子和反冲核使水辐射分解, 其辐解产物 H_2O_2 对 AmO_2^+ 和 AmO_2^{2+} 有还原作用。 $\text{Cm}(\text{IV})$ 水溶液更不稳定, 在25℃时20min内就可完全还原成 $\text{Cm}(\text{III})$ 。——译者注

$[\text{An}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ ($\text{An}=\text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$), 钍(可能还有其它元素)的这种离子有双齿的 NO_3^- 离子形成稍有变形的二十面体与相应的 Ce^{IV} 配离子相似(见图30.5a)。从水溶液中容易制得 $\text{Th}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。但制备 U^{IV} 盐时却生成了未确定其组成的绿色爆炸性固体。已知有 Th 、 U 、 Np 与 Pu 的水合硫酸盐, 其中 Np 盐的水合程度未确定, 其它盐均可制成含 $4\text{H}_2\text{O}$ 及 $8\text{H}_2\text{O}$ 的物种, $\text{PuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 可用作分析的基准物。

锕系元素在+4氧化态时提供的配合物比其它任何氧化态时的都更加范围广泛, 这些配合物也表现锕系配合物通常的特征即配位数高和几何构型多样化。与卤素离子的配合物以及与O-给体螯合配体的配合物的数目特别多。主要的氟合配离子的类型有 $[\text{AnF}_5]^-$ 、 $[\text{AnF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{AnF}_7]^{3-}$ 、 $[\text{AnF}_8]^{4-}$ 、与 $[\text{An}_6\text{F}_{31}]^{7-}$ 、对于 $\text{An}=\text{Th} \rightarrow \text{Bk}$, 这些配离子几乎都是已知的。它们的化学计量关系并未全经过测定, 但至少在有些情况中已知是与对立的阳离子有关的³⁰。例如, $[\text{UF}_6]^{2-}$ 在其 K^+ 盐中是畸变的立方结构而在其 Rb^+ 盐中则是畸变的十二面体结构。

已经制得了一些羧酸盐包括简单盐和配阴离子, 常用它们从溶液中沉淀出 An^{IV} 离子或用它们的简单的草酸盐通过热分解制备二氧化物。已知在 $\text{K}_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中, 阴离子有10-配位的双冠正方反棱柱结构(图31.7b)。在含有 An^{IV} 及 β -二酮配体的水溶液中加入碱可以生成相应的 β -二酮合物沉淀, 它们在真空中几乎都能升华。 $[\text{An}(\text{acac})_4]$ ($\text{An}=\text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$)显然是二聚物, 但两种结构都以8-配位的畸变正方反棱柱为基础。

与S-给体配体生成的配合物与O-给体的相比, 一般是稳定性稍差并且较易水解, 但配体为阴离子及有螯合能力时可以制备这种配合物³¹。最熟知的是二乙基二硫代氨基甲酸根的配合物 $[\text{An}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$ ($\text{An}=\text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$), 它有几乎是理想的十

³⁰ U. Casellato, M. Vidali, and P. A. Vigato, Actinide complexes with chelating ligands containing sulfur and amidic nitrogen donor atoms. *Coord. Chem. Revs.* 28, 231-77(1979).

二面体结构。

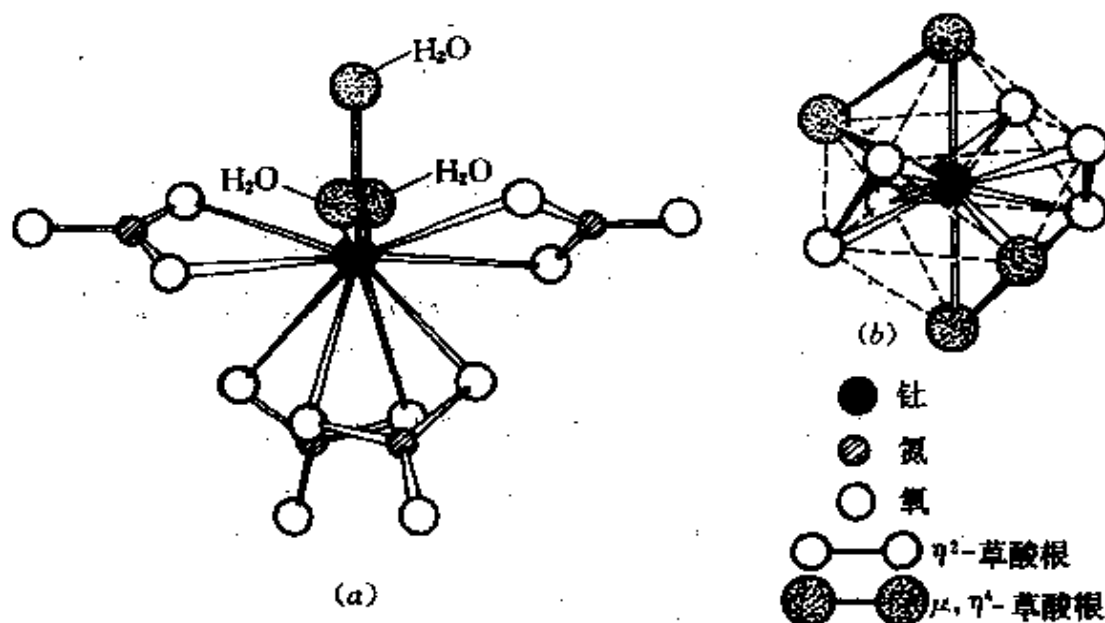
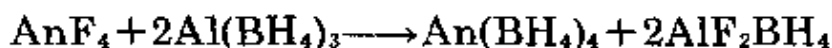


图 31.7

(a) 在 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中的 11-配位 Th 平均 $\text{Th}-\text{O}(\text{NO}_3)$ 的 $= 257\text{pm}$, 平均 $\text{Th}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 的 $= 246\text{pm}$ 。

(b) 在 $\text{K}_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中的 10-配位双冠正方反棱柱阴离子, 注意有两个角锥边 (267pm) 与 3 个赤道方向的边 (276pm) 是以 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 根桥联的, 但正方形的较长的边 (311pm) 则不是, 在角锥边上的草酸根实际上是四齿的, 它也和相邻的 Th 原子配位。

最后应介绍硼氢化物³²。Th 和 U 的硼氢化物原来是作为曼哈顿计划的一部分而制备的, Pa, Np 和 Pu 的硼氢化物则是较近期制备的, 都利用普遍的制备反应:



这些化合物可以从反应混合物中通过升华离析出来。或许有些意外的是, 这种化合物分成两个颇为不同的类型。Np 与 Pu 的化合物不稳定, 易挥发, 是单分子液体, 在低温形成像 $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ 的 12-配位结构(图 21.9, 见 § 21.3.5)的晶体。Th, Pa 与 U 的硼氢化物则不同, 它们是对热较稳定也不太容易起反应的固体。它们有奇怪的螺

³² R. H. Banks and N. M. Edelstein, Synthesis and characterization of protactinium (IV), neptunium (IV), and plutonium (IV) borohydrides, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, ACS Symposium, Series 131, Am. Chem. Soc., Washington, 1980, pp. 331—48.

旋形聚合体的结构, 其中每个An都被6个 BH_4^- 离子包围, 4个是以两个氢原子联结的桥基, 2个是以三个氢原子联结的顺式的端基, 所以锕系元素的配位数是14, 其立体化学可以描述为双冠六角反棱柱。

氧化态III

可能除了Th与Pa是例外, 这个氧化态是全部锕系元素都有的。从U以后, 此氧化态在水溶液中抗氧化的能力随原子序的增加而逐渐加大。对Am及它以后的锕系元素来说, 这成为最稳定的氧化态(No除外, 它的 f^7 组态使+2氧化态更为稳定)。

用电解还原或用锌汞齐还原 UO_2^{2+} 或 U^{IV} 都可制得 U^{III} ³³, 但它在热力学上是对氧化不稳定的, 不仅是对氧气和酸的水溶液不稳定而且对纯水也不稳定[†]。然而从水溶液中可以结晶出硫酸复盐或氯化物复盐, 而这些复盐可以在非水溶剂中用来制备其它 U^{III} 配合物。现在还缺乏晶体学数据, 但已知一些酰胺合配阳离子, 从红外证据得知³⁴其中每个铀原子与8个氧原子成为对称性低的配位。

Np^{III} 和 Pu^{III} 的配合物因为不稳定而数目有限, 但对 Am^{III} 而言, 迄今制得的配合物较少主要是受此元素不易得到的限制。正如已指出的, 沿此系列前进时, 问题变得更尖锐。显然在Pu以后锕系元素也像镧系元素那样以三价占优势。已有的实验证据固然令人心服, 但这种证据稀少也是可以理解的, 这主要限于溶剂萃取和离子交换性质方面³⁵。

³³ R. Barnard, J. I. Bullock, B. J. Gellatly, and L. F. Larkworthy, The chemistry of the trivalent actinides. Part 2. Uranium (III) double chlorides and some complexes with oxygen donor ligands. *JCS Dalton* (1972), 1932—8. J. Drozdynski, A method of preparation of uranium (+3) compounds from solutions, *Inorg. Chim. Acta* **32**, L83—L85(1979).

[†] 在纯水中 H^+ 活度只有 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 因此 $2\text{H}^+/\text{H}_2$ 电对的 E 降到 -0.414V 而不是 $E^\ominus = 0$ 。然而 $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{III}}$ 的 E 值更负(-0.607V), 因此 U^{III} 可以使水还原。

³⁴ J. I. Bullock, A. E. Storey, and P. Thompson, The chemistry of the trivalent actinoids. Part 5. Uranium (III) complexes with bidentate organic amides. *JCS Dalton*, 1979, 1040—4.

³⁵ See, for instance, E. K. Hulet, Chemistry of the heaviest actinides: fermium, mendelevium, nobelium, and lawrencium, ref. 32, pp. 239—63.

氧化态 II

Am和Cf→No共6个元素有此氧化态,虽然在水溶液中只有Fm, Md与No才有+2氧化态。然而在全部f系列元素中只有No在水溶液中才以+2为正常氧化态。在镧系元素末尾+2价更加稳定可与在镧系元素末尾的情况相比,这暗示出³⁵:在这两个系列末尾处,5f与6d轨道的能级差要比4f与5d轨道间的差更大些。这与在系列开头时的情况相反(见§31.3)。

虽然有一些主要实验室的努力,在水溶液中存在+1氧化态的Md的报道仍未得到证实。而且结论是在水溶液或乙醇溶液中都不存在Md^[36]。

31.3.6 有机金属化合物²⁴

有机镧系金属化学的成长,像有机镧系金属化学一样都是比较近期的事。20世纪40年代曾试图制备铀的挥发性羰基合物及烷基化物以进行同位素分离,这未成功[†],随后的研究集中于环戊二烯化合物方面,也在较差的程度上是环辛四烯化合物,也曾制得过环戊二烯化合物的 σ -键合烷基或芳基衍生物。这些化合物一般都是对热稳定,能升华,但对空气特别敏感的固体,有时对水也敏感。与有机镧系金属化合物相比,它们的键显然更具共价性,可能是由于有5f轨道的参与。

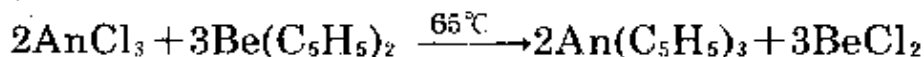
环戊二烯化合物有3种主要类型即: $[Am^III(C_5H_5)_3]$ 、 $[An^{IV}(\eta^5-C_5H_5)_4]$ 和 $[An^{IV}(\eta^5-C_5H_5)_3X]$ 型的衍生物,此处X

[†] 与镧系元素一样,铀的简单羰基合物曾在急冷到4K的氩基质中制得过。

³⁶ E. K. Hulet, R. W. Loughheed, P. A. Baisden, J. H. Landrum, J. F. Wild, and R. F. D. Lundqvist, Non-observation of monovalent Md, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 1743-7(1979). K. Samhoun, F. David, R. L. Hahn, G. D. O'Kelley, J. R. Tarrant, and D. E. Hobart, Electrochemical study of mendelevium in aqueous solution: no evidence of monovalent ions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 1749-54(1979). F. David, K. Samhoun, E. K. Hulet, P. A. Baisen, R. Dougan, J. H. Landrum, R. W. Loughheed, and J. F. Wild, Radiopolarography of mendelevium in aqueous solution. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 2941-5(1981).

是一个卤素原子, 或一个烷基或烷氧基或是 BH_4 。

(a) $[\text{An}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ ($\text{An}=\text{U}\rightarrow\text{Cf}$): 铀化合物从 UCl_3 与 $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 制备, 其它最好是由下述反应制备:



它们都容易生成加合物, 虽然缺少完整的结构数据, X射线粉末衍射图象表明此3个环戊二烯合物与 $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ 同结构, 它同时包括 η^5 与桥联的环体系成一种相当复杂的方式(见 § 30.3.5)。

(b) $[\text{An}^{\text{IV}}(\text{C}_5\text{H}_5)_4]$ ($\text{An}=\text{Th}\rightarrow\text{Np}$): Pa化合物的制法是用 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 与 PaCl_4 作用, 但通用制法是:

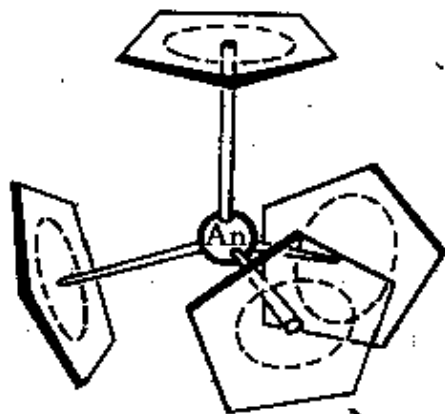
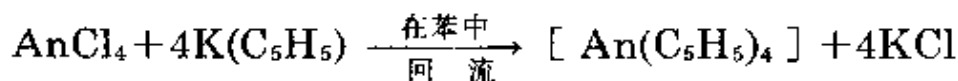
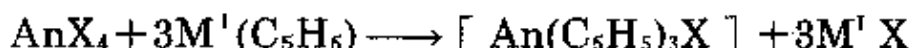


图 31.8 $[\text{An}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_4]$ 的结构, 表示4个环围绕金属原子成四面体式排布

$[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4]$ 含有4个等同的 η^5 环, 围绕金属原子成四面体排布(图 31.8)。Th、Pa与Np的相应化合物可能是相同的, 因为这4个化合物的核磁共振与红外光谱都很相似。

(c) 卤素衍生物: 以 $[\text{An}^{\text{IV}}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{X}]$ ($\text{An}=\text{Th}, \text{U}, \text{Np}$) 类型的为最多, 它们可按下述反应通式制备:



确实, 关于有机锕系金属化合物的第一份报告就是 L.T.Reynolds 与 G. Wilkinson 在1956年提出的浅棕色 $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}]$ 。他们证明此化合物与 $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ 不同, 在与 FeCl_2 作用时不生成二茂铁, 这表明 C_5H_5^- 对 U^{IV} 的键比它对 Ln^{III} 的键有更大程度的共价性。

用其它卤素或烷氧基、烷基、芳基或 BH_4 原子团代替在 $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}]$ 与 $[\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}]$ 中的 Cl, 提供了此领域内最广泛的合成路线。一般情况看来是这3个 $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$ 环与第四个基团围绕金属原子大体上成四面体排布。烷基与芳基衍生物的意义在

于它们能提供在 $[\text{An}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{R}]$ ($\text{An}=\text{Th}, \text{U}$) 中观察 $\text{An}-\text{C}$ 间 σ 键的手段, 关于它们热分解(热解)过程机理的研究也是很著名的。准确的机理目前还不能肯定, 但显然不是 β -消除过程[†], 因为被消除的分子是 RH , 它的 H 来自一个环戊二烯环。Th 化合物的分解比 U 化合物的分解更加不含杂物而且曾离析出 $[\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Bu}^0]$ 溶液在 170°C 时热解的晶态产物⁸⁷。此产物是二聚体, 其两个 Th 原子被一对 $(\eta^5, \eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ 环桥联, 即: $[\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2-\mu-(\eta^5, \eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ 。这个值得注意的桥联体系和在“二茂铌”(图229, 见 § 22.3.7)中的相仿, 但每个 Th 另有两个 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ 环而不是一个 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ 与一个 H 原子。

环辛四烯(COT)的配合物 $[\text{An}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ ($\text{An}=\text{Th}\rightarrow\text{Pu}$) 已由下述反应制得:

$$\text{AnCl}_4 + 2\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8 \xrightarrow{\text{THF}} [\text{An}(\text{C}_8\text{H}_8)_2] + 4\text{KCl} (\text{An}=\text{Th}\rightarrow\text{Np})$$

与 $[\text{NEt}_4]_2[\text{PuCl}_6] + 2\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8 \xrightarrow{\text{THF}} [\text{Pu}(\text{C}_8\text{H}_8)_2] + 4\text{KCl} + 2[\text{NEt}_4]\text{Cl}$, 然后在真空中升华。它们是“夹心式”分子, 其两个环平行而且重叠(见图8.41, § 8.9.7)。此结构与二茂铁结构(见图8.37, § 8.9.5)明显地相似。关于其中金属-环间键的本性的广泛讨论表明这也是很相似的⁸⁸。为了强调与 d -系列环戊二烯化合物的这些相似之处, 也造出了“二萃铀”^{*}等名称。这些化合物虽然对热稳定, 对空气却极敏感, 而且除了双(环辛四烯)合铀之外, 也都被水分解。然而用体积足够大的取代物可使双(环辛四烯)合铀

[†] 在“ β -消除”中在 β -碳原子上的一个 H 原子被转移到金属原子上并且消除一个烯烃分子(见 § 8.9.1)。

⁸⁷ E. C. Baker, K. N. Raymond, T. J. Marks, and W. A. Wachter. Isolation and structural characterization of a μ -di(η^5, η^1 -cyclopentadienyl)dithorium(IV) complex. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7586-8(1974).

^{*} 英文为 uranocene, 仿 ferrocene(二茂铁)之例可译为“二萃铀”。若“音译”则为“铀咯(lo)新”。正式名称为“双(环辛四烯)合铀”。——译者注

⁸⁸ K. D. Warren, Ligand field theory of f -orbital sandwich complexes, *Struct. Bonding(Berlin)* **33**, 97-138 (1977).

变得对空气更稳定,而1,3,5,7-四苯基环-辛四烯可以生成对空气完全稳定的 $[U(\eta^8-C_8H_4Ph_4)_2]$, 在其中平行的配体实际上是重叠的,但取代的苯基是交错的而且偏离C₈环平面旋转了平均 42° ³⁹。(见图31.9)。

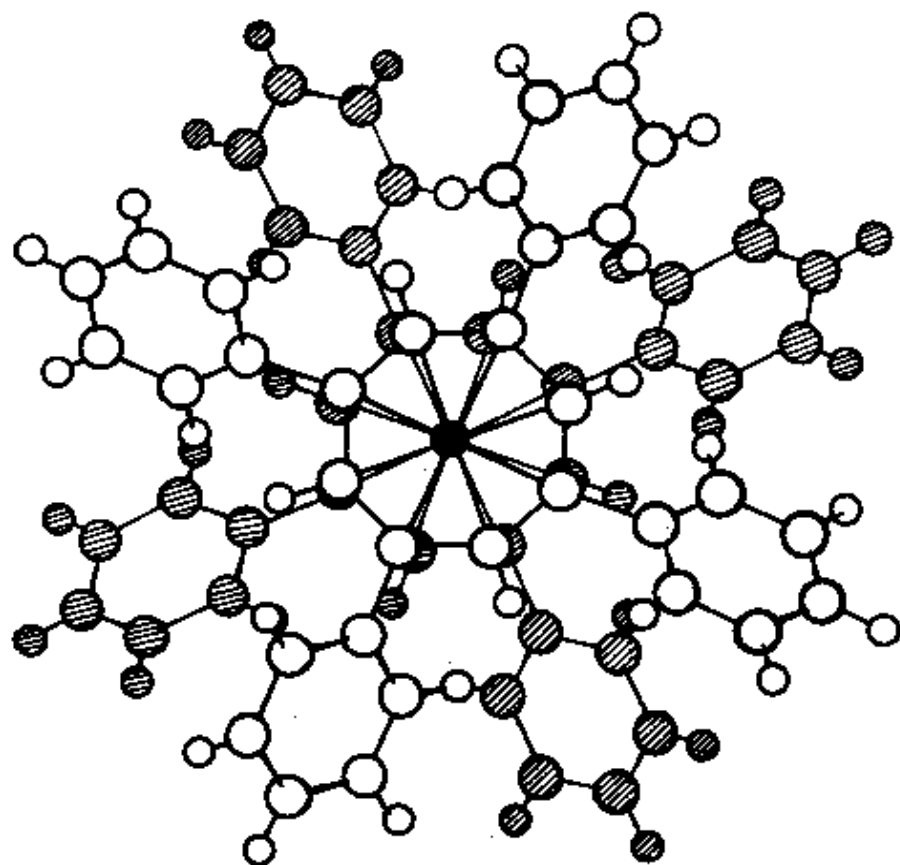


图 31.9 $[U(\eta^8-(C_8H_4Ph_4)_2)]$ 的结构

³⁹ I. K. Templetion, D. H. Templetion, and R. Walker, Molecular structure and disorder in crystals of octaphenyluranocene, $U[C_8H_4(C_6H_5)_4]_2$, *Inorg. Chem.* **15**, 3 000—3(1976).

附录1 原子轨道

原子中电子密度的空间分布用原子轨道 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 描述。因此, 对于一个确定的轨道 ψ 来说, 函数 $\psi^2 dv$ 表示在极坐标为 r, θ, φ 的某点, 体积单元 dv 里发现电子的几率。

每个轨道可以表示成两个函数的乘积, 即:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) A_{l,m}(\theta, \varphi)$$

这里, (a) $R_{n,l}(r)$ 是径向波函数, 它仅决取于与原子核的距离 r (而与方向无关), 并且由两种量子数 n 和 l 确定;

(b) $A_{l,m}(\theta, \varphi)$ 是角向波函数, 它与距离无关但取决于由角度 θ 和 φ 确定的方向, 由两种量子数 l 和 m 确定。

表A1.1给出了类氢原子的归一化径向波函数, 对于 n 和 l 的前10种组合情况, 图A1.1作出了图解说明。由此看出, $1s, 2p, 3d$ 和 $4f$ 轨道的径向波函数没有节点, 各处的符号相同(如全为正号)。一般说来, r 值的范围在0和 ∞ 之间时, $R_{n,l}(r)$ 有 $(n-l-1)$ 次变为零。在离原子核的距离为 r 处, 发现电子的几率由 $4\pi R_{n,l}^2(r) r^2 dv$ 确定, 这一点也绘制在图A1.1中了。然而发现电子的几率还常取决于所选择的方向。无论距核的远近如何, 在一个确定的方向上发现电子的几率都由角向波函数的平方 $A_{l,m}^2(\theta, \varphi)$ 确定。表A1.2列出了归一化函数 $A_{l,m}(\theta, \varphi)$, 并用图A1.2中的模型作概略说明。由此看出: 对于 s 轨道($l=0$)来说, 角向波函数 A 是个常量, 与 θ 及 φ 无关, 即该函数是球形对称的; 对于 p 轨道($l=1$)来说, A 构成2个外接的球, 1个为正1个为负, 即有1个平面形的节面。 d 函数和 f 函数($l=2$ 和3)具有更复杂的角向关系, 分别有2个和3个节面。

表 A.1.1 类氢原子的归一化径向函数 $R_{n,l}(r)$

$$R_{n,l}(r) = - \sqrt{\frac{4(n-l-1)!Z^3}{n^4[(n+l)!]^3 a_0^3}} \times \left(\frac{2Zr}{a_0 n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{a_0 n}\right) \times e^{-Zr/a_0 n}$$

轨道	n	l	$R_{n,l}$	= 常数	× 多项式	× 指数部分
1s	1	0	$R_{1,0}$	$2(Z/a_0)^{3/2}$	1	e^{-Zr/a_0}
2s	2	0	$R_{2,0}$	$\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{2}}$	$(2 - \frac{Zr}{a_0})$	$e^{-Zr/2a_0}$
2p	2	1	$R_{2,1}$	$\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{6}}$	$\frac{Zr}{a_0}$	$e^{-Zr/2a_0}$
3s	3	0	$R_{3,0}$	$\frac{2(Z/a_0)^{3/2}}{81\sqrt{3}}$	$(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2})$	$e^{-Zr/3a_0}$
3p	3	1	$R_{3,1}$	$\frac{4(Z/a_0)^{3/2}}{81\sqrt{6}}$	$(6\frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2 r^2}{a_0^2})$	$e^{-Zr/3a_0}$
3d	3	2	$R_{3,2}$	$\frac{4(Z/a_0)^{3/2}}{81\sqrt{30}}$	$\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}$	$e^{-Zr/3a_0}$
4s	4	0	$R_{4,0}$	$\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{768}$	$(192 - 144\frac{Zr}{a_0} + 24\frac{Z^2 r^2}{a_0^2} - \frac{Z^3 r^3}{a_0^3})$	$e^{-Zr/4a_0}$
4p	4	1	$R_{4,1}$	$\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{265\sqrt{15}}$	$(80\frac{Zr}{a_0} - 20\frac{Z^2 r^2}{a_0^2} + \frac{Z^3 r^3}{a_0^3})$	$e^{-Zr/4a_0}$
4d	4	2	$R_{4,2}$	$\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{768\sqrt{5}}$	$(12\frac{Z^2 r^2}{a_0^2} - \frac{Z^3 r^3}{a_0^3})$	$e^{-Zr/4a_0}$
4f	4	3	$R_{4,3}$	$\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{768\sqrt{35}}$	$\frac{Z^3 r^3}{a_0^3}$	$e^{-Zr/4a_0}$

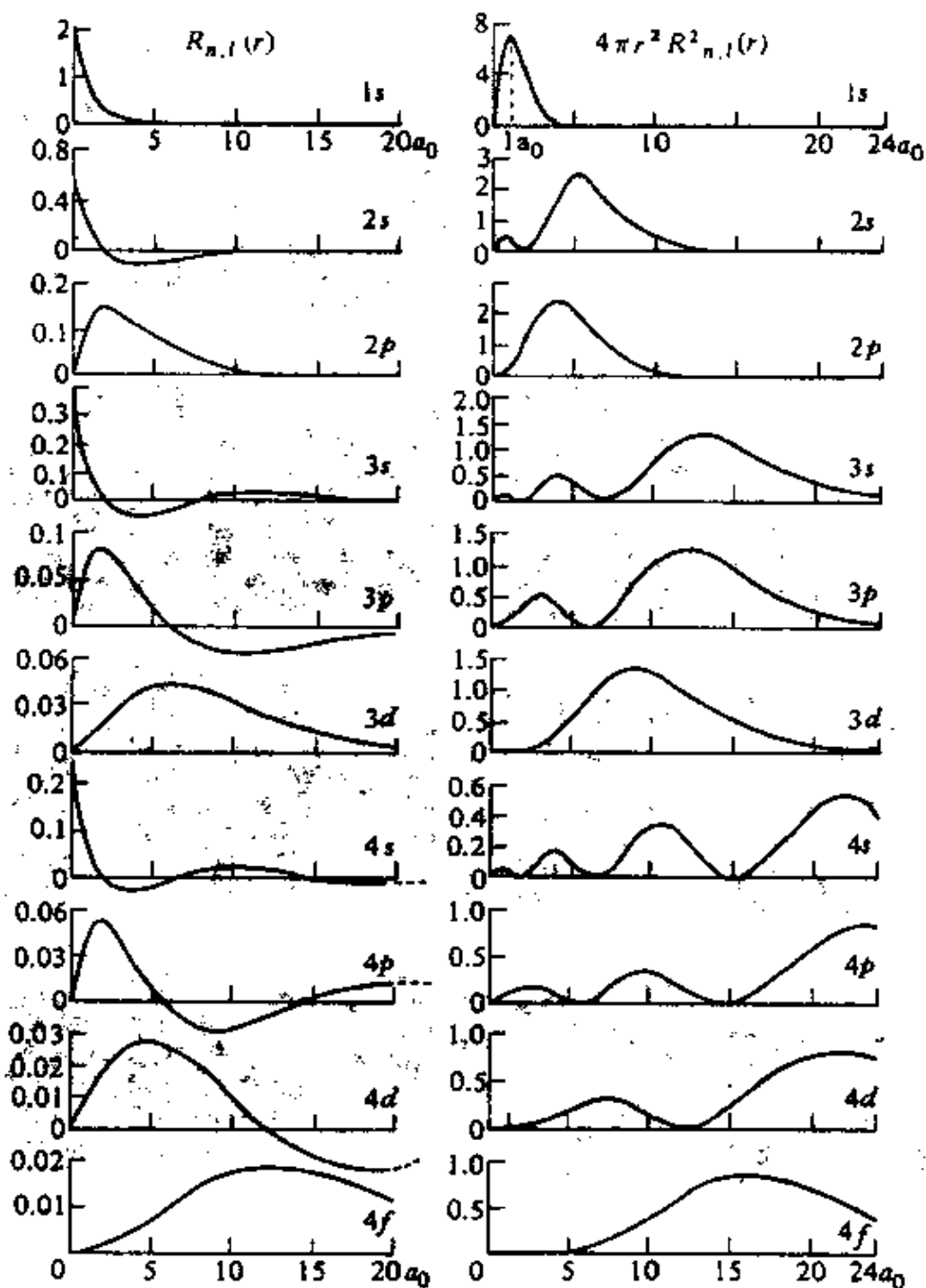


图 A1.1 氢原子的径向波函数

(请注意: 每个图的横坐标刻度相同, 但纵坐标刻度不同, 上下差为100倍. Bohr半径 $a_0 = 52.9 \text{ pm}$)

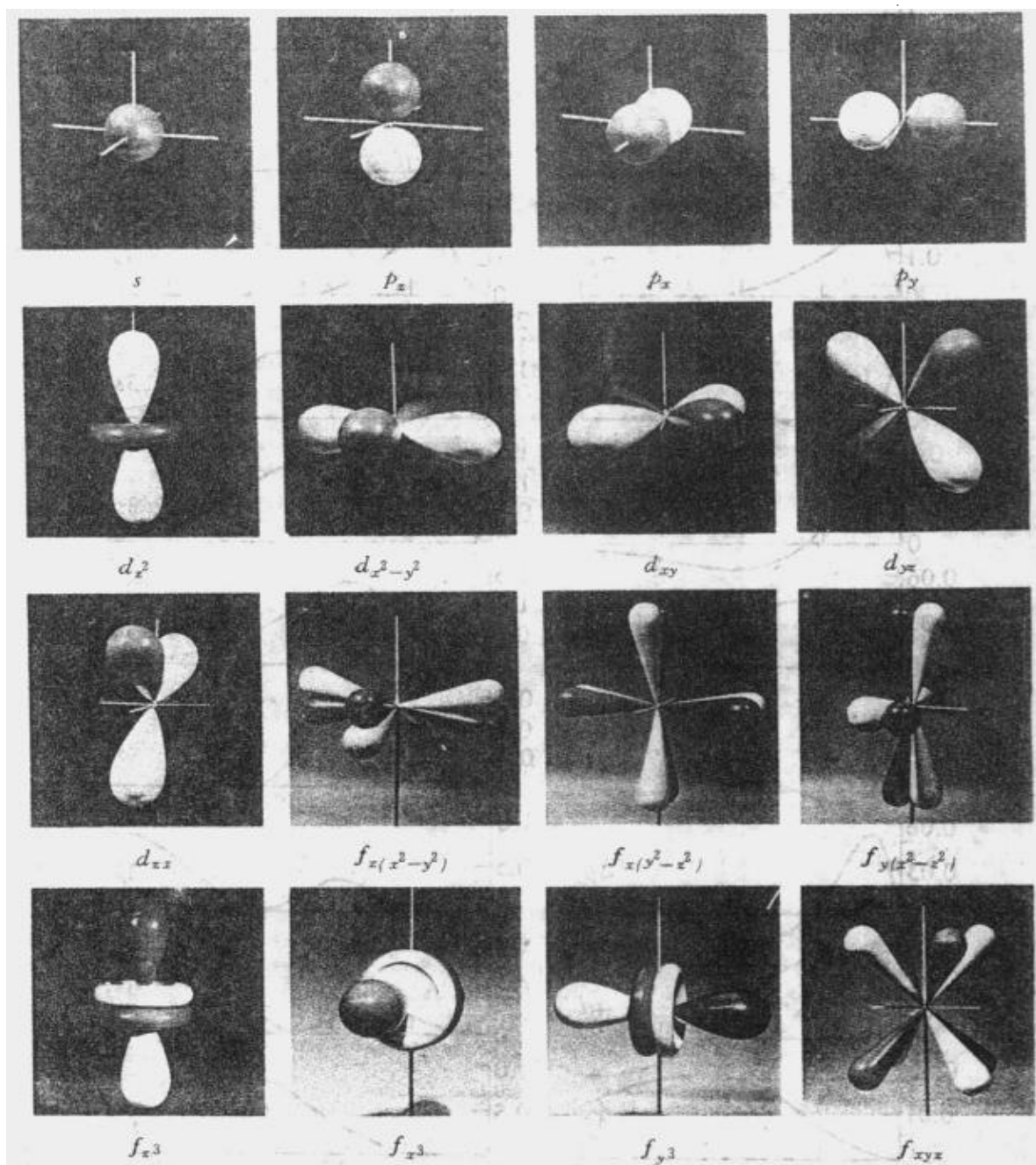


图 A1.2 角向波函数 $A_{lm}(\theta, \phi)$ 示意模型
 [对于所有的7种f轨道来说, 并没有表示其角向波函数的唯一方法, 图中这7种f轨道还可以表示成1个 f_z , 3个 f_{xz} , f_{yz} , f_{z^2} 及3个 $f_{x(x^2-3y^2)}$, $f_{y(y^2-3x^2)}$, $f_{z(z^2-3x^2)}$]

表 A1.2 归一化角向波函数 $A_{l,m}(\theta, \varphi) = \theta_{l,m}(\theta) \phi_m(\varphi)$

轨道	角向波函数	轨道	角向波函数
s	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$		
p_z	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$		
p_x	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\phi$	f_z	$-\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
p_y	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\phi$	f_{xz}	$\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}} (5\cos^2\theta - 1) \sin\theta \cos\phi$
d_z	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$	f_{yz}	$\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}} (5\cos^2\theta - 1) \sin\theta \sin\phi$
$d_{x^2-y^2}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2\theta (2\cos^2\phi - 1)$	$f_{x^2-y^2}$	$-\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}} \cos\theta \sin^2\theta (2\cos^2\phi - 1)$
d_{xx}	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta \sin\theta \cos\phi$	f_{xy}	$\frac{\sqrt{105}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta \sin^2\theta \cos\phi \sin\phi$
d_{xy}	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta \sin\theta \sin\phi$	f_x	$\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3\theta (4\cos^3\phi - 3\cos\phi)$
d_{yz}	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi$	f_y	$\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3\theta (3\sin\phi - 4\sin^3\phi)$

附录 2 对称元素、对称操作和点群

当一个物体的某些部分可以与其它部分交换而不致改变物体的本性 & 外观取向时, 这个物体便具有对称性。对于一个独立的物体如分子而言, 可以观察到有五种对称元素:

对称轴 C ;

对称平面 σ ;

倒反中心 i ;

非真对称轴 S ;

恒等 E 。

这些对称元素最好是通过各种对称操作来理解, 而对称操作是几何学上确定分子交换等价部分的方法。这五种对称操作是:

C_n : 分子围绕着对称轴作角度为 $360^\circ/n$ 的旋转, n 称之为旋转阶 (二重轴、三重轴等);

σ : 所有原子通过分子的对称平面的反映;

i : 所有原子通过分子的对称中心的倒反;

S_n : 分子旋转 $360^\circ/n$ 的角度之后, 所有原子再通过一个与旋转轴垂直的平面的反映, 这种复合操作 (同样地它也可以先反映然后再旋转) 称为非真旋转;

E : 恒等是使分子保持不变的操作。

旋转阶最高的旋转轴称为旋转主轴; 通常将其安置在垂直方向上, 并指定为分子的 z 轴。与主轴垂直的反映平面称为水平平面 (h); 含有主轴的反映平面称为垂直平面 (v); 如果垂直平面与水平平面相交成二重旋转轴, 则它又称为等分平面 (d)。

在一个分子上就可以完成的一整套对称操作称之为分子的对称群或点群, 而点群阶次便是其包含的对称操作数。表 A2.1 列出了各种点群及其对称元素和实例。如果将全书中提到的大量点群对称的例子充实到这些实例中是十分有益的, 依此将可以逐步掌握识别分子中存在的各种对称元素的简便方法。

表 A2.1 点 群

点群	对称元素	实 例
C_1	E	CHFCIBr
C_s	E, σ	SO ₂ FB ₂ , HOCl, BFCIBr
C_i	E, i	CHClBr ·· CHClBr(交错)
C_2	E, C_2	H ₂ O ₂ , 顺 - [Co(en) ₂ X ₂]
C_3	E, C_3	PPh ₃ (螺旋桨)
C_{2v}	$E, C_2, 2\sigma_v$	H ₂ O(V型), H ₂ CO(Y型), ClF ₃ (T型), SF ₆ (跷板型), SiH ₂ Cl ₂ , 顺 - [Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂], C ₆ H ₆ Cl
C_{3v}	$E, C_3, 3\sigma_v$	GeH ₄ , Cl ₂ , PCl ₃
C_{4v}	$E, C_4, 4\sigma_v$	SF ₄ Cl, IF ₅ , XeOF ₄
C_{6v}	$E, C_6, 6\sigma_v$	[Ni(η^5 -C ₆ H ₅)(NO)]
$C_{\infty v}$	$E, C_{\infty}, \infty\sigma_v$	[Cr(η^6 -C ₆ H ₆)(η^5 -C ₅ Me ₅)]
C_{2h}	E, C_2, σ_h, i	NO, HCN, COS
C_{3h}	E, C_3, σ_h, i	反 - N ₂ F ₄
C_{4h}	E, C_4, σ_h, i	B(OH) ₃
D_2	$E, C_2, 3C_2'$	[Re ₂ (μ, η^2 -SO ₄) ₄]
D_{2d}	$E, C_2, 2C_2', 2\sigma_d, S_4$	三齿 [M(chel) ₃], C ₂ H ₆ (歪扭)
D_{3d}	$E, C_3, 3C_2', 3\sigma_d, i, S_6$	B ₂ Cl ₄ (蒸气, 交错), As ₄ S ₄
D_{4d}	$E, C_4, 4C_2', 4\sigma_d, S_8$	R ₃ W \equiv WR ₃ (交错)
D_{3h}	$E, C_3, 3C_2', 2\sigma_v, \sigma_h, i$	S ₈ (王冠), 环 - B ₁₀ H ₁₀ ²⁺
D_{6h}	$E, C_6, 5C_2', 5\sigma_v, \sigma_h, S_6$	B ₂ Cl ₄ (平面型), B ₂ H ₆ , 反 - [Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂], 反 - [Co(NH ₃) ₂ Cl ₂ Br ₂] ⁻ , 1,4 - C ₆ H ₄ Cl ₂
D_{2h}	$E, C_2, 3C_2', 3\sigma_v, \sigma_h, S_2$	反 - [Co(NH ₃) ₂ Cl ₂ Br ₂] ⁻ , 1,4 - C ₆ H ₄ Cl ₂
D_{4h}	$E, C_4, 4C_2', 4\sigma_v, \sigma_h, i, S_4$	BCl ₃ , PF ₅ , B ₃ N ₃ H ₆ , [ReH ₅] ²⁺
D_{6h}	$E, C_6, 5C_2', 5\sigma_v, \sigma_h, S_6$	XeF ₄ , PtCl ₄ ²⁻ , 反 - [Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺ , [Re ₂ Cl ₈] ²⁻ , 环 - 1,6 - C ₂ B ₄ H ₆
D_{3h}	$E, C_3, 3C_2', 3\sigma_v, \sigma_h, S_6$	[Fe(η^5 -C ₅ H ₅) ₂] 重叠, B ₃ H ₃ ²⁺ , IF ₇
D_{6h}	$E, C_6, 5C_2', 5\sigma_v, \sigma_h, i, S_6$	C ₆ H ₆
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, \infty C_2', \infty\sigma_v, \sigma_h, i$	Cl ₂ , CO ₂
S_4	E, S_4	环 - Cl ₄ B ₄ N ₄ R ₄
T_d	$E, 4C_3, 6C_2, 3C_2', 3S_4$	SiF ₄ , B ₄ Cl ₄ , [Ni(CO) ₄], [Ir ₄ (CO) ₁₂]
T_h	$E, 4C_3, 3C_2, 3C_2', 3\sigma_h, i, 4S_6$	[Co(NO ₂) ₆] ³⁻ (反NO ₂ 基团重叠) [M(η^2 -NO ₂) ₆] ²⁺ , [W(NMe ₂) ₆]
O_h	$E, 3C_4, 4C_3, 6C_2, 3\sigma_h, 6\sigma_d, i, 3S_4, 4S_6$	SF ₆ , B ₆ H ₆ ²⁺ (八面体)
I_h	$E, 6C_5, 10C_3, 15C_2, 15\sigma_v, i, 12S_6, 10S_8$	B ₁₂ H ₁₂ ²⁺ (二十面体)

在下列流程图中提出了确定任何给定物种点群对称性的简便方法¹。从流程图的顶部开始, 每条垂直线上都提出一个问题, 如果答案为“肯定”, 则往右边移动; 如果答案为“否定”, 则往左边移动, 直到得到正确的点群。文献²⁻⁵还设计出了其它的类似图表。

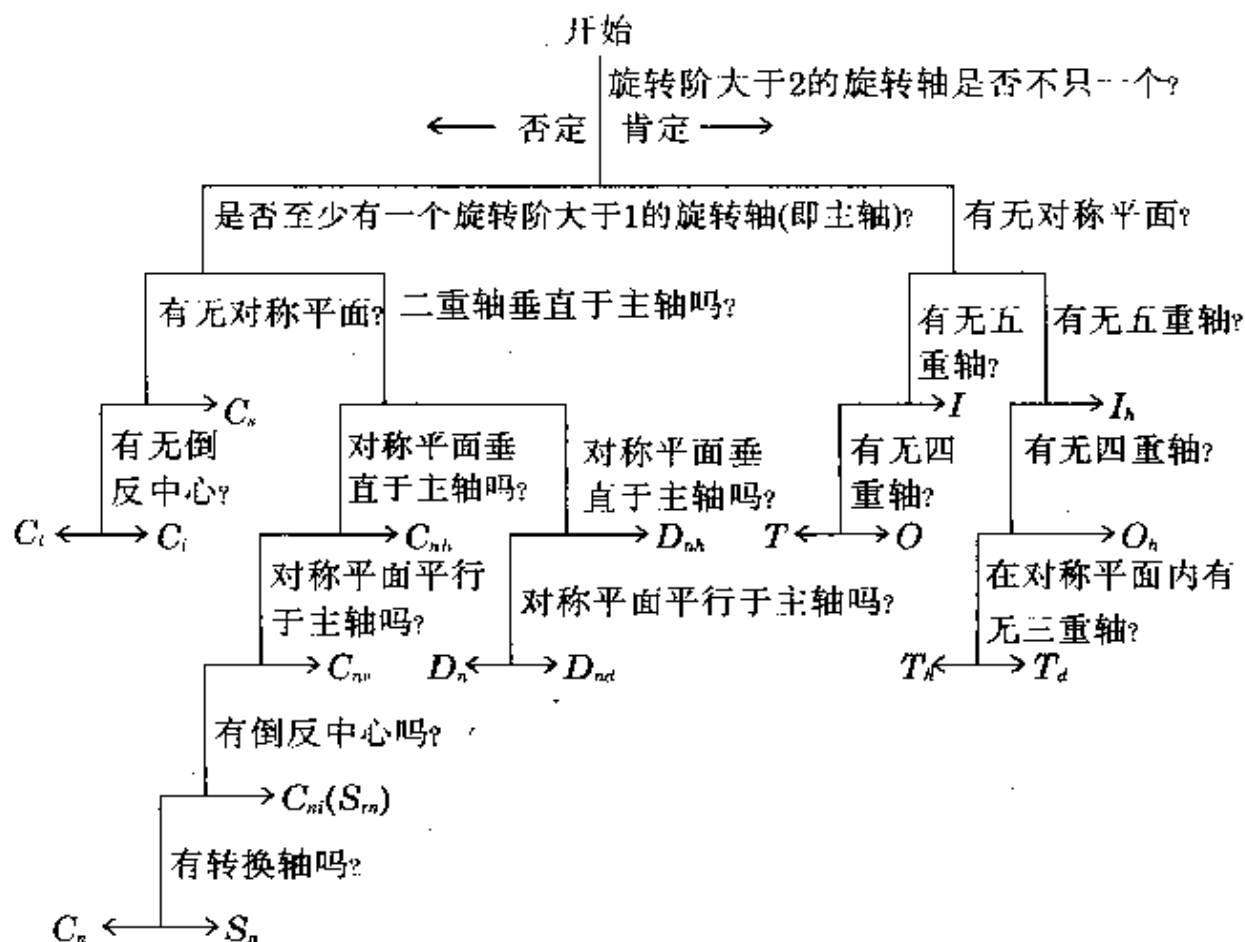


图 A2.1

¹ J. Donohue, A "tree" for identification of the point groups, *Sov. Phys. Crystallogr.* **26**, 516(1981); *Kristallografiya* **26**, 908—9(1981).

² R. L. Carter, A flow chart approach to point group classification, *J. Chem. Educ.* **45**, 44(1968).

³ F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd edn., pp. 45—7, Wiley—Interscience, New York, 1971.

⁴ J. D. Donaldson and S. D. Ross, *Symmetry and Stereochemistry*, pp. 35—49, Intertext Books, London, 1972.

⁵ J. A. Salthouse and M. J. Ware, *Point Group Character Tables and Related Data*, p. 29, Cambridge University Press, 1972.

附录3 一些非SI单位及换算因数[†]

物理量	单位名称	单位符号	单位的定义
长度	埃	Å	10^{-10}m
时间	分	min	60s
	小时	h	3600s
	天	d	86400s
能量	尔格	erg	10^{-7}J
	千瓦小时	kWh	$3.6 \times 10^6\text{J}$
	热化学卡	cal _{th}	4.184J
力	达因	dyn	10^{-5}N
压力	巴	bar	10^5Pa
	大气压	atm	101325Pa
	毫米汞柱	mmHg	$13.5951 \times 9.80665\text{Pa}$ 即 133.322Pa
	托	Torr	(101325/760)Pa
磁通(量)	麦克斯韦	Mx	10^{-8}Wb
磁通密度 (磁感)	高斯	G, Gs	10^{-4}T
动力粘度	泊	P	$10^{-1}\text{Pa}\cdot\text{s}$
浓度	—	M	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
放射性活度	居里	Ci	$3.7 \times 10^{10}\text{s}^{-1}$
放射性辐照(量)	伦琴	R	$2.58 \times 10^{-4}\text{C}\cdot\text{kg}^{-1}$
吸收剂量	拉德	rad	$10^{-2}\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
角	度	°	$1^\circ = (\pi/180)\text{弧度}$

[†] 摄氏温度(°C)的分度与开尔文(K)的相同。摄氏温度(t °C)与热力学温度 T 有关,根据定义: $t(^\circ\text{C}) = T - 273.15\text{K}$ 。

一些有用的换算因子:

1m = 3.2808399英尺 = 39.370079英寸

1英寸 = 25.4mm(定义)

1法定英里 = 1.609344km

1光年 $=9.46055 \times 10^{12}$ km

1英亩 $=4046.8564\text{m}^2$

1加仑(英国标准) $=1.200949$ 加仑(美国) $=4.545960\text{l}$

1加仑(美国) $=0.8326747$ 加仑(英国标准) $=3.7854118\text{l}$

1磅(常衡) $=0.45359237\text{kg}$

1盎司(常衡) $=28.349527\text{g}$

1盎司(金衡) $=31.103486\text{g}$

1克拉 $=3.08647$ 格令 $=200\text{mg}$

1吨 $=1000\text{kg}=2204.6226$ 磅 $=1.1023113$ 美吨

1美吨 $=907.18474\text{kg}=2000$ 磅 $=0.89285714$ 英吨

1英吨 $=1016.0469\text{kg}=2240$ 磅 $=1.120$ 美吨

1大气压 $=101325\text{Pa}=1.01325$ 巴 $=760$ 托 $=14.69595$ 磅/英寸²

$1\text{Pa}=10^{-5}$ 巴 $\sim 1.019716 \times 10^{-1}\text{kgm}^{-2}=0.986923 \times 10^{-5}\text{atm}$

1毫达因/埃($1\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$) $=100\text{Nm}^{-1}$

1热化学卡 $=4.184\text{J}$ (定义)

1电子伏特(1eV) $=1.60219 \times 10^{-19}\text{J}$

1电子伏特/分子($1\text{eV}/\text{molecule}$) $=96.48456\text{kJmol}^{-1}=23.06036\text{kcal mol}^{-1}$

附录4 元素在地壳岩层中的丰度/ppm(即g/吨)^{*}

编号	元素	ppm	Σ%	编号	元素	ppm	编号	元素	ppm	编号	元素	ppm
1	O	455 000	45.50	20	Cl	126	39	Th	8.1	58	Tl	0.7
2	Si	272 000	72.70	21	Cr	122	40	Sm	7.0	59	Tm	0.5
3	Al	83 000	81.00	22	Ni	99	41	Gd	6.1	60	I	0.46
4	Fe	62 000	87.20	23	Rb	78	42	Er	3.5	61	In	0.24
5	Ca	46 600	91.86	24	Zn	76	43	Yb	3.1	62	Sb	0.2
6	Mg	27 640	94.62	25	Cu	68	44	Hf	2.8	63	Cd	0.16
7	Na	22 700	96.89	26	Ce	66	45	Cs	2.6	64	Ag	0.08
8	K	18 400	98.73	27	Nd	40	46	Br	2.5		Hg	0.08
9	Ti	6 320	99.36	28	La	35	47	U	2.3	66	Se	0.05
10	H	1 520	99.51	29	Y	31	48	Sn	2.1	67	Pd	0.015
11	P	1 120	99.63	30	Co	29		Eu	2.1	68	Pt	0.01
12	Mn	1 060	99.73	31	Sc	25	50	Be	2	69	Bi	0.008
13	F	544	99.79	32	Nb	20	51	As	1.8	70	Os	0.005
14	Ba	390	99.83	33	N	19	52	Ta	1.7	71	Au	0.004
15	Sr	384	99.86		Ga	19	53	Ge	1.5	72	Ir	0.001
16	S	340	99.90	35	Li	18	54	Ho	1.3		Te	0.001
17	C	180	99.92	36	Pb	13	55	Mo	1.2	74	Re	0.0007
18	Zr	162	99.93	37	Pr	9.1		W	1.2	75	Ru	0.0001
19	V	136	99.95	38	B	9		Tb	1.2		Rh	0.0001

^{*} 摘自W.S.Fyfe, *Geochemistry*, Oxford University Press, 1974.并结合新近的资料作了一些修正和补充。

附录5 各种氧化态(注在括号里)的有效 离子半径/pm[†]

s 区		p 区					
Li (+1) 8	Be (+2) 45	B (+3) 27	C (+4) 38	N (+3) [†] 146 (+5) 38 (+2) 73	O (+2) 140	F (+1) 133 (+2) 6	
Na (+1) 102	Mg (+2) 72	Al (+3) 51	Si (+4) 40	P (+3) 44 (+5) 35	S (+2) 184 (+4) 37 (+6) 29	Cl (+1) 144 (+3) 12 (+5) 31 (+7) 27	
K (+1) 138	Ca (+2) 100	Ga (+3) 62	Ge (+2) 73 (+4) 51	As (+3) 58 (+5) 46	Se (+2) 98 (+4) 50 (+6) 42	Br (+1) 146 (+3) 19 (+5) 31 (+7) 28	
Rb (+1) 152	Sr (+2) 118	In (+3) 60	Sn (+2) 116 (+4) 64	Sb (+3) 78 (+5) 60	Te (+2) 227 (+4) 67 (+6) 56	I (+1) 220 (+3) 45 (+5) 53	Xe (+2) 48
Cs (+1) 167	Ba (+2) 135	Tl (+1) 150 (+3) 64	Pb (+2) 146 (+4) 71	Bi (+3) 103 (+5) 76	Po (+4) 94 (+6) 67	At (+3) 63	
Fr (+1) 180	Ra (+2) 140						

d 区											
Sc (+3) 74 (+2) 87 (+4) 60 (+5) 51 (+6) 40 (+7)	Ti (+3) 80 (+4) 67 (+2) 76 (+1) 72 (+5) 51 (+6)	V (+3) 79 (+4) 66 (+2) 74 (+1) 70 (+5) 51 (+6)	Cr (+3) 73 (+2) 80 (+4) 61 (+5) 51 (+6) 44	Mn (+3) 75 (+2) 82 (+4) 65 (+5) 57 (+6) 49 (+7) 39	Fe (+3) 78 (+2) 85 (+4) 68 (+5) 58 (+6) 50 (+7) 41	Co (+3) 76 (+2) 83 (+4) 66 (+5) 56 (+6) 48	Ni (+3) 75 (+2) 82 (+4) 65 (+5) 55 (+6) 47	Cu (+2) 77 (+1) 74 (+3) 69 (+4) 61 (+5) 53	Zn (+2) 74		
Y (+3) 90	Zr (+4) 72	Nb (+5) 72 (+4) 68 (+3) 64	Mo (+6) 61 (+5) 61 (+4) 59	Tc (+7) 64 (+6) 60 (+5) 56 (+4) 52	Ru (+6) 62 (+5) 58 (+4) 54 (+3) 50	Rh (+5) 60 (+4) 56 (+3) 52	Pd (+4) 58 (+3) 54 (+2) 50	Ag (+1) 79 (+2) 75 (+3) 69	Cd (+2) 75		
La (+3) 103	Hf (+4) 71	Ta (+5) 72 (+4) 68 (+3) 64	W (+6) 61 (+5) 61 (+4) 59	Re (+7) 63 (+6) 59 (+5) 55 (+4) 51	Os (+6) 62 (+5) 58 (+4) 54 (+3) 50	Ir (+5) 60 (+4) 56 (+3) 52	Pt (+4) 58 (+3) 54 (+2) 50	Au (+3) 77 (+1) 74 (+2) 70	Hg (+2) 102		
Ac (+3) 112											

f 区											
Ce (+3) 102 (+4) 87	Pr (+3) 99 (+4) 81	Nd (+3) 104 (+4) 76	Pm (+3) 97	Sm (+3) 107 (+2) 99	Eu (+3) 107 (+2) 94	Gd (+3) 103 (+2) 93	Tb (+3) 102 (+2) 90	Dy (+3) 101 (+2) 91	Ho (+3) 101 (+2) 90	Er (+3) 100 (+2) 89	Tm (+3) 100 (+2) 88
Yb (+2) 102 (+3) 94 (+4) 86 (+5) 78 (+6) 70	Lu (+3) 99 (+2) 94 (+4) 86 (+5) 78 (+6) 70	U (+3) 103 (+4) 89 (+5) 81 (+6) 73 (+7) 65	Np (+3) 104 (+4) 90 (+5) 82 (+6) 74 (+7) 66	Pu (+3) 100 (+4) 86 (+5) 78 (+6) 70 (+7) 62	Am (+3) 107 (+4) 93 (+5) 85 (+6) 77 (+7) 69	Cm (+3) 102 (+4) 88 (+5) 80 (+6) 72 (+7) 64	Bk (+3) 101 (+4) 87 (+5) 79 (+6) 71 (+7) 63	Cf (+3) 100 (+4) 86 (+5) 78 (+6) 70 (+7) 62	Es (+3) 100 (+4) 86 (+5) 78 (+6) 70 (+7) 62	Fm (+3) 100 (+4) 86 (+5) 78 (+6) 70 (+7) 62	Mn (+3) 100 (+4) 86 (+5) 78 (+6) 70 (+7) 62

[†] 除了用罗马数字Ⅲ,Ⅳ等为上标注明配位数外,其余的数值均表示配位数为6时的有效离子半径,〔所有数据均摘自R.D.Shannon,Acta Cryst, A32,751—67(1976)〕

注:表中“ls”为“低自旋”;“hs”为“高自旋”。——译者注

附录6 诺贝尔化学奖

- 1901年 J.H. Van't Hoff (柏林): 因发现化学动力学定律及溶液渗透压。
- 1902年 E. Fischer (柏林): 因合成糖及嘌呤。
- 1903年 S. Arrhenius (斯德哥尔摩): 因提出电离理论。
- 1904年 W. Ramsay (大学学院, 伦敦): 因发现空气中的惰性气体元素并确定它们在周期系中的位置。
- 1905年 A. Von Baeyer (慕尼黑): 因在有机染料及氢化芳族化合物方面的工作, 促进了有机化学及化学工业的发展。
- 1906年 H. Moissan (巴黎): 因离析出元素氟并改进了电炉。
- 1907年 E. Buchner (柏林): 因生化研究并发现了非细胞发酵。
- 1908年 E. Rutherford (Manchester): 因研究元素的蜕变及放射性物质化学。
- 1909年 W. Ostward (Gross—Bothen): 因催化方面的工作以及研究化学平衡和反应速率所遵循的基本原理。
- 1910年 O. Wallach (Göttingen): 因在脂环化合物方面的开拓性工作。
- 1911年 Marie Curie (巴黎): 因发现元素镭和钋, 分离出镭并研究了这种不寻常元素的性质及化合物。
- 1912年 V. Grignard (Nancy): 因发现Grignard试剂;
P. Sabatier (Toulouse): 因发现有机物在金属细粉存在时氢化的方法。
- 1913年 A. Werner (苏黎士): 因在分子中原子成键方面的工作, 这一工作有助于说明较早期的研究, 特别是给无机化学的研究开辟了新的领域。
- 1914年 T. W. Richard (哈佛): 因精确测定了大量化学元素的原子量。
- 1915年 R. Willstätter (慕尼黑): 因发现植物色素特别是叶绿素。
- 1916年 未颁发。
- 1917年 未颁发。
- 1918年 F. Haber (Berlin—Dahlem): 因实现了由单质合成氨。
- 1919年 未颁发。
- 1920年 W. Nerst (柏林): 因热化学方面的工作。
- 1921年 F. Soddy (Oxford): 因对放射性物质化学知识的贡献以及对同位素起源及性质的研究。

- 1922年 F. W. Aston (Cambridge): 因利用质谱仪发现了大量的非放射性元素同位素以及由于阐明了整数定律。
- 1923年 F. Pregl (Graz): 因发明了有机物质的微量分析法。
- 1924年 未颁发。
- 1925年 R. Zsigmondy (Göttingen): 因发现了用以说明胶体溶液具有不均匀体系性质的方法, 这些方法成为现代胶体化学的基础。
- 1926年 T. Svedberg (Uppsala): 因分散系方面的工作。
- 1927年 H. Wieland (慕尼黑): 因确定胆汁酸及其有关物质的成分。
- 1928年 A. Windaus (Göttingen): 因确定甾醇的组成及其与维生素的关系。
- 1929年 A. Harden (伦敦)和H. Von Euler-Chelpin (斯德哥尔摩): 因研究糖的发酵及发酵酶。
- 1930年 H. Fischer (慕尼黑): 因确定血红素及叶绿素的成分, 特别是由于合成了血红素。
- 1931年 C. Bosch和F. Bergius (Heidelberg): 因发明和改进了化学高压技术。
- 1932年 I. Langmuir (Schenectady, 纽约): 因开创并研究了表面化学。
- 1933年 未颁发。
- 1934年 H. C Urey (Columbia, 纽约): 因发现重氢。
- 1935年 F. Joliot和Irène Joliot—Curie(巴黎): 因合成新的放射性元素。
- 1936年 P. Debye (Berlin—Dahlem): 因研究偶极矩以及X射线衍射和气体中的电子而对分子结构知识所作的贡献。
- 1937年 W. N. Haworth (Birmingham): 因研究碳水化合物及维生素C。
P. Karrer (苏黎士): 因研究类胡萝卜素、核黄素及维生素A和维生素B₂。
- 1938年 R. Kuhn (Heidelberg): 因在类胡萝卜素及维生素方面的工作。
- 1939年 A. F. J. Butenandt (柏林): 因在性激素方面的工作。
L. Ruzicka (苏黎士): 因在聚亚甲基及高级萜烯方面的工作。
- 1940年 未颁发。
- 1941年 未颁发。
- 1942年 未颁发。
- 1943年 G. Hevesy (斯德哥尔摩): 因在化学过程的研究中应用同位素作示踪物。
- 1944年 O. Hahn (Berlin—Dahlem): 因发现重核的裂变。

- 1945年 A. J. Virtanen (Helsingfors): 因在农业化学及营养化学特别是饲料储存方面的研究和发现。
- 1946年 J. B. Sumner (Cornell): 因发现酶可以结晶。
J. H. Northrop和W. M. Stanley (Princeton): 因制得纯净的酶和病毒蛋白。
- 1947年 R. Robinson (牛津): 因研究具有生物学意义的植物制品特别是生物碱。
- 1948年 A. W. K. Tiselius (Uppsala): 因发现电泳和吸附分析, 特别是由于发现了血清蛋白的复杂性质。
- 1949年 W. F. Giaque (Berkeley): 因在化学热力学领域尤其是研究物质在极低温度下的性质所作的贡献。
- 1950年 O. Diels (Kiel)和K. Alder (Cologne): 因发现和改进了双烯的合成。
- 1951年 E. M. McMillan和G. T. Seaborg (Berkeley): 因在超铀元素化学方面的发现。
- 1952年 A. J. P. Martin (伦敦)和R. L. M. Synge (Bucksburn) 因发明分配色谱法。
- 1953年 H. Staudinger (Freiburg): 因在大分子化学领域中的发现。
- 1954年 L. Pauling (加州理工学院, Pasadena): 因研究化学键的性质及其在阐明配合物结构中的应用。
- 1955年 V. du Vigneaud (纽约): 因合成具有生物化学价值的含硫化合物, 特别是首次合成了多肽激素。
- 1956年 C. N. Hinshelwood (Oxford)和N. N. Semenov (莫斯科): 因研究化学反应机理。
- 1957年 A. Todd (Cambridge): 因研究核苷酸和核苷酸辅酶。
- 1958年 F. Sanger (Cambridge): 因研究蛋白质尤其是胰岛素的结构。
- 1959年 J. Heyrovský (布拉格): 因发现和改进了极谱分析法。
- 1960年 W. F. Libby (Los Angeles): 因在考古学、地质学、地球物理学及其它科学分支中利用C-14测定年代。
- 1961年 M. Calvin (Berkeley): 因研究二氧化碳在植物中的吸收。
- 1962年 J. C. Kendrew和M. F. Perutz (Cambridge): 因研究球蛋白的结构。
- 1963年 K. Ziegler (Mülheim/Ruhr)和G. Natta (Milan): 因研究高聚物化学及工艺。
- 1964年 Dorothy Crowfoot Hodgkin (Oxford): 因用X射线技术确定重要

的生物化学物质的结构。

- 1965年 R.B.Woodward (Harvard): 因在有机合成工艺方面的杰出成就。
- 1966年 R.S.Mulliken(芝加哥): 因研究化学键及用分子轨道法研究分子的电子结构方面的重要工作。
- 1967年 M.Eigen(Göttingen): R.G.W.Norrish(Cambridge)和G.Porter(伦敦): 因研究用很短的能量脉冲干扰化学平衡而产生的极快速化学反应。
- 1968年 L.Onsager(Yale): 因发现以他的名字命名的倒易关系, 倒易关系是不可逆过程的热力学基础。
- 1969年 D.H.R.Barton(帝国学院, 伦敦)和O.Hassel(奥斯陆): 因发展构象概念及其在化学中的应用。
- 1970年 L.F.Leloir(布宜诺斯艾利斯): 因发现糖的核苷酸及其在碳水化合物的生物合成中的作用。
- 1971年 G.Herzberg(渥太华): 因对分子特别是对自由基的电子结构及几何学知识的贡献。
- 1972年 C.B.Anfinsen(Bethesda): 因在核糖核酸酶特别是关于氨基酸顺序与生物活性构象间联系方面的工作;
S.Moore和W.H.Stein(Rockefeller, 纽约): 因研究核糖核酸酶分子活性中心的化学结构与其催化活性之间的关系所作的贡献。
- 1973年 E.O.Fischer(慕尼黑)和G.Wilkinson(帝国学院, 伦敦): 因分别独立地完成了有机金属的所谓夹心化合物化学方面的首创性工作。
- 1974年 P.J.Flory(Stanford): 因在大分子物理化学方面的理论及实验两方面的重要成就。
- 1975年 J.W.Cornforth(Sussex): 因研究酶-催化反应的立体化学;
V.Prelog(苏黎士): 因研究有机分子及反应的立体化学。
- 1976年 W.N.Lipscomb(Harvard): 因研究硼烷的结构并由此说明其化学成键问题。
- 1977年 I.Prigogine(布鲁塞尔): 因研究非平衡态热力学尤其是耗散结构理论。
- 1978年 P.Mitchell(Bodmin, Cornwall): 因阐述化学渗透理论从而理解能量传递所作的贡献。
- 1979年 H.C.Brown(Purdue)和G.Wittig(Heidelberg): 因发展了将硼化合物及磷化合物分别作为有机合成的重要试剂。
- 1980年 P.Berg(Stanford): 因研究核酸的生物化学特别考虑到对复合

DNA的研究;

W.Gilbert(Harvard)和F.Sanger(Cambridge): 因确定了核酸的基本顺序。

1981年 F.Fukui(京都)和R.Hoffmann(Cornell): 因对化学反应性进行量子力学研究。

1982年 A.Klug(Cambridge): 因改进了晶相电子显微镜并对具有生物化学意义的核酸-蛋白质配合物作了结构上的说明。

1983年 H.Taube(Stanford): 因研究金属配合物的电子转移反应机理。

1984年 R.B.Merrifield(Rockefeller,纽约):因研究肽的固相合成。

附录7 诺贝尔物理学奖

- 1901年 W.C.Röntgen(慕尼黑): 因发现不平常(随后以其名字命名)的射线(即X射线)。
- 1902年 H.A.Lorentz (Leiden)和P.Zeeman(阿姆斯特丹): 因研究磁性对辐射现象的影响。
- 1903年 H.A.Becquerel (综合工科学学校, 巴黎): 因发现自发放射性;
P.Curie和Marie Curie(巴黎): 因研究H.Becquerel所发现的放射现象。
- 1904年 Lord Rayleigh(皇家学院, 伦敦): 因研究一些最重要的气体的密度, 并由于发现了与这些研究有关的氩。
- 1905年 P.Lenard (Kiel): 因在阴极射线方面的工作。
- 1906年 J.J.Thomson (Cambridge): 因在气体导电方面的理论及实验研究。
- 1907年 A.A.Michelson (Chicago): 因发明精密的光学仪器并用这些仪器进行了光谱学及计量学研究。
- 1908年 G.Lippmann (巴黎): 因根据干涉现象在照相上发明彩色复制法。
- 1909年 G.Marconi (伦敦)和F.Braun (Strasbourg): 因改进了无线电报术。
- 1910年 J.D.Van der Waals (阿姆斯特丹): 因提出气体及液体的状态方程。
- 1911年 W.Wien (Würzburg): 因发现热辐射所遵循的定律。
- 1912年 G.Dalén (斯德哥尔摩): 因发明用于灯塔和浮标照明的带有气体储存器的自动调节器。
- 1913年 H.Kamerlingh Onnes (Leiden): 因研究在低温下物质的性质并因制得液氮。
- 1914年 M.Von Laue (Frankfurt): 因发现晶体的X射线衍射。
- 1915年 W.H.Bragg (大学学院, 伦敦)和W.L.Bragg (曼彻斯特): 因用X射线分析晶体的结构。
- 1916年 未颁发。
- 1917年 C.G.Barkla (Edinburgh): 因发现各种元素的标识X辐射。
- 1918年 M.Planck (柏林): 因发现能量子为物理学的进步做出贡献。
- 1919年 J.Stark (Greifswald): 因发现隧道光线的Doppler效应及谱线在电场中的分裂。
- 1920年 C.E.Guillaume (Sèvres): 因发现镍钢合金中的反常现象为物理学

中的精密测量做出贡献。

- 1921年 A.Einstein (柏林): 因对理论物理学的贡献,特别是发现了光电效应定律。
- 1922年 N.Bohr (哥本哈根): 因研究原子结构及其辐射。
- 1923年 R.A.Millikan (加州理工学院, Pasadena): 因基元电荷及光电效应方面的工作。
- 1924年 M.Siegbahn (Uppsala): 因X射线光谱学领域的发现和研究。
- 1925年 J.Franck (Göttingen)和G.Hertz (Halle): 因发现了电子碰撞原子所遵从的定律。
- 1926年 J.Perrin (巴黎): 因物质的不连续性结构研究,特别由于发现了沉降平衡。
- 1927年 A.H.Compton (Chicago): 因发现了Compton效应。C.T.R.Wilson (Cambridge): 因发现借助蒸汽凝结使带电粒子的径迹可见的方法。
- 1928年 O.W.Richardson (帝王学院, 伦敦): 因发现热离子现象,特别是发现了Richardson定律。
- 1929年 L.V.de Broglie (巴黎): 因发现电子的波动性。
- 1930年 V.Raman (Calcutta): 因在光的散射方面的工作并发现了Raman效应。
- 1931年 未颁发。
- 1932年 W.Heisenberg (Leipzig): 因创立量子力学,尤其是量子力学的应用而导致发现氢的同位素。
- 1933年 E.Schrödinger (柏林)和P.A.M.Dirac (Cambridge): 因发现原子理论的新的扩展形式。
- 1934年 未颁发。
- 1935年 J.Chadwick (Liverpool): 因发现中子。
- 1936年 V.F.Hess(Innsbruck): 因发现宇宙辐射。
C.D.Anderson (加州理工学院, Pasadena): 因发现正电子。
- 1937年 C.J.Davisson (纽约)和G.P.Thomson(伦敦): 因实验发现了晶体的电子衍射。
- 1938年 E.Fermi (罗马): 因论证了存在着由中子辐射而产生的新放射性元素,并发现了由慢中子完成的核反应。
- 1939年 E.O.Lawrence (Berkely): 因发明和发展了回旋加速器,并用其取得的成果,特别是由于论及人造放射性元素。
- 1940年 未颁发。

- 1941年 未颁发。
- 1942年 未颁发。
- 1943年 O.Stern (Pittsburgh): 因发展了分子射线的方法并发现了质子的磁矩。
- 1944年 I.I.Rabi(Columbia, 纽约): 因发现记录原子核磁性质的共振法。
- 1945年 W.Pauli (苏黎士): 因发现不相容原理(亦称为Pauli原理)。
- 1946年 P.W.Bridgman (Harvard): 因发明了产生极高压的装置并在高压物理学领域中的发现。
- 1947年 E.V.Appleton (伦敦): 因高层大气物理学方面的工作, 特别是发现了所谓的Appleton层。
- 1948年 P.M.S.Blackett (Manchester): 因发展了Wilson云雾室法同时在核物理学领域中的发现, 并发现了宇宙辐射。
- 1949年 H.Yukawa (京都): 因根据核力研究预言了介子的存在。
- 1950年 C.F.Powell (Bristol): 因发展了研究核过程的照相法, 并用此发现了一些介子。
- 1951年 J.D.Cockroft (Harwell)和E.T.S.Walton(都柏林): 因用人工加速的原子粒子使原子核嬗变方面的先驱工作。
- 1952年 F.Bloch (Stanford)和E.M.Purcell (Harvard): 因发展了核磁的精密测量新方法及相关发现。
- 1953年 F.Zernike (Groningen): 因发现了相衬显微法并发明了相衬显微镜。
- 1954年 M.Born (Edinburgh): 因量子力学方面的研究, 特别是由于波函数的统计说明。
W.Bothe (Heidelberg): 因发明叠合法及由此而获得的发现。
- 1955年 W.E.Lamb (Stanford): 因发现氢光谱的精细结构。
P.Kusch (Columbia, 纽约): 因精确测定电子的磁矩。
- 1956年 W.Shockley (Pasadena), J.Bardeen (Urbana)和W.H.Brattain (Murray Hill): 因半导体方面的研究及发现晶体管的效用。
- 1957年 T.Lee (Columbia)和C.Yang (Princeton): 因对宇称定律的透彻研究及由此导至基本粒子的重要发现。
- 1958年 P.A.Cherenkov, I.M.Frank和I.E.Tamm(莫斯科): 因发现并解释了Cherenkov效应。
- 1959年 E.Segrè和O.Chamberlain (Berkeley): 因发现反质子。
- 1960年 D.A.Glaser (Berkeley): 因发明气泡室。

- 1961年 R.Hofstadter (Stanford): 因首创性地研究原子核里的电子辐射及关于核结构的发现。
R.L.Mössbauer (慕尼黑): 因研究 γ 辐射的共振吸收及发现 Mössbauer效应。
- 1962年 L.D.Landau (莫斯科): 因首创物质(特别是液氦)的凝聚理论。
- 1963年 E.P.Wigner (Princeton): 因原子核和基本粒子理论方面的工作, 特别是基本对称原理的发现和应用。
Maria Goeppert—Mayer (La Jolla)和J.H.Jensen (Heidelberg): 因发现原子核的壳层结构。
- 1964年 C.H.Townes (麻省理工学院)和N.G.Basov, A.M.Prokhorov (莫斯科): 因量子电子学领域中的重要工作, 及由此而制成以微波激射—激光原理为基础的振荡器和放大器。
- 1965年 S.Tomonaga (东京), J.Schwinger (Cambridge, Massachusetts)和R.P.Feynman (加州理工学院, Pasadena): 因量子电动力学的基本研究而对基本粒子物理学产生的深远影响。
- 1966年 A.Kastler (巴黎): 因发现并发展了研究原子核磁共振的光学方法。
- 1967年 H.A.Bethe (Cornell): 因对核反应理论的贡献, 特别是发现了恒星中能量产生的原因。
- 1968年 L.W.Alvarez (Berkeley): 因对基本粒子物理学决定性的贡献, 尤其是发现了大量的共振态, 从而能运用氢泡室技术及数据分析。
- 1969年 M.Gell—Mann(加州理工学院, Pasadena): 因基本粒子分类及其相互作用方面的贡献和发现。
- 1970年 H.Alfvén(斯德哥尔摩): 因磁流体力学上的发现及其在等离子体物理学各领域的富有成果的应用。
L.Néel (Grenoble): 因发现铁磁性及抗铁磁性而致其在固体物理学中的重要应用。
- 1971年 D.Gabor (帝国学院, 伦敦): 因发明和发展了全息照像术。
- 1972年 J.Bardeen (Urbana), L.N.Cooper (Providence)和J.R.Schrieffer (Philadelphia): 因提出超导理论(通常称为BCS理论)。
- 1973年 L.Esaki (Yorktown Heights)和I.Giaever (Schenectady): 因实验发现半导体以及超导体中的隧道现象。
B.D.Josephson (Cambridge): 因理论上预言了超导电流通过隧道障碍的性质, 特别是那些通常称之为Josephson效应的现象。
- 1974年 M.Ryle和A.Hewish (Cambridge): 因射电天文物理学方面的首创

性研究——Ryle的观察和发明,特别是他发明了光栅合成技术; Hewish则在发现脉冲星中起决定性作用。

1975年 A.Bohr (哥本哈根), B.Mottelson(哥本哈根)和J.Rainwater (纽约): 因发现了原子核中的会聚运动与粒子运动之间的关系,并以此为基础发展了原子核结构理论。

1976年 B.Richter (Stanford)和S.C.C.Ting (麻省理工学院): 因发现了一种新型重基本粒子。

1977年 P.W.Anderson (Murray Hill), N.F.Mott (Cambridge)和J.H.van Vleck (Harvard): 因磁体系的和有序体系的电子结构方面的基本理论研究。

1978年 P.L.Kapitsa (莫斯科): 因低温物理领域中的基本发明和发现。
A.A.Penzias和R.W.Wilson (Holmdel): 因发现了宇宙微波背景辐射。

1979年 S.L.Glashow (Harvard), A.Salam(帝国学院,伦敦)和S.Weinberg (Harvard): 因对基本粒子间的统一弱相互作用和电磁相互作用理论上的贡献,特别包括预言了弱中子流。

1980年 J.W.Cronin (Chicago)和V.L.Fitch (Princeton): 因发现在中性K-介子衰变中违反基本对称原理。

1981年 K.M.Siegbahn (Uppsala): 因发展了高分辨率的电子光谱。
N.Bloembergen (Harvard)和A.L.Schawlow (Stanford): 因发展了激光光谱。

1982年 K.G.Wilson (Cornell): 因提出了相变的临界现象理论。

1983年 S.Chandrasekar (Chicago): 因对恒星的结构及演变有重要意义的物理过程的理论研究。

W.A.Fowler (加州理工学院, Pasadena): 因对宇宙中化学元素的形成起重要作用的核反应所进行的理论和实验研究。

1984年 C.Rubbia和S.van der Meer (CERN, 日内瓦): 因发现W和Z矢量玻色子中间体。