

无机化学丛书 第八卷

钛分族 钒分族 铬分族

申泮文 车云霞

罗裕基

顾翼东 谢高阳
宋 沅 金松林



科学出版社

<http://www.chemdown.cn>

061

427743

Z220

α

《无机化学丛书》编委会

顾 问

戴安邦 顾翼东

主 编

张青莲

副 主 编

申泮文

编 委

尹敬执 曹锡章 吕云阳

唐任寰

序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一门化学分支学科.无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物.本世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段.这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通信和计算技术等兴起密切相关的.这些科技部门要求人们利用无机化学的理论去探索和研制种种具有特殊性能的新材料,研究极端条件下物质的性质和反应机理,以及提出新的无机物生产的工艺流程.与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程.

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱.解放后我国无机化学虽然有了很大发展,但仍比较落后.为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高,促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书.为此,科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写工作.经过多次讨论和协商、拟定了丛书的编辑计划和写作大纲,确定丛书分十八卷,共四十一个专题,从1982年起陆续出版.全丛书共约六百余万字,前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学若干重要领域的专论.

本书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和工程技术人员参阅.编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见,以便在再版时加以修改.

《无机化学丛书》编委会

1982年9月

第八卷 前 言

《无机化学丛书》第八卷包括三个专题：钛分族、钒分族和铬分族。各分族的内容，都叙述了各金属元素及其化合物，从产源、提取、纯制、性质、结构、反应性能以至各种应用。章末附有参考文献，以便进一步查阅资料。

钛分族由申泮文(南开大学教授)和车云霞(南开大学副教授)撰写，严宣申(北京大学教授)审阅；钒分族由罗裕基(中山大学副教授)撰写，顾翼东(复旦大学教授)、宋沅(复旦大学副教授)审阅。严宣申对这两个专题作了统稿。铬分族由顾翼东、谢高阳(复旦大学教授)、金松林(复旦大学副教授)、宋沅撰写，金若水、朱思三、蔡瑞芳(复旦大学副教授)撰写了其中部分内容，严宣申审阅，谢高阳统稿。

本卷论述的九种金属，都在工业上有着重要用途，而多数为我国丰产元素，故此书的问世，将对我国丰富资源的开发利用和国民经济的建设发展，起着应有的作用。

作者学识有限，以致书中缺点错误难免，希望读者批评指正。

作者

1991年9月于天津、广州、上海

《无机化学丛书》总目

- 第一卷 1. 稀有气体 2. 氢 3. 碱金属
第二卷 4. 铍 5. 碱土金属 6. 硼 7. 铝 8. 镓分族
第三卷 9. 碳 10. 硅 11. 锗分族
第四卷 12. 氮 13. 磷 14. 砷分族
第五卷 15. 氧 16. 硫 17. 硒分族
第六卷 18. 卤素 19. 铜分族 20. 锌分族
第七卷 21. 钪 22. 稀土元素
第八卷 23. 钛分族 24. 钒分族 25. 铬分族
第九卷 26. 锰分族 27. 铁系 28. 铂系
第十卷 29. 钨系 30. 钨系后元素
第十一卷 31. 无机结构化学
第十二卷 32. 配位化学
第十三卷 33. 非整比化合物 34. 无机物动力学
第十四卷 35. 无机物热力学 36. 无机物相平衡
第十五卷 37. 有机金属化合物 38. 生物无机化学
第十六卷 39. 放射化学
第十七卷 40. 稳定同位素化学
第十八卷 41. 地球化学

目 录

23. 钛分族

23.1 钛	3
1.1 元素和单质金属	3
1.1.1 概述	3
1.1.2 发现史	3
1.1.3 存在和资源分布	4
1.1.4 冶金化学和工艺	4
1.1.5 电子结构和价键特征	14
1.1.6 钛的核性质	15
1.1.7 金属钛的物理和化学性质	16
1.1.8 分析化学	18
1.2 钛的化合物	20
1.2.1 合金	20
1.2.2 氢化物	21
1.2.3 卤化物和卤氧化物	21
1.2.4 氧化物	35
1.2.5 钛氧基化合物	44
1.2.6 过氧化物	45
1.2.7 钛酸盐	46
1.2.8 硫化物、硒化物和碲化物	47
1.2.9 氮化物、叠氮化物、磷化物、砷化物和锑化物	50
1.2.10 碳化物、硅化物和硼化物	51
1.2.11 烷氧化合物	53
1.2.12 配位化合物	58
1.2.13 钛有机化合物	78
23.2 锆和铪	90

2.1 元素和单质金属	90
2.1.1 概述	90
2.1.2 发现及发展历史	90
2.1.3 存在和资源分布	91
2.1.4 冶金化学和工艺	92
2.1.5 电子结构和价键特征	96
2.1.6 锆和铪的核性质	97
2.1.7 金属的物理性质和化学性质	98
2.1.8 分析化学	101
2.2 锆和铪的化合物	102
2.2.1 合金	102
2.2.2 氢化物	102
2.2.3 氧化物	103
2.2.4 锆酸盐和铪酸盐	105
2.2.5 硫化物、硒化物和碲化物	106
2.2.6 氮化物、磷化物和砷化物	107
2.2.7 碳化物、硅化物和锗化物	109
2.2.8 硼化物	109
2.2.9 卤化物和卤氧化物	110
2.2.10 含氢氧根、氧和过氧的物种	125
2.2.11 碳酸盐	131
2.2.12 硅酸盐	131
2.2.13 硝酸盐、磷酸盐和砷酸盐	133
2.2.14 硫酸盐、硒酸盐、碲酸盐、铬酸盐、钼酸盐、钨酸盐、卤酸盐 和高卤酸盐	135
2.2.15 羧酸盐	139
2.2.16 二酮盐	141
2.2.17 烷氧化物、硫醇盐和二硫代氨基甲酸盐	149
2.2.18 氮化物、烷基氮化物、三氮烯化物、酞菁合物和 联吡啶合物	151
2.2.19 金属有机化合物	155
2.2.20 氢基和硼氢基化合物	158
2.2.21 锆和铪化合物的立体化学	168

2.2.22 低氧化态化合物	168
----------------------	-----

24. 钒分族

24.1 绪论	173
24.2 钒	176
2.1 金属钒	176
2.1.1 发现史	176
2.1.2 钒的同位素	176
2.1.3 存在和分布	177
2.1.4 冶炼简介	178
2.1.5 金属钒的物理性质和化学性质	180
2.2 钒的氢化物	183
2.3 钒与ⅢA—ⅥA族元素的二元化合物	185
2.3.1 钒的硼化物	185
2.3.2 钒的碳化物	186
2.3.3 钒的硅化物	188
2.3.4 钒的氮化物	189
2.3.5 钒的磷、砷、锑、铋化合物	190
2.3.6 钒的硫、硒、碲化合物	190
2.4 含有钒—卤素键的化合物	192
2.4.1 二卤化钒	195
2.4.2 钒(Ⅰ)的配合物	197
2.4.3 三卤化钒	201
2.4.4 钒(Ⅱ)的配合物	206
2.4.5 四卤化钒和二卤氧化钒	212
2.4.6 VF_5 和 VCl_4 的加合物	215
2.4.7 五氟化钒及钒(V)的卤氧化物	217
2.4.8 钒(V)的配合物	222
2.5 含有钒—氧键的化合物	224
2.5.1 钒-氧体系	224

2.5.2	低价钒的氧化物	227
2.5.3	五氧化二钒	233
2.5.4	钒-氧类的水溶液化学	238
2.5.5	钒(V)酸盐	246
2.5.6	钒的同多酸和杂多酸盐	254
2.5.7	钒(V)的过氧化物	257
2.5.8	VO^{2+} 类化合物	258
2.6	钒的金属有机化合物	268
2.6.1	二茂钒及其衍生物	268
2.6.2	六羰基钒及其衍生物	272
2.6.3	四羰基钒及其衍生物	276
2.6.4	$(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{V}$ 和 $(\pi\text{-mes})_2\text{V}$	279
24.3	铌和钽	282
3.1	金属铌和金属钽	282
3.1.1	发现史	282
3.1.2	铌和钽的同位素	283
3.1.3	存在和分布	285
3.1.4	冶炼简介	286
3.1.5	金属铌的物理性质和化学性质	287
3.1.6	金属钽的物理性质和化学性质	288
3.2	铌和钽的氢化物	290
3.2.1	Nb-H 体系和 Ta-H 体系	290
3.2.2	氢化铌	292
3.2.3	二氢化铌	294
3.2.4	钽的氢化物	294
3.3	铌和钽与 II A—VI A 族元素的二元化合物	294
3.3.1	铌和钽的硼化物	294
3.3.2	铌和钽的碳化物	298
3.3.3	铌和钽的硅化物	301
3.3.4	铌和钽的氮化物	303
3.3.5	铌和钽与磷、砷、锑、铋的化合物	305
3.3.6	铌和钽的硫、硒、碲化合物	306

3.4	铌和钽含有金属—卤素键的化合物	310
3.4.1	铌和钽的原子簇化合物	312
3.4.2	铌(Ⅲ)和钽(Ⅲ)的卤化物相(MX_{3-4} — M_3X_8)	317
3.4.3	铌(Ⅳ)和钽(Ⅳ)的卤化物及卤氧化物	322
3.4.4	铌(Ⅴ)和钽(Ⅴ)的卤化物及卤氧化物	327
3.4.5	铌(Ⅴ)和钽(Ⅴ)的卤配合物	342
3.5	铌和钽含有金属—氧键的化合物	350
3.5.1	铌和钽的氧化物及铌酸盐和钽酸盐	350
3.5.2	铌和钽的羟基酸衍生物	366
3.5.3	铌和钽的二醇类配合物	368
3.5.4	铌和钽的醇盐	369
3.5.5	铌和钽的过氧化物	372
3.6	铌和钽的金属有机化合物	372
3.6.1	铌和钽的烷基化合物	372
3.6.2	铌和钽的次烷基化合物	376
3.6.3	铌和钽的环戊二烯衍生物	378
3.6.4	铌和钽的羰基衍生物	384

25. 铬分族

25.1	铬	391
1.1	元素	391
1.1.1	发现和历史	391
1.1.2	存在和分布	391
1.1.3	生产和工业用途	392
1.1.4	纯铬的制备	394
1.1.5	同素异形体	394
1.1.6	同位素	394
1.1.7	物理性质	396
1.1.8	铬的化学与化学性质	399
1.1.9	铬的生物活性	402
1.1.10	分析化学	403

1.2	二元铬合金中的金属间充相	404
1.3	铬与非金属的二元化合物(除氧以外)	406
1.4	π 酸配体的铬化合物	409
1.4.1	羰基铬	409
1.4.2	羰基铬的衍生物	410
1.4.3	其他 π 酸配位体配合物	410
1.5	铬的金属有机化合物	413
1.6	氧化态为 II 的化合物	415
1.6.1	无水二价铬卤化物	415
1.6.2	二价铬的卤合配合物	417
1.6.3	二价铬盐和配合物	417
1.6.4	二价铬氧化物和氢氧化物	418
1.6.5	电子转移反应	419
1.7	氧化态为 III 的化合物	421
1.7.1	无水三价铬卤化物	421
1.7.2	三价铬的卤素配合物和卤氧化物	422
1.7.3	三价铬的氧化物和氢氧化物	422
1.7.4	三价铬的配位化学	423
1.8	氧化态为 IV 的化合物	439
1.8.1	无水的四价铬卤化物和卤合配合物	439
1.8.2	四价铬的含氧酸盐	439
1.8.3	四价铬的氧化物	440
1.8.4	四价铬的烷氧基化合物	441
1.9	氧化态为 V 的化合物	441
1.9.1	无水的五价铬卤素化合物	441
1.9.2	五价铬的含氧化合物	441
1.10	氧化态为 VI 的化合物	442
1.10.1	六价铬的氟化物	442
1.10.2	六价铬的含氧化合物	442
1.10.3	六价铬与氧化还原反应	445
1.11	铬的过氧化物	447

25.2 钼	449
2.1 发现史	449
2.2 存在与分布	450
2.3 金属的冶炼、制备及应用	451
2.4 钼的核性质	453
2.5 金属钼的性质	456
2.5.1 物理性质	456
2.5.2 化学性质	456
2.6 生物活性	456
2.7 钼的重要化合物	459
2.7.1 二元钼合金	459
2.7.2 钼与非金属的二元化合物	460
2.7.3 π 酸配体的钼化合物	462
2.7.4 钼的金属有机配合物	463
2.7.5 钼(VI)的化合物	464
2.7.6 钼的过氧化物	480
2.7.7 钼(V)的化合物	481
2.7.8 钼(IV)的化合物	492
2.7.9 钼(III)的化合物	496
2.7.10 钼(I)的化合物	499
25.3 钨	505
3.1 前言	505
3.1.1 钨的发现、命名、存在分布及应用展望	507
3.1.2 钨的同位素	510
3.1.3 钨的冶炼	512
3.1.4 钨的生物化学	519
3.2 钨的化合物	524
3.2.1 钨的二元化合物(B, C, Si, N, P 的二元化合物)	525
3.2.2 具有各个价数钨的整比化合物	526
3.2.3 钨的六价化合物	532
3.2.4 钨的五价化合物	537
3.2.5 钨的四价化合物	541

3.2.6 钨的三价化合物	544
3.2.7 钨的二价化合物	549
3.3 钨化合物的特殊类型	551
3.3.1 分子中具有两个价数的钨化合物	551
3.3.2 分子中钨以外其他副族元素的杂入	552
3.3.3 有机小分子作为配位体的钨化合物	553
3.4 钨的多酸	556
3.4.1 钨的同多酸(盐)	556
3.4.2 钨的杂多酸(盐)	562
3.5 钨的过氧化物	573
3.5.1 过钨酸盐	573
3.5.2 钨的过氧配合物	575
3.6 钨的簇合物	576
3.6.1 钨的双核簇合物	577
3.6.2 钨的三核簇合物	580
3.6.3 钨的四核簇合物	581
3.6.4 钨的六核簇合物	582
3.7 钨的 π 酸配体化合物	584
3.8 钨的金属有机化合物	587
1995 年标准原子量表	
内容索引	
分子式索引	

23. 钛分族

23.1 钛

1.1 元素和单质金属

1.1.1 概述

钛是地壳中含量最丰富的元素之一,在所有元素中丰度占第9位。在金属元素中丰度占第4位,即仅次于铝、铁和镁,丰度约为0.6%(重量)。

钛资源在全世界有很广的分布,主要资源国有巴西、加拿大、挪威、印度、澳大利亚和南非。国外已探明的总储量为7—8亿吨(以钛计)。其中钛铁矿约5.5亿吨(以钛计),天然金红石1.5亿吨(以钛计)。我国已探明的钛资源以品位较低的原生矿和海滨砂矿为主,并有工业规模的海绵钛和钛白 TiO_2 的生产,但生产规模和技术水平尚处于开始阶段。

钛及其合金因有比重轻、强度高、耐腐蚀、耐高温等优异性能,广泛用于航天、航空、航海设施、化工、冶金、发电、医药等领域。钛的重要化合物金红石型钛白是用途广泛的白色颜料,用于油漆、搪瓷和电焊条等生产,在1980年世界钛白的总产量为294万吨,钛矿物产量约90%用于生产钛白。所以钛资源和钛产品的工业生产在近代工业技术中占有重要位置,使钛成为元素周期表中重要元素之一。

1.1.2 发现史

元素钛是英国传教士 William Gregor 在1791年发现的,他业余从事化学研究,在分析来自 Cornwall 地方的一种黑色砂矿(钛铁矿)时宣称其中有一种新元素。四年后,德国化学家 Klaproth 在金红石矿物中再一次发现了此元素。他把这个元素定名为 Titanium (钛),是以希腊神话中大地之子 Titan 的名字来命名的。汉文名称钛是按原文字首的音译而定名的,与它的缩写符号 Ti 读音一致。

1.1.3 存在和资源分布

钛总是存在于火成岩中和来自火成岩的沉积物中,在宇宙空间中钛也存在于太阳、星体和陨石中。在地壳中的主要矿物有两类,即钛铁矿(FeTiO_3)和金红石(TiO_2)。钛铁矿以黑色砂矿的形式广泛分布在海滩上,并且是钛的主要资源。金红石矿较不常见,但在澳大利亚和塞拉利昂有金红石矿的工业开采。

其他含钛的矿物尚有钛磁铁矿 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Ti})$, 褐硅钠矿 $\text{Na}_2(\text{TiO}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 榍石矿 CaTiSiO_5 , 闪叶石 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{K})\text{Na}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{TiSi}_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_9$, 蓝锥矿 $\text{BaTiSi}_3\text{O}_7$, 硼酸铁矿 $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_9$, 氮钛金石矿 TiN 和钙钛矿 CaTiO_3 。所有这些矿物的晶相结构都已被详细研究过,有兴趣者可参阅 P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tom 9, Masson, Paris, 1963, p. 7。

1980 年国外钛资源储量汇列在表 23.1 中,1979 年西方国家的钛矿产量列在表 23.2 中。

1.1.4 冶金化学和工艺

1. 选矿。世界钛矿年产量中 70% 的钛铁矿和 95% 的金红石都产自海滨砂矿。世界海滨砂矿的储量和产量均以澳大利亚为最多,采矿技术水平也是最高的。开采出的原矿经 2—3 次预先筛分,浓缩后用圆锥选矿机进行粗选,然后再经螺旋选矿机精选得到粗精矿。粗精矿经重选、磁选、电选、浮选等联合工艺进行精选,得到品位为 54% TiO_2 的钛精矿。

岩石型钛矿品位较低,矿石先进行破碎,经磁选回收磁铁矿,再经浮选使钛精矿品位达到 45%—47% TiO_2 。加拿大魁北克的钛铁矿处理有一独特工艺,矿石经破碎、重选富集,焙烧脱硫,与还原剂(碳)混合,在电炉中熔炼,生产出商品生铁,钛富集在炉渣中,品位为 70%—72% TiO_2 ,称为高钛渣。

2. 富钛料。在世界钛资源中,天然金红石是生产金属海绵钛和钛白最理想的原料,但金红石储量有限和价格昂贵。钛铁矿虽然

表 23.1 1980 年国外钛矿储量(万吨钛,括号内为所占%)

洲别	国别	钛 铁 矿			金 红 石		
		储量	资源	合计	储量	资源	合计
北 美	加拿大	4459(22%)	3367	7826(14%)	—	18.2	18.2
	哥斯达黎加	—	91	91	—	—	—
	美国	1547(7.7%)	7189	8736(16%)	91	693	783(5%)
	墨西哥	—	—	—	—	264	264
	合计	6006	10647	16653	91	974	1065
南 美	阿根廷	—	91	91	—	—	—
	巴西	91	182	273	—	3640	9100(39%)
	乌拉圭	—	182	182	—	<5	<5
	合计	91	455	546	5450	3640	9100
欧 洲	芬兰	273	91	364	—	—	—
	挪威	3640(18%)	455	4095(7.5%)	—	—	—
	前苏联	364(1.8%)	1456	1820	146	136.0	282
	意大利	—	—	—	246(3.3%)	409.5	655
	合计	4277	2002	6279	392	546	938
非 洲	莫桑比克	—	1183	1183	—	109	109
	塞内加尔	—	182	182	—	9.1	9.1
	南非	3003(15%)	10647	13650(25%)	291	27.3	318.3
	坦桑尼亚	—	364	364	—	—	—

续表 23.1

洲别	国别	铁 矿		金 红 石	
		储量	资源	储量	资源
非洲	埃及	91	819	—	—
	上沃尔特	—	364	—	—
	塞拉利昂	—	—	164	1 456
	纳米比亚	—	—	—	<5
	合计 ^{a)}	3094	13650	16744	3056
亚洲	印度	4550(22.7%)	7280	455(6.1%)	1092
	印度尼西亚	—	91	—	—
	马来西亚	—	91	—	—
	斯里兰卡	91	91	18	9.1
	合计 ^{a)}	4641	7644	473	1101
大洋洲	澳大利亚	1638(8.1%)	819	546(7.4%)	145.6
	新西兰	—	637	—	—
	合计	1638	1456	546	145.6
	世界合计	19747	35854	7417	8068
	世界合计	—	—	—	—
铁矿石和金红石总储量		储量:27164, 资源量:43862, 资源总量:71026			
铁矿石和金红石总储量 (按 TiO ₂ 计)		储量:45364, 资源量:78250, 资源总量:118613			

a) 合计中包括其他地区的 91 万吨储量。

表 23.2 1979 年西方国家钛矿产量

国 家	金 红 石		钛 铁 矿		合 计	
	TiO ₂ (万吨)	%	TiO ₂ (万吨)	%	TiO ₂ (万吨)	%
加 拿 大	—	—	33.39	14.4	33.39	12.4
美 国	—	—	34.95	15.1	34.95	13.0
巴 西	0.0125	<0.1	0.76	0.3	7.7	0.3
南 非	3.8810	10.2	31.5	13.6	35.4	13.2
塞 拉 利 昂	5.1840	13.6	—	—	5.18	1.9
芬 兰	—	—	5.85	2.5	5.85	2.2
挪 威	—	—	36.89	16.0	36.89	13.7
印 度	0.8710	2.3	8.42	3.6	9.29	3.5
斯里兰卡	1.3300	3.5	3.71	1.6	5.04	1.9
马来西亚	—	—	10.26	4.4	10.26	3.8
澳大利亚	26.7085	70.3	65.43	28.3	92.14	34.2
世界合计 ^{a)}	40.86	100	253.24	100	294.1	100

a) 世界合计中包括其他国家(或地区)的产量。

储量丰富,价格便宜,但它的 TiO_2 品位较低,直接酸浸生产钛白时,不仅耗酸量大,而且三废量也大,会严重污染环境,需要特殊处理。因此近年来非常重视较高品位钛原料的研究和生产,促进了富钛料的发展。

提高钛铁矿品位生产富钛料的工业方法很多,大体上可分为火法和湿法两大类。电炉法和选择氯化法属于火法,酸浸法和锈蚀法属于湿法。除选择氯化法仍处于半工业试验规模之外,其他几种方法都已工业化,简述如下。

(1)电炉法。电炉法的基本要点是给钛铁精矿配以适量的碳还原剂在电炉中进行高温还原熔炼,矿中的氧化铁还原为金属铁,二氧化钛部分还原富集在炉渣中,由此获得金属铁和高钛渣两种产品,高钛渣中的 TiO_2 含量可高达 70%—80%。

(2)选择氯化法。钛铁矿经氧化焙烧后,转入沸腾氯化炉中进行选择氯化,矿中氧化铁以 FeCl_3 的形式挥发分离,二氧化钛富集为人造金红石。 FeCl_3 经氧化焙烧再生氯气,循环使用。日本三菱金属公司已用此法建成月产 1000t 人造金红石的实验工厂。

(3)酸浸法。钛铁矿或氧化焙烧钛铁矿配以适量碳还原剂进行固相还原,使矿中铁氧化物转化为低价氧化铁 FeO ,然后用稀酸(HCl 或 H_2SO_4)浸出矿中的 FeO ,钛氧化物富集为人造金红石。这个工艺可以利用硫酸法生产钛白过程中产出的大量废稀硫酸,在经济上具有较强的竞争力,但流程较为复杂。

(4)锈蚀法。钛铁矿经氧化焙烧,以低质煤作为还原剂和燃料进行固相还原,将矿石中的氧化铁还原为金属铁,经磁选后,将还原料放在酸化水溶液中锈蚀剩余的金属铁,然后用旋流分离器分离金红石和水合氧化铁。本法的主要原料、耗电量和化学试剂消耗量都很低,生产成本较低,在经济上有竞争力。这个方法不适于处理高钙镁的原生钛铁矿。

总的看来,富钛料的发展和它在钛原料市场中所占地位取决于生产技术和成本。当前主要课题是改进工艺、降低生产成本。国外在 1982 年以工业规模生产富钛料的方法列表于表 23.3 中。

表 23.3 国外工业规模生产富钛料的方法(1982)

生产方法	电炉法			酸浸法		铸造法
	加拿大魁北克 钛公司	南非理查兹 矿业公司	前苏联	美国克麦吉 化学公司	英国拉波特公 司	日本石原产业 公司
典型工厂						澳大利亚西片 钛公司
生产能力 (万吨/年)	90	40	10(估计)	11		4.8
工艺路线	氧化焙烧-电 炉熔炼	氧化焙烧-电 炉熔炼	电炉熔炼	还原-加压 浸出	氯化焙烧-弱 还原-加压浸 出	还原-加压 浸出
主要设备	氧化回转窑, 密闭电炉	氧化沸腾焙烧 炉,密闭电炉	密闭电炉	还原回转窑- 加压浸出球	回转窑,加压 浸出球	回转窑,铸池 罐
钛矿类型及品 位($\text{TiO}_2\%$)	原生矿(36%)	砂矿(48%)	混合矿 (45%—46%)	砂矿(54%)	砂矿(54%)	砂矿(59%)

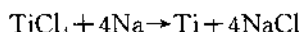
• 9 •

续表 23.3

生产方法	电炉法		酸浸法		锈蚀法
	索雷尔渣 (70%—72%)	钛渣(85%)	高钛渣(83%—90%)	人造金红石 (94%)	人造金红石 (94%—96%)
产品名称及品位($\text{TiO}_2\%$)	硫酸法钛白的原料	硫酸法和氯化法钛白的原料	海绵钛的原料	氯化法钛白的原料	氯化法钛白的原料
产品用途	硫酸法钛白的原料	硫酸法和氯化法钛白的原料	海绵钛的原料	氯化法钛白的原料	氯化法钛白的原料
电耗(千瓦时/吨)	150 美元/吨	190 美元/吨	2100—2400	455	240
1982 年离岸价格	150 美元/吨	190 美元/吨	320 美元/吨	200 澳元/吨	200 澳元/吨
副流程	铁水后处理	铁水后处理	铁水后处理	从母液中再生硫酸	从母液中再生硫酸
副产品	优质生铁	低锰生铁	生铁	纯度为 90% 的氧化铁	纯度为 90% 的氧化铁

3. 海绵钛冶金。用碳还原二氧化钛不能得到纯金属钛,因为这样会生成一种极稳定的碳化物,此外,钛在高温下也会同氮和氧发生反应。在 900℃ 时二氧化钛仅能被氢还原到 Ti_3O_5 , 用常用的还原剂如 Na, Al, Ca 或 Mg 来还原二氧化钛似乎也不能得到纯钛;最常得到的夹杂物,有时是主要产品,是钛的低价氧化物。制备纯钛的最合理方法是用钠或镁还原四氯化钛,当然在工艺中需要先从金红石或钛铁矿制备四氯化钛。

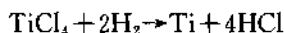
M. A. Hunter 在 1910 年首次在一根钢弹中以 700—800℃ 用钠还原四氯化钛得到了纯的单质钛:



$$\Delta G^\circ = -946.4 + 0.3T \text{ (kJ/mol)}$$

上述高度放热反应是在惰性气氛中进行的,所得金属钛的纯度可以达到 99.9%。

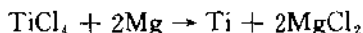
制备金属钛的第二种方法是用氢在 ~2000℃ 还原四氯化钛:



$$\Delta G^\circ = 366.9 - 0.2T \text{ (kJ/mol)}$$

从所得的金属中除去氢是困难的,加上本法需要过高的温度,使此法失去了工业化的可能性。

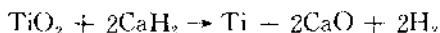
W. Kroll 在 1940 年建立的用镁作还原剂还原四氯化钛的工艺大概是一种最重要的生产纯钛的方法了:



$$\Delta G^\circ = -540.6 + 0.2T \text{ (kJ/mol)}$$

将金属镁放在一只接镀了铝的铁坩埚中,在氩气氛中加热到 850—950℃。向镁一滴一滴地滴加四氯化钛,将温度缓慢地升高至 1180℃ (刚刚高于镁的沸点)。加完四氯化钛后,令坩埚冷却,用水和稀盐酸浸出氯化镁和金属镁,另一种办法是用高温使镁和氯化镁升华蒸出,所得的纯钛是一种多孔性金属,称为海绵钛,这是钛冶金中的最重要主产品。

在实验室中可在一只铝舟中用过量的氢化钙以 ~900℃ 还原二氧化钛来制备金属钛。反应在真空或在氩气氛中进行:



将所得金属在真空下加热至 1100℃, 可以抽除金属钛中的大部分氢。

将海绵钛在氩或氦气氛中用电弧熔化, 可以铸锭得到坚实金属。金属钛的一切热加工都需要在惰气保护下进行。

Van Arkel 和 de Boer 法是制备最纯金属钛的方法, 在此法中令粗钛在 150 - 200℃ 与碘蒸气反应生成四碘化钛, 然后使四碘化钛蒸气在一根炽热至 ~1300℃ 的钨灯丝上分解。结晶状纯钛沉积在钨灯丝上至一定厚度, 可以从钨丝上剥离。碘蒸气可以循环使用。此方法也已发展成为工业规模生产。

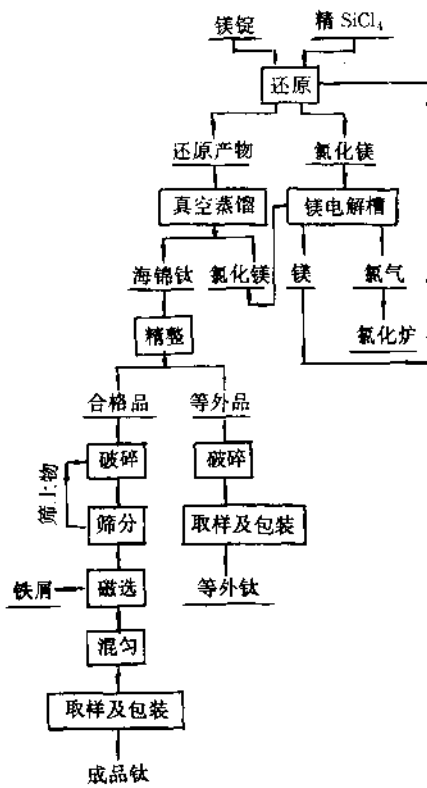


图 23.1 用镁还原四氯化钛制备海绵钛的工艺流程图

取得金属钛的各种方法在文献 G. Brauer, Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd ed., Academic Press, New York (1965) 中有综述性介绍。

大规模工业化生产海绵钛的工艺主要为钠还原和镁还原四氯化钛, 一般工艺流程图示在图 23.1 和图 23.2 中。

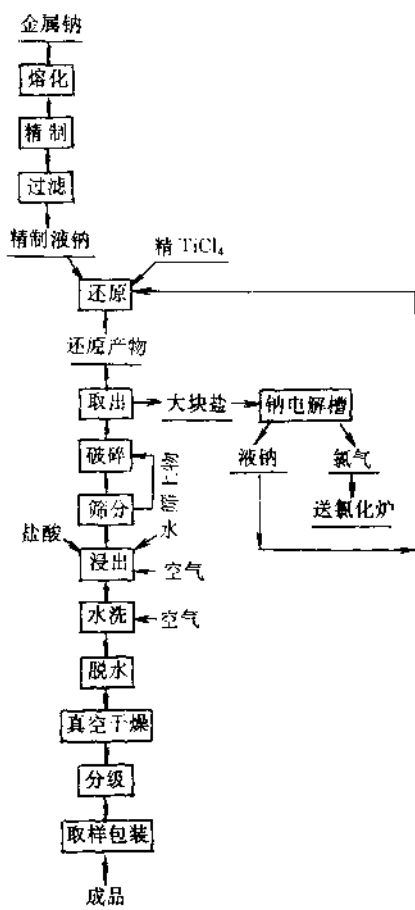


图 23.2 钠还原法生产流程

1.1.5 电子结构和价键特征

钛是元素周期表中第四周期ⅣB族元素,原子的电子结构是 $[\text{Ar}]3d^24s^2$,有4个价电子可用于成键,即形成化合物时的最高氧化态是(Ⅳ)。由于它又属于前第一过渡系,有两个成单的3d电子,它们又可依次参与成键,所以钛可以有低氧化态(Ⅱ)和(Ⅲ)。

在钛(Ⅳ)化合物中,原子实为惰气型的, Ti^{4+} 离子半径为60pm,属高电荷小半径高场强阳离子,对配位离子有很强极化力,故Ti(Ⅳ)化合物总是共价型的,在化合物形成上类似于Si(Ⅳ)和Sn(Ⅳ),例如四氯化物都是易水解发烟液体。没有 Ti^{4+} 自由离子和溶剂合离子,在酸性溶液中至多存在为 $(-\text{Ti}-\text{O}-)^{2+}$ 链状水合离子。

在简单Ti(Ⅳ)化合物中,钛的配位数为4,但由于原子电子结构中已有3d轨道,所以4配位的Ti(Ⅳ)是好的路易斯酸,可以接受配体把配位数扩充到6,但在特定情况下也已发现配位数为5,7和8的化合物,参见本专题1.2.12节对络合物的讨论。各配位数均有对应的分子立体结构。

钛在化合物中除了常见氧化态Ⅱ,Ⅲ和Ⅳ之外,在与酸性配体、即能向中心钛原子反馈电子的配体相结合时,会呈显少见的低氧化态或负氧化态Ⅰ,0,-Ⅰ和-Ⅱ。

钛在化合物中的主要氧化态、配位数和空间结构总结在表23.4中。

表 23.4 钛化合物的氧化态和空间结构

氧化态	配位数	空间结构	化合物举例
-2	6	八面体	$[\text{Ti}(\text{bipy})_3]^{2-}$
-1	6	八面体	$[\text{Ti}(\text{bipy})_3]^{-}$
0	6	八面体	$\text{Ti}(\text{bipy})_3$
2(d^2)	6	八面体	TiCl_2
	?	?	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2$
3(d^1)	6	八面体	TiF_3^{-} , $\text{Ti}(\text{acac})_3$, $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_3^{+}$
	5	三角双锥	$\text{TiBr}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$

续表 23.4

氧化态	配位数	空间结构	化合物举例
4(d^1)	8	十二面体	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{diarsine}$, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$
	7	4:3 配位	$[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]^{3-}$
	6	八面体	TiF_6^{3-} , TiO_2 , $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_4$
	5	三角双锥	$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $[\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$
		四方锥	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{TiOCl}_2 \cdot 2\text{NMe}_3$
	4	四面体	TiCl_4 , Ba_2TiO_4

1.1.6 钛的核性质

Aston 在 1935 年发现钛有 5 种天然同位素,质量数为 46 到 50。这些同位素的丰度百分比和各核素的原子质量(原子质量单位 a. m. u)汇列在表 23.5 中。在表中还汇列了各核素直接测量的核自旋、半衰期和衰变模式、辐射粒子类型和衰变能。当有不同的衰变模式时,列出的先后顺序是依衰变丰度而排定的。 ^{47}Ti 和 ^{49}Ti 的核磁矩分别为 -0.78706 ± 0.0001 和 -1.1022 ± 0.0002 。钛的天然同位素混合物的热中子俘获截面为 5.8b。

表 23.5 钛的核素^{a)}

核素	%	同位素 质量	核自旋	半衰期	衰变型式, 射线,能量	热中子俘获 截面(b)
^{43}Ti	—	42.96850	—	0.6s	$\beta^+ 5.8$	—
^{44}Ti	—	43.95957	—	48.2y ^{b)}	EC; γ	—
^{46}Ti	—	44.95813	7/2	3.08h	$\beta^+ 1.02$; EC; γ	—
^{46}Ti	7.93	45.952633	—	—	—	0.6
^{47}Ti	7.28	46.95176	5/2	—	—	1.7
^{48}Ti	73.94	47.947948	—	—	—	8.3
^{49}Ti	5.51	48.947867	7/2	—	—	1.9
^{50}Ti	5.34	49.944789	—	—	—	0.14
^{51}Ti	—	50.94662	—	5.9m	$\beta^- 2.14$; γ	—
^{52}Ti	—	—	—	12m	β^-	—

EC 为电子俘获; β 为粒子能量,以 McV 计。

a) G. Friedlander, J. W. Kennedy and J. M. Miller, Nuclear and Radiochemistry, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York (1964).

b) P. E. Moreland and D. Heymann, J. Inorg. and Nuclear Chem., 27(1965)493.

1.1.7 金属钛的物理和化学性质

金属钛是一种晶相双变体,转变温度为 882.5℃,低于此温度时它存在为六方晶格,而高于此温度时为立方晶格。这两种变体的晶格参数和空间群,与锆和铪两种变体的相应数据在一道,汇列在表 23.6 中。

表 23.6 钛、锆、铪的晶相数据

变体	晶格参数(pm)	T(°C)	Z	空间群	MM 距离(pm)	参考资料
α -Ti	$a=295.030$, $c=468.312$	25	2	$D_{6h}^{4h}-C6/mmc$	289.557 295.030	a), b)
α -Zr	$a=323.12$, $c=514.77$	25	2	$D_{6h}^{4h}-C6/mmc$	317.88 323.12	b)
α -Hf	$a=318.83$, $c=504.22$	20	2	$D_{6h}^{4h}-C6/mmc$	312.16 318.83	b)
β -Ti	330.65	900	2	O_h^h-Im3m	286.35	c)
β -Zr	360.90	862	2	O_h^h-Im3m	312.55	b)
β -Hf	350(外推法)	25	2	O_h^h-Im3m	303.1	b), d)

a) H. T. Clark, *J. Metals*, **1**(1949)588.

b) Metals Handbook, 8th ed., Vol. 1, American Society for Metals, Ohio, U. S. A. (1961).

c) D. S. Eppelsheimer and R. R. Penman, *Nature*, **166**(1950)960.

d) P. Duwez, *J. Appl. Phys.*, **22**(1951)1174.

钛是银白色可延性金属,它有很大的工业重要性,因为它具有许多可贵的性质。它比铁的比重小,强度甚高于铝,而抗腐蚀性近似于钼。这些性质使它成为建造发动机、航空机械骨架、导弹、航海设施等的理想材料,对这些材料来说,它们要求质轻、强度高、耐抗极端温度变化等优异性能,而钛在这些性能方面是无可匹敌的。钛的某些性质例如抗张力因与铝能形成合金而得到增强;此外,铝钛合金的 α - β 转变温度高于纯钛。钛也可以和钼、锰、铁及其他金属构成有用的合金。

金属钛无毒,在生理上是惰性的,在医疗上可用做人体骨骼的代替物。

钛的一些物理性质汇列在表 23.7 中。由于 Van Arkel-de Boer 炼制高纯钛工艺的引用,使表列数据的精确测定成为可能,因为钛的一些性质对痕量杂质极为敏感,例如可溶入晶格间隙的痕量氧、氮和碳会大大改变钛的物理性质。特别是,痕量氧和氮能显著地增大钛的强度,但却会显著降低其可延性。纯钛有很低的机械强度和很高的可延性。

表 23.7 钛、锆和铪的性质

性质	钛	锆	铪
原子量	47.90	91.22	178.49
电子结构	$[\text{Ar}]3d^24s^2$	$[\text{Kr}]4d^25s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^26s^2$
基态	3F_2	3F_2	3F_2
单质熔点(°C)	1677	1855±15	2222±30
熔化热 ΔH_m (kJ/mol)	[15.5]	[20.5]	—
沸点(°C)	3277	[4274]	5400
气化热 ΔH_v (kJ/mol)	427.6(3277°C)	[570.7]	[577.4]
转变点 $\alpha \leftrightarrow \beta$ (°C)	882.5	870±5	1760
转化热 ΔH_t (kJ/mol)	3.98	4.025	—
绝对熵 S_{298}° [J/(K·mol)]	30.67	38.95±0.16	45.65
第一电离能 I_1 (eV)	6.82	6.84	7.00
第二电离能 I_2 (eV)	13.57	13.13	14.9
第三电离能 I_3 (eV)	27.47	22.98	23.2
第四电离能 I_4 (eV)	43.24	34.33	33.30
$\Sigma I = I_1 + I_2 + I_3 + I_4$ (eV)	91.10	77.28	78.40
密度, 25°C, X 射线, 计算值(g/cm ³)			
α 型	4.506	6.508	13.35
β 型	4.400(900°C)	6.444(862°C)	13.82(25°C)
半径(pm)			
α 型	144.78	158.94	156.08

续表 23.7

性质	钛	锆	铪
β 型	143.18(900℃)	156.28(862℃)	151.5(25℃)
磁化率 $10^6 \chi_A$, 25℃	153	122	75
电阻率, 20℃, ($\mu\Omega\text{cm}$)	42.0	40.0	35.1
导热率, 50℃, [$\text{W}/(\text{cm}^\circ\text{C})$]	0.154	0.209	0.223
原子化热 ΔH_f (kJ/mol)	471.1	—	702.9
热中子吸收截面 (b)	5.8	0.18	115

金属钛在高温下对氧、氮和氢有极强的亲和力,但其中仅对氢的吸收是可逆性的。钛不与冷无机酸反应,也不与热碱溶液反应,但它能溶于热 HF , HCl , H_2SO_4 和 H_3PO_4 中,一般是酸浓度越大溶解速度越快。四种热浓有机酸溶液可侵蚀金属钛,它们是草酸、蚁酸、三氯乙酸和三氟乙酸。钛也能被三氯化铝侵蚀。微细分散的金属钛可在空气中燃烧,也是在氮气中能燃烧的唯一金属。上述化合物对钛的腐蚀作用主要是由于它们能侵蚀钛表面极细致的氧化物膜,钛的惰性全然是由于这种氧化物膜的保护作用。向腐蚀液中加入氧化剂如硝酸,一般可以减缓它们对钛的腐蚀,因为氧化剂可再生氧化物膜而使钛的表面钝化。

钛可以同许多金属和非金属如 Al , Sb , Be , Cr , Fe 和 B 等反应生成间充型金属间化合物。

1.1.8 分析化学

对钛的测定现时既可以用容量法,也可以用重量法,在工业上最常用容量法,也有可用的比色法。在 C. L. Wilson 和 D. W. Wilson 的 *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. 1c, Elsevier, Amsterdam (1962) 中对钛的标准分析方法作了全面评述。

1. 容量法。测定钛的标准容量法要求先将待分析材料溶解在 $1\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$ 中。在此介质中不溶的材料则需先进行硫酸氢钾

KHSO₄ 熔融,至熔体清流澈时为止。将熔块溶解在 1mol/LH₂SO₄ 中。材料中如含有有机物,则需用硝酸和硫酸混合物加热至发烟以破坏掉有机物。

在氮气氛围中用锌汞齐将含钛溶液还原至 3 价状态,然后用标准氧化剂 Fe(Ⅲ)溶液对所得溶液进行滴定,以硫氰酸钾作为指示剂。

钛与铁共存时可用下述手续同时测定:将待分析溶液还原,用标准 KMnO₄ 进行氧化滴定[测定 Ti(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)];还原后用标准 Fe(Ⅲ)氧化滴定[仅测定 Ti(Ⅲ)]。

上述容量法可有许多变化操作,特别是在还原操作中所用的 Jones 还原柱,可以使用锌汞齐、镉汞齐、铝粒或铅粒。所有的容量法都是以对三价钛进行氧化滴定为基础的。

2. 重量法。最常用的重量法测定钛是用氨水将钛沉淀为水合氧化物,随后将滤得沉淀物灼烧成无水二氧化钛。如存在有其他金属,则需要用选择性沉淀剂将钛分离,然后将所得络合物灼烧成二氧化钛。这类选择性沉淀剂的例子有丹宁和安替比林(可用来与铝、铬、锰、铁、钴、镍和锌分离,并可在存在硅酸盐和磷酸盐时应用),硅酸(可在有铍、铝、锰、钴、镍和碱土金属存在时应用),对羟基苯砷酸 HOC₆H₄AsO₃H₂(可在除了锆、锡和铈(Ⅳ)之外的其他金属存在时应用),和铜铁试剂(可用于与铝、铬、铁(Ⅱ)、镍、铀、碱土金属和磷酸盐的分离)。铜铁试剂络合物本身有时可用于重量法测定钛。

钛也可以重量测定钛的 5,7-二溴-8-羟基喹啉盐,测定手续如下:用 5,7-二溴-8-羟基喹啉将钛沉淀为难溶的络合物 TiO(C₅H₄Br₂ON)₂,沉淀介质为含有 ~ 25%丙酮的热稀酸 (<0.05mol/L)溶液。然后将沉淀物在 ~130℃干燥至恒重。某些金属如 Zr,V,Fe 和 Cu 对此测定有干扰。草酸、柠檬酸、酒石酸和氢氟酸也干扰测定。

3. 比色法。测定钛最常用的比色法是用过氧化氢作显色剂,它同酸性 Ti(Ⅳ)溶液作用产生一种深黄橙色。这个方法特别适用

于测定痕量钛,在钛浓度低于 50ppm 时都遵守 Beer 定律。在典型的情况下,在 1mol/LH₂SO₄ 溶液中以 420nm 光射线测定钛溶液 (~2ppm)的光密度,并与同组成的标准溶液进行比较。氟离子可使溶液脱色,所以在测定前应除去 F⁻ 离子。其他元素如 V,Cr,Mo 也能与过氧化氢产生有色溶液因而会干扰测定。

1.2 钛的化合物

1.2.1 合金

钛能同许多元素组成合金,如 Al,Sb,As,Be,Bi,B,C,Cr,Co,Cu,Ga,Ge,Au,H,In,Fe,Pb,Mg,Mn,Hg,Mo,Ni,Nb,N,O,Os,Pt,Pd,Ru,Si,Ag,Ta,Sn,W,U,V,Zn 和 Zr;在 A. D. McQuillan, M. K. McQuillan, Titanium, Butterworths, London (1956) 中对所有这些二元合金体系的相图都有收集报道。

在这些合金中有明显迹象生成化合物的有:TiAl,TiAl₃,Ti₄Sb,TiSb,TiSb₂,TiBe,TiBe₂,TiBe₄,TiBe₁₀,TiBe₁₂,Ti₄Bi,Ti₂B,TiB,TiB₂,Ti₂B₅,TiB₁₂,TiC,TiCr₂,TiCo,TiCo₂,Ti₃Cu,Ti₂Cu,TiCu,Ti₇Cu₃,TiCu₃,TiGa₃,Ti₅Ga₁₃,TiGe₂,Ti₃Au,TiAu₂,TiAu₃,TiAu₆,TiH₂,TiFe,TiFe₂,Ti₄Pb,TiMn,TiMn₂,Ti₃Hg,TiH₂,Ti₂Ni,TiNi,TiNi₃,TiN,Ti₄N,TiO,Ti₂O₃,TiO₂,TiOs,Ti₂Pd,Ti₂Pd₃,TiPd₃,Ti₂Pt,Ti₂Pt₃,TiPt₃,TiRu,Ti₅Si₃,TiSi,TiSi₂,Ti₃Ag,TiAg,Ti₃Sn,Ti₅Sn₃,TiU₂,TiZn,TiZn₂,TiZn₃,TiZn₁₀和 TiZn₁₅。这些合金的晶格参数、结构类型和其他性质在 McQuillan 的专著中均有汇集,本书不作介绍。

与钛性质相近的元素,如锆,能在钛的 α -和 β -变体中完全溶解而不生成化合物。与 H,O,N,P,As,C 和 Si 生成的间充型合金已有专文作了详细评述[H. J. Goldschmidt, Interstitial Alloy, Butterworths, London (1956)]。钛的许多三元合金体系也曾被研究过(见 McQuillan 的专著)。

1.2.2 氢化物

钛在高于 300 °C 时可逆地吸收氢,最终可达到组成 TiH_2 。生成的氢化物是一种灰色粉末,它在空气中稳定,是纯氢的一种有用供源。这个氢化物在 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 时可完全脱氢。在可测量反应速度的足够高温下,钛-氢合金仅在与气态氢处于平衡状态下存在,此时氢气压力是金属中氢浓度和温度的函数。氢-钛体系等温下的压力/浓度曲线在 McQuillan 的专著中已有描述。另外一本专著 [V. A. Livanov et al., Hydrogen in Titanium, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1965)] 中,对整个钛-氢体系也作了论述。

根据 $\text{TiH}_{1.73}$ 的离解热,和组成为 $\text{TiH}_{1.75}$ 至 $\text{TiH}_{1.93}$ 之间的氢化物离解热,可以推算出如下关系:

$$\Delta H_{f,298}^\circ = 144.3 \pm 8.4 \text{ kJ/mol}$$

$$S_{298}^\circ = 29.711 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

钛的其他型式含氢化合物已知有 TiHCl_3 。人们认为这个化合物是 Ziegler-Natta 烯烃聚合催化反应中的中间体。据报道它是一种不稳定液体,其中 Ti-H 键的拉伸频率为 $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$;不过迄今为止它的独立合成尚未经最后证实。

1.2.3 卤化物和卤氧化物

钛的卤化物和卤氧化物的一般合成方法在 R. J. H. Clark, The Chemistry of Titanium and Vanadium, Elsevier, Amsterdam (1968) 中有综合性论述。卤化物的性质有广泛的不同,因为钛有可变的氧化态;例如四面体结构的单分子卤化物 TiCl_4 , TiBr_4 和 TiI_4 是没有氧化性和还原性的,但 6 配位具有卤桥的卤化物 TiX_3 和 TiX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 则有还原性,特别是二卤化物。

钛的一卤化物已知仅存在于气相中,一些光谱性质和热力学性质汇列在表 23.8 中。其他一卤化物的相应数据也已被计算过。一氯化钛在基态的离解能为 1.3 eV。

表 23.8 气态一卤化钛的性质^{a)}

卤化物	基态	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (kJ/mol)	S_{298}° [J/(K·mol)]	W_e (cm ⁻¹)
TiF	4 Σ^b	[390.8 ± 83.7]	[236.69]	[590]
TiCl	4 Σ	465.3 ± 83.7	248.50	379.7
TiBr	4 Σ^b	[461.1 ± 83.7]	[259.66]	[295]
TiI	4 Σ^b	[474.1 ± 83.7]	[268.24]	[240]

a) JANAF Thermochemical Tables, Air Force Contract AF 61(611)—7554, Michigan, Aug., 1965.

b) 与 TiCl(g) 的基项进行对比而设定的。[] = 计算值。

1. 二卤化物。根据质谱测量, 已知二氟化钛仅存在于气态, 但二氯化钛、二溴化钛和二碘化钛却是确定的晶状固体。

(1) 制备。将用氩气稀释的四氯化钛通过于加热至略高于 1035°C (二氯化钛的熔点) 的金属钛之上, 可以制得二氯化钛。令二氯化钛收集在一只石墨坩埚中, 其下部维持温度于 ~900°C。另一种办法是令三氯化钛在 450°C 在真空下 (<13.3Pa) 歧化。在 475°C 和 0.13Pa 压力下反应速度很慢, 但能进行至完全。反应管的另一端保温于 -78°C 以凝聚歧化反应的另一产物 TiCl₄。用这样方法制得的二氯化钛可能不很纯净, 因为当温度高于 475°C 时它又会歧化成金属钛和四氯化钛。

在 400—410°C 下, 令三溴化钛歧化可以制得二溴化钛, 在较高的温度下歧化反应速度可以较快, 但超过 500°C 时产品开始歧化成金属钛和四溴化钛。也可以令金属钛与计量的溴在闭管中直接反应制备二溴化钛。为了控制初始反应, 钛是在 -78°C 加到固态溴之上的, 随着溴的熔化, 反应即开始了。可以用同上方法, 即 TiI₃ 的歧化来制备二碘化钛。

(2) 性质。二卤化物的许多性质汇列在表 23.9 中。它们都是黑色固体并都具强还原性。它们与水反应放出氢。它们都结晶成碘化锡型的层状晶格(表 23.9)。它们的深颜色和低的室温磁矩

表 23.9 二卤化钛的性质^{a)}

卤化物	化学式量	颜色	熔点(°C)	沸点(°C)	ρ^{25}_{25} (g/cm ³)	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$ (kJ/mol)	S°_{298} [(K·mol) ⁻¹]	$\Delta H^{\circ}_{s,298}$ (kJ/mol)	μ (B. M.)
TiF ₂ (g)	85.90	—	—	—	—	-610.9 ± 33.5 ^{b)}	260.91	—	—
TiCl ₂ (s)	118.81	黑	1035 ^{c)}	1500 ^{c)}	3.13 ^{d)}	-516.7 ± 4.2	105.9 ± 8.4	214.2 ± 20.9	1.08(300K) ^{e)}
TiCl ₂ (g)						-302.5	284.1 ± 8.4		
TiBr ₂ (s)	207.72	黑	~500 ^{d)} 歧化	—	4.31 ^{d)}	-390.8 ± 20.9	130.1 ± 8.4	168.2 ± 20.9	1.29 ^{e)} (288K)
TiBr ₂ (g)						-272.6 ± 20.9	314.34		
TiI ₂ (s)	301.70	黑	480 升华 ^{b)} ; 真空歧化	—	4.99 ^{d)}	-269.9 ± 12.6	147.7 ± 12.6	212.1 ± 20.9	2.04 ^{e)} (288K)
TiI ₂ (g)						-57.7	329.32		

a) 热化学数据引自 JANAF Thermochemical Tables, Air Force Contract AF 04(611)-7554, Midland, Michigan, Aug. 1965.

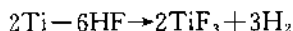
b) K. F. Zmbov and J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, **71**(1967)2893.c) P. Ehrlich, H. J. Hein and H. Kuhn, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **292**(1957)139 146.d) W. Klemm and L. Grimm, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **249**(1942)198. TiI₂ 宽度是由 X 衍射粉末图测定的.e) J. Lewis, D. J. Machin, I. E. Newham and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1962)2036.f) R. C. Young and W. C. Schumb, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**(1930)4233.g) W. Klemm and L. Grimm, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **249**(1942)209; 第二种型体二碘化物于 288K 磁矩为 0.93B. M.h) J. D. Fast, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **58**(1939)174.

(可以预期第一过渡系八面体配位 d^2 离子在 300°C 的磁矩应为 $\sim 2.8\text{B.M.}$)¹⁾ 表明二卤化物中有不小的金属-金属相互作用。它们是反铁磁性的。人们认为二碘化钛还存在为一种不明结构的另一种变体,这种变体有更低的磁化率 $\chi_{\text{Ti}}=380$ 。

这些二卤化物不易溶解在常见的给体溶剂中。对它们的一些合成常涉及到高温闭管反应。

2. 三卤化物

(1)制备。三氟化钛是早在 1954 年通过 HF 与金属钛的反应制备的:



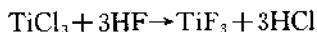
在实际工作中可用 H_2 和 HF 的 1:4 混合气在 700°C 处理氢化钛 4—5h 来制备 TiF_3 。温度条件很重要,因为低于 700°C 时反应速度很慢,而超过 700°C 时有利于生成四氟化钛。产率 $\sim 90\%$ 。

在氩气氛中用 TiF_4 在一支镍舟中处理金属钛也可以制备 TiF_3 ,开始以 550°C 处理 3—4h,然后在 900°C 反应 6—8h,产率为 90% 。

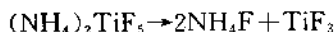
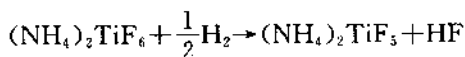


可在 1000°C 将产物真空升华来提纯。

另一方法是令 TiCl_3 与气态 HF 进行交换反应:



开始时把温度保持在 425°C 4h,然后迅速升温至 700°C ,然后令反应快速骤冷,最优产率可达 30% 。用氢在 $\sim 650^\circ\text{C}$ 还原六氟钛酸铵也可以制备 TiF_3 ,产率为 $\sim 17\%$ 。

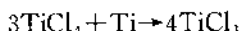


这个方法效率较低,因为在高于 300°C 时部份原料在发生还原反应之前就升华了。

1) $\text{B.M.}=(9.274078\pm 0.000036)\times 10^{-24}\text{A}\cdot\text{m}^2$

三氯化钛和三溴化钛一般是用氢还原相应四卤化物来制备的。举例来说,将 $H_2/TiCl_4$ 混合气通过一支加热至 $\sim 800^\circ C$ 的石英管可以制得三氯化钛,令三氯化钛凝聚在一支冷指管中,产率 $\sim 10\%$ 。如果在反应管中保持有过量的 $TiCl_4$,产物中可免于夹杂二氯化钛。

另一种制备三氯化钛的方法是用金属钛还原四氯化钛:



反应是在一支闭管中在 $600^\circ C$ 进行数小时。金属钛与四溴化钛的相应反应在 $550^\circ C$ 时进行以制备三溴化钛。许多其他金属如 Ag, Sb, As, Sn, Hg 和 Al 都可在特定温度范围下还原四氯化钛生成三氯化钛。

表 23.10 卤化钛和卤氧化态的晶相数据

化合物	空间群	晶格参数	$\rho(g/cm^3)$ X 射线	Z	参考资料
$TiCl_4$	单斜 $P2_1/c-C_{2h}^5$	$a = 970, b = 648, c = 975, \beta = 102^\circ 40'$	2.11	4	a)
$TiBr_4$	单斜 $P2_1/c-C_{2h}^5$	$a = 1017, b = 709, c = 1041, \beta = 101^\circ 58'$	3.33	4	b)
$TiBr_4$	立方 $Pa\bar{3}-T_d^6$	$a = 1130.0$	3.38	8	c)
TiI_4	立方 $Pa\bar{3}-T_d^6$	$a = 1200.2$	4.27	8	d)
TiI_4	立方	$a = 1221$	4.01	8	c)
$TiOF_2$	立方 $Pm\bar{3}m-O_h^1$	$a = 379.8$	3.09	1	e)
$TiOCl_2$	立方	$a = 451$	2.44	1	f)
TiF_3	斜方 $R\bar{3}c-D_{3d}^6$	$a = 551.9, c = 59^\circ 04'$	3.00	2	g)
$TiCl_3(\alpha)$	六方 $R\bar{3}C_{3i}^2$	$a = 612.2, c = 1750$	2.71	6	h)
$TiCl_3(\beta)$	六方 $P6_3/mcm-D_{3h}^3$	$a = 627, c = 582$	2.69	2	i), j)
$TiCl_3(\lambda)$	六方 $P3_112-D_3$	$a = 614, c = 1740$	2.71	6	i)
$TiBr_3$	斜方 $R\bar{3}C_{3i}^2$	$a = 726.3, c = 52^\circ 48'$	4.24	2	k)
TiI_3	六方 $P6_322-D_6^3$	$a = 1429.2, c = 650.2$	4.95	8	l)

续表 23.10

化合物	空间群	晶格参数	$\rho(\text{g/cm}^3)$ X 射线	Z	参考资料
TiOCl	正交 $Pnmm-D_{2h}^{18}$	$a=379, b=358, c=803$	3.14	2	m)
TiOBr	正交 $Pnmm-D_{2h}^{18}$	$a=378.7, b=318.7, c=852.9$	4.24	2	r)
TiCl ₂	六方 $C\bar{3}m-D_{3d}^5$	$a=356.1, c=587.5$	3.06	1	n)
TiCl ₂	六方 $C\bar{3}m-D_{3d}^5$	$a=343, c=610$	3.15	1	o)
TiBr ₂	六方 $C\bar{3}m-D_{3d}^5$	$a=362.9, c=649.2$	4.66	1	p)
TiI ₂	六方 $C\bar{3}m-D_{3d}^5$	$a=411.0, c=682.0$	4.99	1	q)

- a) P. Brand and H. Sackmann, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **321**(1963)262.
 b) P. Brand and J. Schmidt, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **348**(1966)257.
 c) R. F. Rolsten and H. H. Sisler, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**(1957)5891.
 d) O. Hassel and H. Kringstad, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **B15**(1932)274.
 e) K. Vorres and J. Donohue, *Acta Cryst.*, **8**(1955)25.
 f) K. Dehnicke, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **309**(1961)266.
 g) P. Ehrlich and G. Pietzka, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **275** (1954) 121;
 S. Siegel, *Acta Cryst.*, **9**(1956)684.
 h) W. Klemm and E. Krosch, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **253**(1947)209.
 i) G. Natta, P. Corradini and G. Allegra, *J. Polymer Sci.*, **51**(1961)399.
 j) J. A. Cras, *Nature*, **194**(1962)678.
 k) R. F. Rolsten and H. H. Sisler, *J. Phys. Chem.*, **62**(1958)1024.
 l) H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften*, **53**(1966)359.
 m) H. G. von Schnering, *Angew. Chem.*, **76**(1964)353.
 n) N. C. Baenzinger and R. E. Rundle, *Acta Cryst.*, **1**(1948)274.
 o) E. L. Gal'perin and R. A. Sandler, *Soviet Phys. Cryst. (Eng. Transl.)*, **7**(1962) 169.
 p) P. Ehrlich, W. Gutsche and H. J. Seifert, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **312** (1961)80.
 q) W. Klemm and L. Grimm, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **249**(1942)198.
 r) H. G. von Schnering, M. Collin and M. Hassheider, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **387** (1972)137.

三碘化钛是通过四碘化钛和金属钛在 700℃ 在闭管中的直接反应来制备的。将三碘化物完全与其他碘化物干净地分离须要作很谨慎的工作。

(2) 性质。三卤化钛都是有颜色的晶状固体, 它们的许多性质总结在表 23.10 中, 它们都是含卤桥的聚合型分子, 其中 Ti 原子为 6 配位的, 晶格参数已提供在表 23.9 中。在 TiF_3 中的 Ti—F 距离为 197pm, TiCl_3 和 TiBr_3 的常见变体具有 BiI_3 型的层状晶格。

TiCl_3 有四种结晶变体。紫色的 α -变体(常见变体)是照上述的四氯化钛高温还原制备的, 而棕色的 β -变体只能在较低温度下制得。用有机铝化合物在 150—200℃ 还原 TiCl_4 可以得到 γ -变体。而 δ -变体则是将 α -和 β -变体长期研磨下制得的。 β -变体是纤维状直线形聚合物, 其他三种变体基本上具有层状晶格, 只是堆积方式不同。虽然在所有四种变体中的 Ti—Cl 距离都相等(245—246pm), 但在 β -变体中 Ti—Ti 距离(291pm)要比其他三种变体中的 Ti—Ti 距离小得多(354pm)。在 β -变体中由于金属—金属相互作用的增大, 它的磁矩($<0.7\text{B. M.}$)要比在 α -变体中测得的磁矩(1.31B. M.)小了许多。 α -和 β -变体的晶格参数几乎是相等的, δ -变体的 X 射线照相表明在晶体中存在着结构无序性。在 TiI_3 中的 Ti—I 距离为 276pm。

除了 TiF_3 在 293K 的磁矩为 1.75B. M. 之外, 其他三卤化物在无论场强如何都是反铁磁性的, 它们的 Néel 点对 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 来说分别为 217, ~ 180 和 434K。 α -变体的三氯化钛在其 Néel 点上它的 a 和 c 晶格参数有一不连续变化。

三氯化钛在室温下在空气中是稳定的, 但其他三卤化钛在空气中会迅速被氧化, 因此对这些三卤化钛的工作都须在干燥的氢或氮气氛中进行, 最好是在真空管路中进行。它们能同大多数配体反应, 特别是同含 N-或 O-配位原子的配体反应, 生成许多系列的络合物。

对三卤化物歧化反应的热力学曾已做过许多研究。作为归纳, 它们歧化温度依如下顺序而递降: 950°C (歧化为 $\text{Ti} + \text{TiF}_4$),

Cl₄500℃(歧化为 TiCl₂+TiCl₄),Br₄400℃(歧化为 TiBr₂+TiBr₄)
和 I₂350℃(歧化为 TiI₂+TiI₄)。

3. 卤氧化钛。唯一确知的卤氧化钛是 TiOCl。

(1)制备。将三氯化钛与二氧化钛放在抽真空的石英管子中
在 650℃加热 12h 可以得到 TiOCl₂。

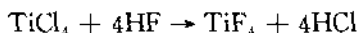


如果将反应管的冷端保持在 550℃,则 TiOCl 在此处沉积为长的
晶体。也可以用氧气对三氯化钛进行有控制的氧化作用来制备氯
氧化钛。碘氧化钛可以通过二碘氧化钛在高真空中加热至 125℃
的热分解作用来制备。

(2)性质。氯氧化钛存在为黄棕色板晶,它属于正交晶系
(FeOCl 型结构)。(表 23.11)。它是顺磁性的,与预期的 *d¹* 组态化
合物相一致,但磁矩很小。碘氧化钛基本上是反磁性的,它的磁化
率为 53c·g·s,不随温度变化。

4. 四氯化钛。

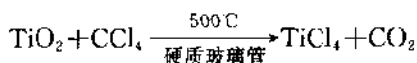
(1)制备。四氯化钛的最好制备方法是将四氯化钛以小量滴
加到装在铜或聚乙烯容器中的冷无水 HF 中,最后用升华法将
TiF₄ 提纯:



四氯化钛是重要工业品,它在 1825 年即已为人制得,它是用
氯气在 900—1000℃处理二氧化钛与还原剂如碳黑或木炭的混合
物来制备的:



不过还有许多其他可用的方法,包括 TiO₂ 和氯化剂如 COCl₂,
SOCl₂,CHCl₃ 或 CCl₄ 的反应,例如:



常见的挥发性杂质如 FeCl₃ 或 VOCl₃ 可以通过不纯 TiCl₄ 与铜粉
在 90—100℃回流~15min 而加以除去,倾析后进行 TiCl₄ 的真空
蒸馏,即可得到纯净的产品。

表 23.11 卤化钛(Ⅱ)和卤氧化钛(Ⅱ)的性质^{a)}

化合物	化学式量	颜色	升华或分解温度(°C)	ρ^{25} (g/cm ³) (25°C) ^{b)}	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$ (kJ/mol)	S°_{298} [J/(K·mol)]	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$ (kJ/mol)	ρ (300K) (B. M.)
TiF ₃ (s)	104.89	蓝	930, sublim. vac. ^{b)}	2.98 (25°C) ^{b)}	-1412.1 ± 20.9	102.5 ± 2.1	248.1	1.75 ^{a)}
TiF ₃ (g)								
TiCl ₃ (s)	154.26	红紫	425, sublim., vac. ^{c)}	2.66 ^{c)}	-1164.0 ± 20.9	286.6 ± 4.2	180.3	1.31 ^(b,c)
TiCl ₃ (g)			363, disprop. ^{d)}		-721.3 ± 3.8	139.8 ± 1.3		
TiBr ₃ (s)	287.63	蓝黑	400, disprop. ^{b)}	4.24 ^{b)}	-541.0 ± 4.2	318.8		
TiBr ₃ (g)					-550.2 ± 5.0	176.43 ± 2.5	191.6 ± 20.9	1.38 ^{e)}
TiI ₃ (s)	428.60	紫	350, disprop. ^{d)}	—	-358.6	357.15		
TiI ₃ (g)					-340.6 ± 20.9	192.5 ± 4.2	190.4 ± 20.9	0.87 ^{e)}
TiOF(g)	82.90	—	—	—	-150.2 ± 20.9	380.24	—	—
TiOCl(s) ^{k)}	99.36	黄棕	700, dec. (N ₂)	3.14	-433.0	250.57	—	—
TiOCl(g)					-761.5	73.2 ± 8	—	1.01(295K)
TiOBr(s) ^{l,m)}	143.81	红棕	—	4.22	-244.4	263.56	—	—
TiOI(s)	190.80	黑	—	—	—	—	—	—

vac=在真空中, sublim.=升华, disprop=歧化, dec=分解。

a) P. Ehrlich and G. Pietzka, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **275**(1954)121.b) O. Ruff and F. Neumann, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **178**(1923)81.c) B. S. Sanderson and G. E. Macwood, *J. Phys. Chem.*, **60**(1956)316.d) W. Klemm and E. Krose, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **253**(1947)218.e) S. Ogawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**(1950)1901.f) W. Klemm and E. Krose, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **253**(1947)209.g) R. C. Young and W. C. Schumb, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**(1930)4233.h) R. F. Rolsten and H. H. Sisler, *J. Phys. Chem.*, **62**(1958)1024.i) J. D. Fast, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **58**(1939)174.j) H. Schäfer, F. Wartenpohl and W. Weise, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **295**(1958)268.k) H. G. von Schnering, *Angew. Chem.*, **76**(1964)353.l) K. Debnicke, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **338**(1965)279.m) H. G. von Schnering, M. Collin and M. Hasselheid, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **387**(1972)137. The compound possesses a temperature independent paramagnetism of $2M \sim 450 \times 10^{-6}$.

在工业上是将富钛渣和焦炭输入沸腾氯化炉中进行氯化的，
工艺流程有如图 23.3 所示。

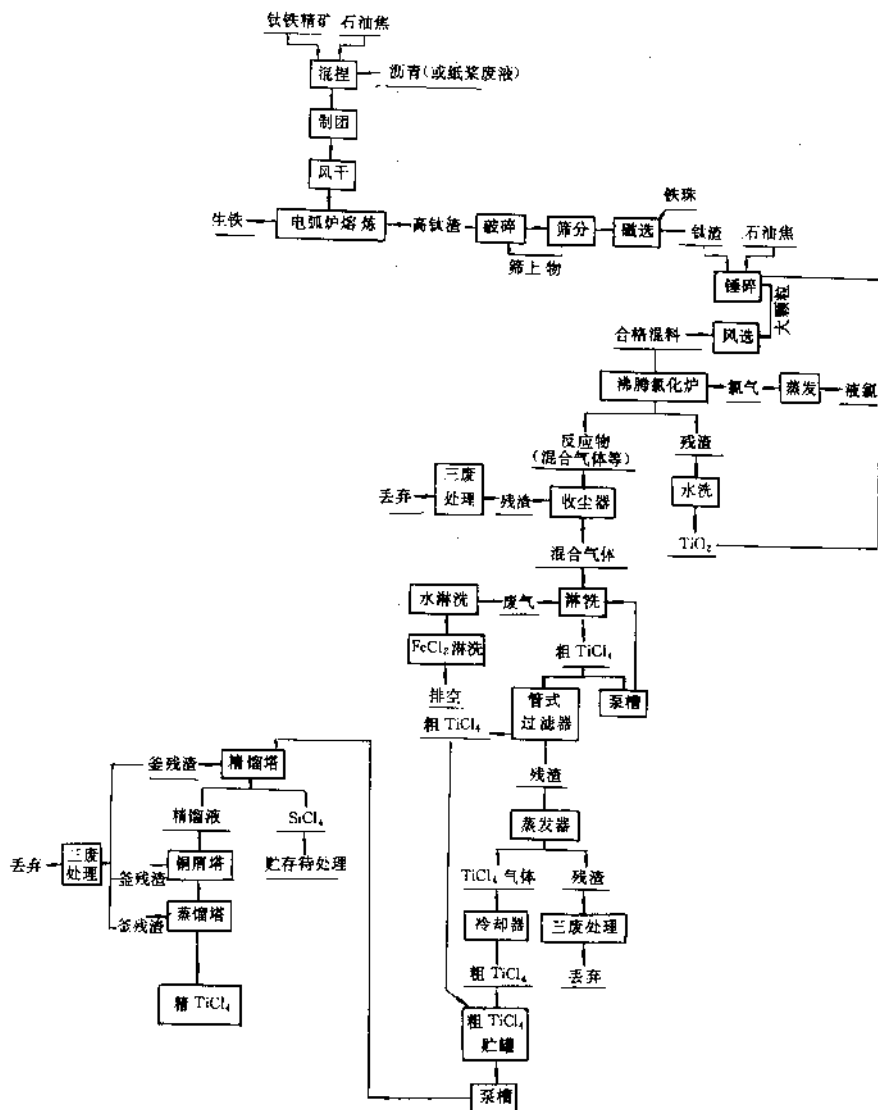


图 23.3 四氯化钛生产的工艺流程图

四溴化钛可以通过金属钛和溴在一支抽空的闭管中的直接反应、将四氯化钛以小量蒸馏到液态 HBr 中,或令溴蒸气在 650—750°C 通过于二氧化钛和碳的紧密混合物之上来制备。

四碘化钛可以通过单质在 25°C 的直接反应、通过气态 HI 对 TiCl_4 的作用、通过液态 HI 在 -50°C 对 TiCl_4 的作用,或通过三碘化态的歧化反应来制备。

(2) 性质。 四氯化钛是一种白色晶状固体,它的性质(表 23.10, 23.12)表明它是一种有氟桥的聚合物,在其中钛原子是 6 配位的。不过在蒸气状态中它是单分子的,它的蒸气压可用方程式表示:

$$\lg p = 16.631 - 5331.51/T - 2.567 \lg T$$

其他三种四卤化物在所有物理状态下都是四面体结构的单分子物种。电子衍射数据(表 23.13)以及红外和拉曼数据(表 23.14, 图 23.4)都无疑地证明了此点。不过纯四氯化钛 a_1 谱带的同位素结构表现不正常。所有的四卤化物都是反磁性的,它们都有极强的吸湿性。四卤化钛气相的热力学数据均已有过报道,有需要者可查阅 R. I. H. Clark, C. J. Wills, *Inorg. Chem.*, **10**(1971)1118。

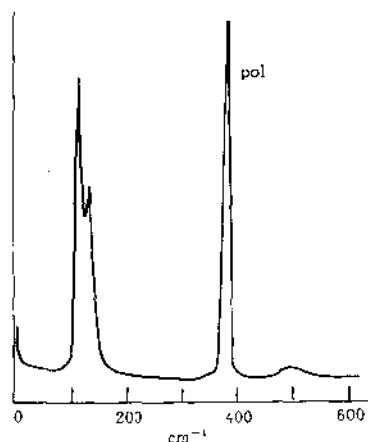


图 23.4 四氯化钛的拉曼光谱

表 23.12 卤化钛和卤氧化钛的性质^{a)}

化合物	化学式量	颜色	熔点 (°C)	沸点 (°C)	ρ^{20} (g/cm ³)	$\Delta H_f^{1,298}$ (kJ/mol)	S_{298}° [J/(K·mol)]	$\Delta H_f^{1,298}$ (kJ/mol)	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔH_v° (kJ/mol)
TiF ₄ (s)	123.89	白	—	284 subli.	2.798 ^{b)}	—1649.29 ± 1.46	133.97	96.86 ± 0.59	—	—
TiF ₄ (g)						—1552.43 ± 2.09	312.42	—	—	—
TiCl ₄ (s)	189.71	无色	—24.1	136.45		—815.46	208.91	—	9.97	—
TiCl ₄ (l)					1.702 ^{c)}	—804.6 ± 3.8	252.32	—	—	36.0
TiCl ₄ (g)						—763.20 ± 2.72	352.23	—	—	—
TiBr ₄ (s)	367.54	橙	38.25	233.45	3.25 ^{d)}	—617.6 ± 4.2	243.5 ± 6.7	66.9 ± 1.3	12.89	—
TiBr ₄ (l)						—604.92	284.19	—	—	44.4 ± 1.3
TiBr ₄ (g)						—550.6 ± 6.3	398.53	—	—	—
TiI ₄ (s)	555.50	暗棕	155	377	4.27 ^{e)}	—384.9 ± 4.6	246.0 ± 6.7	97.9	19.83 ± 0.63	—
TiI ₄ (l)						—357.82	311.16	—	—	53.6 ± 2.1
TiI ₄ (g)						—287.0 ± 6.3	432.96	—	—	—
TiOF ₂ (s) ^{f)}	101.90	白	—	—	2.92	—	—	—	—	—
TiOF ₂ (g)						—924	284.58	—	—	—
TiOCl ₂ (s) ^{g)}	134.81	淡黄	—	180 dec.	2.45	—	—	—	—	—
TiOCl ₂ (g)						—545.6	320.90	—	—	—
TiOBr ₂ (s) ^{h)}	223.72	深黄	—	146dec.	3.42	—	—	—	—	—
TiOI ₂ (s) ⁱ⁾	317.70	暗棕	—	105dec.	—	—	—	—	—	—

a) 热力学数据, 包括熔点、沸点引自 JANAF Thermochemical Tables, Air Force Contract AF 04(611)-7554, Midland, Michigan, Aug. 1965.

b) O. Ruff and W. Plato, *Ber.*, **37**(1904)973.c) R. Malleman and F. Suher, *Compt. rend.*, **227**(1948)546.d) J. C. Olsen and E. P. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**(1932)2215.e) O. Hassel and H. Kringstad, *Z. phys. Chem.*, **151**(1932)274.f) K. Verres and J. Donohue, *Acta Cryst.*, **8**(1955)25.g) K. Dehnicke, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **309**(1961)266.h) K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, **98**(1965)290.i) K. Dehnicke, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **338**(1965)279.

表 23.13 四卤化钛的电子衍射数据

分 子	分子对称群	Ti—X (pm)	XTiX 角
TiCl ₄ ^{a)}	$T_d-\bar{4}3m$	217.0±0.2	109.5°C
TiBr ₄ ^{b)}	$T_d-\bar{4}3m$	231±2	109.5°C

a) Y. Morino and H. Uehara, *J. Chem. Phys.*, **45**(1966)4543.

b) M. Lister and L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.*, **37**(1941)393.

所有的四卤化钛,特别是 TiCl₄ 和 TiBr₄,都是强路易斯酸,能生成很广系列的加成化合物。

表 23.14 四卤化钛的振动频率(cm^{-1})

卤化物	状态	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(e)$	$\nu_3(t_2)$	$\nu_4(t_2)$
TiCl ₄ ^{a)}	液体	389	120	490,506	140
TiBr ₄ ^{b)}	液体	230	74	383	91
TiI ₄ ^{c)}	研磨后	(162)	(51)	323	67

a) M. F. A. Dove, J. A. Creighton and L. A. Woodward, *Spectrochim. Acta*, **18**(1962)267.

b) F. A. Miller and G. L. Carlson, *Spectrochim. Acta*, **16**(1960)6.

c) R. J. H. Clark and C. J. Willis, *J. Chem. Soc.*, (A)(1971)838.

四氯化钛是制备合成金红石(钛白)的重要中间体,曾被人们从各个方面进行广泛研究过。它在 90—142°C 间的蒸气压(mmHg)可表示为如下方程式:

$$\lg p = 6.79094 - \frac{1348.56}{T(^{\circ}\text{C}) + 208.52}$$

其他物理性质汇列在表 23.15 中。四氯化钛和四溴化钛的电子光谱带(均为电荷转移谱带)汇列在表 23.16 中。

表 23.15 四氯化钛的其他性质

性 质	数 值	参 考 资 料
粘度(20℃)	$0.00826 \times 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{S}/\text{cm}^2$	G. P. Lutschinsky, <i>Z. phys. Chem.</i> , A171 (1934)348
临界温度	358℃	M. Prud'homme, <i>Bull. soc. chim. France</i> , 37 (1925)1330
折射率(17.5℃)	1.612 在 578nm	R. Mallemann and F. Suhner, <i>Compt. rend.</i> , 227 (1948)545
介电常数(24℃)	2.73	J. H. Mathews, <i>J. Phys. Chem.</i> , 9 (1905) 641
反磁性(35℃)	$10^6 \chi_g = -0.287$	V. I. Vaidhianathan, <i>Nature</i> , 128 (1931) 189
热容(25℃)	157J/(K·mol)	Selected Values of Chemical Ther- modynamic Properties, National Bu- reau of Standards, Washington, D. C. June, 1949

表 23.16 TiCl_4 和 TiBr_4 在气态中的电子光谱^{a)}

卤化物	最大峰值	$\epsilon_{\text{最大}}$	归属
TiCl_4	35,650	6900	$(t_1)^6 \rightarrow (t_1)^5(2e)^1$
	43,150	9000	$(t_1)^6 \rightarrow (t_1)^5(3t_2)^1$
TiBr_4	27,750	5800	$(t_1)^6 \rightarrow (t_1)^5(2e)^1$
	29,400	7200	
	35,900	10,400	$(t_1)^6 \rightarrow (t_1)^5(3t_2)^1$

^{a)}D. S. Alderdice, *J. Mol. Spectry*, **15**(1965)509.

四溴化钛有三种结晶变体,从非水溶剂如 CS_2 结晶出来的或从加热超过 100℃ 的熔体中结晶出来的变体具有体心立方结构,这个变体会缓慢地变成比较稳定的单斜晶格,它同 SnBr_4 是同结构的(表 23.9)。它的熔化热为 12.89kJ/mol, $\text{TiBr}_4(\text{l}) \rightarrow \text{TiBr}_4(\text{g})$ 的蒸气压(atm)表示为如下方程式:

$$\lg p = 24.199 - 3076.29/T - 6.2424 \lg T$$

四碘化钛是 Van Arkel-de Boer 法提纯金属钛的重要工业中

间体,它在 160—370℃ 间的蒸气压可表示为下式:

$$\lg p = 4.696 - 3.054/T$$

5. 混合卤化物。喇曼光谱和质谱考查都表明当将 TiBr_4 溶解在 TiCl_4 之中时,在溶液中会生成 TiCl_3Br , TiCl_2Br_2 和 TiClBr_3 所有物种,其分布都几乎是无序的。不过从来也没有单独地制备出过任一氯化钛,在固态下四氯化钛和四溴化钛仅生成一连续系列的混合晶体。

也有人报道说三氟化钛与氯反应生成黄色的混合卤化钛 TiF_3Cl 。

6. 二卤氧化钛。二氟氧化钛是一种白色粉末,它是由四氟化钛水解而制得的,它在结构上是由钛原子八面体被氧和氟原子无序地配位而形成, $\text{Ti}-(\text{F}, \text{O})$ 距离为 190pm。

二氯氧化钛是用 Cl_2O , O_3 或 As_2O_3 处理四氯化钛来制备的。它是一种黄色吸湿性粉末,能溶于非极性溶剂中(因此人们认为它是聚合型的),在 180℃ 分解成四氯化钛和二氧化钛(锐钛矿型)。二氯氧化钛表现为一种路易斯酸,能同三氯氧化磷和吡啶生成 $\text{TiOCl}_2 \cdot 2\text{L}$ 型的加成化合物。其他二卤氧化钛具有与二氯氧化钛为类似的制备方法和性质。

1.2.4 氧化物

钛的氧化物在化学上和工业上引人重视的主要是二氧化钛,它在油漆中用为白色颜料。二氧化钛的此种用途主要是由于它的高遮盖率、相对化学稳定性和钛资源的相对高丰度。低价钛的氧化物则存在于许多不同物相之中。

1. Ti_2O 。氧能溶解在钛中达到组成为 Ti_2O ,氧原子无序地分布在钛晶格中的八面体孔穴中。这个物相的晶格参数均已被测定过。

2. TiO 。在一只钼弹筒中令金属钛与计量的二氧化钛在 1600℃ 反应,或在 2000℃ 在 130atm 的氢压下用氢气还原二氧化钛,可以得到一氧化钛。

TiO 相有一很广的组成范围,从 $\text{TiO}_{0.64}$ 延伸至 $\text{TiO}_{1.25}$ 。X 射线参数和密度测量表明在 $\text{TiO}_{0.7}$ 中三分之一氧原子位置是空缺的,而在 $\text{TiO}_{1.25}$ 中四分之一的钛位是空缺的。此外,即使在整比的 TiO 中钛和氧都各有 15% 的空缺。在高于 990℃ 时,空位是无序排布的以致从衍射图得知它形成了 NaCl 典型结构,晶格参数为 418.15pm,不过低于转变温度时,X 射线图含有许多弱的超晶格线表明它具有空位的有序排布。在原来立方晶胞的每一第三 (110) 平面中,交替地失去了一半的钛和一半的氧原子。结果得到的单元晶胞具有单斜对称性, $a' = 420.01\text{pm}$, $b' = 414.25\text{pm}$, $c' = 414.20\text{pm}$ 和 $\gamma = 89^\circ 9'$ 。

一氧化钛略有顺磁性,在约 200℃ 时它转化成 Ti_2O_3 ,在 250—350℃ 时转化成 Ti_3O_5 和高于 350℃ 时转化成 TiO_2 。其他性质汇列在表 23.17 中。

一氧化钛在气态中是双原子分子,有关的一些数据如下:

$$\Delta H_{f,298.15}^\circ = 63.2 \pm 21 \text{ kJ/mol},$$

$$S_{298.15}^\circ = 230.463 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)};$$

$$\text{基态 } ^3\Delta_g, W_e = 1008.4 \text{ cm}^{-1}.$$

$$\text{气态 TiO 的离解能为 } D_0^\circ = 700.32 \text{ kJ/mol}.$$

表 23.17 主要低价钛氧化物的物理性质

性 质	TiO	Ti ₂ O ₃	Ti ₃ O ₅
颜色	青铜色	红紫色	蓝黑色
化学式量	63.90	143.80	223.70
^{a)} 生成热 $\Delta H_{f,298}^\circ$ (kJ/mol)	-518.4	-1518.4	-2458.73
^{a)} 绝对熵 S_{298}° [J/(K · mol)]	34.85	78.78	129.37
^{a)} 转变温度 T_i (°C)	991	200	177
^{a)} 转化热 ΔH_i (kJ/mol)	3.51	0.8	9.37
^{a)} 熔点 (°C)	1737	2127	—
^{a)} 熔化热 ΔH_m (kJ/mol)	59	[130]	—

续表 23. 17

性 质	TiO	Ti ₂ O ₃	Ti ₃ O ₅
^{a)} 沸点(°C)	3227	—	—
^{a)} 气化热 ΔH_f (kJ/mol)	1778.6	—	—
密度: 25°C (g/cm ³)	4.888	4.485	4.21
磁化率 ^{b)} $10^6 \chi_M$, 20°C	88	68	~127
—183°C	84	63	~70
结构(室温)	氯化钠型	刚玉型	变形八面体
TiO 距离(pm)	209 ^{c)}	201—208 ^{d)}	183—218 ^{e)}

a) JANAF Thermochemical Tables, Air Force Contract AF04(611)-7554, Midland, Michigan, Aug., 1965.

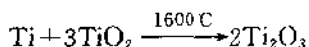
b) P. Ehrlich, *Z. Elektrochem.*, **45**(1939)362.

c) D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons and A. S. Malin, *Acta Cryst.*, **23**(1967) 307.

d) R. E. Newnham and Y. M. de Haan, *Z. Krist.*, **117**(1962)235.

e) S. Asbrink and A. Magnéli, *Acta Cryst.*, **12**(1959)575.

3. Ti₂O₃。金属钛与计算量的二氧化钛反应可以制得暗紫色略有顺磁性的粉末状倍半氧化钛。



这个物相可从 TiO_{1.49} 伸延至 TiO_{1.51} 而有一较窄的均相组成。它具有刚玉结构, 在其中 Ti—O 键的长度略小于一氧化钛中的 Ti—O 键长(表 23. 17)。

4. Ti₃O₅。这个物相可以通过二氧化钛在高达 1300°C 时的氢还原来制备, 或将金属钛与计量的 TiO₂ 在电弧炉中加热来制备。

这个化合物有两种结晶变体, 高于 177°C 时它具有黑钛石型结构(略变形的准板钛矿结构)。这个变体的 Ti—O 键长在 191—210pm 之间变化, 掺入少量铁可以使它在室温下呈显稳定。低温变体结晶成单斜晶胞, $a = 975.2$, $b = 380.2$, $c = 944.2\text{pm}$

和 $\beta = 91.55^\circ$, 空间群 C_2/m , $Z=4$ 。它的 TiO_6 八面体比之高温变体 ($\text{TiO} = 183\text{—}218\text{pm}$) 有较大的变形。最短的 Ti—Ti 距离为 261pm 。

这个物相是蓝黑色的, 和上述其他氧化物一样, 它是弱顺磁性的。

5. $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 。已经鉴定出来属于 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 均相系列的七种物相。它们是 $\text{TiO}_{1.752}$ 至 $\text{TiO}_{1.902}$, 也就是说, 在这些物相中 $n=4, \dots, 10$, 所有这些物相的晶胞参数都已被确定过, 随着 n 的增大, 它们的结构接近于金红石结构。

6. 二氧化钛 TiO_2 。二氧化钛生成三种结晶变体: 金红石型、锐钛矿型和板钛矿型, 它们都可以用合成方法来制备, 这三种变体又都存在于自然界中, 但金红石是最常见的。它往往由于含有少量 $\text{Fe}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sn}, \text{Cr}$ 或 V 而在透射光下呈显红或棕红色。

(1) 制备。二氧化钛是用两种主要方法制备的。

(a) 硫酸法。用硫酸在 $150\text{—}200^\circ\text{C}$ 溶煮钛铁精矿 FeTiO_3 。同时通入空气搅拌。从反应物中沥出硫酸钛和硫酸铁, 将铁结晶为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 析出。剩下的溶液经浓缩后沉淀出水合二氧化钛, 将此沉淀物过滤、洗涤, 并在 $900\text{—}950^\circ\text{C}$ 煅烧, 在水解槽中若不加入金红石晶种, 则所得二氧化钛是锐钛矿型结构的。

硫酸法钛白的工业生产流程如图 23.5 所示。

(b) 四氯化钛的气相氧化法。从金红石矿制备四氯化钛, 然后令干燥氧气在 $650\text{—}750^\circ\text{C}$ 对 TiCl_4 蒸气进行氧化。此法一般生成金红石型二氧化钛。

TiCl_4 气相氧化法生产金红石型钛白的工业生产工艺流程图绘示在图 23.6 中。

在硫酸法中不用金红石矿作原料, 因为金红石矿不易溶于硫酸中, 而在 TiCl_4 气相氧化法中不适宜于用钛铁矿, 因为在氯化过程中生成的氯化铁工业用途很少, 并且耗费了氯气。

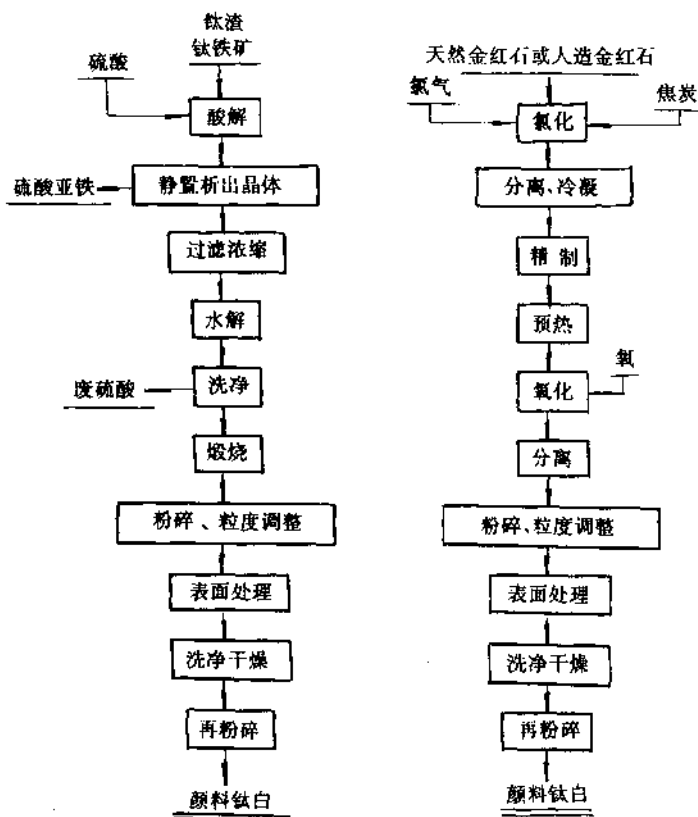


图 23.5 硫酸法钛白的工业生产流程 图 23.6 气相氧化法生产 TiO_2 的工艺流程图

用 Verneuil 火焰熔合法可以生长出金红石单晶。将非晶态 TiO_2 在有 NaOH 存在下的水热合成条件下结晶可以制得板钛矿型的二氧化钛。

(2)性质。 二氧化钛三种常见结晶变体的晶相数据汇列在表 23.18 中。

表 23-18 TiO₂ 变体的 X 射线数据

变 体	空间群	Z	晶胞参数(pm)			r(TiO)(pm)	参考资料
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
锐钛矿*	$C_{4h}^{10}=C4/amc$	8	536		953	191(2) 195(4)	a)
板钛矿	$D_{2h}^{16}=Pbcu$	8	915	544	514	184-2.03	a), c)
金红石	$D_{4h}^{14}=P4_2/mnm$	2	459.4		295.9	1944(4) 1988(2)	b), c), d)
α -PbO ₂ 变体	$D_{2h}^{14}=Pbcn$	4	451.5	549.7	493.9	191(4) 205(2)	f)

* 文献 b) 给出了不同参数, $a=377.7$, $c=950.1$ pm.

† The numbers in parentheses are the number of equivalent oxygen atoms at the stated distance from a titanium atom.

a) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome IX, Masson, Paris (1963).

b) C. Legrand and J. Delville, *Compt. rend.*, **236**(1953)944.

c) W. H. Baur, *Acta Cryst.*, **9**(1956)515.

d) D. T. Cromer and K. J. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**(1955)4708.

e) R. Weyl, *Z. Krist.*, **111**(1959)401.

f) P. Y. Simons and F. Dacheville, *Acta Cryst.*, **23**(1967)334.

在每一变体中, 钛原子都是八面体地被 6 个几乎等距离的氧原子所配位。在金红石中, O—Ti—O 键角为 90.0°, 80.8° 和 99.2°。在高压下所有三种变体都可以转化成 α -PbO₂ 结构。

不同变体 TiO₂ 的许多性质对比在表 23.19 中。特别值得提起的是金红石有很高的折射率, 使它具有很高的分散光射线的本领, 因而它在油漆、造纸、陶瓷、橡胶、搪瓷、塑料和纺织等工业中用作一种重要的白色涂料。世界钛白各应用领域的 1982 年消费量对比在表 23.20 中。

表 23.19 不同变体 TiO₂ 的性质

性 质	锐钛矿	板钛矿	金红石
^{a)} 生成热 $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (kJ/mol)	-912.5	—	-943.5
^{b)} 绝对熵 S_{298}° [J/(K · mol)]	49.92	—	50.25

续表 23.19

性 质	锐钛矿	板钛矿	金红石
a) 熔点(°C)	变成金红石	变成金红石	1855
a) 熔化热(kJ/mol)	—	—	64.9
b) 密度(g/cm ³)	3.90	4.13	4.27
c) 折射率(589.3nm, 25°C)	$n_w=2.5612$ $n_t=2.4800$	$n_u=2.5331$ $n_\beta=2.5843$ $n_\gamma=2.7004$	$n_w=2.6124$ $n_s=2.8993$
b) 介电常数	$\epsilon=48$ (粉末)	$\epsilon=78$ (中性晶体)	$\epsilon=110-117$ (粉末)
硬度(Mohs 标度)	5.5—6.0	5.5—6.0	7.0—7.5

a) JANAF Thermochemical Tables, Air Force Contract AF04(611)-7554, Midland, Michigan, Aug., 1965.

b) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson, Paris(1963).

c) A. Schröder, *Z. Anorg. Chem.*, **67**(1928)485.

表 23.20 世界各国应用领域钛白消费的比例(%)

应用领域	欧洲	美洲	非洲	中东	远东及太平洋
涂 料	66.9	54.5	86.0	85.6	60.7
造 纸	8.0	20.0	1.4	—	6.1
塑 料	15.9	16.1	6.6	7.4	14.3
橡 胶	1.1	2.0	0.7	1.3	4.3
油 墨	2.0	1.6	1.2	0.6	3.8
纺 织	2.6	2.1	1.2	2.2	5.0
陶 瓷	1.6	1.6	0.5	1.6	3.5
其 它	1.9	2.1	2.4	1.3	2.3
合 计	100	100	100	100	100

表 23. 21 1968—1982 年世界钛白主要生产国家和地区产量(万吨)

国家/地区	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982
(原)西德	19.4	21.6	23.4	22.3	24.7	27.4	26.4	17.3	24.9	27.3	26.5				
比利时	1.9	1.8	3.7												
法国	7.4	8.4	9.6	9.5	10.3	12.6	12.0	8.0	12.5	11.8	12.3				
荷兰			3.0				3.4								
英国	15.6	15.7	16.7	18.9	20.8	21.6	20.4	15.3	19.8	19.5	21.1				
意大利	4.9	4.4	5.0	4.5	5.3	6.8	6.2	4.0	6.6	6.5	6.0				
芬兰	3.5	6.2	6.8	6.3	6.7	7.2	6.8								
挪威	1.5	1.7	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8	2.3							
西班牙	1.2	1.3	1.6	1.6	1.8	2.1	2.3	2.4	2.4	4.0	4.2				
南斯拉夫							2.0								
加拿大			7.0				6.5								
美国	56.6	60.3	59.4	61.5	62.9	71.2	71.4	54.7	64.7	62.3	65.4	66.0	65.0	75.0	64
日本	12.5	14.9	16.3	15.7	17.5	18.0	14.7	13.3	15.6	15.7	17.7	18.8	17.3	18.1	18.6
印度			0.6				0.6								
中国台湾省							0.3								
韩国							0.4								
澳大利亚	3.5	3.6	3.8	4.0	4.2	4.5	4.1	4.2	4.5	5.0	5.3				
合计	128.0	139.9	158.6	146.0	155.9	173.2	179.3	121.5	161.0	152.1	158.5				

表 23.22 西方主要工业国钛白平均消费量^{a)}

		1970	1973	1975	1977	1978	1980	1981	1982
美 国	消费量 (万吨)	61.9877	76.7030	54.2875	71.2142	74.5248	70.549	80.81	69.46
	人口 (万人)	20488	21041	21354	21638	21660	22770	22980	23246
	平均 (公斤/人)	3.0	3.65	2.54	3.29	3.44	3.10	3.52	2.99
日 本	消费量 (万吨)	11.87	15.70	10.71	13.00	15.78	15.19	16.60	
	人口 (万人)	10433	10870	11157	11386	11520	11710	11760	
	平均 (公斤/人)	1.14	1.44	0.96	1.41	1.37	1.30	1.41	
(原 西 德	消费量 (万吨)	12.5	14.81	11.73	13.61	14.13			
	人口 (万人)	5943	5992	5983	5954	6133	6160	6170	
	平均 (公斤/人)	2.10	2.47	1.96	2.29	2.30			
英 国	消费量 (万吨)	13.58	14.99	11.44	12.67	14.22			
	人口 (万人)	5541	5593	5596	5593	5580	5590	5600	
	平均 (公斤/人)	2.45	2.68	2.04	2.27	2.55			

a) 消费量 = 产量 + 进口 - 出口的计算值。

根据 1968—1982 年的统计,世界钛白主要生产国家和地区的钛白产量逐年增长,在化工生产中是一项用途广泛贸易繁盛的大宗产品,在此期间其钛白产量对比见表 23.21。在 1970—1982 年间,西方主要工业国钛白平均消费量对比在表 23.22 中。

化学整比的金红石是一种绝缘体,它的室温电阻率约为 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$,有控制地引入氧空缺可将电阻率降低至 $<10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 。升高温度也可显著地降低电阻率。化学整比金红石有略随温度变化的顺磁性,在 301K 的 $10^6 \chi_g = 0.074$,它还有—高度各向异性的介电常数。在氧不足的金红石中的缺陷是来自于氧空位,或来自于间充钛原子,还是来自于这两种因素的结合,现在还没有有一般的一致意见。

可以把许多不同的过渡金属插入于金红石晶格中,即使是痕量的这些金属($\sim 1\text{ppm}$)都可使金红石脱色。在室温下后者在 24500 至 20000 cm^{-1} 区间是透明的,但在空气中加热至 $\sim 900^\circ\text{C}$,粉末状固态金红石变成黄色,其发射光谱在 $\sim 21\,000\text{cm}^{-1}$ 处有一峰值。锐钛矿型 TiO_2 与金红石相比对高能光($\sim 26\,000\text{cm}^{-1}$)是可穿透的,虽然这个事实使锐钛矿型比金红石型更有利于用作涂料,但工业上仍采用金红石型,因为金红石有较高的折射率和较低的光敏性。

合成金红石在作为宝石方面有一些应用。虽然它的折射率高于钻石的折射率(2.41),但金红石的主要缺点是它的 Mohs 硬度仅为 7,也就是说它的硬度低于黄玉、尖晶石、红宝石和蓝宝石。

1.2.5 钛氧基化合物

人们原来认为有很多的氧钛(IV)(钛氧基)化合物,也就是说在其中含有独立的 TiO^{2+} 离子,不过最近的研究工作发现几乎所有这些化合物中都含有 —Ti—O—Ti—O— 链而不是 TiO^{2+} 单元。举例来说,“硫酸钛氧基”可以最好用化学式 $\text{TiO}_{2/2}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_{3/3}$ 来表示,也就是说每个钛原子是与两个成链氧原子、一个水分子和三个硫酸根中的一个氧原子相联结着的。因而钛原子周围的配位

是变形八面体的,链上 Ti—O 距离为 $\sim 180\text{pm}$,其他四个 Ti—O 长度范围为 $193\text{—}201\text{pm}$ 。人们原来认为乙酰丙酮络合物 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 中含有一个 $\text{Ti}=\text{O}$ 键,并且是单分子的,但最近的研究工作表明它是一个具有氧桥的二聚结构。在这个络合物中 Ti—O 的振动频率大概低于 700cm^{-1} 。红外研究也指出化合物 TiOX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I), $\text{TiOF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TiOCl}_2 \cdot 2\text{Py}$, $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KTiO}(\text{PO}_4)$, $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ 和 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 都是聚合型的。

在另一方面,有一些络合物已被肯定地确定为氧钛(IV)衍生物。络合物 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{TiOCl}_4$ 属于空间群 $P4_2nm-C_{4v}^1$, $Z=2$ 和含有独立的四方锥形的 TiOCl_4^{2-} 离子。Ti=O 和 TiCl 键长分别是 179 和 $232\text{—}234\text{pm}$,其中 Ti=O 的拉伸频率为 975cm^{-1} ,这往往是属于 $\text{M}=\text{O}$ 的拉伸频率范围之内的。相应的四甲基铵盐也同样含有四方锥体的 TiOCl_4^{2-} 离子。某些矿物,特别是硅钡钛矿 $\text{Ba}_2(\text{TiO}) \cdot \text{Si}_2\text{O}_7$ 和闪叶石,含有一个类似的钛原子的四角锥状配位,有一短的 Ti=O 键($1.66\text{\AA}$)。

络合物 TiOPC ($\text{PC}=\text{酞菁}$) 也含有一个独立的 Ti=O 单位,因为它有一高的 Ti=O 拉伸频率 972cm^{-1} 。络合物 $\text{TiO} \cdot (\text{SbF}_6)_2$ 和 $\text{TiO}(\text{TiF}_6)$ 各含有一个在 965cm^{-1} 的强谱带,因而可用同样方式来表征它的化学式。尽管如此,在钛化学中 $\text{M}=\text{O}$ 实体相对较少这个事实是与钒(V)化学之富有 $\text{M}=\text{O}$ 化合物为显著不同的。

1.2.6 过氧化物

酸性的 Ti(IV) 溶液与过氧化氢反应生成一种深黄橙色,此颜色的深度是检出双方试剂的最灵敏的方法。颜色的呈显决定于溶液的 pH,在酸中是橙色的,在 $\text{pH} \sim 8$ 是黄色的,而在强碱中是无色的。虽然已经分离出来过一些固态过氧络合物,但对于它们的化学式和结构都未能取得一致见解。曾已有人综论过互相矛盾的文献资料,在本文中仅对经过明确表征过的一些物种进行讨论。

曾有人报道过在碱性 Ti(IV) 溶液中产生的一些过氧化物。

向化合物 $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入冰冷的碱金属氢氧化物溶液和过氧化氢可以制得 $\text{M}_4^{\text{I}}\text{Ti}(\text{O}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 型的固态过氧钛酸盐。所得的络合物在固态下或许是一种含四个过氧基的物种。但在碱性溶液中则发现与金属原子相结合着的过氧基不会超过 2 个。它们会被酸的水溶液所分解。

$\text{M}_3[(\text{O}_2)\text{TiF}_5], \text{M}_2[(\text{O}_2)\text{Ti}(\text{SO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ 或 NH_4) 型的过氧钛酸盐是人们已知的, 过氧磷酸根络合物和过氧草酸根络合物也都是已知的。用过氧化氢在 20°C 处理 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 浓溶液, 然后用冷氨水处理, 得到过氧氟钛酸盐。络合物 $(\text{NH}_4)_3 \cdot [(\text{O}_2)\text{TiF}_5]$ 同铈与钽化合物 $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_5$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ 是同晶形的, 因而人们认为钛原子在此处是 7 配位的。这个钛盐很稳定, 在水中溶解时不会分解, 但在遇到高锰酸根离子时会放出氧。过去认为的钾盐 $\text{K}_2[\text{TiO}_2\text{F}_4]$, 现已将化学式改写为 $\text{K}_3[\text{TiO}_2\text{F}_5]$ 。

用乙醇处理在 $\text{pH}=8.6$ 时含过氧化氢的硫酸氧钛(IV)溶液可以得到一种黄色固体, 其化学式大概是 $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。在该分子中每个钛原子有一个过氧基, 但此化合物的准确结构尚不清楚。

向硫酸氧钛(IV)的浓硫酸溶液中加入过氧化氢时生成的红色固体其化学式为 $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。人们认为它是一个单分子化合物和非电解质, 因而它含有络合配位的硫酸根。人们认为在酸性过氧钛(IV)溶液中有许多其他过氧物种, 但都未能确知它们的正确化学式。

1.2.7 钛酸盐

除了 Ba_2TiO_3 外, 钛酸盐都不含有独立的 TiO_4^{4-} 离子, 它们都是聚合型的混合金属氧化物。已知有两种型式的化合物, 即偏钛酸盐 $\text{M}_2^{\text{I}}\text{TiO}_3$ 和 $\text{M}^{\text{I}}\text{TiO}_3$, 以及正钛酸盐 $\text{M}_4^{\text{I}}\text{TiO}_4$ 和 $\text{M}_2^{\text{I}}\text{TiO}_4$ 。

1. 偏钛酸盐。 $\text{M}_2^{\text{I}}\text{TiO}_3$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ 或 Cs) 型的偏钛酸盐是将二氧化钛与对应的碱金属碳酸盐共熔来制备的。对这些化合物的详细结构资料现在尚付阙如。

当金属原子具有相近的大小时, $\text{M}^{\text{I}}\text{TiO}_3$ 型的偏钛酸盐以钛

铁矿结构而结晶。它们的结构是由六方紧堆的氧离子阵列所组成,在其中 $1/3$ 八面体孔穴为 M^I 离子所占据,另 $1/3$ 孔穴为 Ti^{IV} 离子所占据($M=Co, Ni, Mn, Mg$ 或 Cd)。它们往往是将二氧化钛与计算量的二价金属氧化物放在闭管中加热至 $1000-1300^{\circ}C$ 数小时来制备的。

对于这类偏钛酸盐来说,当二价金属阳离子比 Ti^{IV} 离子大得多时,该化合物采取钙钛矿型结构。偏钛酸锶和偏钛酸钡属于此种类型,相应的钙盐具有类似结构。钡盐在电子工艺中有特殊的重要性,由于它具有铁电性和压电性。

2. 正钛酸盐。正钛酸盐 $M_2^I TiO_4$ ($M=Mg, Zn, Mn, Fe$ 和 Co) 具有尖晶石结构,在其中阳离子既占入氧离子紧堆排布的四面体孔穴,又占入其八面体孔穴。这些化合物是将计算量的原料氧化物一起加热至 $900-1000^{\circ}C$ 来制备的。钛酸铍 $Be_2 TiO_4$ 和钛酸钠 $Na_4 TiO_4$ 也都是已知化合物。

$Bi_2 TiO_4$ 是与众不同的正钛酸盐,它具有 $\beta-K_2SO_4$ 结构。它含有单个的 TiO_4^{4-} 离子,其结构为相当变形的四面体。在这个盐中 $Ti-O$ 键的长度范围为 $163-182pm$, $O-Ti-O$ 角度范围为 $94-129^{\circ}$ 。不过相应锶盐的结构中有共用氧原子的 TiO_6 八面体所组成的层。

3. 其他钛酸盐。已知有两种其他类型的钛酸盐。它们是钠钛青铜 $Na_x TiO_2$ ($0.20 < x < 0.25$) 和具有正常尖晶石结构的三价化合物 $MnTi_2O_4$ 。钛(IV)将会进入石榴石的正四面体和八面体孔穴中。关于钛酸盐的其他合成与结构工作可参阅 S. Anderson, *Arkiv Kemi.*, **26**(1967)531, 某些磁性和谱学研究可参阅 Sienko etc, *Inorg. Chem.*, **1**(1968)119。

1.2.8 硫化物、硒化物和碲化物

McTaggart 与合作者曾对钛族元素的硫属化合物的制备和物理及化学性质作过最综合性的研讨[F. K. McTaggart etc, *Austral. J. Chem.*, **11**(1958)445, 458, 471, 481.]。他作出结论说金属

原子与硫属元素的亲和力按如下的顺序而递降：硫>硒>碲，以及给定的硫属化物系列的稳定性依 $Ti < Zr \sim Hf < Tb$ 的顺序而增高，不过一般来说关于硒化物和碲化物的资料仍比较少（表 23.23）。本节将讨论一些主要的硫化物。

表 23.23 钛的二元硫属化合物^{a)}

硫属化物	结构类型	导电性	磁性
Ti ₂ S	Ta ₂ P	金属性	—
Ti ₃ S ₂	WC	金属性	—
TiS	NiAs	金属性	恒定顺磁性
Ti ₈ S ₃	Ti ₈ S ₉	金属性	恒定顺磁性
Ti ₄ S ₅	Ti ₄ S ₅	金属性	恒定顺磁性
Ti ₃ S ₄	Ti ₃ S ₄	金属性	—
Ti ₂ S ₃	Ti ₂ S ₃	金属性	恒定顺磁性
Ti ₅ S ₈	Ti ₅ S ₈	金属性	—
TiS ₂	CdI ₂	半导体	顺磁性(0.52B. M.) ^{b)}
TiS ₃	ZrSe ₃	半导体	反磁性
Ti _{~2} Se	Ta ₂ P	金属性	—
Ti _{~3} Se ₂	~NiAs	金属性	—
TiSe _{0.35}	MnP	金属性	—
TiSe _{1.15}	NiAs	金属性	—
Ti _{0.8} Se	NiAs 衍生物	金属性	—
Ti ₃ Se ₄	Fe ₃ Se ₄	金属性	—
Ti _{0.70} Se	NiAs 衍生物	金属性	—
Ti ₅ Se ₈	V ₅ S ₈	金属性	—
TiSe ₂	CdI ₂	半导体	反磁性
TiSe ₃	ZrSe ₃	半导体	反磁性
Ti ₅ Se ₄	Ti ₅ Te ₄	金属性	—
TiTe	~NiAs	金属性	—
Ti _{1.6} Te ₂	单斜	金属性	—
Ti ₃ Te ₄	Fe ₃ Se ₄	金属性	—
TiTe ₂	CdI ₂	金属性	反磁性

a) F. Hulliger, *Structure and Bonding*, **4**(1968)83.

b) L. E. Conroy and K. C. Park, *Inorg. Chem.*, **7**(1968)459.

1. Ti_2S_3 。 这个最低价钛的硫化物是将一硫化钛和金属钛放在一支抽空的闭管中加热至 1000°C 来制备的。它是一种灰色脆性的金属材料,它与其他硫化物不同的是它与盐酸作用生成一种紫色溶液,加入氢氧化钠也不会影响溶液的颜色。它的晶体结构颇为复杂,每个钛原子的配位环境都是不同的。硫原子与 7~9 个钛原子配位,其中 6 个处于一个变形三角柱的角顶上,1 个或多个则靠近在此角柱体的面上。在这个化合物中最短的 Ti—S 距离为 244pm 。

2. TiS 。 一硫化钛(熔点 2200K)可以通过单质的直接反应或通过二硫化钛与氢在高温的还原反应来制备。它是一种棕黄色固体,具有 NiAs 结构,在其中最短的 Ti—S 距离为 232pm 。其升华热为 $\Delta H_{s,298}^\circ = 544\text{kJ/mol}$ 。

3. Ti_2S_3 。 这个硫化物可以通过计算量的单质加热至 800°C 的反应来制备,也可将二硫化钛在真空中加热至 1000°C 来制备。它是一种黑色粉末,它的结构与 NiAs 结构有关,最短的 Ti—S 距离为 236pm 。

4. TiS_2 。 这个二硫化物可通过硫化氢对四氯化钛的反应或令三硫化钛在 560°C 进行热分解来制备。像三硫化钛一样,它不与 HCl 作用但能溶于浓 H_2SO_4 中。在室温下它在空气中是稳定的,但加热时会转化成二氧化钛。它是一种 n-型半导体并显有准金属的性质。

5. TiS_3 。 三硫化钛是先令四氯化钛蒸气与干燥 H_2S 的混合物通过一支加热至 $480\text{—}540^\circ\text{C}$ 的硬质玻璃管,产物基本上是二硫化钛,然后在一支加压管中用过量的硫加以处理,就制得了三硫化钛。也可以在一只弹筒中令两种单质在 600°C 发生直接反应一周来制备。它生成为长的黑色晶体。虽然这个化合物的结构尚未详细弄清楚,但它无疑是一种多硫化物。它是一种石墨状固体,不与 HCl 作用,但能溶解在浓 H_2SO_4 中。它同硝酸反应(生成水合二氧化钛)并也能同 5mol/L NaOH 作用。

6. 三元硫属化物。 已经鉴定过若干三元硫属化钛,其型式

为 MTi_2X_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}$), 已知它们具有 Cr_2S_4 型的结构。

1.2.9 氮化物、叠氮化物、磷化物、砷化物和铋化物

1. 氮化物。 氮可使 α -钛呈稳定至极高温度, 氮化物本身是通过单质之间在 $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ 的直接反应生成的。它是一种黄棕色粉末, 与 TiO 和 TiC 为同晶形的, 因而具有 NaCl 结构 ($a_0=424.4\text{pm}$)。它具有许多金属性质, 包括高熔点 (2950°C)、高密度 ($5.43\text{g}/\text{cm}^3$, 25°C)、高电导率和高硬度 (Mohs 硬度 $8\text{--}9$)。它与无机酸不发生作用, 但能溶解在沸热的王水中; 它与碱作用放出氨。

在 TiN 中的价键特征被认为是比 TiC 有较高的离子性。它有很宽范围的均匀物相, 从 $\text{TiN}_{0.38}$ 至 $\text{TiN}_{1.2}$ 。它的整比化合物具有如下热力学数据:

$$\Delta H_{f, 298.15}^\circ = -336.8 \pm 6.3 \text{ kJ/mol}$$

$$S_{298.15}^\circ = 30.10 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

$$\Delta H_m^\circ = 67 \text{ kJ/mol}$$

其他可能的氮化物尚有 TiN_3 和 Ti_2N 。

钛 (锆和铪) 的氮化物用于制造熔化金属如铈的坩埚, 因为铈很容易被氧化物陶瓷所氧化。

2. 磷属化合物。 已知钛有许多磷化物、砷化物和铋化物, 还有两个铋衍生物 Ti_3Bi 和 Ti_2Bi 。这些化合物的一些性质汇列在表 23.24 中。

磷化物曾被最深入地研究过, 它表现有金属光泽, 相当大的机械硬度和有很广的均相范围。灰色的 TiP 能够抗御浓酸和碱, 并且是极热稳定的。

3. 三元体系。 Goldschmidt 在 1967 年的专著 [H. J. Goldschmidt, Interstitial Alloys, Butterworths, London (1967)] 对氮化钛的三元系作了讨论。有结构数据的一类化合物是卤氮化物 TiNX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 或 I)。这些化合物具有 FeOCl 型结构。

它们容易水解,并且对热不十分稳定。

表 23.24 钛的二元磷属化物

磷属化物	结构类型	导电性
Ti ₃ P	Ti ₃ P	金属性
Ti ₂ P	六方系	金属性
Ti ₆ P ₃	Mn ₅ Si ₃	金属性
TiP	TiP	金属性
TiP ₂	PbCl ₂	金属性
Ti ₄ As	.	金属性
Ti ₅ As ₃	Mn ₅ Si ₃	金属性
TiAs	TiP	金属性
TiAs ₂	TiAs ₂	金属性
Ti ₃ Sb	Cr ₃ Si	半导体
Ti _{2.5} Sb	Ti ₂ Bi	金属性
Ti _{1.7} Sb	正交系	金属性
Ti _{1.2} Sb	正交系	金属性
TiSh	NiAs	金属性
TiSb ₂	CuAl ₂	金属性
Ti ₃ Bi	四方系	金属性
Ti ₂ Bi	Ti ₂ Bi	金属性

在 0℃ 时用气态叠氮化氯处理四氯化钛,可以以高产率得到一种结晶状的吸湿性氯叠氮化钛 TiCl₃N₃。这个黄色化合物具有爆炸性,在室温下在某些溶剂中它裂解出氮和氯并生成黄色的氯氮化钛 TiNCl



1.2.10 碳化物、硅化物和硼化物

1. 碳化物。 有两种方法可以制备碳化钛:一种方法是用碳在 ~1800℃ 的电炉中处理二氧化钛,另一种方法是两种单质在 1800—2400℃ 的直接反应。它是一种金属型的灰色粉末,具有 NaCl 结构和有一很广范围的均相组成(一直低到 TiC_{0.3})。碳化钛

不很活泼,不溶于HCl和H₂SO₄,但能与HF和HNO₃的混合物反应。在空气中它能稳定至800℃,高于此温度时它即缓慢地被氧化。

这个化合物是一种好的导电体,具有很高的熔点和硬度(Mohs硬度8~9)。因而它在工业上用于高速切削工具。碳化钛的其他性质请参见表23.25,在该表中也包括了钛的硅化物和硼化物的数据。

表 23.25 钛的碳化物、硅化物和硼化物^{a)}

化合物	晶格参数(pm)	Z	熔点 (℃)	$\Delta H_f^{\circ}(298.15)$ (kJ/mol)	$S^{\circ}_{298.15}$ [J/(K·mol)]	ρ (X射线) (g/cm ³)
TiC	$a=432.80$	4	3157	-186.2	24	4.94
Ti ₅ Si ₃	$a=744.8$ $c=511.4$	2	2120	-116.0	—	4.32
TiSi	$a=649.2$ $b=367.8$ $c=497.0$	4	c	-129.7	—	4.21
TiSi ₂	$a=825.3$ $b=478.3$ $c=854.0$	8	1540	-134.7	—	4.4
Ti ₂ B	$a=611$ $b=456$ $c=424$	4	2250 dec.	—	—	—
TiB		4	~2200 dec.?	-171.5	30	—
TiB ₂	$a=302.8$ $c=322.8$	1	2920	-292.9	28	4.52
Ti ₂ B ₅	$a=298$ $c=1398$	1	~2100 dec.?	—	—	—

a) H. J. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*, Butterworths, London (1967). 热化学数据引自 JANAF Thermochemical Tables.

b) 对 $\frac{1}{5}$ Ti₅Si₃ 而言.

c) 低于 1760℃ 转熔.

2. 硅化物和锆化物。硅化钛在性质上是金属性的。它们在实际工作中的最重要性质是它们的高熔点(硼化钛和碳化钛均有

此共性)和它们的稳定性以及对高温氧化的化学惰性,所有的硅化物都是硬的和脆性的,但后一性质往往减弱了它们作为硬质金属中的用途。

有过报道的锆化物有 Ti_3Zr_3 和 $TiZr_2$ 。

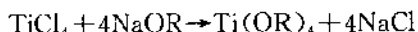
3. 硼化物。 硼化钛对人们的主要吸引力是它们极高的硬度(不幸的是伴随着极大的脆性)和高熔点。其熔点低于碳化物,但高于硅化物。它们的化学稳定性、惰性和耐抗高温氧化性使它们适合于作为高熔合金组元。

1.2.11 烷氧化合物

钛的烷氧化合物大概是经过最详细研究的钛有机化合物,部分是由于它们很容易制备和分离,部分是由于它们有可能用于发展新型的高分子材料。四烷氧基钛的一些结构特点也是令人感兴趣的。

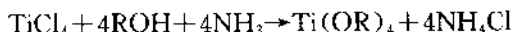
1. 三价钛的烷氧化合物。 对于低价钛的烷氧化合物所知甚少。甲氧基化三价钛 $Ti(OMe)_3$ 曾是通过无水三氯化钛与甲氧基锂的交换反应制备的,反应是在干燥氩气氛中在无水甲醇中进行的。它是一种不溶、易燃的黄绿色反磁性物质;它们除了含有甲氧基桥之外还可能含有钛-钛键,但它的结构尚不清楚。

2. 四价钛的烷氧化物。 制备四烷氧基化钛的原来方法是四氯化钛和相应烷氧化钠在醇中的反应:



不幸的是这个反应进行得很慢并仅适用于那些容易与钠生成烷氧化钠的醇。

另一种方法是使用无水氨,反应如下:



如果反应中没有能除去(反应中产生的)氯化氢的试剂(有,如氨),则反应仅能进行到二氯二烷氧基化钛阶段。不过在有过量氨时,氯化铵会溶解,四烷氧基钛分离成为分开的液层。

还有许多别的方法可以合成四烷氧基钛。

(1)性质和结构。 烷氧基化合物 $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ 和 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 都是白色晶状固体(不过后一化合物在初制备出来时是一种无色的粘稠液体),但大多数四烷氧基钛是具有高沸点的无色或黄色液体(表 23.26)。从含有 10 个或多个碳原子的醇衍生出来的四烷氧基钛倾向于呈腊状固体。低值的烷氧基钛在潮湿空气中会快速水解,但高值的烷氧基钛和苯氧基钛就远不容易水解。大部分芳氧基钛是有深颜色的固体(往往是橙色、黄色、红色或棕色的)。并且像烷氧基钛一样,能溶于有机溶剂中。

低值的四烷氧基钛是聚合型的,其聚合程度决定于烷氧基的空间位阻作用。这可以从分子量测量、以及从它们的高沸点、粘度、气化热和 Trouton 常数而能加以判定。不过,对于庞大的烷氧基如叔丁基或更高值的烷氧基来说,在所有的测量浓度中该四烷氧基钛都是单分子化合物。

表 23.26 一些烷氧基钛和芳氧基钛的性质^{a)}

烷氧化物	熔点 (°C)	沸点 (°C)	ΔH°_f (g)(kJ/mol)	D	E
甲基 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$	209—210	243/6916Pa	—	—	—
乙基 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	—	145/1131Pa	-1359.8 ^{b)}	422.6	217.6
正丙基 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	—	171/1852Pa	-1481.1	435.1	230.1
异丙基 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	20	97/9976Pa	-1506.2	430.9	221.7
正丁基 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	<-40	185—187/1463Pa	-1577.4	439.3	234.3
异丁基 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	—	155/1852Pa	-1594.1	439.3	225.9
仲丁基 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	—	137/1733Pa	-1598.3	435.1	221.7
叔丁基 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	—	114/1453Pa	-1652.7	426.8	213.4
正戊基 $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$	—	211/1453Pa	-1686.2	439.3	242.7
苯基 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$	153—154	267/340Pa	—	—	—
邻二甲苯基 $\text{Ti}[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2]_4$	—	460/340Pa	—	—	—

a)物理性质选自 R. Feld and P. L. Cowe, The Organic Chemistry of Titanium, Butterworths, London (1965); thermochemical properties from D. C. Bradley and M. J. Hillyer, *Trans. Faraday Soc.*, **62**(1966)2374.

D=平均 Ti—O 键离解能(kJ/mol).

E=Ti—O 键能量项(kJ/mol).

b)为单分子化合物的数值.

对三种烷氧基钛 $\text{Ti}(\text{OMe})_4$, $\text{Ti}(\text{OMe})(\text{OEt})_3$ 和 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 的 X 射线结构工作表明在每一情况中, 固态烷氧基钛都是四聚物。所有的钛原子都是八面体地与 6 个氧原子配位, 该四聚单元是由 4 个 TiO_6 单元共用棱边而形成的(图 23. 7)。有 2 个氧原子各同 3 个钛原子相联结, 有 4 个氧原子各同 2 个钛原子相联结, 剩下的 10 个氧原子是端梢原子(表 23. 27)。

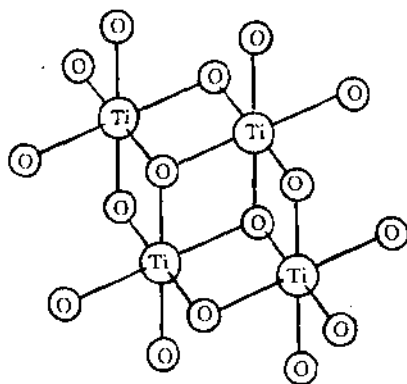


图 23. 7 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 的结构

表 23. 27 烷氧基钛(IV)的结构数据^{a)}

化合物	空间群	Z	$\rho(\text{X 射线})$ g/cm^3	Ti—O ₁	Ti—O ₂	Ti—O ₃
$[\text{Ti}(\text{OMe})_4]_4^b)$	$F\bar{4}3m$	1	1. 476	178—208	196—208	213—220
$[\text{Ti}(\text{OMe})(\text{OEt})_3]_4^c)$	triclinic	2	1. 236	160—240	160—240	160—240
$[\text{Ti}(\text{OEt})_4]_4^d)$	$C2/c-C_{2h}$	4	1. 28	177	203	223

a) O₁, O₂ 和 O₃ 原子分别与一个、二个和三个钛原子相联结。

b) D. A. Wright, and D. A. Williams *Acta Cryst.*, **B24**(1968)1107.

c) R. D. Witters and C. N. Caughlan, *Nature*, **205**(1965)1312.

d) J. A. Ibers, *Nature*, **197**(1963)686.

四烷氧基钛在溶液中的聚合程度曾经成为人们争论的问题,

但最近的工作指出直链烷氧基钛 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ($\text{R}=\text{Et}, n\text{-Pr}$ 或 $n\text{-Bu}$) 在干燥苯中是三聚物, 烷氧基钛的测量浓度范围为 $3-66 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。在另一方面, 有空间位阻的烷氧基钛 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ($\text{R}=i\text{-Pr}$ 或 $t\text{-Bu}$) 在所有测量浓度中都是单分子的。 $\text{R}=n\text{-Pr}$ 或 $n\text{-Bu}$ 的直链烷氧基钛的结构不能用 60MC/s 的核磁共振技术加以测定, 因为即使是在 -90°C , 分子内端梢烷氧基和成桥烷氧基极快速地交换而阻碍了测量。对于四乙氧基钛来说, 它表现为在低于 -20°C 时, 三聚物转化成另一个物种, 大概是四聚物。确实, 下述现象有重要意义: 新蒸馏出来的四乙氧基钛(经 NMR 测量为三聚物)可保持过冷状态数月, 而晶状变体(四聚物)很容易从二硫化碳溶液中沉积出来。烷氧基促进与钛生成四聚物的倾向是依如下顺序递减的:



(2) 接受体性质。当四氯化钛中的氯原子逐次被烷氧基取代时, 所得的卤化烷氧基钛作为路易斯酸的本领便逐次减弱。确实如此, 四烷氧基钛已表现有很少的接受体本领了, 有报道的络合物是很少的。有些络合物有反常的配比, 例如 $\text{Ti}_2(\text{OEt})_8 \cdot n\text{en}$, $\text{Ti}_2(\text{OPr}')_8 \cdot n\text{en}$ 和 $\text{Ti}(\text{OPr}')_4 \cdot n\text{en}$ ($n=2$ 乙二胺)。这些络合物几乎能完全溶于溶液中。

在另一方面, 苯氧基钛(例如 $\text{Ti}(\text{OPh})_4$) 很容易与苯酚、氨、甲胺、二甲胺、三乙胺、吡啶、二氧六环、苯胺、 α -萘胺和丙酮生成 1:1 加合物。这些化合物的性质曾被 Masthoff 及合作者综述过 [R. Masthoff, H. Köhler, Böhlend and F. Schmeil, *Z. Chem.*, **5** (1965) 122]。苯氧基钛和烷氧基钛的一个重要差异是前者在苯中是单分子的(因而保有接受体性质)而后者要么是聚合 6 配位的或则是有空间位阻的单个分子。

(3) 水解产物。大多数金属烷氧化物可以水解生成金属氢氧化物或氧化物, 但在仔细控制的条件下有可能分离出聚合型的中间体。聚合作用可以通过两个途径发生, 即通过生成 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 桥和通过烷氧基和/或羰基氧原子而聚合, 平均聚合度决定于水解程度。有人认为 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 的缩合过程涉及到一系列水解的三聚

单位,其第一水解产物是 $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_{16}$ 。水解聚合物系列可表示为 $\text{Ti}_{3(x+1)}\text{O}_{4x}(\text{OEt})_{4(x+3)}$, 式中 $x=0, 1, 2, \dots, \infty$ 。当水解度 h 增大

时(按 $h = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ti}(\text{OEt})_4]}$ 而测量的), 聚合度增大一直到极限聚合物 $[\text{Ti}_3\text{O}_4(\text{OEt})_4]_\infty$, 这时 $h = 1.33$ 。

但又有人用 X 射线方法测得稍有不同结果, 他们发现 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 的第一个水解产物是 7 核的单位 $\text{Ti}_7\text{O}_5(\text{OEt})_{19}$ 。在此化合物中的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键长范围为 170 至 250pm。

3. 卤化烷氧基钛。 卤化烷氧基钛和卤化苯氧基钛是通式为 $(\text{RO})_n\text{TiX}_{4-n}$ 的化合物, 式中的 $\text{R} =$ 烷基、环烷基、烯基或芳基, $\text{X} =$ 卤素, $n=1, 2$ 或 3。氟化烷氧基钛和氯化烷氧基钛是无色或黄色晶状固体或新制备时的粘稠液体, 但它们会随着时间延长而颜色变暗。同类的溴化物是黄色晶状固体。卤化苯氧基钛往往是橙红色晶状固体, 一般有颇高的熔点。所有这一类化合物都是吸湿的。它们能溶于水, 但会缓慢分解成相应的醇、烷基卤和水合二氧化钛。这些化合物一般是通过原料四烷氧基钛与适宜摩尔比的四卤化钛在惰性溶剂如苯中的直接反应来制备的。

卤化烷氧基钛的分子式决定于烷氧基被卤离子取代的程度, 例如, 氯化正丁氧基钛的正确化学式是 $[\text{TiCl}(\text{OBu})_3]_2$, $[\text{TiCl}_2 \cdot (\text{OBu})_2]_2$ 和 $[\text{TiCl}_3(\text{OBu})]$ 。

在苯中的二氯化二苯氧基钛是个单分子化合物, 但在固态中它是一个有烷氧基桥的二聚分子。每个钛原子是以三角双锥的形式而五配位的, 有关的键长提供在表 23.28 中。二氯化二乙氧基钛在固态中也具有这个结构。

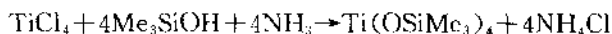
表 23.28 $(\text{RO})_2\text{TiCl}_2$ 的结构数据 ($\text{R} = \text{Ph}$ 或 Et)

化合物	$\text{Ti}-\text{O}(\text{pm})$ 端桥	$\text{Ti}-\text{O}(\text{pm})$ 成桥	$\text{Ti}-\text{Cl}(\text{pm})$
$(\text{PhO})_2\text{TiCl}_2^{a)}$	174.4	191.0 和 212.2	220.9 和 221.9
$(\text{EtO})_2\text{TiCl}_2^{b)}$	177	196	219 和 220

a) K. Watenpaugh and C. N. Caughlan, *Inorg. Chem.*, **5**(1966)1782.

b) W. Haase and H. Hoppe, *Acta Cryst.*, **B24**(1968)281.

4. 烷基硅氧基钛。三甲基硅醇同四氯化钛在有氨存在下反应生成化合物四(三甲基硅氧基)钛:



这是一种无色液体,沸点 $106^\circ\text{C}/933\text{Pa}$ 。

这个方法是一般通用的,它能应用于制备 $\text{Ti}(\text{OSiR}_3)_4$ 和 $\text{Ti}(\text{OSiR}_n\text{R}'_{3-n})_4$ 型的化合物。为制备这一类化合物还有许多其他可用的方法。

四个(三烷基硅氧基)钛化合物一般是无色液体或晶状固体,它们极溶于有机溶剂中,在其中它们显为单分子化合物。用苯基取代烷基会生成有高密度、高沸点和高折射率的化合物。 $\text{Ti}(\text{OSiPh}_3)_4$ 是唯一已知的三芳基化合物,它的熔点高达 $501 \sim 505^\circ\text{C}$;它也不溶于大多数有机溶剂中,并且对酸和碱呈显惰性。四个(烷基硅氧基)钛和同类的烷氧基化合物相比,它们对于水解作用和热分解作用来说要稳定很多,随着烷基的变大其稳定性增高。

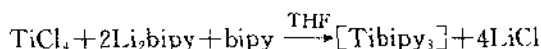
对于三烷基硅氧基钛化合物水解成三烷基硅氧基钛氧的作用研究曾引起过很多注意,这个领域是令人感兴趣的,因为水解产物有生成成为高分子化合物的潜在可能性。

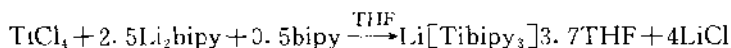
1.2.12 配位化合物

文献中报道过极大量的四价钛络合物。不过低氧化态的络合物得到表征的却为数很少,而且这些络合物相对于氧化作用来说肯定是不稳定的,钛在络合物中的主要氧化态和配位数请见前面 1.1.5 节和表 23.4。

1. 钛—II, -I, 0, +I, +II 氧化态

(1) 2,2'-联吡啶络合物。钛与 2,2'-联吡啶、1,10-二氮菲和联三吡啶的络合物是最突出的低价钛络合物。在四氢呋喃(THF)中在有过量联吡啶存在下用 4 或 5 个当量的 2,2'-联吡啶二锂还原四氯化钛,结果分别生成了络合物 $[\text{Tibipy}_3]$ 和 $\text{Li}[\text{Tibipy}_3] \cdot 3.7\text{THF}$:





如果将得到的钛络合物与金属锂在 THF 中一起摇荡,就会发生进一步的还原作用生成黑色反磁性络合物 $\text{Li}_2[\text{Tibipy}_3]5.7\text{THF}$ 。在这些络合物中的 THF 分子并不在钛原子的内配位界里,而仅是弱键合的。

这些络合物对空气和湿气是极端敏感的。在 THF 中的颜色和磁矩(固体,293K)如下: $[\text{Tibipy}_3]$ 绿蓝色,0; $\text{Li}[\text{Tibipy}_3] \cdot 3.7\text{THF}$ 蓝紫色,1.72B. M.; $\text{Li}_2[\text{Tibipy}_3]5.7\text{THF}$ 绿色,0。钛原子在这些络合物中的式电子组态是 t_{2g}^0 和 e_g^0 ,所有这些显然都是自旋配对的。对这些络合物中的成键程序曾有过不少的讨论,特别是人们认为,在连续进行的还原过程中,外来的电子是还原了配体而不是还原了金属原子。

中性络合物 $[\text{Mbipy}_3]$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}$ 或 Cr) 是同晶形的。对钒化合物的结构曾作过二维测定;所有三个配体都是双齿体, NVN 角为 73.6° , $\text{V}-\text{N}$ 键长为 210pm 。所有这三个络合物都在 $\sim 250^\circ\text{C}/0.13\text{Pa}$ 时升华。

(2) TiCl_2 的配位络合物。对二氯化钛的配位化学研究得很少。这个二卤化物本身有金属-金属相互作用的迹象,很清楚地是常见配体不容易打开它的晶格。不过通过高温下的闭管反应或经长时间回流,发现二氯化钛是能够同二甲基甲酰胺、乙腈和其他配体反应的,生成配比为 $\text{TiCl}_2 \cdot 2\text{L}$ 的络合物。这些络合物的室温磁矩仅为 $\sim 1.0\text{B. M.}$ ——这比有两个成单电子自旋平行的应有磁矩 2.83B. M. 低得多,这大概是由于在固态中形成了有氯桥的聚合物。

TiCl_2 在 227°C 的熔融 AlCl_3 中的电子光谱在 7600 和 14500cm^{-1} 处有两个谱峰,消光系数分别是 9.1 和 29.4 。这些谱峰被指认为两个最低自旋允许的配体场跃迁 ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$ 和 ${}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$, 这与预期的在八面体配位场中的 d^2 离子是一致的。

2. 钛(Ⅲ)的配位化学

钛(Ⅲ)络合物往往是通过三氯化钛与过量配体之间的直接反应生成的,所有操作都是在真空管路中进行的。这类衍生物对空气都是不稳定的,并且对湿气也往往是不稳定的。一经制成之后,这些化合物最好熔封在多支管路中的已称重安瓿中,可以随时取用。

Ti(Ⅲ)络合物的室温磁矩都接近于 $1.73B.M.$ 。这与它们的 d^1 电子构型所预期的磁矩是一致的。

已知有许多不同配比的化合物,特别是 $[ML_6]^{3+}(X^-)_3$, $[ML_4X_2]^+X^-$, $[ML_2X_3]$, $R^+[ML_2X_4]^-$, 在式中 L = 一齿配体, X = 卤离子, R = 一价阳离子。此外,已知有许多含有二齿体和三齿体与钛配位的化合物。本节将对这些已知的化合物以及它们的性质和结构作概要的讨论。

(1) ML_6^{3+} 型的络离子。已知 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 离子不仅存在于 $Ti(Ⅲ)$ 的水溶液、稀 H_2SO_4 和稀 HCl 溶液中,但也存在于 $Ti(Ⅲ)$ 矾 $CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 中。这个离子与配位场理论有着历史性的联系。在有 O_h 对称性的完美八面体配位场的作用下,钛(Ⅲ)的 2D 基项分裂成一个较低的 $^2T_{2g}$ 项和一个较高的 2E_g 项。Ilse 和 Hartmann 首先在 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 的水溶液旋光光谱中检出了在 $\sim 20\,100\text{cm}^{-1}$ 处的宽不对称谱峰,它来自于 $^2E_g \leftarrow ^2T_{2g}$ 跃迁。这是对过渡金属络合物配位场谱峰的第一次正确指认,并为其他这类旋光光谱的进一步了解打下了基础。具有 6 个等同配体的所有 $Ti(Ⅲ)$ 络合物的谱带峰值和它们的消光系数在一道提供在表 23.29 中。

表 23.29 有 6 个等同配体的 $Ti(Ⅲ)$ 络合物的电子光谱

络合物	$^2E_g \leftarrow ^2T_{2g} (\text{cm}^{-1})$	分裂能 (cm^{-1})	方法	参考资料
$K_3Ti(CN)_6 \cdot 2KCN$	22 300— 18 900—	3400	A	a)
$[Ti(H_2O)_6]Cl_3$	20 100(5.7) 17 000(3.9)	3100	A	b)
$CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	19 900(4.2) 18 000(2.2)	1900	C	c), d)
$Ti(III)[Al_2O_3]77^\circ K$	20 300* 18 450*	1850	C	e)

续表 23. 29

络合物	${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g} (\text{cm}^{-1})$		分裂能 (cm^{-1})	方法	参考资料
$[\text{Ti}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{I}_3$	17 550(10)	16 000(10)	1550	A, B, C	f)
$[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{N}_2)_6]\text{I}_3$	17 050—	15 400—	1650	B	g)
$(\text{NH}_4)_3[\text{TiF}_6]$	19 000—	15 100—	3900	D	h)
$\text{Na}_2\text{K}[\text{TiF}_6]$	18 900—	16 000—	2900	D	h)
$\text{NaK}_2[\text{TiF}_6]$	18 900—	16 100—	2800	D	h)
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_9)_3[\text{Ti}(\text{NCS})_6]$	18 400(51)	asym—	—	A, B	i)
$\alpha\text{-TiCl}_3$	13 800—	12 000(sh)	1800	B	j)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3[\text{TiCl}_6]$	12 750—	10 800(sh)	1750	B	g)
$(\text{Li}\cdot\text{K})_3[\text{TiCl}_6]$	13 000(3. 3)	10 000(2. 4)	3000	E	k)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3[\text{TiBr}_6]$	11 400—	9 650—	1750	B	g)

* $f_{\parallel} = 0.432 \times 10^{-4}$; $f_{\perp} = 0.132 \times 10^{-4}$.

方法 A=溶液吸收光谱

B=漫反射光谱

C=晶体透过光谱

D=KCl 压片的透射光谱

E=最高 400°C 的熔体吸收光谱

a) H. L. Schläfer and R. Götz, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **309**(1961)104.

b) H. Hartmann, H. L. Schläfer and K. H. Hansen, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **284**(1956)153.

c) H. L. Schläfer, Proceedings of the Conference on the Theory and Structure of Complex Compounds, Wrocław p. 181, Pergamon, Oxford, 1962.

d) H. Hartmann and H. L. Schläfer, *Z. Naturforsch.*, **6a**(1951)754.

e) D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **36**(1962)2757.

f) H. Hartmann, H. L. Schläfer and K. H. Hansen, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **289**(1957)40.

g) M. Blazeková and H. L. Schläfer, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **360**(1968)169.

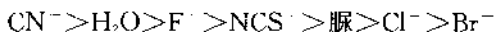
h) H. D. Bedon, S. M. Horner, and S. Y. Tyree, *Inorg. Chem.*, **3**(1964)647.

i) R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc.*, (1964)417.

j) G. W. A. Fowles and B. J. Russ, *J. Chem. Soc.*, (A)(1967)517.

k) D. M. Gruen and R. L. McBeth, *Plenary Lecture*, 7th Internat. Conf. on Coord. Chem., p. 23, Butterworths, London(1963).

表 23. 29 有两个特点值得引起普遍兴趣。第一, 对--给定络离子来说, ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$ 跃迁的能量是配位场强度的直接衡量。因此在表中所列的不同配体可以放进如下的光化学顺序中:



这个顺序与从其他金属络离子的旋光光谱建立起来的顺序是一致的。第二,谱带几乎总是分裂的,往往多达 3000cm^{-1} 。 $2E_g$ 项的分裂被认为是 Jahn-Teller 效应起作用的结果。

有如表 23.29 所指出的,脲是水以外能与钛(Ⅲ)生成 TiL_6^{3+} 离子的少数配体之一。这个阳离子可制得为高氯酸盐和碘化物。后面这个盐或许是已知的 $\text{Ti}(\text{Ⅲ})$ 化合物中对空气氧化为最稳定的一个。这个性质可能来自于在晶体内分子间的氢键。对此碘化物的 X 射线研究指出,所有的 6 个脲分子都与钛原子通过氧原子而相键合在一起, $\text{Ti}-\text{O}$ 的键距为 200.6pm 。 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ 键角为 $\sim 120^\circ$ 。

甲基脲、乙烯基脲和安替比林也同 $\text{Ti}(\text{Ⅲ})$ 生成 TiL_6^{3+} 离子,但当脲上的氢原子进一步被甲基取代时,络合物的配比变成为 $[\text{TiCl}_3\text{L}_3]$ 。与对称和不对称二甲基脲以及与四甲基脲所生成的后一络合物对空气氧化作用是高度不稳定的。

乙腈络合物 $[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CN})_6]\text{I}_3$ 是用单质碘在乙腈溶液中对金属钛的氧化作用来制备的(在如此处理中氯和溴将金属钛氧化成 $\text{Ti}(\text{Ⅳ})$ 络合物)。或许是由于三碘离子个头大和较差的配位本领阻止了它取代钛原子第一配位界中的乙腈。由于这个化合物是黑色的,在此情况中配位场谱带必定是被电荷转移跃迁所掩盖起来了。

钛(Ⅲ)的氨络合物 $\text{TiX}_3 \cdot n\text{NH}_3$ 都是极不稳定的化合物,超过约 -50°C 时就容易放出氨,在 150°C 时,氯络合物的配比为 $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 。

向紫色的 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 离子的溶液加入氯离子使 $2E_g \leftarrow 2T_{2g}$ 跃迁的能量发生从 $20\,100$ 至 $\sim 14\,500\text{cm}^{-1}$ 的连续降低。人们认为这些位移是生成氯水络合阳离子 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 和 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ 的结果,或许也生成了少量的类似电中性和阴离子物种。

钛(Ⅲ)与一齿配体生成的典型络合物的一些性质汇列在表 23.30 中。

表 23.30 Ti(III)与一齿配体的典型络合物

化合物	颜色	μ (B. M.)	T(K)	参考资料
$\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	红紫	1.79	289	a)
$[\text{Ti}(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_6]\text{Cl}_3$	蓝	1.79	295	a)
$\text{Ti}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$	灰	1.76	298	b)
$[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{I}_3)_3$	黑	1.83	298	c)
$[\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}]$	蓝	1.68	300	d)
$[\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$	绿	1.63	300	e)
$[\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_9\text{O}]$	蓝绿	1.7	300	d)
$[\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2]$	蓝绿	1.69	300	d)
$(\text{NH}_4)_3[\text{TiF}_6]$	紫	1.78	303	a)
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3[\text{TiCl}_6]$	橙	1.78	290	a)
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3[\text{TiBr}_6]$	橙	1.81	290	a)
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Ti}(\text{NCS})_6]$	暗紫	1.81	308	f)

a) H. L. Schläfer, W. Lenz and J. Staab, *Z. phys. Chem.*, (Frankfurt) **62**(1968)290.b) H. L. Schläfer and W. Schroeder, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **347**(1966)45.c) B. J. Hathaway and D. G. Holah, *J. Chem. Soc.*, (1965)537.d) R. J. H. Clark, J. Lewis, D. J. Machin and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1963) 379.e) G. W. A. Fowles and R. A. Hoodless, *J. Chem. Soc.*, (1963)33.f) W. Lenz, H. L. Schläfer and A. Ludi, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **365**(1969)

55.

(2) ML_4X_2^+ 型的络离子。人们原来认为甲醇、乙醇和丁醇都能同三氯化钛反应生成有如 $[\text{Ti}(\text{醇})_6]^{3+}(\text{Cl}^-)_3$ 型的盐。不过后来的工作,特别是对于三氯化钛的异丙醇、仲丁醇和环己醇衍生物的研究工作,发现醇并不能把氯离子完全从钛原子的第一配位界里取代出来。这些络合物的正确化学式是 $[\text{Ti}(\text{醇})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 。它们的电子光谱数据汇列在表 23.31 中。

表 23.31 六个配体不完全等同的 Ti(III)络合物的电子光谱*

化合物	$2E_g \leftarrow 2T_{2g} (\text{cm}^{-1})$		分裂能 (cm^{-1})	方法	文献
$[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	16 800(4.3)	14 700(3.8)	2100	A	a)
$[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	16 800(4.0)	14 700(3.5)	2100	A	a)

续表 23.31

化合物	$2E_g \leftrightarrow 2T_{2g}(\text{cm}^{-1})$		分裂能 (cm^{-1})	方法	文献
$[\text{Ti}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	16 700(9.1)	asym—	—	A,B	b)
$[\text{Ti}(\text{s-C}_4\text{H}_9\text{OH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	16 100(9.1)	asym—	—	A,B	b)
$[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	16 100(7.8)	asym—	—	A,B	b)
$[\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}]$	17 100(22)	14 700(13)	2400	A,B	c)
$[\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}]$	17 200—	14 700—	2500	B	d)
$[\text{TiCl}_3 \cdot 3\pi\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}]$	17 200—	14 700—	2500	B	d)
$[\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$	16 600—	asym—	—	A,B	e)
$[\text{Ti}(\text{Cl}_3 \cdot 3\gamma\text{-pic})]$	16 750—	asym—	—	A,B	e)
$[\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}]$	15 400—	13 300(sh)	2100	B	f)
$[\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_9\text{O}]$	14 700	13 500—	1200	B	c)
$[\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3]$	15 400(37)	13 300(28)	2100	A	c)
$[\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2]$	15 150—	13 400(sh)	1750	B	f)
$[\text{TiBr}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}]$	~16 300(50)	asym—	—	B	d), g)
$[\text{TiBr}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$	16 000—	14 500—	1500	B	h)
$[\text{TiBr}_3 \cdot 3\gamma\text{-pic}]$	~16 000(br)	—	—	B	h), g)
$[\text{TiBr}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2]$	14 100—	12 500(sh)	1600	B	g)
$[\text{TiBr}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}]$	14 250—	—	—	B	g)
$\text{Et}_4\text{N}[\text{TiCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	15 050—	14 300(sh)	750	B	i)
$\text{Et}_4\text{N}[\text{TiBr}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	14 800(sh)	12 750—	2050	B	i)
$(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_3[\text{TiCl}_4\text{Br}_2]$	12 350—	10 250(sh)	2100	B	i)

* A=溶液吸收光谱; B=漫反射光谱。

br=宽; asym=不对称; sh=肩峰。

$\gamma\text{-pic}$ = γ -甲基吡啶; $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$ =吗啉; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$ =N-甲基吗啉; $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ =四氢呋喃;
 $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ =二氧六环。

在最大峰后面括号中的数字是消光系数。

a) H. Hartmann, H. L. Schläfer and K. H. Hansen, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **284**(1956)153.

b) H. L. Schläfer and R. Götz, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **328**(1964)1.

c) R. J. H. Clark, J. Lewis, D. J. Machin and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1963) 379.

d) M. W. Duckworth, G. W. A. Fowles and R. A. Hoodless, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5665.

e) G. W. A. Fowles and R. A. Hoodless, *J. Chem. Soc.*, (1963)33.

f) G. W. A. Fowles, R. A. Hoodless and R. A. Walton, *J. Chem. Soc.*, (1963)5873.

g) G. W. A. Fowles and R. A. Walton, *J. Chem. Soc.*, (1964)4953.

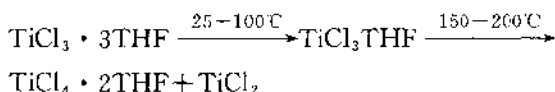
h) G. W. A. Fowles and R. A. Walton, *J. Less-Common Metals*, **9**(1965)457.

i) G. W. A. Fowles and B. J. Russ, *J. Chem. Soc.*, (A) (1967)517.

(3) ML_3X_3 型的电中性络合物。 $[\text{TiL}_3\text{Cl}_3]$ 型的电中性络

合物都是已知的,式中L=四氢呋喃、二氧六环、丙酮、甲酰胺、甲基甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、吡啶和其他O-和N-给电子配体。它们往往是蓝色或绿色的并且对空气氧化高度不稳定。若干这些络合物仅能溶解在原料配体中而不发生变化,而在其他给体溶剂中则会发生快速的配体交换。在一些这类络合物中的TiCl₃拉伸频率经检出在330cm⁻¹区间,从红外光谱中活性振动模式的数目曾已计算出来四氢呋喃加合物采取了反式构型,而乙腈络合物采取了顺式构型。

当给络合物[TiCl₃·3C₄H₈O]加热时,它先失去2个分子的四氢呋喃,然后在显着的低温150—200℃发生歧化反应:



母体TiCl₃在温度高到300℃之前是不会发生歧化的。

这类络合物的电子光谱数据提供在表23.31中。

(4)ML₂X₃型的电中性络合物。在1955年即已有人发现三甲胺能同三氯化钛在气相中反应,不仅生成了四价衍生物TiCl₄·NMe₃,但也生成了一些三价络合物TiCl₃·2NMe₃。后来这个化合物又曾通过三氯化钛与过量三甲胺之间的直接反应来制备;三氯化钛也能进行同样的反应。

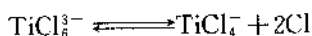
对络合物TiBr₃·2NMe₃进行的X射线结构研究表明5个给体原子在钛原子周围排布成三角双锥体,2个三甲胺分子占据在轴向位置上。Ti—Br和Ti—N键长分别是2.40—2.44和2.27—2.30Å。同结构的钒和铬络合物也是已知的。不过具有如此配比的许多三氯化钛络合物并不是单分子的,或许是通过氯桥形成了二聚分子,例如TiCl₃·2SMe₂。

(5)Ti(Ⅲ)的阴离子络合物。用氯化四乙胺或溴化四乙胺处理络合物[TiCl₃·3CH₃CN],分别得到络合物Et₄N[TiCl₄·2CH₃CN]或Et₄N[TiCl₃Br·2CH₃CN]。从络合物[TiBr₃·3CH₃CN]开始,可以用类似手续制备Et₄N[TiBr₄·2CH₃CN]。所

有上述三个络合物可以加热使之失去乙腈分子而生成 Et_4NTiX_4 型的络合物。后者的物理性质表明它们含有卤桥而不是单个的阴离子。但在另一方面,同类的钒阴离子 VX_4^- 却是以四面体结构与一定阳离子相结合的。

如果用过量的吡啶盐酸盐在氯仿-乙腈中处理络合物 $[\text{TiCl}_5 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}]$, 可以得到络盐 $(\text{pyH})_3[\text{TiCl}_6]$, 它的一些性质已经列入到表 23.29 和 23.30 中了。这个盐和 $\text{TiCl}_4\text{Br}_2^-$ 及 TiBr_6^{3-} 离子的吡啶鎓盐在没有空气时是稳定的,但在溶液中会加合溶剂生成 $[\text{TiX}_4\text{L}_2]^+$ 型的离子。 TiX_6^{3-} 离子也存在于三氯化钛富含 NaCl 和 KCl 的熔体中。

在 LiCl/KCl 在 400°C 的低共熔体中,钛(III)的电子光谱在 $13\,000\text{cm}^{-1}$ 处有一谱峰和在 $10\,000\text{cm}^{-1}$ 处有一肩峰;这与预期的 TiCl_6^{3-} 离子是相符合的。不过,当升高熔体的温度时,在光谱中在 $\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 处出现一个新的更强的低能量吸收峰。这种现象是用出现了四面体-八面体平衡来解释的:

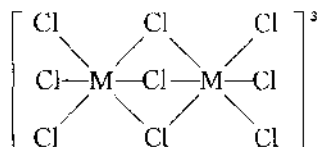


紫色的络合氟化物 M_3TiF_6 ($\text{M}_3 = \text{Na}_3, \text{K}_3$ 或 K_2Na) 可以通过相应的 TiF_6^{3-} 盐的电解还原而制得纯络合物。它的二钾钠盐的 X 射线图式表明它具有面心立方结构,但 K_3 和 Na_3 的盐本身却具有较低的对称性。

从 TiBr_3 的液氨溶液可以分离出一种暗绿色的氰络合物 $\text{K}_3\text{Ti}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{KCN}$ 。关于这个络合物究竟是一个 8 配位的 $\text{Ti}(\text{CN})_8^{5-}$ 离子(这将类似于在晶状钾盐中的十二面体 $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ 离子)还是一个八面体的 $\text{Ti}(\text{CN})_6^{3-}$ 离子带有两个结晶 KCN 曾引起过人们很大的兴趣。不过这个问题尚未得到解决。尽管如此,有报道说,如果将计量的三氯化钛和氰化钾放在水溶液中混合,将会沉淀出一种深蓝色的络合物 $\text{K}_3\text{Ti}(\text{CN})_6$ 。

从 1904 年起人们就已经知道有一系列的钛(III)的氯-水络合物。它们之中的大多数似应有如 $\text{M}_2[\text{TiCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 型的结构化学式,但这尚未十分肯定的确立起来。

络盐 $\text{Cs}_3\text{M}_2\text{Cl}_9$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}$ 或 Cr) 是同晶形的, 它们都是如下型含氯桥的二聚分子:



对络合物结构的详细研究指出, 成桥的 $\text{Cr}-\text{Cl}$ 键长于端梢键, 长度分别为 252 和 234pm。络合物 Cs_3TiBr_9 也是已知的。

(6) 与双齿配体的络合物。钛(Ⅲ)能够同电中性双齿配体(如乙二胺)、含有一个可取代质子的双齿配体(如乙酰丙酮)和带 2 个负电荷的双齿体(如草酸根)生成络合物。

与电中性双齿体(B)可以生成两类络合物。第一类, 以蓝色的乙二胺络合物和丙二胺络合物为例, 具有 $[\text{TiB}_3]\text{X}_3$ 型的结构化学式。另一类, 2,2-联吡啶和 1,10-二氮菲与三氯化钛生成 $[\text{TiCl}_2\text{B}_2][\text{TiCl}_2\text{B}]$ 型的络合物。二甲氧基乙烷也生成类似的络合物, 对溴络合物的单晶研究表明它的正确化学式是 $[\text{TiBr}_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_2][\text{TiBr}_4(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)]$ 。阳离子和阴离子都具有顺式结构, $\text{Ti}-\text{O}$ 键长为 208 (阳离子) 和 212pm (阴离子), $\text{Ti}-\text{Br}$ 键长为 244 (阳离子) 和 255pm (阴离子)。在阳离子和阴离子中配体都采取偏转构象。与电中性双齿体生成两种如此不同类型的络合物的原因现在还不清楚。

具有一个可代氢原子的双齿体如乙酰丙酮、六氟乙酰丙酮、3-氰基乙酰丙酮、苯甲酰丙酮、二苯甲酰甲烷和噻吩甲酰三氟丙酮与三氯化钛反应生成电中性的三个双齿体络合物 $[\text{TiB}_3]$ 和 3mol 氯化氢。这些络合物有很深颜色(蓝、绿或紫色), 表现为非电解质, 并在适宜溶剂中是单分子的, 室温磁矩为 $\sim 1.7\text{B. M.}$, 它们的电子光谱已经讨论过了。

带 2 个负电荷的双齿体也能同三氯化钛反应, 报道过的关于 $\text{Ti}(\text{Ⅲ})$ 的草酸盐络合物是 $\text{Ti}_2\text{OX}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MTiOX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}$ 或 NH_3), 在其中草酸根看来是起了双齿配体的作用。

阴离子络合物 TiOX_2^- 可能是四面体结构的,没有迹象表明它是聚合型的(OX^- = 草酸根)。

(7) $\text{Ti}(\text{III})$ 与多齿体的络合物。三齿体 2,2',2''-三联吡啶与三氯化钛在乙腈中反应生成一种暗绿色的 1:1 加合物,它大概是一种八面体结构的单分子络合物。

乙二胺四乙酸(H_4Y)与钛(III)反应生成的一个物种是 TiY^- 。曾经分离得到过 $\text{MTiY} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 型的盐($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 和 $\text{NH}_4, n = 4, \dots, 10$),大多数的实验事实表明该配体是一个六齿体,这些络阴离子的磁性和光谱性质都被研究过。

3. 钛(IV)的配位化学。钛(IV)的化学一般已研究得相当充分,特别是与 TiCl_4 有关的化学。差不多一百余年以来人们就已经知道四氯化钛能够同电中性配体生成加成化合物,随后人们又认识到四溴化钛,以及较小程度地四氟化钛和四碘化钛,也都能生成类似系列的化合物,这些化合物可以包含 5, 6, 7 或 8 配位的钛原子。还知道一些化合物是由四卤化钛与配体反应消去了卤化氢而生成的。根据 d^0 组态可以预期 $\text{Ti}(\text{IV})$ 络合物肯定都是反磁性的。

(1) 四氟化钛的络合物。四氟化钛与单齿体的腈、酮、醇、胺、醚和醛等生成加成化合物,它们的配比是 1:2 或 1:1。那些 1:2 加成物是 6 配位的单分子化合物,而那些 1:1 加成物从它们的物理性质和它们 $\text{Ti}-\text{F}$ 键的高强度可以判定它们是有氟桥的聚合物。到目前已知道四氟化钛仅能同含氧给体原子(如四氢呋喃、乙醇、二甲氧基乙烷、二甲亚砜、苯甲醛)、含氮给体原子(如甲胺、吡啶、三甲胺、乙腈、氨、2,2'-联吡啶)和含砷给体原子(如 *o*-亚苯基双二甲基胂)的配体生成的络合物。

四氟化钛 1:2 加合物的 ^{19}F 核磁共振谱在决定加合物究竟是采取顺式结构还是反式结构方面是有用的工具。化合物 $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{L}$ [$\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}, (\text{CH}_2)_4\text{O}$ 或 $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$] 经如此证明在低于 15°C 的溶液中绝对地处于顺式构型。不过反式变体存在比例随着配体的个头增大而增长。举例来说,当配体为吡啶 1-氧、二甲基吡啶 1-氧和 2,6-二甲基吡啶 1-氧时,加合物的构型比例分别是

100%顺式、90%顺式和 100%反式。在这些络合物中 TiO 拉伸频率出现在 $270-306\text{cm}^{-1}$ 区间。

四氯化钛与双齿配体(例如 2,2'-联吡啶、1,10-二氮菲或二甲氧基乙烷)不仅生成 1:1 加合物,但也生成 2:1 加合物 $(\text{TiF}_4)_2\text{L}$ ($\text{L} = o$ -亚苯基双二甲基肼和 o -亚苯基双二甲基胺)。后一类化合物几乎肯定地是有氟桥的聚合物,它们在常见有机溶剂中的不溶性是证据之一。

四氯化钛是一种氟化剂,例如它能把 SiHCl_3 转化成 SiHF_3 , 和将四卤化碳转化成氟卤甲烷。它也能与配体如乙酰丙酮或环庚三烯酚酮反应,消去氟化氢而生成 6-配位的单分子络合物 $[\text{TiF}_2(\text{acac})_2]$ 和 $[\text{TiF}_2(\text{环庚三烯酚酮})_2]$ 。在这些和四氯化钛的其他络合物中 TiF 的拉伸频率出现在 $550-682\text{cm}^{-1}$ 区间。

(2) 钛(IV)的氯-和溴-络合物: 6 配位络合物。四氯化钛或四溴化钛与电中性配体生成的大多数 $\text{TiX}_4 \cdot 2\text{L}$ 或 $\text{TiX}_4 \cdot \text{B}$ ($\text{L} =$ 单齿体, $\text{B} =$ 双齿体)型的络合物都是 6 配位的单分子化合物。四氯化钛在适宜的惰性溶剂如苯、四氯化碳或环己烷中往往能瞬时地和定量地与配体溶液反应,沉淀出黄、橙或红色的晶状加合物(对 TiCl_4 而言)或深颜色的加合物(对 TiBr_4 而言)。它们都确定地对湿气敏感。这类络合物的数目是庞大的,特别是那些与含氮或氧给体原子的配体所生成的络合物。近些年来的研究表明这些四氯化钛也容易同含磷、砷和硫给体原子的配体生成络合物;它们同含硒和碲给体原子的配体生成的络合物不很稳定。四氯化钛与一齿体和二齿体生成的典型加合物的一些性质汇列在表 23.32 和 23.33 中。

表 23.32 四氯化钛的典型加合物($\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$)

配体	给体原子	络合物	颜色	熔点(°C)	参考资料
四氢呋喃	O	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	黄	122-124 分解	a), b)
二甲甲酮	O	$\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	黄	150	c)
二甲基甲酰胺	O	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	黄	~65 真空分解	d)

续表 23.32

配体	给体原子	络合物	颜色	熔点(°C)	参考资料
乙腈	N	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	黄	80 升华	b), c)
五氟苯胺	N	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$	橙	185—190	f)
三乙基膦	P	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	暗红	144.5—148	g)
三苯基膦	P	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	红黑	149—151	i)
二乙基硫醚	S	$\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	暗红	55—57	b), i)
二甲基硫醚	S	$\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$	橙	95—99	i)

a) P. M. Hamilton, R. McBeth, W. Bekebrede and H. H. Sisler, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**(1953)2881.

b) R. J. H. Clark, J. Lewis, D. J. Machin and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1963) 379.

c) F. Hertel and A. Demmer, *Ann. Chem.*, **499**(1932)134.

d) P. Ehrlich and W. Siebert, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **303**(1960)96.

e) H. J. Emeléus and G. S. Rao, *J. Chem. Soc.*, (1958)4245.

f) V. S. V. Nayar and R. D. Peacock, *Chem. and Ind.*, (London)(1963)613.

g) J. Chatt and R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, (1963)1343.

h) M. E. Demarcay, *Compt. rend.*, **76**(1873)1414.

i) A. Westland and L. Westland, *Can. J. Chem.*, **43**(1965)426.

表 23.33 四氯化钛与双齿体(B)的典型加合物(TiCl_4B)

配体	给体原子	络合物	颜色	熔点(°C)	参考资料
二甲氧基乙烷	O	$\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{OCH}_2-)_2$	黄	161 分解	a)
2,2'-联吡啶	N	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	黄	>300	b), c)
亚乙基双二甲基膦	P	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	橙	281—285	c)
邻亚苯基双二甲膦	As	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4[\text{As}(\text{CH}_3)_2-2-o]$	橙	210	d)
1,2-二甲基硫乙烷	S	$\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{SCH}_2-)_2$	黄	187 分解	a), e)

a) R. J. H. Clark and W. Errington, *Inorg. Chem.*, **5**(1966)650.

b) R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc.*, (1963)1377.

c) J. Chatt and R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, (1963)1343.

d) R. J. H. Clark, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1962)2460.

e) K. Baker and G. W. A. Fowles, *J. Less-Common Metals*, **8**(1965)47.

能与四氯化钛生成络合物的含氧给体原子的配体包括酯、碳水化合物酯、正醚和环醚、醛、酮、酰卤、硝基化合物、酰胺和酰亚胺。四氯化钛也能同胺、亚胺、腈、偶氮化合物、肟、硫醇、硫醚、磷和砷等生成加合物。从红外研究看到 TiCl_4 拉伸频率出现在 $390-290\text{cm}^{-1}$ 区间,可以断定大部分(如果不是全部的话)这些络合物具有顺式构型。不过其中只有一个例子是用 X 射线方法证实的:络合物 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ 与已知的顺式八面体络合物 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ 是同结构的类似化合物。

除了 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ 这类络合物之外,许多一齿配体与四氯化钛生成 1:1 加合物。虽然其中少数是 5 配位的单分子化合物之外,绝大部分都是含有氯桥的双聚分子。具有此种配比并经充分 X 射

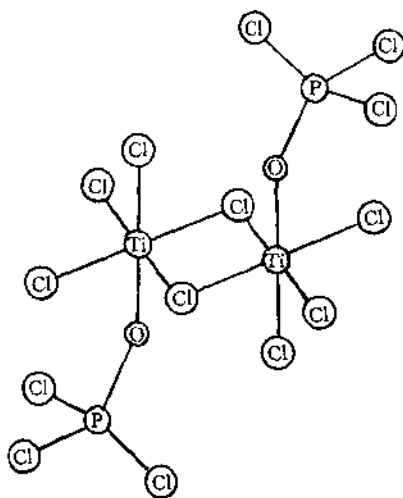


图 23.8 络合物 $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3]$ 的结构

线研究的两个化合物,即四氯化钛与三氯化磷(图 23.8)和与乙基乙酸根生成的络合物肯定是属于此种情况的。在后一个络合物中,是配体的羰基氧而不是酰基氧原子是给体原子。这些 Ti(IV) 络合物的键长和其他数据,以及曾作过单晶 X 射线研究的其他络合物有关数据提供在表 23.34 中。

现在还不清楚,除了空间因素之外,是配体的什么性质在决定它们与四氯化钛生成 1:1 加合物而不生成 1:2 加合物。有些配体如 POCl_3 , 已知它能生成两种配比的络合物,但其他类型例如酮和酰卤,则绝对地仅生成 1:1 加合物。

还知道有另外两种类型的加合物,它们的化学式是 $(\text{TiCl}_4)_2\text{L}$ (例如 $\text{L} = \text{反丁烯二酸甲酯}$) 和 $(\text{TiCl}_4)_2\text{B}$ (例如 $\text{B} = o\text{-亚苯基双二甲基胺}$),但这两类络合物的结构都没有弄清楚。

胺类同四氯化钛的反应要比典型氧给体原子配体的反应更多种多样,除了生成加合物之外,还会发生 Ti(IV) 还原为 Ti(III) 的反应或取代反应。举例来说,三甲胺与四氯化钛反应不仅生成络合物 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{NMe}_3$, 但也会生成三价衍生物 $\text{TiCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ 。一般而言,叔胺或杂环胺仅同四氯化钛生成加合物。伯胺和仲胺最初先和钛原子配位,然后发生碱催化的 HCl 消去反应。伯胺可以取代两个氯原子,但仲胺仅能取代一个氯原子。曾已分离出 $\text{TiCl}_2(\text{NHR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ 或 C_3H_7) 和 $\text{TiCl}_3 \cdot \text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ 或 C_2H_5) 型的化合物,它们的结构尚未确知。

许多双齿配体(HB)含有一个可取代的质子,例如乙酰丙酮、8-羟基喹啉和环庚三烯酚酮,它们同四氯化钛或四溴化钛反应消去卤化氢生成电中性的 $[\text{TiX}_2\text{B}_2]$ 型单分子络合物。X 射线工作和在 TiCl 拉伸频率区的红外工作指出,这些络合物的氯原子处于顺式位置。此外,对乙酰丙酮系列络合物 $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ 或 Br) 的研究表明在二氯甲烷溶液中采取了顺式构型;它们也在进行快速的重排过程,在顺式异构体不等当位置上的甲基之间在发生互相交换作用。对 $\text{Ti}(\text{二酮})_2\text{X}_2$ 型络合物(二酮是不对称的)的类似核磁共振研究指出,该络合物在溶液中以三种可能的顺式二卤

表 23.34 四氯化钛络合物的晶相数据

络合物	空间群	C, N(Ti)	TiCl(pm)(端)	TiCl(pm)(桥)	给体原子	TiL(pm)	参考资料
$[\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3]_2$	$P6ca-D_{2h}^{15}$	6	220—224	244—254	O	210	a)
$[\text{TiCl}_4 \cdot \text{MeCOOEt}]_2$	$P2_1/a-C_{2h}^5$	6	220.0—223.2	250.0	O	202.9	b)
$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$	$Pmm-D_{2h}^{12}$	6	†	†	O	†	c)
$\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2$	$C2/c-C_{2h}^6$	6	228.3	—	O	188.8	d)
$[\text{TiCl}(\text{MeCOCHCOMe})_2]_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CHCl}_3$	$P2_1/c-C_{2h}^5$	6	230—232	—	O	191—207	e)
$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4[\text{AsMe}_2]_{2-o}$	$I4_2m-D_{2d}^{11}$	8	224	—	As	271	f)
$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$	$P2_1/c-C_{2h}^5$	8	—	—	O	200.8	g)

† 未测定

a) C. I. Brändén and I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, **14**(1960)726.b) L. Brun, *Acta Cryst.*, **20**(1966) 739.c) C. I. Brändén, *Acta Chem. Scand.*, **16**(1962) 1806.d) A. G. Swallow and B. F. Studd, *Chem. Commun.*, (1967)1197; 该络合物为二氯二(8-羟基喹啉基)合钛(IV), 氮原子与氧原子处于反位。e) K. Watenpaugh and C. N. Caughlan, *Inorg. Chem.*, **6**(1967)963; Ti—O 键的键长仅为 179—181 pm.f) R. J. H. Clark, J. Lewis, R. S. Nyholm, P. Pauling and G. B. Robertson, *Nature*, **192**(1961) 292.g) C. D. Garner and S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc.*, (A) (1966)1496.

异构体的平衡混合物而存在。对烷氧化物 $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, n\text{-Bu}, t\text{-Bu}$ 等) 的变温核磁共振研究表明这些化合物同样也采取顺式构型, 它们的立体化学是非刚性的。在所有上述的例子中络合物优先采取顺式构型, 人们认为这是由于二酮向钛反馈 π 电子的缘故。

令人感兴趣的乙酰丙酮衍生物 $[\text{TiCl}(\text{acac})_2]_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$ 含有一个几乎是直线形的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 桥, 其角度为 167.5° 。TiO 桥键较短, 为 $179-181\text{pm}$, 表明这些 Ti-O 键有相当大的双键性质(表 23.34)。

(3) 钛(IV)的氯-和溴-络合物: 8 配位络合物。双齿配体邻-亚苯基双二甲基砷同四氯化钛和四溴化钛反应不仅生成 1:1 加合物但也生成了 1:2 加合物。

对四氯络合物(表 23.34)的单晶 X 射线研究表明, 在该络合物中钛原子是 8 配位的, 由 4 个砷原子和 4 个氯原子形成的配位多面体是一个十二面体。这基本上是互相穿插在一起的两个四面体, 一个是压平的 TiS_4 四面体, 一个是沿着 $\bar{4}$ 轴拉长的 TiCl_4 四面体。 $\text{Cl}-\text{Ti}-\text{Cl}$ 和 $\text{As}-\text{Ti}-\text{As}$ 键角分别是 145.6° 和 72.6° , 极接近于 d^4sp^3 杂化程序的计算值, 在其中的 d_{xy} 轨道(B_1 对称)是非键轨道(图 23.9)。

这个结构显然是具有很大的稳定性的, 因为(表 23.35)有五种过渡元素的四氯化物

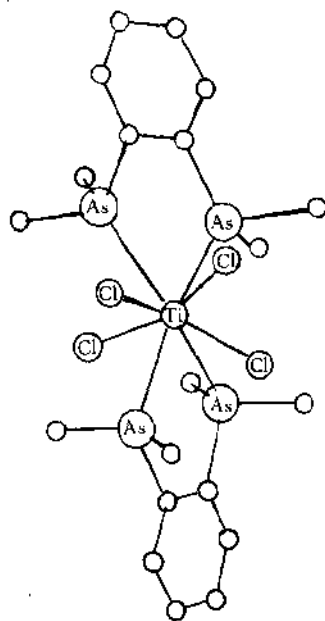


图 23.9 络合物 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{As}_2$ 的结构

生成这类二腈络合物, 它们都有相同的配比和相同的结构。

表 23.35 $\text{MX}_4 \cdot 2$ 二腈型的 8 配位络合物¹⁾

(IV)			(V)		
络合物	颜色	$\mu(\text{B. M.})$	络合物	颜色	$\mu(\text{B. M.})$
$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{As}_2$	红	~ 0	$\text{VC}_{14} \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{As}_2$	橙	1.74
$\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{As}_2$	棕	~ 0	$\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{As}_2$	绿	~ 1.8
$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{P}_2^{1)}$	橙	~ 0	$\text{NbBr}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{As}_2$	绿	~ 2.0
$\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{As}_2$	白	~ 0	$\text{NbI}_5 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{As}_2^{1)}$	绿	~ 1.8
$\text{ZrBr}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{As}_2$	白	~ 0			
$\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{As}_2$	极淡粉红	~ 0			
$\text{HfBr}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{As}_2$	极淡粉红	~ 0			

a) R. J. H. Clark, D. L. Kepert, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2865.

b) R. J. H. Clark, R. H. U. Negrotti and R. S. Nyholm, *Chem. Commun.*, (1966) 486.

c) 与其他 10 个化合物不同品。

有人发现同类的膦双齿体邻 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$ 也同四氯化钛生成 8 配位络合物, 但配体对 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsEt}_2)_2$ 和邻 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2$ 仅生成 1:1 的 6 配位络合物。在此情况中空间效应大概是对结构的决定性因素。乙二腈、1,2-

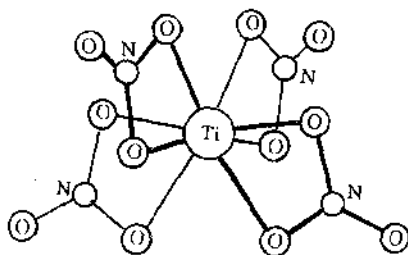


图 23.10 络合物 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 的结构

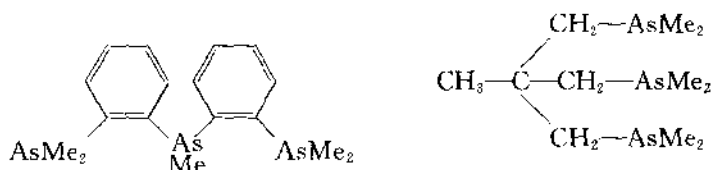
双二甲膦基乙烯同四氯化钛或四溴化钛也不能生成 8 配位加合物, 但从空间因素考虑好似是它们应能生成 8 配位络合物的。

四硝酸钛 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 是另一个肯定确立的 8 配位钛化合物 (图 23.10)。这个分子也是十二面体的, 有 4 个双齿硝酸根, 它极

接近于理想的 D_{2d} 对称。在此化合物中的 TiO 键拉伸频率接近 450cm^{-1} 。有许多其他钛(IV)络合物也可能是 8 配位的,例如二乙基二硫代氨基甲酸钛 $\text{Ti}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4$ 的红外光谱和核磁共振谱表明化合物中有 4 个螯合基团,因而钛原子是 8 配位的。

(4) 钛(IV)的氯-和溴-络合物: 7 配位络合物。已报道过 TiBr_4 与含氮配体的许多 1:4 加合物,但在这些络合物中钛原子的配位数无一经过确定。

TiCl_4 和下列三齿体的胂(T)-之间生成了 Ti(IV)的 7 配位络合物



它们的 1:1 加合物是单分子的,并且是电的非导体。四氯化钛也与 8-羟基喹啉(quinH)反应生成络合物 $\text{TiCl}_4\text{quinH}$ 和 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{quinH}$ 。用这个配体进一步处理该络合物时生成了 $\text{TiCl}_2 \cdot (\text{quin})_2$ 、 $\text{TiCl}_3 \cdot \text{quin}$ 和 $\text{TiCl} \cdot (\text{quin})_3$ 。最后一个络合物和类似的环庚三烯酚酮衍生物 $\text{TiCl}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ 可能都含有 7 配位的 Ti 原子。

(5) 钛(IV)的 5 配位络合物。虽然四氯化钛的大多数 1:1 加合物是有氯桥的双聚物(见前文),有一个值得提起的例外是三甲胺加合物 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{NMe}_3$ 。这个化合物与它的硅、锗和锡同类化合物一样,是具有 C_{3v} 对称的三角双锥体。在这个化合物中的 TiCl 拉伸频率出现在 $457(\text{e})$, $396(\text{a}_1)$ 和 $345(\text{a}_1)\text{cm}^{-1}$ 处。化合物 $\text{TiOCl}_2 \cdot 2\text{NMe}_3$ 也是 5 配位的,它在氯仿中表现为单分子,它有高的 $\text{Ti}=\text{O}$ 拉伸频率 976cm^{-1} ,大概同已知的三角双锥化合物 $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{NMe}_3$ 是同结构的。

用等摩尔量的氯化四乙铵在二氯甲烷中处理四氯化钛得到黄色络合物 $\text{Et}_4\text{NTiCl}_5$,根据红外研究,认为它含有 D_{3h} 对称的单个三角双锥阴离子,络盐 $\text{PCl}_4^+ \text{TiCl}_5^-$ 中大概也含有 TiCl_5^- 离子。

(6)四碘化钛的络合物。四碘化钛似乎没有很明显的路易斯酸性,已报道的加合物很少。化合物 $[\text{TiI}_2(\text{二肿})_2]^{2+} 2\text{I}^-$ 和 $\text{TiI}_4 \cdot 2\text{py}$ 是已知的,虽然它们同许多配体(如四氢呋喃、二氧六环、 N,N' -二甲基甲酰胺)发生反应,但对产物很少作过表征。

(7)钛(IV)的六卤络合物。已知 M_2^+TiX_6 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ 或 Br)型的钛(IV)六卤络盐可以含有许多不同的碱金属离子或正一价有机阳离子。从氟到碘,这类化合物就越来越不容易制备,确实也不知道有在固态中的 TiI_6^{2-} 离子。这一类型的钛盐往往同硅、锗和锡的同类化合物是同晶形的。

这些络合物已知的X射线数据汇列在表23.36中。 TiF_6^- 和 TiCl_6^- 离子都对八面体对称仅略有偏离, $\text{Ti}-\text{F}$ 和 $\text{Ti}-\text{Cl}$ 平均键长分别是189和234pm,络盐 M_2TiCl_6 ($\text{M}=\text{K}, \text{Ti}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 和 NH_4)和 M_2TiBr_4 ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}$ 和 Cs)经证明具有立方系 K_2PtCl_6 结构。

表 23.36 六卤钛酸盐的X射线数据

络合物	空间群	Ti—X(pm)	参考资料
K_2TiF_6	$P\bar{3}_m1-D_{3d}^3$	191.6	a), b)
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{TiF}_6$	$P2_1/c-C_{2v}^5$	186, 186, 188	c)
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{TiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$	$P4/n-C_{4h}^3$	183.8, 188.9, 191.9	d)
Rb_2TiCl_6	$Fm\bar{3}m-O_h^h$	233	e)
Cs_2TiCl_6	$Fm\bar{3}m-O_h^h$	235	c)
K_2TiCl_6	$Fm\bar{3}m-O_h^h$	235	f)

a) S. Siegel, *Acta Cryst.*, **5**(1952)583.

b) J. A. Ibers and C. H. Holm, *Acta Cryst.*, **10**(1957)139.

c) J. Fischer, G. Keib and R. Weiss, *Acta Cryst.*, **22**(1967)338.

d) A. Decian, J. Fischer and R. Weiss, *Acta Cryst.*, **22**(1967)340.

e) G. Engel, *Z. Krist.*, **90**(1935)341.

f) J. A. Bland and S. N. Flengas, *Can. J. Phys.*, **39**(1961)941.

六氟络盐是将相应的碱或碳酸盐加入到强酸 H_2TiF_6 (将 TiO_2 溶解在 HF 中生成的)中而制备的。碱金属六氟钛酸盐是将碱金属氯化物的浓盐酸溶液加入到四氯化钛的浓盐酸溶液中制备的,将

该混合物冷冻至 0°C ，然后通入干燥 HCl 气。这样就沉淀出所欲制络盐的淡黄色晶体。将必需反应物的二氯甲烷溶液互相混合可以很容易地制备有机阳离子的六卤钛酸盐。相应的六溴钛酸盐以及混合卤络盐 $\text{TiCl}_4\text{Br}_2^{2-}$ 、 $\text{TiCl}_4\text{I}_2^{2-}$ 和 $\text{TiCl}_2\text{Br}_4^{2-}$ 等都可以用类似方法制备。六溴络盐也可以是将碱金属溴化物和四溴化钛溶解在熔化的三溴化铈中来制备的。俟熔体凝固后，可以用有机溶剂把过剩的四溴化钛和三溴化铈分离，纯的 M_2TiBr_6 剩留在最后边。络盐 M_2TiCl_6 也可以基本上用这个方法制备。

六卤合阴离子的颜色随着所含卤离子电负性的降低而逐渐稳步地加深，例如 TiF_6^{2-} （白色）、 TiCl_6^{2-} （黄色）、 $\text{TiCl}_4\text{Br}_2^{2-}$ （橙红色）、 TiBr_6^{2-} （红色）、 $\text{TiCl}_4\text{I}_2^{2-}$ （棕黑色）。颜色的此种变化很清楚地反映出按着从 F 到 Cl 到 Br 的顺序，从卤原子向钛原子的电荷转移越来越容易。

1.2.13 钛有机化合物

钛的有机化学是从 1952 年开始的，在那时科学家表征了第一个含 $\text{Ti}-\text{C}$ 键的化合物。不过在早期的工作中发现制得的有机钛化合物在当时的合成实验条件下很快就水解掉了。现在钛有机化合物已成为多方关注的研究题材，因为某些钛有机化合物被应用于催化 α -烯烃的工业聚合反应（Ziegler-Natta 催化剂）。最近几年对此领域工作的重视又有所发展，因为一些钛有机化合物可以连续催化氮的还原固定反应。

钛有机化学内容是丰富的，本专题限于篇幅，只能择要讨论，更多问题请参阅本丛书专题 32。

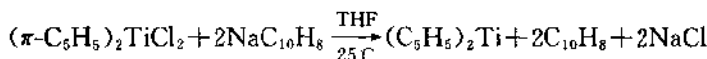
1. 羰基化合物和亚硝酰化合物。钛的唯一中性羰基化合物是暗红棕色的 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ，它是由加压（ $\sim 136 \times 10^5 \text{Pa}$ ）下的一氧化碳对 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 和正丁基锂（或环戊二烯基钠）混合物的作用制备的。此化合物在 90°C 分解，因而是单核环戊二烯基金属羰合物中稳定性最低的一个，但它却具有惰性气体原子的 18 电子构型，它在苯溶液中是单分子的，其 CO 拉伸频率出现在

1975 cm^{-1} 和在庚烷中出现在1897 cm^{-1} 处。它在 d_6 -苯中的核磁共振谱单质子共振峰出现在5.42 τ 处和此化合物的反磁性指出,两个 π -键合的环戊二烯基环是对称排布的。

对钛的亚硝酰化合物报道的很少,仅有一个化合物 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO})(\text{CO})_3]\text{Br}$ 是见诸报道的。

2. 环戊二烯基化合物。

(1) 钛(Ⅰ)化合物。Fischer和Wilkinson在1956年报道的双环戊二烯基钛可以用下列反应过程来制备:



减压蒸除四氢呋喃,然后用苯萃取残渣。在真空下抽出苯,并在100 $^\circ\text{C}$ /1.33Pa将 C_{10}H_8 升华,得到暗绿色易燃晶体 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$,其熔点为200 $^\circ\text{C}$ (分解),它可以在140 $^\circ\text{C}$ /1.33Pa升华。

与顺磁性的 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]^+$ 离子不同,这个等电子的钛(Ⅰ)化合物却是反磁性的,在苯中存在为双聚分子,根据光谱数据和化学性质,人们认为它不是一个 π -夹心型化合物,但是一个含金属-金属键的双聚物,同时含有 π -和 σ -键合的环戊二烯基。

双环戊二烯基钛能生成一种1:1乙醚合物,这个化合物既可存在为一种绿色顺磁性变体,又能存在为一种棕色反磁性变体。它也同2,2-联吡啶反应生成 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{bipy})$ 的单分子化合物和聚合型变体,它们都是顺磁性的。

所有钛(Ⅰ)化合物对氧都是敏感的。双环戊二烯基钛同不含空气的水猛烈地反应,它也同 HgCl_2 反应产生 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 和 Hg_2Cl_2 ,与 HCl 反应生成 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 和氢气,与 CCl_4 反应产生 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 和 C_2Cl_6 。还报道过一些化合物的许多其他类似反应。

(2) 钛(Ⅱ)化合物。钛(Ⅱ)的环戊二烯基衍生物总结在表23.37中。一般而言,它们是有颜色的顺磁性物质,在空气中极不稳定。在每一情况中环戊二烯基都是 π -键合的。

用过量的环戊二烯基钠处理络合物 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 可以制得

三- π -环戊二烯基钛。在四氢呋喃中用锌粉(或许多其他还原剂)还原 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 生成绿色化合物 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ 。后面这个化合物存在为双聚分子,因而人们认为该化合物含有氯桥。它的磁矩在170K 达到最大值并在85K 降到0.68B. M., 这些数据表明在体系存在着处于热平衡的单分子态和三聚态。此化合物与有机叠氮化物反应放出氮气并生成含氮桥的 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}]\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Ph}$ 或 $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$)型的 Ti(IV) 化合物。

表 23.37 环戊二烯基钛(Ⅲ)和钛(Ⅱ)的性质

化合物	颜色	熔点(°C)	μ (B. M.)(300K)
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	紫	~150 真空升华	a)
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}]_2^b)$	绿	279—281	1.56 ^{c)}
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]$	绿	125 升华	1.69
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}$	红棕	250—260	—
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiI}$	黑棕	290	—
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiO}_2\text{CH}$	绿	92	1.69
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiO}_2\text{CCH}_3$	蓝	110	1.71
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiO}_2\text{CC}_6\text{H}_5$	蓝	~5	1.72
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiO}_2\text{CC}_{17}\text{H}_{35}$	蓝	35	1.55
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiO}_2\text{CC}_6\text{H}_5$	绿	83—85	1.62
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCN}]_3$	紫	分解	1.00 ^{c)}
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiNCS}]_3$	红棕	210	1.04 ^{c)}
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiNCO}$	绿	分解	1.68
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiN}_3$	黄	—	—
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2^b)$	绿	>200 分解	0

a) 在乙腈中 $g = 1.975$.

b) 该化合物在苯中表现为单体分子.

c) 每个钛原子的磁矩.

已知 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ 的许多其他衍生物,包括许多 π -烯丙基衍生物。已用 X 射线方法确定了这些化合物中 1,2-二甲基烯丙基-双- π -环戊二烯基钛(Ⅲ)的结构,示于图 23.11 中。虽然烯丙基是与钛原子以 π 键结合的,但它并不是完全平面状的,它的甲基碳原子从烯丙基平面偏离了 16pm。此外,烯丙基平面与联接此基团中

心至钛原子的直线成 56° 角。两个甲基具有顺式构象。环戊二烯基是平面状的, 它们彼此之间形成 48.1° 的角度。在此分子中的键长都是正常的 (表 23.37)。

用 1.3 个当量的氯化二异丁基铝在甲苯-庚烷中还原 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, 得到沉淀的紫色化合物 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, 这个化合物的性质尚未完全弄清楚。

(3) 钛(IV)化合物。许多钛(IV)的环戊二烯基化合物是已知的, 在所有的情况中环戊二烯基都是 π -键合的。这些化合物的一些结构数据汇列在表 23.38 中。

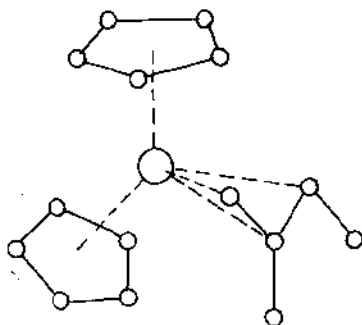


图 23.11 1,2-二甲丙烯基-双- π -环戊二烯基钛(III)的结构

表 23.38 环戊二烯基钛化合物的结构数据(pm)

化合物	Ti—C	Ti—Cl	Ti—X(X)	Ti—Ti
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2^{\text{a}}$	238	224	—	—
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2]_2\text{O}^{\text{b}}$	236	227—228	174(O)	—
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2]_2^{\text{c}}$	236	227—230	—	—
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiAlEt}_2]_2^{\text{d}}$	225—248	—	279.2(Al)	311.0
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlEt}_2]^{\text{e}}$	—	~250	—	—
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiC}_3\text{H}_5]^{\text{f}}$	233—249	—	234—243(c) (π -烯丙基)	—

a) N. V. Alekseev and I. A. Ronova, *J. Struct. Chem. U. S. S. R.*, (Eng. Transl.) 7 (1966) 91.

b) G. Allegra and P. Ganis, *Atti Accad. Naz. Lincei, Sci. Fis. Mat. Nat.*, **33**(1962) 438.

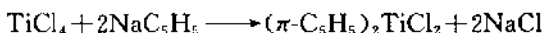
c) P. Ganis and G. Allegra, *Atti Accad. Naz. Lincei, Sci. Fis. Mat. Nat.*, **33**(1962) 303.

d) P. Corradini and A. Sirigu, *Inorg. Chem.*, **6**(1967) 601.

e) G. Natta, P. Corradini and I. W. Bassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**(1958) 755.

f) R. B. Helmholdt, F. Jellinek, H. A. Martin and A. Vos, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **86**(1967) 1263.

双- π -环戊二烯基二卤化钛是用环戊二烯基卤化镁或环戊二烯基钠处理四氯化钛而制备的



二氯化物和二溴化物(表 23.39)都是深红色晶状固体,它们是反磁性的并能溶于有机溶剂中。从电子衍射数据(表 23.38)可知二氯化物具有变形的准四面体结构,两个环戊二烯基环之间的角度为 59° 。

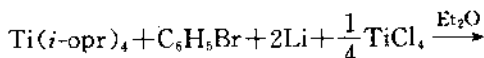
表 23.39 π -环戊二烯基卤化钛(IV)

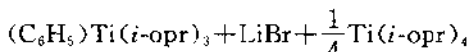
化合物	颜色	熔点(°C)
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2$	黄	—
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	深红	289
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}_2$	深红	314
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiI}_2$	紫	319
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$	橙	216—217.5
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiBr}_3$	橙	174.5—175.5
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiI}_3$	深红	184—186

同类系化合物 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_3$ 可以通过二环戊二烯基镁对相应四氯化钛的作用来制备,也可通过 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 与四卤化钛的作用,或用环戊二烯蒸气处理三卤化钛来制备。所得的化合物是单分子的并具有准四面体的结构。

已有报道关于 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$ 和 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_3$ 型的许多其他衍生物。前边一类型的衍生物是最广泛的一个系列,在其中X可以是OR,OSiR,SR,NR₂,SCN,N₃等等。另外, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{a-cac})]^+$ 的许多盐和有关离子也都是已知的。

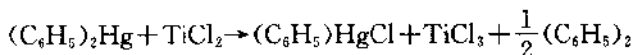
3. 苯基衍生物。三异丙氧基苯基钛是报道的第一个含Ti—C键的化合物,它是用苯基锂处理四异丙氧基钛,然后用三氯化铝或四氯化钛来分解中间络合物而制备的:





产物是一种白色晶状固体,熔点 88—90℃,它在惰性气氛中在 10℃ 时是稳定的,但它会快速地被氧和水所分解。现已确知,在 $\text{R}_n\text{TiX}_{4-n}$ (R =烷基或芳基, $n=1, \dots, 4$, X =烷氧基或卤素)型的化合物中,其稳定性随着 R 电负性的增大而递增,但随着 n 的增大而递降。

还知道有许多 ArTiX_3 型的其他芳基化合物,但试图去制备在钛原子上连结两个或三个芳基的努力是不成功的。例如曾有人进行四氯化钛与二苯基汞之间的反应,认为有可能制得二苯基衍生物,实际上却导致了完全不同的反应:

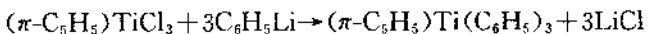


尽管有如上的反应结果,但在 -70℃ 用苯基锂(1:4 摩尔比)在乙醚中处理四氯化钛却能够制得四苯基钛。它是一种橙色晶状固体,它能与苯基氯化汞定量地反应。四苯基钛在高于 -20℃ 时极不稳定,会照下式而分解:



二苯基钛比四苯基钛有较高的热稳定性,在温度高达 200℃ 之前不会分解(分解成联苯和金属钛)。它与氨生成 1:1 加合物。

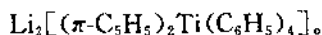
4. 混合 π - σ -络合物。曾已制得许多混合 π - σ -络合物,其通式为 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_n\text{TiR}_{4-n}$ ($n=1$ 或 2)。制备这类化合物的常用方法是用 Li 、 Mg 、 Zn 或 Al 的有机化合物去处理一或二环戊二烯基卤化钛,例如:



大多数这类化合物是黄橙色固体,具有敏锐的熔点和在室温下有一定的稳定性。它们在空气中会被氧化,在溶液中会快速被氧化。化合物 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 能同苯基锂发生可逆反应如下:



在反应中大概也生成了进一步的产物



已经高产率地制得了许多其他二芳基双- π -环戊二烯基钛化合物,特别是当其中的芳基是间-或对-甲基苯基或对二甲氨基苯基的情况。如果这种芳基是释电子的(如 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$),则这些化合物的热稳定性降低,如果芳基是拉电子的,则热稳定性升高。

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 的五氟苯基衍生物可以用五氟苯基锂处理前一化合物来制备。此反应产物之一,橙色的晶状络合物 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 的熔点为 228°C ,比同类的苯基衍生物熔点大概高了 80°C ,它的热稳定性也是可预想到的,因为五氟苯基是拉电子基团。

5. 烷基化合物。钛的烷基化合物是钛有机衍生物中稳定性最低的,热稳定性和抗氧化稳定性的典型顺序是: π -络合物 $>$ π - σ -络合物 $>$ σ -络合物。许多 π -络合物有很清楚的超过 300°C 的熔点,适中地能抗御水解(例如 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 在 100°C 时仅部份水解)。在另一方面,钛的 σ -络合物往往仅能在低温($<-80^\circ\text{C}$)下存在。甲基钛化合物是最稳定的烷基钛衍生物,它的一些性质汇列在表 23.40 中。

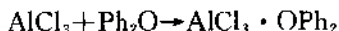
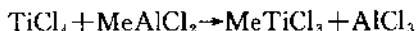
表 23.40 甲基钛化合物

化合物	颜色	熔点($^\circ\text{C}$)
CH_3TiCl_3	深紫色晶体	28.5
CH_3TiBr_3	紫色晶体	2—3
$\text{CH}_3\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	鲜红沉淀	稳定至 100
$(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}_2$	黑色晶体	—
$(\text{CH}_3)_3\text{TiI}$	黄色针晶	—
$(\text{CH}_3)_4\text{Ti}$	黄色针晶	-20°C 真空升华
$(\text{CH}_3)_3\text{Ti}$	暗绿固体	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CH}_3)_3$	黄色晶体	$<20^\circ\text{C}$ 分解
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	红橙色晶体	168—170 分解
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	橙黄色晶体	97 分解
$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	黄色晶体	—

(1) 三甲基钛。 据报道三甲基钛是用甲基锂在 -50 至

-80℃时处理 TiCl_3 在四氢呋喃中的悬浮液时生成的。此化合物是暗绿色的,它的结构尚不清楚。还未曾分离得到它的纯净化合物。

(2)三氯化甲基钛。这个化合物是用二氯化甲基铝在己烷中以1:1摩尔比处理四氯化钛来制备的。在加入二苯醚以与产生的氯化铝生成不挥发络合物之后,将反应混合物煮沸约5分钟,冷却,然后在0℃将挥发性产品真空蒸馏到接受器中。



三氯化甲基钛在接受器中分离为暗紫色晶体,它在室温下能溶于己烷中,生成黄色溶液。它熔化成黄色液体,在苯溶液中是单分子化合物。

虽然三氯化甲基钛的酸性低于四氯化钛,但它仍能与许多典型配体生成加合物(往往是红色或紫色),这些配体包括三苯基膦、二氧六环和2,2'-联吡啶,加合物热稳定性要比母体化合物高得多。

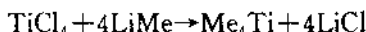
这个化合物受到重视是由于它在烯烃聚合过程中有可能作为催化剂。跟所有钛的烷基化合物一样,它很容易被氧化,例如将氧插入于 $\text{Ti}-\text{C}$ 键中生成 MeOTiCl_3 。三溴化甲基钛、三氯化乙基钛和三氯化异丙基钛也都是已知化合物。

(3)二氯化二甲基钛。这个化合物是向-80℃的四氯化钛己烷溶液中滴加三甲基铝的己烷溶液(摩尔比1:2)时生成的。令反应混合物升温至室温,然后再冷冻到-80℃。这时就分出 Me_2TiCl_2 的黑色晶体,这个化合物的稳定性低于 MeTiCl_3 。

(4)碘化三甲基钛。碘化三甲基钛是用气态 CF_3I 在-78℃处理四甲基钛在乙醚-正己烷(1:2)中的溶液。经在-65℃部分蒸发之后,黄色的 Me_3TiI 针晶在烧瓶的壁上析出。这些晶体仅在低温和无空气和湿气的条件下存在。

(5)四甲基钛。试图通过四卤化钛与格氏试剂的反应来制备烷基钛的许多尝试都导致了钛的还原。不过,四烷基钛是通过在

-50℃向黄色 TiCl_4 乙醚合物在乙醚中的悬浮液缓慢滴加1mol/L 甲基锂(或卤化甲基镁)的过程中制得的:



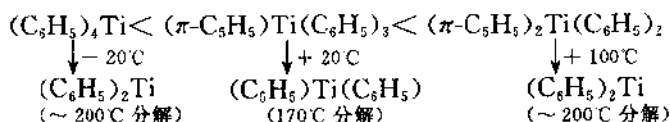
在低于-20℃时将四甲基钛从反应混合物中蒸馏出来(高于-20℃时它分解了)。它可以从乙醚-己烷溶液中结晶成对空气和湿气敏感的晶体。这些晶体和第四主族相应化合物如 Me_4Si 、 Me_4Ge 和 Me_4Sn 相比热稳定性要低得多。

像三氯化甲基钛一样,这个化合物可以同典型配体如 2,2'-联吡啶、1,10-二氮菲、N,N,N',N'-四甲基乙二胺和吡啶等生成加合物而提高其热稳定性,它们在0℃时可以稳定数小时。不过它们对于空气和湿气仍然是很敏感的。

钛甲基也存在于环戊二烯基化合物 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiMe}_2$ 和 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiMe}_3$ 中,后面一个化合物在室温下会着火,但前一化合物是稳定的。

6. 与第四族其他有机化合物的对比。有机钛化合物与同类系的硅、锡和铅衍生物相比有很大的差异,特别是在热稳定性方面。有如前文所述,有机钛(IV)化合物(如 Me_4Ti 或 Ph_4Ti)都是热稳定性极低的,很容易分解成 Ti(II) 衍生物。而对于硅、锡和铅来说,它们的四价衍生物是比较热稳定的。

有机钛化合物的热稳定性质可以方便地总结如下:



有机钛化合物与各种不同含卤化合物的反应也与相应的锡和铅化合物有所差异。在锡和铅化合物的情况中,反应常在紫外光、高温或过氧化物的影响下发生,在另一方面,钛有机化合物与氯仿或四氯化碳的反应甚至在低温下即可发生, Ti-C 键很容易被 Ti-卤 键所取代。

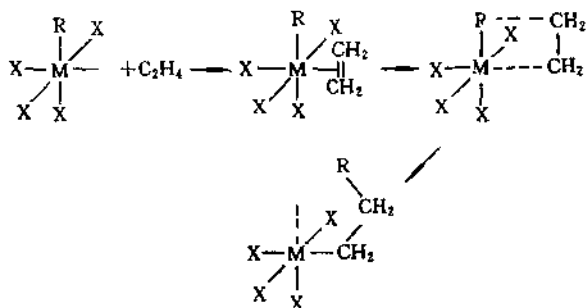
7. Ziegler-Natta 催化。本世纪 50 年代最突出的化学发现之一是由 Ziegler 及合作者所制成的乙烯室温低压聚合催化剂。后来,

Natta 及合作者指出这种催化剂可加以改进使之能生成三种类别的聚乙烯,它们的区别在于聚乙烯中 C-C 键骨架有不同的空间排布。他们指出从具有基本结构 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的几乎任何烯烃都可以制得具有高分子量的立体结构规整的聚乙烯。

原来的 Ziegler 催化剂是向四氯化钛在烃溶剂中的溶液中加入三乙基铝在相同烃溶剂中的溶液而制备的。此反应的产物主要是不溶的低卤化钛,和它的上层清液在一道,是催化活性的主体。有效的催化剂显然是在沉淀物和用于促进还原的金属烷基化合物之间生成的某些络合物——不过当时人们还不能肯定地知道这个络合物是否参与了链增长过程。在此催化剂的存在下烯烃聚合成结晶程度良好的高分子量聚合物(例如聚乙烯和全同结构的聚丙烯),它们都具有直线形的立体有择结构。现时的专利文献中包罗了许多对于原来 Ziegler 催化剂的改变配方,从中可以看出催化活性可以是由第 I 至 III 族金属烷基或芳基化合物(例如 RMXY , 式中 R =烷基或芳基, M =金属, X =卤素或烷氧基等)与过渡系的 IV 至 VI 族化合物(往往是卤化物或酯类)的相混合而呈显出来。溶剂最好是脂链烃。对于 α -烯烃来说, Natta 曾结论说,最活性的立体有择催化剂是一种烷基铍、铝或锂和一种过渡金属(第 IV 至 VI 族元素其氧化态低于最高氧化态)晶状卤化物之间的组合。不过 Ziegler-Natta 催化剂不能用于含极性和活性基团的单体如氯乙烯、丙烯酸酯和丙烯腈的聚合过程,因为这些单体将会同高度亲电性的催化剂组分发生配位作用而使之失活。

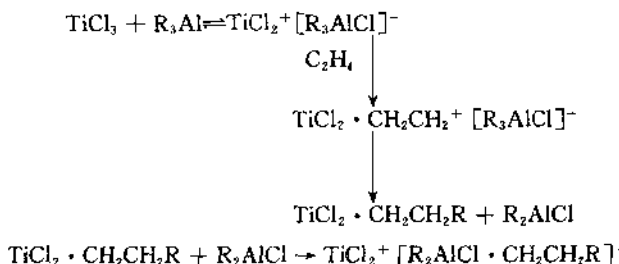
催化剂结晶组分(如 TiCl_3)的表面显然对控制聚合物的立体化学方面起了很大作用,因为很少有报道说均相的 Ziegler 型催化剂能从 α -烯烃产生出立体规整的聚合物。

为揭示 Ziegler-Natta 催化剂的作用机理,人们进行了极大量的研究工作。多年以来人们一般都承认 Cossee 提出来的理论,认为聚合过程的第一步是在过渡金属原子和烯烃之间生成了 π -络合物,随后发生重排,使单体分子插入到已有的链和金属原子之间。这样在钛原子上又留下空位,可以进一步地再与新来的烯烃分



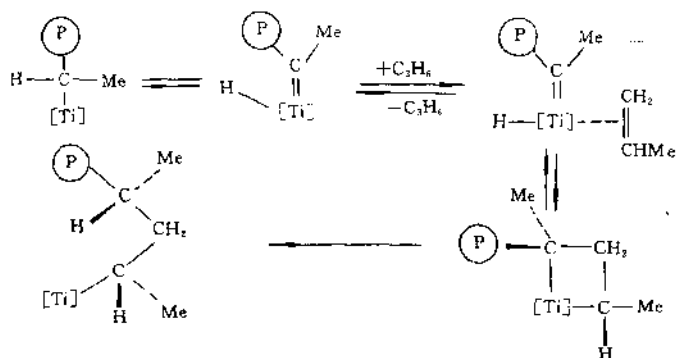
子结合。据认为烷基的重排是聚合反应的速度控制步骤，烷基铝对于链的增长并不是必不可少的。

也有人为 Ziegler-Natta，催化提出了离子对机理，典型的例子是 Uelzmann 机理：



一种较新的机理认为，反应是通过 α -氢转移产生了一种卡宾结构，使钛原子上空出一个配位空位，允许一个烯烃分子与 Ti 原子发生 π -络合，随后发生重排，通过一种四中心过渡态，使烯烃分子能以插入到聚合长链里去，使链增长。

作为例子，介绍丙烯的聚合机理，在下式中以 $\textcircled{\text{P}}$ 代表聚合物的长链，在开始时 $\textcircled{\text{P}}$ 可以是 H 或 CH_3 ，[Ti] 代表催化剂表面上的钛原子。



聚丙烯的定向聚合决定于金属环上取代基的相对取向。例如 CH_3 是在如上图所示的环的同一侧,则生成间同立构聚合物,如果处在相反的一侧,则生成全同立构聚合物。

参 考 文 献

- [1] 中国有色金属公司,有色金属进展,下篇第2分册“钛”专题(1984).
- [2] A. D. McQuillan and M. K. McQuillan, *Titanium*, Butterworth, London(1956).
- [3] R. J. H. Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier, Amsterdam (1968).
- [4] R. J. H. Clark, *Titanium* in J. C. Bailor et al(ed) *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press(1973).

23.2 锆 和 铪

2.1 元素和单质金属

2.1.1 概述

锆和铪的单质都是重要的战略金属,它们都有良好的可塑性和强的抗腐蚀性,抗蚀性超过钛,在温度低于 100℃ 时能耐抗各种浓度的盐酸、硝酸以及浓度低于 50% 硫酸的侵蚀。锆和铪还具有特殊的核性能,锆的热中子俘获截面只有 0.18b,铪的热中子俘获截面却高达 105b,耐辐照性能都很好,加上锆在高温下有较好的吸气性,使这两种金属成为原子能、电子、化工、冶金、国防等部门需用的重要材料。

2.1.2 发现及发展历史

锆和铪同属元素周期系的第ⅣB 族和第二、三过渡系。锆是 Klaproth 在 1789 年发现的,并分离得到了它的氧化物。Berzelius 在 1824 年用金属钾还原氟锆酸钾而制得了含杂质的金属锆。

Coster 和 Hevesy 在 1923 年利用特征 X 射线光谱的方法首次从锆矿物中发现了第 72 号元素铪,这些工作是在瑞典的哥本哈根城进行的,这个城市在罗马时代的名称是 Hafnia,为纪念这次发现,把 72 号元素命名为 Hafnium,汉文名是由字首音译而来,也与符号 Ha 读音一致。在 1925 年,经过对锆和铪的络合氟化物进行反复的分级结晶工作,Hevesy 分离得到了纯的铪盐,经用钠还原法得到了单质铪。

由于“镧系收缩”,锆和铪在化学性质上十分类似,若不经专门的提纯分离,在正常情况下锆中总会含有 0.5%—2.0% 的铪。但由于在核反应堆中需要使用无铪的锆作为堆结构材料,所以纯锆、纯铪以及它们的盐都已成为买得到的商品。

2.1.3 存在和资源分布

锆在地壳中的丰度为 0.0025% (重量), 超过 Cu, Zn, Sn, Ni 和 Pb 的丰度。铪在地壳中的丰度估计超过 Hg, Nb 和 U。工业上用以制取金属锆和锆化合物的矿物主要是锆英石 (ZrSiO_4) 和斜锆矿 (ZrO_2)。各种锆矿石中都含不同数量的铪, 锆英石和斜锆石分别含铪 0.5%—2.0% 和 1.0%—1.8%。与酸性火成岩伴生的各种变质锆英石的铪含量可以高达 17%, 所以锆矿石也是制取铪及其化合物的原料。下面表 23.41 列出了各主要锆矿石中 ZrO_2 和

表 23.41 锆矿物中 ZrO_2 含量

矿物名称	二氧化锆 (%)	二氧化铪 (%)
斜锆石	96.5—98.6	1.0—1.8
锆英石类	64 左右	0.5—2.0
红锆石类	64.83	1.2
变质类锆英石		
铪钍锆石	41.98	3.0—15.0
曲晶石	52.4	5.5—17.0
水锆石	53.2—65.1	
苗木石	49.8	3.5—7.0
钛锆钍矿石	51.98	1.0—2.7

表 23.42 世界各国锆英石资源 (按锆计, 千吨)

国 名	储量	其他资源	总计
美 国	4000	3000	7000
加 拿 大	—	1000	1000
巴 西	1000	250	1250
前 苏 联	3000	2000	5000
马 尔 加 什	100	100	200
南 非	5000	3000	9000
塞 拉 利 昂	500	1500	2000
印 度	4000	2000	6000
马来西亚和泰国	100	100	200
斯 里 兰 卡	1000	500	1500
澳 大 利 亚	8000	3000	11000
总 计	27700	16450	44150

HfO₂ 的含量,表 23.42 汇列了世界各国锆英石资源情况,澳大利亚的锆矿资源占世界首位,其次为南非和美国。我国的锆资源居世界第九位。

2.1.4 冶金化学和工艺

1. 矿物的采选。国外锆矿采选以澳大利亚最具代表性,澳大利亚海滨砂矿资源储量丰富,原矿品位高,采选设备先进,开采规模大。精选矿出口在世界贸易中有竞争力。

在水源充足的矿区,可用绞吸式挖掘船进行水采;在干旱地区则用大型拖拉机运机、推土机和前端装载机采掘装运。采掘所得矿石经控制筛分然后浓缩入选。

选矿分为粗选和精选两步,简要流程有如下面图 23.12 所示。

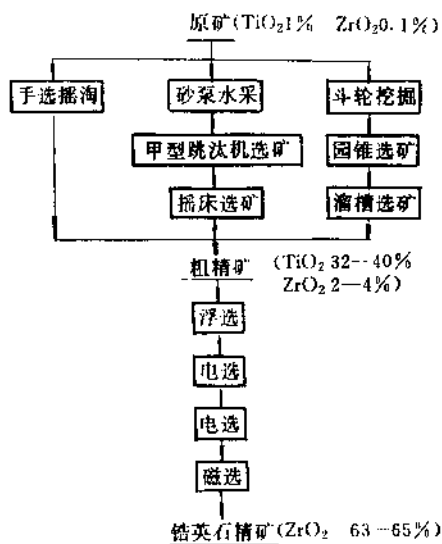


图 23.12 锆矿石采选流程图

精选矿产品质量一般按产品的技术特性分为若干等级(牌号),在基本成分上给予保证。澳大利亚产的锆英石精矿的保证质量提供在下面表 23.43 中。

表 23.43 澳大利亚锆英石精矿保证质量

含 量 (%) 元 素	级 别	标准的“L”级	粗 粒 级	O. L. 级	煅烧过的陶瓷级
(Zr,Hf)O ₂		65.0	66.0	65.5	66.0
TiO ₂		0.25	0.25	0.25	0.10
Fe ₂ O ₃		0.12	0.15	0.10	0.06

2. 锆和铪的冶炼工艺。国外锆铪工业开始于本世纪 50 年代,生产厂家见表 23.44。

表 23.44 国外主要锆铪生产厂家及产品^{a)}

序 号	生 产 厂 家	产 品	注
1	美国特尼达因·华昌公司	锆、铪及其加工材等	年产能 3000 吨海绵锆
2	美国西方锆公司	海绵锆、铪	年产能 1500 吨海绵锆
3	法国波希尼·于金·库 尔曼公司	海绵锆、铪	年产能 1350 吨海绵锆
4	法国赛佐司公司	海绵锆、铪	年产能 1600 吨海绵锆
5	原西德迪高沙公司	海绵锆、铪	
6	日本矿业公司	锆、铪及加工材等	年产能 1000 吨海绵锆
7	日本石矶/三井公司	海绵锆、铪	
8	加拿大埃尔多拉多核公 司	海绵锆、铪	年产能 300 吨海绵锆

a) 已并入其他公司的工厂及合金加工厂未列入本表,前苏联情况不详。

海绵锆产量最大的是美国的华昌公司。日本、法国、西德、加拿大大多是从美国引进技术,建立子公司进行锆铪及其制品生产。随着原子能工业的发展和其他工业部门对锆需求量的增加,由于氧化锆生产在原子能级海绵锆生产成本中约占去 1/3,为了降低生产成本,生产厂家及研究部门对重要生产环节,特别是锆铪分离工艺,做了大量研究和改进,近 30 年来取得了重大突破。

3. 锆铪分离工艺。最早的锆铪分离工作是由 Coster 和 Hevesy 完成的,他们使用了六氟锆(铪)酸钾或铵盐的反复分级结晶技术。随着原子能技术的发展,产生了大规模锆铪分离的需要,在这方面的广泛研究开发工作特别集中在离子交换、色层分离和溶剂萃取等新分离技术上。在这些方面已有过很好的综述评论文章¹⁾ 为生产原子能级的锆[含铪量 $\sim 60\text{ppm}$ (非许用单位, $1\text{ppm} = 10^{-6}$)],最合适的分离方法是磷酸三丁酯萃取,而用 Dowax-50 阳离子交换剂的离子交换技术则适用于取得高纯铪(含锆 0.1%)。用三氟乙醚丙酮的溶剂萃取技术可以制备更纯一些的铪(含锆 0.02%),但此法的效率较低(收率 20%—37%)。

大多数分离方法都是利用锆与铪化合物之间反应平衡常数的微小差异,但也有人宣称可以利用反应速度上的差异来分离锆和铪。例如 Newnham 设计了一种分离方法,用微细分散的金属锆粉来优先还原四氯化锆(420°C),使之转化成不挥发的三氯化锆。Clark 等人报道说,四氯化锆和四氯化铪与联二肼反应生成 $\text{MCl}_4 \cdot \text{联肼}$ 的反应速度有显著差异而可用于锆铪的分离。

我国的有关冶炼部门采用 HCl-HNO_3 系统磷酸三丁酯萃取分离锆铪的工艺在工业生产中已成功地获得应用。

现代工业上也采用先氯化后四氯化物分馏的方法分离锆和铪。

4. 海绵锆和海绵铪。海绵锆和铪一般采取镁热还原四氯化物的方法即 Kroll 方法来制备,此法已大规模工业化。

海绵锆、铪的生产工艺流程举例见图 23.13 和 23.14。

在图 23.14 的氯化物分馏技术中,粗制四氯化锆(铪)是在一座 10m 高,直径 2m 的蒸馏塔内进行分馏的,操作温度为 $400-500^\circ\text{C}$,压力 20—25atm,操作时间每批 4—5d。

国外厂家的锆生产方法汇列在表 23.45 中。

1) F. Hudswell and J. M. Hutcheon, Geneva Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy (1955), 8, P409; I. V. Vinarov, *Russ. Chem. Rev.* **36** (1967) 522.

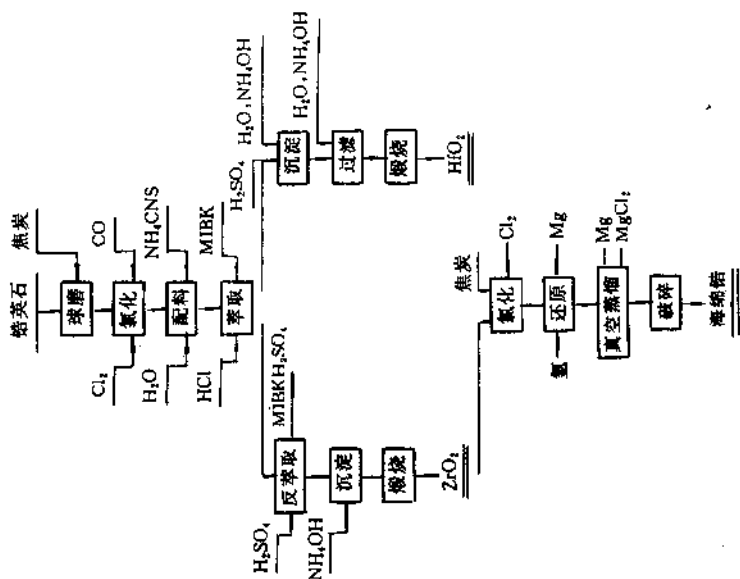


图 23.13 利用萃取分离技术的铅铅海绵金属传统生产工艺流程
(MIBK 为甲基异丁基酮)



图 23.14 利用四氯化物分离技术的海绵铅铅生产工艺流程

表 23.45 国外厂家的锆生产方法

国家	厂家名称	分离前原料	分离工艺	还原剂
美国	特尼达因-华昌公司	$ZrC \rightarrow ZrCl_4$	$MIBK^{a)}-HCNS$	镁
	金刚砂公司	$ZrC \rightarrow ZrCl_4$	(同上)	镁
	哥伦比亚国家公司	$ZrSiO_4 \rightarrow ZrOCl_2$	$TBP^{b)}-HNO_3$	镁
	工业化学公司	$ZrC \rightarrow ZrCl_4$	$MIBK^{a)}-HCNS$	镁-钠
原西德、法国、意大利	锆联合工业公司	$ZrCl_4$	$TBP^{b)}-HNO_3$	镁-钠
	法兰西尤金公司 赛佐司公司	$ZrC \rightarrow ZrCl_4$ $ZrCl_4$	或 $MIBK^{a)}-HCNS$ 分馏	
英国	镁电子公司	$ZrSiO_4 \rightarrow ZrOCl_2$	$MIBK^{a)}-HCNS$	镁
日本	矿业公司	$ZrC \rightarrow ZrCl_4$ $ZrCl_4$	$MIBK^{a)}-HCNS$ 蒸馏	镁
原苏联		$ZrSiO_4$ 或 $ZrCl_4$	分步结晶和 $MIBK^{a)}-HCNS$	镁

a) MIBK 为甲基异丁基酮。

b) TBP 为磷酸三丁酯。

2.1.5 电子结构和价键特征

锆和铪分别是第 5 和第 6 周期的 IVB 族元素, 它们的电子结构分别是 $[Kr]4d^2 5s^2$ 和 $[Xe]4f^{14} 5d^2 6s^2$ 。金属原子半径(包林)是 Zr : 145pm; Hf : 144pm。+4 离子半径是 Zr^{4+} : 80pm; Hf^{4+} : 81pm。这些结构特点决定了锆和铪在性质上的类似性。它们在形成化合物时主要是共价型的。

由于 $(n-1)d^2 ns^2$ 电子结构所决定的, 像 Ti 一样, 锆和铪可以有氧化态为 I, II 和 IV 的化合物。它们生成的低氧化态化合物比低氧化态的钛更不稳定, 容易被氧化和歧化。它们的低氧化态卤化物 MX_2 和 MX_3 常是化学性质活泼的不挥发性固体, 并且是聚合型的含卤桥的高分子物质, 其中的金属原子一般是 6 配位的。对 M(IV) 化合物来说, 配位数可以是 6, 7, 8 和 9。配位数 4 的化合物很少见, 即使是常见的四卤化物 MX_4 , 在固态中都是含卤桥的大分子化合物, 在其中金属原子是 6 配位的。仅在蒸气状态中 MX_4 才

是正四面体型的单分子。还有一种情况是,当配体具有空间位阻和 π 酸性(反馈电子)时,才可能生成少数配位数为4的四面体化合物如 $M(BH_4)_4$, MI_4 , $M(\text{烯丙基})_4$, $M(NR_2)_4$ 等。

在锆和铪化合物中,8配位比较常见。

在与强 π -酸配体结合时,锆也可以表现出不寻常的表观低氧化态0, -1和-1,例如 $Zr(bipy)_3$, $[Li(THF)_4]^+$, $[Zr(bipy)_3]^-$ 和 $[M(THF)_4]_2^+$, $[Zr(bipy)_3]^{2-}$ 。在后三个化合物中正是6配位的。

2.1.6 锆和铪的核性质

锆和铪的稳定同位素、天然丰度、原子质量和热中子俘获截面等数据汇列在表23.46中。

表 23.46 锆和铪的稳定同位素

同位素	丰度(%)	原子质量	中子俘获截面(b)
^{90}Zr	51.46	89.9043	0.1
^{91}Zr	11.23	90.9053	1.0
^{92}Zr	17.11	91.9046	0.2
^{94}Zr	17.40	93.9061	0.1
^{96}Zr	2.80	95.9082	0.1
平均值		91.22	0.18
^{174}Hf	0.18	173.9403	400
^{176}Hf	5.20	175.9435	<30
^{177}Hf	18.50	176.9435	370
^{178}Hf	27.15	177.9439	80
^{179}Hf	13.75	178.9460	(0.2+65)
^{180}Hf	35.24	179.9468	10
平均值		178.49	105

锆具有很低的热中子吸收截面,结合它的优良机械加工性能,使锆成为原子反应堆极为理想的结构材料。铪具有很高的热中子吸收性能,使它成为金属锆中不受欢迎的杂质,由于原子能工艺的发展,促进了锆铪分离研究工作的迅猛发展。另一方面,铪的高热中子吸收性能也有有利的一面,可用它于制造原子反应堆中吸收中子的控制棒。

可以从铀的裂变产物中分离出放射性同位素 ^{98}Zr ($t_{1/2}=65\text{d}$, β -放射体), 它可用于锆的示踪研究。同样, ^{181}Hf ($t_{1/2}=45\text{d}$, β -放射体), ^{179}Hf ($t_{1/2}=19\text{s}$) 和 ^{180}Hf ($t_{1/2}=5.5\text{h}$) 都是铪示踪研究中的有用同位素。

虽然锆(^{91}Zr , $I=\frac{5}{2}$)和铪(^{177}Hf , $I=\frac{1}{2}$ 或 $\frac{3}{2}$)是有核自旋的稳定同位素, 但它们对于核磁共振研究似乎并不重要, 但对低价化合物的电子自旋共振光谱研究中却是重要的。

已观察到铪有穆斯堡尔效应, 但锆无此种效应。

2.1.7 金属的物理性质和化学性质

金属锆和铪都有同位素异构现象, 各有低温的 α 变体(六方紧密堆积结构)和高温的 β 变体(立方系), 但它们的转变温度不同(Zr , 862°C ; Hf , 1750°C), 它们的一些物理性质汇列在表 23.47 中, 应该注意的是, 它们的一些性质对存在的杂质是十分敏感的。

表 23.47 锆和铪的物理性质

性 质	Zr	Hf
熔点($^\circ\text{C}$)	$2128 \pm 15^{\text{a}}$	2150^{b}
沸点($^\circ\text{C}$)	3578^{b}	5400^{b}
转变温度, $\alpha \leftrightarrow \beta$ ($^\circ\text{C}$)	862^{c}	1750^{b}
转化热, ΔH_f (kJ/mol)	3.85^{a}	—
密度, α 变体	6.50^{e}	13.3^{b}
β 变体	6.41^{c}	—
比热(J/g)	0.25^{c}	—
熵 S°_{298} [$\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$]	38.95^{a}	54.8^{b}
升华热(kJ/mol)	608.4^{a}	—
磁化率 χ_m ($\times 10^6$)	$+122.0^{\text{d}}$	$+75.0^{\text{b}}$
电阻率 20°C ($\mu\Omega/\text{cm}$)	$40.0^{\text{b}, \text{f}}$	35.1^{b}

a) JANAF Thermochemical Tables.

b) Handbook of Chemistry and Physics, 48th ed., Chemical Rubber Co., Cleveland (1967-8).

c) A. D. Schwabe, Zirconium and Zirconium Alloys, ASM, Cleveland (1953), p. 292.

d) H. Kato, Trans. AIME, **215** (1959) 876.

e) G. B. Skinner and H. L. Johnston, J. Chem. Phys., **21** (1953) 1383.

f) 低于 0.55K 时显超异性, T. S. Smith and J. G. Daunt, Phys. Rev., **88** (1952) 117.

一些其他物理性质已和钽的性质一道汇列在本专题 1.1.7 的表 23.1 中了。

锆和铪除了晶相转变温度($\alpha \leftrightarrow \beta$)有较大差异之外,还有较大差异的是它们的密度,由于 Zr 和 Hf 有相似的金属原子半径,所以它们密度的比值差不多等于它们原子量之比(即 1:2)。

在室温下经锻铸的块状锆有极强的抗腐蚀性,对许多化学试剂不发生作用。人们认为在金属锆表面上有一层氧化物膜,这是它缺少化学活性的原因。在高温下它们缓慢地与王水、磷酸、盐酸和硫酸发生作用。它也会与熔融的 NaHSO_4 、 Na_2CO_3 和 Na_2O_2 反应,但与熔化 NaOH 反应时会生成一层黑色的盖膜,阻止了进一步反应。

在高温下锆容易可逆地与氢反应,与氧、氮和卤素反应。微细分散的锆粉是可燃的,可用在闪光灯泡中和作为真空管中的吸气剂(O_2 和 N_2 捕收剂)。

锆能同很多金属生成合金,加入少量锆于其他金属中有利于提高金属性能,但在锆中加入少量其他金属却往往会损坏锆的可贵性质(如抗腐蚀性能)。不过有一种锆合金(Zr 中加了 $\sim 2.5\%$ Sn 和 0.3% 的 Fe, Cr, Ni)却有很高的抗腐蚀性。锆铌合金用于超导磁体。

锆的优良机械性能,强的抗腐蚀性以及低的中子吸收截面,使锆在核反应堆工艺中占有极为重要的位置。它也在化工厂家中用作结构材料。锆没有毒性,能与人体组织相容,故在医疗外科中用作人工关节和四肢的结构材料(代替钽)。

西方国家 1977—1979 年锆的消费结构大约是:商业原子能发电占 75%,军用堆占 12.5%,耐腐蚀材料、摄影闪光材料和电子工业占 12.5%。1978—1982 年世界锆生产能力和产量统计在下面表 23.48 中。

国外铪主要用作军用核反应堆的控制棒和紧急停堆棒。商业发电堆因铪价贵一般不用。另外用作合金添加剂等。表 23.49 列

表 23.48 西方国家铝的生产能力和产量(吨/年)

国家, 厂家	年份				
	1978	1979	1980	1981	1982
能 力	美国特尼达因-华昌公司	2200—3000	2200—3000	2200—3000	2200—3000
	美国西部铝公司	—	1300—1800	1300—1800	1300—1800
	法国塞佐司公司	800	—	1600	1600
	日本矿业公司	400	—	1000	300
	加拿大埃尔多拉多核公司	300	—	300	300
年 产	日本石井/三井公司	—	—	—	筹建中
	美国	2400~2600	约 2600	约 2200	} 约 3600
	日本	432	约 400	约 400	
	法国	—	—	—	

出了1970—1979年美国的铅应用量。

表 23.49 美国近年铅的应用量(吨)

年 项目	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	平均用量	结构(%)
反应堆	26	28	30	30	27	25	23	25	23	22	26	79
玻璃陶瓷	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	6
照相	/	2	2	2	2	2	2	1	/	/	1	3
其它	2	1	1	1	1	1	1	7	15	21	4	12
总计	29	33	35	35	32	30	28	35	40	45	33	100

2.1.8 分析化学

由于锆和铅在水溶液中不生成稳定的低价化合物,所以它们的分析手续仅限于四价化合物的化学。

锆和铅象钛和若干其他金属元素一样,能生成难溶的氢氧化物。锆的一种有效“点滴试验”试剂是对二甲氨基偶氮苯腙酸,它在盐酸溶液(1—2mol/L)中在有过氧化氢存在下与锆(IV)生成红棕色沉淀。在盐酸溶液中的绛桔酸(1,2,3,5,6,7-六羟基蒽醌)可以用来鉴别锆(深红紫色)和铅(浅粉红色)。

在定量分析操作中有一些重量法,包括(1)用苯乙醇酸进行沉淀之后灼烧成 ZrO_2 ; (2)用磷酸盐沉淀之后灼烧成 ZrP_2O_7 。在容量法中,可在 pH2.0 用 EDTA 并用 $Bi(III)$ 溶液反滴定,以硫脲为指示剂。也可用分光光度法,使用的显色剂为茜红 S(在 550nm)、邻苯二酚紫(在 650nm)或二苯甲酚橙。

为定量测定锆和铅,可以用质谱法, X 射线光谱法和中子活化法等近代器械方法。

关于锆和铅的分析化学在 I. M. Kolthoff, P. J. Elving, Treaties on Analytical Chemistry, Part I, Vol. 5, p. 61, Interscience, New York (1961) 中有详细的论述。

2.2 锆和铪的化合物

2.2.1 合金

Blumenthal 在他的专著 *The Chemical Behaviour of Zirconium*, Von Nostrand, Princeton (1958) 中详细论述了锆的二元合金, 包括 Zr 与 Be, Al, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Sn, Sb, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Ag, W, Os, Ir, Pt 和 Au 等的合金。可从此书以及其他专著获得有关详细信息。在核工艺中曾详细研究了锆-铀二元合金体系, 而在超导合金的发展研究中曾详细研究过锆-铌二元体系。除了碱金属和某些碱土金属外, 锆和铪能分别与大多数金属元素生成金属间化合物。

有关锆和铪合金的文献资料可参考的还有 P. Pascal, *Nouveau Traite de Chimie Minerale*, Tome IX, Masson, Paris (1963); G. L. Miller, *Zirconium*, Butterworth, London (1954); K. Schubert, *Metal*, **20** (1966) 424; C. Laverick, *Argonne Nat. Lab. Rev.*, **3**(1966)11.

2.2.2 氢化物

锆和铪能可逆地吸收分子氢生成组成范围为 $M-MH_2$ 的许多固体物相, 其平衡决定于温度和氢气压力, 温度升高时氢的吸收量降低, β -相比 α -相能吸收更多的氢。有了 X 射线衍射技术之前, 这些金属氢化物的性质一直未被了解。现在已经确知 α -变体吸收氢形成固溶体, 组成可以达到 $\sim ZrH_{0.05}$, β -相吸收氢可达组成 $ZrH_{0.25}$ 。已经检出了许多物相, 例如, δ -相最后可以达到极限组成 ZrH_2 , 具有变形氟化钙结构。在这些氢化物中成键的精确本性迄今尚未完全弄清楚。含有式组成为 $Zr-H$ 的共价锆氢化合物留在后面 2.2.19 节中讨论。

2.2.3 氧化物

锆和铪生成的主要氧化物是 MO_2 ，可以制得它们不稳定的气态一氧化物 MO ，更低的氧化物如 Zr_3O 和 Zr_6O 曾有过报道。

(1) 低价态氧化物。锆-氧体系的相图已经作出，从中发现氧溶解在金属(α -变体)中生成 $\text{Zr}-\text{ZrO}_{0.29}$ 区间的固溶体。没有迹象表明生成了独立的物相 ZrO 。到了 1968 年 Kovba 等人宣称生成了有序结构的 Zr_6O 和 Zr_3O ，这两个低氧化物都是半导体。

(2) ZrO 。曾用光谱的方法测定出在太阳和星球中有 ZrO ，它是将 ZrO_2 或 Zr/ZrO_2 混合物加热而得到的一种挥发性氧化物。经质谱测定它的气化热 $\Delta H_f(\text{ZrO})_{2300^\circ\text{C}} = 648.5 \text{ kJ/mol}$ 。

(3) ZrO_2 。二氧化锆在自然界存在为斜锆石，它往往含有一些锆英石、硅砂和铁、铝、钛的氧化物作为杂质。精炼 ZrO_2 和从锆英石中制备它的方法已在 2.1.4 节介绍过。

已经确知二氧化锆有三种多晶型变体——单斜系、四方系和立方系三种晶型，但由于转变温度对于杂质是敏感的，它们的转变温度迄今未精确测得。对 ZrO_2 来说，单斜型 $\leftrightarrow$ 四方型 $\sim 1100^\circ\text{C}$ ；四方型 $\leftrightarrow$ 立方型 $\sim 1900^\circ\text{C}$ ，对 HfO_2 而言，单斜型 $\leftrightarrow$ 四方型 $\sim 1500-1900^\circ\text{C}$ ；四方型 $\leftrightarrow$ 立方型靠近熔点。单斜型变体含有 7 配位的金属原子(图 23.15)，在 ZrO_2 的四方—三角底座多面体中 $\text{Zr}-\text{O}$ 键长是：四方底座，215—228pm(图 23.15 中 I)；三角底座 205—216pm(图 23.15 中 I)。将四烷氧基锆进行热解可以得到微细粒子的立方型 ZrO_2 变体。它们的一些物理性质提供在表 23.50 中。

经煅烧过的二氧化物很不活泼，它们能被热浓硫酸和热浓盐酸所侵蚀，与氯化亚硫酸缓慢地反应生成 $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{SOCl}_2$ 。二氧化锆可以被氯和碳氯化，或与四氯化碳反应，生成 ZrCl_4 。在高温(800—1500 $^\circ\text{C}$)下 ZrO_2 可与多种金属氧化物发生反应，在电弧炉中 ZrO_2 与碳反应生成 ZrC 。

ZrO_2 的高熔点、高折射率、低热膨胀系数和高电阻率使它成为重要的耐高温材料并用于陶瓷遮光剂和陶瓷绝缘材料。在

表 23.50 ZrO_2 和 HfO_2 的物理性质

性 质	ZrO_2	参考资料	HfO_2	参考资料
熔点(K)	2670	a)	~2800	
沸点(K)	4548	a)	5400	b)
密度, 单斜型	5.85	b)	9.68	b)
四方型	6.16	b)	10.01	b)
单元胞参数(pm) 单斜型	$a=516.9, b=523.2$		$a=5.11, b=5.34,$	
	$c=534.1, \beta=80^\circ 45'$	d)	$c=5.28, \beta=99^\circ 44'$	b)
四方型	$a=508.5, c=516.6$	b)	$a=5.14, c=5.25$	b)
立方型	$a=5.10$	b)		
生成热(kJ/mol)	-1097.5	a)	-1147.7	e)
热容 $[J/(K \cdot mol)]$	$48.62 + 43.77 \times 10^{-3}T - 7.435 \times 10^5 T^{-2}$	b)		
折射率, 单斜型	2.15	b)		
四方型	>2.15	b)		
磁化率(g^{-1})	-0.112×10^{-6}	b)	-0.110×10^{-6}	b)
热膨胀系数(K^{-1}) 单斜型	$\sim 7 \times 10^{-6}$	b)	5.8×10^{-6}	b)
四方型	$\sim 12.8 \times 10^{-6}$	b)		
转变温度, 单斜 $\leftrightarrow$ 四方(K)	1478			
转化热(kJ/mol)	5.94	a)	~2073	c)

a) JANAF Thermochemical Tables, Dow Chemical Company, Midland, Michigan (1967).

b) P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome IX, Masson, Paris (1963).

c) J. Lefèvre and R. Collongues, Bull. Soc. Chim. France (1961) 74.

d) J. D. McCullough and K. N. Trueblood, *Acta Cryst.*, **12** (1959) 507.e) E. J. Huber and C. E. Holley, *J. Chem. Eng. Data*, **13** (1968) 252.

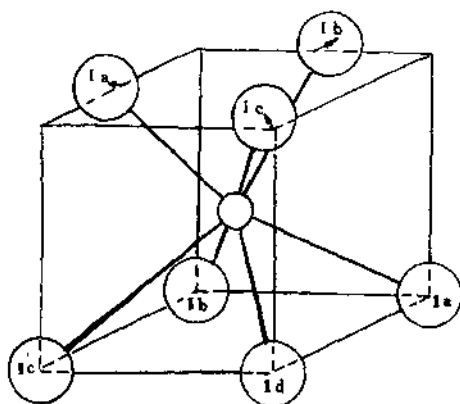
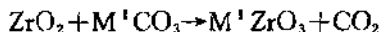


图 23.15 单斜型(斜锆石) ZrO_2 小圆代表 Zr 原子,大圆代表氧原子

1100℃左右的相变(单斜型 $\leftrightarrow$ 四方型)可能会造成一些麻烦,但向其中加很少百分之几的氧化钙或氧化钇就生成为立方型的“稳定二氧化锆”,可在高于 2000℃的温度下具有很好的耐高温性质。二氧化锆对于烃的裂解和多种多样的其他有机反应有催化性,可以单独使用,也可用为助催化剂。

2.2.4 锆酸盐和铪酸盐

在高温下 ZrO_2 同金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐反应生成所谓的“偏锆酸盐”:



事实上并不存在独立的 ZrO_3^{2-} 阴离子,因此锆酸盐和铪酸盐最好是看作是高分子的混合金属氧化物。与二价金属生成的锆酸盐 $\text{M}'\text{ZrO}_3$ 往往具有钙钛矿型结构,而对于三价金属的锆酸盐来说,其结构型式决定于组成和三价离子的半径。例如对较大离子而言 ($\text{M}' = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) $\text{M}'_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 生成为绿烧石型结构,而对较小离子而言 ($\text{M}' = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 则生成为 $\text{M}'_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 和其他比较复杂的物种,它们都具有氟化钙(萤石)结构。已知的其他混合氧化

物有 TiZrO_4 , V_2ZrO_7 , $\text{Nb}_{10}\text{ZrO}_{27}$, $\text{Nb}_{14}\text{ZrO}_{37}$, Mo_2ZrO_4 和 W_2ZrO_8 。此外的一些三元和四元金属氧化物体系如 $\text{M}_2'\text{O}-\text{M}'\text{O}-\text{ZrO}_2$ 和 $\text{M}'\text{O}-\text{M}_2'\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 也都有过研究。从它们的高分子结构可以断定, 锆酸盐和铪酸盐具有高熔点(往往 $>2500^\circ\text{C}$), 因而有某些工业用途。它们的电性也曾进行过广泛的研究。

2.2.5 硫化物、硒化物和碲化物

锆或铪与硫或硫化氢反应可以生成多种多样的硫化物。另一种办法是用氧化物 ZrO_2 、碳化物 ZrC 或四氯化物作为原料, 用硫、硫化氢或二硫化碳作为含硫试剂, 不过从氧化物有可能生成硫氧化物 ZrOS 的倾向, 这个化合物也含有 7 配位的锆原子。已知锆和铪有许多硒化物和碲化物。

(1) 硫化物。硫化锆的一些物相是非整比的, 这在文献中曾引起过困扰, F. Jellinek 在 1963 年曾对此问题作过综述[F. Jellinek, *Arkiv. Kemi.*, **20**(1963)447]。下列硫化物已被确定: 三硫化锆 ZrS_3 , 二硫化锆 ZrS_2 和低硫化锆 $\text{ZrS}_{1.54-0.9}$ 和 $\sim\text{ZrS}_{0.7}$ 。将锆粉和过量硫在 $600-800^\circ\text{C}$ 加热可以得到 ZrS_3 的橙色单斜固体(密度 $d^{25}=3.66$)。它对硫酸或碱所表现的反应活性不很高。

据报道制备 ZrS 的最好方法是將四方型 ZrO_2 与二硫化碳在一起加热。二硫化锆存在的组成区为 $\text{ZrS}_{1.8-2.0}$, 它是一种红紫色固体, 含有与硫八面体键合的锆原子($\text{Zr}-\text{S}=256\text{pm}$), 具有 CdI_2 型结构。值得注意的是, Zr 在 ZrS_2 中的配位数低于在 ZrO_2 中的配位数。 ZrS_2 表现为一种半导体, 它对空气和水稳定, 但容易与氧化剂发生作用。

将二硫化物放在真空中加热, 可以得到低硫化物, 有时获得为升华物。 $\text{ZrS}_{1.54-0.9}$ 相区具有变形立方型(NaCl)结构。晶状的 $\text{ZrS}_{0.7}$ 是六方对称的, 具有碳化钨(WC)或变形碲化镍(NiAs)结构。

(2) 硒化物和碲化物。与硫化物相对应的一些硒化物和碲化物也都是已知的。例如 ZrS_3 , ZrSe_3 , ZrTe_3 , HfS_3 和 HfSe_3 都是单斜型的, 而 ZrS_2 , ZrSe_2 , HfS_2 和 HfSe_2 则都是六方型的。锆和铪的低硒

化物和低砷化物也都与相应的硫化物类似。

2.2.6 氮化物、磷化物和砷化物

通过单质的直接反应或化合物(如卤化物)与氮或氮/氢混合物的反应可以得到锆和铪的氮化物。曾有人对四卤化锆氮合物的反应可以得到锆和铪的氮化物。曾有人对四卤化锆氮合物 $ZrX_4 \cdot nNH_3$ 的热分解做过不少研究工作,一致认为在 700—900℃ 左近生成了一种棕色中间化合物 Zr_3N_4 , 但它在更高温度下 ($\sim 1000^\circ C$) 分解成黄色的 ZrN 。氮化物 ZrN 和 HfN 属立方系 ($NaCl$ 结构), 它们具有高熔点(分别为 $2980^\circ C$ 和 $3310^\circ C$)。 ZrN 在温度低于 8.9K 时变成为超导体。 ZrN 具有弱的顺磁性, 反应活性不很高, 但它能同王水、浓硫酸、氢氟酸和热碱溶液反应。

锆和铪生成许多磷化物, 例如 ZrP_2 , HfP_2 , ZrP , HfP , Zr_3P , Hf_3P , Hf_2P 和 Hf_3P_2 。 T. Lundström 等人曾已指出某些这些化合物具有极为复杂的结构 [T. Lundström et al., *Acta Chem. Scand.*, **22**(1968) 2395]。

锆和铪已报道有许多砷化物, 例如 $ZrAs_2$, $ZrAs$, $HfAs_2$, $HfAs$, Hf_2As , Hf_3As_2 和 $Hf_{1.07}As$, 它们有些结构是很复杂的。 $ZrAs_2$ 的结构已经测定过, 它具有 $PbCl_2$ 结构, 其中每个 Zr 原子被 9 个 As 原子所配位(图 23.16)。

Hulliger 给 VB 和 VB 族元素与过渡金属的化合物的晶体结构撰写了一篇很好的综述报告 [F. Hulliger, *Structure and Bonding*, **4**(1968)83]。 锆氮化物的一些性质汇列在表 23.51 中。

表 23.51 锆、铪的硼化物、碳化物、硅化物和氮化物的物理性质

性质	ZrB_2	ZrC	HfC	$ZrSi$	$HfSi$	ZrN
熔点(°C)	3050 ^{a)}	3500 ^{a)}	3890	*	2100	
热容 [298K, cal/(K·mol)]	48.242 ^{a)}	36.64 ^{a)}				40.42
生成热(kJ/mol)	-301.7 ²⁾	-170.3 ^{d)}	-218.8 ^{d)}	-123.0 ^{e)} ‡		-336.5 ¹⁾
密度	6.1 ¹⁾	6.7	12.6	5.56 ¹⁾		7.18 ^{a)}

续表 23. 51

性质	ZrB ₂	ZrC	HfC	ZrSi	HfSi	ZrN
热膨胀系数 (10 ⁶ K ⁻¹)	5.5	7.5				

* Hf₅Si₃, 2300; HfSi₂, 1700.

‡ Zr₂Si, -111.3; Zr₃Si₃, -111.3; Zr₃Si₂, -79.5; Zr₅Si₄, -90.79; ZrSi₂, -62.76; HfB₂, -326.4^{b)}.

† ZrB, 5.7.

‖ Zr₂Si, 5.96; Zr₅Si₃, 5.82; Zr₃Si₂, 5.86; ZrSi₅, 4.73.

* * Zr₃N₄, 5.9^{c)}.

a) JANAF Thermochemical Tables, Dow Chemical Co., Midland, Michigan (1967).

b) R. B. Kantor and E. N. Fomichev, *Teplotiz. Vys. Temp.*, **5** (1967) 48; *Chem. Abs.*, **66** (1967) 6311g.

c) O. C. Trulson and H. W. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 2531.

d) A. D. Mah, U. S. Bur. Mines Rept. Invest. (1964) 6518; *Chem. Abs.*, **61** (1964) 13206d.

e) Y. M. Golutvin and E. G. Maslennikova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metals* (1968) 193; *Chem. Abs.*, **69** (1968) 13519a.

f) M. Hoch, D. P. Dingley and H. L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 304.

g) R. Juza, A. Rabenau and I. Nitschke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **332** (1964) 1.

h) G. K. Johnson, E. Greenberg, J. L. Margrave and W. N. Hubbard, *J. Chem. Eng. Data*, **12** (1967), 133; *Chem. Abs.*, **66** (1967) 49782h.

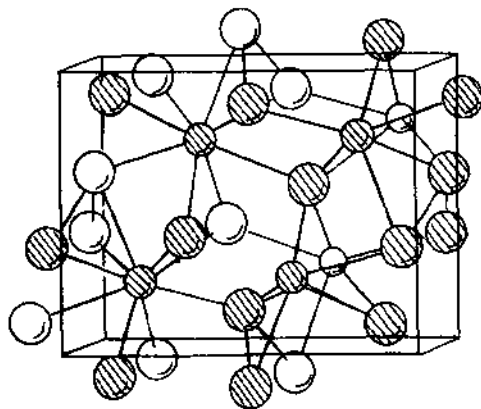


图 23. 16 砷化锆 ZrAs₂ 的结构 小圆代表 Zr 原子; 大圆代表 As 原子

2.2.7 碳化物、硅化物和锆化物

以金属、氧化物或卤化物为原料,可以通过多种多样的方法制备碳化物 ZrC 和 HfC 。工业合成方法是在电弧炉中用碳还原二氧化锆来制备 ZrC 的。

这些碳化物具有面心立方晶格,有金属外貌并能传导电流。由于二级 Zeeman 效应,它们都是弱顺磁性的。它们能同 TiC , NbC 和 TaC 生成固溶体。化学式 MC 代表把碳原子插入于锆晶格的八面体孔穴而得到的一种极限结构,很容易产生在组成上碳原子不足的有缺陷结构,由于氮原子也能占入八面体空位(参见 ZrN),有可能制得碳氮化锆,工业上生产的氮化锆含有几乎等原子比的碳、氮和氧,组成式为 $Zr(C,N,O)_x$,式中 x 约为 1。

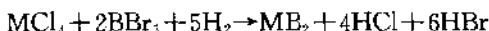
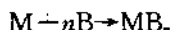
这些碳化物在正常情况下具有一定的化学惰性,但在高温下它们很容易同氧、卤素等反应,它们都有很高的熔点(ZrC , $\sim 3530^\circ C$; HfC , $\sim 3887^\circ C$)。文献中报道的它们的熔点常出现互相矛盾的数据,根据这两个化合物的性质,这应是不足为奇的。

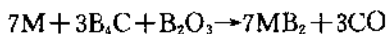
锆-硅体系包含有若干个化合物,即 $ZrSi_2$, $ZrSi$, Zr_5Si_4 , Zr_3Si_2 , Zr_2Si 和 Zr_3Si 。以前报道过的 Zr_6Si_5 后来发现是 Zr_5Si_4 。关于这些化合物的结构可参阅 B. Aronsson et al., *Borides, Silicides and Phosphides*, Methuen, London (1965)。

一些锆化物例如 $ZrGe_2$, $HfGe_2$, $ZrGe$, Zr_3Ge_3 , Hf_3Ge_3 和 Zr_3Ge 在文献中有过报道。碳化物和硅化物的一些物理性质收列在表 23.51 中。

2.2.8 硼化物

锆和铪都能生成 MB 和 MB_2 型的硼化物,但锆也生成 ZrB_{12} 。制备硼化物可以有多种多样的方法[N. N. Greenwood et al., *Quart. Rev.*, **22**(1966)441.],但下列方法是最合宜的:





(1)ZrB₂。 一硼化锆具有面心立方晶格($a=465\pm 3\text{pm}$),在 3.3K 时它变成为超导体,但相应的铪化合物在温度低到 1.2K 也不成为超导体。对于锆和铪的一硼化物已报道的化学信息是不多的。

(2)ZrB₂。 二硼化锆具有金属性并结晶成六方层状晶格。每个硼原子位于由 6 个金属原子组成的三角柱状的簇中,每个金属原子则与 12 个 B 原子和 8 个 Zr 原子配位。参阅关于二硼化物的化学活性的报告时必须加小心,因物相纯度和分散状态对它们的性质有重要的影响。与酸的水溶液反应会放出氢;可将浓硫酸还原成二氧化硫,大多数氧化酸(如硝酸)能与二硼化物反应。氟与二硼化物猛烈反应生成金属四氟化物。热碱液与硼化物缓慢地反应。

(3)ZrB₁₂。 十二硼化锆也表现有金属性并生成立方系晶体($a=740.8\text{pm}$)。硼原子组成 B₁₂立方八面体的高分子队列,金属原子处在孔穴中被 8 个 B₁₂单位所包围,使每个金属原子有 24 个最近邻的硼原子。

在 Greenwood 的综述(见上文)中对硼化锆中化学键的本性作了讨论。这些硼化物的物理性质收列在表 23.51 中。

2.2.9 卤化物和卤氧化物

过去 20 年中对锆和铪的卤化物曾做过大量的研究工作,Canterford 和 Colton 所撰写的关于第二和第三过渡元素的卤化物的专著[J. H. Canterford and R. Colton, Halides of the Second and Third Row Transition Metals, Wiley, London(1968)]是一本极好的参考书。

在这一节里我们将讨论二元卤化物 MX_y、卤氧化物 MOX₂ 和络合卤化物[MX_y]²⁻,但不讨论其他卤化物如 MX_yL₂(L=另一阴离子配体)。后一类化合物将在其他配体 L 的标题下予以讨论。锆和铪卤化物的一些物理性质提供在表 23.52 中。

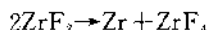
(1)二卤化物, MX₂。 锆和铪生成二卤化物的容易程度是依

表 23.52 铈和铅卤化物的一些物理性质

性质	ZrF ₄	HfF ₄	ZrCl ₄	HfCl ₄	ZrBr ₄	HfBr ₄	ZrI ₄	HfI ₄	ZrCl ₃	ZrBr ₃	ZrI ₃
熔点(°C)	932		438	432	430	424.5	500	499 (120--150°C)			
蒸气压, A ^{a)}	12.5	12.91	(s)11.7	11.7	12.268	11.697	10.59	10.93	11.632	8.367	(275--325°C) 12.47
B									6246	4671	8700
升华热(kJ/mol)	11400	12460	5700	5200	5945	5237	5730	5586			
生成热(kJ/mol)		100.4	100.4								
生成焓[(K·mol)]	-1912.0	-1930.5	-981.1	-991.6	-759.8	-836.8	-484.9		-719.6	-631.8	-430.9
生成自由能(kJ/mol)	339.6								200.8		
298K		-1829.2	-892.8		-721.7		-487.8				
密度											
磁矩, 293K(B. M.)	4.5	7.13	2.803						0.4	0.4	
红外光谱(cm ⁻¹)											
ν_1			380								
ν_2			102								
ν_3	668		421								
ν_4	190		112								
M-X 键长(pm)	210		233	233	244	243			255		
电子光谱(cm ⁻¹)									17300		
									21000		

a) 蒸气压 $\lg p - A - B/T$, p 的单位为 mmHg (非标准单位), 1 mmHg = 133.322 Pa.

如下顺序而递降的 $I > Br > Cl > F$ 。关于二氟化物的信息报道的很少。 ZrF_2 是一种黑色正交系晶状固体 ($a = 409, b = 491, c = 656 \text{ pm}$)，它是用原子氢在 350°C 还原四氟化锆而制得的。它容易被空气或酸的水溶液氧化，并在 800°C 发生歧化：



锆和铪的二氯化物是通过三氯化物的歧化而制备的：



一个较新的制备纯 $ZrCl_2$ 的方法是用金属锆在 675°C 还原二氯化锆。二氯化锆是一种黑色固体，不溶于乙醇、乙醚或无空气的水中。它能溶于热浓酸中并放出氢。

锆和铪的二溴化物都是黑色固体，它们是将三溴化物在低于 400°C 的温度下歧化而制得的。

二碘化锆曾通过三碘化锆在 $360-390^\circ\text{C}$ 的歧化反应而制得的。在更高的温度下二碘化锆歧化成金属锆和四碘化锆。

(2) 三卤化物 MX_3 。由于四氟化锆不容易在加热条件下被金属锆还原，为制备三氯化锆曾发展了一些其他方法。例如 Ehrlich 等人通过氢与氟化氢混合气在 750°C 的作用将氢化锆转化为 ZrF_3 。这个蓝灰色顺磁性固体可以稳定到约 850°C ，超过此温度时它即歧化成锆和四氟化锆。X 射线衍射研究发现它具有 RO_3 结构，含有共用角顶的 ZrF_6 八面体， $Zr-F = 198 \text{ pm}$ 。

四氯化锆在多种不同条件下与锆、铝或氢共热可以被还原成三氯化锆。由于三氯化锆在高于 400°C 时歧化，很重要之点是控制温度和四氯化锆蒸气压力以便制得有合理纯度的产品。虽然人们发现两个平衡 $Zr + 3ZrCl_4 \rightleftharpoons 4ZrCl_3$ 和 $Hf + 3HfCl_4 \rightleftharpoons 4HfCl_3$ 之间差别很小，但 Newnham 宣称 [*J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957) 5415]， $ZrCl_4$ 被金属锆还原的速度比 $HfCl_4$ -Hf 体系的还原速度快得多，这个现象就形成成为锆-铪分离的方法之一。三氯化锆是一种蓝黑色的活性固体，溶解在水中会放出氢。X 射线粉末衍射研究表明它是多晶形的，这可以说明何以早期的结构数据是不相符合的。它的 β -变体具有六方系晶格，含有(通过氯桥而共用棱面的) $ZrCl_6$ 。

八面体单位所形成的直线形长链聚合物($Zr-Cl=255\text{pm}$, $Zr-Zr=307\text{pm}$)。它的磁化率($\mu_{\text{eff}}\sim 0.4$)反常地低表明它是反铁磁性的。Dahl 等人用简单分子轨道法(D_{3h} 局部对称)处理表明在它的结构中有金属-金属键[L. F. Dahl et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**(1964)2087]。

可以用制备三氯化锆相似的方法还原四溴化锆制备三溴化锆。依赖于所用的条件,三溴化锆可以制得为蓝黑色固体或是暗绿色的针晶,温度高于 350°C 时三溴化锆和三溴化铪都会歧化:



ZrBr_3 与 ZrCl_3 是同晶的($Zr-Br=267\text{pm}$, $Zr-Zr=316\text{pm}$)。它有反常低的顺磁性,它的反射光谱在 16.2kk 处有一配体场峰。

还原四碘化物也可以得到三碘化物 ZrI_3 和 HfI_3 ,它们都是蓝黑色固体。它们同 ZrCl_3 和 ZrBr_3 都是同晶型的($Zr-I=288\text{pm}$, $\text{Hf}-I=287\text{pm}$, $Zr-Zr=322\text{pm}$, $\text{Hf}-\text{Hf}=330\text{pm}$)。有报道说,用铝还原四碘化物制得的三碘化锆和三碘化铪可以分别得到两种结晶变体,黑色变体和绿色变体,但它们的化学性质和结构都是完全等同的。它们的磁化率都依赖于温度和外加场强,这种现象是用在六方系层内具有铁磁性和在层之间具有反铁磁性来解释的。温度高于 275°C 时三碘化物会歧化,但曾发现在 $275-325^\circ\text{C}$ 之间的平衡中存在一种中间产物 $\text{ZrI}_3 \cdot \text{ZrI}_2$,在 $325-400^\circ\text{C}$ 之间可以发生变到二碘化物的转化。在 1969 年 Strass 等发现,用金属铪在 $500-550^\circ\text{C}$ 还原四碘化铪得到一种中间产物 HfI_x ($x=3.46-3.00$)。它的磁化率、反射光谱和 x 射线数据都已测得(见表 23.52)。

(3)四卤化物 MX_4 。这两个元素的所有四卤化物都是已知的,它们都是结晶状固体,四氟化物与其他四卤化物不同的是它们与水化合生成稳定的水合物 $\text{MF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,而其他四卤化物会快速地向水反应生成卤氧化物。另外四氟化物倾向于把配位数增长到 7 和 8,而其他四卤化物则往往趋向于 6 配位。

四氟化锆可以用多种方法来制备,可以从金属,二氧化锆、碳化锆、硼化锆或氯化锆开始,用氟或氟化氢、或三氟化溴作为氟化剂。另一种方法是氟锆酸铵的热分解,后一化合物是可以从水溶液中分离得到的。已知 ZrF_4 有两种结晶变体, α -变体是在温度低于 450°C 时合成得到的,超过 450°C 时 α -变体即转变成 β -变体。这些晶体都是单斜系的,单晶 X 射线分析表明 $\alpha\text{-ZrF}_4$ 是一个含有带氟桥的 8 配位锆原子的大分子。锆的主体结构为反扭四方柱体, $\text{Zr}-\text{F}=210\text{pm}$ 。虽然它是高聚物,四氟化锆可以在高温下升华,在 800°C 的红外光谱在 668cm^{-1} 和 190cm^{-1} 处有谱峰,依据 T_d 对称它们分别相应于 ν_3 和 ν_4 (即为 $\text{Zr}-\text{F}$ 的拉伸和弯曲振动)。固态 $\alpha\text{-ZrF}_4$ 的红外谱峰出现在 550cm^{-1} ($\text{Zr}-\text{F}$ 拉伸频率), 320 、 295 和 255cm^{-1} ($\text{Zr}-\text{F}$ 弯曲频率)。四氟化锆似乎很近似于四氯化锆,但对它的研究较少。这两个四氯化物都与氢氟酸水溶液作用产生多种水合物和氟氧化物。一水合物 $\text{MF}_4(\text{H}_2\text{O})$ 和三水合物 $\text{MF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ 是经过详细表征的。X 射线分析发现这两个三水合物具有不同的结构。 $\text{ZrF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ 含有双聚分子,包括通过氟桥而共用棱边的两个十二面体(图 23.17)。每个 8 配位的锆原子键合着 3 个水分子、2 个氟桥和 3 个端梢氟原子。而 $\text{HfF}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ 虽然也含有 8 配位的金属原子,但它的结构有极大差异,它生成了具有双氟桥的变形反扭四方柱所组成的无限长链(图 23.18)。每个反四方柱含有 4 个氟桥、2 个端梢氟和 2 个配位水分子,“第三”个水分子则存在为晶格水。

将 ZrO_2 和 ZrF_4 一起加热 ($>550^\circ\text{C}$) 或通过 $\text{ZrF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ 和 $\text{HfF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ 的热分解都曾制得化学式为 MOF_2 的氟氧化物。

在三氯化砷介质中通过 $\text{ZrF}_4(\text{PCl}_5)_2$ 与三氯化砷的反应可以沉淀出二氯二氟化物 ZrCl_2F_2 。

以金属、二氧化物、硅酸盐、碳化物等等为原料,可以通过多种多样的氯化操作而容易地制得四氯化物。锆和铪的四氯化物都是白色晶状固体,会立即水解生成盐酸和水合氯氧化物 $\text{MOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_8$ 。四氯化物可在高温下升华,蒸气的电子衍射分析表明它

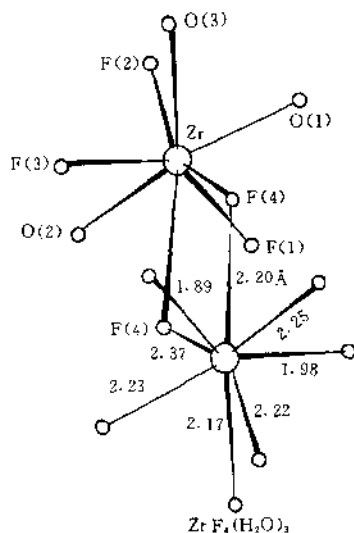


图 23.17 $\text{ZrF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ 的结构

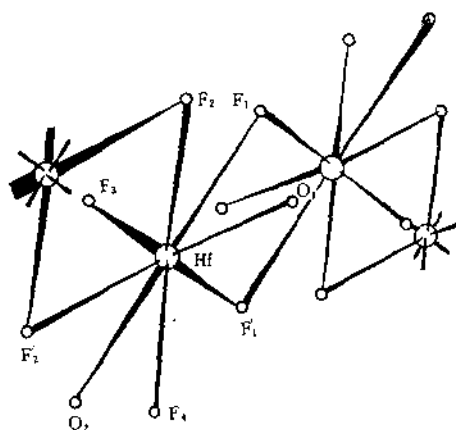
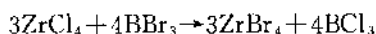


图 23.18 $\text{HfF}_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 的结构,图中仅绘示了 $[\text{HfF}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ 聚合长链的一部分
们是由四面体分子组成的 ($\text{Zr}-\text{Cl}=233\text{pm}$),这也与振动光谱

($\nu_1=388, \nu_2=102, \nu_3=421, \nu_4=112\text{cm}^{-1}$)的分析结果是一致的。固态下的红外和拉曼光谱表明 ZrCl_4 是由含氯桥共用棱边的八面体形 ZrCl_6 基团所组成的 Zr_2Cl_6 单位构成的聚合物($\text{Zr}-\text{Cl}$ 端梢 = 230.7pm , $\text{Zr}-\text{Cl}$ 成桥 = $249.8, 266.5\text{pm}$)。四氯化锆与四氯化铪可通过分级蒸馏或气相色谱而加以分离,这是锆铪分离的重要方法之一。锆、铪四氯化物能同很广范围的给体分子化合,并能同含羟基的配体发生氯置换反应。这些络合物将在后面加以讨论。典型的卤络合物汇列在表 23.53 中。锆和铪的四卤化物有足够的反应活性,它们是制备锆和铪的有机衍生物的最合适的起始材料。

无水 ZrOCl_2 是一种白色吸湿性固体,它是通过一氧化氯与四氯化锆在四氯化碳中的反应制备的,它的红外光谱在 877cm^{-1} 处有吸收峰表明它在结构上是由 $[\text{Zr}=\text{O}]^{2+}$ 离子和 $[\text{ZrOCl}_4]^{2-}$ 聚合离子所组成的离子型聚结体。四氯化锆在乙腈中部分水解生成的 ZrOCl_2 在 $>675\text{cm}^{-1}$ 区间却没有红外吸收,人们认为它具有一种不同的结构。

锆和铪的四溴化物可用制备四氯化物相应的方法来制备。一个比较有效的方法是利用四氯化锆与三溴化硼之间的卤素交换反应:



ZrBr_4 和 HfBr_4 经 X 射线衍射研究表明它们都有立方晶格 ($\text{ZrBr}_4: a=1095\text{pm}$; $\text{HfBr}_4: a=1091\text{pm}$), 空间群为 P_3 , 蒸气的电子衍射表明 $\text{Zr}-\text{Br}=244\text{pm}$ 和 $\text{Hf}-\text{Br}=243\text{pm}$ 四溴化物都是有反应活性的化合物,在性质表现上极近似于四氯化物。

表 23.53 锆和铪四卤化物与电中性配体的配体/金属的比值

配 体	ZrF_4	HfF_4	ZrCl_4	HfCl_4	ZrBr_4	HfBr_4	ZrI_4	研究方法 ^{a)}
一齿氧配体								
H_2O	3	1,3						X
Ph_2SeO			2					IR
POCl_3			1,2	1,2				$\Delta H, M$
R_3PO			2					IR

续表 23.53

配 体	ZrF ₄	HfF ₄	ZrCl ₄	HfCl ₄	ZrBr ₄	HfBr ₄	ZrI ₄	研究方法 ^{a)}
酯类			1,2	2	1,2		1,2	$\Delta H, M, D$
C ₆ H ₅ CHO			2					ΔH
(CH ₃) ₂ CO			2					D
氮化物			2,4		2			IR, n. m. r.
脲类	1		2					IR, M
醚类			1,2					IR, ΔH
THF			2	2	2			$\Delta H, n. m. r.$
双齿氧配体								
膦氧			1	1				IR, UV, Δ
二酯			1	1				$\Delta H, M, D$
二酮			1					IR, n. m. r.
一齿硫配体								
Me ₂ S			2					IR
THT			2	2	2			$\Delta H, n. m. r.$
一齿氮配体								
C ₆ H ₅ NH ₂			4					D
吡啶			2,3	2,3	2			IR, DP
咪唑类			2	2				IR
吡嗪类			2		2			IR
RCN			2		2			IR, UV, DP
Et ₂ NCH ₂ CN			1					IR
双齿氧和氮配体								
8-羟基喹啉			2					IR
EtO ₂ C · CH ₂			1					IR
· CN								
双齿氮配体								
Me ₄ en			1	1	1			IR
联吡啶			1,2	1,1.5	1			IR, χ
二氮菲			1	1	1			IR, χ
二腈			1,2					IR
磷和砷配体								
联膦			1	1	1			IR
联砷			2	2	2	2		IR, χ
联三砷					1			IR, χ

a) X = X 射线研究; IR = 红外光谱; ΔH = 热化学数据; M = 分子量测量; Δ = 电导测量; D = 偶极矩测量; n. m. r. = 核磁共振谱; DP = 离解压测量; χ = 磁化率测量。

四碘化物可用三种主要方法制备：(i)单质间的直接反应；(ii)三碘化铝在 400℃ 对金属的作用；和 (iii) 卤素交换反应，最合适的反应是三碘化铝与四氯化锆的反应。四碘化物都是橙黄色的固体，在温度高于 400℃ 时升华，它们的化学有报道的不多。四碘化铅显有多晶型现象，有三种结晶变体，其中之一具有立方晶格 ($a = 1176\text{pm}$)，类似于碘化锡(IV)。

(4) 络合卤化物。锆和铪生成很广范围的络合氟化物、少数络合氯化物和溴化物，但未见报道有络合碘化物。为锆和铪的分离人们曾深入地研究过氟锆酸盐和氟铪酸盐在溶解度上的差异。对这两类卤络合物的相平衡、热稳定性、红外和喇曼光谱、核磁共振谱、质谱和 X 射线结构分析都作过深入的研究，一些有关数据汇列在表 23.54 中。

(5) 八氟合金属酸盐， $[\text{MF}_8]^{4-}$ 。曾已发现在三元金属氟化物 $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ 中含有 ZrF_8^{4-} 和 BeF_4^{2-} 阴离子。八氟锆酸根离子具有因 Li^+ 离子的极化作用而变形的十二面体结构 ($\text{Zr}-\text{F} = 205, 216\text{pm}$)。曾在 MF/HfF_4 体系的相图中检查出八氟铪酸盐 K_2HfF_8 和 NH_4HfF_8 。 ZrF_8^{4-} 物种(图 23.19)的另一例子是六水合铜(II)盐 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot 2\text{ZrF}_8^{4-}$ (图 23.20)，在这个情况中锆的立体化学是反扭四方柱体 ($\text{Zr}-\text{F} = 2.05 - 2.11 \text{ \AA}$)。Davidovich 等人合成了 $\text{Cd}_2\text{MF}_8, \text{Cd}_2\text{MF}_8(\text{H}_2\text{O})_6, \text{M}'\text{MF}_8(\text{H}_2\text{O})_{12}$ ，式中 $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ； $\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ 。核磁共振研究表明 $\text{Zn}_2\text{MF}_8(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 含有 MF_8^{2-} 和 F^- ，但在 $\text{Cd}_2\text{MF}_8(\text{H}_2\text{O})_6$ 中所有的氟都是等同的，说明其中存在有八氟合金属酸根离子。

(6) 七氟合金属酸盐， MF_7^{3-} 。从金属四氟化物、二氧化物、碳化物或氮化物开始，可以用多种多样的方法如用 NH_4HF_2 、碱金属氟化物或四氟硼酸钾作氟化剂制备七氟合金属酸盐 $\text{M}'_3\text{MF}_7$ (式中 $\text{M}' = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ； $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$)。

铋、钾和铯盐成为立方系晶体，但钠盐却是四方系的。尽管已经做过许多 X 射线衍射研究， MF_7^{3-} 的立体结构尚未确知，目前人们比较倾向于承认它具有五角双锥结构。不过在化合物

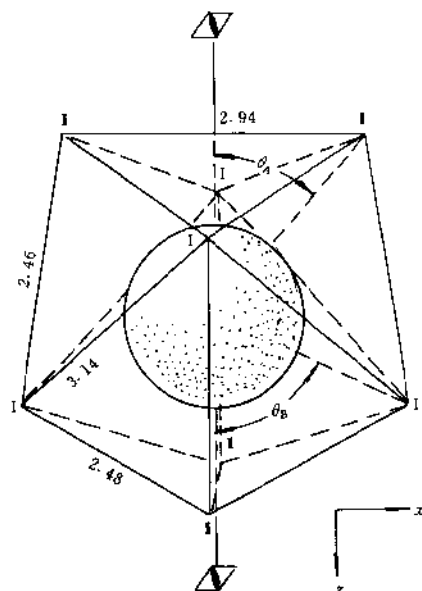


图 23.19 在 $\text{Li}_5(\text{BeF}_4)(\text{ZrF}_8)$ 中的 ZrF_8 十二面体单位
大圆代表 Zr 原子, 氟原子处在角顶位置 I 和 I

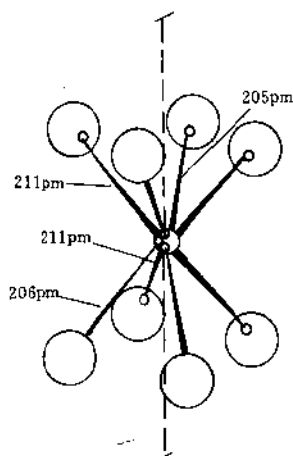


图 23.20 在 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]_2^+(\text{ZrF}_8)_2^-$ 中 ZrF_8 的反扭四方柱结构。小圆代表 Zr 原子, 大圆代表 F 原子

表 23.54 卤锆酸盐和卤钪酸盐络合物的物理性质

络合物 ^{a)}	熔点(°C)	配位结构 ^{b)}	键长(pm)			MX 频率(cm^{-1})		其他性质 ^{c)}
			MX(端基)	MX(桥键)	MM	拉伸	弯曲	
$\text{Li}_2(\text{BeF}_4)(\text{ZrF}_6)$		dod	205, 216					
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{ZrF}_8$		sap	205—211					
Na_3ZrF_7	860	pbp?						
K_3ZrF_7	923							
K_3HfF_7	784							
Cs_3ZrF_7		pbp?				497, 444	290, 270	$\Delta H_f^\circ, -3385.7 \text{ kJ/mol}$
Li_2ZrF_6		oct						
K_2ZrF_6		dod	212—226			485—448	333—245	
Rb_2MF_6		oct				595—468	236—187	
Cs_2MF_6		oct				579—496	246—196	TT, 465(Zr)
$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$		oct				499, 462	335, 258	$\Delta H_f^\circ, -2018.3 \text{ kJ/mol}$
$\text{CuMF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		oct						
NaHfF_6	540							
KHfF_5	433							
Cs_2ZrF_5	518							
NH_4ZrF_6								TT, 330
$\text{NH}_4\text{ZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$						495, 476	245, 257	$\Delta H_f^\circ, -2431.7 \text{ kJ/mol}$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Zr}_2\text{F}_{11})$						490	310, 257	$\Delta H_f^\circ, -2727.7 \text{ kJ/mol}$

续表 23.54

络合物 ^{a)}	熔点(°C)	配位结构 ^{b)}	键长(pm)			MX频率(cm ⁻¹)		其他性质 ^{c)}
			MX(端梢)	MX(桥键)	MM	拉伸	弯曲	
Na ₅ Zr ₂ F ₁₃		ctp	200—210	2.10	420			
K ₂ [Cu(CH ₃ O) ₆](Zr ₂ F ₁₂)		pbp	198—206.5	1.216.5	3655			
Na ₇ Zr ₆ F ₃₁		sap	203	218				
Li ₂ ZrCl ₆	535							
Li ₂ HfCl ₆	557							
Na ₇ ZrCl ₆	648							TT, 341.377 d, 2.34
Na ₆ ZrCl ₅	660							TT, 381, 440, 484 TT, 614—631 d, 2.44
K ₂ ZrCl ₆	798							
K ₂ HfCl ₆	802							
Cs ₂ ZrCl ₅	805							
Cs ₂ HfCl ₆	820							
(R ₄ N) ₂ ZrCl ₆						326—250	162—146	
(R ₄ N) ₂ HfCl ₆						333—257	167—138	
(R ₄ N) ₂ ZrBr ₆						226—144	116 106	
(R ₄ N) ₂ HfBr ₆						201—142	116—101	

a) M = Zr, Hf, X = F, Cl, Br, R₄N = Et₄N, Et₃NH.b) dod = 十二面体, D_{2d}; sap = 反扭四方柱, D_{4d}; pbp = 五角双锥, D_{3h}; oct = 八面体, O_h; ctp = 带帽三角柱, C_{3v}.c) ΔH_f = 生成热; TT = 转变温度(°C); d = 密度.

$\text{Cu}_3\text{Zr}_2\text{F}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{16}$ 中含有一个双聚离子 $\text{Zr}_2\text{F}_{14}^{4-}$, 并以 $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ 和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 为阳离子。氟锆酸根双聚离子 (图 23.21) 含有 8 配位的锆原子, 其结构为两个反扭四方柱通过

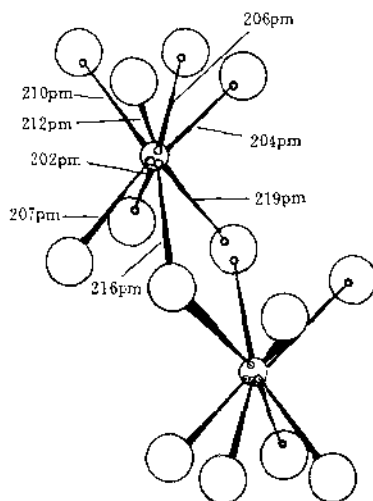


图 23.21 在 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}][\text{Zr}_2\text{F}_{14}]$ 中的 Zr_2F_{14} 单位。

小圆代表 Zr 原子; 大圆代表 F 原子

氟桥共用棱边而联结到一起 ($\text{Zr}-\text{F}$ 端梢 = 202—212; $\text{Zr}-\text{F}$ 成桥 = 216, 219pm)。钠络合物 $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ 含有双聚的 $\text{Zr}_2\text{F}_{13}^{5-}$ 单位 (图 23.22), 它含有通过单个氟桥联结起来的两个带帽三角柱 (C_{2v}) ($\text{Zr}-\text{F}$ 端梢 = 200—210; $\text{Zr}-\text{F}$ 成桥 = 210pm)。生成热数据为: $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, -3385.7 ; $\alpha-(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, -2918.3 ; NH_4ZrF_5 , $-2431.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 碱金属盐的生成自由能的变迁顺序是 $\text{MF}_6^{3-} > \text{MF}_5^{2-} > \text{MF}_4^-$, 式中 $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ 。 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ 的红外光谱在 497, 444 cm^{-1} ($\text{Zr}-\text{F}$ 拉伸振动) 和 290, 270 cm^{-1} ($\text{Zr}-\text{F}$ 弯曲振动) 处有谱峰, 但红外、喇曼和 ^{19}F 核磁共振研究表明 MF_6^{3-} 离子在水溶液中离解成 MF_5^{2-} 离子。在 $\text{NaCl}(\text{KCl})\text{K}_2\text{ZrF}_6/\text{Na}_2\text{ZrF}_6$ 体系的相

图研究中检查出 $\text{Na}_3\text{ZrClF}_6$ 和 K_3ZrClF_6 等一氟六氯合锆酸盐,但它们的结构尚未见报道。

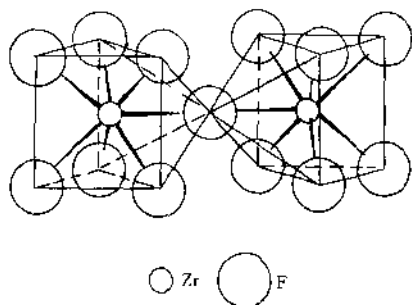


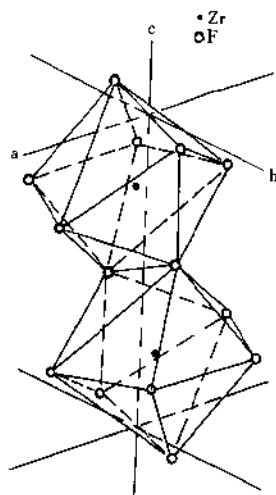
图 23.22 在 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{F}_{12}$ 中的 Zr_2F_{12} 单位。

小圆代表 Zr 原子;大圆代表 F 原子

(7)六氟合金属酸盐, MF_6^{2-} · 碱金属盐 $\text{M}'_2\text{MF}_6$ 可以通过正确配比的碱金属氟化物与 ZrF_4 或 HfF_4 的共熔,或在控制条件下(避免生成七氟金属酸盐)向金属四氟化物的氢氟酸水溶液中加入碱金属氟化物来制备。向 ZrBr_4 的甲醇溶液中加入碱金属氟化物可以制得钾盐和铯盐 $\text{M}'_2\text{ZrF}_6$,但加氟化铵时却得到七氟锆酸盐。向二氧化锆的氢氟酸水溶液中加入二价氟化物得到 $\text{CuHfF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{MnHfF}_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ 和 $\text{M}''\text{HfF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$,在式中 $\text{M}'' = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ 。

从结构上说,铷盐和铯盐 $\text{M}'_2\text{MF}_6$ 含有 MF_6^{2-} 八面体阴离子,但钾盐却含有通过氟桥而联结起来的变形十二面体 MF_6 单位所组成的多聚阴离子长链(图 23.23), ($\text{Zr}-\text{F}$ 端梢 = 212, 215pm; $\text{Zr}-\text{F}$ 成桥 = 219, 226pm)。在 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{ZrF}_6]_2$ 中的双聚离子 $\text{Zr}_2\text{F}_{12}^{2-}$ 中含有 7 配位的锆原子, $\text{Zr}_2\text{F}_{12}^{2-}$ 单位(图 23.24)是由通过氟桥共用棱边的两个五角双锥体所组成 ($\text{Zr}-\text{F}$ 端梢 = 198.0 – 206.5pm; $\text{Zr}-\text{F}$ 成桥 = 215.1, 216.5pm)。氟络盐 $\text{M}'\text{MF}_6$ 的固体

或水溶液的红外、拉曼、 ^{19}F NMR 谱都曾被研究过。含有六氟合金属酸根八面体离子的盐在固体中和在溶液中都显有相似的振动谱图。络盐 CsZrF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 和 K_2ZrF_6 分别是含有 6, 7 和 8 配位锆原子的物种, 它们的红外光谱也显示出预期的差异。 $\text{M}''\text{MF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ ($\text{M}''=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 的 ^{19}F 核磁共振谱表明 MF_6^{2-} 单位是变形的 (2 条谱线的比值为 2 : 1)。



(8) 五氟合金属酸盐, MF_5 。

将 $\text{M}'\text{F}$ 和 MF_4 的 1 : 1 混合物共熔曾制得 $\text{M}'\text{MF}_5$ 型的碱金属盐, 图 23.23 K_2ZrF_6 的结构, 图中绘示了聚合长链 $[\text{ZrF}_6^{2-}]_n$ 的一部分

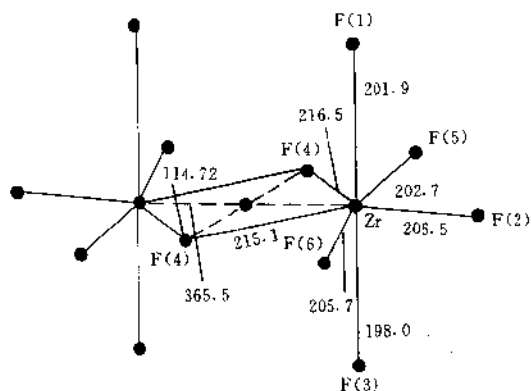


图 23.24 在 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zr}_2\text{F}_{12}]$ 中的 Zr_2F_{12} 单位

并在 $\text{M}'\text{F}/\text{MF}_4$ 体系的相律研究中也检查出了这些盐, 将 $\text{M}'_2\text{ZrF}_6$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ 的混合物加热而制得的 $\text{M}'\text{ZrF}_5$ ($\text{M}'=\text{K}, \text{Rb}$) β -变

体经 X 射线粉末衍射研究发现它们是同结构的和属于三斜系的。对 NaF/ZrF_4 体系的蒸气压和质谱研究表明 NaZrF_5 是蒸气中的主要物种,其离解焓为 $260.2 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1015-1167 \text{ K}$)。 $(\text{NH}_4)\text{ZrF}_5$ 和 $(\text{NH}_4)\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 都做过红外光谱研究。

(9)其他氟金属酸盐。将 NaF/ZrF_4 的 1:1 混合物共熔曾获得化合物 $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$,它是经过 X 射线和中子衍射证实的。这个化合物具有十分复杂的结构,含有通过氟桥联结起来的 6 个 8 配位锆原子的反扭四方柱体。

(10)其他多卤合金属酸盐。六氯合锆酸盐和六氯合铪酸盐 R_2MCl_6 ($\text{R} = \text{碱金属或大有机阳离子,例如烷基铵离子}$) 可以用四氯化物或卤氧化物为原料通过多种多样的方法来制备。在使用卤氧化物的情况中,反应可以在浓盐酸溶液中进行,随后进行六氯合金属酸盐的结晶。通过非水溶剂中的反应而分离得到的加成化合物 $\text{ZrCl}_4[\text{PCl}_5]_2$ 和 $\text{ZrCl}_4(\text{NOCl})_2$ 都可能是 $[\text{PCl}_5]^+$ 和 $[\text{NO}]^+$ 的六氯合锆酸盐。其他加成化合物可以认为是含有 ZrCl_5^{2-} 或其取代离子的有如 $[\text{ZrCl}_5(\text{CH}_3\text{CN})]^-$ 或 $[\text{ZrCl}_5(\text{NH}_4\text{Et})]^{2-}$, 在讨论其他配体时再予以论述。

六氯合锆酸盐、六氯合铪酸盐、六溴合锆酸盐和六溴合铪酸盐的振动光谱都已做过测定。在铷盐和铯盐中的 ZrCl_5^{2-} 正八面体结构曾被 X 射线衍射工作所证实,并指出它们具有 K_2PtCl_6 型结构。 $\text{M}'_2\text{MCl}_6 \rightleftharpoons 2\text{M}'\text{Cl} + \text{MCl}_4$ 体系 ($\text{M}' = \text{Na, K, Cs; M} = \text{Zr, Hf}$) 的蒸气压-温度平衡曾被研究过,并计算了有关的热力学数据。稳定性是依如下顺序而递变的: $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na}$ 和 $\text{Hf} > \text{Zr}$ 。值得注意的是,六氯合铪酸盐除了有比六氯合锆酸盐为略高的热稳定性之外,它还有比六氯合锆酸盐在水中为较高的溶解度和较高的抗水解的本领。在 J. E. Dutrizac, S. N. Flengas, *Can. J. Chem.*, **45** (1967) 2313, 2317 文献中提供了一些盐 $\text{M}'_2\text{MCl}_6$ 的热力学性质。

2.2.10 含氢氧根、氧和过氧的物种

(1)锆和铪的氢氧化物。向锆或铪盐溶液中加入氢氧根离子

生成的凝胶状沉淀,其组成曾经成为许多争论的题材,有许多现象指出它们的化学式最好是写成为水合氧化物 $\text{MO}_2(\text{H}_2\text{O})_x$ 。尽管如此, Zaitsev 等人声称 [L. M. Zaitsev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **11** (1966)900], 根据化学观点,存在着三种不同的氢氧化物。新沉淀的化合物 $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_n$ 为 α -氢氧化物,它的化学式可写为 $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{\delta}(\text{OH})_8^{\delta}(\text{H}_2\text{O})_x$, 它具有一种环状结构,在其中每个锆原子通过 4 个氢氧基桥 $(\text{OH})^{\delta}$ 而与相邻的 2 个锆原子相联,而其它剩余的氢氧基 $(\text{OH})^{\epsilon}$ 是端梢或非桥基团。这个化合物经“陈化”或经加热即转化成 γ -氢氧化物,通常称之为氢氧化锆酰 $\text{ZrO}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_m$, 但根据 Zaitsev 的意见,它的化学式最好写成为 $\text{Zr}_4\text{O}_4(\text{OH})_8^{\delta}(\text{H}_2\text{O})_y$, 其中有 2 个氧桥代替了氢氧基桥。从氯化“锆酰”或硝酸“锆酰”的甲醇溶液中沉淀出来的中间物为 β -氢氧化物 $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OH})_4^{\delta}(\text{OH})_8^{\delta}(\text{H}_2\text{O})_2$ 。这三个变体在与酸反应的化学活性上是不同的 ($\alpha > \beta > \gamma$) 而能加以区分,从而有人指出许多碱式盐的化学式可以根据这三个四聚环 (α, β 和 γ) 的结构而能加以系统化,是其中的一些端梢氢氧基被其他配体所取代了。

(2) 碱式盐。 锆和铪的碱式盐是久已为人所知的,其中的某

对碱式盐的 X 射线研究指出锆主要是 8 配位的,但发现有多种多样的结构。利用三维 X 射线数据已经测定了 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ 的结构(图 23.25), 锆原子的立体化学结构(二重轴对称)接近于十二面体结构。键长为 $\text{Zr}-\text{OH}(\text{成桥})=214.2 \pm 1.9\text{pm}$; $\text{Zr}-(\text{OH}_2)=227.2 \pm 3.2\text{pm}$, 十二面体构型也出现在碱式硫酸盐 $\text{Zr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ 中(图 23.26), 在其中每个锆原子

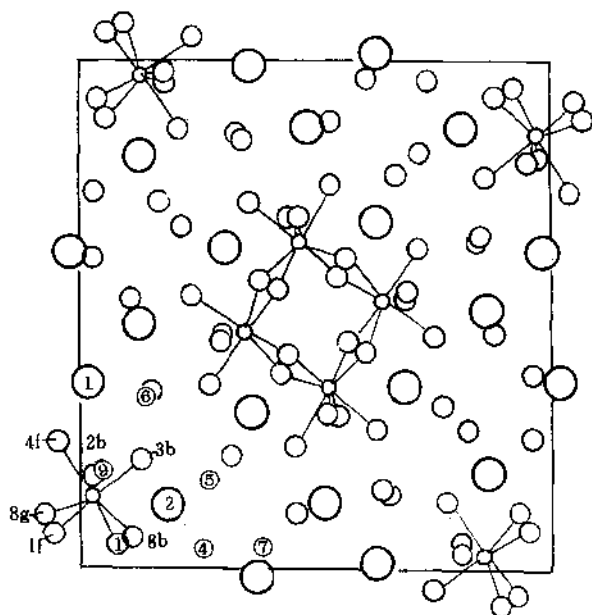


图 23.25 在 $\text{ZrOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_8$ 中的 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ 单位

小圆代表 Zr 原子,中圆代表 (OH) 或 (H_2O) 中的氧,大圆代表 Cl⁻ 离子

与 2 个氢氧根、2 个水分子和 4 个硫酸根相键合 ($\text{Zr}-\text{O}=209-226\text{pm}$)。它的晶格含有由硫酸根桥联接起来的 ZrO_8 十二面体所组成的层(每个锆原子通过硫酸根与相邻的 4 个锆原子相联)。而层与层间则是通过锆原子之间的双氢氧桥 $[\text{Zr}_2(\text{OH})_2]$ 而键合在一起的。在另一个碱式硫酸盐 $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 中, 锆原子具有反扭四

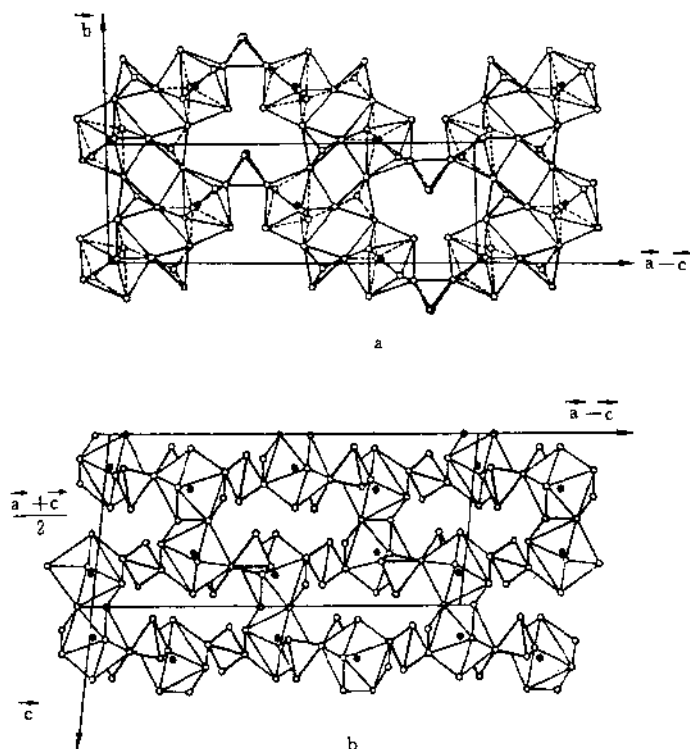


图 23.26 $\text{Zr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ 的结构

黑点代表 Zr 原子, 小圆代表氧原子, 粗线标出 SO_4^{2-} 四面体的边,

细线标出 ZrO_8 十二面体的边

方柱结构。在这个化合物中有被硫酸根桥联起来的无限长的曲折的 $[\text{Zr}(\text{OH})_2]$ 链 ($\text{Zr}-\text{O}=214-228\text{pm}$)。在碱式硝酸盐 $\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 中也存在着锆原子的十二面体结构。此结构再一次是由重复单位 $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 通过双氢氧桥键合起来的无限曲折长键 ($\text{Zr}-\text{O}=212-237\text{pm}$)。碱式碳酸盐 $\text{K}_5[\text{Zr}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ 含有双聚的阴离子了, 在其中两个十二面体 ZrO_8 单位通过双氢氧桥而联接到一起 ($\text{Zr}-\text{OH}=207, 213\text{pm}$;

Zr—O(碳酸根) 216—229pm)。在这些碱式盐中唯一的例外是碱式铬酸盐 $Zr_4(OH)_6(CrO_4)_5(H_2O)_2$ ，这个化合物含有 7 配位的锆原子(五角双锥)，包括由氢氧桥和铬酸根桥联接起来的 $Zr_4(OH)_6 \cdot (CrO_4)_5$ 单位所组成的长链(Zr—O=197—221pm)。除了高配位数的锆原子之外，在这些化合物中值得注意的其他特点是含有双氢氧桥和并不存在“锆酰”基团。有过不少发表的文章把红外数据归属于 Zr=O 或 Zr—O—Zr 基团，但有很好的理由对这些指认提出怀疑，因为来自配位水分子的摇摆振动的吸收峰也会出现在同此区域中。还有人指出碱式硝酸盐在 900cm^{-1} 左右出现的吸收峰会因氧化而发生位移，还有 $ZrOCl(H_2O)_2$ 在 861cm^{-1} 的谱峰因氧化成 $ZrOCl(D_2O)_2$ 而位移到 675cm^{-1} 处了。

结晶状碱式盐和水合盐的结构数据汇列在表 23.55 中。

表 23.55 结晶状碱式盐和水合盐的结构数据

化合物	配位数	结构类型	Zr—O 键长 (pm)
$Zr_2F_8(H_2O)_6$	8	dod	189—225 ^{a)}
$[HfF_4(H_2O)_2](H_2O)$	8	sap	—
$[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]Cl_8$	8	dod	Zr—OH ₂ = 227; Zr—(OH) bridged = 214
$Zr(SO_4)_2(H_2O)$	7	coct	—
$Zr(SO_4)_2(H_2O)_4$	8	sap	Av. 218
$[Zr_2(SO_4)_4(H_2O)_8](H_2O)_2$	8	dod	—
$[Zr_2(SO_4)_4(H_2O)_8](H_2O)_6$	8	dod	—
$Zr_2(OH)_2(SO_4)_3(H_2O)_4$	8	dod	Zr—OH ₂ = 219, 222 Zr—(OH) bridged = 209, 216 Zr—O sulphate = 217, 226
$Zr(OH)_2SO_4$	8	sap	2.14—2.28
$K_2[Zr_2(OH)_2(CO_3)_4(H_2O)_6]$	8	dod	Zr—(OH) bridged = 207, 213 Zr—O carbonate = 216, 229
$Zr(OH)_2(NO_3)_2(H_2O)_4$	8	dod	212—237
$Zr_4(OH)_3(CrO_4)_5(H_2O)_2$	7	pbp	197—221
$Zr(HPO_4)_2(H_2O)$	6	oct	204—211

注: dod = 十二面体, sap = 反扭四方柱, coct = 带帽八面体, pbp = 五角双锥, oct = 八面体, bridged = 桥, sulphate = 硫酸根, carbonate = 碳酸根。

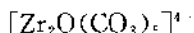
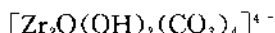
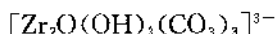
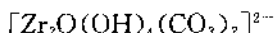
a) 关于 Zr—F 键长请参阅表 23.66。

(3) 金属氧烷。含有 $M-O-M$ 链的化合物称之为金属氧烷。在前一节中已经提到过一些卤氧化物(卤化金属氧烷)的例子。金属的氧化硝酸盐如 $ZrO(NO_3)_2$, $M_2O_3(NO_3)_2$ 和 $M_4O_7(NO_3)_2$ 已经有过论述。 $Zr_2O(OBu)_6$, $Zr_3O_2(OBu)_8$, $Zr_4O_3(OBu)_{10}$ 和 $Zr_{10}O_9(OBu)_{32}$ 型的聚合丁氧基金属氧烷是 $Zr(OBu)_4$ 在正丁醇中水解时制得的。对这些聚合体系的结构已有人提出过假设,但尚缺少 X 射线研究工作。锆的四羧酸盐 ZrX_4 (X = 硬脂酸根、棕榈酸根、月桂酸根和己酸根)容易裂解生成 $X_3Zr-O-ZrX_3$ 化合物。 MX_4 (X = 丙酸根; $M = Zr, Hf$) 的热分解依次产生 MOX_2 (在 $200-290^\circ C$), $M_2O_3X_2$ (在 $300-340^\circ C$), $M_4O_7X_2$ ($340-400^\circ C$) 和 MO_2 ($>400^\circ C$)。许多 $[(C_5H_5)_2MX]_2O$ 型的 π -环戊二烯基衍生物($M = Zr, Hf$; $X = Cl, Br, I, NCO$) 都已被分离出来,它们在 $720-775cm^{-1}$ 区间有一个或两个红外峰被指认为 $M-O-M$ 振动频率。也已经合成得到 $[(C_5H_5)MX_2]O$ 型的化合物($M = Zr, Hf$; $X =$ 乙酰丙酮基、苯甲酰丙酮基、8-羟基喹啉基)。

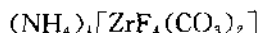
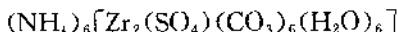
(4) 过氧化物。已经分离得到难溶的水合过氧化物 $MO(O_2)(H_2O)_x$ ($M = Zr, Hf$; $x \geq 2$) 和过氧盐 $K_4Zr(O_2)_4(H_2O)_6$, $K_4Zr_2O_{11}(H_2O)_9$ 和 $K_2[Zr(O_2)(SO_4)_2](H_2O)_3$, 也有人声称制得了可溶性物种,如在强碱溶液中的 $[ZrO(O_2)_2]^{2-}$ 和在酸性溶液中过氧基: Zr 比值为 $1:1$ 和 $0.5:1$ 的过氧物种等。水合过氧化锆 $ZrO(O_2)(H_2O)_x$ 是用氨从含过氧化氢的锆溶液中沉淀出来的,它的氧化本领大约相当于对每摩尔锆为 $1mol$ 氧原子,当将它溶于酸时可将过氧化氢再生出来。下列产物是在不同 pH 下从硫酸锆-过氧化氢溶液中生成的: $Zr_2(O_2)SO_4(H_2O)_6$ ($pH = 0.1-0.7$), $Zr_3O_3(O_2)_2SO_4(H_2O)_{9-12}$ ($pH = 2.0$) 和 $Zr_2O_2(O_2)SO_4(H_2O)_3$ ($pH = 2.2$), 人们已给它们设定了环状结构,其中包括通过 $-O-O-$ 或 $-SO_4-$ 基团而桥联起来的 2 个或 3 个锆原子。从锆和草酸的盐酸溶液 ($pH = 0.3$) 中曾沉淀出一种过氧草酸盐 $Zr(O_2)(C_2O_4)(H_2O)_6$ 。在这个领域中显然非常需要 X 射线结构工作。

2.2.11 碳酸盐

锆和铪的正碳酸盐制备未见报道,但已知它们有很多碱式碳酸盐,有些在工业上有重要应用。对 $K_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6(H_2O)_6]$ 进行的 X 射线结构研究指出,碳酸根是以共价键而同锆相联接的。对大量碱式碳酸盐的红外研究指出碳酸根总是双齿配体或成桥基团,但不是离子型的。已经分离得到下列碱式碳酸根阴离子的水合盐:



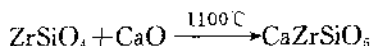
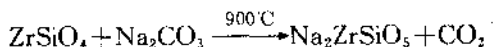
也曾制得过一些含碳酸根的正络盐:



2.2.12 硅酸盐

锆的硅酸盐出现为许多矿物,其中最著称的是锆英石 $ZrSiO_4$,它很硬,有高的折光率,有双折射性和耐抗高温。它具有高分子结构,含有 8-配位的锆(十二面体, $Zr-O=215, 229\text{pm}$),可以稳定至高温 1540°C ,至此它分解成 ZrO_2+SiO_2 ,缓慢冷却时二者又重新化合,而快速骤冷则产生单斜型 ZrO_2 和玻璃态 SiO_2 的混合物。

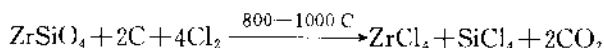
锆英石在高温下与碱或碱土金属反应生成金属锆硅酸盐:



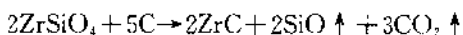
这个矿物一般不与酸反应,但在高温和高压下会被浓硫酸所侵蚀。

它能与氟化物例如氟化氢、氟化钾、六氟硅酸钾等反应,并被转化成络合氟锆酸盐和二氧化硅。

在高温下用氯和碳进行氯化产生四氯化锆:



为了避免生成四氯化硅,可先在电弧炉中将锆英石转化成碳化锆和二氧化硅,后者挥发逸去:



然后对碳化锆进行氯化。

硅酸锆的物理性质收集在表 23.56 中。

表 23.56 锆的硅酸盐的物理性质

性质	ZrSiO ₄	复杂硅酸盐
熔点, (°C)		Na ₂ ZrSi ₂ O ₇ , 1470 ^{a)}
转变温度, (°C)		Rb ₂ ZrSi ₂ O ₇ , 1350 ^{b)}
		NaHZrSiO ₃ , 300 ^{a)}
		Na ₂ ZrSi ₂ O ₇ , 1120 ^{a)}
		Na ₂ Zr ₂ Si ₂ O ₇ , 850 ^{c)}
热容, (J · deg ⁻¹ · mol ⁻¹)	131.71 + (16.40 × 10 ⁻³)T (-33.81 × 10 ⁵)T ⁻² (25-1500 °C) ^{d)}	
密度	4.7(α) ²	Rb ₂ ZrSi ₂ O ₇ , 3.84 ^{b)}
	3.9 - 4.0(γ) ²	
电阻率(μΩ · cm)	9.9 × 10 ⁻³ (200°) ^{e)}	
	2.2 × 10 ⁻³ (450°) ^{e)}	
介电常数	12(17-22°) ^{f)}	
	8.51(450°) ^{e)}	
Zr—O 键长(pm)	215, 229 ^{g)}	

a) V. M. Polezhaev, V. M. Ustyantsev and V. G. Chukhlantsev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **11**(1966)567.

b) V. G. Chukhlantsev and K. V. Alyamovskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy*, **1**(1965)1994; *CA*, **64**(1966)7651e.

c) Y. M. Polezhaev and V. G. Chukhlantsev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **9**(1964)615.

d) J. P. Coughlin and E. G. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**(1950)2262.

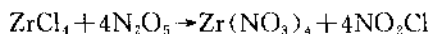
e) J. E. Comerford and R. A. Hatch, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**(1954)317.

f) Handbook of Chemistry and Physics, 50th ed., Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio(1969-70).

g) I. R. Kristanovic, *Acta Cryst.*, **11**(1958)896.

2.2.13 硝酸盐、磷酸盐和砷酸盐

(1) 硝酸盐。锆有两种硝酸盐是久已为人们所知的。在低于 15°C 时从浓硝酸中可以制得水合四硝酸盐 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$, 但比较容易制备的是硝酸氧锆 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 。这两种硝酸盐的其他水合物也见过报道, 铪能生成同类的化合物。从五氧化二氮和 ZrCl_4 的反应可以制得无水硝酸盐:



四硝酸锆在 140°C 分解, 并能在 100°C 真空升华。四硝酸铪实际上是以 $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{N}_2\text{O}_5)$ 而分离出来的, 它也可以在 100°C 真空升华。对溶液的研究表明可能在溶液中存在着络合阴离子物种 $\text{M}(\text{NO}_3)_5^-$ 和 $\text{M}(\text{NO}_3)_6^{2-}$, 但未见报道过硝酸复盐。除了前已讨论的碱式硝酸盐 $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{M}_2\text{O}_5 \cdot (\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{M}_2\text{O}_5 \cdot (\text{NO}_3)_2$ 之外, 也曾制备得到少数含 $\text{M}-\text{NO}_3$ 基团的化合物。它们包括双螯合的金属二硝酸盐 $\text{M}(\text{diket})_2(\text{NO}_3)_2$ ($\text{diket} = \beta$ -二酮)、烷氧基螯合的金属二硝酸盐 $\text{M}(\text{OR})(\text{diket})(\text{NO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$) 和三螯合的金属-硝酸盐 $\text{M}(\text{diket})_3(\text{NO}_3)$ 。也曾制备了一些 π -环戊二烯基金属硝酸盐: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}(\text{NO}_3)$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\text{diket})_2(\text{NO}_3)$ ($\text{diket} = \text{乙酰丙酮基}$), $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hf}(\text{NO}_3)_2$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Hf}(\text{diket})_2(\text{NO}_3)$ ($\text{diket} = \text{乙酰丙酮基}$)。

四硝酸锆的红外光谱表明硝酸根不是离子型的而大概是双齿配体, 远红外和喇曼光谱指出它是一个四螯合的 8 配位(十二面体)分子。在 4.2K 时四硝酸铪 $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$ 在穆斯堡尔谱中给出一四极分裂 ($8.18\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)。

(2) 磷酸盐。向正磷酸溶液中加入氯化锆溶液时沉淀出磷酸锆, 经在 110°C 进行干燥后其组成为 $\text{ZrP}_2\text{O}_7 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ 。它是一种极难溶固体, 具有离子交换性质。在不同条件下可以制得水合磷酸锆的三种结晶变体, 它们的结构都是已知的, 在 α -变体 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 中, 每个锆原子被 6 个不同的 HPO_4 单位八面体配

位(图 23.27)而形成层状结构。水分子处在两层之间的孔穴里,大概是通过氢键而同 HPO_4 单位的 OH 基相联接。 β -变体 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 和 γ -变体 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 与 α -变体的关系是有相同的层内结构但不同的层间排布。 $\text{Zr}\cdots\text{O}$ 的键长为 204—211pm。

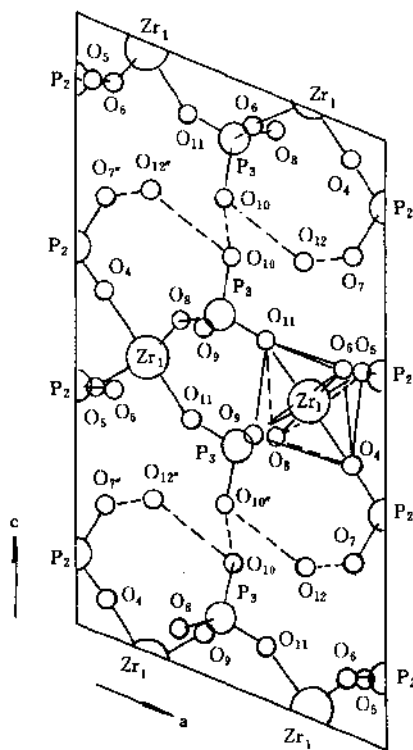


图 23.27 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ 的结构

如果磷酸锆不是从很浓的酸溶液(6mol/L HCl)中沉淀出来的,则产物的 Zr : P 比值将不是 1 : 2,而是依赖于 pH(1—3)得到如下的产物:

$\text{Zr}_5\text{P}_8\text{O}_{30}(\text{H}_2\text{O})_8$, $\text{Zr}_5\text{P}_6\text{O}_{25}(\text{H}_2\text{O})_9$ 和 $\text{Zr}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})_5$ 。

将磷酸锆进行煅烧(1000—1400℃)得到焦磷酸锆 ZrP_2O_7 , 它是立方系的($\text{Zr}-\text{O}=201.8\text{pm}$)。加热超过 1550℃ 导致氧化磷的分解而剩下残渣 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_9$ 。将 ZrO_2 或 ZrP_2O_7 与碱金属磷酸盐混合物共熔后用水抽提残渣曾已制得多种不同的磷酸锆钠和磷酸锆钾复盐: $\text{K}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_8\text{Zr}_4\text{P}_4\text{O}_{14}$, $\text{Na}_{12}\text{Zr}_3\text{P}_3\text{O}_{32}$, $\text{K}_2\text{Zr}_4\text{P}_5\text{O}_{24}$ 等。向硫酸锆或氯化锆溶液中加入偏磷酸钠可以得到磷酸锆钠。 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 的晶体结构含有高分子的阴离子, 其中有通过正磷酸根四面体联结起来的 ZrO_6 单位($\text{Zr}-\text{O}=205, 208\text{pm}$)。也可用有机磷酸酯配体如 $(\text{RO})\text{PO}(\text{OH})\text{O}^-$ 和 $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$ 来沉淀锆, 往往得到锆氧络合物 $\text{ZrO}[\text{O}_2\text{P}(\text{OR})(\text{OR}')]_2$ 。

(3) 砷酸盐。砷酸锆的组成决定于制备的反应条件, 但可以得到化合物如 $\text{Zr}(\text{HAsO}_4)_2$ 和 $\text{Zr}(\text{HAsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ 。结晶状的 $\text{Zr}(\text{HAsO}_4)_2$ 经 X 射线衍射研究发现它具有以 HOAsO_3 四面体桥联起来的 ZrO_6 八面体的层状结构, 在层与层之间有沸石型的孔穴。这个化合物与磷酸锆有类似的离子交换性质。

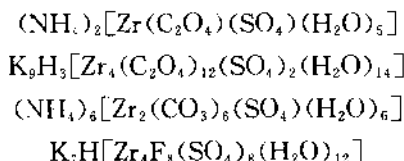
已经发展使用有机砷酸酯配体如砷酸烷基酯或芳基酯作为测定锆的试剂。

2.2.14 硫酸盐、硒酸盐、碲酸盐、铬酸盐、钼酸盐、钨酸盐、 卤酸盐和高卤酸盐

(1) 硫酸盐。从含锆的硫酸水溶液中可以结晶出来正硫酸盐 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, 锆还能生成大量的阴离子硫酸根络合物和碱式硫酸盐, 这一切都表明硫酸根离子对锆有很强的亲合力。对溶液的研究表明, 就逐级硫酸根的配位来说(即硫酸根: 金属原子比值依次为 1:1, 2:1 和 3:1), 锆(IV) 的稳定常数要比铪(IV) 的高得多。

四水合物 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 在 100℃ 转化成一水合物 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$, 在 380℃ 变为无水盐 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 。其他水合物 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_7$ 和 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5$ 也已有报道, 并有报道说一水合物有多晶型现象。除了在 2.2.10 节中提到的碱式硫酸盐 Zr_2

$(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ 和 $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 之外, 还已验证出其他碱式硫酸盐如 $\text{Zr}_2(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_5$ 、 $\text{Zr}_3(\text{OH})_8(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$ 和 $\text{Zr}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$ 。许多络合硫酸盐如 $\text{M}'_2[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3](\text{H}_2\text{O})_x$ ($\text{M}' = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Na}, \text{Rb}$), $\text{M}'_4[\text{Zr}(\text{SO}_4)_4](\text{H}_2\text{O})_x$ ($\text{M}' = \text{K}, \text{Rb}$) 和 $\text{M}'_6\text{Zr}(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_7$ ($\text{M}' = \text{K}$) 已见报道, 此外还有若干硫酸草酸盐、硫酸碳酸盐和硫酸氟化物, 例如:



X 射线研究为晶状硫酸盐提供了结构信息。在 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ 中存在着 ZrO_8 单位反四方柱的无限片层 ($\text{Zr}-\text{O} = 218\text{pm}$), 在其中每个锆原子与 4 个硫酸根键合, 每个硫酸根桥接着 2 个锆原子, 并也同水分子以氢键相联接。锆原子又与 4 个水分子键合以完成其 8 配位。在 $\text{Zr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ 中也存在着 8 配位锆原子(十二面体)的层状结构。在高水合物 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_7$ 和 $\alpha\text{-Zr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5$ 分子中存在着双聚单位 $\text{Zr}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8$, 在其中每个锆原子与 4 个水分子、2 个成桥硫酸根和一个螯合硫酸根相联结。8 配位锆具有十二面体 ZrO_8 结构, 一水合硫酸锆含有 7 配位的锆(带帽八面体)。 $\gamma\text{-Zr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ 中每个锆原子与一个水分子和 6 个硫酸根相联接, 每个硫酸根联接着 3 个锆原子并以氢键与水分子联结(图 23. 28)。在 α -变体中有两类硫酸根, 有一些与 3 个锆原子联接, 另一些与 2 个锆原子联接并与一个金属原子螯合。值得注意的是在所有的硫酸盐结构中锆原子保持为 7 或 8 配位的, 而在磷酸一氢盐(2. 2. 13 节)中锆原子仅是 6 配位的。

(2) 亚硫酸盐、亚硒酸盐、碲酸盐、钼酸盐和钨酸盐。关于亚硫酸盐、亚硒酸盐、硒酸盐或碲酸盐的已有报道不多。从水溶液中可以沉淀出一种亚硫酸盐 $\text{Zr}(\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_7$, 但加入过量亚硫酸根离子时沉淀再又溶解, 大概是生成了一种亚硫酸根阴离子络合物。

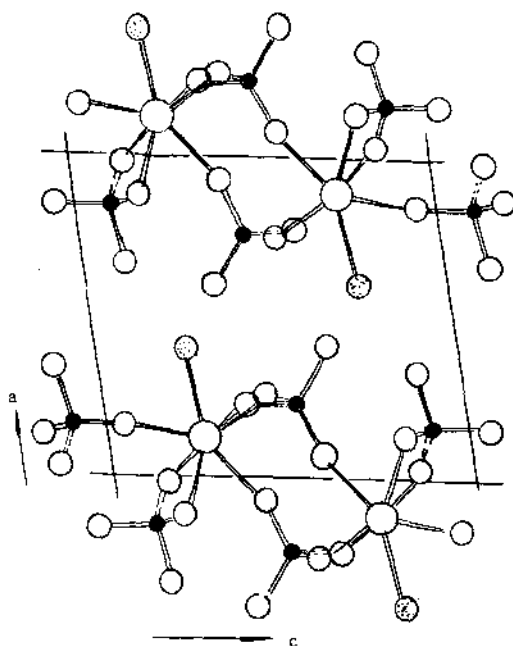


图 23.28 $\gamma\text{-Zr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ 的结构

大空圆代表 Zr 原子, 小空圆代表氧原子, 实心圆代表硫原子

亚硒酸起初可以沉淀出一种组成为 $\text{Zr}_4\text{O}_8(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{18}$ 的亚硒酸氧锆, 但在 60°C 与过量酸性亚硒酸盐一道煮沸时, 它即转化成不溶的晶状化合物 $\text{Zr}(\text{SeO}_3)_2$, 此过程适用于锆的重量法测定(最后灼烧成 ZrO_2)。水合硒酸锆 $\text{Zr}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 在 100°C 转化成一水合物 $\text{Zr}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$, 后者在 $120\text{--}130^\circ\text{C}$ 时变为无水盐。碲酸盐已报道的有如 $\text{ZrO}(\text{TeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_7$ 、 $\text{Zr}_3\text{O}_5(\text{TeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ 。

已报道过多样的“铬酸锆”, 但只有一种红色结晶状的碱式铬酸锆 $\text{Zr}_4(\text{OH})_6(\text{CrO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2$ 是经过详细表征的, 它是通过四硝酸锆和重铬酸钾的反应而制得的。在此化合物的结构中含有 7 配位的锆。早已知道了含锆的杂多钼酸盐和杂多钨酸盐例如 $(\text{NH}_4)_4\text{ZrMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{H}_2\text{O})_{10}$, $\text{K}_4\text{ZrMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ 和 $\text{K}_8\text{ZrW}_{12}\text{O}_{42}$

$(\text{H}_2\text{O})_{15}$, 但它们的结构都未经测定。它们对酸和碱都是不稳定的。有报道说制备了锆和铪的简单钼酸盐和钨酸盐如 $\text{MO}(\text{WO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$, MMo_2O_8 和 MW_2O_8 ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$), 它们都有离子交换性质。

(3) 卤酸盐和高卤酸盐。文献中有关于氯酸盐和碘酸盐如 $\text{ZrO}(\text{ClO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8$, $\text{Zr}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{ClO}_3)$, $\text{Zr}(\text{OH})(\text{IO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Zr}(\text{IO}_3)_4$, $\text{M}'_2\text{Zr}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{M}'=\text{K}, \text{Rb}$) 和 $\text{KZr}_2(\text{IO}_3)_9(\text{H}_2\text{O})_8$ 等的报道, 但其中只有一个化合物的结构经过测定。在 $\text{Zr}(\text{IO}_3)_4$ 的晶体中含有反扭四方柱的 8 配位锆原子 (图 23.29, $\text{Zr}-\text{O}=220.6\text{pm}$)。

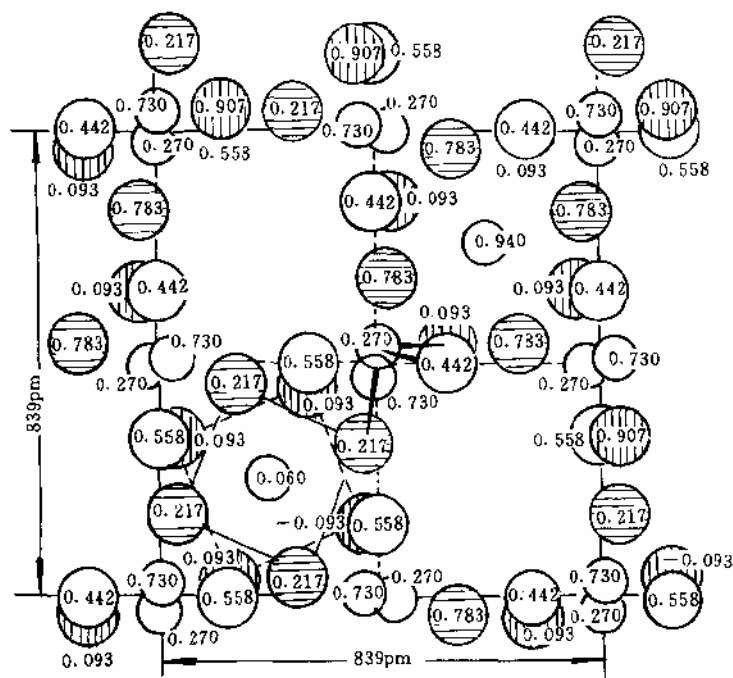


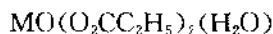
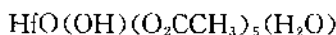
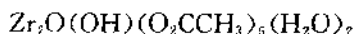
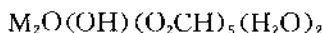
图 23.29 $\text{Zr}(\text{IO}_3)_4$ 的结构

小圆代表 Zr 原子, 中圆代表碘原子, 大圆代表氧原子

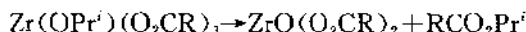
已知有结晶态的高氯酸盐,其组成相应于 $Zr_4O_3(OH)(ClO_4)_9$ 和 $Zr_{13}O_{13}(OH)_2(ClO_4)_2$ 。后一化合物能溶于典型有机溶剂中。报道过的高碘酸盐有 $Zr_3O(IO_6)_2(H_2O)_{17}$ 和 $Zr_5O_7(IO_6)_2(H_2O)_x$ ($x = 0, 4, 6, 8, 13, 20$)。

2.2.15 羧酸盐

(1) 一羧酸盐。 $Zr(O_2CR)_4$, $ZrO(O_2CR)_2(H_2O)_x$ 和 $ZrO(OH)(O_2CR)(H_2O)_x$ 型的羧酸根化合物在很早即已有报道了。当烷基的长度增长时,它们在水中的溶解度递减和在烃溶剂中的溶解度递增。对下列化合物



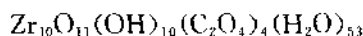
进行过分子量测定和红外光谱研究,并根据所得数据提出了关于结构的一些设定,认为在这些化合物中存在着四核物种和八核物种。四羧酸盐的热稳定性不很高,很容易分解成金属含氧化合物。在非水溶剂中曾制得多样的混合配体衍生物例如 $ZrX(O_2CR)_3$, $ZrX_2(O_2CR)_2$ 和 $ZrX_3(O_2CR)$, ($X = Cl$ 或 OPr^i)。三羧酸一异丙氧基锆 $Zr(OPr^i)(O_2CR)_3$ ($R = C_{17}H_{35}$, $C_{15}H_{31}$) 在消去异丙酯之后生成了二羧酸氧锆:



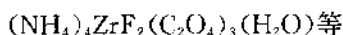
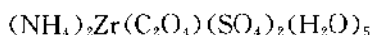
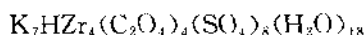
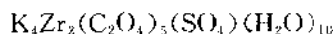
与四羧酸盐的反应生成了 $Zr_2O(O_2CR)_6$ 。一些环戊二烯基锆的羧酸衍生物将在 2.2.19 节中讨论。

(2) 二羧酸盐。二元酸(特别是草酸)的锆化合物早已见报道,例如 $Zr(C_2O_4)_2(H_2O)_x$, $ZrO(C_2O_4)(H_2O)_x$, $Zr(C_2O_4)_2 \cdot$

$M'_4[Zr_2O_3(H_2O)_2(C_2O_4)_2](M' = NH_4, Na, K, \text{吡啶鎓})$



和混合草酸根络合物:



为这些化合物曾提出过以氧桥联接的 $Zr_4(OH)_8^{8-}$ 单位含有多核 (高达 Zr_{12}) 物种的结构。

对 $Na_4[Zr(C_2O_4)_4](H_2O)_3$ (图 23.30) 的 X 射线结构研究指出在此化合物中存在着一个四螯合的锆阴离子, 其结构为 ZrO_8 十二面体 ($Zr-O = 216.8, 223.0 \text{ pm}$)。

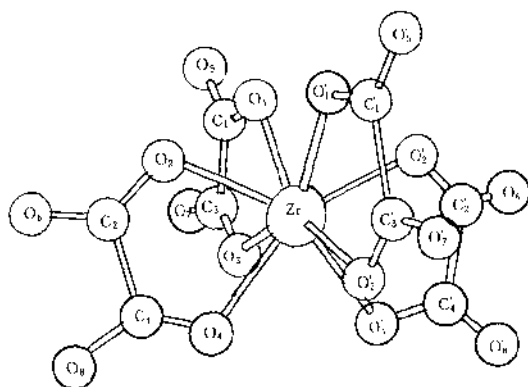


图 23.30 $Na_4[Zr(C_2O_4)_4](H_2O)_3$ 的结构中的
 $Zr(C_2O_4)_4^{4-}$ 十二面体单位

(3) 多羧酸根和其他螯合羧酸根。 锆和铪能同螯合性羟基羧酸和多氨基乙酸生成许多络合物, 某些这类酸例如苯乙醇酸和萘基乙醇酸都已应用在重量分析中。经电位滴定研究发现锆在溶液能与乙二胺四乙酸、氮三乙酸和乙醇胺二乙酸生成络合物, 其中含有 8 配位的锆原子。对不同的 pH 值的锆和铪的乙二胺四乙酸

溶液(EDTA 络合物)的质子磁共振研究指出锆和铪处在十二面体结构中,并在低 pH 下这些络合物是惰性的。已经测定了锆、铪与许多胺酸 1:1 络合物的稳定常数。向氯化锆和氮三乙酸的溶液中加入碳酸钾得到如下钾盐:



X 射线结构分析表明它含有 8 配位(十二面体)的锆原子。图 23.31 绘示了此阴离子络合物的实验结构,值得指出的,这是一个最符合配体立体化学要求的异构体。

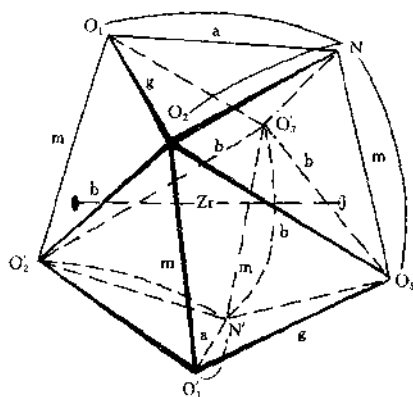
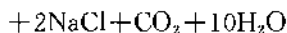


图 23.31 $\text{K}_2\{\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_3]_2\}(\text{H}_2\text{O})$ 的结构中的
 $\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_3]_2$ 十二面体单位

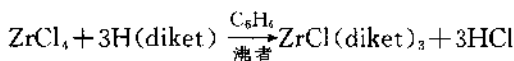
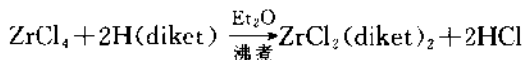
2.2.16 二酮盐

β -二酮烯醇盐的锆衍生物的一般类型如下: $\text{ZrO}(\text{diket})_2$, $\text{Zr}(\text{diket})_4$, $\text{ZrX}(\text{diket})_3$, $\text{ZrX}_2(\text{diket})_2$, $[\text{Zr}(\text{diket})_3]\text{FeCl}_4$, $[\text{Zr}(\text{diket})_3]\text{AuCl}_4$ 和 $[\text{Zr}(\text{diket})_3]_2\text{PtCl}_6$ ($\text{diket} = 1,3$ -二酮的烯醇基, $\text{X} =$ 卤素), 这些化合物是人们久已知道了, 并也已制得了相应的铪化合物。锆氧基的双二酮盐和锆的四二酮盐可按如下反应式从水溶液中制备:





其他化合物是从非水溶剂中制备的:



使用氟化的二酮盐(如三氟乙酰丙酮盐)或其他特殊类型的二酮盐为锆铪分离的溶剂萃取技术开辟了新径。对锆和铪二酮盐领域中大量研究工作许多是富有成果的。

(1) 四(二酮)盐, $\text{M}(\text{diket})_4$ 。对四乙酰丙酮盐 $\text{M}(\text{acac})_4$ (acac = 乙酰丙酮根, $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}, \text{Th}$) 的红外和拉曼光谱 ($4000\text{--}70\text{cm}^{-1}$) 研究指出, 在 $\text{M}(\text{acac})_4$, $\text{MCl}(\text{acac})_3$ 和 $\text{MCl}_2(\text{acac})_2$ 系列中金属—氧峰对金属配位数是敏感的, 并与实质上的 $\text{C} \cdots \text{O}$ 拉伸频率和 C—H 向平面外振动频率相类似。对许多四(二酮)盐的质谱研究除了给出母体的分子离子 $\text{M}(\text{diket})_4^+$ 峰之外都同样地给出 $\text{M}(\text{diket})_3^+$ 基峰。已经用三维 X 射线数据测定了 $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 的结构, 该分子(点群 D_2 , 见图 23.32) 含有 8 配位的锆(反扭四方柱, $\text{Zr} \cdots \text{O} = 219.8\text{pm}$), 二酮基的环是略变形的。 $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 在氯仿中的紫外光谱在 $36,400\text{cm}^{-1}$ 处给出强的峰 ($\epsilon = 3.47 \times 10^4$), acac-3H 的质子化学位移指出该化合物不具有准芳香性。 $\text{M}(\text{diket})_4$ 和 $\text{ML}_x\text{L}'_{(4-x)}$ (L 和 L' 是不同的二酮基配体) 可能有好几个异构体, 决定于金属的立体化学, 有人用核磁共振法研究了(a)如下的交换平衡



和(b) ZrL_4+HL 的交换动力学。在(a)中的交换是快速的(Zr 的比 Hf 的快), 而且平衡肯定地有利于混合配体物种 $\text{ML}_x\text{L}'_{4-x}$ 的一方, 在(b)中, 反应速度是 $\text{Zr} > \text{Hf}$, 在 $\text{M}(\text{diket})_4$ 为一级反应, 而对自由配体(依赖于溶剂)反应级数是可变的($\geq$ 一级), 反应有利于生成 $\text{ML}_x\text{L}'_{4-x}$ 物种是由于熵效应决定的, 在 $\text{M}(\text{diket})_4$ 中分子内配

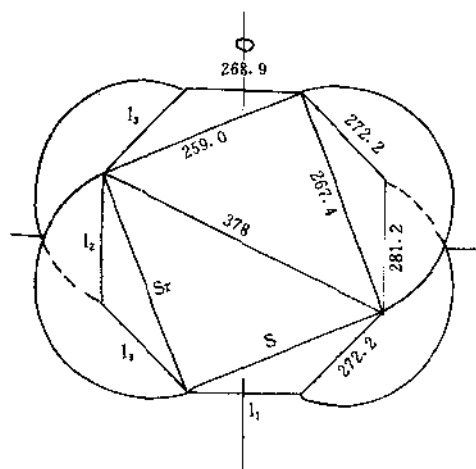


图 23.32 $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 的反扭四方柱结构。半圆形弧线代表乙酰丙酮基

体重排是如此快速，以至于即使温度低到 -105°C 用核磁共振技术也未能检出其几何异构体。

(2) 三(二酮)盐 $\text{MX}(\text{diket})_3$ 。已经制备得到许多 $\text{ZrX}(\text{diket})_3$ 型的衍生物，例如 $\text{ZrX}(\text{dbm})_3$ (式中 $x = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{SO}_4$; $\text{dbm} = \text{二苯甲酰甲烷}$) 和 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\text{diket})_3$ ($\text{diket} = \text{acac}, \text{bzac}, \text{dbm}$)。也曾有人指出化合物 $\text{MCl}(\text{diket})_3$ ($\text{diket} = \text{acac}, \text{bzac}, \text{dbm}; \text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) 都是含 7 配位金属原子的单分子络合物，仅 $\text{MCl}(\text{dbm})_3$ 物种可以电离成 $[\text{M}(\text{dbm})_3]^+ (\text{FeCl}_4)^-$ 。不过 $\text{MI}(\text{acac})_3$ 在硝基甲烷和四氢呋喃中显有不小的离子导电性并能同四氢呋喃生成加合物。 $\text{MX}(\text{acac})_3$ 的核磁共振谱研究表明甚至在一 130°C 时分子内二酮基配体仍有很快速的交换。也进行了这类化合物的红外和拉曼光谱(见表 23.57)研究并对谱峰作了指认，但并不能提供立体化学信息。值得注意的是在 7 配位的 $\text{MX}(\text{acac})_3$ 络合物中的 $\text{M}-\text{O}$ 和 $\text{M}-\text{X}$ 拉伸频率明显地低于在 6 配位 $\text{MX}_2(\text{acac})_2$ 中的相应频率。一烷氧基化合物 $\text{Zr}(\text{OR})(\text{diket})_3$ 也

表 23.57 M(acac)₃, MX(acac)₃ 和 MX₂(acac)₃ 的一些红外和拉曼光谱数据

化合物		$\nu_a(C=O)$	$\nu_a(C-C)$	$\nu_a(C-C)$	$\nu(C-C)$	$\pi(C-H)$	$\nu_a(M-O)$	$\nu_s(M-O)$	$\nu(M-X)$
Zr(acac) ₃	IR	1591vs	1524vs	1397	1279s	767s		421s, 301s	
	Raman	obsd	1528w		1281vs, p	772w	441s, p	416m, br; 300w	
Hf(acac) ₃	IR	1592vs	1529vs	1397	1277s	775s		422s, 267sh	
	Raman	obsd	1528w		1283vs, p	774w	446s, p	417m, dp; ~277	
ZrCl(acac) ₃	IR	1581vs, 1568vs	1532vs	1381s	1283s	788m	449sh	432s	314s ^{a)}
	Raman	obsd			1292vs, p		448s, p	431s	
HfCl(acac) ₃	IR	1579vs, 1570vs	1533vs	1387s	1287s	790m	454sh	432s	293s ^{a)}
	Raman	obsd			1293vs, p		452s, p	433sh	~296vs ^{a)}
ZrBr(acac) ₃	IR	~1580vs	1534vs	1381s	1283s	788m	449sh	434s	164w ^{b)}
	Raman	obsd			1292vs, p		449s, p	~430	
HfBr(acac) ₃	IR	1574vs, 1565vs	1532vs	1386s	1278s	791m	454w	433s	166W ^{b)}
	Raman	obsd			1291vs, p		452s, p	~430	
ZrI(acac) ₃	IR	1562vs	1533vs	1380s	1285s	790m	452sh	438s	93w ^{c)}
ZrCl ₂ (acac) ₂	IR	1575vs, 1555vs	1531vs	1338s	1287s	798m	460sh	450s	335, 325s ^{a)}
	Raman	obsd			1290s, p		458s, p	~450sh	338m, p ^{a)}
HfCl ₂ (acac) ₂	IR	1579vs, 1556vs	1534vs	1341s	1287s	801m	463w	446s	322, 313s ^{a)}

续表 23.57

化合物	$\nu_0(\text{C} \cdots \text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C} \cdots \text{C})$	$\nu_{\text{ss}}(\text{C} \cdots \text{C})$	$\nu_1(\text{C} \cdots \text{C})$	$\pi(\text{C}=\text{H})$	$\nu_2(\text{M}-\text{O})$	$\nu_1(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{X})$
$\text{ZrBr}_2(\text{acac})_2$	Raman	obsd		1293s, p		462s, p	~444sh	323m, p ^{a)}
	IR	1570vs, 1551vs	1333s	1287s	798m	460sh	450s	213m ^{b)}
$\text{HfBr}_2(\text{acac})_2$	Raman	obsd		1292s, p		459s, p	~450sh	212m, p ^{b)}
	IR	1576vs, 1553vs	1337s	1287s	802m	463m	447s	207s ^{b)}
	Raman	obsd		1293s, p		460s, p	~445sh	208m, p ^{b)}

a) = M-Cl, b) = M-Br, c) = Zr-l.

全部光谱均在苯溶液中测得, 仅含卤化合物红外谱高于 320cm^{-1} 区是在 CH_2Cl_2 溶液测得, obsd = 被溶剂掩盖区; vs = 极强; s = 强; m = 中强; w = 弱; br = 宽; sh = 肩峰; p = 极化. IR = 红外光谱; Raman = 喇曼光谱.

表 23.58 四价金属烷氧化物物理性质

化合物	聚合度 ^{a)}	挥发性(°C/Pa)	ΔH_v (kJ/mol)	红外光谱(cm^{-1}) ^{b)}		质子化学位移
				C—O	M—O	
$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$	4.0 ^{c)}	170/13.3	—	1155, 1091, 1044	582, 456	—
$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	4.0 ^{b)}	138.3/666	90.4	1064, 1042	623, 577, 520	5.575
$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	1.0 ^{c)}	91.3/666	61.5	1005	619	5.553 ^{d)}
$\text{Ti}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2]_4$	1.0	93.8/666	80.7	1003	600	8.767 ^{e)}
$\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_4$	1.21	111/1333 ^{b)}	57.3	918 ^{m)}	517	—
$\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$	—	280/13.3	—	1156, 1124, 1029	492, 430,	—
$\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	3.6	234.8/666	126.4	1160, 1145, 1134	520, 463, 412	—
$\text{Zr}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	3.57	203.8/666	131.8	1095, 1075, 1050	—	8.700 ^{d)}
$\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2]_4$	1.0	89.1/666	63.6	1170, 1009	459	—
$\text{Zr}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_4$	2.05	135/13.3 ^{c)}	—	997	557, 540	8.758 ^{d)}
$\text{Hf}(\text{OCH}_3)_4$	—	—	—	916 ^{m)}	521	—
$\text{Hf}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	—	—	—	1169, 1132, 1031	446, 433	—
$\text{Hf}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	—	~190/13.3	—	1168, 1145, 1094	500, 470, 425	—
$\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2]_4$	3.33 ^{c)}	170/46.7	—	1075, 1039	—	8.692 ^{d)}

续表 23.58

化合物	聚合度 ^{d)}	挥发性(°C/Pa)	ΔH_v (kJ/mol)	红外光谱(cm^{-1}) ^{b)}		质子化学位移
				C—O	M—O	
$\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$	1.0	90/866	—	990	456 567, 526	8.76 ⁱ⁾
$\text{Hf}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$	—	—	—	—	—	—

a) 在晶体状态为四聚物。

b) 在晶体状态为四聚物,但在溶液中为三聚物。

c) n. m. r. 谱指出在低温下聚合。

d) 数字为在沸热苯中的聚合度,除非另有规定。

e) 在苯溶液用凝固点降低法测定。

f) D. C. Bradley and M. M. Faktor, *Nature*, **184**(1959)55.g) D. C. Bradley and I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, (1959)3404; I. M. Thomas (Ph. D. thesis, London, 1959).h) C. G. Barracough et al., *J. Chem. Soc.*, (1961)2601; D. C. Bradley et al., *Proc. Sympos. Coordn. Chem. Tihany, Hungary*(1964).i) σ -质子的 τ 值(TMS=10.000).

j) 化学位移随温度和浓度变化。

k) β -质子的 τ 值。l) 新蒸馏化合物 β -质子的 τ 值。

m) 为 Si—O 频率,非 C—O 频率。

已见报道, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\text{bfac})_3$ (bfac=六氟乙酰丙酮基) 的低温核磁共振谱指出 bfac 配体的环境很明显是五角双锥结构(环戊二烯基占据多面体的顶点位置), 这一结果并已由 X 射线结构分析所证实(图 23.33)。四个赤道位 Zr—O 键(平均键长 222.5pm)比顶位 Zr—O 键(216.6pm)长了许多, 表明赤道位的二酮基是受到环戊二烯基的排斥的。在 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\text{tfac})_3$ (tfac=三氟乙酰丙酮基) 中有类似的结构, 但室温核磁共振谱指出它有两个异构体(来自于不对称的螯合环)。

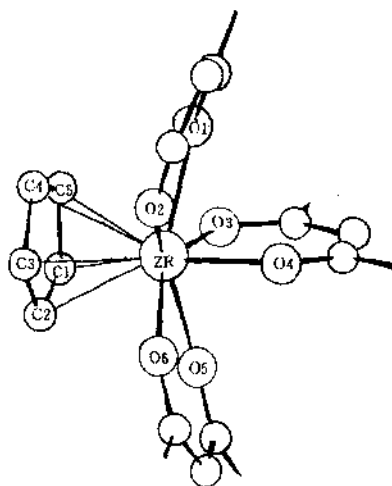


图 23.33 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\text{bfac})_3$ 的结构(CF₃基团未绘出)

(3) 双(二酮)盐 $\text{MX}_2(\text{diket})_2$ 。对 $\text{MX}_2(\text{acac})_2$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 化合物的核磁、红外和喇曼光谱研究指出该化合物在溶液中存在为顺式八面体络合物。分子内配体进行着极快速的交换, 甚至在一130℃也不能拆分非等当的 acac-甲基质子。不过在 $\text{M}(\text{OR})_2(\text{acac})_2$ 中(通过 $\text{M}(\text{OR})_4 + 2\text{Hacac} \rightarrow \text{M}(\text{OR})_2(\text{acac})_2 + 2\text{ROH}$ 反应制备的)当烷氧基个大时, 配体重排是慢的, 核磁共振光谱研究其中也存在着顺式八面体物种。也有人制备了 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MX}(\text{acac})_2$ 型的化合物, 核磁共振研究指出在 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}(\text{a-})$

cac)₂ 的结构中两个 acac 基是不同的。

(4) 一个二酮的盐 $\text{MX}_3(\text{acac})$ 。一个二酮配位的锆铪化合物很少见, 已知的有 $\text{Zr}(\text{OR})(\text{NO}_3)_2(\text{acac})$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$), $\text{Zr}(\text{OR})_3(\text{acac})$ 和 $\text{HfCl}_3(\text{acac})(\text{THF})_{0.25}$ 。

2.2.17 烷氧化物、硫醇盐和二硫代氨基甲酸盐

(1) 烷氧化物。关于金属四烷氧化物 $\text{M}(\text{OR})_4$ 和金属烷氧基化合物 $\text{MX}_n(\text{OR})_{4-n}$ 已有比较全面的综述文章[D. C. Bradley, *Prog. Inorg. Chem.*, 2 (1960) 303; R. C. Mehrotra, *Inorg. Chem. Acta. Rev.*, 1(1967)99]。锆和铪的四烷氧化物是配位聚合物 $[\text{M}(\text{OR})_4]_n$ (对低员脂肪族 R 而言, $n \sim 3.5$), 聚合是通过烷氧基的成桥作用而实现的(表 23.58)。由于仲烷氧基和特别是叔烷氧基的空间位阻作用, 它们的金属衍生物有可能保持为有挥发性的单分子结构。

单分子化合物叔丁氧基锆(铪)和叔戊氧基锆(铪)已有了精确的蒸气压数据, 从原则上讲, 可以用分级蒸馏或气相色谱的方法对这些化合物进行锆和铪的分离(表 23.59 和 23.60)。热稳定性的变迁顺序如下: $\text{Zr}(\text{OMe})_4 \sim \text{Zr}(\text{OEt})_4 \geq \text{Zr}(\text{OPr}^i)_4 \geq \text{Zr}(\text{OBu}^i)_4$, 通过热分解可以得到微细粒子的高纯 ZrO_2 。这些烷氧化物很容易

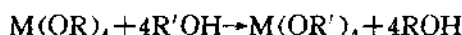
表 23.59 锆和铪四叔丁氧化物的蒸气压 P 和气化热 ΔH_v ^{a)}

化合物	温度(K)	300	320	340	360	380	400
$\text{Ti}(\text{OCMe}_3)_4$	$P(\text{Pa})$	6.5	33	133	434	1205	2854
	$\Delta H_v(\text{kJ/mol})$	66.1	63.6	61.5	60.0	56.5	54.4
$\text{Zr}(\text{OCMe}_3)_4$	$P(\text{Pa})$	8.8	45	180	589	1640	3968
	$\Delta H_v(\text{kJ/mol})$	66.5	64.0	61.9	59.4	57.3	54.8
$\text{Hf}(\text{OCMe}_3)_4$	$P(\text{Pa})$	9.2	48	197	640	1740	4054
	$\Delta H_v(\text{kJ/mol})$	68.2	64.9	61.5	58.2	55.2	51.9

a) 数据来自 D. C. Bradley and J. D. Swanwick, *J. Chem. Soc.*, (1958)3207; (1959)

748.

水解,并能同含氢氧基的化合物、酸或 β -二酮反应:



烷氧化物往往是通过无水金属氯化物或(吡啶鎓) $_2MCl_6$ 与醇和氨在惰性溶液中的反应来制备的。为制备叔丁氧化物比较容易地是从二烷基胺化合物开始:

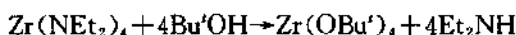


表 23. 60 钛、锆和铪四叔戊氧化物的蒸气压 P 和汽化热 ΔH_v ^{a)}

化合物	温度(K)	350	370	390	410	430	450
$Ti(OCMe_2Et)_4$	$P(Pa)$	16	59	186	517	1271	2812
	$\Delta H_v(kJ/mol)$	72.4	70.3	68.6	66.5	64.9	62.8
$Zr(OCMe_2Et)_4$	$P(Pa)$	17	69	235	663	1617	3467
	$\Delta H_v(kJ/mol)$	78.2	74.5	70.7	66.9	63.2	59.4
$Hf(OCMe_2Et)_4$	$P(Pa)$	19	73	245	697	1727	3803
	$\Delta H_v(kJ/mol)$	77.4	74.1	71.1	67.8	64.9	61.5

a)数据来自 D. C. Bradley and J. D. Swanwick, *J. Chem. Soc.*, (1958) 3207; (1959)

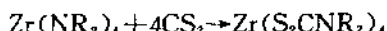
748.

对 $M(OR)_4$ 化合物都已做过红外光谱工作,并已能够在 C—O 和 M—O 拉伸频率区辨认端梢烷氧基和成桥烷氧基之间的区别。核磁共振谱表明端梢和成桥烷氧基的交换(大概是分子内的)是非常快速的,对结构测定需要用单晶 X 射线衍射技术,不过对此类聚合物种的多方面研究已可断定金属原子是八面体配位的。对异丙氧化物的精确分子量测定表明锆化合物的聚合度要比铪化合物略高些。也已制备出含氟醇类的衍生物如 $Zr(OCH_2CF_3)_4$ 和 $Zr[OCHCCF_3]_2$ 。三烷基甲硅醇的衍生物 $Zr(OSiR_3)_4$ 比烷氧化物不那么容易水解。在聚合型物种 $[M(OR)_4]_n$ 中,由于烷氧基桥的稳定性,这类烷氧化物与其他配体仅能生成很少稳定络合物,例如 $Zr_2(OPr')_8(Pr'OH)_2$, $Zr_2(OPr')_8(Py)_2$, $Zr_2(OPr')_8(en)$ 。不过已

知有一些混合金属的烷氧基化合物如 $M'Zr_2(OR)_9$ ($M' = Li, Na, K, NEt_4, Tl, 1/2Ca$), $M'_2Zr_4(OR)_{18}$ 和 $M'Zr(OBu')_5$, 在其中有些个是可以真空蒸馏的。 $(\pi-C_5H_5)_2Zr(OR)_2$ 和 $(\pi-C_5H_5)_2ZrCl(OR)$ 将在第 2.2.19 节中讨论。

(2) 硫醇盐。用常规方法合成锆的硫醇盐 $Zr(SR)_4$ 是不成功的, 这与锆和锡的性质表现是完全不同的。不过用于制备 $Ti(SR)_4$ 的方法却可以应用于锆化合物, 例如 $Zr(NR_2)_4 + 4RSH \rightarrow Zr(SR)_4 + 4R_2NH$ 。通过 $Al(SC_6H_5)_4(Et_2O)$ 与四氯化锆的反应可以制备锆的四硫酚盐。 $Zr(OPr')_2 \cdot L$ 和 ZrL_2 型的化合物也是已知的, 其中 $H_2L = \text{邻}-C_6H_4(CO_2H)(SH)$ 。一些环戊二烯基衍生物如 $(\pi-C_5H_5)_2Zr(SR)_2$ ($R = C_6H_5, \text{叔}-C_4H_9$), $(\pi-C_5H_5)_2Zr(S_2C_6H_4)$ 和 $(\pi-C_5H_5)Zr[S_2C_2(CN)_2]$ 留在下面 2.2.19 节中讨论。

(3) 二硫代氨基甲酸盐。四(*N,N*-二烷基二硫代甲酸根)锆盐 $Zr(S_2CNR_2)_4$ ($R = Me, Et, Pr^i$) 是黄色固体, 它是通过二硫化碳对四(二烷基胺)化锆的插入反应来制备的:



对这个化合物进行了红外、核磁和电子吸收光谱研究(表 23.61), 表明在此化合物中有螯合配体 [$\nu_N \dots C = 1488-1520, \nu_C \dots S = 994-998, \nu_{Zr-S} = 353-339\text{cm}^{-1}$], 但尚未能证明锆是 8 配位的。

2.2.18 氮化物、烷基氮化物、三氮烯化物、酞菁合物和联吡啶合物

(1) 氮化物和烷基氮化物。从 ZrX_4 与液氨和氯化钾的反应制得了多种多样的化合物如 $ZrX_4(NH_3)_x$ ($X = Cl, Br, I; x = 8-10$), $Zr(NH_2)_4$, $Zr(NH)_2$ 和 $K_2ZrN_3H_3$ 。后来发现也生成了 $ZrCl_3(NH_2)(NH_3)_2$ 和聚合型的 $Zr(NH)_2$, $Zr(NH)(NK)$ 和 $Zr(NK)_2(NH_3)_2$ 。

虽然苯胺与四氯化锆反应可以生成 $Zr(NC_6H_5)_2$, 但脂肪胺很少能发生这种取代反应, 仅分离得到如下型的化合物: $ZrCl_4(L)_2$ ($L = Me_3N, Et_3N, Me_2NH, Et_2NH$), $ZrCl_2(NHMe)_2$ ($MeNH_2$) 和 $ZrCl_3(NHEt)(EtNH_2)$ 。使用二烷基氮化锂可以合成得到四(二烷

表 23.61 N,N-二烷基二硫代甲酸盐 $M(S_2CNR_2)_4$ 的性质

化合物	颜色	熔点 (°C)	红外谱峰 (cm^{-1}) ^{a)}			电子吸收谱峰 (nm) ^{b)}	质子 化学位移 ^{c)}
			N—C	C—S	M—S		
$Ti(S_2CNMe_2)_4^{d)}$	红	分解	1518	1002	355	—	—
$Ti(S_2CNEt_2)_4$	红	198—200	1493	1004	357	235sh (4.65), 280 (4.79), 400 (4.78)	6.208
$Ti(S_2CNPt_2)_4$	红	133—134	1490	994	359	240sh (4.69), 280 (4.78), 400 (4.00)	6.450
$V(S_2CNMe_2)_4^{d)}$	棕	分解	1521	1006	354	239 (4.78), 274sh (4.66), 360sh (4.04)	—
$V(S_2CNEt_2)_4$	棕	160—162	1493	1000	361	255 (4.65) 640 (1.92)	—
$Zr(S_2CNMe_2)_4^{d)}$	黄	分解	1520	998	353	—	—
$Zr(S_2CNEt_2)_4$	黄	245—247	1494	999	357	249 (4.76), 295 (4.62), 331 (4.00)	6.170
$Zr(S_2CNPt_2)_4$	黄	147—148	1488	994	359	251 (4.81), 298 (4.68), 225sh (4.04)	6.258
$Nb(S_2CNMe_2)_4$	紫	分解	1510	996	345	—	—
$Nb(S_2CNEt_2)_4$	紫	63—65	1504	1003	364	256 (4.83), 763 (1.68)	—

a) 在 0.1 mol/L CH_2Cl_2 溶液中, 不溶化合物用 Nujol 矿油糊。

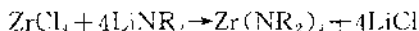
b) 在 CH_2Cl_2 溶液中, 括弧中为 $\lg \epsilon_{\max}$ 。

c) CH_2N 质子的位移值, 在 CH_2Cl_2 溶液中, TMS 的 $\tau=10.00$, TMS=四甲基硅。

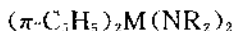
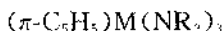
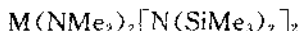
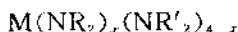
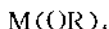
d) 不溶或微溶于 CH_2Cl_2 。

参考资料, D. C. Bradley et al., *Chem. Commun.*, (1965) 289; *J. Chem. Soc.*, (1969) 1152.

基氨基)化锆,它们是有高反应活性、有颜色并可溶的化合物,并可在真空中蒸馏:



这类化合物的红外和核磁共振谱都已测定过,金属-氮拉伸频率出现在 $533-677\text{cm}^{-1}$ 区间。分子量研究表明 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ 在溶液中生成聚合型物种,低温核磁共振、质谱和低温红外研究证实了这种情况。在给定浓度的溶液中,四(二甲氨基)化锆聚合物的离解程度低于相应的钪化合物。烷基氨基化物的物理数据收集在表 23-62 中。 $\text{M} \cdot \text{NR}_2$ 体系的高反应活性曾被用于合成许多衍生物:



除了这些质子取代反应之外,一些插入反应导致如下化合物的合成: $\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4$, $(\text{MeO})_2\text{Zr}[(\text{CONMe}_2)\text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})(\text{NMe}_2)]_2$ 和 $\text{Zr}[\text{N}:\text{C}(\text{Me})(\text{NMe}_2)]_4$ 。氮化物与金属羰基化合物作用生成了一些加成化合物: $\text{M}(\text{NMe}_2)_4[\text{Ni}(\text{CO})_4]_2$, $\text{M}(\text{NMe}_2)_4[\text{Fe}(\text{CO})_5]_2$ 和 $\text{M}(\text{NMe}_2)_4[\text{Mo}(\text{CO})_6]_2$ 。与伯胺生成聚合型的产物 $[\text{Zr}(\text{NR}_2) \cdot (\text{NHR})_2]_n$ 。

(2) 三氮烯衍生物。用 $\text{Ag}(\text{dpt})$ ($\text{dpt}=1,3$ -二苯基三氮烯基)在乙醚中处理 ZrCl_4 得到一种暗红色化合物四(1,3-二苯基三氮烯基)锆 $\text{Zr}(\text{dpt})_4$ (熔点 230°C)。从 ZrCl_4 和 $\text{Mg}(\text{dmt})\text{I}$ ($\text{dmt}=1,3$ -二甲基三氮烯基)的反应可以得到橙色固体的甲基衍生物(熔点 120°C)。这两种衍生物都是单分子化合物,大概是 8 配位的锆-氮化合物。

表 23.62 四价金属的二烷基氮化物的性质

化合物	颜色	熔点 (°C)	挥发性 ^{d)} (°C/Pa)	红外光谱(cm^{-1}) ^{e)}		质子 化学位移
				sym NC_2	M—N	
$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$	黄	液体	50/6.7	950vs	592s	6.960
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$	橙	液体	80/6.7	1003vs	610s	6.480
$\text{Ti}(\text{NPr}_2^*)_4$	棕	液体	140/13.3	—	667	6.613
$\text{Ti}(\text{NBu}_2^*)_4$	棕	液体	160/13.3	—	667	6.670
$\text{Ti}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4$	红	100	180/13.3	—	640	6.443
$\text{V}(\text{NMe}_2)_4$	绿	—	50/1.3	944vs	595s	P
$\text{V}(\text{NEt}_2)_4$	绿	液体	80/1.3	1001vs	613s	P
$\text{V}(\text{NPr}_2^*)_4$	绿	液体	110/1.3	—	—	P
$\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$	白	70	60/0.1	936vs	537s	7.098
$\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$	黄 ^{e)}	液体	110/1.3	1000vs	577m	6.725
$\text{Zr}(\text{NPr}_2^*)_4$	黄 ^{e)}	液体	165/13.3	—	637	6.837
$\text{Zr}(\text{NBu}_2^*)_4$	黄 ^{e)}	液体	180/13.3	—	637	6.808
$\text{Zr}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4$	棕	80	190/27	—	620	6.650
$\text{Zr}(\text{NC}_5\text{H}_9\text{Me})_4^{\text{a)}$	棕 ^{c)}	—	190/13.3	—	601	—
$\text{Zr}(\text{NC}_5\text{H}_8\text{Me}_2)_4^{\text{b)}$	红	—	200/6.7	—	—	—
$\text{Nb}(\text{NEt}_2)_4$	紫	液体	100/1.3	1000vs	587s	P
$\text{Nb}(\text{NPr}_2^*)_4$	紫	液体	140/1.3	—	—	P
$\text{Nb}(\text{NBu}_2^*)_4$	棕	液体	170/1.3	—	—	P
$\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$	白	35	70/1.3	—	533	7.083
$\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$	黄	液体	170/1.3	1002	577m	6.708
$\text{Hf}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4$	黄	—	140/1.3	—	620	—
$\text{Ta}(\text{NEt}_2)_4$	橙	液体	110/1.3	—	—	—

a) 2-甲基氨基丁酸盐。

b) 2,6-二甲基氨基丁酸盐。

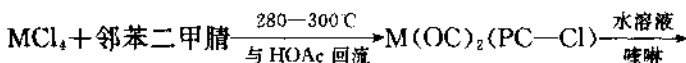
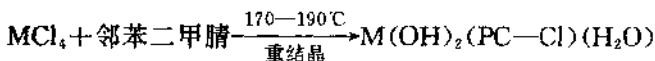
c) 过去报道为绿色和蓝色。

d) 这些数据不是平衡沸点数据。

e) 在环己烷溶液中。

f) τ 值(TMS=10.000), 在环己烷中的 CH_2N 质子; P=顺磁化合物。

(3) 酞菁衍生物。将 MCl_4 或 $M(OAc)_4$ 与酞菁(PC)一起加热可以制得多种多样的酞菁衍生物,例如:



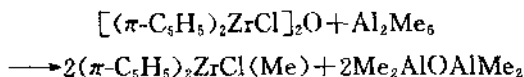
$M(OH)(PC-Cl)$ 在 $500^\circ\text{C}/5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ($1 \text{ Torr} = 133.332 \text{ Pa}$) 升华。

(4) 联吡啶衍生物。 $ZrCl_4$ 与联吡啶二锂 $Li_2(bipy)$ 和联吡啶在四氢呋喃(THF)中反应生成绿色的三(联吡啶)合锆,它具有很低的磁矩($\mu_{eff} = 0.3$),表明它对正规对称有很大的畸变,但锆的氧化态不能可信地予以规定,因为金属上的电子可能离域而进入到配体的 π -反键轨道上去了。在 THF 中进一步加入 $Li_2(bipy)$ 产生黑紫色的 $[Li(THF)_4]^+ [Zr(bipy)_3]^-$,在 THF 中用锂或钠处理 $Zr(bipy)_3$ 得到橄榄绿色的 $[M(THF)_4]_2^+ [Zr(bipy)_3]_2^-$ ($M = Li, Na$)。

2.2.19 金属有机化合物

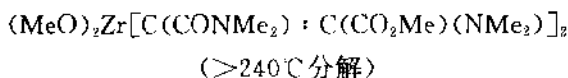
过去 20 年中锆(钪)的有机化合物领域得到了很大发展,下面我们将就以下几个方面作简要讨论:1. 烷基和芳基化合物,2. 烯丙基化合物和 3. π -环戊二烯基化合物和芳烃化合物。对金属有机化合物的全面论述请参阅本丛书专题 37。

1. 烷基和芳基化合物。四甲基锆是在 -45° 由四氯化锆和甲基锂在乙醚/甲苯中制备的。它是一种不稳定($< -15^\circ\text{C}$ 分解)的红色化合物,它含有加合的乙醚。最稳定的甲基锆衍生物是 $(\pi-C_5H_5)_2ZrCl(CH_3)$ ($191-193^\circ\text{C}$ 分解),它是通过如下反应制得的:



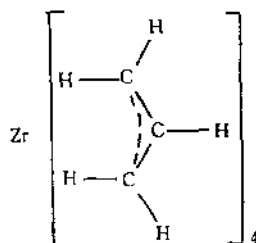
该甲基锆络合物是从苯/石油醚中结晶而得到分离的,它与水反应

产生甲烷和二氯- μ -氧四(环戊二烯基)合二锆 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}]_2\text{O}$ 。用氯化乙基铝在 0°C (在 CH_2Cl_2 中)处理 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ 得到一氯双-(π -环戊二烯基)乙基锆 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl} \cdot (\text{Et})$ 。用三乙基铝处理 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}(\text{Et})$ 产生乙烷。已经合成得到含 $\text{Zr}-\text{C}$ σ -键的包括不饱和碳原子的一些化合物。例如一些烯丙基-锆络合物就是 σ -键合的。1,4-二锂-1,2,3,4-四苯基丁二烯 $[\text{LiC}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}]$ 与二氯化双(π -环戊二烯基)锆反应产生含 σ 键的螯合丁二烯衍生物 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrC}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_4$,这是一种橙色化合物($140\text{--}170^\circ\text{C}$ 分解)。双-甲氧甲酰基乙烯 $(\text{MeO}_2\text{C} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{Me})$ 与 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ 的插入-交换反应的产物也含有锆-碳键,即



σ -键合的芳基锆化合物也是已知的。芳基锂试剂对 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ 作用生成了 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{O}$ (熔点 $250\text{--}260^\circ\text{C}$)和 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-对位})]_2\text{O}$ (熔点 $210\text{--}214^\circ\text{C}$)。在乙醚中向 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ 中加入五氟苯基锂生成白色晶状的 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr} \cdot (\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 化合物,它可在 $120^\circ\text{C}/1.3\text{Pa}$ 下升华,与钛的同类化合物有不相上下的热稳定性(熔点 $218\text{--}219^\circ\text{C}$,在 N_2 气氛中稳定,在空气中会爆燃!),但化学性质更活泼些。在控制条件下水解可逐级生成 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)$ 和 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{OH})_2$ 。

2. 烯丙基衍生物。 锆和钪的四(π -烯丙基)化合物 $\text{M}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ 是用烯丙基格氏试剂在低温下处理金属四氯化物而制得的。 $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ 在 -74°C (在 CFCl_3 中)的核磁共振谱给出一种 π -键合络合物的 AM_2X_2 特征图谱:



但在 -40°C 时发生聚结得到 AX_4 型图谱,据认为这是由于端梢 CH_2 基团开始发动了快速旋转造成的,其活化能为 43.9kJ/mol 。有趣的是,铪络合物一直冷冻到最低温度都给出 AX_4 型图谱,表明配体旋转的能垒很低。质谱给出弱的母体离子 $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_4^+$ 峰,但有一强的 $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_3^+$ 离子峰。也曾制得一些 π -环戊二烯基烯丙基锆和 π -环戊二烯基甲代烯丙基锆化合物。它们的核磁共振谱都属于“运动”型的,但借助于红外光谱,烯丙基—锆的成键本性可划为如下类型:(a) σ -烯丙基: $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}(\text{C}_3\text{H}_5)$ 和 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$; (b) σ -和 π -烯丙基: $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ 和 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}(\text{C}_3\text{H}_5)$;和(c)两个 σ 和一个 π : $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}_2\text{Cl}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ 。

3. 环戊二烯基和芳烃衍生物。二氯化双环戊二烯基锆是在1953年制得的,十余年后到了60年代末人们才合成出四环戊二烯基锆 $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 和双环戊二烯基锆 $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 。 $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 化合物是从 MCl_4 或 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2$ 和 $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 制备的。光谱数据表明在 $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 中所有的氢原子都是等同的, $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 的结构到了1978年才得到测定,发现在固态中有3个 η^5 环和1个 η^1 环。这类化合物与含质子试剂HL反应产生 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ML}_2$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ML}_3$ 衍生物。

双环戊二烯基锆 $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 是一种紫黑色能自燃的反磁性固体,在 $300^{\circ}\text{C}/0.13\text{Pa}$ 升华,它是在氩气氛中从 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ 同钠和萘在THF中的反应制得的。在红外谱中未检出 Zr-H 频率,它同钛同类化合物是同晶的,而后者是双聚分子。

$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrXY}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{X-X}, \text{螯合团})$, $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}]_2$ 和 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}]_2$ 型的许多双 π -环戊二烯基衍生物都是已知的化合物,它们的物理和化学性质都已被研究过。例如: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2$: $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCO}$ 和 $\text{NCS}, \text{OC}_6\text{H}_4\text{R}, \text{O}_2\text{CC}_n\text{F}_{(2n+1)}, \text{NR}_2, \text{C}_6\text{F}_5, \text{BH}_4, \text{H}, \text{OBu}^t, \text{SBu}^t, \text{SeC}_6\text{H}_5$ 。 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MXY}$: $\text{X}=\text{Cl}, \text{Y}=\text{OH}, \text{OEt}, \text{OPr}^t, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{X}=\text{OH}, \text{Y}=\text{C}_6\text{H}_5; \text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{BH}_4$ 。 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{X-X}, \text{螯合团})$,其中 X-X 螯合团 $=-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5): \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5), \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):$

$C(C_6H_5)-, O_2C_6H_4, S_2C_6H_3R, -[P(C_6H_5)CH_2]_2C[CH_2P(C_6H_5)-]_2, S_2C_2(CN)_2, [(C_5H_5)_2MX]_2Z$ 中 $Z=O, X=Cl, Br, NCO, C_6H_4R, [(C_5H_5)_2ZrX]_2$ 中 $X=Cl, PR_3$ 。这些工作有的已经提供了红外、核磁共振和质谱数据。这些化合物的若干数据归纳在表 23.63 中。

已合成得到许多一(π -环戊二烯基)衍生物, 它们的形式有如 $(C_5H_5)MX_3, (C_5H_5)MX_2Y, [(C_5H_5)ZrX_2]_2O$ 。举例而言, 有 $(C_5H_5) \cdot MX_3$, 其中 $X=Cl, Br, I, HSO_4, OAc, 8\text{-羟基喹啉基、乙酰丙酮基、二苯甲酰甲烷、苯甲酰丙酮基、六氟乙酰丙酮基、}NR_2, [(C_5H_5)MX_2Y]$, 其中 $X=acac; Y=OAc, Cl, NO_3$ 。还有 $[(C_5H_5)-ZrX_2]_2O$, 其中 $X=acac$ 、苯甲酰乙酰丙酮基、8-羟基喹啉基。

唯一已知的锆的芳烃络合物是



它是通过三氯化铝和金属铝对四氯化锆在六甲基苯(C_6Me_6)存在下的作用而制得的。在此化合物的结构中包含一个三角形的 Zr_3 单位, 在相邻的两个 Zr 原子之间有两个氯桥, 并在每个 Zr 原子上各有一个 π 键合的 C_6Me_6 分子。

2.2.20 氢基和硼氢基化合物

金属氢化物已在 2.2.2 节中讨论过了。在本节中我们将讨论

2.2.21 硼氢基化合物的合成和性质以及硼氢基化合物 $M(BH_4)_n$

续表 23. 63

化合物 ^{a)}	熔点 ^{b)} (°C)	沸点 ^{c)} (°C)	红外光谱 ^{d)}		¹ H 核磁共振信号(τ)	其他测量 ^{e)}
			振动模式	频率(cm^{-1})		
L = C ₆ H ₅ , X = Y = NCO L = C ₆ H ₅ , X = Y = O ₂ CCF ₃ L = C ₆ H ₅ , X = Y = O ₂ CC ₃ F ₇ L = C ₆ H ₅ , X = Y = OH L = C ₆ H ₅ , X = OH, Y = C ₆ H ₅ L = C ₆ H ₅ , X = Y = OBu ^t L = C ₆ H ₅ , X = Y = OBu ^t (Hf) L = C ₆ H ₅ , X = Y = OC ₆ H ₅ L = C ₆ H ₅ , X = Y = SBu ^t L = C ₆ H ₅ , X = Y = SBu ^t (Hf)	d218 { d116—117 93—94 35—36 d250 d260(exp) 148 118—120	s175 ⁽²⁸⁶⁾ s 80—90(0.1) s100—110(0.1) 110—120(0.03) 110—120(0.03) s160—180(0.05) s140—160(0.02)	v _{NCO} v _{CO₂} v _{CO₂}	2240, 1350 1685 1685	3.33 3.42 3.58	MW F F MW MW MW MW
L = C ₆ H ₅ , X = Y = SC ₆ H ₅ L = C ₆ H ₅ , X = Y = SeC ₆ H ₅ L = C ₆ H ₅ , X = Y = NMe ₂ L = C ₆ H ₅ , X = Y = NMe ₂ (Hf) L = C ₆ H ₅ , X = Y = NEt ₂ L = C ₆ H ₅ , X = Y = NEt ₂ (Hf) L = C ₆ H ₅ , X = Y = C ₆ F ₅ L = C ₆ H ₅ , X = Y = C ₃ H ₅ L = C ₆ H ₅ , X = Y = CH ₃ • C ₃ H ₅	147—154 ^{d)} 103—108 ^{d)} 219(exp) d87	s110—120(0.05) s120—125(0.02) s120—130(0.03) s120—130(0.03) s120(0.01)	v _{CC} v _{CC}	1590, 1533 1605, 1520	4.37, 4.87, 7.11 3.67, 5.91, 8.34	MW ^{f)} MW ^{f)} MW MW MW MW MW

续表 23.63

化合物 ^{a)}	熔点 ^{b)} (°C)	沸点 ^{c)} (°C)	红外光谱 ^{d)}		¹ H 核磁共振信号(τ)	其他测量 ^{e)}
			振动模式	频率(cm ⁻¹)		
L=C ₃ H ₅ , X+Y=bdt	187—190 ^{b)}	s 125—135(0.1) s 200—220(vac)				MW ^{b)}
L=C ₃ H ₅ , X+Y=idt	179—185 ^{b)}					MW ^{b)}
L=C ₃ H ₅ , X+Y=mnt	~200 ^{b)}					MW
L=C ₃ H ₅ , X+Y=(PhC) ₃	d 270				3.50, 3.57, 3.80, 7.80	UV
L=CH ₃ • C ₃ H ₁₁ , X=Y=Cl	180				3.76, 4.28, 7—8.5	UV
L=thi, X=Y=Cl	203—204					
L=ind, X=Y=NMe ₂						
II. 单分子 (ML ₂ X) ₂ O						
L=C ₃ H ₅ , X=Cl	306—309		ν_{MOM}	775, 749	3.66	UV, MS
L=C ₃ H ₅ , X=Cl(Hf)	265—269		ν_{MOM}	772, 755	3.70	UV
L=C ₃ H ₅ , X=Br			ν_{MOM}	735		UV
L=C ₃ H ₅ , X=I			ν_{MOM}	750		UV
L=C ₃ H ₅ , X=NCO	d 275—277		ν_{MOM}	2240, 1370	3.54	MW
L=C ₃ H ₅ , X=C ₆ H ₅ (H ₂ O)	250—260		ν_{CNO}	775, 720		
L=C ₃ H ₅ , X=CH ₃ • C ₆ H ₁₁	210—214		ν_{MOM}	755—720		
L=CH ₃ • C ₃ H ₁₁ , X=Cl	170		ν_{MOM}	725	3.7—3.8, 3.90, 4.09, 7.80	

续表 23.63

化合物 ^{a)}	熔点 ^{b)} (°C)	沸点 ^{c)} (°C)	红外光谱 ^{d)}		H核磁共振信号(τ)	其他测量 ^{e)}
			振动模式	频率(cm^{-1})		
L = thi, X = Cl	175				3.67, 4.19, 4.46, 7.3—8.5	UV
III. 双分子 $M_2L_2X_2$ L = C_6H_5 , X = Cl L = C_6H_5 , X = PEt_2 L = C_6H_5 , X = PBu_2 L = C_6H_5 , 2X = $(PhFCH_2C)_4$	270—280 280—282 238—240 d270					
IV. 其他化合物 (C_6H_5) ₂ ZrPPh ₂ (C_6H_5) ₄ ZrCl(C_6H_5) ₃			ν_{CC}	1590, 1583		MW

a) M = Zr 或另加注解, mbs = $H_5C \cdot C_6H_4 \cdot SO_3$, bdt = $C_6H_4S_2$, tdt = $H_5C \cdot C_6H_3 \cdot S_2$, mint = $SC(CN)C(CN)S$, thi = 四氢砷, ind = 蒽.

b) d = 分解; exp = 容易爆炸.

c) s = 升华; 在括弧中的数字为 mmHg 的压力; vac = 未规定数字的减压.

d) 不包括 C_6H_5 的振动模式.

e) UV = 紫外光谱, MS = 质谱, MW = 分子量测量, F = ^{19}F 核磁共振谱, e. s. r. = 电子自旋共振谱.

f) H. Kopf, *J. Organometallic Chem.*, **14**(1968) 353.

在这个化合物的红外谱中在 1945cm^{-1} 处的尖锐强峰被指认为 Zr-H 拉伸振动, 在核磁共振谱中观察到一低场化学位移(对四甲基硅为 $\delta = -4.53\text{ppm}$)。这个低场位移被归因为 Zr(IV) 的 d^0 构型, 这与富有 d 电子的过渡金属完全不同, 与它们直接键合的质子有特征大的高场位移。它的质谱显有 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}^+$ 离子的一个强峰和 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{BH}_4)^+$ 离子峰, 但没有母体离子的峰。

四(四氢硼酸根)金属 $\text{M}(\text{BH}_4)_4$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) 是从 NaMF_5 和 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 制备的:



这些络合物是不稳定高化学活性的低熔固体(熔点 $\sim 29^\circ\text{C}$)，它们是锆和铪已知的挥发性最高的化合物(蒸气压数据提供在表 23.64 中)。

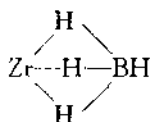
表 23.64 金属硼氢化物的物理性质

性质	$\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$	$\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$
熔点($^\circ\text{C}$)	28.7	29.0
沸点($^\circ\text{C}$, 外推)	123	118
ΔH_f° (kJ/mol)	56.9	54.4
ΔH_v° (kJ/mol)	38.9	40.2
ΔH_f° (kJ/mol)	17.99	14.2
结构, 晶体, -160°C	$\text{ZrB}_4(Td)$	—
结构, 气体, 电子衍射	$\text{ZrB}_4(Td)$	—
$\nu_{\text{as}} \text{BH} (\text{cm}^{-1})$	2584	2581
$\nu_{\text{as}} \text{MH} (\text{cm}^{-1})$	2198	2207
$\nu \text{BH}_2 (\text{cm}^{-1})$	1223	1228
质子化学位移 ^{a)}	+5.65	+4.38
¹¹ B 化学位移 ^{b)}	—	+29.3
$J_{11 \text{ BH}} (\text{Hz})$	90	89.3 ^{a)} ; 90 ^{b)}
$J_{10 \text{ BH}} (\text{Hz})$	29.8	29.6

a) 相对于 C_6H_6 的 ppm 值。

b) 相对于 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 的 ppm 值。

已经研究过它们的红外光谱和核磁共振谱。(见表 23.64)。在 $\sim 2600, 1200$ 和 2200cm^{-1} 处的谱峰分别归因为端梢 BH_4 的拉伸和变形频率和不对称氢桥的拉伸频率。没有观察到对称的桥拉伸频率 ($\sim 1400\text{cm}^{-1}$)，但存在有不对称 MB_4 拉伸频率 ($\sim 500\text{cm}^{-1}$)。它们的质子核磁共振谱给出一个来自于与硼自旋耦合的 $1:1:1:1$ 四重峰，表明在每个 BH_4 基团中的四个质子因快速的分子内交换而都是等同的。预期的 ^{11}B 共振的五重谱峰出现在谱图中。在 -160°C 的 X 射线单晶分析表明该分子具有 T_d 对称并有三重氢桥，如图 23.34 所示。



端梢 $\text{B}-\text{H}$ 键长为 $0.12 \pm 0.04\text{nm}$ 。对气态 $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ 的电子衍射分析给出 $\text{Zr}-\text{H}=210\text{pm}$ 和 $\text{Zr}-\text{B}=235\text{pm}$ 。

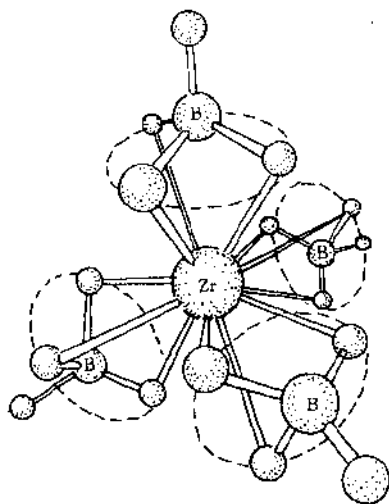


图 23.34 $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ 的结构

其他的四氢硼酸根络合物 $(C_5H_5)_3Zr(BH_4)_2$ 和 $(C_5H_5)_2Zr(H)(BH_4)$ 在前面已经提到过了。在这两个化合物中 BH_4^- 质子表现有 $-(1:1:1:1)$ 四重质子核磁共振谱线, 由于这些质子是互相等同的, $(C_5H_5)_2Zr(BH_4)_2$ 在红外光谱中除了在 2440 、 1123 和 2149cm^{-1} 处的谱峰外, 在 1440 — 1290cm^{-1} 显有来自对称桥拉伸振动的额外谱峰。

有报道说可以从 $ZrCl_4$ 和 $LiBH_4$ 来制备 $Zr(BH_4)_4$ 。

2.2.21 锆和铪化合物的立体化学

在前面的诸节里已随着讨论的开展及时论及了各有关化合物的结构, 在本节里就可以方便地对锆和铪化合物的各种各样结构特点作一番归纳工作。很清楚的一点是锆和铪在四价状态倾向于取得配位数 6, 7, 8 和 9。仅在特殊情况中(往往由于配体的空间位阻和给体 π -键的存在)才会有独立的 4 配位分子物种如 $M(BH_4)_4$, $M(\text{烯丙基})_4$, $M(OR')_4$, $M(NR_2)_4$ 和 MI_4 。

一般而言, 最常见的高配位数似乎是 8, 并且电负性最强的给体有利于促成 8 配位, 例如 F^- , O^{2-} , OH^- , OH_2 或多齿体。不过 9 配位($PbFCl$ 结构)出现在固体化合物 MAB 中($M=Zr, Hf$, $A=Si, Ge$; $B=S, Se, Te$)。大的给体原子如氯和砷(如在 $MCl_4(\text{联砷})_2$ 中)有时也有利于促成 8 配位。

(1) 配位数 6。八面体配位出现在整个锆和铪的化学中, 常见的例子有 Rb_2ZrF_6 , ZrF_3 , $BaZrO_3$, ZrB , ZrC , ZrN , ZrS , ZrS_2 , $ZrCl_3$, $ZrBr_3$, ZrI_3 , $ZrCl_4$, Rb_2ZrCl_6 , $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $Zr(\text{HAsO}_4)_3$, $ZrCl_6(\text{acac})_2$, $Zr(OR)_6(\text{acac})_2$ 等。有一个有

(D_{5h})。在单斜型 ZrO_2 (3Zr—O, 2.07; 4Zr—O, 2.12 Å) 和在 $ZrOS$ (3Zr—O, 2.13; 4Zr—S, 2.62 Å) 中采取了四方-三角底座(C_s)构型。带帽三角柱结构(C_{2v})出现在 $Na_5Zr_2F_{13}$ 中, 和带帽八面体结构(C_{3v})出现在 $Zr(SO_4)_2(H_2O)$ 中。单分子化合物 $MX(diket)_3$ 和 $ZrBr_4(tas)$ [在此处 tas 为联三肿 $CH_3As\{(CH_2)_3As(CH_3)_2\}_2$] 中含有 7 配位的金属。络合物 $(\pi-C_5H_5)Zr(hfac)_3$ 的结构亦被分析为含有 7 配位的金属原子, 把 π -环戊二烯基算作是一个单齿配体, 但在一般情况下它常被看作是一个三齿配体。

(3) 配位数 8。8 配位的立体化学曾在化学界引起过广泛兴趣。用 X 射线分析方法测定的键长和结构型式汇列在表 23.65—23.68 中。由于不同结构类型之间的能量差很小, 还不能给 8 配位锆、铪化合物预见其结构型式, 在锆和铪化合物中常见的构型是十二面体(D_{2d})或反扭四方柱(D_{4d})。最好的例子是 ZrF_8^{4-} , 在其中氟是单齿配体, 形成了独立的 8 配位物种, 它的 X 射线结构是已知的。在 $Li_6(BeF_4)(ZrF_8)$ 中锆是十二面体结构的, 但在 $[Cu \cdot (H_2O)_6]_2[ZrF_8]$ 中锆是反扭四方柱型的。还有, 在 $MF_4(H_2O)_3$ 中, 锆在双聚分子 $Zr_2F_8(H_2O)_6$ 单位中是十二面体型的, 但在铪同类化合物中, 铪在 $[HfF_4(H_2O)_2]_n$ 无限长链中是反四方柱型的。络合物 $ZrF_4(bipy)_2$ 中大概含有 8 配位的锆原子。由邻-亚苯基双二甲肿($diars$)生成的络合物 $MX_4(diars)_2$ 金属锆或铪是 8 配位的, 但由配体 2,2'-联吡啶($bipy$)生成的络合物 $(MCl_4)_4(bipy)_3$ 中却含有一个 8 配位的阳离子 $[MCl_2(bipy)_3]^{2+}$ 和阴离子 $ZrCl_6^{4-}$ 。

表 23.65 在独立分子中的十二面体 8 配位

化合物	M—A(键长, pm)	M—B(键长, pm)
$Li_6(BeF_4)(ZrF_8)$	216	205
$Na_4[Zr(C_2O_4)_4](H_2O)_3$	223.0	216.8
$K_2[Zr(N(CH_2CO_2)_3)_2](H_2O)$	225(Zr—O) 244(Zr—N)	213(Zr—O)
$MCl_4[C_6H_4\{As(CH_3)_2\}_2]_2$	—	—
$MBr_4[C_6H_4\{As(CH_3)_2\}_2]_2$	—	—
$Zr(N\text{-ethylsalicylaldiminate})_4$	251.8(Zr—N)	204.4

表 23.66 在独立分子中的反扭四方柱的 8 配位结构

化合物	键长 (pm)
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{ZrF}_6)$	$\text{Zr}-\text{F}=205, 211$
$\text{Zr}(\text{IO}_3)_4$	$\text{Zr}-\text{O}=220.6$
$\text{Zr}(\text{acac})_4$	$\text{Zr}-\text{O}=218.1-221.7$

表 23.67 在二聚和多聚物种中反扭四方柱的 8 配位结构

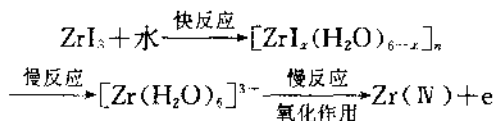
化合物	键长 (pm)
$\alpha\text{-ZrF}_4$	$\text{Zr}-\text{F}=210$
$[\text{HfF}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$	—
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]^{6-}$	$\text{Zr}-\text{F}(\text{端梢})=204-212;$ $\text{Zr}-\text{F}(\text{桥键})=216, 219$
$\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$	$\text{Zr}-\text{F}=203-218$
$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{Zr}-\text{O}=2176-2183$
$\text{Zr}(\text{OH})_2\text{SO}_4$	$\text{Zr}-\text{O}=214-228$

表 23.68 在双聚和多聚化合物中的十二面体 8 配位结构

化合物	键长 (pm)
$\text{Zr}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Zr}-\text{OH}_2, \text{Zr}-\text{F}(\text{端梢键})=189-225;$ $\text{Zr}-\text{F}(\text{桥键})=220, 237$
K_2ZrF_6	$\text{Zr}-\text{F}(\text{端梢键})=212, 215; \text{Zr}-\text{F}(\text{桥键})=219, 226$
$\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{Cl}_8$	$\text{Zr}-\text{OH}_2=227.2; \text{Zr}-\text{OH}(\text{桥键})=2.142$
$\text{Zr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{Zr}-\text{OH}_2=219, 222; \text{Zr}-\text{OH}(\text{桥键})=209, 216;$ $\text{Zr}-\text{O}(\text{硫酸根})=217-226$
$[\text{Zr}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_6$	—
$[\text{Zr}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$	—
$\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{Zr}-\text{O}=212-237$
$\text{K}_2[\text{Zr}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6]$	$\text{Zr}-\text{OH}(\text{桥键})=207, 213;$ $\text{Zr}-\text{O}(\text{碳酸根})=216-229$
ZrSiO_4	$\text{Zr}-\text{O}=215, 229$

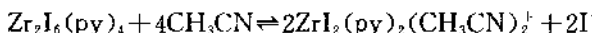
2.2.22 低氧化态化合物

在前面 2.2.9 节中已经讨论过低价卤化物 MX_3 和 MX_2 , 已知它们是化学活性高的不挥发性固体, 它们都是含卤桥的高分子化合物。X 射线结构数据表明它们中的金属原子是八面体配位的, 即使是在 ZrF_3 中也含有 6 配位的 Zr 原子。对这些低价态化合物的研究发展得很慢, 因为它们会与水发生反应, 而在非水溶剂中又会遇到溶解度问题。ZrI₃ 与水发生一系列的反应:



三卤化物 ZrX_3 能与含氮配体生成许多氮给体的配合物 (表 23.69)。

由于溶解度问题限制了对低氧化态化合物在溶液中的分子量测定, 因而许多对结构的论断不可避免地是推测的。配合物 $\text{ZrX}_3 \cdot (\text{py})_2$ 被判定为是带卤桥的八面体配位的双聚物 $\text{Zr}_2\text{X}_6(\text{py})_4$ 。它的碘化物在稀乙腈溶液中是 1:1 电解质:



锆(II)乙腈络合物的通式为 $\text{Zr}_2\text{X}_6(\text{CH}_3\text{CN})_5$, 其中也只有碘化物 ($\text{X}=\text{I}$) 表现有电离的性质。与 2,2'-联吡啶的络合物, 当 $\text{X}=\text{Cl}$ 和 I 时, 生成 $\text{Zr}_2\text{X}_6(\text{bipy})_3$, 但 $\text{X}=\text{Br}$ 时生成 $\text{ZrBr}_3(\text{bipy})_2$, 而与邻二氮菲(phen)生成络合物时, ZrCl_3 生成 $\text{Zr}_2\text{Cl}_6(\text{phen})_3$ 。在这些络合物中, $\text{Zr}_2\text{I}_6(\text{bipy})_3$ 和 $\text{Zr}_2\text{Cl}_6(\text{phen})_3$ 在稀溶液中都变成 1:1 电解质, 人们认为可能生成了 $[\text{ZrX}_3\text{L}_2]^+ [\text{ZrX}_4\text{L}]^-$ ($\text{L}=\text{bipy}$ 或 phen) 物种。

在以前讨论过的六甲基苯络合物 $[\text{Zr}_3(\text{C}_6\text{Me}_6)_3\text{Cl}_6]\text{Cl}$ 中, 锆的平均氧化态是 2.33, 而在联吡啶络合物 $\text{Zr}(\text{bipy})_3$, $[\text{Li} \cdot (\text{THF})_4]^+ [\text{Zr}(\text{bipy})_3]^-$ 和 $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2^+ [\text{Zr}(\text{bipy})_3]_2^{2-}$ 中锆的式氧化态是 (0)、(-1) 和 (-1), 但在这类离域分子中金属氧化态概念的精确性是值得怀疑的。已见报道的其他低价态金属有机化

表 23.69 三卤化锆的络合物

配合物	颜色	磁矩 ^{a)} μ_{eff} (B. M.)	电子光谱 ^{b)}	红外光谱 ^{c)}
$\text{ZrCl}_3(\text{py})_2$	巧克力色	1.29	A: 27.6br, 33.9m, 37.6m, 44.7s B: 13.25sh(12), 29.2sh(1800), 31.3(1900), 39.4(50,000)	418s, 293br, 270sh
$\text{ZrBr}_2(\text{py})_2$	红棕	1.24	A: 25.6br, 30.0sh, 37.6m, 44.8s B: 13.0sh(6), 28.25sh(1500), 40.0br(50,000)	417s, 382w, 220br
$\text{ZrI}_3(\text{py})_2$	黄	1.16	A: 13.4sh w, 24.2sh, 27.5m, 36.8sh, 45.0s B: 28.6(1400), 34.3(1500), 39.4br(50,000)	472br, 417s, 320s
$\text{Zr}_2\text{Cl}_4(\text{MeCN})_2$	红棕	0.46	A: 15.5w, 22sh, 29.5br, 37.4sh, 46.3s B: 15.4(13), 21.9(220), 31.1(1300), 36.8br sh(1800), 46.6(3000)	440br, 294s
$\text{Zr}_2\text{Br}_4(\text{MeCN})_2$	棕	0.29	A: 12.4 sh, 27.6br, 37.2br sh, 44.8s B: 38.8sh(2000), 40.9(2200)	461 br, 395s, 296w, 223br
$\text{Zr}_2\text{I}_6(\text{MeCN})_2$	黄棕	1.10	A: 12.9sh w, 29.7m, 35.5sh, 45.1s B: 14.3(2), 29.2sh(800), 34.0(1060), 40.5(2100)	459br, 395m
$\text{Zr}_2\text{Cl}_4(\text{bipy})_2$	巧克力色	1.35	A: 14.5sh w, 21.4sh w, 31.5br, 37.9sh, 45.5s B: 14.3(7), 20.0sh(200), 25.0(800), 31.7sh, 35.5(1100), 42.2(1800)	434sh, 416s, 403sh 347sh, 315sh, 292s, 278sh
$\text{Zr}_2\text{Br}_4(\text{bipy})_2$	棕	1.20	A: 14.0sh w, 25.7sh w, 32 br, 37.1sh, 45.3s B: 31.9sh, 35.5(1700), 40.9(1800), 42.2(2200)	—
$\text{Zr}_2\text{I}_6(\text{bipy})_2$	黄	0.96	A: 12.8sh w, 26.0br, 37.0sh, 45.1s B: 13.2sh w, 14.0sh w, 31.6(1510), 40.5(1900)	—
$\text{Zr}_2\text{Cl}_4(\text{phen})_2$	紫棕	1.27	A: 21.2sh, 24.4m, 29.4sh, 32.4sh, 36.3br, 45.0s B: 25.4sh, 26.2(500), 37.9(1300), 43.3(1800)	410s, 360w, 302s, 265m, 252sh

a) 室温值, 已对配体反磁性作了校正.

b) 峰值以 $\text{K} \times \text{计}$, A 固体反射光谱, B 在 CH_3CN 溶液中, 括弧中为 ϵ_{M} .c) 在 $500-200\text{cm}^{-1}$ 区间的红外光谱 (Nujol 油糊).

s = 强, m = 中强, w = 弱, br = 宽, sh = 肩峰.

合物有：

$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}]_2$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrPR}_2]_2$ 和 $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 在熔融碱金属氯化物中的电位研究引导到依温度变化的 Hf/HfCl_2 , $\text{HfCl}_2/\text{HfCl}_3$ 和 $\text{HfCl}_3/\text{HfCl}_4$ 电对平衡电势的测定。从这些实验推论出 HfCl_2 在 700—900℃ 温度范围内是稳定的, 但在这个体系中 HfCl_3 在温度高于 800℃ 时发生歧化作用, 生成 $\text{HfCl}_2 + \text{HfCl}_4$ 。

在低价络合物领域的未来研究工作中单晶 X 射线研究将会提供更多的结构信息。

参 考 文 献

- [1] 中国有色金属公司,《有色金属进展》,下篇第 25 分册“锆、铪”(1984)。
- [2] W. B. Blumenthal, *The Chemical Behaviour of Zirconium*, Van Nostrand, New York (1958)。
- [3] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York (1980)。
- [4] D. C. Bradley and P. Thornton, *Zirconium and Hafnium*, in J. C. Bailar et al (ed.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press (1973)。

24. 钒分族

www.chemdown.cn

24.1 绪论

周期系第ⅤB族是钒分族,它包括钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)三个元素。钒分族属于 d 区元素,价电子层结构为 $(n-1)d^3ns^2$ 或 $(n-1)d^4ns^1$,原子半径的变化是从钒至钽增大。但因镧系收缩,致使铌和钽两者的原子半径很相近,从而使铌和钽在元素的物理、化学性质上非常相似。铌和钽在矿石中也经常相互伴生在一起,在提取和分析上都存在一个铌、钽分离的问题。因此,通常都将铌和钽合并在一起讨论。钒、铌、钽都属于稀有元素,它们的一些主要性质列于表24.1中。

钒、铌、钽最外两层的五个价电子都可以参与成键。因此,它们的最高氧化态为+5,相当于 d^0 的结构,这是钒分族最主要的一种氧化态。此外,它们又可以形成+4,+3,+2等氧化态,在配位化合物中,它们还可以形成+1,0,-1等氧化态,各种氧化态的化合物其稳定性的变化规律与钛分族的变化规律相似,既随着原子序数由钒至钽增大,其低价化合物的稳定性依次减弱,相反,高价化合物的稳定性依次增强。钒可以形成+5,+4,+3,+2价的化合物,其中以+5价为最稳定。+4价次之,+3和+2价的钒的化合物不大稳定,钽则主要形成+5价化合物。铌和钽的低价的简单化合物比较少,但在它们较低的氧化态中却形成非常大量的金属原子簇化合物。

钒、铌、钽都不形成 M^{3+} 型的简单阳离子,五价钒和四价钒都

表 24.1 钒分族的性质

性质	钒	铌	钽	参考文献
符号	V	Nb	Ta	a)
原子序	23	41	73	a)
原子量	50.9415	92.90638	180.9479	a)
电子结构	$[Ar]3d^34s^2$	$[Kr]4d^45s^1$	$[Xe]5d^36s^2$	

续表 24.1

性质	钒	铌	钽	参考文献
晶体结构	体心立方	体心立方	体心立方	b)
晶格常数 20℃(pm)	302.82	330.05	330.29	b)
M 半径(pm)	131.12	142.9	143.0	b)
M ⁵⁺ 半径(pm)	54	64	64	d)
密度 20℃(g/cm ³)	5.96	8.57	16.6	a)
熔点(℃)	1890±10	2468±10	2996	a)
沸点(℃)	3380	4742	5425±100	a)
比热[J/(g·K)]	0.49	0.27	0.14	a)
熵(298K)[J/(K·mol)]	29.5	34.7	41.4	a)
熔化热 ΔH_m (kJ/mol)	(17.6)	(27.2)	(31.4)	a)
汽化热 ΔH_v (kJ/mol)	—	715.1	776.1	c)
升华热 ΔH_s (kJ/mol)	512.5	721.3	781.6	b)
原子的电离能(ev) I_1	6.74	6.88	7.88	b)
原子的电离能(ev) I_2	14.65	14.32	—	b)
原子的电离能(ev) I_3	29.31	25.04	22.3	b)
原子的电离能(ev) I_4	48.0	38.3	33.1	b)
原子的电离能(ev) I_5	65.2	50.0	45	b)
磁化率, 10 ⁻⁶ cgs	+255.0(298K)	+195.0(298K)	+154.0(293K)	a)
导热率[J/(cm·s·K)]	0.31(100℃)	0.54	0.54	b)
电阻率 20℃($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	24.8—26.0	16.0	12.45(25℃)	b)
热中子俘获截面(b)	5.00	1.16	—	b)

a) Robert C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 2nd (1987—1982), CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.

b) J. C. Bailar "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, Pergamon Press, 494 (1973).

c) C. A. Hampel, "Rare Metals Handbook", 2nd ed., Reinhold Publishing Corporation, Chapman and Hall, Ltd., London, 1961.

以钒氧根离子的形式存在,如 VO^{2+} , VO_4^{3-} , VO_4^{2-} , VO_3^- , VO_2^+ 等, 三价钒和二价钒虽然能以简单的水合离子 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和

$[V(H_2O)_6]^{3+}$ 的形式存在,但它们都不稳定,易被空气所氧化,五价氧化态的铌和钽其化学性质与典型的非金属很相似,事实上,它们没有简单的阳离子,而形成许多种类的阴离子。只有铌可在水溶液中有较低的氧化态。钽在水溶液中主要形成五价的化合物,在水溶液中,铌和钽都不形成简单的可溶性化合物,钒、铌、钽都能在广阔的范围内形成各种稳定的配位化合物。

钒、铌、钽的五氧化物 M_2O_5 主要呈酸性,所以有时也把它们称为“酸土金属”元素,钒的酸性比铌、钽都强, V_2O_5 具有显著的酸性,而 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 的酸性则明显减弱,它们都可以相应地生成钒酸盐、铌酸盐、钽酸盐。

铌和钽的熔点都很高,钽的熔点和沸点仅次于钨而高于钼,故为最难熔的金属之一,此外,铌和钽都有一个非常突出的性质,就是高的抗腐蚀性,尤其是钽,具有特别高的化学稳定性,钒的抗腐蚀性次于铌和钽。

如同其它过渡金属一样,钒、铌、钽与非金属元素硼、碳、硅、氮、磷和硫等生成相应的二元化合物,这些化合物都属于难熔化合物,它们的外形,特别是其性质不仅和金属相似,而且和金属互化物相似,这些化合物在性质上表现为高硬度,难溶性,良好的化学稳定性,大的生成热和很高的晶格能,由于存在比较自由的电子,又使它们具有很高的导电性(往往比相应的金属高)和导热性,并使某些难熔化合物在真空中以及在电场和热的作用下具有热电子发射能力。

参 考 文 献

- [1] F. A. Cotton G. Wilkinson "Advanced Inorganic Chemistry" (A comprehensive text), 4th ed. John Wiley and Sons, Inc., 589—719 (1980).
- [2] Bailer (ed), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, Pergamon Press, 491—622 (1973).
- [3] R. J. H. Clark, "The Chemistry of Titanium and Vanadium", Elsevier, Amsterdam (1968).
- [4] F. Fairbrother, "The Chemistry of Niobium and Tantalum", Elsevier, Amsterdam (1967).

24.2 钒

2.1 金属钒

2.1.1 发现史

1801 年墨西哥矿物学家 Andres Mannel del Rio 从 Zimapán 铝矿石中发现了一种新元素,他首先把这种元素命名为 Panchrom,随后又命名为 Erythronium,但从后来的一些实验结果中,他又认为这个元素是不久前发现的铬的不纯形态,便推翻了自己的结论。

1830 年瑞典的 Swede Sefström 在一种铁矿石中又发现了一种新元素,并把它命名为钒, Vanadium. 从而肯定了钒的存在。

1831 年 Wöhler 再次研究了 Zimapán 的褐铝矿,证明了 del Rio 发现的 Erythronium 和 Swede Sefström 发现的 Vanadium 是同一种元素。

对钒的早期工作贡献最大的是英国化学家 H. E. Rosioe,他在 1868—1871 年间先后发表了一系列论文,为后来的工作打下了基础,他分离出 V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 , VO , $VOCl_3$, $VOCl_2$, $VOCl$ 等钒的化合物,并研究了它们的性质,在此基础上,他把钒列为磷的同族元素。

2.1.2 钒的同位素

钒有两种天然同位素,其质量数为 50 和 51,此外还存在一系列人工放射性同位素,有关它们的一些基本性质列于表 24.2。

表 24.2 钒的同位素

核素	天然丰度 (%)	同位素质量	核自旋	半衰期	衰变方式	热中俘获截面 (b)
^{46}V	—	45.96023	—	0.4s	$\beta + 6.05$	—
^{47}V	—	46.95489	—	31m	$\beta + 1.89; \gamma$	—
^{48}V	—	47.95226	—	16.1	$\beta + 0.69; \text{EC}^{a)}; \gamma$	—
^{49}V	—	48.94852	7/2	330	$\text{EC}^{a)}$	—
^{50}V	0.24	49.947165	6	6×10^{15}	$\beta - 0.4; \text{EC}; \gamma$	300
^{51}V	99.76	50.943978	7/2	—	—	4.5
^{52}V	—	51.94480	—	3.77m	$\beta - 2.6; \gamma$	—
^{53}V	—	52.94337	—	2m	$\beta - 2.5; \gamma$	—
^{54}V	—	—	—	55s	$\beta - 3.3; \gamma$	—

a) EC——电子俘获。

2.1.3 存在和分布

钒在地壳中的丰度为 0.015%，超过铜、铝、锌、锑等的含量，占第 22 位。

在自然界中不存在游离的钒，钒为亲石元素，大部分以分散状态存在于岩石中，几乎在所有的岩石中都可以找到钒，品位高的钒矿很少，钒主要以三价和五价两种氧化态存在于矿石中，其离子半径与 Fe, Ti, Al 和 P 的相近，在矿石中， Fe_2O_3 可由 V_2O_3 代替， TiO_2 可由 VO_2 代替， P_2O_5 可由 V_2O_5 代替，同时，钒也可在晶格中代替 Mo, Cr, W, Sb, Nb, Mn 和 Cu 等元素。因此，钒一般都与其它金属原矿结合成复合矿物而存在，但是在许多铁矿石中，钒却以单独的、高度分散的化合物——铁钒矿 $\text{FeO}(\text{Fe}, \text{V})_2\text{O}_3$ 的形式存在。

在 70 多种已知含钒矿物中，只有少数构成有开采价值的矿体，如绿硫钒矿 VS_2 (或 V_2S_5)，钒铅锌矿 $(\text{Pb}, \text{Zn})_2\text{OHVO}_4$ ，钒铜铅矿 $(\text{Cu}, \text{Pb})_2\text{OHVO}_4$ ，钒铅矿 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ ，钾钒铀矿 $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，钒云母 $\text{KV}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 等。此外，钒作为伴生元素，尚包括有含钒钛铁矿、钛磁铁矿，某些粗磷酸盐，富铁铝土

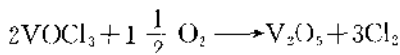
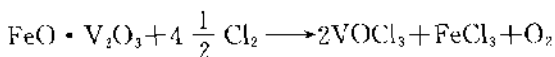
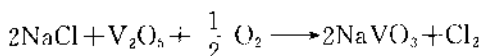
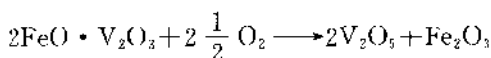
矿,某些地区的沥青、煤和石油等。

除少数资本主义国家利用钒矿石作为提取钒的原料外,世界上钒的最大来源是含钒的铁矿石,例如,含钒的钛磁铁矿一般含48%—58%的Fe,6%—16%的 TiO_2 ,0.2%—3.0%的 V_2O_5 (以 V_2O_3 形式存在)。

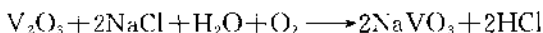
2.1.4 冶炼简介

从钒钛磁铁矿中提取钒,主要有两种方法:火法(间接法),和湿法(直接法),直接法具有流程短,钒回收率高的优点,但间接法可以处理含钛高而钒品位低的矿石。

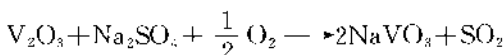
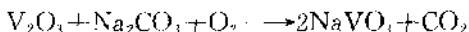
间接法提取钒的工艺过程及原理包括:将选出的含钒铁矿石精矿加入高炉,用碳还原,得到含钒生铁,约有80%—90%的钒进入到生铁中,含钒铁水中钒的含量约为0.38%—0.48%,第二步是将含钒铁水在炼钢过程中,通过吹入氧气,调节氧化过程,在1400℃左右使Ti, Si, V, Cr, Mn等几乎全部渣化,钒富集在渣中,得到钒渣,钒渣的化学成份主要取决于所吹炼的生铁成份,渣中的钒以 V_2O_3 的形式存在,它与FeO结合为具有尖晶石结构的 $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$,其中 V_2O_3 平均含量为29.5%,FeO为70.5%,这种尖晶石直到175℃仍很稳定,因此,第三步通常是加入熔剂如NaCl, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 等到钒渣中,进行氧化焙烧,使钒转化为可溶性的钒酸钠,经浸出处理,最后得到 V_2O_5 ,当使用NaCl为溶剂时,其化学反应可表示为:



当有水蒸气存在时,加NaCl焙烧生成HCl而不是 Cl_2 。

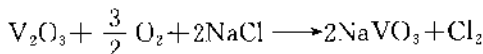


当使用 Na_2CO_3 或 Na_2SO_4 为溶剂时,其基本反应为:



固-液反应比固-固反应速度快得多,为了降低焙烧温度,提高钒的转化率,可以采用低共熔点的盐对,如 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{KCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 等。

直接法提取钒的基本原理是,把钒氧化成高价状态,使钒与其它杂质元素分离,并以钒酸根阴离子的形式进入溶液,最后制成钒酸盐,钒的氧化物或钒铁合金等产品,对于最终产物为 V_2O_5 的提钒工艺过程包括:将含钒铁精矿与熔剂 NaCl , K_2CO_3 , Na_2CO_3 或 Na_2SO_4 等制成球团,于 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 进行氧化焙烧,使 V_2O_5 转化为偏钒酸钠



然后用热水浸出,最终得到 V_2O_5 ,钒的总回收率大于 85%。

1867 年用氢还原 VCl_3 得到金属钒,以后不少人在实验室中制得金属钒,其纯度都在 98% 左右,又硬又脆。1927 年第一次用钙还原 V_2O_5 制得的钒在常温下是可锻可压延的,证明了钒是一种有延展性的金属。

已经研究了用各种方法来制取纯金属钒的可能性,这些方法包括:

- (1) 氧化物和氯化物的金属热还原法;
- (2) 氯化物的氢还原法;
- (3) 氧化物的真空碳热还原法;
- (4) 碘化物热分解法。

氧化物的真空碳热还原法是基于下列化学反应:



由于此法的金属产出率很高,同时可能在任意还原阶段中连

续地控制还原过程,从而保证获得高质量的可锻性金属钒,这种方法可能成为金属钒工业生产的有前途的方法。

钒容易生成稳定的氢化物、氮化物和碳化物,其吸氧性也很高,室温下的金属钒若含有 0.07—0.10% 的氧或超过 0.03% 的氮时,它就强烈地变脆,不能进行机械加工,这使得钒长时间以来未能大规模生产。

1896—1900 年间,人们发现钒能改善钢的性能,从而促进了钒工业的发展,在结构钢中加入 0.1% 的钒,其强度可提高 10—20%,结构重量减轻 15—25%,成本降低 8—10%,目前钢铁工业是钒的最大消费者,几乎占全世界钒的总用量的 93% 左右,钒在钢铁工业中主要是以钒铁的形式作为钢的合金元素,目前生产的合金钢中,有 50% 左右均含有钒,钒的其它消费部门是化学工业和炼油工业,主要作为催化剂。

2.1.5 金属钒的物理性质和化学性质

1. 物理性质

钒是一种单晶金属,呈银灰色,具有体心立方晶格,曾发现在 1550℃ 和 $-28 \sim -38^{\circ}\text{C}$ 时有多晶转变。

钒的密度在 20℃ 时为 $6.1\text{g}/\text{cm}^3$,是一种较轻的金属,熔点是 $1890 \pm 10^{\circ}\text{C}$,在接近熔点的温度下其挥发性很低,在 1200℃ 和 1867—2067℃ 时,其蒸气压分别为 $1.3 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 和 0.13—1.3Pa。

纯钒是典型的塑性金属,具有延展性,能被冷加工成箔。然而,钒的机械性能明显地取决于它的纯度。在相同的条件下,非金属杂质的影响要比金属杂质的影响大得多,氢、氧、氮、碳能显著地降低钒的塑性,甚至含氢量为 0.001% 时,钒也呈现脆性,氧的含量为 0.05% 时,就呈现一些脆性,氧含量大于 0.15% 时,钒在冷变型时便破坏;氧含量高于 0.5% 时,钒变型就根本不可能。钒中氮的许可含量约为氧的十分之几,塑性钒含氮量应不高于 0.015%,碳(跟其它进入钒中的杂质相比)是害处最小的杂质,用碳合金化的钒,在室温条件下含碳量达 0.3—0.5% 时才出现一些脆性。

钒的塑性与温度有关,随着温度降低至室温以下,钒的塑性有所降低,当温度进一步下降,塑性又会提高。钒不呈现由塑性变为脆性的急剧转变,转变温度与所含的杂质有关。高纯度的钒一直到 -196°C 也不会变脆。

2. 钒的化学性质

粉末状的金属钒很容易参与化学反应,在 $100-300^{\circ}\text{C}$ 这样比较低的温度下,便可起反应和受到侵蚀作用。

在常温下,致密的纯钒是稳定的,在潮湿的空气中仍保持其金属光泽,在空气中或者在氧气中加热到 300°C ,金属开始变暗,然后被一些氧化程度不同的氧化物所覆盖,使金属改变颜色。在 $600-700^{\circ}\text{C}$ 则剧烈氧化,约在 675°C 时,微红色的保护层熔融,并从金属表面脱落,当温度高于 675°C 时,钒没有抗氧化的能力,在氧中燃烧时产生颜色鲜艳的火焰。

钒在 CO_2 介质中的作用与在氧中情况相似。

钒在赤热及流动的水蒸汽作用下,迅速氧化,并产生氢气。在静态的蒸汽中发生氧化作用的同时,通过吸收所生成的氢气,形成氢化物。

钒在 $300-400^{\circ}\text{C}$ 时强烈地吸收氢气,生成氢化物。高于 1000°C 时,氢的溶解度甚小,在高真空中, $600-700^{\circ}\text{C}$ 时氢便释放出来。

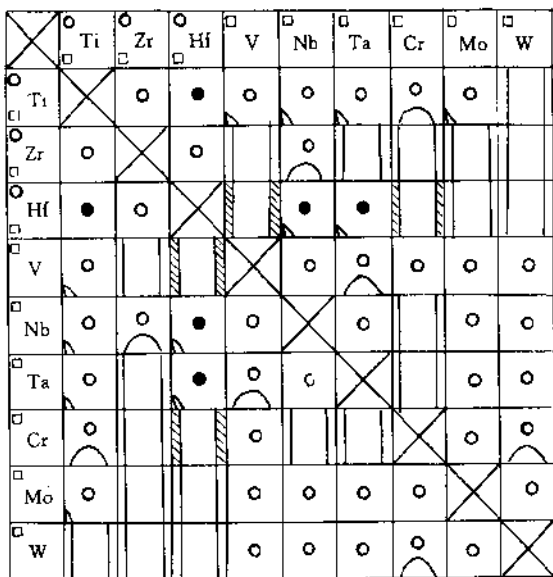
钒从 400°C 开始吸收氮气,在赤热时迅速形成稳定的氮化物。在高真空,温度为 $1700-2000^{\circ}\text{C}$ 时,发生氮化物的热分解,但氮不可能从金属中完全释出。

在 300°C ,钒开始与氟反应,生成 VF_5 ,在 $200-300^{\circ}\text{C}$ 时,与干燥的氯气作用,生成 VCl_4 ,在 $500-600^{\circ}\text{C}$ 与溴作用,生成 VBr_3 ,在 $150-230^{\circ}\text{C}$ 与碘作用,生成 VI_3 ,在赤热的温度下, HCl , HBr 气体强烈腐蚀钒。

钒与碳(炭黑,煤,石墨)及烃类在 $800-1100^{\circ}\text{C}$ 反应,生成碳化物。高于 1400°C 时发生完全的渗碳作用,与 CO 在赤热时发生反应,并吸收碳和氧。在高真空中,从 1400°C 开始,再生成 CO 。

钒对水、硫酸、盐酸和稀碱都有良好的抗腐蚀能力,没有空气的时候,钒在海水和工业水中,在食盐溶液和有机酸中抗腐蚀能力较弱。钒可被浓硫酸、硝酸和氢氟酸所侵蚀,也能被冷的稀硝酸侵蚀,当与浓硝酸及王水作用时,生成钒酸。钒也与其它一些氧化性酸如氯酸、高氯酸、溴酸等作用。

钒与高熔点的陶器及建筑材料(主要成份是 Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , SiO_2 等)在高真空或稀有气体中,当温度高于 1400°C 时会发生反应。



- 完全混溶
- 完全混溶,但带有 α 变型的有限混溶
- ◻ 完全混溶,但带有混合的空隙
- ▨ 有限混溶
- ◻ 还未作研究,但可能完全混溶
- ◻ 还未作研究,但可能完全混溶,并带有 α 变型的有限混溶
- ◻ 还未作研究,但可能为有限混溶

图 24.1 IVB、VB、VIB 族金属相互间生成合金的关系

钒在熔融金属中有一定的耐腐蚀性,在铀的熔化温度下,钒是很稳定的,在耐金属铀腐蚀方面,钒超过铬($\sim 1123^{\circ}\text{C}$)、镍、不锈钢、莫尼克 NiCr 合金及因科镍合金($850\sim 950^{\circ}\text{C}$)。

钒与下列元素生成合金:Be, Sr, B, Al, Ga, C, Si, Ge, Sn, N, P, As, Sb, O, S, Se, Te, Cu, Ag, Au, Hg, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Th, U, H₂。

钒的原子半径(Goldschmidt 半径)为 131.12pm , 上列元素中大多数金属元素的原子半径都在钒的原子半径 $\pm 15\%$ 范围之内。

钒与 VB, V B, VB 族元素相互间生成合金的关系如图 24.1 所示。

2.2 钒的氢化物

钒能吸收氢,并能生成氢化物。

氢在钒中的溶解度随温度升高而减少,如表 24.3 所示

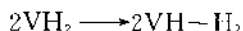
表 24.3 氢在钒中的溶解度

温度($^{\circ}\text{C}$)	溶解度($\text{cm}^3/1000\text{g}$)	温度($^{\circ}\text{C}$)	溶解度($\text{cm}^3/1000\text{g}$)
20	15000	700	640
150	8200	800	450
300	6000	900	320
400	3800	1000	240
500	1840	1100	200
600	1000		

V-H 体系的相图如图 24.2 所示。钒吸收氢后,可以生成组成不同的氢化物相,如 α_{H} 为无序 bcc 固溶体, β_{H} 为 V_2H , γ_{H} 为 VH_2 , δ_{H} 为 V_3H_2 , ϵ_{H} 为存在于 $175\sim 197^{\circ}\text{C}$ 之间的 V_2H 相, η_{H} 为 β_{H} 的低温变体。

当氢原子有规律地占据钒的体心立方晶格中的八面体和四面

体间隙位置时会导致生成组成为 V_2H , V_3H_2 和 VH 这样一些氢化物。此外,钒还可以生成二氢化物 VH_2 ,但 VH_2 很不稳定,温度为 13°C 时,其离解压已达 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 。发生了下列反应:



其反应热为 40.2kJ/mol 。

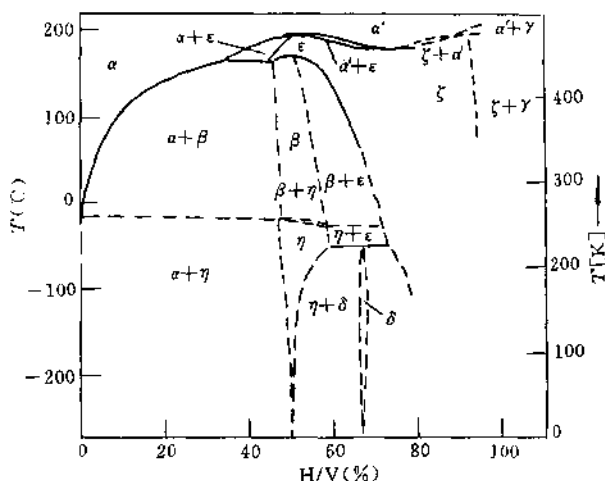


图 24.2 V-H 体系

钒的氢化物是灰色的金属状物质,金属钒吸收氢后,晶格膨胀。随着氢化物成份的不同,其密度比金属钒小约 $6\% - 10\%$ 。金属钒吸收氢后,性质变脆。在真空中加热到 $600 - 700^\circ\text{C}$,钒的氢化物便分解,氢含量减少到 $0.001\% - 0.002\%$,随着氢的释出,钒的硬度降低,并恢复塑性性能。

氢化钒不与水作用,也不与煮沸的盐酸作用,但被硝酸氧化。

2.3 钒与ⅢA—ⅥA族元素的 二元化合物^[1,2,4,5,7,8]

2.3.1 钒的硼化物

在V-B体系中(见图24.3)已经确定存在四个物相:VB₂, V₃B₄, VB, V₃B₂。

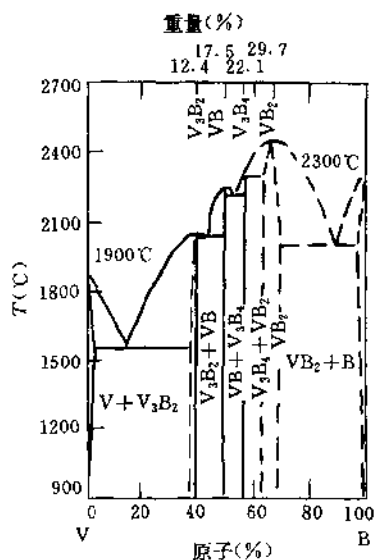
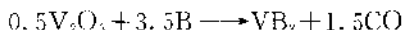
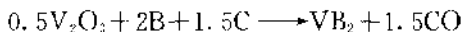
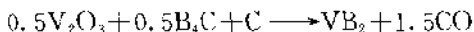
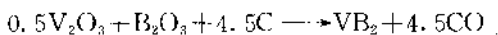


图 24.3 钒-硼体系

硼在固体钒中的溶解度小于 0.25%，在真空中，用电炉加热单质硼和钒的混合物至熔融状态，可以得到 VB，它是一个硬的金属状物质，VB 被硝酸、氢氟酸和熔融碱所侵蚀。

利用下列反应，可以制备出 VB₂：



VB_2 是十分稳定的化合物,低温时,它比较易溶于硝酸和高氯酸,加热时,除草酸外,溶于一切已知的酸。当用碱、碱金属碳酸盐、过氧化铅和过氧化钠熔融时, VB_2 易被分解。

钒的硼化物在空气中易被氧化,二硼化物开始氧化的温度是 $\sim 1100^\circ\text{C}$ 。

钒的硼化物的一些性质列于表 24.4 中。

表 24.4 钒的碳化物、硅化物和硼化物的一些性质^{a)}

化合物	晶格参数(Å)	Z	熔点 ($^\circ\text{C}$)	$\Delta H_f^{\circ}(1,258,15)$	$\rho(\text{X射线})$ (g/cm^3)
V_3C	$a=250.2, c=451.7$	1	2200	—	5.665
VC	$a=418$	4	2830	-102.5	5.640
V_3Si	$a=472.2$	2	b)	—	5.67
V_3Si_3	$a=942.9, c=475.7$	4	2150	—	4.8
VSi_2	$a=457.1, c=637.2$	3	1750	<-25.3	4.7
V_3B_2	$a=574.6, c=303.2$	—	~ 1900	—	5.41
VB	$a=305.8, b=802.6, c=297$	1	~ 2300 分解	—	—
V_3B_4	$a=303.0, b=1318, c=298.6$	2	~ 2400	—	5.10
VB_2	$a=300.6, c=305.6$	—	—	—	—

a) H. J. Goldschmidt, Interstitial Alloys, Butterworths, London (1967).

b) 低于 $\sim 2060^\circ\text{C}$ 转熔。

2.3.2 钒的碳化物

碳在固态钒中的溶解度于 1000°C 时约为 0.2%, 碳原子插入到金属钒的晶格中, 形成间隙相。由 V-C 体系相图(图 24.4)可知, 碳与钒形成两个物相: VC 和 V_3C 。

将金属钒与碳在真空中加热到 1300°C , 一天后可得到最纯形

式的 VC, 将 V_2O_5 和碳的混合物, 或 V_2O_5 、氯化钒与碳的混合物加热, 或在 1700°C 下在氢气流中将 V_2O_5 碳化, 均可得到 VC。

VC 呈深灰色, 十分硬, 有金属光泽, 熔点为 2830°C , 沸点为 3900°C , 在空气中加热至暗红色时, 它着火燃烧, 在空气中 $800-1100^\circ\text{C}$ 时开始强烈地氧化。在约 500°C 时氯和碳化钒作用, 其它卤素在 $500-700^\circ\text{C}$ 时也 and 它发生作用。在氮气中以及在氨气中加热至红热时, 它变为钒的氮化物。

VC 不与水作用, 不溶于盐酸和硫酸, 但溶于硝酸, 熔融的氯酸钾和硝酸钾也能分解 VC。

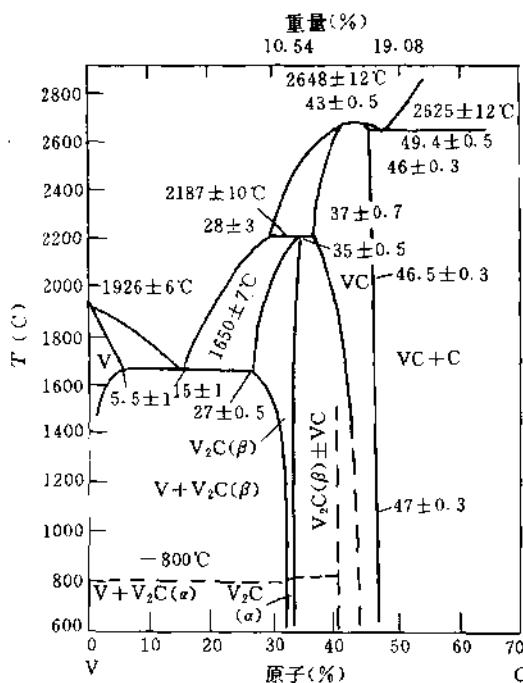


图 24.4 钒-碳体系

即使在平衡状态下碳化钒晶格中仍有一定数量的空位, 这些空位比较容易地为氮、氧原子, 偶尔还有硼原子或硅原子所填补,

从而使制备纯的 VC 带来一定的困难,并使其化学稳定性发生很大的变化。

钒的碳化物具有金属的特征,其电阻率为 $156 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

V_2C 和 VC 的一些性质列于表 24.4 中。

2.3.3 钒的硅化物

由 V-Si 体系相图(图 24.5)可知,钒和硅之间生成四种金属间化合物: V_3Si , V_5Si_3 , V_6Si_4 和 VSi_2 ,它们的一些性质列于表 24.4 中。

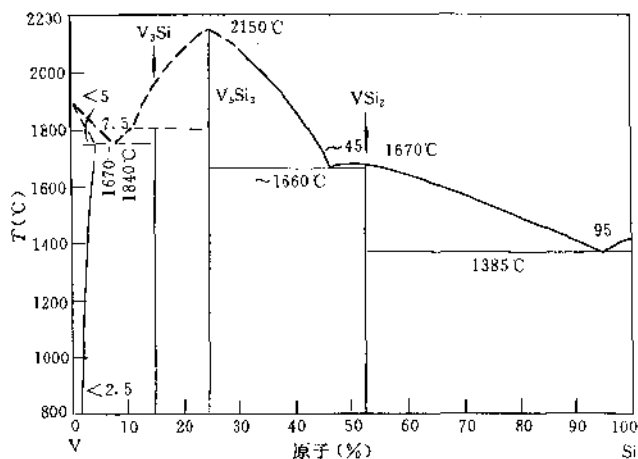


图 24.5 钒-硅体系

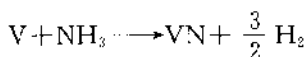
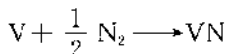
用镁还原 V_2O_3 和硅的混合物,可以得到 VSi_2 ,也可以用 V_2O_5 并加入萤石于混合物中,经还原而得。 VSi_2 是一种十分稳定的化合物。其硬度足以刻画玻璃, VSi_2 能被氢氟酸,氯化氢气体和熔融碱所侵蚀, VSi_2 在氟、氯、溴的气流中加热时很快便分解,而在水蒸汽,硫和硫化氢蒸汽中分解缓慢。

V_2Si 被卤素和氯化氢气体所侵蚀,但不与盐酸、硝酸和硫酸作用。

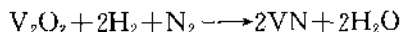
2.3.4 钒的氮化物

氮能溶解在钒中,在 900℃时,固态钒中氮的溶解度小于 3.5%(原子),温度降低,溶解度下降。

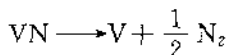
已知存在两个钒的氮化物:VN 和 V_2N ,VN 可以通过下列反应制备:



反应温度约为 900—1300℃,将 $(NH_4)_3VF_6$ 在 600℃下进行热分解,或使氢和氮的混合气流在 500—600℃下与 V_2O_5 作用,也可以生成 VN:



氮化钒 VN 的均匀范围是 $VN_{0.71} - VN_{1.00}$,当氮含量为 21.56%(原子)时,它具有立方晶格结构, $a = 407\text{pm}$ (在 18%N 时), $a = 413.4\text{pm}$ (在 21.5%N 时), $a = 411.3\text{pm}$ (在 ~22%N 时)。氮化钒的熔点为 2050℃,在熔点温度下,VN 显著分解:



VN 的离解压在 1203℃时不超过 27Pa,在 1271℃时不超过 199Pa。氮化钒是一个稳定的化合物,不被水分解,对盐酸、硫酸和硝酸都呈现稳定性,但能溶于煮沸的浓硝酸中。碱的水溶液不分解 VN,但当与碱一起熔融时,VN 完全分解。

V_2N 的均匀范围是 $VN_{0.37} - VN_{0.50}$,将化学计量的 VN 与金属钒在 1100—1400℃加热,便可得到 V_2N 。 V_2N 属于六方晶,在富钒区, $a = 283.7\text{pm}$, $c = 454.2\text{pm}$, $c/a = 1.601$;在富氮区, $a = 284.1\text{pm}$, $c = 455.0\text{pm}$, $c/a = 1.602$ 。 V_2N 不溶于水、碱和盐酸,但能溶于硫酸和硝酸。

2.3.5 钒的磷、砷、锑、铋化合物

已知存在的钒的磷化物有下列四个： V_3P 、 V_2P 、 VP 和 VP_2 ，其中最稳定的是 VP 。

在石英管中，将磷和钒在高温下直接反应，可以生成钒的磷化物。

VP 是灰色的物质，在 1050°C 时仍保持稳定， VP_2 在加热时会失去磷，其离解压在 710°C 时达到 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

磷化物能被热硝酸、浓硫酸和王水溶解。

已知存在的钒的砷化物有 VAs 和 V_2As 。 VAs 呈灰色，密度为 6.28g/cm^3 ， V_2As 呈银灰色，密度为 6.39g/cm^3 ，在真空中熔点为 1345°C 。曾报道过的化合物有 V_3As 和 VSb_2 、 V_3Bi 等，但对它们的研究比较少。

有关钒的磷、砷、锑、铋的二元化合物的构型及电性质列于表 24.5 中。

表 24.5 钒的二元磷属化合物

化合物	构型	导电性	化合物	构型	导电性
V_3P	Ti_3P	m ^{a)}	VAs	MnP	m
V_2P	—	m	VAs_2	$NbAs_2$	m
VP	$NiAs$	m	V_3Sb	Cr_3Si	s ^{a)}
$V_{0.5-1.0}P$	六方	m	$V_{-1}Sb_2$	Ni_2In	m
VP_2	$NbAs_2$	m	V_5Sb_4	Ti_5Te_4	m
V_3-As	Cr_3Si	m	V_6Sb_5	斜方	m
V_5-As_3	W_3Si_3	m	VSb	$NiAs$	m
V_3As_2	斜方	—	VSb_2	$CuAl_2$	m
$V_{-2}As$	—	m	V_3Bi	Cr_3Si	m

a) m——金属，s——超导。

2.3.6 钒的硫、硒、碲化合物

已经报道了一系列的钒的二元硫化物： V_2S_5 、 VS_2 、 V_2S_3 、 VS 。

V_3S , VS_4 及 VS_5 等,但有些如多硫化物 VS_5 似乎还未能完全确定其存在,关于钒的硒化物和碲化物的资料较少,它们当中最重要的一些化合物列于表 24.6 中。

V_2S_5 在隔绝空气的条件下,将 V_2O_5 与硫一起加热至 400°C ,可以得到 V_2S_5 ,它是黑色的粉末,加热时被氧化,在空气中加热则转变为 V_2O_5 。 V_2S_5 易于完全分解为 V_2S_3 和硫, V_2S_5 不溶于水,稍溶于盐酸和热的稀硫酸,能溶于热的浓硫酸和热的稀硝酸,并稍溶于氨水和易溶于 NaOH 溶液中。

VS_4 VS_4 是一种多硫化物。将 V_2S_3 与过量的硫在 400°C 下加热,反应完成后,将产物冷却,然后用二硫化碳除去剩余的硫,即可以得到 VS_4 ,它是一种黑色的粉末。在自然界中,它作为绿硫钒矿而存在, VS_4 能溶于氢氧化钾溶液,但不被酸所氧化,高于 500°C 时不稳定。

表 24.6 钒的硫属化合物的性质

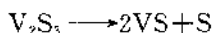
化合物	构型	导电性	化合物	构型	导电性
V_3S	V_3S	m ^{a)}	V_7Se_2	NiAs 衍生物	m
V_5S_4	Ti_5Te_4	m	V_3Se_4	Fe_3Se_4	m
VS	NiAs		V_5Se_8	V_5S_8	m
V_7S_8	NiAs 衍生物		VSe_2	CdI_2	m
V_3S_4	Fe_3Se_4	m	V_5Te_4	$\sim Ti_5Te_4$	m
V_2S_3	单斜	m	VTe_{1+}	NiAs	m
V_5S_8	V_5S_8	m	V_3Te_4	Fe_3Se_4	m
VS_4	VS_4	se ^{a)}	V_2Te_3	单斜	m
V_2Se	—	m	V_5Te_8	V_5S_8	m
V_5Se_4	Ti_5Te_4	m	$VTe_{1.75}$	NiAs/ CdI_2	m
$V_{0.9}Se$	NiAs	m	$VTe_{1.85-2}$	单斜	m
VSe	$\sim NiAs$	se	$V_{1.61}Te_2$	斜方	m
$VSc > 550K$	NiAs	m			

a) m——金属;se——半导体。

V_2S_3 将 V_2O_3 与 H_2S 在 $750^\circ C$ 下反应, 经 10h 可以得到 V_2S_3 :



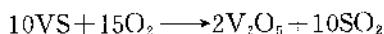
也可以由 V_2O_3 与 CS_2 作用在 $700^\circ C$ 时反应而得。 V_2S_3 是最典型、最稳定的钒的硫化物, 它是黑色的顺磁性物质, 其均匀范围由 $VS_{1.7}$ 到 $VS_{1.33}$, 在真空中加热到 $850-950^\circ C$, V_2S_3 离解为 S 和 VS:



在空气中加热 V_2S_3 , 它被氧化, 生成 V_2O_5 和 SO_2 。 V_2S_3 不溶于稀氢氧化钠溶液, 能被硝酸氧化, 不溶于盐酸和 $3mol/LH_2SO_4$ 中。

VS 在 $1000^\circ C$ 下用氢还原 V_2S_3 , 在氮气中于 $1000^\circ C$ 使 V_2S_3 热分解, 或者在密封的二氧化硅管中使金属钒与硫在 $1000^\circ C$ 下反应, 都可得到 VS。

VS 是黑色的顺磁性物质, 具有砷化镍结构, 其均匀范围是 $VS_{1.60}$ 到 $VS_{1.16}$ 。VS 在空气中不稳定, 加热时, 迅速生成 V_2O_5 , 并放出 SO_2 :



沸腾的盐酸能微弱地侵蚀 VS, 热浓 H_2SO_4 能慢慢溶解它, 但它不溶于稀硝酸中。VS 溶于无色的硫化铵中, 得到一种葡萄红色的溶液, 氢氧化钠和氨水对此硫化物有微弱的溶解作用。

V_3S 已知 V_3S 有两种变体, α -型和 β -型, α -型变体在高于 $950^\circ C$ 时稳定存在, β -型变体在低于 $825^\circ C$ 时稳定存在。这两种变体的 V-S 距离都在 $231-247pm$ 范围内。

2.4 含有钒—卤素键的化合物

钒的卤化物是一类重要的化合物, 它们可以作为合成钒的其它化合物的起始物质。各种不同氧化态的钒的卤化物和卤氧化物其热力学稳定性是很不相同的, 对于钒, 只有 VF_5 能稳定存在, 而 VX_4 , VX_3 , VX_2 ($X=F, Cl, Br, I$) 都是已知的。已知的钒的卤化物

及卤氧化物列于表 24.7 中。

钒的卤化物和卤氧化物之间的一些反应列于表 24.8。

同一氧化态时,随着卤素原子量的增加,卤化物的稳定性降低,一般来说,钒的碘化物是最不稳定的。钒的卤化物会发生歧化反应或热分解反应,尚未发现存在 $VX(X=Cl, Br, I)$, VF 在室温下其生成热经计算为 -75.3 kJ/mol ,它在热力学上也是不稳定的,按下式分解:

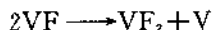


表 24.7 钒的卤化物和卤氧化物

氧化态	化合物								
V		VF ₅ 无色	VOF ₃ 淡黄色		VOCl ₃ 黄色		VOBr ₃ 深红色		
			VO ₂ F 棕色		VO ₂ Cl 橙色				
IV		VF ₄ 灰绿色	VOF ₂ 黄色	VCl ₄ 红棕色	VOCl ₂ 绿色	VBr ₄ 洋红色	VOBr ₂ 黄棕色	VI ₄	VOI ₂
III		VF ₃ 黄绿色	VOF	VCl ₃ 紫色	VOCl 棕色	VBr ₃ 黑色	VOBr 紫色	VI ₃ 棕色	
II		VF ₂ 蓝色		VCl ₂ 淡绿色		VBr ₂ 红棕色		VI ₂ 黑紫色	

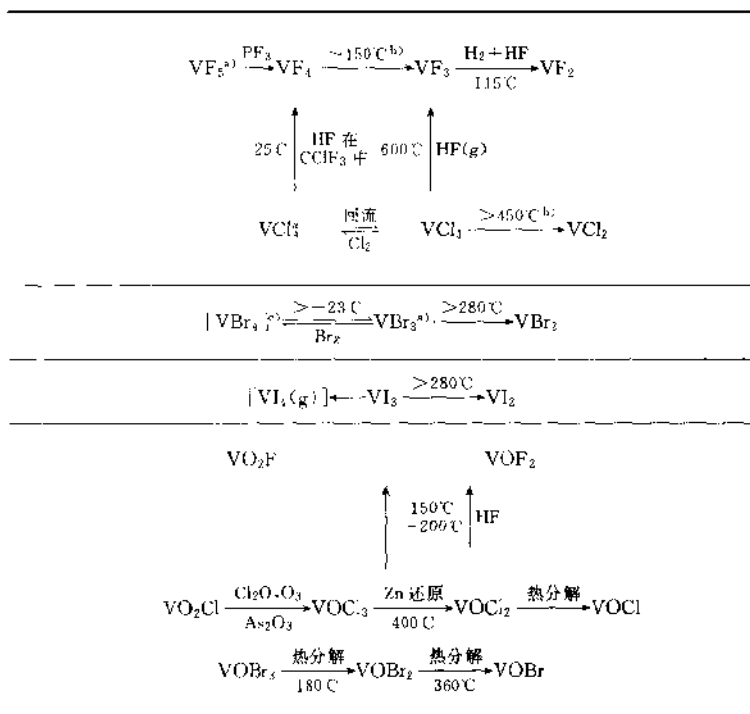
钒的卤化物对氧和潮湿气氛是十分敏感的,所有的卤化物都有吸潮性,并会水解,其水解趋势随着氧化态升高而增加, VF_5 , VF_4 , VCl_4 , $VOCl_3$ 和 $VOBr_3$ 都强烈地被水解, $V-X$ 键很不稳定,它倾向于生成含有 $V-O$ 键的卤氧化物。

钒还能生成混合卤化物,如 VF_3Cl , VCl_3Br , VCl_2Br_2 , VCl_2I_2 等,混合卤化物是不稳定的挥发性化合物。

二价和三价钒的卤化物是一种较强的还原剂,而 VF_5 是一个强氧化剂。

在结构上,最简单的是 VCl_4 , $VOCl_3$ 和 $VOBr_3$,它们以单体的

表 24.8 钒的卤化物和卤氧化物间的反应



a) 在提高温度下直接反应来制备, F_2 , 300°C ; Cl_2 , 500°C ; Br_2 , 150°C .

b) 歧化反应例如: $2\text{VCl}_3 \longrightarrow \text{VCl}_2 + \text{VCl}_4$.

c) 在 $\sim 550^\circ\text{C}$ 时迅速冷却, 从蒸气中离析出来高于 -23°C 时分解.

形式存在, 在非水介质中, 它们是最活泼的化合物。VF₅, VF₄, VOF₃, VX₃ (X=Cl, Br, I) 通常以聚合物的形式存在, 例如, 它们可以通过氟原子以桥式 (V—F—V) 连接起来, 成为无限的链状或层状聚合体, 随着聚合程度增加, 其反应活性降低。VCl₄ 溶于非极性溶剂, 并能很好地与许多配位体配位, VCl₃ 的反应活性较低, 但仍能溶于非极性溶剂, 而 VCl₂ 则显出惰性的特点。VF₂, VF₃ 在非水介质中是不参与反应的。

钒能在宽广的范围内形成各种稳定的配合物, 这些配合物的实例列于表 24.9。

表 24.9 钒的氧化态和立体化学

氧化态	配位数	几何构型	实 例
V(V) d^0	8	三角十二面体	$V(O_2)_4^{3-}$
	6	八面体	VF_6 , $VF_6(\text{固})$
	5	三角双锥体	$VF_5(\text{气})$
	4	四面体(C_{3v})	$VOCl_3$, VO_3^{3-}
V(IV) d^1	8	三角十二面体	$VCl_2(\text{diars})_2$
	7	"4+3"配位	$VCl_3 \cdot (\text{triarsine})$
	6	八面体	VCl_3^{2+} , $VO(\text{acac})_2 \cdot \text{py}$
	5	四方锥体	$VO(\text{acac})_2$, $[VO(\text{NCS})_4]^{2-}$
	5	三角双锥体	$VOCl_2$ 反式 $(\text{NMe}_3)_2$
	4	四面体	VCl_4 , $V(\text{OSiPh}_3)_4$, $V(\text{NEt}_2)_4$
V(III) d^2	6	八面体	$[V(C_2O_4)_3]^{3-}$, $VCl_3 \cdot 3C_6H_5O$, VF_3 , $[V(\text{CH}_3\text{OH})_6\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[V_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_2^{4+}$
	6	三角棱柱体	$V[S_2C_2(C_6H_5)_2]_3$
	5	三角双锥体	$VCl_3 \cdot (\text{NMe}_3)_2$
	4	四面体	VCl_4^- , VBr_4^-
V(II) d^3	6	八面体	$[V(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[V(\text{CN})_6]^{4-}$
V(I) d^4	7	八面体加1	$\text{Pn}_3\text{PAuV}(\text{CO})_6$
	6	八面体	$[V(\text{bipy})_3]^+$
V(0) d^5	6	八面体	$V(\text{CO})_6$, $V(\text{bipy})_3$, $V[\text{C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2]_3$
V(-I) d^6	6	八面体	$[V(\text{bipy})_3]^{1-}$, $V(\text{CO})_6$

2.4.1 二卤化钒

钒的二卤化物是带有颜色的顺磁性固体物质,它们的一些性质列于表 24.10 中。

所有钒的二卤化物都是吸潮性的,并且有强烈的还原性,在操作时应隔绝空气,在水中,它们都生成 $[V(H_2O)_6]^{2+}$ 离子。

表 24.10 二卤化钒的性质

化合物	分子量	颜色	升华温度(°C)	$\rho_{20}(\text{pyk})$ (g/cm ³)	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}, 298$ (kJ/mol)	S°_{298} (J/K · mol)	μ (B.M.)
VF ₂	88.94	蓝	—	3.96 ^{a)}	—	—	3.36(300K) ^{b)}
VCl ₂	121.85	浅绿	~910 ^{c)}	3.09 ^{d)}	-460.2 ^{e)}	97.1 ^{f)}	2.41(300K) ^{g)}
VBr	210.76	棕-橙	~800 ^{b)}	4.52 (25°C) ⁱ⁾	-347.3 ^{h)}	121 ^{f)}	2.80(300K) ^{g)}
VI ₂	304.74	红	750—800 vac ^{j)}	5.0(0°C) ⁱ⁾	-263.6 ^{k)}	134 ^{l)}	3.21(288K) ^{l)}

a) J. W. Stout and W. O. J. Boo, *J. Appl. Phys.*, **37**(1966)966.

b) J. W. Stout and H. Y. Lau, *J. Appl. Phys.*, **38**(1967)1472.

c) M. A. Oranskaya and I. L. Perfilova, *Russ. J. Inorg. Chem. (Eng. Transl.)*, **6**(1961)131.

d) W. Klemm and L. Grimm, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **249**(1942)198; VBr₂, VI₂ 密度是由 X 射线数据测定的。

e) S. A. Schukarev, M. A. Oranskaya, T. A. Tolmacheva and Y. S. Il'inskii, *Russ. J. Inorg. Chem. (Eng. Transl.)*, **5**(1960)3.

f) P. G. Nelson and A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966)501.

g) W. Klemm and E. Hoschek, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **226**(1936)361.

h) S. A. Shchukarev, T. A. Tolmacheva and V. M. Tsintsius, *Russ. J. Inorg. Chem. (Eng. Transl.)*, **7**(1962)345.

i) F. Ephraïm and E. Ammann, *Helv. Chim. Acta*, **16**(1933)1273.

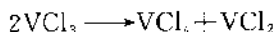
j) A. Morette, *Compt. rend.*, **207**(1938)1218; V. M. Tsintsius and E. E. Yudovich, *Russ. J. Inorg. Chem. (Eng. Transl.)*, **9**(1964)555.

k) T. A. Tolmacheva, V. M. Tsintsius and L. V. Andrianova, *Russ. J. Inorg. Chem. (Eng. Transl.)*, **8**(1963)281.

l) W. Klemm and L. Grimm, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **249**(1942)209.

VF₂ 在 115°C 将适当比例的氟化氢和氢的混合物还原 VF₃, 可以得到 VF₂。

VCl_2 在氢气流中将 VCl_3 加热到 475°C , 经 4—6 小时; 在氮气气氛或者 CO_2 气氛中于 800°C 使 VCl_3 发生歧化反应, 都可以得到 VCl_2 :

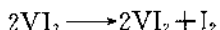


生成的 VCl_4 被氮气带离反应区, 留下 VCl_2 。在 1000°C 下用氯化氢直接与金属钒反应, 产物为 VCl_2 。此外, 用钒铁与氯化氢反应; 使锌或锌汞齐与 V_2O_5 的盐酸溶液作用; 或者电解还原三氯化物的溶液, 也可以生成 VCl_2 。

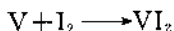
VCl_2 是绿色片状物, 在惰性气氛或氯化氢气氛中, 接近 910°C 时, 它升华而不分解, 当有氮或 CO_2 存在时, 分别生成氮化物或氧化物。在 $910-1126^\circ\text{C}$ 范围内, VCl_2 不会明显地离解, 不会熔融或发生歧化反应, 然而, 当温度高于 1100°C 时, 它会与石英作用, 生成 V_2O_3 , VCl_2 可溶于水、乙醇和乙醚中, 依次得到紫红色、蓝色和绿色的溶液。

VBr_2 在氢气气氛中加热 VBr_3 , 可以得到 VBr_2 , 它是红棕色到橙色的片状晶体, 十分易潮解, 在 $800-900^\circ\text{C}$ 升华而不分解, VBr_2 具有强还原性。

VI_2 在高于 280°C 温度下, 使 VI_3 分解, 可以得到 VI_2 :



在 400°C 时, 反应进行得很快, 并且反应是完全的, 将化学计量的碘和金属钒混合, 在 $160-300^\circ\text{C}$ 下, 于真空中直接反应, 也可以得到 VI_2 :



VI_2 在真空中加热到 800°C 时升华, 加热到 1000°C 时开始微量分解, 有氧存在时, 在 500°C , VI_2 转化为 V_2O_5 。 VI_2 溶于水中, 得到紫色的含有 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子的溶液。若暴露于空气中, 由于生成碘氧化物, 溶液变为黑红色。

2.4.2 钒(II)的配合物

所有二价钒的配合物都具有强烈的还原性, 在中性溶液中, 它

可以将水迅速分解,特别是当有催化剂如铂、铂黑或兰尼镍存在时,但V(Ⅱ)配合物在分解趋势上较V(Ⅲ)配合物稳定。典型的V(Ⅱ)配合物的配位数为6,一般具有八面体结构,如 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{V}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 等。

已知最著名的V(Ⅱ)与无机配体的配合物是紫色的硫酸盐 $\text{VSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,此外,还有 $\text{V}(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{NH}_4 \cdot \text{V}(\text{H}_2\text{O})_6\text{PO}_4$ 等。电解还原含有氢卤酸HX的 V_2O_5 溶液,可以分别得到 $\text{VF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{VCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{VBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{VI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。电解还原含有 V_2O_5 和碱金属硫酸盐的硫酸溶液,可以得到铵、钾和铷的硫酸复盐: $\text{M}_2^1\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+ \text{和} \text{Rb}^+)$ 。 $\text{VCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液与 CsCl , RbCl 和 NH_4Cl 作用,也可得到相应的复盐: $\text{CsVCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbVCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在隔绝空气的条件下,用钾汞齐还原 V_2O_5 的乙酸溶液,随后加入KCN,得到一种红色的溶液,当加入乙醇后,得到棕黄色的沉淀,产物的组成为 $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

VCl_2 可以形成两种类型的加合物: $\text{VCl}_2 \cdot 4\text{L}$ 型($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, CH_3CN , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HCN)和 $\text{VCl}_2 \cdot 2\text{L}$ 型($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, CH_3OH , $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)。

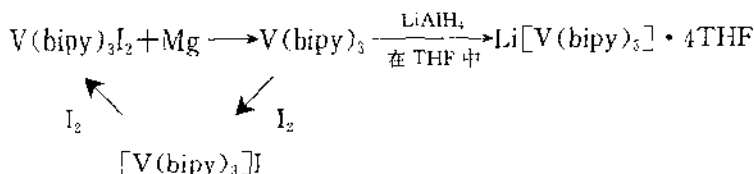
2,2'-联吡啶与低价钒生成组成为 $[\text{V}(\text{bipy})_2]^{2+}$ 的配合物,它们的性质列于表24.11。

表 24.11 钒(Ⅱ)的配合物的性质

配合物	磁矩[B. M. (298K)]	颜色	金属的构型
$[\text{V}(\text{bipy})_2]^{2+}$	3.75	绿色 ^{b),c)}	t_{2g}^3
$[\text{V}(\text{bipy})_3]^{2+}$	2.80 ^{d)}	红色 ^{d)}	t_{2g}^3
$[\text{V}(\text{bipy})_3]$	~1.8	蓝色	t_{2g}^3
$[\text{V}(\text{bipy})_3]^{3+}$	0	红色 ^{a)}	t_{2g}^3

a) 硝酸盐; b) 碘化物; c) 高氯酸盐; 以上均指在溶液中的颜色; d) 在固态时, 此配合物可能是V(0)和V(Ⅱ)的混晶。

这几个化合物相互间的关系可以表示为：



V(bipy)_3 属于空间群 P_3Cl , 每个晶胞含有六个分子, 其分子对称性为 $32 = D_3$, $\text{V}-\text{V}$ 键长为 $210 \pm 3\text{pm}$, $\text{N}-\text{V}-\text{N}$ 内键角为 $72.6^\circ \pm 1.5^\circ$, 有关 $[\text{V(bipy)}_3]^{2+}$, $[\text{V(bipy)}_3]^-$, V(bipy)_3 和 $[\text{V(bipy)}_3]$ 的外层电子排列如图 24.6 所示, 在低价金属的配合物中, 电子自旋必须尽可能地成对, 如为单核配合物, 其中若有一

	3d	4s	4p
$[\text{V(bipy)}_3]^{2+}$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$
$[\text{V(bipy)}_3]^-$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$
V(bipy)_3	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$
$[\text{V(bipy)}_3]$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$

图 24.6 一些钒(Ⅱ)配合物的外层电子排列

个是不成对的自旋电子, 则通常是通过生成二聚体而达到电子成对的目的。像 V(bipy)_3 这种含有一个未成对电子的配合物是不多的。

已经制备出含有硫的 $[\text{VS}_2\text{C}_6\text{R}_6]^n$ 型配合物 ($\text{R} = \text{CF}_3, n = -2$ 或 -1 ; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, n = -2, -1$ 或 0 ; $\text{R} = \text{CN}, n = -2, -1$) 和 $[\text{V}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{X})_3]^2$ 型的配合物 ($\text{X} = \text{H}$ 或 CH_3), 这些配合物的性质列于表 24.12。在这类配合物中, 钒原子的准确的氧化态是难以测定的, 一般认为是 V(Ⅱ) 和 V(Ⅲ) 两种氧化态, 它们与配体形成 -1 或 -2 价的阴离子。X 射线结构分析表明, $\text{V}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ 具有三角棱柱体的结构, 六个 $\text{V}-\text{S}$ 键长为 233.3pm , $\text{S}-\text{V}-\text{S}$ 内

表 24.12 一些钒(Ⅱ)配合物的性质

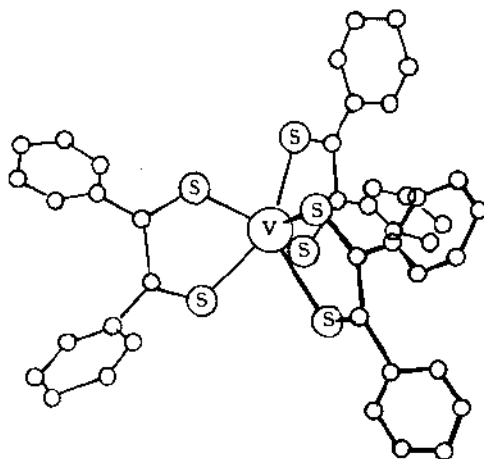
配合物	$\Lambda^a)$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\mu^{b)} (\text{B. M.})$ (300K)	$g^c)$
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{VS}_6\text{C}_6(\text{CN})_6]^-$	140	1.82	1.980
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{VS}_6\text{C}_6(\text{CN})_6]$	74	~ 0	—
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{VS}_6\text{C}_6(\text{CF}_3)_6]$	142	1.83	1.983
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{VS}_6\text{C}_6(\text{CF}_3)_6]$	56	~ 0	—
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{V}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_3]$	122	1.73	1.978
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{VS}_6\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^-$	56	~ 0	—
$[\text{VS}_6\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$	—	1.80	1.990

a) Λ 是在硝基甲烷溶液中, 浓度 $\sim 10^{-3} \text{mol/L}$ 时测定的数值.

b) 磁矩 μ 是固态时测定的数值.

c) 电子自旋共振的 g 值是在溶液中测定的.

键角为 81.7° , 在 $\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 中, 包含有钒原子的五元环处在同一平面上, 如图 24.7 所示, 但苯环因畸变而处于此平面之外, S—S 之间的距离为 306.4pm . 对于一个形式上不成键的配位原子, 这个距离相对来说是比较短的, 因而认为, S—S 之间的相互作用可

图 24.7 $\text{V}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ 的结构

能是造成这个三角棱柱型的结构变得稳定,而不是采取通常的八面体结构的一个因素。这个化合物是紫黑色的,其磁矩为 1.80 B. M., $g=1.990$ 。

2.4.3 三卤化钒

三卤化钒和 VOCl , VOBr 的性质列于表 24.13 中。

表 24.13 钒(Ⅲ)的卤化物和卤氧化物的性质

化合物	分子量	颜色	分解温度 (°C)	ρ_{20} (pyk) (g/cm ³)	ΔH_f° , 298 (kJ/mol)	S°_{298} [J/(K·mol)]	μ (B. M.)
$\text{VF}_3(\text{s})$	107.94	绿	1406 ^{a), b)}	3.36(19°C) ^{b)}	-1334.7 $\pm 83.7^c)$	—	2.55(293K) ^{d)}
$\text{VCl}_3(\text{s})$	157.30	红-紫	425 ^{e)}	2.82 ^{f)}	-560.6 ^{g)}	131 ^{k)}	2.74(293K) ⁱ⁾
$\text{VBr}_3(\text{s})$	290.67	灰棕	400 ^{j)}	4.20(25°C) ^{q)}	-493.7 ^{k)}	167 ^{k)}	2.67(293K) ⁱ⁾
$\text{VI}_3(\text{s})$	431.64	棕-黑	280 ^{j)}	5.14 ^{m)}	-280.3 ^{j)}	184 ^{h)}	2.92(295K) ^{m)}
$\text{VOCl}(\text{s})$	102.39	紫	320 ⁿ⁾	3.44(25°C) ⁿ⁾	-602.5 ⁿ⁾	75.3 ^{o)}	0.78(295K) ⁿ⁾
$\text{VOBr}(\text{s})$	146.85	紫	~480	4.00(18°C) ^{p)}	—	—	—

a) B. J. Sturm and C. W. Sheridan, *Inorg. Synth.*, **7**(1963)87; 此时不分解。

b) O. Ruff and H. Lickfett, *Ber.*, **44**(1911)2539.

c) R. G. Cavell and H. C. Clark, *J. Chem. Soc.*, (1965)444; 此值为计算值, 非实验值。

d) R. S. Nyholm and A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.*, (1952)3579.

e) M. A. Oranskaya, Yu. S. Lebedev and I. L. Perfilova, *Russ. J. Inorg. Chem.* (Eng. Transl.), **6**(1961)132.

f) W. Klemm and E. Krose, *Z. anorg. Chem.*, **253**(1947)218.

g) P. Gross and C. Hayman, *Trans. Faraday Soc.*, **60**(1964)45.

h) P. G. Nelson and A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966)501.

i) W. Klemm and E. Hoschech, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **226**(1936)359.

j) R. E. McCrley and J. W. Roddy, *Inorg. Chem.*, **3**(1964)60.

k) S. A. Shchukarev, T. A. Tsmacheva and V. M. Tsintsius, *Russ. J. Inorg. Chem.* (Eng. Transl.), **7**(1962)345.

l) T. A. Tolmacheva, V. M. Tsintsius and L. V. Andrianova, *Russ. J. Inorg. Chem.*

(Eng. Transl.), **8**(1963)281.

- m) D. Iuzar, D. Giegling and H. Schäfer, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **366**(1969) 121.
 n) H. Schäfer and F. Wartenpfehl, *J. Less- Common Metals*, **3**(1961)29.
 o) H. Oppermann, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **351**(1967)127.
 p) O. Ruff and H. Lickfett, *Ber.*, **44**(1911)2534.
 q) F. Ephraim and E. Ammann, *Helv. Chim. Acta*, **16**(1933)1273.

三氯化钒和三溴化钒都是反铁磁性物质, 在 90—293K 范围内, 其 θ 值依次为 35° 和 20°, 除 VF_3 外其它的三卤化物都是十分易潮解的物质, 在水溶液中, 生成 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 水合离子, 后者会进一步水解, 其水溶液呈酸性, 容易氧化为 VO^{2+} 离子, 除 VF_3 外, 其余的二卤化物在空气中易氧化为 VO^{2+} 离子。

有关它们的晶体的一些性质列于表 24.14。

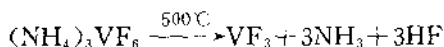
表 24.14 钒的卤化物和卤氧化物的性质

化合物	空间群	品格参数(pm)	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ (X射线)	Z	参考文献
VF_4	六方	$a=538, c=516$	3.25	2	a)
VOCl_2	斜方	$a=384.2, b=1176.1,$ $c=338.3$	2.99	2	b)
VF_3	菱形 $R\bar{3}c-D_{3d}^6$	$a=537.3, \alpha=57^\circ 31'$	3.46	2	c)
VCl_3	六方 $R\bar{3}c-C_{3v}$	$a=604.5, c=1745$	2.87	6	d), e)
VBr_3	六方 $R\bar{3}c-C_{3v}$	$a=640.0, c=1853$	4.41	6	e)
VI_3	六方 $R\bar{3}c-C_{3v}$	$a=691.9, c=1991$	5.20	6	k), l)
VOCl	斜方 $Pmmn-D_{2h}^{13}$	$a=378, b=330, c=791$	3.45	2	f)
VOBr	斜方 $Pmmn-D_{2h}^{13}$	$a=377.5, b=338.0,$ $c=8425$	4.53	2	j)
VF_2	四方 $P4_2/mnm-D_{4h}^{14}$	$a=480, c=324$	3.96	2	g)
VCl_2	六方 $P\bar{3}m1-D_{3d}^3$	$a=360, c=583$	3.09	1	h)
VBr_2	六方 $P\bar{3}m1-D_{3d}^3$	$a=376.8, c=618.0$	4.61	1	i)
VI_2	六方 $P\bar{3}m1-D_{3d}^3$	$a=405.8, c=675.3$	5.25	1	i), l)

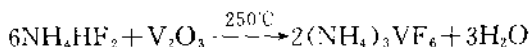
- a) R. G. Cavell and H. C. Clark, *J. Chem. Soc.*, (1962)2692.
- b) R. J. Sime, *Z. Krist.*, **124**(1967)3.
- c) K. H. Jack and V. Gutmann, *Acta Cryst.*, **4**(1951)246.
- d) W. Klemm and E. Krose, *Z. anorg. Chem.*, **253**(1947)218.
- e) R. E. McCarley, J. W. Roddy and K. O. Berry, *Inorg. Chem.*, **3**(1964)50.
- f) H. Schäfer and F. Wartenpfehl, *J. Less-Common Metals*, **3**(1961)29.
- g) J. W. Stout and W. O. J. Boo, *J. Appl. phys.*, **37**(1966)966.
- h) P. Ehrlich and H. J. Seifert, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **301**(1959)282.
- i) W. Klemm and L. Grimm, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **249**(1942)198.
- j) C. Levayer and J. Rouxel, *Compt. rend.*, **268C**(1969)167.
- k) K. O. Berry, R. R. Smardzewski and R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, **8**(1969)1994.
- l) D. Juza, O. Giegling and H. Schäfer, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **366**(1969)121.

三卤化钒在受热的情况下,其行为是不相同的, VF_3 可以被升华, VCl_3 和 VBr_3 部分地发生歧化反应,部分被升华,而 VI_3 受热时会分解为 VI_2 和 I_2 。

VF_3 在氮气流中,用无水氟化氢通过置于铂坩锅中的 VCl_3 或 VBr_3 ,维持温度 $\sim 600^\circ\text{C}$,可以得到 VF_3 ;用氟化氢与钒的氢化物在 400°C 下作用;在 $100-120^\circ\text{C}$ 使 VF_4 发生歧化反应;在 200°C 下使金属钒直接氟化,都可以得到 VF_3 。另一个方法是将 $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ 进行热分解而生成 VF_3 。



原料 $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ 可以通过下列反应来合成:

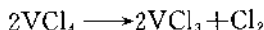


当将 V_2O_3 溶于氢氟酸水溶液中,得到的是其水合物 $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。可以用无水氟化氢气体在 300°C 进行处理使其脱水。

无水 VF_3 是黄绿色结晶粉末,略溶于冷水,其水溶液呈酸性。但不溶于有机溶剂, VF_3 在 800°C 升华而不分解。熔点为 1406°C

15℃, VF_3 的水溶液与碱金属碳酸盐或氢氧化物作用, 得到 $\text{V}(\text{OH})_3$ 沉淀, $\text{V}(\text{OH})_3$ 在空气中易被氧化, VF_3 的水溶液可以将银盐还原为金属银, 使汞盐和铜盐还原为亚汞和亚铜盐。 VF_3 可以与 NH_4F 及其它一些氟化物生成复盐。

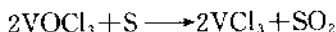
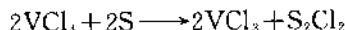
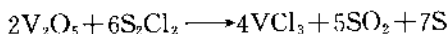
VCl_3 在干燥和脱氧的 CO_2 或 H_2 气流保护下, 将 VCl_4 在 160—170℃ 下回流 2d, VCl_4 热分解, 生成 VCl_3 :



使 V_2O_3 与 SOCl_2 在一个反应弹中加热到 200℃, 经 24h, 可以得到 VCl_3 :



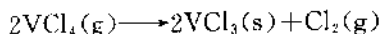
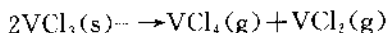
此外, 可以通过下列反应, 制备 VCl_3 :



将 V_2O_3 溶于盐酸中, 或电解还原 V_2O_5 的盐酸溶液, 将所得溶液浓缩, 用氯化氢饱和, 经冷却到 -15℃, 可以析出三氯化钒的六水合物。

无水三氯化钒是紫色的吸潮性晶体。能溶于酸性溶液中, 并迅速被水解。 $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是绿色晶体, 易吸潮, 迅速地溶于水、乙醇和乙醚, 其水溶液随着浓度不同而呈绿色或黄色, 将酸加入到溶液中, 会得到三价钒溶液的特征色绿色。

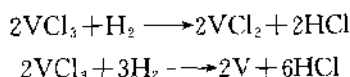
VCl_3 的升华作用作为一种提纯手段没有特别的价值, 因为在高温下, 在氮气或 CO_2 气氛下, VCl_3 按下式起歧化作用:



VCl_4 的生成依赖于氯的分压。

研究了在 300—700℃ 范围内 VCl_3 的歧化反应,发现在 425℃ 时, VCl_4 的蒸气压为 60Pa,若混入少量的氧,则即使在 200℃ 也会生成氯氧化物。当高于 650℃ 时, VCl_3 本身开始挥发,将 VCl_3 在空气中加热,则会生成 V_2O_5 。

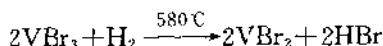
在氢气流中强热时, VCl_3 被还原为 VCl_2 ,最终可以得到金属钒:



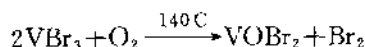
VBr_3 用干燥的溴与下列物质作用,都可以得到 VBr_3 :在隔绝空气的条件下,将氯化钒加热至红热;在 500—600℃ 与碳化钒作用;将金属钒放在一个经抽真空的封闭的管子中加热到 400℃;将钒铁加热到红热;用 CO_2 气流携带溴蒸气通过钒铁合金;此外也可用 IBr 与金属钒作用,或者用四溴化碳与 V_2O_5 在一个 Pyrex 玻璃安瓿中加热到 350℃ 反应 10—12h。

VBr_3 纯化的有效方法是在 350—400℃,在溴蒸气存在的情况下使之升华,无水 VBr_3 是灰黑色的晶状粉末,它在熔融前已经氧化,在干燥的空气中会失去 Br_2 ,其无水及水合物均易潮解,溶于水生成棕色的溶液,在空气中氧化为蓝色的 VO^{2+} 离子。

用 H_2 还原 VBr_3 可以得到 VBr_2 :



与氧作用生成 VOBr_2 :



VI_3 将金属钒粉末与碘置于二氧化硅管中,抽真空并加热到 150—280℃,使其反应,产物为 VI_3 ,此时得到的 VI_3 含有微量的金属,若使用片状的金属钒,并维持反应温度为 300℃,经 1—2d,可以得到很纯的 VI_3 。

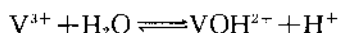
VI_3 是一种棕色的晶状粉末, 十分易潮解并能溶于水中, 生成一种黑色的溶液, 此溶液在空气中转变为绿色。 VI_3 也溶于无水乙醇中, 但不溶于苯、四氯化碳和二硫化碳中。用电解还原 V_2O_5 的氢碘酸溶液, 可以得到绿色的潮解性的六水合物 $\text{VI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

VI_3 在 250°C 与氯反应, 生成三氯化碘和四氯化钒, 在 270°C 时, VI_3 分解为 VI_2 和 I_2 , VI_3 的离解压为:

$$\lg p(\text{atm}) = 5.9 - 4800/T \quad (300 - 530^\circ\text{C})$$

2.4.4 钒(Ⅲ)的配合物

在高氯酸溶液中, 当没有其它配体存在时, $\text{V}(\text{Ⅲ})$ 主要以自由水合离子 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的形式存在, 它也可能以其水解产物 $(\text{VOH})^{2+}$ 离子存在:



$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子具有八面体构型。

$\text{V}(\text{Ⅲ})$ 的电子结构是八面体配位 d^2 离子的电子结构中很典型的例子, 其电子光谱含有三个自旋允许的 $d-d$ 跃迁:

$$\nu_1 = {}^5T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(\text{F}) = 5D_q - 7.5B + 1/2(100D_q^2 + 80D_q \cdot B + 225B^2)^{1/2}$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3T_{1g}(\text{F}) = (100D_q^2 + 180D_q \cdot B + 225B^2)^{1/2}$$

$$\nu_3 = {}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(\text{F}) = 15D_q - 7.5B + 1/2(100D_q^2 + 180D_q \cdot B + 225B^2)^{1/2}$$

已知的 $\text{V}(\text{Ⅲ})$ 八面体配位化合物的电子光谱数据列于表 24.15。

由表 24.15 所给出的 D_q 值而导出不同配体光谱化学系列为:

$\text{CN}^- > \text{乙二胺} > \text{H}_2\text{O} > \text{尿素} > \text{F}^- > \text{N}_3^- > \text{Cl}^-$, 它与 $\text{Ti}(\text{Ⅲ})$ 和 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$ 确定的系列相似。

表 24.15 八面体钒(Ⅴ)配合物的电子光谱

配合物	ν_1	ν_2	D_q	15B	方法	参考文献
$\text{Na}_3\text{V}(\text{CN})_6$	22,200(27)*	28,600(50)	2340	7800	A	a)
$[\text{V}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	21,300(110) 17,100(sh)	29,500—	~2150	—	A,B	b)
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$	17,250(5.6)	25,000(8.3)	1850	9030	A	c), d)
$\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	17,800(3.5)	25,700(6.5)	—	—	C	e)
$\text{CsV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	17,800(4.5)	25,700(6.5)	—	—	C	e)
$(\text{NH}_4)_3\text{V}(\text{NCS})_6$	16,700(33)	—	—	—	A	f)
$[\text{V}(\text{OCN}_2\text{H}_5)_6] \cdot (\text{ClO}_4)_3$	16,250(11.9)	24,200(15.3)	1750	9220	A	d)
$\text{K}_3[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	16,450(15.8)	23,500(sh)	—	—	A	g), h)
$\text{K}_3[\text{V}(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	16,450(21)	23,800(23)	—	—	A	d), g)
$\text{V}(\text{■})[\text{Al}_2\text{O}_3]77\text{K}$	17,510(∥)	24,930(∥)	—	—	C	i), j), k)
	17,420(⊥)	25,310(⊥)	—	—		
K_3VF_6	14,800—	23,250—	1610	9730	B	l), m)
$(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$	14,800—	23,250—	1610	9730	B	m)
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3 \cdot [\text{V}(\text{N}_3)_6]$	13,300—	19,400—	—	—	B	o)
$(\text{Li}, \text{K})_3\text{VCl}_6$	11,000(13.0)	18,000(35.8)	—	—	D	n)
(400°C)						
$(\text{pyH})_3\text{VCl}_6$	11,650(13.2)	18,350(30.5)	1265	7700	D	n)
(160°C)						

* 括弧内为消光系数。

A——在溶液中的吸收光谱; B——反射光谱; C——晶体荷移光谱; D——熔融荷移光谱。

a) J. R. Perumareddi, A. D. Liehr and A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963)249.b) R. J. H. Clark and M. L. Greenfield, *J. Chem. Soc.*, (A)(1967)409.c) S. C. Furman and G. S. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**(1950)1785.d) H. Hartmann and C. Furlani, *Z. phys. Chem.*, (Frankfurt), **9**(1956)162.e) H. Hartmann and H. L. Schläfer, *Z. Naturforsch.*, **6a**(1951)754.f) S. C. Furman and G. S. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**(1951)4528.

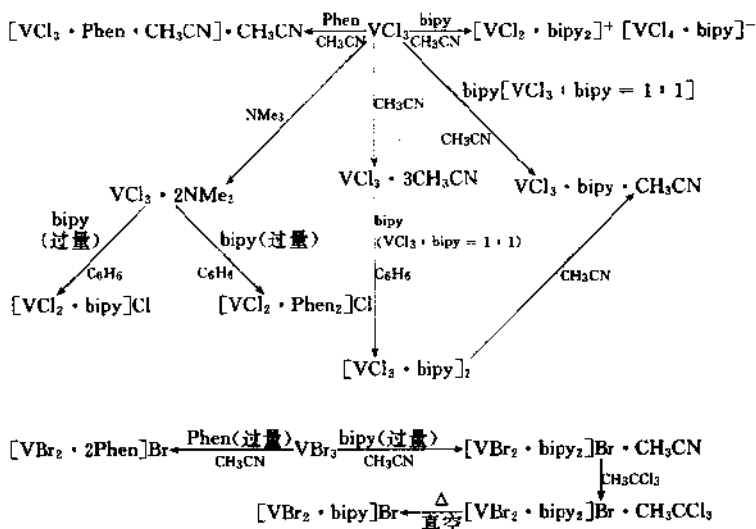
- g) H. Hartmann and H. L. Schiäfer, *Angew. Chem.*, **66**(1954)768.
- h) H. Hartmann, C. Furlani and A. Burger, *Z. phys. Chem.*, (Frankfurt) **9**(1956) 62.
- i) W. Low, *Z. Phys. Chem.* (Frankfurt), **13**(1957)107.
- j) M. H. L. Price and W. A. Runciman, *Disc. Faraday Soc.*, **26**(1958)34.
- k) D. S. McCarlay, *J. Chem. Phys.*, **36**(1962)2757.
- l) R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc.*, (1964)417.
- m) C. J. Ballarusen and F. Winther, *Acta Chem. Scand.*, **13**(1959)1729.
- n) D. M. Gruen and R. L. McBeth, *J. Phys. Chem.*, **66**(1962)57.
- o) H. H. Schmidtke and D. Garthoff, to be published.

在 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的电子光谱中,自旋禁止带强度是相当弱的,但在钒的氟配合物如 VF_6^{3-} 中,还是观察到这些自旋禁止跃迁带,它们的跃迁如下: $1E_g, 1T_{2g} \leftarrow 3T_{1g}(\text{F})$ 。一般来说,自旋禁止带的范围在 $9000-13000\text{cm}^{-1}$,而第三个自旋允许带跃迁的 ν_3 预期在 $30000-40000\text{cm}^{-1}$ 范围内存在。

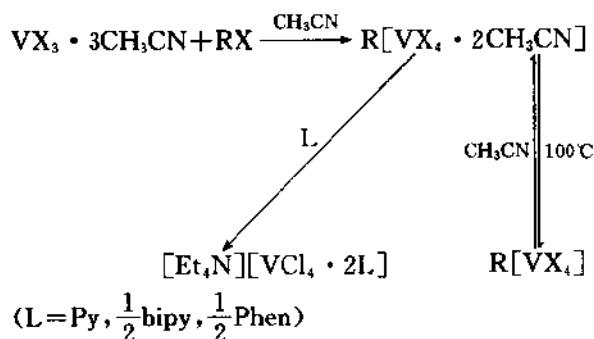
$[\text{VL}_6]^{3-}$ 型配离子是比较稀有的,其中包括 $[\text{V}(\text{CO} \cdot (\text{NH}_2)_2)_6]^{3+}$ 离子,但普通的配体不会由母体三卤化钒中取代所有的卤素。早期的研究曾认为, VX_3 与液氨反应会生成 $[\text{V}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{Cl}_3$,进一步的研究表明,产物是一个多相的固体,其总组成为 $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$,当用液氨洗涤这些产物,则会得到一种不溶性的物质,其组成为 $\text{VCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot 4\text{NH}_3$,而 NH_4Cl 则被洗去。用 VBr_3 与液氨作用,得到相似的结果,这表明 $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 在热力学上是不稳定的。金属钒与碘在乙腈中作用,生成黑色的 $[\text{V}(\text{CH}_3\text{CN})_6] \cdot (\text{I}_3)_3$,它也是一个很不稳定的物质,会迅速失去碘。钒(Ⅲ)还形成许多配阴离子如 $\text{VCl}_6^{3-}, \text{VBr}_6^{3-}, \text{V}(\text{CN})_6^{3-}, \text{V}(\text{NCs})_6^{3-}, [\text{VF}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}, [\text{VCl}_4 \cdot 2\text{py}]^{-}, \text{VCl}_4^{-}, \text{VBr}_4^{-}, \text{V}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 等。

无水三氯化钒和三溴化钒可溶于乙腈,生成通式为 $\text{VX}_3 \cdot 3\text{RCN}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i)$ 的加合物, $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ 和 $\text{VBr}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ 极易水解,可溶于乙腈,在乙腈中,这些配合物都是非电解质, $\text{VX}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ 中的乙腈分子可以被其它配位能力更强的配体如 $\text{py}, \text{bipy}, \text{phen}, \text{NMe}_3$ 等所取代,随着实验条件的不

同,可以生成类型不同的更稳定的配合物,它们之间的相互关系可用下图来表示:

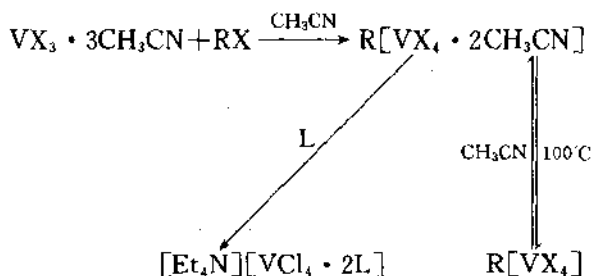


在乙腈中, $\text{VX}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ 与大的有机卤化物盐成 $\text{R}^+[\text{VX}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]^-$ 型 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{R}=\text{Et}_4\text{N}^+, \text{MePh}_3\text{As}^+$, 或 Ph_2As^+) 配合物:



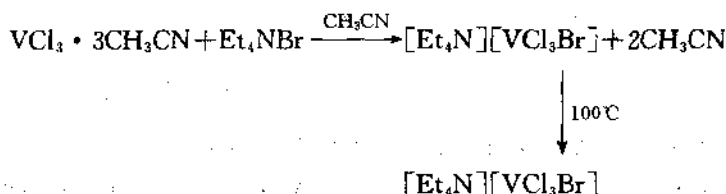
在真空中加热到 $80-100^\circ\text{C}$, 这些配合物会失去两个乙腈分子, 生成含 VX_4^- 四面体阴离子的配合物 $\text{R}[\text{VX}_4]$, 如 $\text{Ph}_2\text{AsVCl}_4$, Et_4NVBr_4 。其次, 在 $\text{R}^+[\text{VX}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]^-$ 配合物中的乙腈同样可

以被取代:

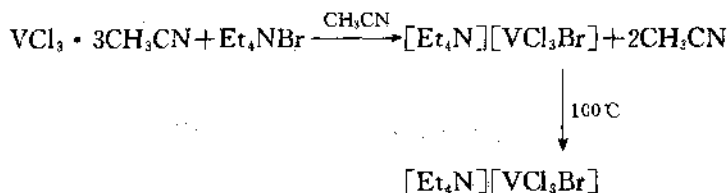


$\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br , $\text{R} = \text{Et}_4\text{N}^+$, MephAs^+ , Ph_4As^+ , $\text{L} = \text{py}$, $\frac{1}{2} \text{bipy}$, $\frac{1}{2} \text{phen}$

此外,还会生成 X 为混合型的配合物:



在上述配合物中, $\text{V}(\text{III})$ 的配位数是 6, 八面体构型, 但在 $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{VCl}_4]$, $[\text{MePh}_3\text{As}][\text{VCl}_4]$ 和 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{VBr}_4]$ 中, 阴离子 $[\text{VX}_4]^-$ 按四面体排布, 而在 $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ 与 Et_4NBr 反应过程中, 还会生成 X 为混合型的配合物:



VCl_3 和 VBr_3 与含 N, S, P 等配位原子的配体生成 $\text{VX}_3 \cdot 2\text{L}$ 型和 VX_3L 型的中性配合物(表 24.16)。

结构测定表明, 这些配合物具有三角双锥体的构型。此外, VCl_3 亦与含 As 的三合配位体 TAs[双(3-二甲基胍丙基)甲基

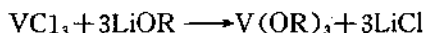
肿]生成 $\text{VCl}_3 \cdot \text{O-TAS}$ 和 $\text{VCl}_3 \cdot \gamma\text{-TAS}$ 配合物, 在 $\text{VCl}_3 \cdot \text{O-TAS}$ 中, 配位体按顺位位置配位的可能性较大, 而在 $\text{VCl}_3 \cdot \nu\text{-TAS}$ 中, 三个配位原子占有相邻的位置。

表 24.16 $\text{VX}_3 \cdot 2\text{L}$ 的性质

配合物	颜色	熔点(°C)	磁矩 B. M. (298K)
$\text{VCl}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$	紫红	100, 真空升华	2.72
$\text{VBr}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$	粉红	—	—
$\text{VCl}_3 \cdot 2\text{SMe}_2$ ^{a)}	紫	80 分解	2.68
$\text{VBr}_3 \cdot 2\text{SMe}_2$ ^{a)}	棕	—	2.63
$\text{VCl}_3 \cdot 2\text{SEt}_2$ ^{a)}	紫	40 分解	2.50
$\text{VCl}_3 \cdot 2\text{SC}_4\text{H}_9$ ^{a)}	粉红	—	2.60
$\text{VBr}_3 \cdot 2\text{SC}_4\text{H}_9$ ^{a)}	棕	—	2.55
$\text{VCl}_3 \cdot 2\text{PEt}_3$	红	160—163 分解	2.87
$\text{VCl}_3 \cdot 2[\text{OP}(\text{Pr}^i)_3]$	紫红	125—127 分解	2.61
$\text{VCl}_3 \cdot 2[\text{OPEt}_3]$	紫红	118—120 分解	—
$\text{VCl}_3 \cdot 2[\text{OPPh}_3]$	蓝	265—270	2.61

a) 在溶液中。

通过下列反应, 可以生成 V(OR)_3 :



由于易氧化, 制备三烷氧基钒 V(OR)_3 是十分困难的, 目前只有三甲氧基和三乙氧基钒能够作为一种绿色的不挥发的纯净固体被制备出来。

VCl_4 与脂肪族伯胺作用, 可以生成三种类型不同的产物: $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{NH}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^i, \text{pent}^i$); $\text{VCl}_2(\text{NHR}) \cdot n\text{NH}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^i, \text{Me}, \text{Et}$); $[\text{NH}_2\text{R}][\text{VCl}_2(\text{NHR}) \cdot 2\text{NH}_2\text{R}]$ ($\text{R} = \text{Bu}^i, \text{Pr}^i, \text{pent}^i, \text{Me}, \text{Et}$)。三价钒最大的配位数通常是 6, 因而, 在这些配合物中, 某些胺不能直接与钒配位, 而是通过氧键使它稳定在钒的周围。 VCl_3 与 NHMe_2 反应, 生成 $\text{VCl}_2 \cdot (\text{NMe}_2) \cdot 3\text{NHMe}_2$, 与乙二胺(en)反应, 生成 $\text{Ven}_3 \cdot \text{Cl}_3$ 。

2.4.5 四卤化钒和二卤氧化钒

四价钒的卤化物及卤氧化物的性质列于表 24.17 中。

表 24.17 钒(IV)卤化物和卤氧化物的性质

化合物	分子量	颜色	熔点 (°C)	沸点 (°C)	ρ_{20} (g/cm ³)	ΔH_{1298}° (kJ/mol)	S_{298}° (J/K·mol)	μ (B.M.)
VF ₄ (s)	126.93	绿	100 升 华, 歧化 ^{a)}	—	3.15 ^{a)}	-1343 ^{b)}	—	1.68 (293K) ^{c)}
VCl ₄ (l)	192.75	黑—棕	-25.7 ^{d)}	152 ^{d)}	1.820 (25.3°C) ^{e)}	-569.9 ^{f)}	243 ^{g)}	1.61 (300K) ^{h)}
VCl ₄ (g)							367 ^{f)}	
VBr ₄ (g)	370.58	洋红	-23 分解 ⁱ⁾	—	—	-454.0 ^{k)}	~335 ^{k)}	—
VOF ₂ (s)	104.94	黄		—	3.396 (19°C) ^{h)}	—	—	—
VOCl ₂ (s)	137.85	绿	~300 歧化 ^{r)}	—	2.88 (13°C) ^{m)}	-690.4 ⁿ⁾	119 ⁿ⁾	—
VOBr ₂ (s)	226.76	黄—棕	~320 分解 ⁿ⁾	—	—	—	—	—

a) R. G. Cavell and H. C. Clark, *J. Chem. Soc.*, (1962)2692.

b) R. G. Cavell and H. C. Clark, *Trans. Faraday Soc.*, **59**(1963)2706.

c) R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc.*, (1963)1377.

d) J. H. Simons and M. G. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**(1945)75.

e) A. G. Whittaker and D. M. Yost, *J. Chem. Phys.*, **17**(1949)188.

f) P. Gross and C. Hayman, *Trans. Faraday Soc.*, **60**(1964)45.

g) H. Oppermann, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **351**(1967)113.

h) J. A. Creighton, J. H. S. Green and W. Kynaston, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 208.

i) R. J. H. Clark and D. J. Machin, *J. Chem. Soc.*, (1963)4430.

j) R. E. McCarley and J. W. Roddy, *Inorg. Chem.*, **3**(1964)54.

k) S. A. Shchukarev, T. A. Tolmacheva and V. M. Tsintsius, *Russ. J. Inorg.*

Chem. (Eng. Transl.), 7(1962)345.

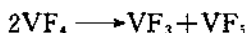
l) O. Ruff and H. Lickfett, *Ber.*, 44(1911)2539.

m) H. E. Roscoe, *J. Chem. Soc.*, 21(1868)322.

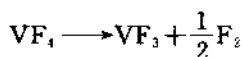
n) O. Ruff and H. Lickfett, *Ber.*, 44(1911)2534.

VF_4 用液态无水氟化氢与 VCl_4 在 -28°C 下作用, 可以得到 VF_4 , 若要制备较纯和较为均匀的产物, 则可以在一种惰性溶剂如三氟氯甲烷中进行, 将金属钒与氟直接反应, 也可以得到 VF_4 , 反应在 200°C 下进行, 同时还生成 VF_5 。可以利用它们挥发性上的差别使其分离。这个方法通常可以得到块状产物, 从而可以减少产物表面的水解作用。在氩气氛中, 于 150°C 使氟与 VCl_4 作用也可以得到 VF_4 。

纯的 VF_4 是菩提绿色的顺磁性物质。当它暴露于潮湿的气氛中, 首先水解为棕色, 最后变为蓝色的糊状物。 VF_4 十分容易发生歧化反应, 在真空 $100-120^\circ\text{C}$ 时, 它不可逆地转化为 VF_3 和 VF_5 , 甚至在室温 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 封闭的玻璃管中, 经数天之后, 也会发生微弱的歧化反应(10d 内约为 7.5%)。然而, 在真空 $100-120^\circ\text{C}$ 时, 它慢慢升华并会部分分解, 由 VF_4 的生成热推测它的歧化反应:



比离解反应



更易于进行。

VF_4 与三氟化溴或氟作用, 可以得到五氟化物。

VCl_4 金属钒与干燥的氯在 $200-500^\circ\text{C}$ 直接反应, 生成 VCl_4 。钒铁与干燥的氯气在加热时发生反应, 也可以生成 VCl_4 :



此外, 也可用 V_4C_3 , VN , V_2Si , VSi_2 或 V_2O_5 进行氯化反应, 氯化剂可用氯, SOCl_2 , SO_2Cl_2 , COCl_2 等, 产物为 VCl_4 , 使 VCl_3 在氯气氛下加热到 425°C , 也可生成 VCl_4 。当使用 V_2O_5 在碳存在下于

800℃进行氯化,产物为 VCl_4 ,但在较低的温度下进行氯化时,产物中混有少量的 VOCl_2 。

VCl_4 是一种红棕色的液体,在潮湿气氛中,它极易水解,产生很多烟雾,纯化处理时要很小心。否则会生成副产物 VOCl_3 。 VCl_4 不稳定,在真空中回流时会分解为 VCl_3 和氯。

VCl_4 的蒸气压为:

$$\lg p_{\text{mmHg}} = 7.581 - 1998/T \quad (30-80^\circ\text{C})$$

$$\lg p_{\text{mmHg}} = 7.62 - 2020/T \quad (30-153^\circ\text{C})$$

VCl_4 其它一些热力学数据为:

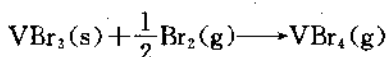
$$\Delta H^\circ_{\text{分解}} = 57.74 \text{ kJ/mol}; \Delta H^\circ_f = 41.4 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H^\circ_m = 9.62 \text{ kJ/mol}; \Delta S^\circ_m = 38 \text{ J/K} \cdot \text{mol};$$

$$\Delta S^\circ_f = 99 \text{ J/K} \cdot \text{mol}.$$

甚至在氯气压力为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 Pyrex 管内, VCl_4 也会慢慢地分解为 VCl_3 和氯。

VBr_4 在真空中,将 VBr_2 加热到 325°C ,发生如下反应生成 VBr_4 :



在 -78°C 时, VBr_4 是洋红色的,但在较高温度下,其颜色变暗。 VBr_4 在 -45°C 时是稳定的,但在 -23°C 时分解为 VBr_3 和 VBr_2 。在真空中,即使在室温下,它经过长距离的扩散也不分解。

VOF_2 在无水氟化氢气流中,将 VOBr_2 加热,最初温度为 $150-200^\circ\text{C}$,然后升温至 $600-700^\circ\text{C}$,经过 6h,便可得到 VOF_2 。

VOF_2 是黄色固体,微溶于丙酮,但不溶于其它溶剂,它是一个聚合物。在 19°C 时,其密度为 3.396 g/cm^3 。

VOCl_2 在一支封闭的管中于 400°C 下用锌粉还原 VOCl_3 ,可以得到 VOCl_2 ,也可以用氢作还原剂,较为有效的制备方法是使 V_2O_5 , VCl_3 和 VOCl_3 按下式反应:



反应在一根封闭的管中进行,控制一定的温度梯度,热端为

600℃, 经 4—5d, VOCl_2 升华, 离开热反应区, 产物为绿色, 易潮解, 其密度为 2.88g/cm^3 。 VOCl_2 溶于水中, 得到一种蓝色的溶液, 也溶于乙醇、硝酸和乙酸中。 VOCl_2 的水合物有数种, 其中研究得最多的是经验式为 $\text{VOCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的化合物, 为棕色潮解性物质。

VOBr_2 使 VOBr_3 在 180℃ 热分解, 可以得到 VOBr_2 。在一根封闭的 Jenaer 玻璃管中加热 V_2O_5 和硫的混合物至 500—600℃, 通入溴蒸气, 可以得到 VOBr_2 。 VOBr_2 溶于水中, 得到含有 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 离子特征蓝色的溶液。在 360℃, VOBr_2 部分分解为 VOBr , 在较高的温度下, 它转化为 V_2O_5 。

VOI_2 无水 VOI_2 尚未见报道, 但一种黑色的水合物 $\text{VOI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2-3$) 可通过将 V_2O_5 与 HI 作用而得到。

2.4.6 VF_4 和 VCl_4 的加合物

VF_4 能生成加合物, 制备这些加合物的最好方法是将 VF_5 与过量的配体作用, 此时, VF_5 被还原为 VF_4 , 同时生成相应的加合物, 用这种方法已经制备出 $\text{VF}_4 \cdot \text{NH}_3$, $\text{VF}_4 \cdot \text{py}$ 等。也可用 VF_4 直接与配体作用, 如制备 $\text{VF}_4 \cdot \text{SeF}_4$ 。有关这些加合物的性质列于表 24.18。

表 24.18 $\text{VF}_4 \cdot \text{L}$ 的性质

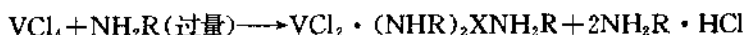
配合物	颜色	磁矩 $\mu(20^\circ\text{C})(\text{B.M.})$	分解温度(℃)
VF_4NH_3	米黄	1.83	250
$\text{VF}_4 \cdot \text{py}$	粉红	1.79	150
$\text{VF}_4 \cdot \text{SeF}_4$	棕	2.32	—
Vn_3F_4	棕	2.0	160

钒(IV)是属于 d^1 体系, 与 Ti(III) 是等电子。钒(IV)八面体配合物的电子光谱数据列于表 24.19。这是一类 $\text{VCl}_4 \cdot n\text{L}$ ($n=1$ 或 2) 型的加合物。

表 24.19 钒(IV)配合物的八面体电子光谱

配合物	$E_g \leftarrow {}^2T_{2g}(\text{cm}^{-1})$	分裂能
$\text{VCl}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	21300 17400(sh)	3900
$\text{VCl}_4 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	21700 18000(sh)	3700
$\text{VCl}_4(\text{CH}_3\text{OCH}_2-)_2$	20400 18500	1900
$\text{VCl}_4(\text{CH}_3\text{SCH}_2-)_2$	18300 17400	900
$\text{VCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2-)_2$	18500 17500	1000
$\text{VCl}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2-)_2$	~18200(br) —	—
$\text{VCl}_4(\text{CH}_3\text{SCNC} \rightleftharpoons)_2$	18500 17500	1000
$\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$	21300 ~16700(sh)	4600
$\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	19600 ~15000(sh)	4600
$\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	~15750 —	—
K_2VF_6	21000 —	—
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{VCl}_6$	15400(89) —	—

VCl_4 与过量的脂肪族伯胺和仲胺按下式反应:



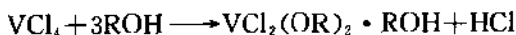
($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n$ 和 Bu^n —)



($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n$)

与伯胺反应的产物为 $\text{VCl}_2(\text{NHBu}^n)_2 \cdot 4\text{NH}_2\text{Bu}^n$, $\text{VCl}_2(\text{NHPr}^n)_2 \cdot 4\text{NH}_2\text{Pr}^n$ 和 $\text{VCl}_2(\text{NHEt})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{Et}$, 所有产物在真空中都会失去胺。与仲胺反应, 生成一种混合物。

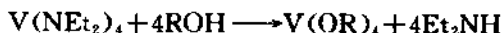
VCl_4 与醇类在冷的苯中反应, 生成 $\text{VCl}_2 \cdot (\text{OR})_2 \cdot \text{ROH}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^i, \text{Pent}^n$)



产物为稳定的暗绿色固体。当 $\text{R} = \text{Me}$ 或 Pr 时, 在沸腾的苯中为二聚体, 这些化合物在真空中(13Pa)150℃下加热分解, 残余物为 V_2OCl_3 (OR)₃, VCl_4 与甲醇在苯中反应, 产物是 $\text{VOCl}_3 \cdot$

3MeOH。

此外,通过下列反应,可以制备 $V(OR)_4$:



[R=Me, Et, Prⁿ, Buⁿ, Bu^t, Pentⁿ, Pent^t, Am^{opt}(旋光性戊基)]。

VCl_4 与二合的砷化物,邻苯撑双二甲肼(L)生成六配位的加合物 $VCl_4 \cdot L$,当与过量的配体作用时,则生成配位数为八的加合物 $VCl_4 \cdot 2L$ 。

VCl_4 与邻苯撑双二乙肼在惰性溶剂中反应生成 1:1 加合物 $VCl_4 \cdot L$,它在潮湿空气中由于生成氧钒(V)类化合物而变为绿色,但水解生成 $VOCl_2 \cdot L$ 后,不再进一步变化。

2.4.7 五氟化钒及钒(V)的卤氧化物

制备 VF_5 最适当的方法是将金属直接氟化,将金属钒粉末加热到 300℃,与氟或 BrF_3 作用,都可以得到 VF_5 ,在氮气保护下于 600℃, VF_4 发生歧化反应,生成 VF_5 。

VF_5 是白色的固体,由于含有微量的 VOF_3 或 V_2O_5 而带黄色,在潮湿空气中迅速水解。

VF_5 是一种挥发性化合物,其蒸气压与温度的关系为:

$$\text{固态: } \lg p_{\text{mmHg}} = 11.049 - 2608/T \quad (-20 \sim 190^\circ\text{C})$$

$$\text{液态: } \lg p_{\text{mmHg}} = 10.430 - 3423/T \quad (20 \sim 45^\circ\text{C})$$

$$\lg p_{\text{mmHg}} = 11.764 - 3387/T - 17190/T^2 \quad (24 \sim 58^\circ\text{C})$$

$$\lg p_{\text{mmHg}} = 1.002 + 3654/T - 979350/T^2 \quad (58 \sim 86^\circ\text{C})$$

五氟化钒的热力学数据列于表 24.20。

表 24.20 五氟化钒的热力学性质

熔点(℃)	19.0; 19.5
沸点(℃)	47.9; 48.3
ΔH_f° (kJ/mol)	-147.3
ΔH_m° (kJ/mol)	49.96
ΔH_v° (kJ/mol)	44.43

五氟化钒在 19.5℃时熔融,变为黄色粘稠状液体,在 25—

32℃时,其粘度为:

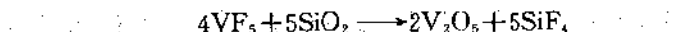
$$\eta = 124 - 7.2(T - 25) \quad (\text{cp})$$

其密度与粘度有如下关系:

$$\rho = 2.483 - 0.00349(T - 25) \quad (\text{g/cm}^3)$$

液态的五氟化钒分子是缔合的,在接近室温时,它是一种聚合物,固态的五氟化钒是一种由 $\text{V}-\text{F}-\text{V}$ 顺式桥与 VF_5 八面体相连的无限链聚合结构,可以用式子表示为 $[\text{VF}_4\text{F}_{1/2}]_n$ 。这种结构直至分裂成单体 VF_5 。蒸气以前大概能继续存在,而气态的五氟化钒则以单体的形式存在,红外光谱和拉曼光谱证明,它具有 D_{3h} 对称。电子衍射材料证实,气态分子具有三角双锥构型,其相等的 $\text{V}-\text{F}$ 键长为 171pm。

五氟化钒是一个活泼的化合物,在室温下它便侵蚀玻璃,生成 SiF_4 :



因此,它只能保存在铂管中, VF_5 可溶于挥发油(粗汽油),氯仿,丙酮和乙醇中,但不溶于 CS_2 ,它可与乙醚,甲苯等作用。

五氟化钒是一种强的氟化剂和氧化剂,其活泼性顺序是:



VF_5 与共价卤化物之间的反应包括卤素交换反应和氧化还原反应,它们常在低温下进行,在某些情况下,激烈的反应甚至会引引起爆炸,反应可以生成 VF_4 和相应的卤化物,更多的是形成四价钒的混合卤化物。

VF_5 被各种还原剂迅速还原为 VF_4 ,最有效的还原剂是三氯化磷,当用 $\text{N}_2\text{H}_5\text{F}_2$ 还原 VF_5 时,先生成一种不稳定的配合物 $\text{N}_2\text{H}_5(\text{VF}_6)_2$,后者迅速分解,得到 VF_4 。 VF_5 也可以被氨,吡啶,乙二胺等还原,但此时会生成加合物: $\text{VF}_4 \cdot \text{NH}_3$, $\text{VF}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 或 $\text{VF}_4 \cdot (\text{en})_3$ 。

在室温下, VF_5 迅速与 SO_2 和 SO_3 反应,其产物都是 VOF_3 。在 -78°C , VF_5 与硝酰氟反应,生成 $\text{NO}_2^+ \text{VF}_5^-$ 。此外,也可以通过 V_2O_5 与硝酰氟作用,或者当有五氟化碘存在时,使液态的硝酰氟

与 VF_4 作用而得到 $\text{NO}_2^+ (\text{VF}_6)^-$ 。后者不稳定,在 $25-90^\circ\text{C}$ 范围内其离解压为:

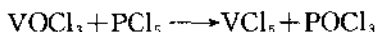
$$\lg p_{\text{mmHg}} = 9.726 - 2725/T$$

相似地,也发现氟化亚硝酰与 VF_5 作用,生成 $\text{NO}^+ (\text{VF}_6)^-$,它也不稳定,在 $25-90^\circ\text{C}$ 范围内,其离解压为:

$$\lg p_{\text{mmHg}} = 13.45 - 4048/T$$

在室温下, VF_5 与 CBr_4 和 Cl_4 作用的主要产物是 VF_4 ,但当与 Cl_4 作用时,同时还生成五氟化碘,因此, VF_5 是比五氟化碘更为有效的氟化剂。

关于五氟化钒,曾有报道说通过下列反应制得:



后来的研究表明,在 $80-90^\circ\text{C}$ 时,按上式反应得到的产物是 PCl_5VO ,它具有 VOCl_4^- 离子可见光谱的特征,是 1:1 电解质,红外光谱证明存在 PCl_4^+ 离子。因此,上述反应的产物应该是 $[\text{PCl}_4]^+ [\text{VOCl}_4]^-$,当 VOCl_3 与 PCl_5 在 CH_2Cl_2 中回流时,可得到 PCl_5V ,其磁矩为 1.78 B. M.。

VOF_3 将三氟化钒置于铂皿中,通入氧气,加温至红热,即可得到 VOF_3 。用 V_2O_5 与氟或三氟化溴作用,也可得到 VOF_3 。

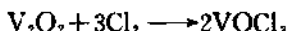
VOF_3 是黄色固体物质,吸湿性很强,当温热时,很容易侵蚀玻璃。曾报道其熔点为 300°C ,沸点为 480°C ,在 110°C 升华,气态时 VOF_3 以单体的形式存在。固态的 VOF_3 在温度为 $-23-30^\circ\text{C}$ 时变为二聚体(含量 $\leq 10\%$)。 VOF_3 晶体的结构是以 $[\text{F}_{3/2}\text{F}(\text{O})\text{VF}_2\text{V}(\text{O})\text{F} \cdot \text{F}_{3/2}]$ 为单元(如图 24.8 所示),通过不对称的顺式 F 桥连接起来的层状结构。



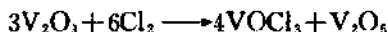
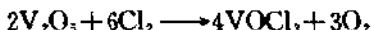
图 24.8 VOF_3 的结构

VOCl_3 VOCl_3 是所有钒的卤氧化物中最易制备的,经典的

方法是將 V_2O_5 还原,随后將所得的低价氧化物在碳存在的情况下加热进行氯化:



將干燥的氯气流通过加热到 $600-800^\circ\text{C}$ 的 V_2O_5 或 V_2O_3 , 可以得到黄色的 $VOCl_3$:



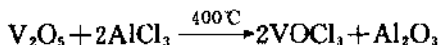
若有还原剂如碳或硫混合在一起进行氯化, 则反应温度可降低到 $500-600^\circ\text{C}$; 用氯化氢在 $150-400^\circ\text{C}$ 下与 V_2O_5 作用, 也可生成 $VOCl_3$:



生成的水可以用 P_2O_5 或 $ZnCl_2$ 除去, 温度高于 400°C 时会发生还原作用。

用上述经典方法制得的 $VOCl_3$ 由于含有 VCl_4 而带红色, 并含有相当量的溶解氯, 可以在金属钠存在的条件下进行蒸馏而得到纯 $VOCl_3$ 。

用无水三氯化铝与 V_2O_5 作用, 反应在一个蒸馏瓶中进行, 反应温度为 400°C :



此法的优点是可以避免使用氯气和金属钠, 并且实验装置较简单。

$VOCl_3$ 在气态时以单体形式存在, 为四面体结构, 具有 C_{3v} 对称。电子衍射研究表明, $V-Cl$, $V-O$ 键长依次为: 212pm 和 156pm , $Cl-V-Cl$ 键角为 111.8° , $VOCl_3$ 的一些性质列于表 24.21 中。

$VOCl_3$ 在 -15°C 仍保持为液态, 在 186°C 仍未分解。 $VOCl_3$ 是一种柠檬黄色的液体, 在潮湿的空气中或即使有痕量水存在时, 也被水解, 生成红色的 V_2O_5 :



表 24.21 三氯氧化钒的性质

熔 点(°C)	-78.9	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$	-741.4
沸 点(°C)	127.2	$\Delta H_m^\circ(\text{kJ/mol})$	9.58
偶极矩(D)	0.39	$\Delta S_m^\circ(\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol}))$	49
折射率	1.6300($\lambda=584\text{nm}$)	$S_{298}^\circ(\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol}))$	314
介电常数(25°C)	2.898 $\pm$ 0.007	$\Delta H_v^\circ(\text{kJ/mol})$	34.4
			36.2
			36.4
电 导 率(20°C)	$9 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$		36.8

VOCl_3 溶于乙醇和乙醚,它与许多碳氢化合物及卤化物如 CCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 等完全互溶。 VOCl_3 本身可溶解氯、溴、碘、黄磷、硫、 PCl_3 , POCl_3 , AsCl_3 和 SbCl_3 等。然而,极性较大的溶剂与 VOCl_3 作用,生成加合物,比较典型的类型有 $\text{VOCl}_3 \cdot \text{L}$ 和 $\text{VOCl}_3 \cdot 2\text{L}$ (L 为配位体)。

VOCl_3 不与磷,砷,铋或汞以及大多数金属作用。在 30°C 时,它会与铯,在 60°C 时与铷,在 100°C 时与钾,在 180°C 时与钠等发生反应。 VOCl_3 能溶解少量的磷而不发生明显的反应,但和大量的白磷则发生爆炸反应,它不和红磷作用,卤素和许多有机化合物能溶于 VOCl_3 中。

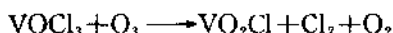
VOBr_3 将溴蒸气通过温度为 600°C 的 V_2O_5 或 V_2O_5 与碳的混合物,可以得到 VOBr_3 ,它在室温下会慢慢分解为 VOBr_2 和溴。

VO_2F 将氟和氮的 1:1 混合物通过 VO_2Cl ,反应温度为 75—80°C,可以得到 VO_2F ,它是一种棕色的晶状固体,不溶于非极性溶剂,在水中立即水解,对热不稳定,高于 300°C 便分解为 VOF_3 和 V_2O_5 。

VO_2F 的红外光谱有四个谱带:1135, 1024, 875 和 558cm^{-1} , 并认为红外光谱所表示的离子为 $[\text{VO}_2^+]\text{F}^-$,这已为 VO_2F 不溶于非极性溶剂中以及五氟化锑反应的事实所证实。当与五氟化锑反应时,所生成的化合物已被离析出来,第一个产物是 $\text{VO}_2^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$,其中含有三聚的锑(V)阴离子,当加热此反应混

合物至 250℃, 其最终产物为 $\text{VO}_2^+[\text{SbF}_6]^-$ 。

VO_2Cl 在室温下用氧气稀释的 Cl_2O 蒸气与 VOCl_3 作用, 或者用臭氧与沸腾的 VOCl_3 作用, 或者 As_2O_3 与 VOCl_3 作用, 都可以得到 VO_2Cl :



2.4.8 钒(V)的配合物

钒(V)具有典型的惰性气体的电子层结构, 主要是与氧给予体或氟给予体配位, 生成特征的配合物, 其配离子如 VO_3^{2-} , VF_6^- 以及 $[\text{VOF}_5]^{2-}$ 。此外, VO^{3+} 和 VO_2^+ 离子都可以作为中心离子而组成配合物。五价钒具有氧化性, 易被配体还原而生成低价钒的配合物, 例如: VF_5 与氨反应, 最终产物是 $\text{VF}_4 \cdot \text{NH}_3$; VF_5 与吡啶反应, 其产物是 $\text{VF}_4 \cdot \text{py}$ 。

VF_5 与六氟化铀反应, 生成加合物 $(\text{XeF}_6)_2$, VF_5 与四氟氧铀反应, 生成 $(\text{XeOF}_4)_2 \cdot \text{VF}_5$, 最确定的钒(V)的配合物是六氟酸盐, M^+VF_6^- ($\text{M} = \text{K}$ 或 Ag) 和 $\text{Ba}(\text{VF}_6)_2$ 。将三氟化溴与 VCl_3 及相应的氯化物的混合物相互作用, 可以得到这些配合物, 除了银盐是橙红色外。所有其他的盐都是白色的反磁性物质, 它们十分迅速地水解, 在潮湿空气中冒烟。

已知三卤氧钒生成下列的一些简单加合物: $2\text{VOF}_3 \cdot 3\text{IOF}_3$, $\text{VOF}_3 \cdot 2\text{SeF}_4$, $\text{VOCl}_3 \cdot 2\text{RCN}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), $\text{VOCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$

VOCl_3 与含有一个可被置换的氢原子的配体作用, 生成取代产物如 $\text{VO}(\text{OMe})_3$, $\text{VOCl}_2(\text{OMe})$, $\text{VOCl}_2(\text{OEt})$, $\text{VOCl}(\text{OEt})_2$, $\text{VOCl}_2(\text{acac})$ 和 $\text{VOCl}(\text{acac})_2$, 等。对有关钒的这类烃氧盐的制备和性质已进行过研究, 还测定了 $\text{VO}(\text{OMe})_3$ 的结构(如图 24.9 所示)。这些分子都是一些线性聚合物, 具有畸变了八面体结构, 钒原子通过氧桥连结在一起, 重复的单元是其二聚体, 其中含有一个短的 $\text{V}=\text{O}$ 双键, 一个在反位位置上的长的 $\text{V}-\text{O}$ 键以及四个长度居中的 $\text{V}-\text{O}$ 键, 后两者都是单键。由 VOCl_3 可以制备其他许

多氧钒类配合物,最普通的类型有: VOCl_n ($n=1$ 或 2), VO_2 或 $\text{VO}(\text{OR})_n$ ($n=1$ 或 2 , $\text{R}=\text{H}$ 或烃基), 如 $\text{VO}(\text{OH})\text{Oxinate}_2$ (Oxinate 为 8-羟基喹啉盐), 其伸缩频率在 952cm^{-1} 。

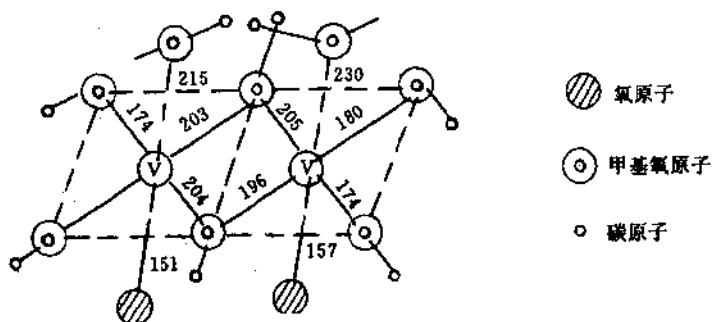


图 24.9 $\text{VO}(\text{OMe})_3$ 的结构

由 VO_2^+ 离子所形成的配合物为数不多,将金属钒与液态 N_2O_4 在乙腈中反应,生成砖红色的 $\text{VO}_2(\text{NO}_3)$,其固体的红外光谱中存在硝酸根离子和 $\text{V}=\text{O}$ 双键的特征吸收,在水溶液中这个分子以单体存在,但在固态时可能是个聚合物。已经制备出 VO_2F 和 $\text{VO}_2(\text{SbF}_6)$ (淡绿色),红外光谱研究表明,这两个化合物都含有 VO_2^+ 阳离子,共有三个光谱带: $1028, 1885$ 和 556cm^{-1} ,前两个是属不对称和对称的伸缩频率,最后一个是有关 OVO 的伸缩频率。其红外活性说明,阳离子具有 C_2 对称。其他的物理性质如分子量和电导等不能证实所提出的这个结构。明显的是 VO_2^+ 离子迅速地质子化,生成 $\text{VO}(\text{OH})^{2+}$,用红外光谱和拉曼光谱证实了 $\text{K}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 和 $\text{K}_3[\text{VO}_2\text{F}_4]$ 中有关顺式 VO_2 单元的存在。

2.5 含有钒-氧键的化合物^[1,2,4,5,9,12,16,22]

2.5.1 钒-氧体系

金属钒与氧作用,生成一系列氧化物,同时还形成固溶体,钒-氧体系是十分复杂的,已报道了多种组成不同的氧化物,但由于早期的研究工作中所使用的钒含有大量的间隙杂质(显著的如碳、氮等)。因此,文献中所报道的物相有时是互相矛盾,各物相的命名也存在一些混乱。

钒-氧体系的相图如图 24.10a 和图 24.10b 所示。目前已知,在钒-氧固溶体和 V_2O_5 之间存在着多种氧化物相,有关它们的稳定存在范围,结构和晶格参数列于表 24.22。

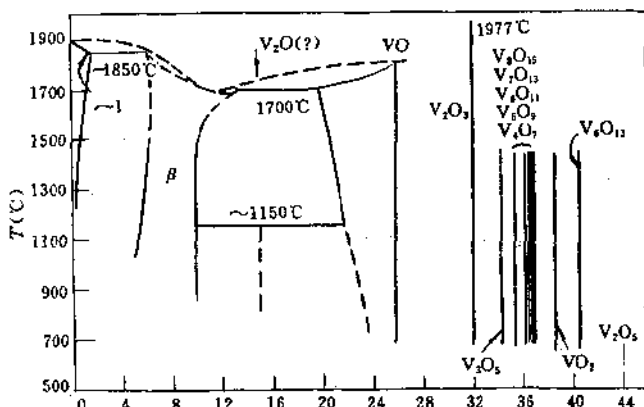


图 24.10a 钒-氧体系

α -相 这是钒-氧体系中的主要的固溶体。氧在钒中的溶解度是比较高的,随着温度的升高,氧的溶解度增大,对杂质含量(重量%)为 N_2 :0.0017%, H_2 :0.003%, C :0.0224%, O_2 :0.044%的金属进行研究,结果表明,在 1400°C 时,氧的溶解度极限为 3.2%

(原子)或10%(重量)。当使用杂质含量为 N_2 : 0.10%, H_2 : 0.02%, C : 0.006%, O_2 : 0.07% 时, 氧的极限溶解度由 $\sim 3.2\%$ 降至 0.8%(原子)。

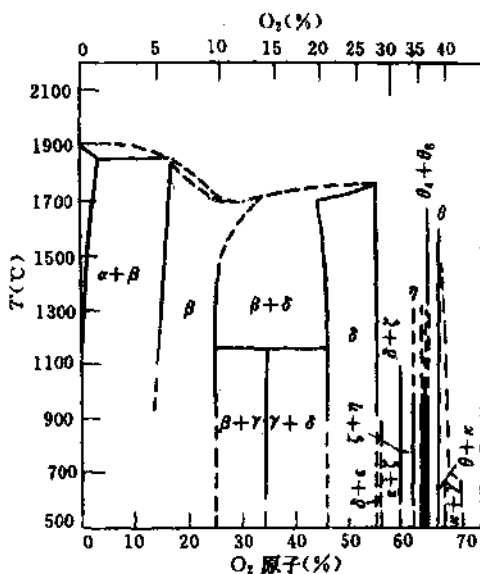


图 24.10b 铁-氧体系

氧进入铁的体心立方晶格的间隙位置之中, 引起晶格轻微膨胀, 晶格参数由纯金属时的 $a = 302.5\text{pm}$ 增加到极限溶解度 (3.2%) 时的 $a = 304.9\text{pm}$, 相应地, Vickers 硬度由 125VHN 增加到 450VHN。

β -相 当氧的含量超过 3%(原子)时, 出现一个体心四方相, 具有铁-氮马氏体结构的构型, β -相的稳定范围为 $VO_{0.18} - VO_{0.33}$ 。其 Vickers 硬度继续增加, 直至越过 $\alpha + \beta$ 两相区, 于 15%(氧原子)时, 达到最大值为 1100VHN。

γ -相 对 γ -相的研究尚不充分。

δ -相 (VO) (见后)

表 24.22 氧化钒的晶体性质

氧化物相	稳定范围	结构	晶格参数
α	$\text{VO}_{0.00} \sim \text{VO}_{0.01}$	b. c. c.	$a=302.5$ 到 $a=304.9$
β	$\text{VO}_{0.18} \sim \text{VO}_{0.33}$	b. c. , 四方	$a=299.2, c=326.3$ $a=294.3, c=352.3$
γ	$\text{VO}_{0.53}$	六方	—
δ	$\text{VO}_{0.85} \sim \text{VO}_{1.24}$	NaCl	$a=402.4$ 到 $a=413.8$
ϵ	$\text{VO}_{1.27}$	b. c. , 四方	$a=1662.3, c=1651.5$
ζ	V_2O_3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 菱形	$a=495.2, c=1400.2$
η	V_3O_5	单斜	$a=998.3, b=503.1$ $c=983.5, \beta=138.80^\circ$
θ_n	$\text{V}_n\text{O}_{2n-1} (\text{V}_4\text{O}_7 \sim \text{V}_8\text{O}_{15})$ $4 \leq n \leq 8$	金红石型	
e. g. θ_5	V_5O_9	三斜	$a=547.5, b=699.4$ $c=871.8, \alpha=97.53^\circ$ $\beta=112.44^\circ, \gamma=108.99^\circ$
θ	VO_2	单斜, $<70^\circ\text{C}$	$a=574.3, b=451.7$ $c=537.5, \beta=122.61^\circ$
θ	VO_2	四方 金红石型 $>70^\circ\text{C}$	$a=453.0, c=286.9$ (在 180°C)
κ	V_6O_{13}	单斜	$a=119.0, b=367.1$ $c=1012.2, \beta=100.87^\circ$
λ	$\text{VO}_{2.47} \sim \text{VO}_{2.5}$	斜方	$a=1151.9, b=356.4$ $c=437.3$

ζ -相 V_2O_3 (见后)

η -相 V_3O_5 V_3O_5 有一个很狭窄的均匀范围。

$\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ 系列 在相图中,由 V_2O_5 到 VO_2 之间的区域内存在

着五个氧化物相,其组成为 $\text{VO}_{1.75}$, $\text{VO}_{1.80}$, $\text{VO}_{1.84}$, $\text{VO}_{1.86}$, $\text{VO}_{1.87}$, 它们具有单相组成,这些氧化物可用通式表示为: $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ (n 为整数)。对于上列五个氧化物, $n=4, 5, 6, 7, 8$, 即 V_4O_7 ($\text{VO}_{1.75}$), V_5O_9 ($\text{VO}_{1.80}$), V_6O_{11} ($\text{VO}_{1.84}$), V_7O_{13} ($\text{VO}_{1.85}$) 和 V_8O_{15} ($\text{VO}_{1.87}$), 而 VO_2 则可认为是此系列的极限。

将适量的 V_2O_5 或 V_2O_3 和金属钒的混合物在 $650-1000^\circ\text{C}$ 下加热 2—20d, 即可得到 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ 系列中的物相。所有这些氧化物物相的结构是以金红石型结构为基础而带有周期性缺陷的晶体。

κ -相 V_6O_{13} 在 VO_2 和 V_2O_5 之间存在一个单斜晶的氧化物, 其组成为 V_6O_{13} , 它在低于 700°C 时是稳定的。

λ -相 V_2O_5 是钒-氧体系中氧化态最高的稳定的氧化物。

近年的研究表明, 在 $\text{VO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 之间还存在一系列氧化物相, 可以用通式 $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ 来表示, 其中 V_3O_7 , V_4O_9 , V_6O_{13} 可以作为单一物相存在。

2.5.2 低价钒的氧化物

有关钒的主要氧化物的性质列于表 24.23 中。

表 24.23 钒氧化物的主要性质

性质	V_2O_5	V_2O_4	V_2O_3	VO
颜色	橙, 砖红	蓝黑	灰黑	灰
熔点 ($^\circ\text{C}$)	690	1967	1970	950 $^\circ\text{C}$ 在真空中 发生歧化反应
密度 (g/cm^3)	3.357 ¹⁸	4.339	4.843	5.758 ¹⁴
生成热, ΔH_f° (kJ/mol)	-1551	-1428	-1219	-431.8
熵 S_{298}° ($\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$)	131	103	98.3	42.7
磁化率 $10^6 \chi_h$ (cgs)	66	99	940	3376
磁矩 (B. M.)	~0	0.41	1.49	2.80
构型	畸变的四方 方棱锥型	正方晶系 金红石型	六方晶 金刚石型	体心立方 NaCl 型
空间型	$P_m\bar{n}n-D_{2h}$	$PZ_{1/c}-C_{2h}$	$R\bar{3}c-D_{3d}$	$Fm\bar{3}m-O_h$
V—O 距离 (pm)	158.5—202	176—205	196—206	205

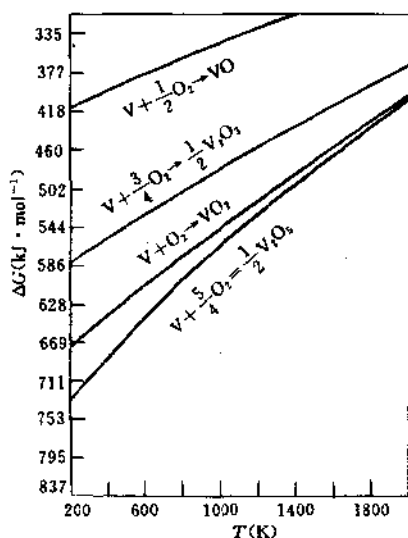


图 24.11 氧化钒的 ΔG° (以 1 mol V 为标准)

钒的氧化物的标准生成自由能曲线如图 24.11 和 24.12 所示。

1. 一氧化钒(VO)

用适当的还原剂如 H_2 、钾等还原较高价态的氧化钒,可以得到一氧化钒 VO。

在氧化镁坩锅中用氢气在 2500°C 和 $76 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下还原 V_2O_5 , 可以得到 VO。较简单的办法是将 $VOCl_3$ 加热至红热, 通入 H_2 , 直至所有的氯被除去, 反应产物是黑色无定形粉末。当以 $VOCl_3$ 和 H_2 的混合气体通过一层强热的碳, 则可以得到金属状的灰色产物。

一氧化钒是灰色金属状粉末, 具有氯化钠型结构, 一氧化钒可以在一个宽广的组成范围内稳定存在, 其范围是 $VO_{0.80} - VO_{1.30}$ (高温时), 或 $VO_{0.85} - VO_{1.24}$ (低温时), 曾观察到 $VO_{1.00}$ 的 X 射线

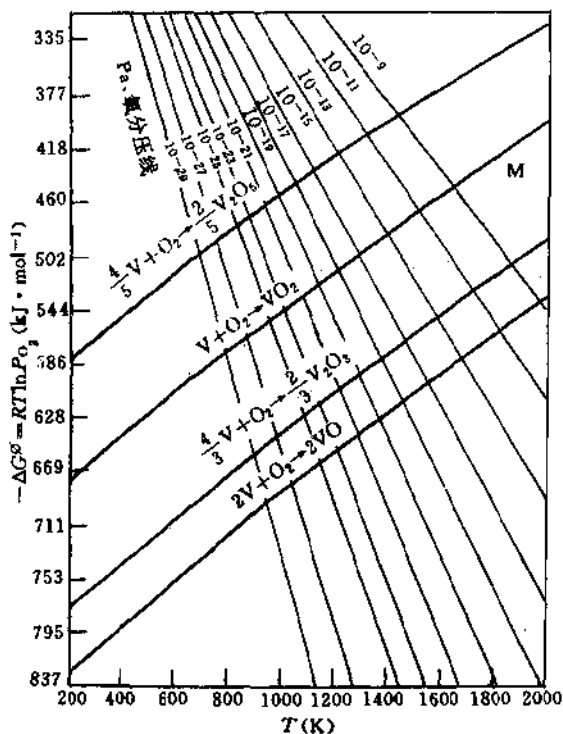
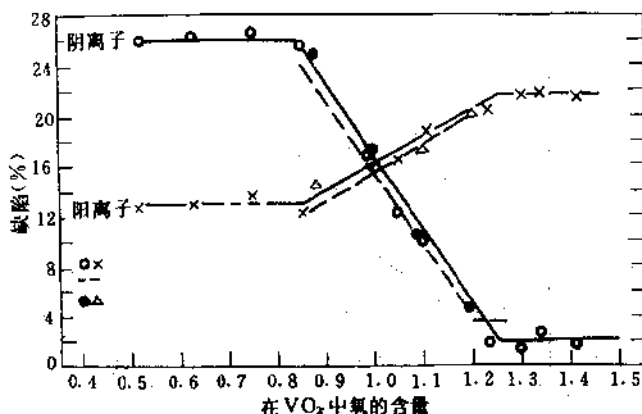


图 24.12 氧化钒的 ΔG° (以 1mol O_2 为标准)

密度(6.5g/cm^3)较其 PyC 密度(5.6g/cm^3)高约 15%。这表明按化学计量所组成的氧化物其晶格存在很多空位缺陷。研究了其阴离子晶格和阳离子晶格的缺陷浓度与相组成的关系,如图 24.13 所示,由图可见在富氧区域内,阴离子晶格接近于完美无缺,而在富钒区域内,阳离子晶格可以含有高达 13%的空位。

一氧化钒的一些性质列于表 24.23 中。

一氧化钒是一种反铁磁性物质,在低温时具有非金属性,随着



○, ×, Гельд, С. И. АЛЯМОВСКИЙ, И. И. МАТВЕЕНКО, Ж. СТРУКТ. х., 2, 301 (1961).

---, S. Westmon, C. Nordmark, *Acta Chem. Scand.*, 14, 465 (1960).

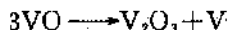
●, △, С. М. АРИЗ, Ю. П. ЮРЛОВ, Ж. О. х., 32, 2077 (1962).

图 24.13 VO_x 中的缺陷

温度升高,它突然变为具有金属性,其转变温度约在 -150°C ,这种转变的原因尚不清楚,这种变化可以从它的导电性能的变化而反映出来,在 -120K 时,其导电性变化则是不连续的。

气态 VO 分子的基态或许是 $4\Sigma^{-}$; 它的振动伸缩频率为 1011.6cm^{-1} , 离解能为 6.4eV 。

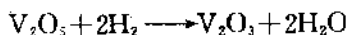
一氧化钒在许多性质上与金属钒相似,在真空中,它发生歧化反应,生成金属钒与 V_2O_3 :



VO 是碱性氧化物,不溶于水,溶于酸中得到二价钒的紫色溶液。

2. 三氧化二钒 (V_2O_3)

用十分纯的氢气分两步还原 V_2O_5 , 首先在 600°C 下还原 2h, 接着在 $900-1000^{\circ}\text{C}$ 还原 6h 以上, 可以得到 V_2O_3 :



也可以用 C 或 CO 作为还原剂。很难制备出其组成符合化学计量比的三氧化二钒。

V_2O_3 呈灰黑色,具有刚玉型结构,平行和垂直于六方晶 c -轴的最短的 V—V 距离依次为 270pm 和 288pm, V_2O_3 相具有很狭窄的均匀范围。

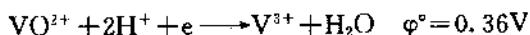
V_2O_3 是一种反铁磁性物质,其导电性与温度有关,随着温度升高, V_2O_3 由绝缘体变为金属导体,其转变温度约在 168K。研究表明,在这个转变温度, V_2O_3 的构型由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型变为单斜晶, V_2O_3 的其它性质列于表 24.23。

V_2O_3 有两个光谱带,一个在 $\sim 17500\text{cm}^{-1}$, 另一个在 $\sim 25100\text{cm}^{-1}$ 处。对于 VO_6 生色团,这两个谱带已被指认为最低的两个自旋允许配位场带,即



V_2O_3 在隔绝空气时,即使加热到白热,也不分解。在氧气中,它熔融而不分解,但在温热的空气中,它迅速被氧化为 V_2O_5 。在常温下,暴露于空气中数月之后,它变为靛青蓝色的 VO_2 。 V_2O_3 在红热状态下与氮反应生成氮化钒, V_2O_3 与亚硫酸二氯作用生成 VOCl_3 。

V_2O_3 是微碱性氧化物,不溶于碱,可溶于硝酸和氢氟酸,但不溶于其它酸。它在溶液中以水合离子 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的形式存在,在水溶液中,所有三价钒的离子均易被空气所氧化,其电势为:



3. 二氧化钒(VO_2)

要制备符合化学计量的 VO_2 是较困难的,较好的方法是将 V_2O_5 和 V_2O_3 按化学计量的比例混合,在真空中加热到 750—800℃,经 40—60h,甚至更长的时间。此外,用 C, CO, H_2 , SO_2 或草酸还原 V_2O_5 也可以得到 VO_2 ,往硫酸氧钒 VOSO_4 或二氯氧钒 VOCl_2 的溶液中加入碱金属氢氧化物或碳酸盐,但不要过量,便可

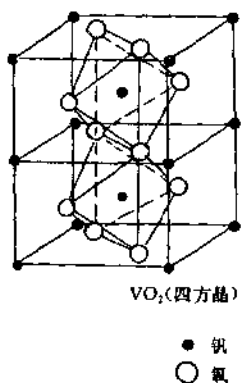


图 24.14 金红石型的 VO₂ 结构

得到灰白色的沉淀,在惰性气氛中洗涤此沉淀,得到一种无定形的产物 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 水分子的数目随干燥条件不同而不同,当在室温下用浓硫酸干燥时,产物为 $2\text{VO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 当加热到 100°C ,则得到 $2\text{VO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。与 $\text{V}(\text{OH})_4$ 组成一致的化合物 $\text{VO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 则尚未能被离析出来。用 SO_2 还原 V_2O_5 ,并在 CO_2 气氛中浓缩之,得到一种红色的晶状一水合物 $\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,当暴露于空气中,它变绿色, V_2O_5 长期暴露于空气中,它会变为 VO_2 。

在 VO_2 的结构(图 24.14)中,钒原子明显地与一个氧原子较为接近,而与其它氧原子的距离则较远,因此具有一个接近于 $\text{V}=\text{O}$ 的键。 VO_2 晶体具有两种不同的构型,当温度高于 341K 时,它属于四方晶的金红石型;若温度低于 341K 时,则转变为单斜晶的类似 MoO_2 的构型——畸变金红石型。

VO_2 的金红石型结构与畸变的金红石型结构之间的差别是金属原子所处的位置有所不同。在金红石型结构中,最邻近的钒原子间的距离为 287pm ,钒原子中的 d -电子为所有的金属原子所共有。因此,它是一种 n -型半导体,而在畸变的金红石型结构中,最邻近的钒原子间的距离由 287pm 变为 265pm ,在沿着 VO_6 八面体和相邻两个八面体共边连接成长链的方向上形成 $3\text{V}-\text{V}$ 时,钒原子间距离按 265pm 和 312pm 的长度交替变化,每个钒原子的 d -电子都定域于这些 $\text{V}-\text{V}$ 键上,结果成了在沿 c -轴方向上 VO_2 不再具有金属的导电性。 VO_2 的磁化率以及热容与温度的依赖关系(见图 24.15)也支持了 VO_2 构型转变的看法。

VO_2 是两性化合物,它几乎同等程度地溶于酸和碱,在强碱性介质中存在着亚钒酸根 VO_2^- 离子, VO_2 溶于硝酸以外的酸时,在溶液中得到蓝色的 VO^{2+} 离子,但这种溶液暴露于空气中会变

为绿色。

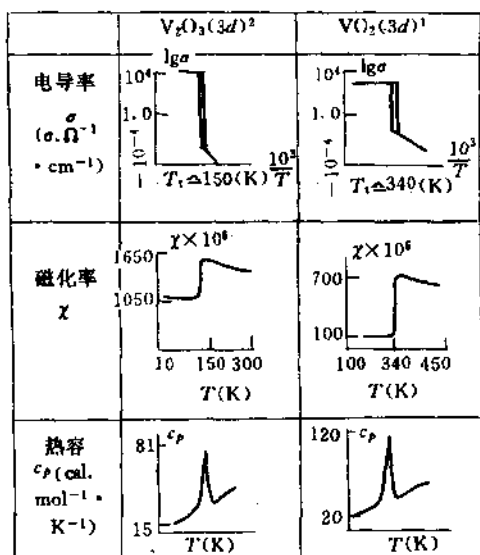


图 24.15 VO_2 的磁化率及热容与温度的关系

2.5.3 五氧化二钒

1. V_2O_5

五氧化二钒晶体具有层状结构如图 24.16 所示,在这种结构中,钒所处的环境最好被视为是一个畸变四方棱锥体,钒原子与五个氧原子形成五个钒—氧键,按钒—氧之间的结合方式不同,可将氧原子分为三种类型: O' (一个), O'' (三个), O''' (一个),每一个钒原子有一个单独的末端氧原子(O'),其键长为 154pm,相当于一个 $V=O$ 双键;一个氧原子(O''')与两个钒原子以桥式连接,其键长为 177pm,其余三个氧原子(O'')的情况是其中每一个以桥式氧与三个钒原子连接,其键长分别为 188pm(两个),202pm(一个)。因此,其配位作用可以表示为 $VO'(O''')_{1/2}(3O'')_{1/3}$, V_2O_5 的结构

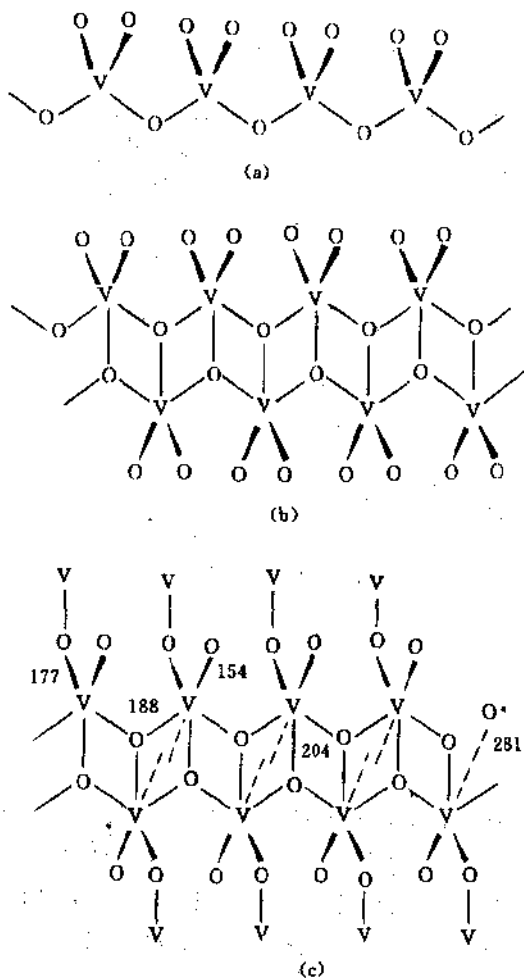
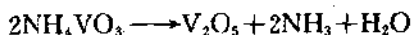


图 24.16 V_2O_5 晶体结构

最易想像为 VO_4 四面体单元通过氧桥结合为链状(图 24.16a)。两条这样的链彼此以第五个氧原子通过另一氧桥连接成一条复链, 从而构成起皱的层状排列(图 24.16b)。若从另一层中引入第六个氧原子, 距离为 280pm(图 24.16c)中用虚线表示, 使各层连接起

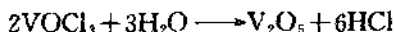
来,这样最终便构成了一个 V_2O_5 晶体。这种由六个氧原子所包围的钒原子是一个高度畸变的八面体,当由这个八面体移去第六个氧原子时,就可以得到一个畸变的四方棱锥体的构型。

五氧化二钒的均匀范围很窄,为 $VO_{2.45}-VO_{2.50}$,由钒可以生成符合化学计量的 V_2O_5 ,五氧化二钒呈橙色到红棕或砖红色。将金属钒,钒的低价氧化物,偏钒酸铵以及钒的氮化物,硫化物在空气中加热,其最终产物都是 V_2O_5 ,在这些方法中,以偏钒酸铵在 $500-550^\circ\text{C}$ 下分解所得到的 V_2O_5 纯度最好:



这样得到的 V_2O_5 是橙黄色的粉末,而加稀硫酸到 NH_4VO_3 的溶液中得到的是砖红色的 V_2O_5 沉淀。

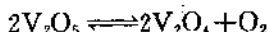
由三氯氧钒与水作用,也可以得到 V_2O_5 :



无定形的 V_2O_5 暴露于空气中会吸收水份,吸水量依赖于环境的蒸气压,当小心加热 V_2O_5 的水合物至 300°C ,它便失去水分,结晶状的 V_2O_5 甚至长时间暴露于空气中也不吸潮。

V_2O_5 在 685°C 时熔融,在熔融的 V_2O_5 表面上的气相由 V_4O_{10} , V_6O_{14} , V_6O_{12} , V_4O_8 和 V_2O_5 等所组成。

V_2O_5 在 $700-1125^\circ\text{C}$ 温度范围内被热分解,反应是可逆的:



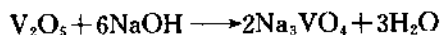
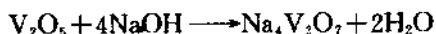
在 1125°C 时,氧的平衡压力为 23408Pa 。在真空中,于 600°C 它便失去氧,基于 V_2O_5 的热分解反应, V_2O_5 及其水合物对许多无机和有机反应来说是一个良好的催化剂,例如 V_2O_5 可以将 SO_2 转化为 SO_3 。

熔融状态的 V_2O_5 能导电,对 V_2O_5 单晶和熔体两者的导电率的研究表明,它是一个缺氧半导体,是一种含有以 V^{4+} 离子形式出现的点缺陷晶体。

熔融的 V_2O_5 具有腐蚀性,它甚至侵蚀铂、二氧化硅和石墨。

V_2O_5 无臭,无味,有毒,微溶于水(溶解度 $\sim 0.07\text{g/L}$),生成一种淡黄色的酸性溶液,能使石蕊试纸变红。

V_2O_5 是酸性氧化物,但仍略带碱性,它易溶于碱,也能溶于酸, V_2O_5 溶于碱生成钒酸盐:

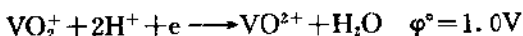


V_2O_5 与醇作用生成酯。

V_2O_5 溶于无机酸和有机酸,生成 VO_2^+ 。

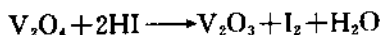
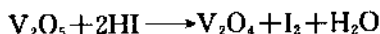
V_2O_5 是一种强氧化剂,它被还原的程度依赖于所使用的还原剂和过程的其他条件,还原产物可以是 VO_2 , V_2O_3 , VO 或金属钒。

用浓盐酸溶解 V_2O_5 ,得到棕色的溶液,加入水后,溶液变黄,将此溶液温热,则会放出氯气,钒被还原为四价,溶液同时变为蓝色,其反应的标准电极电位为:

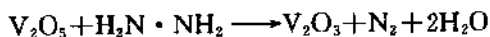


将此溶液蒸发至干,可以得到 VO_2 。

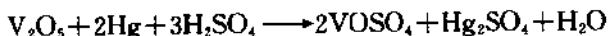
当用氢溴酸和氢碘酸时,还原作用可以进行到生成三价钒:



有乙酸存在时,联氨也可以将 V_2O_5 还原为 V_2O_3 :



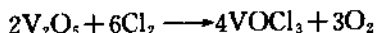
汞,铋汞齐将 V_2O_5 的酸性溶液还原为四价钒:



用 Mg 作还原剂时,钒被还原为三价,用钠汞齐或 Zn 的表面上电解沉积一层钙,在隔绝空气的溶液中, V_2O_5 被还原为二价。

许多还原剂如 SO_2 ,硫化氢,亚硝酸,亚磷酸,酒石酸,乳酸,柠檬酸,硫酸亚铁,羟氨,糖等都可以将 V_2O_5 还原为 VO_2 。用干燥的 H_2 , CO , S 和氰化钾还原 V_2O_5 可以得到 V_2O_3 。在 $2500^\circ C$ 和 $76 \times 10^5 Pa$,用 H_2 还原 V_2O_5 可以得到 VO 。

V_2O_5 与氯在 $650^\circ C$ 反应生成 $VOCl_3$:



干燥的 HCl 对 V_2O_5 只起一个脱水剂的作用,而不能还原 V_2O_5 :



V_2O_5 与 SOCl_2 在一个封闭的管中加热到 750°C ,也可以生成 VOCl_3 。

2. 胶态的五氧化二钒

当用无机酸处理可溶性的钒酸盐,便生成一种砖红色的,乳状的五氧化二钒沉淀,用水振荡之,沉淀明显地溶解,变为红色的溶液,此过程可用于制备五氧化二钒的胶体溶液。

五氧化二钒的水溶胶可以这样来制备:

(a) 钒酸酯水解;

(b) 将熔融的五氧化二钒注入水中;

(c) 三氯氧钒的蒸汽通入沸水中,将所得的五氧化二钒小片用大量蒸馏水处理。

用上述方法制备出来的胶体其颜色由血红色到深红色,但亦曾制备出浅黄色的溶胶。

五氧化二钒溶胶液含 V_2O_5 可高达 1.25g/L 。用水将其煮沸也不会变化。加入乙醇并不析出沉淀。胶粒带负电荷,胶体的行为与钒酸盐溶液相似。在此情况下,五氧化二钒生成多钒酸根阴离子,溶胶对电解质十分敏感,加入少量的电解质,片刻便可产生云絮状物,此时其实并未达到沉淀析出的剂量,胶凝作用是可逆的。但若使用氯化钠或氯化钙,则凝胶不再转化为溶胶。当以适量的电解质处理五氧化二钒的溶液,它会凝结为硬的果浆状。

3. 五氧化二钒的水合物

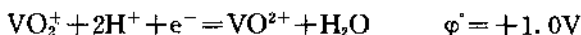
用无机酸处理钒酸盐的碱性溶液,可以得到数种五氧化二钒的水合物,在许多情况下,水合物的组成与作为相应的钒酸盐的游离酸是一致的,但实际上它们并不是真正的钒酸。其含水量只与干燥程度有关。已经制备出不溶性的二水合物 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,可以认为它是一个自由的焦钒酸 $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$,若用硫酸将此二水合物继续干燥,则可以得到一水合物 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。相应地,一水合物被认为是自由偏钒酸 HVO_3 。与正钒酸 H_3VO_4 一致的水合物 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

尚未得到,但曾制备出八水合物 $V_2O_5 \cdot 8H_2O$ 。

2.5.4 钒-氧类的水溶液化学

钒常见的氧化态为钒(Ⅰ)、钒(Ⅱ)、钒(Ⅳ)和钒(Ⅴ),钒(Ⅰ)和钒(Ⅱ)在水溶液中,当没有其它配位体存在时,它们以简单的水合离子 $[V(H_2O)_6]^{2+}$ 和 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 的形式存在。它们都是不稳定的,易被空气氧化为钒(Ⅳ)。

在酸性介质中,各种氧化态的钒的标准电极电位为:



四价钒 $V(IV)$,特别是五价钒 $V(V)$,在水溶液中的化学行为比较复杂。一般来说,钒-氧类水溶液化学主要是指 $V(IV)$ 和 $V(V)$ 这两种氧化态的有关物种的化学。

钒(Ⅳ)和钒(Ⅴ)与氧能形成结构类型不同的两类钒-氧离子或分子。

第一类是钒(Ⅴ)的阳离子 VO_2^+ (根据不同的文献报道,可以具有 VO_2^+ , VO^{3+} 或 $V(OH)_2^+$ 的形式)和钒(Ⅳ)的阳离子 VO^{2+} 。在这种类型的离子中,钒原子直接与氧原子成键,包含有一个钒氧双键 $V=O$,这个键通常是比较强的,当与配位体发生化学作用时, $V=O$ 能完整地保存下来, VO^{2+} 离子可能是已知的最稳定的双原子离子。

第二种类型是配离子或称为含氧酸盐阴离子。一般来说,非金属元素和处于高氧化态的过渡金属,可以与氧通过配位作用,形成一系列的含氧酸盐阴离子。在这点上,钒(Ⅴ)与氧的配位作用和磷的情况相类似。即都可以形成相应的单核正、焦、偏酸盐。但钒比磷更趋向于形成缩合(或聚合)的多核含氧阴离子,形成同多酸根阴离子和杂多酸根阴离子。但是在水溶液中的稳定规律与相应的

磷酸盐刚好相反,偏磷酸盐和多磷酸盐在沸腾的溶液中转化为正磷酸盐,而正钒酸根 VO_4^{3-} 即使在冷的情况下也会迅速转化为 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$,在煮沸时它甚至缩合为偏钒酸根 $(\text{VO}_3)_n$,在 V(V) 的含氧酸盐阴离子中,钒和氧之间的键通常具有共价键的特征。而 V(N) 则主要形成 VO_4^{3-} 阴离子。

钒在溶液中的聚集状态与钒的浓度及溶液的酸度有关。各种钒的离子的基本特征列于表 24.24。

表 24.24 各种钒的离子的基本特征

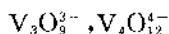
氧化态	离子	介质	离子颜色
V(II)	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	酸性溶液	紫色
V(III)	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	酸性溶液	绿色
V(IV)	VO^{2+}	酸性溶液	蓝色
	VO_2^+	碱性溶液	
V(V)	VO_4^{3-}	$\text{pH} > 12.6$	无色
	$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{pH} = 9.6 - 10$	无色
	VO_5^-	$\text{pH} = 7 - 7.5$	无色
	$\text{V}_3\text{O}_{10}^{3-}$		
	$\text{V}_4\text{O}_{17}^{4-}$		
	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	$\text{pH} = 2.0 - 6.5$	橙黄—红色
	VO^{+2}	$\text{pH} = 1 - 2$	黄色

钒(V)的自由离子 V^{5+} 或其水合离子是不存在的,它也不存在于晶体中。

钒(V)在水溶液中的聚合作用与 pH 值有一定的依赖关系。图 24.17 表示在 25℃ 时,钒(V)在水溶液中各种不同浓度(钒的总浓度)和不同 pH 值范围内稳定存在的各主要物种,它们分别是:

正钒酸根 VO_4^{3-} 及其质子化形式 HVO_4^{2-} , H_2VO_4^-
 焦钒酸根 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$

偏钒酸根 $(VO_3^-)_n$ 当 $n = 1, 3$ 或 4 时, 它们依次为 VO_3^- ,



十钒酸根 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 及其质子化形式: $HV_{10}O_{28}^{5-}$, $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$

双氧钒根 VO_2^+

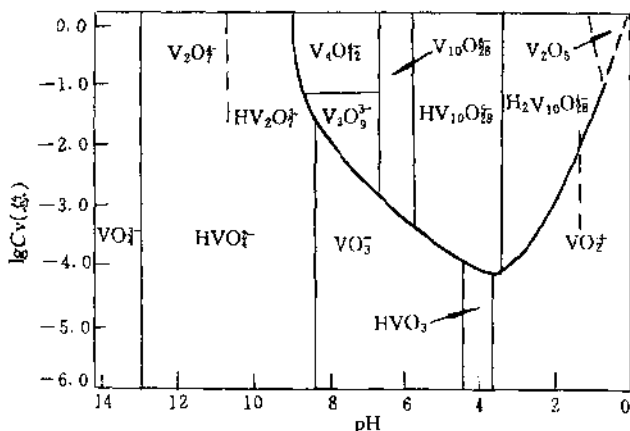


图 24.17 溶液中钒(V)的离子状态图(25℃)

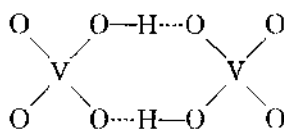
图中每一区域有一种主要的物种(超过 5%), 虚线表示分界线不可靠。从图 24.17 可见, 当钒的总浓度很低时, 钒(V)在各种条件下均以单核的形式存在。在强碱性介质中, 以 VO_4^{3-} 离子存在。随着溶液逐步酸化, 它依次生成 HVO_4^{2-} , VO_3^{2-} , HVO_3^- , 随着溶液中钒浓度的增加, 钒开始生成多核阴离子, 其聚集状态随溶液 pH 改变而变化, 当含钒(V)溶液的 $pH < 1$ 时, 其溶液中主要以 VO_2^+ 离子形式存在。

所有含钒(V)阳离子的溶液是容易制备的, 但从这些溶液中尚未获得含有 VO_2^{3+} 或 VO_2^+ 离子两者之一的简单的盐, 而由 VO_2^+ 生成一系列的配离子则是已知的, 如 $VO_2(SO_4)^+$, $VO_2F_3^-$, $VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$ 等。

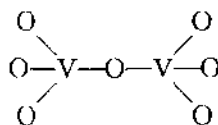
钒(V)酸根的存在形式是比较复杂的, 虽然在这方面曾用多

种不同的方法进行过广泛的研究,但由于有些类型的离子达到平衡的时间很长,因而新的结论不断出现,例如对于五聚体 $V_5O_{15}^{3-}$ 和六聚体 $V_6O_{18}^{3-}$, $V_6O_{17}^{3-}$ 等的存在仍然是有争议的。对偏钒酸根的三聚体和四聚体的存在条件也并未完全清楚。

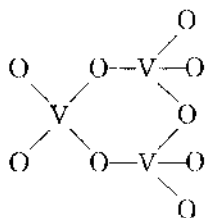
在溶液中,这些钒酸根在结构类型上也是不尽相同的,所有在 $pH=8.5$ 以上稳定存在的分子都具有以 VO_4 四面体为基础的结构。由于在此碱度范围内钒酸根离子对光是各向异性的,因此它和甲烷 CH_4 那样的四面体是有所不同的,在 VO_4^{3-} 中,主要的振动频率是 $\nu_1(a_1) 827, \nu_2(e) 340, \nu_3(t_2) 780, \nu_4(t_2) 340 cm^{-1}$ 。二聚体 $V_2O_7^{4-}$ 的 $V-O-V$ 键一部分是直线型的,三聚体 $V_3O_9^{3-}$ 和四聚体 $V_4O_{12}^{3-}$ 在溶液中具有环状结构如下图所示。



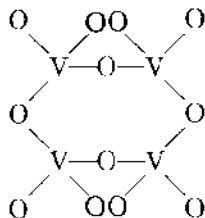
(a) VO_3^{2-}, HVO_3^{2-}



(b) $V_2O_7^{4-}$



(c) $V_3O_9^{3-}$



(d) $V_4O_{12}^{3-}$

虽然它在固态时具有链状结构。 $V_3O_9^{3-}$ 中的 $V-O-V$ 桥式链十分接近地处于一个平面上。

钒(V)酸根都在一特定条件下存在,当溶液的酸度,钒的浓度和温度改变时,它们之间可以相互转化。钒在溶液中存在的平衡反应列于表 24.25。

表 24.25 钒溶液中存在的平衡反应

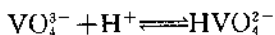
反 应 式	pH 值	[V]mol/L	lgK	介质与温度(I—— 离子强度, mol/L)
$\text{VO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HVO}_3^-$	14—11	0.00036	13.15	—
$\text{VO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HVO}_3^- + \text{OH}^-$	12.5—11	0.0002—0.01	-1.02	0.008—3mol/L NaOH
$2\text{VO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_5^- + \text{H}_2\text{O}$	~11— ~9	0.0001	25.05 ± 0.14	20°C, I=0.2 ClO ₄ ⁻
$2\text{HVO}_3^- \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_5^- + \text{H}_2\text{O}$	~10— ~8	0.0001	2.79 ± 0.19	20°C, I=0.2 ClO ₄ ⁻
$2\text{HVO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HV}_2\text{O}_5^- + 2\text{OH}^-$	9.5—8	0.000625—0.080	-3.18 ± 0.05	25°C, 0.5mol/L NaCl
$2\text{V}_2\text{O}_5^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	~9—~7	>0.0033	18.46 ± 0.05	20°C, I=0.2 ClO ₄ ⁻
$4\text{H}_2\text{VO}_4^- \rightleftharpoons \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$	—	0.018—0.100	10.10 ± 0.08	40°C, 0.5mol/L NaCl
$10\text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} + 12\text{H}_2\text{O}$	~5.9	0.000386	~29	15°C
	~5.0	0.000386	~26	53°C
	~4.4	0.000386	~24	72°C
	~4.0	0.000386	~23	90°C
	~6.2	0.0672	~26	15°C
	~5.5	0.0672	~24	53°C
	~4.4	0.0672	~24	72°C
	~4.5	0.0672	~21	90°C

续表 24. 25

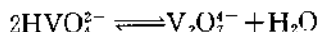
反 应 式	pH 值	[V]mol/L	lgK	介质与温度(I ... 离子强度, mol/L)
$5V_4O_{12} + 6H_2O \rightleftharpoons 2HV_{10}O_{28} + 10H^+$	—	0.0001	35.55	20°C, $I=0.2ClO_4^-$
$10H_2VO_4^- + 5H^+ \rightleftharpoons HV_{10}O_{28} + 12H_2O$	—	0.018—0.100	57.42 ± 0.16	40°C, 0.5mol/L NaCl
$10H_2VO_4^- + 6H^+ \rightleftharpoons H_2V_{10}O_{28} + 12H_2O$	—	0.018—0.100	61.81 ± 0.15	40°C, 0.5mol/L NaCl
$V_{10}O_{28} + H^+ \rightleftharpoons HV_{10}O_{28}^-$	—	0.0125—0.1	6.12	1mol/L NaClO ₄
$HV_{10}O_{28}^- + H^+ \rightleftharpoons H_2V_{10}O_{28}$	—	0.025—0.1	4.699	1mol/L NaClO ₄
$3H^- + HVO_4^- \rightleftharpoons VO_4^{3-} + 2H_2O$	—	0.0001	16.17	20°C, $I=0.1mol/L$ KClO ₄
$HV_2O_7^{3-} + 5H^+ \rightleftharpoons 2VO_4^{3-} + 3H_2O$	1.2	0.2000	6.1	1mol/L HClO ₄
$HVO_4^- + H^+ \rightleftharpoons VO_4^{3-} + H_2O$	~3—~2	0.025—0.020	3.30	25°C, 0.5mol/L HClO ₄
$H_2V_{20}O_{48} + 14H^+ \rightleftharpoons 10VO_4^{3-} + 8H_2O$	~2.5— ~1.2	0.3025—0.02	6.75 ± 0.15	25°C, 1mol/L ClO ₄ ⁻
$VO_4^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{3+} + H_2O$	2—1.4	0.003—0.005	2.79	18—20°C

有关阴离子的水解作用各类平衡,可以概括为两种类型:

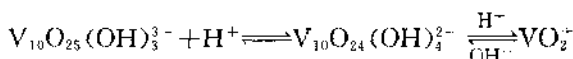
(1) 质子化作用,即:



(2) 缩合作用,即:



它们之间的相互关系可以表示为:



$\text{V}_{10}\text{O}_{25}(\text{OH})_4^{2-}$ 离子是十分不稳定的,当酸稍为过量,它即迅速转化为 VO_2^+ 。

十钒酸根离子 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 既存在于溶液中,也存在于固态盐的结晶中,其结构如图 24.18 和图 24.19 所示。

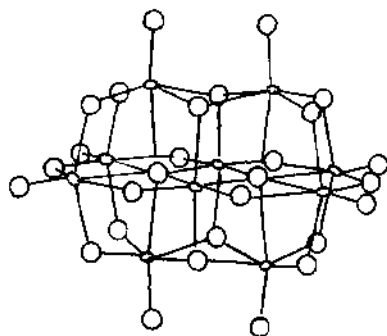
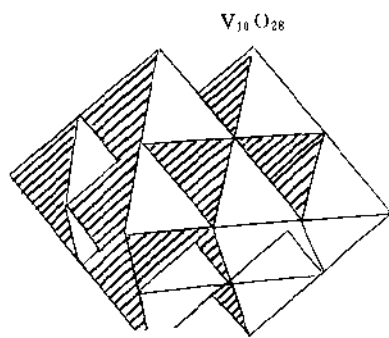


图 24.18 十钒酸根阴离子的 VO_6 多面体结构 图 24.19 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 离子结构

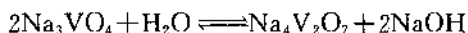
已知自然界中至少存在两个十钒酸盐,它们是橙钒钙石(pascoite) $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 和水钒镁矿(hemmerite) $\text{K}_2\text{Mg}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 。

十钒酸根离子 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 由十个 VO_6 八面体的独立单元构成,其中六个共享水平的 $\text{O}-\text{O}$ 边,集中排列为 2×3 的长方体;另外两个八面体对称地插在长方体上面;最后两个八面体插在长方体的下面,在处于长方体上面和下面的四个八面体中,与长方体中的八面体共享一条倾斜的 $\text{O}-\text{O}$ 棱边。 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 离子具有 D_2 (斜方晶)对称,十个八面体中的八个都畸变而趋向于成为四方锥体,具有一个短的 $\text{V}-\text{O}$ 键(161pm),四个居中的 $\text{V}-\text{O}$ 键(191pm)和一个长的 $\text{V}-\text{O}$ 键(228pm),位于长方体层中的两个八面体略为畸变,其短键的长度为 168pm 和 170pm。通过同位素 ^{18}O 使 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 和 H_2O 之间的交换(25℃, $\text{pH}=6.5-7.0$)研究表明, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 中所有 28 个

氧在交换性质上是等价的。

2.5.5 钒(V)酸盐

钒酸盐包括正钒酸盐,焦钒酸盐,偏钒酸盐以及多钒酸盐。偏钒酸盐是最稳定的,其次是焦钒酸盐,而正钒酸盐是比较少的,它甚至在冷的情况下也迅速水解,转化为焦钒酸盐:



在沸腾的溶液中,焦钒酸盐又转化为偏钒酸盐:



这些反应是可逆的,当加入酸除去 NaOH 后,平衡又向生成焦钒酸盐和偏钒酸盐的方向移动。

钒酸盐都是强氧化剂,在酸性溶液中被还原。碱金属及镁的钒酸盐易溶于水,但不溶于乙醇,而碱土金属及重金属的钒酸盐在水中的溶解度很小。

正钒酸盐 将 V_2O_5 按化学计量与碱金属碳酸盐熔融,可得到碱金属正钒酸盐 M_3^+VO_4 或 $3\text{M}_2^+\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$,最常见的钠盐是 $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,将 NaVO_3 与 CaCl_2 溶液相互作用,控制溶液的 $\text{pH}=11-11.5$,可以沉淀出正钒酸钙 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 。铜、铅和银的正钒酸盐可以通过在溶液中的复分解反应来制备,二价金属的正钒酸盐是不十分稳定的化合物。

焦钒酸盐 将相应量的 V_2O_5 溶于碱溶液中,或使碱金属正钒酸盐的溶液自行分解,都可以得到碱金属焦钒酸盐。将 V_2O_5 与其它的金属盐类或氢氧化物一起熔融,可以得到相应的焦钒酸盐。焦钒酸铵不存在,若将氯化铵加入到焦钒酸钠溶液中,得到的是偏钒酸铵沉淀:



用类似制备正钒酸钙的方法,在溶液中,使 NaVO_3 与 CaCl_2 作用,控制溶液的 $\text{pH}=9.5-10$,可以得到焦钒酸钙 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 。

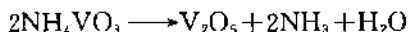
偏钒酸盐 将按化学计量的碱金属氢氧化物溶液与 V_2O_5 作用,可以得到碱金属偏钒酸盐,其它金属的偏钒酸盐可用相应金属

的可溶性盐类与碱金属钒酸盐的中性溶液作用,或者用按化学计量的相应的金属氧化物或碳酸盐与 V_2O_5 一起熔融而得。

偏钒酸铵是最普通的钒酸盐,将 V_2O_5 溶于碳酸钠溶液中,然后加入氯化铵,便可析出偏钒酸铵:



偏钒酸铵是白色的结晶,常因含有 V_2O_5 不纯物而呈黄色,它微溶于水和乙醇,在真空中加热至 135°C 便开始分解,高于 210°C 则形成钒的低价氧化物,在空气中灼烧的最终产物为 V_2O_5 :



对偏钒酸钙进行了较多的研究,按摩尔比 $CaO : V_2O_5 = 1 : 1$ 的比例将碳酸钙和 V_2O_5 的混合物溶液加热到 $80 \sim 100^\circ\text{C}$,搅拌 20min,趁热过滤,滤液冷却至室温,经过一段时间,即有柠檬黄色的沉淀析出,其组成为 $Ca(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 。此外,亦可用 $CaCl_2$ 和 NH_4VO_3 溶液; $Ca(NO_3)_2$ 和 NH_4VO_3 溶液; $Ca(OH)_2$ 溶液和固体 V_2O_5 之间的相互作用来制备偏钒酸钙。当用干法合成偏钒酸钙时,可将碳酸钙与 V_2O_5 按摩尔比 $CaO : V_2O_5 = 1 : 1$ 的混合物在高温下反应,混合物分阶段在炉内于氧化性气氛中煅烧,开始时在 450°C 下保温,以后每升高 30°C 为一阶段,直到低于试样的熔点 $20 \sim 30^\circ\text{C}$,每阶段保温 20—30h,便可得到偏钒酸钙。

$Ca(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 的溶度积和平均活度系数列于表 24.26 中。

当溶液中有多种碱金属离子时,在不同的条件下和钙的钒酸盐相作用的结果,可以获得一系列复盐,如 $K_2Ca(VO_3)_4 \cdot 7H_2O$, $Rb_4Ca_4(V_2O_7)_3 \cdot 17H_2O$, $RbCa(VO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $KCaVO_4 \cdot 6H_2O$ 等。

钙的钒酸盐的多相系 在 $NaVO_3$ - $Ca(VO_3)_2$ - H_2O 系中用等温法(22°C)进行研究时,没有发现复盐生成,而且 $Ca(VO_3)_2$ 对 $NaVO_3$ 的溶解度并不产生影响。相反, $NaVO_3$ 的存在却使 $Ca(VO_3)_2$ 的溶解度增加若干倍。同样在用等温法(22°C)研究

表 24.26 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的溶度积和平均活度系数

$[\text{NaCl}]$ mol/L	μ	$[\text{V}^-]$ (mol/L)	$[\text{Ca}^{2+}]$ (mol/L)	$-\lg \pi p$	$-\lg \gamma$ $\pm [\text{Ca}(\text{VO}_3)_2]$
0	0.045	0.0150	0.0075	6.676	0.7
0.1	0.196	0.0321	0.0160	5.688	1.03
0.2	0.328	0.0427	0.0214	5.314	1.15
0.5	0.712	0.0708	0.0354	4.651	1.37
0.8	1.058	0.0852	0.043	4.400	1.46
1.5	1.831	0.1104	0.0552	4.425	1.57
	1.0			4.204	1.53
	3.0			3.94	1.62

NaVO_3 - $\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ - H_2O 系时,也没有发现复盐生成,只是钙、钠、镁的偏钒酸盐溶解度都大大增加,尤以 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 的溶解度增加剧烈。

在 NaVO_3 - $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 二元系中没有中间化合物生成,只有简单的低共熔物存在。组成为 25%mol $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 的低共熔物在 570℃ 熔化(图 24.20)。在 KVO_3 - $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 二元系中生成组成为 $\text{K}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$ 的中间化合物,在 542℃ 熔化而不分解。在 400℃ 可以看到多晶型转变。中间化合物和偏钒酸钙之间生成简单的低共熔混合物,组成为 45%mol KVO_3 ,熔点 512℃。 $\text{K}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$ 和 KVO_3 之间的低共熔物混合物组成为 89%mol KVO_3 (图 24.21),在 502℃ 熔化。

在 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ - $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$ 系中没有中间化合物生成,低共熔物组成为 64%mol $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$ (图 24.22),在 642℃ 熔化。

在 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ - $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$ 系中也没有中间化合物生成。低共熔物组成为 36%mol $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$,在 638℃ 熔化。

在 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ - $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ 系中存在两个固溶体区域,组成为 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3(\text{VO}_4)_2$ (其中, $0 \leq x \leq 0.5$) 和 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3(\text{VO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$)。极限组成依次为 $(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_3(\text{VO}_4)_2$ 和

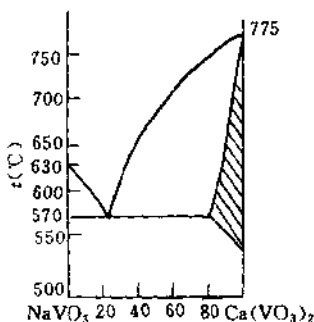


图 24.20 $\text{NaVO}_3\text{-Ca(VO}_3)_2$ 系状态图

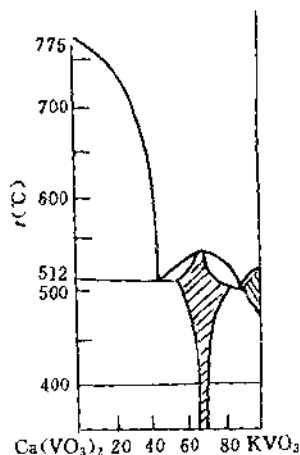


图 24.21 $\text{Ca(VO}_3)_2\text{-KVO}_3$ 系状态图

$(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_3(\text{VO}_4)_2$ 。

在 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ 系中,发现一个有限固溶体区域,在正钒酸钙一方达 20%~30%mol $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ 。其余区域由正钒酸钡和以 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_3(\text{VO}_4)_2$ 形式的固溶体构成。

在 $\text{CaO-MgO-V}_2\text{O}_5$ 系中,生成固溶体 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x \cdot (\text{VO}_3)_2$ ($0 < x \leq 0.50$), 二元焦钒酸钙镁 CaMgV_2O_7 和二元正钒酸钙镁 $\text{Ca}_{2.5+x} \cdot \text{Mg}_{2-x}(\text{VO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$)。图 24.23 是该三元系液固相线下状态图。在 $\text{CaO-V}_2\text{O}_5$ 二元系存在钙的六种钒酸盐。 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 和

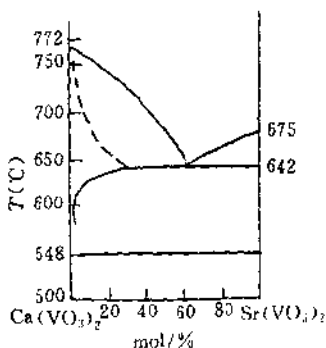


图 24.22 $\text{Ca(VO}_3)_2\text{-Sr(VO}_3)_2$ 系状态图

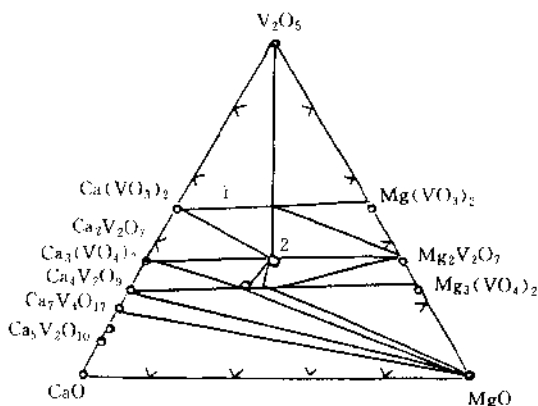


图 24-23 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_5$ 系状态图的液相相线下切面图

1. 固溶体 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{VO}_3)_2$, $0 < x < 0.5$

2. CaMgV_2O_7 ; 3. 具有石榴石结构的二元正钒酸钙镁

$\text{Ca}_{0.5-x}\text{Mg}_{0.5+x}(\text{VO}_4)_2$, $0 < x < 0.25$

$\text{Ca}_7\text{V}_4\text{O}_{17}$ 依次在 775°C , 975°C , 1380°C 和 1100°C 熔化并发生分解。
 $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$ 在约 1250°C 合成。 $\text{Ca}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ 由 CaCl_2 和 V_2O_5 在 $700 - 1300^\circ\text{C}$ 合成, 品格常数 (pm): $a = 713.4 \pm 0.7$ (pm), $b = 1132 \pm 1$ (pm) 和 $c = 1245 \pm 1$ (pm)。在 $\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_5$ 系中生成三种钒酸盐: $\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$, $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$, 依次在 750°C , 900°C 和 1150°C 熔化并分解。偏钒酸镁和焦钒酸镁在 570°C , 710°C 和 910°C 发生多晶型转变。 $\text{CaO}-\text{MgO}$ 则属简单的低共熔型, 其熔点为 2370°C 。在 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2-\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$ 拟二元截面中生成以 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 为基础的取代固溶体, 组成为 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{VO}_3)_2$ ($0 < x \leq 0.5$)。 $\text{CaMg}(\text{VO}_3)_4$ 是这个固溶体的极限组成。在 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7-\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 拟二元截面中生成 MgCaV_2O_7 , 它在 885°C 熔化并分解为 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 和低共熔混合物。在 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2-\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ 拟二元截面中, 生成正钒酸钙镁, 其组成为 $\text{Ca}_{2.5-x}\text{Mg}_{0.5+x}(\text{VO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 这个化合物具有石榴石的不完整结构, 在高于 950°C 生成。

在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_5$ 系中发现生成焦钒酸钙钠 $\text{Na}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ ，正钒酸钙钠 NaCaVO_4 和 $\text{NaCa}_4(\text{VO}_4)_3$ 。图 24. 24 是该系在 500°C 时的液固相线下状态图。它被钠钙的偏钒酸盐、焦钒酸盐、正钒酸盐截成三个主要区域。在 $\text{NaVO}_3-\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 截面温度为 570°C 时

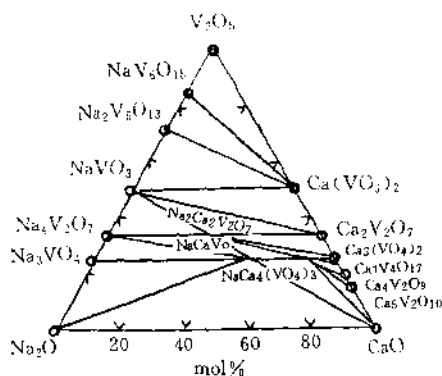


图 24. 24 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_5$ 系在液固相线下区域于 500°C 时的相比例等温图

由简单低共熔物组成。在 $\text{Na}_2\text{VO}_3-\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 截面，在 600°C 生成简单的低共熔物。在 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7-\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 截面发现存在一个新的二元焦钒酸钙钠 $\text{Na}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ 。在 $\text{Na}_3\text{VO}_4-\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 截面有两个二元正钒酸钙钠 NaCaVO_4 和 $\text{NaCa}_4(\text{VO}_4)_3$ 生成。前者在 785°C 时发生多晶型转变。两个二元正钒酸钙钠在 1200°C 以上熔化。 $\text{Na}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ 在 700°C 分解，生成熔融物和正钒酸钙钠 NaCaVO_4 。

在 $\text{CaO}-\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ 系中(图 24. 25)， $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_5$ 二元系已如前所述生成六个钙的钒酸盐。在 $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ 系中生成偏钒酸镍 $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ ，焦钒酸镍 $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 和正钒酸镍 $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ ，熔化温度依次为 790°C ， 880°C 和 1225°C 。正钒酸镍在 520°C 时发生多晶型转变。在 $\text{CaO}-\text{NiO}$ 系中，不管是以 CaO 为基也好，还是以 NiO 为基也好都具有有限固液体。在 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2-\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ 拟二元截面，生成二元正钒酸盐，组成为 $\text{Ca}_{2.5-x}\text{Ni}_{x-0.25}\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.25$)。这个化

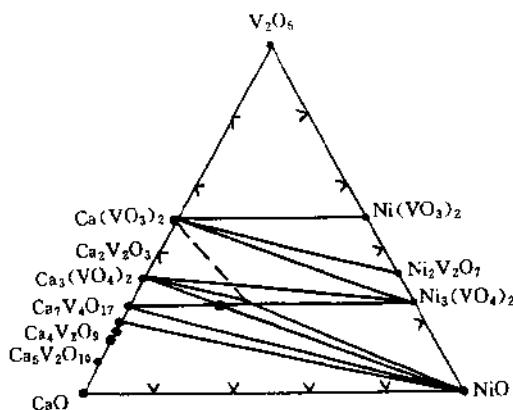
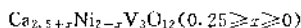


图 24.25 CaO-NiO-V₂O₅ 系状态图液固相线下切面图

I——具有石榴石结构的二元正钒酸钙镍



合物具有不完整的石榴石结构,它可由化学式的理论量相混合的原始成分在 950—1000 °C 反应而生成。

在 CaO-V₂O₅-V₂O₄ 系状态图的等温截面,列于图 24.26 中。固溶体 Ca_xV₂O₇ (α 相) 同偏钒酸钙,氧化钒 V₂O₄ 和组成为

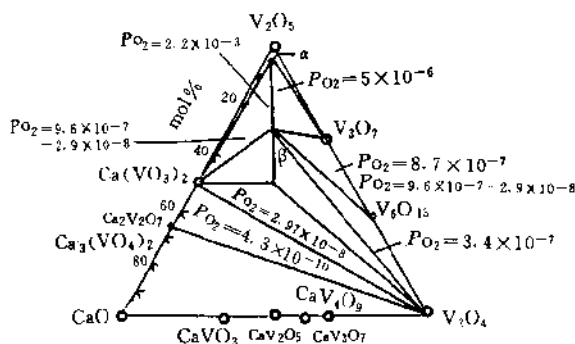
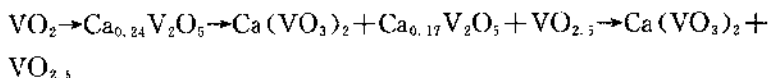
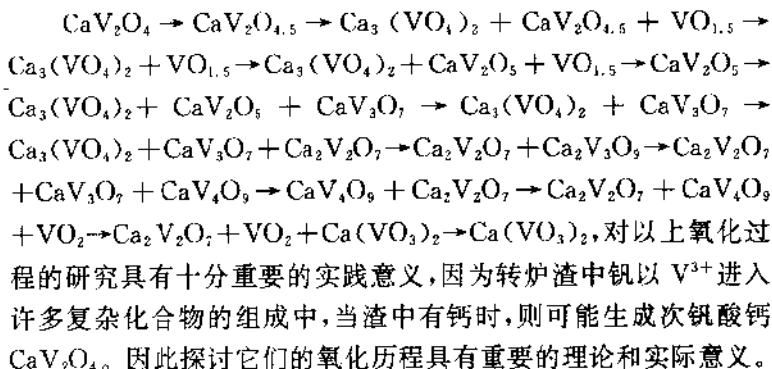


图 24.26 在 600 °C 时 CaO-V₂O₅-V₂O₄ 系状态图 (P_{O_2} , atm)



对于次钒酸钙,其氧化顺序为:



2.5.6 钒的同多酸和杂多酸盐

已知存在大量的多钒酸盐,在多钒酸盐中,五氧化二钒与碱金属的氧化物摩尔比大于偏钒酸盐,制备碱金属多钒酸盐的一般方法是将乙酸加入到正钒酸盐、焦钒酸盐或偏钒酸盐的溶液中,然后将溶液浓缩,通常都会析出数种组成不同的多钒酸盐,重金属多钒酸盐有时亦可通过碱金属钒酸盐与相应金属的盐的复分解反应而得到。

将摩尔比 $\text{CaO} : \text{V}_2\text{O}_5 = 3 : 5$ 的氧化钙和五氧化二钒混合物在搅拌下加到预热到 80°C 的水中,经 10min 后将得到的悬浮液快速过滤,冷却到室温,可得到橙黄色的 $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 结晶。碱土金属的多钒酸盐 $\text{MV}_{12}\text{O}_{31} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 则可用五氧化二钒的胶体溶液和过量的碱土金属硝酸盐反应来制备,反应几乎可以定量地进行:



将所得沉淀搅拌 1h,过滤,用水洗涤至无 NO_3^- ,干燥,即得相应的十二钒酸盐。一些多钒酸盐可自表 24.27 中所列的体系中得到,钒酸钙的组成和性质列于表 24.28。

表 24.27 多钒酸盐体系

化合物	制备方法	性质	参考文献
LiVO_3	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5, < 600^\circ\text{C}$	X	a)
$\alpha\text{-NbVO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5,$ $650^\circ\text{C}, \text{O}_2$	X	b)
NaVO_3	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ 体系 298-1098K	ΔH	c)
$\text{NaV}_6\text{O}_{15}$			
$\text{Na}_4\text{V}_{10}\text{O}_{27}$			
Na_3VO_4			
$\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 体系	绝缘电阻	e)
$\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 4\text{SO}_3$			
$6\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 12\text{SO}_3$			
$\text{Mg}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ 体系	m. p. 760°C	f)
$\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$		m. p. 1132°C	
$\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$		m. p. 1212°C	
$\text{CaV}_8\text{O}_{21}$	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-CaO} (< 1:1)$	m. p. $645^\circ\text{C}, \text{t. d.}$	g)
SrV_2O_6	$\text{SrO-V}_2\text{O}_5$	绝缘电阻 m. p. 658°C	h)
$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$		绝缘电阻 m. p. 1010°C	
$\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$		绝缘电阻 m. p. 1250°C	
$\text{SrV}_2\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_3\text{VO}_4 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (水溶液)	绝缘电阻, t. d., X	j)
$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$			
$\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8, 6\text{H}_2\text{O}$			
$\text{Sr}_2\text{V}_6\text{O}_{17}, 14\text{H}_2\text{O}$			
$\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ 或 Ba)	$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 + \text{M}(\text{OH})_2$ pH 11	绝缘电阻, t. d., X	k)
($x = 2, 1.5$ 或 5)			
BaV_2O_6	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{BaCO}_3$ $700^\circ\text{C}, 24\text{h}$	X	a)
TiVO_3	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Ti}_2\text{CO}_3$ 250-350°C 或 $\text{K}_3\text{VO}_4 + \text{TiNO}_3$ $\text{NH}_4\text{VO}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	X	l)
Ti_3VO_4			
$\text{Ti}_4\text{V}_2\text{O}_7$			
$\beta\text{-VOPO}_4$	$595^\circ\text{C}, \text{O}_2(1\text{b})$	X	n)

续表 24.27

化合物	制备方法	性质	参考文献
TiVO_3 TiV_3O_8 $\text{Ti}_3\text{V}_8\text{O}_{21}$ $\text{Ti}_3\text{V}_5\text{O}_{13}$	$\text{Ti}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 体系	$m.p. 405^\circ\text{C}, X$ $m.p. 506^\circ\text{C}, X$ $m.p. 518^\circ\text{C}, X$ X	m)
ZrV_2O_7 FeVO_3 FeV_2O_6 $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_4$	金属 + V_2O_5 熔体		o)
$\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ ($\leq 1:1$) $640^\circ\text{C}, 5\text{h}$	$m.p. 715^\circ\text{C}, X$	p)
$\text{Ni}(\text{OH})\text{VO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-NiO-NaOH-H}_2\text{O}$		q)
$\text{Ni}_1(\text{OH})_1\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			
$\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$	$\text{Ag}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ 体系	绝缘电阻, $m.p.$ $532^\circ\text{C}, X$	r)
$\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$	低温时生成	与 $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ 异构 $X, V-O=171\text{pm}$	s)
ZnV_2O_6 ZnV_2O_7 $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$	X	t)
$\text{Hg}_3\text{V}_2\text{O}_8$	$\text{NaVO}_3 + \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (水溶液)	绝缘电阻	u)
$\text{Na}_4\text{HgV}_2\text{O}_9$		绝缘电阻, $R, s.t.,$	
LaVO_4	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{La}_2\text{O}_3, 1100^\circ\text{C}, 5\text{h}$	$[\text{VO}_4]^{3-}$ 八面体 $V-O=168-178\text{pm}$ $s.t.$	v)
NdVO_4			w)
LnVO_4 $4\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ $(\text{Ln}=\text{La-Lu})$ (Ce, Pr 除外) $5\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ $(\text{Ln}=\text{Sm-Yb})$ $6\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ $(\text{Ln}=\text{Pr 或 Nd})$	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Ln}_2\text{O}_3$	X	x)

- a) W. Freundlich, A. Erb, M. Querton and J. Perraud, *Compt. rend.*, **274C** (1972) 27.
- b) E. Erdos, *J. Appl. Crystallog.*, **5** (1972) 141.
- c) N. Kh. Valikhanova, V. P. Malyshev and A. A. Fortiev, *Vestnik Akad. Nauk. Kaz. S. S. R.*, **72**(1972)65.
- d) G. Le. Flem, R. Olazcuaga, J. P. Parent, T. M. Reau and C. Fourssier, *Compt. rend.*, **273**(1971)C1358.
- e) I. G. Bazarova, G. K. Boreskov, A. A. Ivanov, L. G. Karakchiev and L. D. Kechkiva, *Kataliz*, **12**(1971) 948.
- f) E. I. Speranskaya, *Izvest. Akad.*

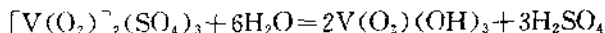
钒作为杂多酸的原酸而构成配阴离子的中心原子的能力不是很特征的。属于这种类型的杂多配合物如 $R_3VC_2O_4 \cdot (MoO_4)_3 \cdot xH_2O$, 它是 VO_4^{3-} 中四个氧被全部取代的产物, 更多的是钒酸酐 V_2O_5 作为配位酸酐分子而参加到其它元素所构成的杂多化合物中, 通常易和硅, 锡, 磷, 砷, 铝, 钨等酸缩合而成杂多酸, 其中内界的中心原子可能是钒, 也可能是其它元素。

2. 5. 7 钒(V)的过氧化物

在钒的过氧化物中, 每个钒原子可以与一个、两个或三个过氧根配位, 在水溶液中, 其生成的一般规律是:

- (a) 过氧根对钒原子的配位数随着溶液的碱度的增强而增加;
- (b) 随着溶液酸度的增强, 钒的聚合作用增加, 而与钒原子配位的过氧根数目减少;
- (c) 当溶液中过氧化氢的浓度增加时, 钒的聚合程度降低。

将 V_2O_5 溶于含有硫酸的过氧化氢溶液中, 得到一种红色的溶液, 在真空中浓缩此溶液, 得到一种深灰黄色的晶体。研究表明, 在此溶液中存在过氧化物 $[V(O_2)]_2(SO_4)_3$, 它按下式水解:



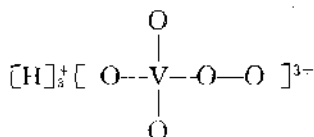
红棕色

黄色

生成黄色的 $V(O_2)(OH)_3$, 此化合物可视为过钒酸的水合物 $HVO_4 \cdot H_2O$, 或过氧正钒酸 $H_3[V(O_2)O_3]$

表 24.28 钼酸钙的组成和性质

化 合 物	计算的(%重量)				实验的(%重量)				溶解度 (mol/L)	结 晶 性 质				
	V ₂ O ₅	CaO	M ₂ O	H ₂ O	V ₂ O ₅	CaO	M ₂ O	H ₂ O		晶系	N _k	N _m	N _p	2V°
Ca ₃ V ₁₀ O ₂₈ · 16H ₂ O	6.3	66.6	12.3	21.1	66	12	—	22	0.150	三斜或单斜	1.802		1.760	
K ₂ Ca ₂ V ₁₀ O ₂₈ · 19H ₂ O [*]	6.6	62.45	7.7	6.45	63.7	7.8	6	23.8	0.067	"	1.835		1.750	
K ₄ CaV ₁₀ O ₂₈ · 12H ₂ O	6.3	66.5	4.1	13.7	68.2	4.2	12	15.2	1.86	"	1.850	1.830	1.780	
Na ₂ Ca ₃ V ₁₀ O ₂₈ · 21H ₂ O	6	62.1	7.65	4.25	60.5	7.27	4	26	2.31	"			1.740	
Rb ₃ Ca ₃ V ₁₀ O ₂₈ · 15H ₂ O	6.5	65.1	7.6	12.6	61	7.65	11.5	17.9	2.65	"	1.830		1.760	
Rb ₄ CaV ₁₀ O ₂₈ · 11H ₂ O	6.35	59.1	3.65	24.35	68	3.5	23.9	12.5	2.47	"	1.853	1.820	1.775	
CS ₂ Ca ₃ V ₁₀ O ₂₈ · 10H ₂ O	6	61	7.5	19.3	61.4	7.5	18.6	12.5	3.04	"	1.855		1.755	
CS ₃ CaV ₁₀ O ₂₈ · 12H ₂ O	6.7	52.1	3.2	32.3	53.5	3.5	31.5	12.0	2.75	"	1.870	1.830	1.780	
(NH ₄) ₂ Ca ₂ V ₁₀ O ₂₈ · 15H ₂ O	6.3	67.7	8.35	20.15	68	8.4	3.8	21	2.4	"	1.810	1.790	1.750	
Ca(VO ₃) ₂ · 4H ₂ O [*]	6.3	58.7	18	—	58	18	—	23.5	2.6	三斜	1.935	1.850	1.830	
K ₂ Ca(VO ₃) ₄ · 7H ₂ O	6.5	57	8.7	14.6	57.3	9	13.4	20	2.69	斜方	1.800	1.737	1.678	
CS ₂ Ca(VO ₃) ₃ · 1.5H ₂ O	8.3	54.9	11.3	28.4	55.3	10.7	29.1	4.9	3.42	单斜	1.915	1.890	1.845	-89
CS ₃ Ca(VO ₃) ₃ · 5H ₂ O	8.3	46	7.08	35.52	48.2	7.27	34.1	10.4	2.45	斜方	1.845	1.760	1.742	-71
CS ₃ Ca(VO ₃) ₆ · 2H ₂ O	7.9	45	4.5	46.5	3	44.6	4.4	47.2	3	"	1.800	1.745	1.720	57
Rb ₂ Ca(VO ₃) ₃ · 5H ₂ O	7.8	54.7	10.9	18.4	54.5	11.2	16.1	18.2	3.16	"	1.840	1.755	1.725	70
Ca ₂ V ₂ O ₇ · 2.5H ₂ O	10	53.6	32.8	—	54.8	32.4	—	13.4	2.45		1.800		1.780	64
Rb ₃ Ca ₄ (V ₂ O ₇) ₃ · 17H ₂ O	10.6	37.7	15.5	25.7	38.4	15.3	25.3	21	2.02	斜方	1.715	1.680	1.643	86
Ca ₃ (VO ₄) ₂ · 8.5H ₂ O	13.1	36.2	33.4	—	33.2	33.6	—	30.6	2.14		N=1.795			
KCaVO ₄ · 6H ₂ O	13.5	30.2	18.55	15.55	29.4	19	16.5	35.1	1.85					
CS ₂ CaVO ₄ · 6.5H ₂ O	12.8	22.6	13.8	34.8	22.5	13.5	35	29	2.22	六方	N _g =1.606	N _m =1.591		

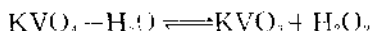


将 V_2O_5 溶于过氧化氢水溶液, 可以生成过钒酸:

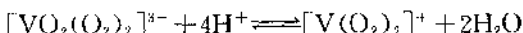


过氧正钒酸不稳定, 在常温下便慢慢分解, 当温度升高时, 迅速分解, 散出氧并再次沉淀为 V_2O_5 , 当将盐酸加入到过钒酸溶液中, 可析出氧和氯的混合物。

过氧化氢与碱金属偏钒酸盐溶液作用, 可生成碱金属过钒酸盐, 后者在稀溶液中水解:



在碱金属钒酸盐溶液中加入过氧化氢, 若溶液呈弱碱性, 中性或弱酸性时, 得到黄色的二过氧正钒酸离子 $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$ 。若溶液是强酸性时, 得到红棕色的二过氧钒阳离子 $[\text{V}(\text{O}_2)_2]^+$, 两者之间存在着下列平衡:



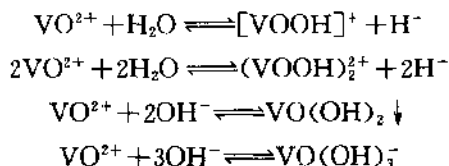
已知的二过氧正钒酸盐有 $\text{KH}_2[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{H}[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2] \cdot \text{aq}$, 二过氧正钒酸离子若在较浓的强碱溶液中, 并且当溶液中含有多量的过氧化氢时, 它会逐渐转变为蓝紫色的四过氧正钒酸离子 $[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ 。四过氧正钒酸盐 $\text{M}_3[\text{V}(\text{O}_2)_4] \cdot \text{aq}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{K}^+$) 为蓝紫色的针状结晶, 这些盐的阳离子的半径愈大, 愈容易分解。

2.5.8 VO^{2+} 类化合物

在酸性溶液中, 钒(V)以蓝色的 VO^{2+} 离子的形式存在, 作为中心离子, 它能形成许多稳定的配合物, 大多数钒(V)的配合物都是 VO^{2+} 的衍生物, 这些配合物可以是阳离子型的, 如 $[\text{VO}(\text{bipy})\text{Cl}]^+$, 阴离子型的, 如 $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$, 或中性的, 如 $\text{VO}(\text{acac})_2$, 它取决于配体的性质, 在固态, 溶液, 甚至在气相中都

可以发现它们。

自由的 VO^{2+} 离子在水溶液中实际上也是一种水合离子： $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ， VO^{2+} 在水溶液中存在下列平衡：



在 $\text{pH}=6.7$ 时，溶液呈黄色。随着 pH 值降低到碱性范围，生成黄色的 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 沉淀。继续降低 pH ，沉淀重新溶解，在 $\text{pH}=11.5$ 时，沉淀全部消失，形成 $\text{VO}(\text{OH})_3^-$ 离子，即使 $\text{pH}>12$ ，也没有发现存在聚合的氧钒(IV)根阴离子。 VO^{2+} 在中性或强酸性溶液中经数月仍能保持稳定，但在碱性溶液中，当暴露于空气中时， VO^{2+} 会被氧化。

VO 键实质上是一个双键，所有氧钒(IV)化合物的红外光谱和拉曼光谱中都含有 $\text{V}=\text{O}$ 基的特征吸收峰。X 射线结构分析表明，含氧钒(IV)根的配合物在结构上其特点是都含有一个较短的 $\text{V}=\text{O}$ 双键。其长度范围在 $157-168\text{pm}$ 之间(见表 24.29) VO 键完全可以认为是多重键。强的 π 键是由 $\text{O}(p\pi) \rightarrow \text{V}(d\pi)$ 组成。

氧钒(IV)类配合物在立体化学上可以是五配位的正方锥或六配位的畸变八面体，例如五配位的 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 其结构如图 24.28 所示， $\text{V}=\text{O}$ 双键的长度比在赤道平面上的 $\text{V}-\text{O}$ 键短 $\sim 40\text{pm}$ ， $\text{O}-\text{V}=\text{O}$ 键角约大于 90° ，钒原子位于由四个以单键结合的氧

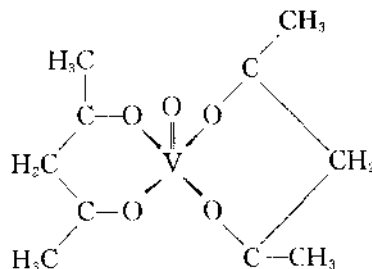
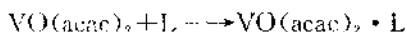


图 24.28 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 结构

原子所在的平面之上约 50pm 处。在配位数为六的这类配合物中，V=O 键比在赤道平面上的 V—O 单键短 ~40pm，而 O—V=O 键角也大于 90°。同时还证明，与 V=O 键的结合力比较弱，例如水合物 $\text{VO}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 具有八面体结构，一个 H_2O 在 O 的反位，相距 222pm，另外三个 H_2O 分子在顺位，相距为 204pm。单齿配位基 OSO_3^- 的氧在第四个顺位位置上，相距 198pm，处于 O 反位的水是活泼的，而所有配位数为五的配合物则很容易接受第六个配体，从而变为八面体的结构，例如可以通过下列反应生成 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 的衍生物：



常常发现，氧钒(IV)类配合物在固态时其结构与在溶液中的情况不一样。

红外光谱 氧钒(IV)类配合物的红外光谱在 $985 \pm 50\text{cm}^{-1}$ 处有一个十分强的尖锐的 V=O 特征吸收峰，相应于 V=O 的力常数 $K = 7.0 \pm 0.7(\text{mol}/\text{\AA})$ ，并且认为 V=O 伸缩频率与四个赤道配体对金属的电荷转移有关，其配位体的序列与光谱的序列不同，例如对于 $[\text{VOL}_5]^{3+}$ 型的配合物，V=O 伸缩频率的规律是：



在非极性或配位作用弱的溶液中， $\text{VO}(\text{acac})_2$ 中的 V=O 伸缩频率在 $1006 \pm 2\text{cm}^{-1}$ ，而在固态时其值为 997cm^{-1} 。这些溶剂包括苯，氯仿，二硫化碳，乙腈，丙酮和硝基甲烷。看来，这些溶剂不会在钒原子的第六个配位位置上进行配位。然而，出乎意料的是，振动频率不仅仅与溶剂的偶极矩和键合的极化率有关，如果溶剂分子在第六个配位位置上进行配位，即如各种胺及吡啶那样，则其结果是 V=O 伸缩频率可以降低 ~50 cm^{-1} 。

磁性和电子自旋共振 已经记录了数十个氧钒(IV)类配合物的磁矩数据。对于仅由一个未成对电子自旋所产生的磁矩是 1.73B. M.，而上述配合物的磁矩大多数都在此值为 $\pm 0.03\text{B. M.}$ 的范围内，由此可以预期，在这些配合物中，对于钒原子来说，配位场最强是在轴的方向上。故所有轨道对于磁矩的贡献都被抑制了，

表 24.29 羧酸盐化合物的性质

化合物	空间群	Z	V=O (pm)	V—O (pm)	V—O(反位) V=O(pm)	键角 O=V—O
$\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2^{a)}$	$PI-C_2$	2	157.1	195.5—198.3	—	104.8—108.4
$\text{VO}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2^{b)}$	$P2_1/c-C_{2h}^5$	4	160.5	194.9—198.4	—	104.0—106.9
$(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{NCS})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{c)}$	$P2_1/c-C_{2h}^5$	4	162.0	204(V—N)	2.22	97
$\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{d)}$	$P2_1/c-C_{2h}^5$	4	159.1	198.3—204.8	222.3	93.8—100.7
$\text{VOSO}_4^{e)}$	$Pnma-D_{2h}^{16}$	4	159.4	200.5—205.6	228.4	96.4—99.8
$\text{VOMoO}_4^{f)}$	$P4/n-C_{4h}^3$	2	167.7	197.2	258.8	102.4
$(\text{NH}_4)_4[\text{VO}-dd-C_4\text{H}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{g)}$	$P4_32_12-D_2^8$	4	160.0	179—203	h)	98.8—122.1*
$\text{Na}_4[\text{VO}-dl-C_4\text{H}_2\text{O}_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}^{h)}$	$P6_3ca-D_{2h}^{15}$	4	161.9	190.2—200.4	j)	104.6—109.8
$[\text{VO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{k)}$	$P6_3n-D_{2h}^{14}$	4	159.1	201.7和202.7	218.4(V—N)	96.0和107.4
$\text{VO}(\text{OCH}_3)_3^{l)}$	$P2_1/c - C_{2h}^5$	8	151.0 和 157.0	174—205	225和230	—
$\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3^{m)}$	$Pnma-D_{2h}^{16}$	4	159.0	217.5(V—N) 225(V—Cl)	—	88.0—119.7*
$\text{VO}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2^{n)}$	$P2_1/a-C_{2h}^5$	4	159.8	195.1 205.5(V—N)	—	—
$\text{VO}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2^{o)}$	$P2_1/a-C_{2h}^5$	4	163.0	197—214(V—N)	—	—
$\text{Na}_4(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{p)}$	$P2_1/c - C_{2h}^5$	4	158.4	190.0和193.3 (羟基)	—	112.7和114.4 (羟基)
				197.0和197.1 (羧基)		103.8和104.5 (羧基)

* 三角双锥型结构。

- a) R. P. Dodge, D. H. Templeton and A. Zalkin, *J. Chem. Phys.*, **35**(1961)55.
- b) P. K. Hon, R. L. Belford and C. E. Pfluger, *J. Chem. Phys.*, **43**(1965)1323, 3111.
- c) A. C. Hazell, *J. Chem. Soc.*, (1963)5745.
- d) C. J. Ballhausen, B. F. Djuinskij and K. J. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**(1968)3305.
- e) P. Kierkegaard and J. M. Longo, *Acta Chem. Scand.*, **19**(1965)1906.
- f) H. A. Eick and L. Kihlberg, *Acta Chem. Scand.*, **20**(1966)722.
- g) J. G. Forrest and C. K. Prout, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967)1312.
- h) 二聚体中的 V—V 距离为 435pm.
- i) R. E. Tapscott, R. L. Belford and I. C. Paul, *Inorg. Chem.*, **7**(1968)356.
- j) 二聚体中 V—V 距离为 408. 2pm.
- k) B. H. Bersted, R. L. Belford and I. C. Paul, *Inorg. Chem.*, **7**(1968)1557.
- l) C. N. Caughlan, H. M. Smith and K. Watenpaugh, *Inorg. Chem.*, **5**(1966)2131.
- m) J. E. Drake, J. Vekris and J. S. Wood, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968)1000.
- n) L. I. Boucher, D. E. Bruins, T. F. Yen and D. L. Weaver, *Chem. Commun.*, (1969)363.
- o) R. E. Pettersen and L. E. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**(1968)3873.
- p) N. D. Chasteen, R. L. Belford and I. C. Paul, *Inorg. Chem.*, **8**(1969)408.

如果对于配位场在轴的分量至少比自旋-轨道耦合常数大十倍的情况下,磁矩将与温度无关。这些配合物中有两个属于这种情况,并已对它们进行了研究,这两个配合物是 VO(水杨醛二胺)和 VO(酞花菁)。

有 n 个氧钒(IV)配合物出现类似于在 d^9 铜(II)配合物中所发现的成对方式磁交换。这些情况包括了许多 5-(2-羟基苯基)水杨叉亚胺合 VO^{2+} 的配合物。这些配合物的磁矩说明,钒原子对之间通过金属-金属直接作用。这些配合物的交换积分 J 变化于 90 和 218cm^{-1} 之间,酒石酸根离子也形成 $\text{M}_2^+[\text{VOtart}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 型的二聚配合物,可是其结构除了与右旋酒石酸根离子所形成的二聚物的旋光和顺磁共振谱相同外,都不同于右-左旋酒石酸根离子所形成的二聚体的旋光和共振谱。外消旋的二聚体是更稳定的。对铵盐的 X 射线衍射分析证明这个配合物是二聚的。在钒原子的周围以畸变了的三角双锥体型进行配合,氧位于赤道平面上(这里指的右旋酒石酸盐)。

所有氧钒(IV)类配合物的电子自旋共振 $g_{\text{平均}}$ 值(即郎德因子)经测定均在 1.95—2.00 范围内,十分接近自由电子所期望的 2.0023 值,并且 g 值的各向异性比磁性类似的铜(II)配合物要小,这些结果表明,对于配位场来说,轴的分量是高的,因而可以确定 V=O 键是引起该配位场偏离 O_h 对称的原因。

光谱 对氧钒(IV)类配合物的光谱进行了广泛的研究,原因很简单,因为所有 d^1 体系中,氧钒(IV)配合物在实验处理上是最容易的,而且在这些配合物中,配位场偏离八面体对称性越远,这种光谱的解释要比严格按照八面体分布的 d^1 配合物要更困难些。

氧钒(IV)类配合物的光谱是由在 $8000-32000\text{cm}^{-1}$ 范围内的三个 $d-d$ 跃迁($5 < \epsilon < 100$)组成的。对于现在已知的几十个光谱图中,带 I 位于 $11000-147000\text{cm}^{-1}$ 范围;带 II 位于 $14800-20400\text{cm}^{-1}$ 范围;带 III 位于 $21000-31250\text{cm}^{-1}$ 范围。由于带 III 在紫外区,常常被较高强度的荷移跃迁的尾端所遮蔽而观察不到。

对这些配合物的电子光谱的一些解释已经提出来了。离子在

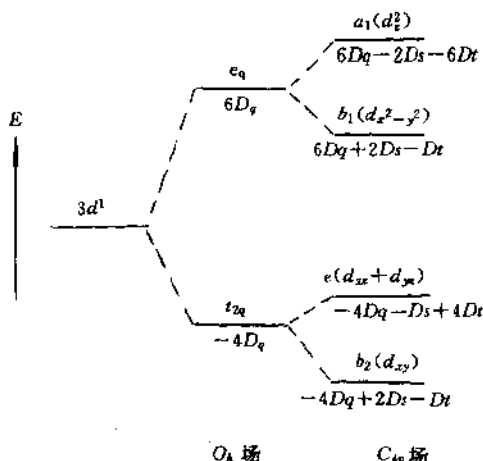


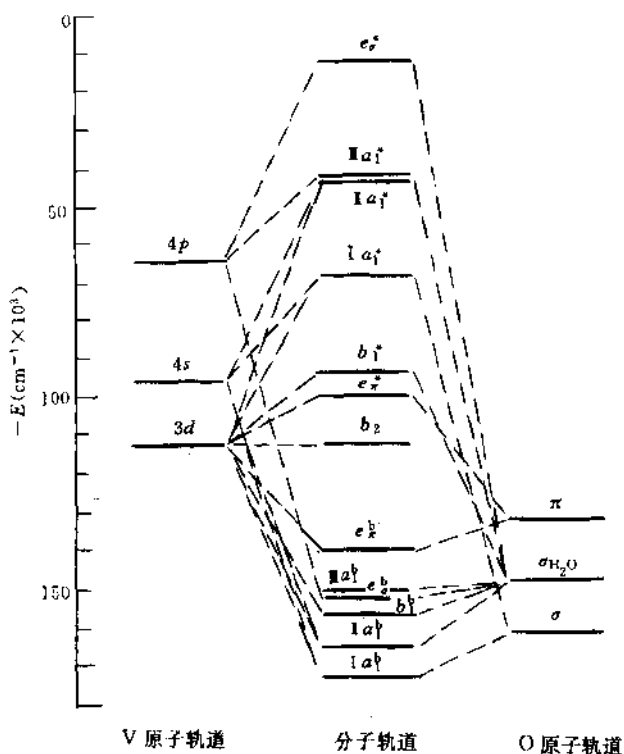
图 24.29 d^1 离子的 O_h 类型和轴向压缩后呈 C_{4v} 对称的晶体场能级图

O_h 类型和压缩后成 C_{4v} 对称的晶体场的能级见图 24.29, 它可以用 D_o 和四方晶系参数 D_1 以及 D_2 来表示。因此, 预期的跃迁是 $b_2 \rightarrow e$ ($-3D_o + 5D_1$), $b_2 \rightarrow b_1$ ($10D_o$) 和 $b_2 \rightarrow a_1$ ($10D_o - 4D_1 - 5D_2$), 其中开头两个跃迁已经证明分别为上面指出的带 I 和带 II。

在水溶液中, 水合离子 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 的 $b_2 \rightarrow b_1$ 跃迁的 $10D_o$ 值是 $\sim 16000\text{cm}^{-1}$, 此值明显地低于由 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (11800cm^{-1}) 和 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (18500cm^{-1}) 离子的 $10D_o$ 值外推得到的结果。

已经考虑到晶体场模型不可能对氧钒(V)类的电子结构作充分的描述, 特别是因为忽略了 π 成键的因素, 在用分子轨道法处理 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 离子的能级时, 要强调 π 键的重要性, 按 Ballhausen 和 Gray 所给出的结果解释, 表示在图 24.30 中。

成键的情况如下: a_1 对称的强 σ 键位于氧杂化轨道 sp_o 和钒原子杂化轨道 ($4s + 3d_{z^2}$) 之间; e 对称的两个 π 键位于氧轨道 $2p_x$ 和 $2p_y$ 及钒轨道 $3d_{xz}$ 和 $3d_{yz}$ 之间; 四个 σ 键位于四个等同的 sp_o (水) 氧杂化轨道和金属原子的轨道: ($4s - 3dz^2$) (a_1), $4p_x$ 和 $4p_y$ (e) 和 $3d_{x^2-y^2}$ (b_1) 之间, 然后, 第五个水分子键合到钒原子轨道 $4p_z$

图 24.30 $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ 离子的轨道能级图

(a_1), 剩下的钒轨道 $3d_{xy}(b_2)$ 为非键轨道, 因而可以接受来自钒(IV)的单个 d 电子。由此得到的能级排列次序为 $b_2 < e_g^* < b_1^* < I_{d_1}$ 。这与晶体场模型给出的结果相一致。但是这种描述还能够解释在氧钒(IV)配合物光谱中的强荷移带, 在这些配合物中所得结果与磁性和电子自旋共振结果相一致。特别是电子自旋共振研究已经令人信服, 未成对电子位于 b_2 轨道内。因此, 实际上 π 成键是在轴的方向上, 在钒和单个氧原子之间产生了一个三重键, 这种描述通过其它过渡金属配合物已经进行了更为一般化的讨论。最近

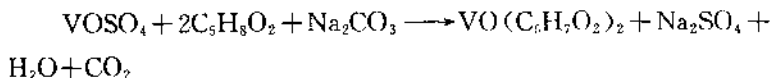
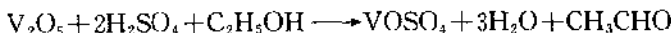
用磁圆二色性测定了 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 并配合电子自旋共振工作,已经给上述描述提供了更为充分的证据。

在 77K, $\text{VO}(\text{acac})_2$ 配合物的可见光谱中至少出现有三个带与带 I 的外线相结合,这可能是由振动所引起的电子跃迁,与 $\text{V}=\text{O}$ 伸缩频率 $\sim 700\text{cm}^{-1}$ 相连,而基态值为 $\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 。

$\text{VO}(\text{acac})_2$ 是一个很稳定的配合物,也可能是 VO^{2+} 配合物中研究得较多的一个。将 V_2O_5 与乙酰丙酮在烧瓶中慢慢地回流 24h,悬浮液趁热过滤,冷却滤液,析出蓝色的结晶,在气流中使剩余的乙酰丙酮蒸发除去,用丙酮和乙醚洗涤固体产物,并在 110°C 干燥,可得到 $\text{VO}(\text{acac})_2$,其反应可表示为:

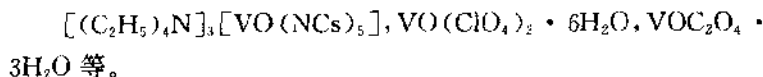
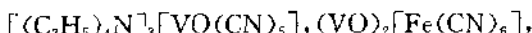
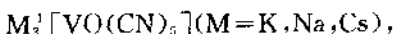


此外,也可以通过下列反应制备 $\text{VO}(\text{acac})_2$:



$\text{VO}(\text{acac})_2$ 是一种蓝色到绿色的结晶,能溶于乙醇、苯、氯仿和乙酰丙酮,但仅适量地溶于丙酮或乙醚。在许多溶剂中,特别是在水和乙醇中,这个配合物会慢慢地被空气所氧化。当有过氧化氢存在时,氧化过程十分迅速,产物的组成尚不清楚。在高温下, $\text{VO}(\text{acac})_2$ 会分解,但它没有确定的熔点。

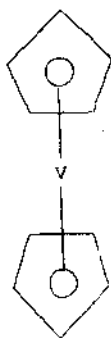
VO^{2+} 离子也可以与无机配体生成下列配合物:



2.6 钒的金属有机化合物^[1,2,9,23-32]

2.6.1 二茂钒及其衍生物

1. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$



用过量的格氏试剂 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MgBr}$ 与 VCl_4 反应,或用过量的茂化钠和 VCl_4 反应,在隔绝空气条件下可得 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ 。将 VCl_3 与 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Na}$ 在对二氧六环中反应,再经 LiAlH_4 还原,也可得 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ 。一个改进的方法是在 THF 中用 LiAlH_4 还原 VCl_3 得 $\text{VCl}_2 \cdot 2\text{THF}$,再用 NaC_5H_5 处理得 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$,产率为 78%。

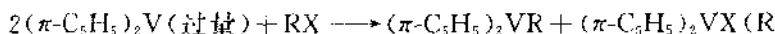
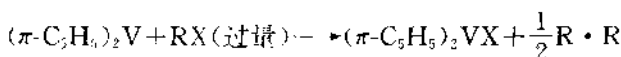
二茂钒是单分子的紫黑色的顺磁性物质,具有二茂铁型结构,是一种交错型夹心式化合物(图 24.31) $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ 的热稳定性也比较高,熔点为

167—168℃,对空气敏感,可溶于大多数有机溶剂中,有关二茂钒及其衍生物的一些性质列于表 24.30。

表 24.30 二茂钒化合物的性质

化合物	颜色	熔点(℃)	磁矩 $\mu(\text{B.M.})$
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$	绿	~250, 分解	1.87
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}^+$ (溶液)	紫	—	2.86
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{VCl}$	靛蓝	206—207	—
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$	紫黑	167—168	—

在乙醚中, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ 与有机卤化物的反应可以按两种方式进行



为 $C_6H_5CH_2$)

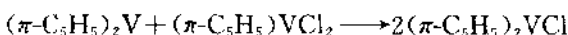
虽然 $(\pi-C_5H_5)_2VRX$ 化合物未被离析出来,但似乎在这些反应中第一步是通过有机卤化物的氧化加成作用形成 $(\pi-C_5H_5)_2VRX$ 。

2. $(\pi-C_5H_5)_2VCl_2$

在四氢呋喃中,茂化钠与 VCl_4 按下式反应 $2C_5H_5Na + VCl_4 \rightarrow 2(\pi-C_5H_5)_2VCl_2 + 2NaCl$ 生成 $(\pi-C_5H_5)_2VCl_2$;也可藉 C_5H_5MgBr 与 VCl_4 作用得 $(\pi-C_5H_5)_2VCl_2$,它是一种绿色的顺磁性物质,不溶于石油醚,但可溶于乙醇和水。含有 $(\pi-C_5H_5)_2V^{2+}$ 的水溶液不大稳定,这个离子可被锌汞齐还原为 $(\pi-C_5H_5)_2V^+$ 离子。将 $(\pi-C_5H_5)_2VCl_2$ 在沸腾的氯仿中进行氯化,可得 $(\pi-C_5H_5)_2VCl_2$ 。

3. $(\pi-C_5H_5)_2VX$

将 VCl_4 和茂化钠直接反应,可得 $(\pi-C_5H_5)_2VCl$ 。在室温下,将 $(\pi-C_5H_5)_2V$ 的乙醚溶液加入等摩尔的 $(\pi-C_5H_5)_2VCl_2$ 的溶液中,立即按下式发生反应:

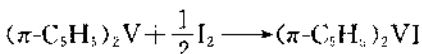
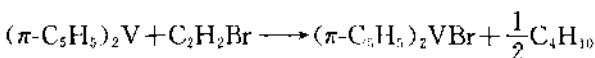


用锌汞齐还原 $(\pi-C_5H_5)_2VCl_2$ 也可得 $(\pi-C_5H_5)_2VCl$ 。

$(\pi-C_5H_5)_2VCl$ 在有机溶剂中的溶解度介于 $(\pi-C_5H_5)_2V$ (十分大)和 $(\pi-C_5H_5)_2VCl_2$ (只溶于极性溶剂)之间。

$(\pi-C_5H_5)_2VCl$ 与 HCl 反应,产物为 $(\pi-C_5H_5)_2VCl_2$ 。

$(\pi-C_5H_5)_2VBr$ 和 $(\pi-C_5H_5)_2VI$ 可用下列反应来制备:

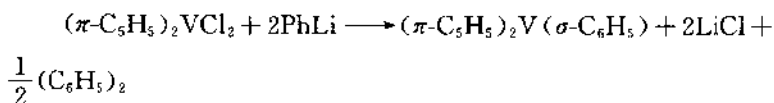


$(\pi-C_5H_5)_2VBr$, $(\pi-C_5H_5)_2VI$ 的熔点分别为 $220-221^\circ C$, $214-215^\circ C$ 。

4. $(\pi-C_5H_5)_2VR$

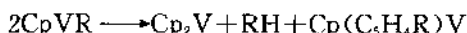
已经离析出一系列 $(\pi-C_5H_5)_2VR$ 型的化合物, $R = C_6H_5-$, $p-CH_3C_6H_4-$, $p-(CH_3)_2NC_6H_4-$, $C_6H_5CH_2-$ 和 CH_3- ,所有这些化合物的熔点都在 $90-110^\circ C$ 之间,它们对空气很敏感,但在固态及在烃类溶剂中则是稳定的。

在二甲氧基乙烷中使 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ 与计量的 PhLi 在 -5°C 下反应生成 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_5)$ 。在 -80°C ，这 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl} + \text{PhLi} \rightarrow (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_5) + \text{LiCl}$ 个化合物可自石油醚中分离出来，产物为黑色晶体，熔点为 92°C 。用这个方法可以合成出其它 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VR}$ 型化合物。如 PhLi 和 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$ 按下式反应得 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_5)$ 。

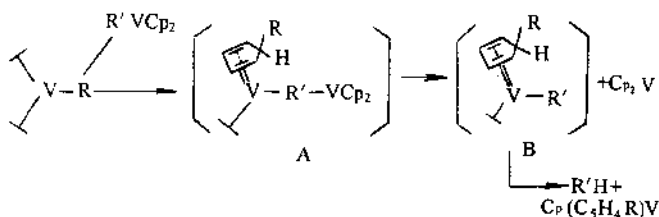
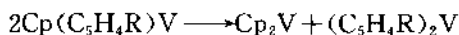


但要除去副产物则是比较困难的。

在 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_5)$ 中，苯基是以 σ 键与钒原子结合的。固态 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_5)$ 按下式进行热分解：



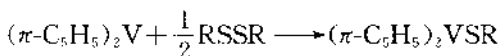
而 $\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{V}$ 将发生歧化反应：



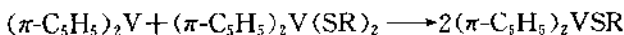
在室温下使 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ 与 R_2Cl 反应，生成化合物 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VR}_2$ ， $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ，其中只有甲基化合物是稳定的，其他化合物均会分解为 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VR}$ 。

5. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VSR}$

二茂钒也能使二硫化物的 S-S 键分裂，生成绿色的高自旋的 $\text{V}(\text{III})$ 化合物：



此外,再分配反应也能生成此化合物



在室温下,于烃类溶剂中,一硫化物加合一氧化碳生成 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VSR}(\text{CO})$ 。在甲苯中将 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VSPH}$ 与 PhSSPh 一起回流,或用 NaSPH 取代 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$ 中的氯,均可生成 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{SPH})_2$ 。

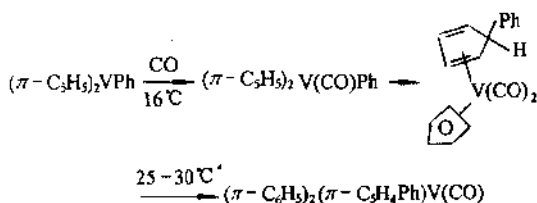
6. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\pi\text{-CS}_2)$

在真空或氮气氛中,用新鲜升华出来的 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ 与 CS_2 作用,可得一种对空气极端敏感的深绿色化合物。虽然没有将这个化合物分离出来,但核磁共振光谱和红外光谱证明,它是一个可以表示为 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\pi\text{-CS}_2)$ 的四价钒化合物。

7. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VCO}$ 和 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})\text{V}(\text{CO})$

在正庚烷或甲苯中,压力为 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$, 250°C 时,使 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ 与 CO 反应,可得到 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})$ 。它是一种深棕色固体物,对空气敏感,磁矩为 1.76B. M. ,在相似条件下, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VI}$ 与 CO 加合生成 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VI}(\text{CO})$,但后者很容易脱去 CO 。

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VPh}$ 吸收 2molCO ,生成红棕色、热稳定性好的晶体。在反应过程中,苯基将移到茂环上:



在 $25-30^\circ\text{C}$ 时,此物迅速释 CO 生成 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})\text{V}(\text{CO})$,后者在有 CO 时被 I_2 氧化为 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})\text{V}(\text{CO})_2]^+ \text{I}_3^-$ 。

8. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)$

将 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ 与环庚三烯一起煮沸 8h ,则生成 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)$ 。

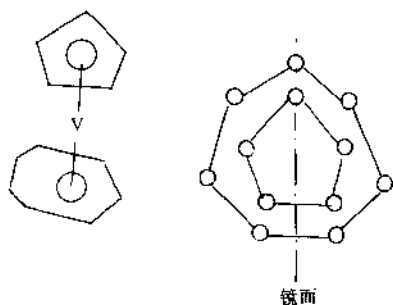


图 24-32 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)$ 的结构

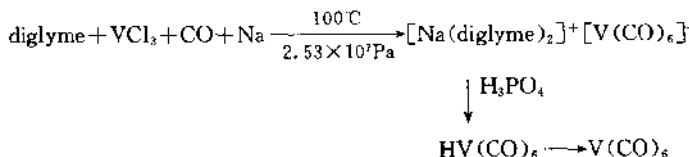
$\text{C}_5\text{H}_5)\text{V}(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)$ ，它是一种紫色顺磁性晶体，磁矩为 1.69 B. M.。它与二苯基钒相似，但比后者更稳定。固态在空气中当温度低于 130°C 不会分解，X 射线研究表明 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)$ 具有夹心式结构（图 24.32），两个环是对称的，每个环上有一个顶点碳原子

位于镜面上， C_7 与 C_5 环和钒的垂直距离（V-环）依次为 150，190 pm，每一个环上的碳原子与钒原子的距离，对 C_7 $\text{V}-\text{C}=225$ pm，对 C_5 环， $\text{V}-\text{C}=223$ pm。

2.6.2 六羰基钒及其衍生物

1. $\text{V}(\text{CO})_6$

六羰基钒的一般制法是在还原剂钠存在下，使高压 CO 与金属卤化物作用，在二甘醇二甲醚存在时， VCl_3 和 CO，Na 按下式反应生成 $\text{V}(\text{CO})_6$ 。



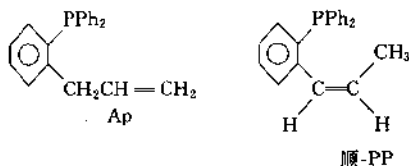
$\text{V}(\text{CO})_6$ 是绿色晶体，易着火，可被升华，在 $\sim 50^\circ\text{C}$ 开始热分解放出 CO。 $\text{V}(\text{CO})_6$ 是顺磁性物质，是一个奇数电子的分子，基态为 $^2T_{2g}$ ，具有八面体结构。 $\text{V}(\text{CO})_6$ 的电子光谱在 $25000-30000\text{cm}^{-1}$ 范围内有强的荷移带。 $\text{V}(\text{CO})_6$ 的 CO 红外活性伸缩频率在 1985cm^{-1} （中央），1.3K 时，在纯固态样品（ $g=2.063$ ）中和在正戊烷玻璃（ $g_{\parallel}=1.981$ ， $g_{\perp}=2.103$ ）已经观察到 $\text{V}(\text{CO})_6$ 的电子自旋共振光谱，从而认为，在这个温度下， $\text{V}(\text{CO})_6$ 略呈四方晶

扭变,其基态为 $^2 B_{2g}$ 。

用直接取代或用铈离子氧化 $[V(CO)_5(PPh_3)]$ 的方法,得到组成为 $V(CO)_5(PPh_3)$ 的一取代衍生物。 $V(CO)_6$ 与三膦化物反应,可得组成为 $[V(CO)_4(PR_3)_2]$ 的棕色产物($R=Et, Pr^i, Ph$ 等)。这些化合物的磁矩为 $1.29 B.M.$,是一种单分子化合物。由于单纯的CO伸缩频率在 $1895 cm^{-1}$,因而认为配位体具有反式排列。三环己基膦与 $V(CO)_6$ 作用生成黄色的二聚体 $[V(CO)_4(PR_3)_2]_2$,当 $RR'PH(R=R'=C_6H_5; R=C_6H_5, R'=H; R=R'=H)$ 与 $V(CO)_6$ 作用,也得二聚的配合物,但产物的组成有所不同:



这些蓝绿色的化合物是非电解质,呈反磁性,其结构尚不清楚,但含有膦桥,在每个金属原子比稀有气体型的结构缺少两个电子。 $V(CO)_6$ 与 PCy_3 作用生成黄色反磁性化合物 $[V(CO)_6(Cy)_2]$, (Cy 为二环己基)。 $V(CO)_6$ 与 PPh_3 在乙醚中作用,生成特异的化合物 $[(Et_2O)_6][V(CO)_5(PPh_3)]_2$,化合物中含 $V(I)$ 和 $V(-I)$,磁矩 $\mu_{有效} = 4.02 B.M.$ 。 $V(CO)_6$ 与 Ap 和顺- pp 反应生成黄色的对氧敏感的固体 $V(CO)_4L$ 。其中 $V(CO)_4(Ap)$ 的磁矩 $\mu_{有效} = 1.98 B.M.$ 。它们被钠汞齐还原为 $[V(CO)_5L]^-$ 。

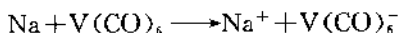


$V(CO)_6$ 与 C_7H_7X 在正己烷中回流生成 $V(C_7H_6X)(CO)_3$:

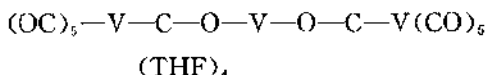


($X=H, 3-OCH_3, 3-OC_2H_5, 3-OC_3H_7, COOC_2H_5, 7-CH_3, 7-C_6H_5$)

$V(CO)_6$ 的有效电子数为35,与符合EAN规则的羰基化合物比较,它并不稳定,易接受一个电子,形成符合EAN规则的阴离子 $[V(CO)_6]^-$ 。



$V(CO)_6$ 在 THF 中发生歧化反应,生成 V^{2+} 和 $[V(CO)_6]^-$,将产物在 CH_2Cl_2 中重结晶,得 $[V(THF)_4][V(CO)_6]_2$,结构中有 $V-C-O-V$ 桥的线型化合物:

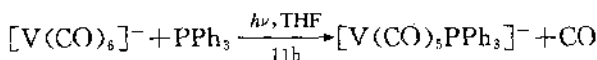
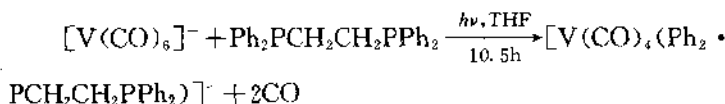


此外,令 $V(CO)_6$ 与 $S_2O_6F_2$ 反应,得到不含 CO 的产物 $VO(SO_3F)_3$ 。用气相合成法也可得到 CO 全被取代的“衍生物” $M(dmpe)_3$ ($M=V, Nb, Ta$)。

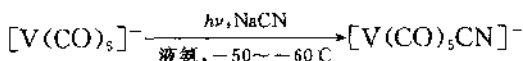
2. $[V(CO)_6]^-$ 阴离子配合物

由 $[Na(diglyme)_2]^+[V(CO)_6]^-$ 的水溶液可沉淀出含 $V(CO)_6^-$ 的四乙基铵盐。这个盐及其他含有 $V(CO)_6^-$ 阴离子的盐,它们的 CO 红外活性伸缩频率(t_{1u} 类)为 $1859cm^{-1}$,比中性的六羰基化合物低约 $100cm^{-1}$,这可被解释为在 $V(CO)_6^-$ 阴离子的衍生物中,金属→配位体的 π -键合程度增强了。 $V(CO)_6$ 的乙醚溶液与 $[C_6H_5Me_3]_2V$ 直接反应,生成棕色沉淀 $[(C_6H_5Me_3)_2V]^+[V(CO)_6]^-$ 。在这个反应中, $V(CO)_6$ 同时作为一种温和氧化剂。在化合物 $[(C_6H_5Me_3)_2V][V(CO)_6]$ 中,阴离子 $[V(CO)_6]^-$ 可被其他离子,如 I 取代。在四氢呋喃中,也可发生复分解反应,生成 $[(C_6H_5Me_3)_2V]I$ 和 $Li[V(CO)_6]$ 。于 CO 的气氛中,压力为 $1.01 \times 10^5 Pa$, $35^\circ C$ 下,在均三甲苯中 $V(C_6H_5Me_3)_2$ 与 CO 作用,经 20h,也可生成 $[(C_6H_5Me_3)_2V]^+[V(CO)_6]^-$ 。在室温时,阳离子的磁矩为 2.85B. M.。这与每个钒原子含有两个不成对电子的情况是一致的。在暗处,于 $35^\circ C$, $V(CO)_6$ 与芳烃类化合物作用,生成红色的晶状物 $[areneV(CO)_4][V(CO)_6]$,这些盐不溶于正庚烷和水,但可溶于四氢呋喃中,阳离子中的羰基的伸缩频率位于 $1975-2070cm^{-1}$ 范围内。将 $[areneV(CO)_4][V(CO)_6]$ 与六氟磷酸铵或四苯基硼化钠作用生成 $[areneV(CO)_4]^+PF_6^-$ 或 $[areneV(CO)_4]^+[B(C_6H_5)_4]^-$ 。这些反应最初用苯、甲苯、对二甲苯和均三甲苯,后来扩大到其他的芳烃。

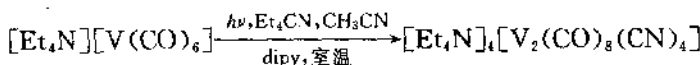
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 阴离子中, CO 的热取代反应是很难进行的。已有报道说, 钒分族的六羰基合金阴离子可自熔融的三苯基膦中沥取而不发生变化, 但在光的作用下, $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 中的 CO 可被取代。用 $[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{V}(\text{CO})_6]$ 作为起始物质, 发生下列反应:



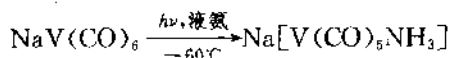
三苯基膦和三苯基腈也作发生类似的反应。所生成的阴离子则可以作为四烷基铵盐而析出。在含有 NaCN 的液氨中, 在光照下 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 的 CO 被取代:



另一方面, 在室温下用光照射, Et_4NCN 与 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ 反应, CO 被取代, 同时 $\text{V}(-1)$ 被氧化为 $\text{V}(0)$:



这个化合物是顺磁性的, 因而认为它是二聚体。在液氨中光照射时, 发生以下反应:



有关 $[\text{VL}_6]^{2+}[\text{V}(\text{CO})_6]_2^-$ 型 (L 为苯胺、乙腈、苯腈, 对苯二胺) 和 $[\text{VL}_3]^{2+}[\text{V}(\text{CO})_6]_2^-$ (L 为邻苯二胺, 邻二氮菲或 N, N' -二苯基乙二胺) 以及 $[\text{VL}_4]^{2+}[\text{V}(\text{CO})_6]_2^-$ 型 (L 为 α -甲代吡啶, γ -甲代吡啶, 二甲基亚砷, 三苯基氧(膦)的化合物制备方法是: 在苯溶液中, 使 $\text{V}(\text{CO})_6$ 与配体直接作用, 钒发生歧化反应, 伴



随释出 CO。这些化合物的磁矩为 $\sim 3.8\text{B.M.}$ 。在丙酮中, 这些化合物的电导在 $229\text{--}301\text{cm}^2/\text{ohm} \cdot \text{mol}$ 范围内, 这与在此溶液中形成 2:1 电解质的情况相一致。

室温下在轻石油中使 $\text{V}(\text{CO})_6$ 与 diarsine 反应, 可得一种亮

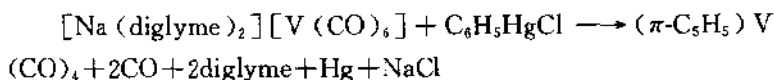
黄色化合物 $[\text{V}(\text{CO})_4\text{diars}]_2$ 。分子量测定表明,它是一个二聚体,其中含有钒—钒键。

$[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{V}(\text{CO})_6]$ 与 Ph_3PAuCl 或与 $[(o\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)_2\text{AsMe}]\text{CuBr}$ 反应,依次得橙黄色 $\text{Ph}_3\text{PAuV}(\text{CO})_6$ 或亮黄色。 $[(o\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)_2\text{AsMe}]\text{CuV}(\text{CO})_6$ 。在这些化合物中,含有钒—金或钒—铜键。

2.6.3 四羰基钒及其衍生物

1. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$

四羰基(茂基)钒 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ 可用 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ 同CO在加压下来合成。 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ 的熔点为 138°C 。在有机溶剂或空气中,它是稳定的。但若长时间暴露在空气中,特别是其纯度不够高时,它的颜色即会变暗,最后变为黑色。因此,最好把它保存在氮气氛围下。在液氮中用钠将其还原可得 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_5^-$,后者与 K^+ , Rb^+ 或 Cs^+ 离子形成黄色晶状沉淀。在组成为 $\text{M}_2^+[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3]^{2-}$ 的这类盐中,钒的氧化态为-1,它们对氧气很敏感,但可溶于水。此外,可按下列反应合成出 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_5$:



$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ 的结构如图24.33所示。V—环距离193pm, V—C(羰基)键长为188—194pm。茂基环有畸变。

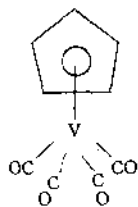


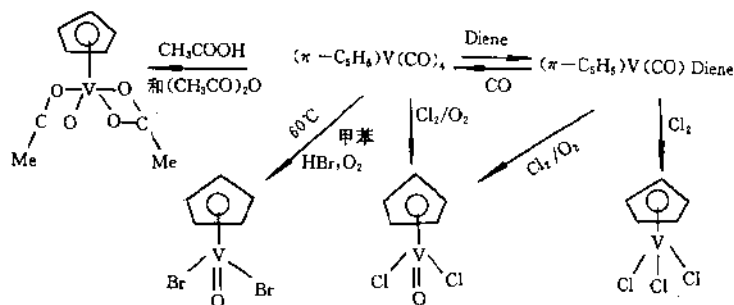
图24.33 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ 结构

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ 与CO, $\text{V}(\text{CO})_6$ 作用,可以生成阳离子 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})_2]^+$ 。在这个反应中, $\text{V}(\text{CO})_6$ 起了一种温和氧化剂的作用。 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})_2]^+$ 是反磁性的,CO伸缩频率在2050和 2010cm^{-1} ,用钠汞齐还原 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})_4$ 可得 $\text{Na}_2[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3]$ 。在 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$

$(\text{CO})_2]^+$ 和 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3]^{2-}$ 这类化合物中, π -茂基-金属间是共价键。 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ 在苯中, 它的一个 CO 被磷化氢取代可生成 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)$, 当 $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 与 $\text{Li}(\text{Pcy})_2$ 作用, 生成棕黑色的 $\text{V}(\text{Pcy}_2)_3$ 。后者与碘反应生成 $\text{VI}(\text{Pcy}_2)_3$ 。

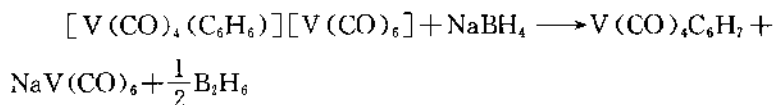
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ 与 $\text{PhP} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \end{array}$ (PPP) 反应, 有两个羰基被取代:

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4 + \text{PPP} \rightarrow 2\text{CO} + (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_2(\text{PPP})$
 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ 中的 CO, 还可发生下列一些反应:



2. $\text{V}(\text{CO})_4\text{C}_6\text{H}_7$

NaBH_4 按下式还原 $[\text{V}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5)][\text{V}(\text{CO})_6]$:



结果生成一个新的有趣的钒化合物 $\text{V}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_7$, 它是一种红色晶体, 在 1.3Pa , 40°C 时可被升华, 其熔点为 66°C (分解)。 $\text{V}(\text{CO})_4\text{C}_6\text{H}_7$ 的结构见图 24.34, 用类似的方法, 也可以得到甲基取代物 $\text{V}(\text{CO})_4\text{C}_6\text{H}_{7-n}(\text{CH}_3)_n$ 。这些化合物都是棕色物质。它们的固态物质在干燥的空气中是稳定的, 但它们在溶液中则迅速被氧化。它们可溶于非极性溶剂或极性溶剂中, 形成深红色的溶液, 但由于发生配体被溶剂分子取代, 溶液的颜色会慢慢消褪 (正庚烷溶液除

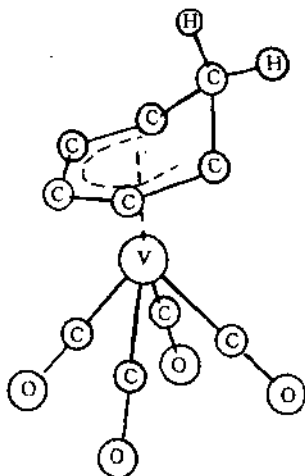


图 24.34 $V(CO)_4C_6H_7$ 的结构

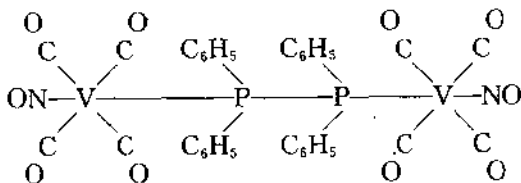
外)。在环己烷中,所有这些化合物都是单分子的反磁性物质。随着环上的甲基被取代的数目增加,化合物中 CO 伸缩频率有规律地向较低频率方向变化。这个现象被认为是甲基诱导效应所引起金属—CO, $d\pi-d\pi$ 键合程度的增强所造成的。

3. 其他的衍生物

将 NO 通过悬浮着 $[V(CO)_4(PPh_3)_2]$ 的正庚烷溶液,生成 $[V(CO)_4(NO)(PPh_3)_2]$,它是橙色的反磁性物质。红外光谱测定表明,配体按反式排布。在空气中它比

五羰基氧氮化合物稳定。 $V(CO)_4(PPh_3)_2$ 在乙醇中被钠汞齐还原为黄色的 $[V(CO)_4(PPh_3)_2]^-$ 离子。若将 Et_4NI 加入上述滤液中,则析出黄色反磁性物质 $Et_4N[V(CO)_4(PPh_3)_2]$ 。

$V(CO)_4$ 还能生成蓝色的配合物 $[V(CO)_4PPh_2]_2$ 和橙色的不稳定配合物:



在沸腾的甲苯溶液中,使 $(\pi-C_5H_5)V(CO)_4$ 与适量的羧酸反应,可得 $[(\pi-C_5H_5)V(OOCR)_2]_2$ 。它是一个二聚体 ($R=H, CF_3, CCl_3, CH_3, C_4H_7, O, C_6H_5, m-C_6H_4OCH_3, m-C_6H_4F$), 它们都是反磁性的物质, X 射线研究表明:

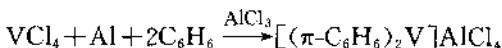
$[(\pi-C_5H_5)V(OOCCF_3)_2]_2$ 分子中两个钒原子间呈现非键合距离 (370pm), 吡喃羧酸盐化合物中的两个钒原子间也有一个非键合

距离(367pm)。

2.6.4 $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{V}$ 和 $(\pi\text{-mes})_2\text{V}$

1. $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{V}$

将 VCl_4 、 AlCl_3 和 C_6H_6 的混合物与 Al 按下式反应：

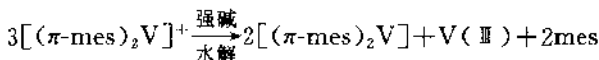
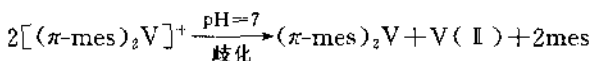
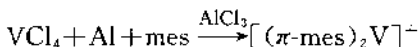


生成的橙色顺磁性物质对水是不稳定的，它会发生歧化反应生成 $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{V}$ 。

$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{V}$ 是棕色红的晶体，隔绝空气时，在许多有机溶剂及在水中均形成稳定的溶液，在真空中于 $120\text{—}130^\circ\text{C}$ 升华(330°C 分解)，熔点为 $277\text{—}278^\circ\text{C}$ 。 $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{V}$ 的生成热是 -600.0kJ/mol 。它在苯中以单分子存在，室温下磁矩为 1.73B. M. ，其电子排布为 $(e_{2g})^4(a_{1g})^1$ ，有一个不成对电子。 $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{V}$ 有两种变体，温度低于 18°C 时，在有机介质中析出立方晶变体，其空间群为 $P\bar{a}3\text{-}T h^6(x=4)$ ；在高于 22°C 或由升华得到的晶体属单斜晶系，空间群为 $PZ_{1/2}\text{-}C_{2h}5(Z=2)$ 。用红外光谱测定，证实了这两种变体的存在，从而推测：在这些二苯基化合物中，所有的 C—C 键都是等同的，即分子具有 D_{3d} 或 D_{6h} 对称。在二苯基钒单斜晶变体中，金属原子的对称位置只有 C_i (在立方晶中， $C_{3v}=S_6$)，并认为此化合物在固态的红外光谱在有些骨架振动上是分裂的。

2. $(\pi\text{-mes})_2\text{V}$

$(\pi\text{-mes})_2\text{V}$ (mes 为均三甲苯) 可通过下列反应来制备：



阳离子 $[(\pi\text{-mes})_2\text{V}]^+$ 为橙色， $(\pi\text{-mes})_2\text{V}$ 为红棕色，熔点为 $126\text{—}127^\circ\text{C}$ 。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailor, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press 491—551(1973).
- [2] R. J. H. Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier, Amsterdam (1968).
- [3] W. Rostocker, *The Metallurgy of Vanadium*, John Wiley and Sons, New York (1958).
- [4] Sydney Marks, *A Text-Book of Inorganic Chemistry*, Vol. VI, Part II (1929).
- [5] Kurt Niedenzu, Hans Zimmer, *Preparation of Transition Metal Derivatives*, Academic Press, New York 130—146(1976).
- [6] G. Alefeld, J. Völkl *Hydrogen in Metals I* (Application-oriented Properties), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 11—65(1978).
- [7] Г. В. Самонов, Н. М. Виницкий, *Тугоплавкие Соединения*, Москов, Металлургия (1976).
- [8] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, Inc, New York(1958).
- [9] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry (A Comprehensive Text)* 4th Ed, John Wiley and Sons, Inc, (1980).
- [10] R. Colton, J. H. Canterford, *Halides of the First-Row Transition Metals*, Wiley-Interscience, New York, (1969)107—160.
- [11] S. J. Lippard (ed), *properties of Inorganic Chemistry*, Vol. 16, John Wiley and Sons, Inc, New York, (1972)1—226.
- [12] Joel Selbin, *Chem. Rev.*, **65**(2)(1965)153—175.
- [13] D. A. Rice, *Coordination Chem. Rev.*, **37**(1981)61—75.
- [14] D. A. Rice, *Coordination Chem. Rev.*, **45**(1982)67—86.
- [15] J. O. Hill, I. G. Worsley, L. G. Hepler, *Chem. Rev.*, **71**(1971)127—137.
- [16] J. Stringer, *J. Less Common Metals*, (1965)811—814.
- [17] R. Kent Murmann, K. C. Giese, *Inorg. Chem.*, **17**(1978)1160—1166.
- [18] A. Gaglani, N. Asting, W. H. Nelson, *Inorg. Chem.*, **13**(1974)1715—1719.
- [19] 李国良, 何晋秋, 国外钒钛, 第十四辑 14—26, 科学技术文献出版社重庆分社 (1980).
- [20] 李国良, 国外钒钛, 第十一辑 35—45, 科学技术文献出版社重庆分社(1979).
- [21] Melanie M. Iannuzzi, Philip H. Rieger, *Inorg. Chem.*, **14**(1975)2895—2896.
- [22] Judy Francavilla, N. Pennis Chasteen, *Inorg. Chem.*, **14**(1975)2860—2862.

- [23] F. Calderazzo, *J. Organometallic Chem.*, **53**(1973)207—214.
- [24] F. Calderazzo, *J. Organometallic Chem.*, **89**(1975)207—213.
- [25] P. C. Wailers, *J. Organo Metallic Chem.*, **75**(1974)325—334.
- [26] P. C. Wailers, *ibid*, **95**(1975) 317—335.
- [27] *ibid*, **119**(1976)243—259.
- [28] J. A. Labinger, *ibid*, **138**(1977)211—228.
- [29] *ibid*, **167**(1979)39—57.
- [30] *ibid*, **180**, (1979)177—186.
- [31] *ibid*, **196**(1980)61—77.
- [32] *ibid*, **227**(1982)359—372.

24.3 铌和钽

3.1 金属铌和金属钽

3.1.1 发现史^[1,2]

1801年英国化学家 Hatchett 由一种黑色矿石中分离出一种不溶性的、难熔的白色氧化物,他认为这种氧化物中含有当时尚未未知的一种元素。Hatchett 根据发现这种矿石的地区(美洲哥伦比亚),把这种新元素命名为钶(Columium),而把那种矿物称为钶铁矿。

1802年,瑞典化学家 Ekeburg 由来自 Kionito(芬兰)和 Ytterby(瑞典)的矿石中分离出一种不溶性的氧化物,当中含有一种未知的新元素,他把这种新元素称为钽(Tantalum)。

钽的性质与较早发现的钶是如此相似,以致许多学者曾认为钽和钶是同一种元素,实际上 Hatchett 和 Ekeburg 都是发现了钽与钶的混合物。在一种情况下钶占多数,在另一种情况下钽占多数。只是在 1844 年 Rose 和在 1866 年 Blom-Strand、Marignac 等人才证实钶铁矿中含有两种新元素,一种是钽,另一种 Rose 把它命名为铌(Niobium),即先前的钶。

直到本世纪 50 年代,仍保留了钶(Cb)或铌(Nb)两种名称,自 1952 年才将这一元素统称为铌(Nb)。

1864 年用氢还原铌的氯化物首次获得了金属铌,1907 年开始采用金属热还原法制备铌。目前作为世界各国生产铌的主要方法——碳热还原法是 1940 年研究提出的。

1903 年以金属钠还原钽氟酸盐制得了金属钽,1929 年制取钽的熔盐电解法研究成功,金属钽的生产开始进入工业规模。

3. 1. 2 铌和钽的同位素^[1,2,3]

铌有一种天然的稳定同位素⁹³Nb。尚未发现铌的天然放射性同位素。质量数为 89 到 101 的铌的放射性同位素的半衰期、衰变方式和制备方法列于表 24. 31。常用的铌的放射性同位素是⁹⁵Nb，它的半衰期为 35d。

表 24. 31 铌的同位素

核素	半衰期	衰变方式
⁸⁸ Nb	~15min	β^+
⁸⁹ Nb ^{a)}	~1h	β^- , γ
⁸⁹ Nb	1. 9h	β^+ , 无 γ
⁹⁰ Nb ^{a)}	0. 01s	
⁹⁰ Nb ^{b)}	24s	I. T. ^{b)}
⁹⁰ Nb	14. 6h	β^+ , γ
⁹¹ Nb ^{a)}	62d	I. T.
⁹¹ Nb	长	E. C. ^{c)}
⁹² Nb ^{a)}	6s	
⁹² Nb ^{b)}	13h	E. C.
⁹² Nb ^{a)}	3. 2h	
⁹² Nb	10. 1d	E. C.
⁹¹ Nb ^{b)}	3. 7y	I. T.
⁹³ Nb	稳定	—
⁹⁴ Nb ^{a)}	6. 6min	I. T. (99+%) β^- 0. 1%
⁹⁴ Nb	2. 0y	β^- , γ
⁹⁵ Nb ^{a)}	90h	I. T.
⁹⁵ Nb	35d	β^- , γ
⁹⁶ Nb	23h	β^- , γ
⁹⁷ Nb ^{a)}	1min	I. T.
⁹⁷ Nb	72min	β^- , γ
⁹⁸ Nb ^{a)}	2min	
⁹⁸ Nb ^{b)}	7min	
⁹⁸ Nb	51min	β^- , γ
⁹⁹ Nb ^{a)}	10s	β^- , I. T.
⁹⁹ Nb	2. 5min	β^- , γ
¹⁰⁰ Nb	11. 5min	β^- , γ

续表 24. 31

核素	半衰期	衰变方式
^{100}Nb	3min	β^- , γ
^{101}Nb	1min	β^-

a) 同质异能数.

b) I. T. 同质异能跃迁.

c) E. C. 电子俘获.

钽有两种天然的稳定同位素： ^{180}Ta 和 ^{181}Ta 。质量数为 172 到 186 的钽的放射性同位素的半衰期、衰变方式及制备方法列于表 24. 32。

表 24. 32 钽的同位素

核素	半衰期	衰变方式	制备方法
^{172}Ta	30min	β^-	
^{173}Ta	2. 5h	E. C. ^{a)}	
^{174}Ta	1. 31h	β^-	
^{175}Ta	111h	E. C.	
^{176}Ta	81h	E. C.	$\text{Lu}(\alpha, 3n)$; ^{176}W 衰变
^{177}Ta	2. 3d	E. C.	$\text{Lu}(\alpha, 2n)$; $\text{Lu}(\alpha, 3n)$; $\text{Hf}(p, n)$ ^{177}W 衰变
^{178}Ta	2. 21h	E. C. $\sim 97\%$ $\beta^+ \sim 3\%$	$\text{Lu}(\alpha, n)$; $\text{Hf}(p, n)$ $\text{Ta}(p, p3n)$
^{178}Ta	9. 4min	E. C. $\sim 98\%$ $\beta^+ \sim 2\%$	$\text{Hf}(p, n)$; ^{178}W 衰变
^{179}Ta	600d	E. C.	$\text{Lu}(\alpha, n)$; $\text{Hf}(p, n)$; $\text{Ta}(p, p2n)$
$^{180}\text{Ta}^{\text{a})}$	8. 1h	E. C. 78% $\beta^- 21\%$ $\text{No}\beta^+$	$^{181}\text{Ta}(n, 2n)$; $^{181}\text{Ta}(\gamma, n)$
^{180}Ta	稳定	—	天然丰度 0. 0123%
^{181}Ta	稳定	—	天然丰度 99. 9877%
$^{182}\text{Ta}^{\text{a})}$	16min	I. T. ^{b)}	$\text{Ta}(n, \gamma)$
^{182}Ta	115d	β^- , γ	$\text{Ta}(n, \gamma)$; $\text{Ta}(\alpha, p)$; $\text{W}(\alpha, \alpha)$; $\text{W}(n, p)$
^{183}Ta	5. 6d	β^- , γ	$\text{W}(n, p)$; $\text{W}(n, pn)$; $\text{W}(\gamma, p)$
^{184}Ta	8. 7h	β^- , γ	$^{184}\text{W}(n, p)$
^{185}Ta	48min	β^- , γ	$^{186}\text{W}(\gamma, p)$
^{186}Ta	10min	β^- , γ	$\text{W}(n, p)$

a) 同质异能素.

b) I. T. 同质异能跃迁.

c) E. C. 电子俘获.

3.1.3 存在和分布^[1-5]

铌和钽在自然界中的含量分别为 2.4×10^{-3} 和 $2.1 \times 10^{-4}\%$ 。铌和钽的含量之比平均为 11.4。因此铌的分布范围比钽要宽广得多,铌的矿床类型也比较多。

铌钽矿物的成份非常复杂。铌和钽在自然界中经常共生在一起,仅含铌或仅含钽的矿物尚未发现。然而,铌和钽二者在数量上相互的比例却是极其不同的。不仅有含钽很少的铌矿,而且也有含铌很少的钽矿。

由于 Nb^{5+} 的离子半径 (64.5pm) 和 Ta^{5+} 的半径 (64pm) 与 Ti^{4+} 的半径 (60pm) 很接近,在矿物中,铌和钽都可以被钛同晶置换。但是铌与钛的性质更为接近,因而在多种矿物中可以看到铌和钛的广泛置换现象。铌和钽在地球化学上除了和钛结合之外,还和周期系第 IV, 第 VI 两族的锆、钽、锡、钼、钨、铀以及稀土元素结合在一起。含铌多的矿物往往含有锡和钨,而含钽多的矿物则常含有铀。

铌和钽是典型的亲石元素,在绝大多数情况下是以复杂氧化物的形式存在,铌和钽在天然的化合物中呈现为五价,并构成矿物的酸根部分,与其他呈碱性的氧化物形成铌酸盐和钽酸盐。

目前已知的铌和钽的矿物有 130 余种,但其中只有 80 种是铌和钽本身的矿物,其余的都是铌和钽的伴生矿,例如钛铁矿、钙钛矿、锆石、锡石、黑钨矿等。

铌和钽的主要工业矿物有铌铁矿、钽铁矿、烧绿石、微晶石、钛铌钙铈矿和黑稀金矿。其中尤以前三种最为常见。钽铁矿是目前制取钽的最重要的来源。烧绿石和铌铁矿则是制取铌的最重要来源(见表 24.33)。

表 24.33 最重要的含钽和含铌矿物

矿物	化 学 成 分	结 晶	颜色	密度(g/cm^3)
钽铁矿	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot (\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$	斜方和四方	棕黑色	8.2
微晶石	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce}) \cdot (\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6 \cdot (\text{F}, \text{OH})$	立 方	黑 色	4.3—5.4

续表 24.33

矿物	化 学 成 分	结 晶	颜 色	密度 (g/cm ³)
黑稀金矿	$XY_2O_6 \begin{cases} X=\text{稀土} \\ Y=\text{Ta, Nb, Ti, Fe} \end{cases}$	斜 方	黑色	4.3—6.4
褐钨钼矿	$Y(\text{Nb, Ta})O_4$	斜 方	棕色	4.6—5.9
钽钼矿	$(Y, \text{Er})_4[(\text{Nb, Ta})_2O_7]$	斜 方	黑色	5.5—6.2
铌铁矿	$(\text{Fe, Mn})O \cdot (\text{Nb, Ta})_2O_5$	正斜方和四方	黑色	5.3
烧绿石	$(\text{Na, Ca, Ce})(\text{Nb, Ta, Ti})_2O_6(\text{F} \cdot \text{OH})$	立 方	黑色	4.3—6.4

3.1.4 冶炼简介^[2-4]

由铌钽精矿生产金属铌和钽的主要过程包括：精矿分解；铌、钽分离以制取铌和钽的纯化合物（氧化物、氯化物等）；最后是用金属热还原法或熔盐电解法由纯化合物制取金属。黑色冶金部门有时为了生产铌铁，则是将精矿直接进行还原熔炼，或用铝热法熔炼。

1. 铌钽精矿的分解

铌钽精矿分解的方法可分为火法和湿法两大类，火法中主要有酸性试剂(KHSO_4 或 NaHSO_4)熔融分解法，碱性试剂(NaOH 或 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 以及 KOH 或 $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$)熔融法以及氯化法三种，铌钽精矿的湿法处理有多种途径，一般是用氢氟酸分解，而烧绿石则可用硫酸处理。目前铌钽分离多采用 $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系有机溶剂萃取法，因此，精矿分解亦多采用 $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合酸。铌、钽以及钛、铁、锰、锡、钨、六价铀等以可溶性配合物的形式进入溶液。精矿中的稀土以及钪和四价铀则生成难溶性化合物。

2. 铌、钽分离

铌、钽分离方法很多。有萃取法、离子交换法、精馏法、选择氯化法、选择还原法、分级结晶法、分步沉淀法、吸附以及色层分离法等。目前生产上广泛采用的是溶剂萃取法。工业上使用的萃取剂主要有酮类、脂类、胺类和醇类萃取剂，如甲基异丁基酮(MIBK)、磷酸三丁酯(TBP)和二烷基乙酰胺、仲辛醇等。其中二烷基乙酰胺

和仲辛醇则是我国自己独特的铌、钽分离用的萃取剂。

3. 金属铌和钽的生产

目前国内外生产铌和钽的方法有：

- (1) 络氟化物或氯化物的金属热还原法。
- (2) 络氟化物、氧化物或氯化物的熔盐电解法。
- (3) 氧化物的真空碳还原法。
- (4) 氯化铌的氢还原法。
- (5) 卤化物的歧化法和热分解法。

工业上广泛采用的生产钽的方法有以钽氟酸钾和氧化钽为原料的熔盐电解法和以钠还原钽氟酸钾的金属热还原法,后者特别适用于生产电容器用的钽粉。对于金属铌来说,以五氧化二铌为原料的真空碳还原法是目前工业上生产铌的主要方法。

3.1.5 金属铌的物理性质和化学性质^[1-4,6]

1. 物理性质

纯金属铌呈钢灰色,在颜色和塑性方面与铂相似,是高熔点金属,具有体心立方晶格,铌的主要物理性质列于表 24.1。

在常温下纯铌的塑性极高,不易硬化,可锻可压,容易进行压力加工,轧成薄片和拉成细丝,焊接性能良好,并且具有相当高的导热性,较高的结构强度,高的耐腐蚀性和吸收气体的能力。

2. 化学性质

金属铌在室温下化学稳定性特别高,在 100℃ 以上时则大为下降。当进一步加热时铌呈现出高的化学活性。

铌与氧的作用与铌所处的状态有关,粉末状的金属铌在氧中加热到 400℃ 便燃烧,致密的块状金属则在 700℃ 开始氧化。在水蒸气中加热到 900℃ 时发生强烈的氧化作用,对铌的氧化物壳层的观察结果表明,在 375℃ 以下,金属铌表面上会生成暗色的具有保护性的氧化物膜,在 400—500℃ 时氧化物膜逐渐转变为疏松的多孔性壳层,此壳层对基体金属不再具有保护作用。

铌在 400℃ 开始与氮作用,在 1200℃ 下加热的铌粉未被一层

氮化铌薄膜所覆盖。当铌在空气中加热时,在氧化物生成的同时,也有铌的氮化物生成,铌在氨中加热时也生成氮化铌。

铌与氯气在 200℃ 便开始作用,与溴蒸气则在 250℃ 以上起作用,而与碘则要在 800—1500℃ 才发生反应,最终产物都是五卤化物。

硫在 200℃ 时与金属铌作用,生成硫化物。在 600℃ 时铌在二氧化硫及二氧化碳中也能燃烧。

铌和氢在 250℃ 开始作用,到 300℃ 时氢的含量增加很快,而到 500℃ 以上的氢的含量又会减少,铌吸收氢后形成固溶体。

金属铌对许多无机酸、有机酸和一些盐类的水溶液的抗腐蚀性比大多数金属高,而仅略逊于钽。这可能是由于在铌的表面所生成的氧化膜的保护作用,当这层氧化膜遭到破坏时,铌便易被腐蚀。

铌在王水以及不同浓度的硝酸中基本上不受侵蚀,也不受稀盐酸或 60℃ 以下的浓盐酸的侵蚀。热的浓硫酸会侵蚀铌,但氢氟酸以及氢氟酸和硝酸的混合酸能完全溶解金属铌。含有氟离子的溶液能迅速浸蚀铌材料。

酒石酸、乳酸、乙酸酐、50% 的石炭酸和酚对铌没有侵蚀的现象。

铌对碱的抗腐蚀性能不佳,碱性介质会使金属铌脆化,用 30% 的氢氧化钠溶液处理粉末状的铌,经 48h 后,用 X 射线测定,发现生成了一种新的物相。它具有体心立方晶格,晶格参数 $a = 340\text{pm}$ 。这个物相是铌的氢化物的 β -相,相应的化学组成为 $\text{NbH}_{0.7}$ 。后者的生成是铌在碱中变脆的原因。

铌对作为原子反应堆热载体用的熔融金属具有良好的稳定性,如铌在 870℃ 时对液体金属钠的抗侵蚀性能是优良的。

3.1.6 金属钽的物理性质和化学性质^[1-4,6]

1. 物理性质

金属钽外形似铂,呈钢灰色,带有蓝色的光泽,体心立方晶格,

在 20--2600℃ 之间没有发现多晶型现象。

钽的熔点很高(2996℃),仅次于钨而高于铂,是最难熔的金属之一,而且其蒸气压都较低,在 2996℃ 时,其蒸气压为 6.73Pa,在 1727℃ 时为 1.27×10^{-8} Pa。

纯钽坚硬,可锻造、压延以及冷轧成薄片和拉成细丝,并有良好的焊接性能。

钽的物理性质见表 24.1。

2. 化学性质

纯钽在室温时化学稳定性特别高,粉末状的金属是极易参与反应的,在 100—300℃ 时,所有的反应和侵蚀作用便开始发生。

钽与氧的作用与温度、氧的压力以及时间因素等有关,通常钽在空气中于 280℃ 便开始吸收氧,随着氧化温度的升高,在金属表面生成一层五氧化二钽膜,致密的氧化物膜对金属有保护作用,研究表明,经高真空下加热到 1500℃ 处理过的表面清洁的金属钽,于空气或水中,即使在室温下也会被氧化,在高真空中加热到 2300℃,则金属钽中的氧便以低价氧化物的形式挥发而全部除去。

经 2100℃ 下高真空处理过的钽,在 700℃ 开始吸收氮气,在 1000℃ 时吸收很快,至 1000—1500℃ 时,维持一个恒定值。在更高的温度下吸收量下降,在 1000℃ 吸收的氮,在高于 1900℃ 时会迅速被释放出来,钽粉在 1180℃ 时与纯氮作用,生成钽的氮化物。

经过活化的金属钽可以较为迅速和完全地吸收氢气。钽所吸收的氢在 1.3×10^{-3} Pa, 950—1000℃ 时会再次完全地被释放出来。钽吸收了氢后变成暗灰色的脆性物质。

在常温下,钽能与氟作用,在 150℃,钽对干燥的或含水的氯、溴和碘呈惰性。在 250℃ 时,钽对干燥的氯氧仍有抗腐蚀能力,在含有水蒸气的氯气中加热到 400℃,钽仍能保持光亮,而在 500℃ 则开始被腐蚀。结果使钽变脆。在 300℃ 以上,钽和溴开始反应,对于碘蒸气,当温度达到赤热之前,钽一直仍保持惰性。

氯化氢和溴化氢气体在赤热时对钽有强烈的侵蚀作用。在 410℃ 时生成五氯化物,在 375℃ 时生成五溴化物。

当加热至 200℃ 或者甚至在更低的温度下,钽就开始与硫作用,生成钽的硫化物。

碳(碳黑、煤、石墨)及烃类,在 800—1100℃ 与钽作用,生成碳化物,高于 1400℃ 时发生完全的渗碳作用。钽与 CO_2 的作用类似于氧。温度低于 600℃ 时,CO 为金属所吸收,在高温时,则与 CO 反应,生成碳化物。

钽对于硫酸、硝酸、盐酸和王水呈惰性。它甚至不溶于沸腾的上述的酸中,钽对酸的抗腐蚀能力甚至可以与玻璃比较。钽能溶于氢氟酸与硝酸或硫酸的混酸中,也可溶于 40%HF 和 15% H_2O_2 的混合液中。

钽在碱中较不稳定,热的苛性碱溶液能迅速溶解金属钽。熔融碱可与金属钽反应,生成钽酸盐。

3.2 铌和钽的氢化物^[1-3,7-8]

3.2.1 Nb-H 体系和 Ta-H 体系

氢溶解在金属铌和金属钽中,占据了金属晶格中的四面体间隙位置。作无序或有序的分布,形成间隙固溶体。氢溶解在铌和钽中,导致金属晶格的轻微畸变,随着氢浓度不同,其晶格参数有不同程度的变化。

1. Nb-H 体系

Nb-H 体系的相图如图 24.35 所示。

α -相 α -相是氢以低浓度溶解在金属铌中作无序的分布所形成的固溶体。仍保留纯金属铌的体心立方晶格,但晶格膨胀,晶格参数 $a_0 = 332 \pm 2 \text{ pm}$ 。

α' -相 α' -相是氢以高浓度溶解在金属铌中作无序分布所形成的固溶体。

β -NbH β -相是氢在铌中作有序分布所形成的固溶体,具有面心正交晶格结构,空间群为 $C222$,晶格参数为 $a \approx b \approx a_c \sqrt{2}$,

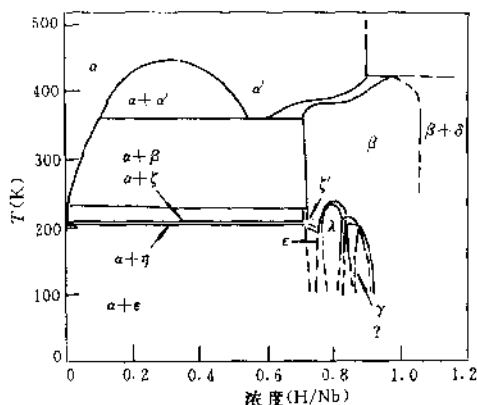


图 24.35 Nb-H 体系

$\epsilon \sim a_0$ 。氢原子以十分确定的间隔占据四面体间隙位置。

ζ -Nb-H 当 β -相冷却到 $-45 \sim -65^\circ\text{C}$ 时, 出现 ζ -相, 它是 β -相中有序地出现 H 空位而形成的。

ϵ -相 其组成为 Nb_4H_3 , 具有斜方晶格结构, $a \sim b \sim 2a_0 \sqrt{2}$, $c \sim a_0$ 。

δ -相 其组成与 NbH_2 一致, 具有 CaF_2 型结构, 金属原子按面心立方晶格排列, 氢原子有序地占据四面体间隙位置, 金属原子的晶格参数由 453.6pm 到 $455.6 \pm 2\text{pm}$ 。

γ -相 其组成接近 $\text{NbH}_{0.9}$, 是一种假立方、高浓度的低温相, 在低于 200K 时能稳定存在。

λ -相 是一个有序相。

2. Ta-H 体系。

Ta-H 体系的相图如 24.36 所示。

α -相 α -相是氢溶解在金属钽中, 作无序的分布所形成的固溶体。氢的浓度可以很高。其晶格参数与氢浓度的依赖关系可以表示为:

$$a = 0.3306 + 0.015c(\text{nm})$$

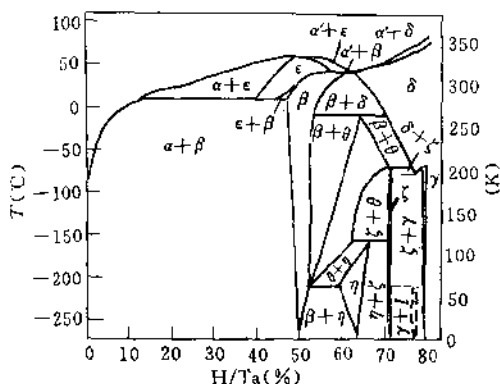


图 24.36 Ta-H 体系

其中 $c = H/Ta$ 。在室温时, $c \approx 0.25$ 。

β-相 β-相是一种有序的低浓度相,其组成为 Ta_2H 。

γ-相 γ-相是一种低温相。

ζ-相 其组成为 Ta_3H_5 , 空间群为 $I222$, $a < a_0 \sqrt{2}$, $b = 2 \sqrt{2} \cdot a_0$, $c \approx 2a_0$ 。在温度低于 -23°C 或 -20°C 时发现有此相。

δ-相 δ-相是一种高浓度相,组成为 TaH_{1-x} , 具有 $\beta\text{-NbH}$ 的结构。

ε-相 ε-相是一个低浓度高温相。

3.2.2 氢化铌

在氢气流中加热金属铌粉末,或用氢气还原 $NbOCl_3$,可以得到氢化铌。当以金属铌为阴极,在稀硫酸溶液中电解时,铌吸收氢。将铌加热到红热,然后投入水中,铌置换并吸收氢。用这些方法得到的氢化铌,在组成上相当于化学式 NbH 。但通常只得到接近于这个组成的氢化物。

在常温的空气中,铌的氢化物是稳定的。但当升高温度,可以通过抽真空的办法把氢完全除去。在 250°C , 氢化铌相对来说还是很稳定的。但在 300°C 和 350°C 形成的产物则是不稳定的。其失重

情况如图 24.37 所示。在 342℃ 下抽真空, 反应产物便分解。

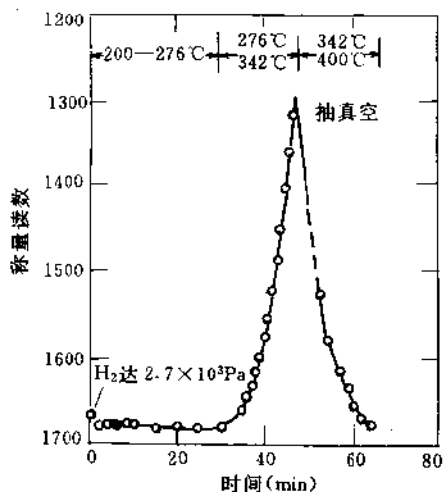


图 24.37 铌的氢化物

氢化铌呈深灰色, 性质极脆。其密度随制备条件不同而变化在 $6.0-6.6 \text{ g/cm}^3$ 之间。氢化铌不溶于盐酸、硝酸、稀硫酸和王水。但被浓硫酸、氢氟酸和熔融的硫酸氢钾所侵蚀。当在空气中加热, 它迅速燃烧, 生成 Nb_2O_5 和水。氢化铌与硫作用生成黑色的硫化物。与氯和盐酸作用生成铌的氯化物。

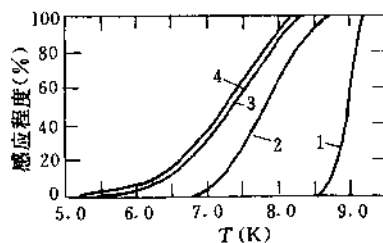


图 24.38 转变成超导状态的范围与铌中氢含量的关系

1-Nb; 2-Nb+5.06% H; 3-Nb+9.89% H; 4-Nb+32.76% H

氢化铌在 15K 时具有超导性。图 24.38 表示转变成超导状态的范围与铌中氢含量的关系。

3.2.3 二氢化铌

当用稀氢氟酸和铌粉末相互作用,得到一种金属状残渣,其含氢量超过组成为 $\text{NbH}_{1.0}$ 。当用金属铌作阴极,在稀硫酸(6mol/L)中进行电解,铌阴极经氢化作用,生成一种组成为 NbH_2 的二氢化铌。二氢化铌的均匀范围是 $\text{NbH}_{2.00}$ 到 $\text{NbH}_{2.07}$,具有萤石型的结构,晶格参数为 456.3pm。二氢化铌十分不稳定,当将新鲜制成的二氢化铌直接放置在 $1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 的真空系统中,在短时间内,有一半氢失去,结果得到一氢化铌。在 0.13Pa 真空系统中,经过 30min,约失去 5% 的氢。若将二氢化铌置于空气中,首先会失去高于组成为 $\text{NbH}_{2.00}$ 的过量的氢,接着便分解为一氢化铌。二氢化铌产生 1bar 的氢的离解温度为 31℃。

3.2.4 钽的氢化物

在氢气氛中加热钽,可得到钽的氢化物。通常只得到组成为 $\text{TaH}_{0.8}$ 的氢化物。要得到 TaH 是困难的。在一个不断抽真空的系统中,将 $\text{TaH}_{0.8}$ 和 $\text{TaH}_{0.8}$ 加热到 500℃,经 1h,钽中的氢便完全被除去。

钽的氢化物呈暗灰色,质硬性脆, $\text{TaH}_{0.76}$ 的密度为 15.1g/cm³,其电阻为金属钽的 2 倍。钽的氢化物对化学试剂的作用像纯金属的性质。钽的氢化物在低温时具有超导性。

3.3 铌和钽与 III A—VI A 族元素的

二元化合物^[1-4,6,7,9-11,13,15]

3.3.1 铌和钽的硼化物

将金属铌或钽与单质硼的粉末混合物在抽真空的石英管中加

热到 1100—1200℃, 可以得到成份和纯度都控制得很好的硼化物。将含有 NbCl_5 (TaCl_5), BBr_3 和氢的气相在一个热的表面或热丝上, 用气相沉积法, 也可以得到铌和钽的硼化物。用熔盐电解法可以得到 NbB_2 和 TaB_2 。用 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 为原料, 通过表 24. 34 中所列的反应, 也可以得到 NbB_2 和 TaB_2 。 NbB_2 和 TaB_2 的生成自由能 ΔG° 列于表 24. 34 中。

无论在化学计量上或结构上, 铌和钽的硼化物都不遵守化合价的一般概念。

Nb-B 体系和 Ta-B 体系的相图如图 24. 39 和图 24. 40 所示。

表 24. 34 NbB_2 和 TaB_2 的生成自由能

化合物	反 应	ΔG° (kJ/mol)
NbB_2	$0.5\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 + 55\text{C} = \text{NbB}_2 + 5.5\text{CO}$	$-1471.15 + 0.9776T$
	$0.5\text{Nb}_2\text{O}_5 + 0.5\text{B}_4\text{C} + 2\text{C} = \text{NbB}_2 + 2.5\text{CO}$	$-553.79 + 0.4448T$
	$0.5\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{B} + 2.5\text{C} = \text{NbB}_2 + 2.5\text{CO}$	$-524.93 + 0.4424T$
	$0.5\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{B} + 2.5\text{C} = \text{NbB}_2 + 2.5\text{CO}$	$-856.67 + 0.4539T$
TaB_2	$0.5\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 + 5.5\text{C} = \text{TaB}_2 + 5.5\text{CO}$	$-1474.9 + 0.9889T$
	$0.5\text{Ta}_2\text{O}_5 + 0.5\text{B}_4\text{C} + 2\text{C} = \text{TaB}_2 + 2.5\text{CO}$	$-557.57 + 0.4565T$
	$0.5\text{Ta}_2\text{O}_5 + 2\text{B} + 2.5\text{C} = \text{TaB}_2 + 2.5\text{CO}$	$-528.70 + 0.4583T$
	$0.5\text{Ta}_2\text{O}_5 + 4.5\text{B} = \text{TaB}_2 + 2.5\text{BO}$	$-860.44 + 0.4656T$

NbB_2 和 TaB_2 具有一般二维网状硼化物的结构, 硼原子按层状排列, 像石墨一样为六角网状, 金属原子 (Nb , Ta) 插入到硼原子层的间隙位置之中。在铌和钽的二硼化物中, 当硼原子的含量低于 66.7% B 原子时, 则形成不完全的硼网格子, 若硼的含量高于 66.7% B 原子时, 多余的硼插入到六方网格之中。

在 Ta_2B 中, 硼原子以孤立原子的形式分布于按密堆积排列的钽原子层之间的三角棱柱或正方棱柱的间隙位置之中, 硼—硼距离为 243pm。

在 NbB 和 TaB 中, 硼原子形成一条曲折的单链。在 NbB 的单链中, 硼—硼的距离为 186pm, 键角为 116—117°。在 TaB 的链

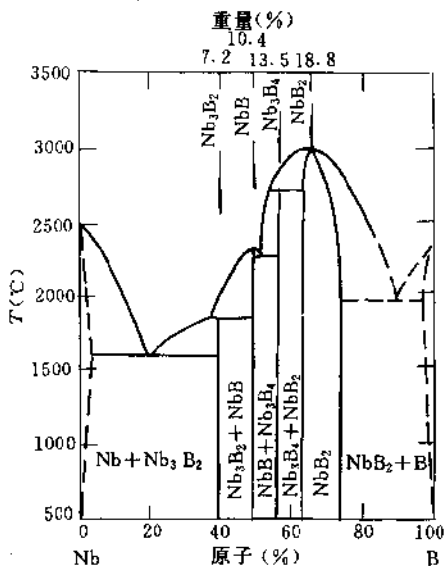
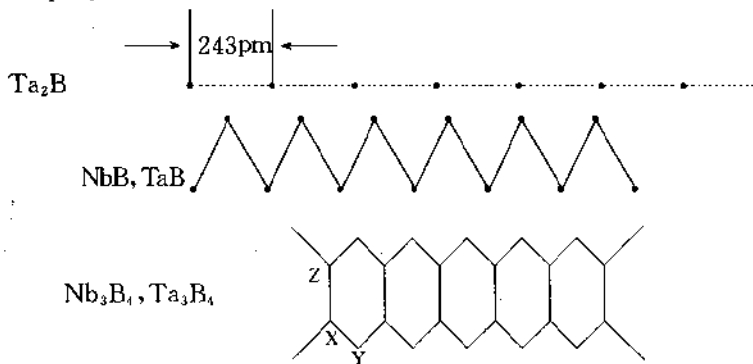


图 24.39 铌-硼体系

中,硼原子间的距离为 177pm,键角为 116° 。

在 Nb_3B_4 和 Ta_3B_4 , 硼原子形成复链, 在 Nb_3B_4 的复链中, 硼原子间的距离 $X-Y=184\text{pm}$, 而将复链对分为单链的相邻的 B-B 距离 $X-Z=158\text{pm}$ 。相应于 Ta_3B_4 的 $X-Y=185\text{pm}$, $X-Z=157\text{pm}$ 。



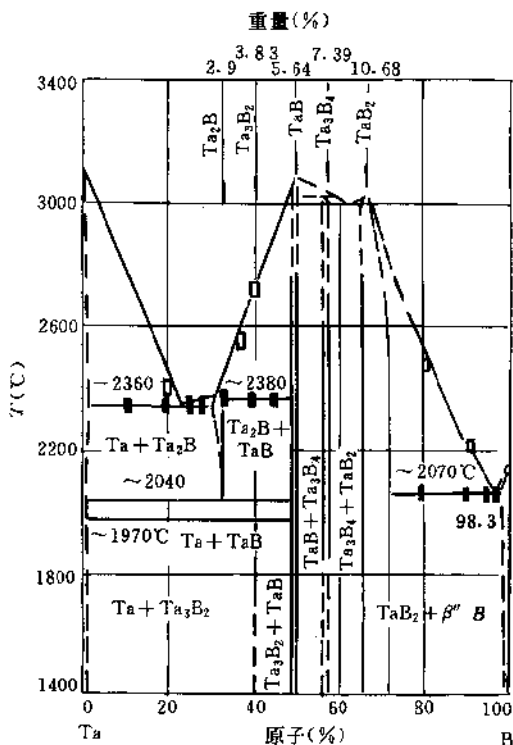


图 24.40 钽-硼体系

铌和钽的主要硼化物的一些性质列于表 24.35。

NbB_2 呈灰色,其晶体硬度很大,可以割切水晶和黄玉, NbB_2 在熔点的温度下分解为 NbB 。 NbB_2 和 TaB_2 在 $1100-1200^{\circ}\text{C}$ 时氧化很快,在稍低的温度下加热,则在硼化物表面形成玻璃状的具有保护性的氧化物膜。

铌和钽的硼化物缓慢地溶于硫酸、氢氟酸或硝酸和氢氟酸的混合酸中,它不溶于盐酸、硝酸以及王水。但能迅速溶于熔融的碱、碳酸盐、酸式硫酸盐和过氧化钠之中。

表 24.35 铌和钽的硼化物的性质

		NbB	NbB ₂	TaB	TaB ₂
熔点(°C)		2000	2458±10	—	3000
密度(g/cm ³)		6.9	8.57	14.29	12.50
晶体结构	空间群	$D_{4h}^{2d}-C_{mc}$	$D_{6h}-C6/mmm$	$D_{4h}^{2d}-C_{mc}$	$D_{6h}-P6/mmm$
	结构型式	斜方	六方	斜方	六方
	晶格参数(pm)	$a_0=329.8$ $b_0=871.4$ $c_0=313.7$	$a_0=308.6$ $c_0=330.6$	$a_0=327.6$ $b_0=866.9$ $c_0=315.7$	$a_0=308.8$ $c_0=324.1$
硬度(莫氏)		—	8	—	8
比电阻($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)		64.5	65.5	100.0	88.5
导热系数(J/cm ² ·s·K)		—	0.167	—	0.109
生成焓(kJ/mol)		—	-246.9	—	-192.5
熵(J/K·mol)		—	43.5	—	58.2
ΔS_{298}° (J/K·mol)		—	5.4	—	-45.2

3.3.2 铌和钽的碳化物

在真空和高温下使金属铌或钽与碳直接反应,可以得到铌或钽的碳化物,其反应的自由焓变 ΔG° 列于表 24.36 中,将 Nb₂O₅ (Ta₂O₅) 先用 H₂ 还原为 Nb₂O₃ (Ta₂O₃), 然后加入需要量的碳,使 Nb₂O₃ (Ta₂O₃) 还原,也可以得到铌(钽)的碳化物。

表 24.36 铌和钽的碳化物的 ΔG°

反 应	温度(K)	ΔG° (J/mol)
$\text{Nb} + \frac{1}{2}\text{C} = \text{NbC}_{0.5}$	298—1800	$-89538 - 9.12T \lg T + 32.47T + 0.01617T^2 + 0.0927T^{-1}$
$\text{Nb} + \text{C} = \text{NbC}$	298—1800	$-142172 - 23.6T \lg T + 74.43T + 3.87 \times 10^{-2}T^2 - 0.2057T^{-1}$
$2\text{Ta} + \text{C} = \text{Ta}_2\text{C}$	298—3000	$-142243 + 5.573T$
$\text{Ta} + \text{C} = \text{TaC}$	298—3000	$-161071 + 5.573T$

铌和钽的碳化物属于间隙型碳化物。Nb-C 体系和 Ta-C 体系的相图如图 24.41 和图 24.42 所示。碳化铌 NbC 和碳化钽 TaC

的性质列于表 24.37。

表 24.37 NbC 和 TaC 的性质

性 质	NbC	TaC
熔点(°C)	3500	3800, 4730
沸点(°C)	4300	5500
晶体结构结构型式	面心立方	面心立方
晶格参数(pm)	$a=446.1$	$a=445.5$
密度(g/cm ³)	7.85	14.5
硬度(莫氏)	—	9
在 50 超负荷下的显微硬度(kg/mm ²)	2470	1800—1952
导热系数(J/cm·s·K)	0.142	0.222
比电阻($\mu\Omega\cdot\text{cm}$), 20°C	74—150	30
超导性	低于 9K	低于 10K
生成热 ΔH_f° (kJ/mol)	-140.6 ± 2.5	-144.8 ± 3.8
S°_{298} (J/K·mol)	37.2 ± 2.9	42.3 ± 0.87
ΔS°_{298} (J/K·mol)	-4.98	-5.31

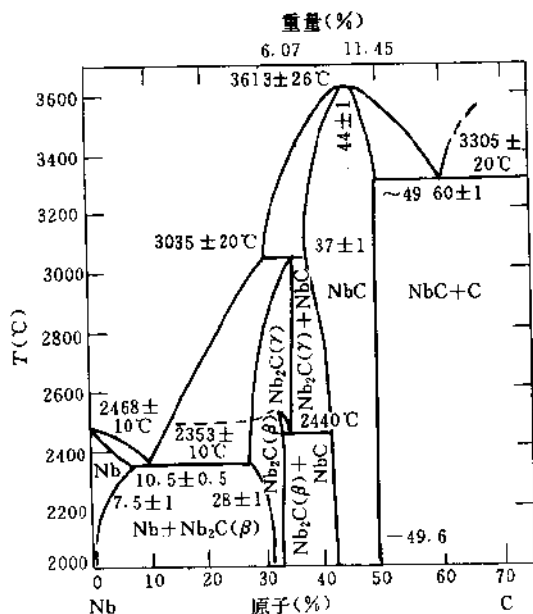


图 24.41 铌-碳体系

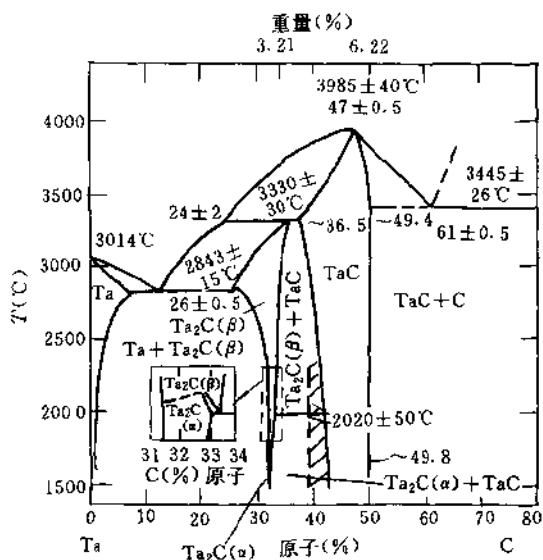


图 24.42 钽-碳体系

NbC 是一种灰褐色的金属状粉末, 具有淡紫色光泽, 对无机酸的抗腐蚀性能良好, 它甚至不溶于氢氟酸和王水, 只溶于硝酸和氢氟酸的混合酸中, 在空气中于 $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$, NbC 开始强烈地氧化, 并会发生去碳作用。但在纯氮气气氛中, 加热到 2500°C 时仍保持稳定。在 $\text{N}_2\text{--H}_2$ 混合气氛中加热时会转化为氮化物。

Nb_2C ($\text{NbC}_{0.5}$) 具有十分狭窄的均匀范围, 组成为 $\text{NbC}_{0.5}$ 时其密度为 7.83g/cm^3 。 Nb_2C 的生成焓 $\Delta H_{f,298} = -190.0\text{kJ/mol}$ 。 Nb_2C 与 Nb_2N 形成固溶体。当有氧进入 Nb_2C 晶格时, 它转化为 $\text{Nb}_2(\text{C}, \text{O})$ 。

TaC 呈金色, 均匀范围是 $\text{TaC}_{0.58}\text{--TaC}_{0.99}$ 。当在氮气或真空中加热时, 它会失去部分碳。 TaC 对各种试剂的作用十分稳定, 仅溶于硝酸和氢氟酸的混合酸中, 但在高温时受王水侵蚀。在空气中, 当温度低于 $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ 时不被氧化, 不与氯气起作用, 在加

热时,碳化钽倾向于与氮和氨结合,形成氮化物。

NbC 和 TaC 转变为超导状态的温度随相的组成而异。NbC_{0.977} 和 NbC_{0.829} 的转变温度依次为 11.1K 和 1.05K。对于 TaC_{0.987} 和 TaC_{0.848}, 则温度依次为 9.7K 和 2.04K。NbC 和 TaC 则降低到 2.0K。

3.3.3 铌和钽的硅化物

将金属铌(钽)的粉末和硅粉末混合物在氩气保护下,经高温反应,可以得到 NbSi₂, TaSi₂。用气相沉积法,使铌和钽的五氯化物与四氯化硅在氢存在时相互作用,也可以得到铌和钽的硅化物,反应的自由焓变 ΔG° 列于表 24.38。

表 24.38 铌和钽的硅化物的 ΔG°

反应	$\Delta G^\circ(\text{J/mol})$
$10\text{NbCl}_5 + 6\text{SiCl}_4 + 37\text{H}_2 = 2\text{Nb}_5\text{Si}_3 + 74\text{HCl}$	$-3598240 + 3640T$
$2\text{NbCl}_5 + 4\text{SiCl}_4 + 13\text{H}_2 = 2\text{NbSi}_2 + 26\text{HCl}$	$-1422560 + 2067T$
$2\text{TaCl}_5 + \text{SiCl}_4 + 7\text{H}_2 = \text{Ta}_2\text{Si} + 14\text{HCl}$	$-711280 + 604T$
$10\text{TaCl}_5 + 6\text{SiCl}_4 - 37\text{H}_2 = 2\text{Ta}_5\text{Si}_3 + 74\text{HCl}$	$-3897814 + 3423T$
$2\text{TaCl}_5 + 4\text{SiCl}_4 + 13\text{H}_2 = 2\text{TaSi}_2 + 26\text{HCl}$	$-1506240 + 2008T$

Nb-Si 体系和 Ta-Si 体系的相图如图 24.43 和图 24.44 所示, 铌和钽硅化物的性质列于表 24.39。

表 24.39 铌和钽硅化物的性质

性质	Nb ₅ Si ₃	NbSi ₂	Ta ₅ Si ₃	TaSi ₂
熔点(°C)	2480	1950	2500	2400
沸点(°C)				5347
密度(g/cm ³)	6.56(α -型) 7.34(β -型)	5.29	11.6	8.83
晶体结构	空间群	$D_{4h}^{11} - 14/mcm$	$D_{4h}^{11} - 14/mcm$	$D_{4h}^{11} - P6_322$
	结构形式	V ₅ Si ₃ 四方	CrSi ₂ 六方	W ₅ Si ₃
	晶格参数	$a_0 = 1002.6$	$a_0 = 478.5$	$a_0 = 988$
	晶格参数(pm)	$c_0 = 507.17$	$c_0 = 657.6$	$c_0 = 506$
				CrSi ₂ 六方
				$a_0 = 477.3$
				$c_0 = 655.2$
$\Delta H^\circ_{f298}(\text{kJ/mol})$	-485.3 ± 103.8	-138.1 ± 47.7	-334.7 ± 31.8	-119.2 ± 11.9
$\Delta S^\circ_{298}(\text{J/K} \cdot \text{mol})$	—	—	16.8 ± 26.4	-3.89 ± 6.01

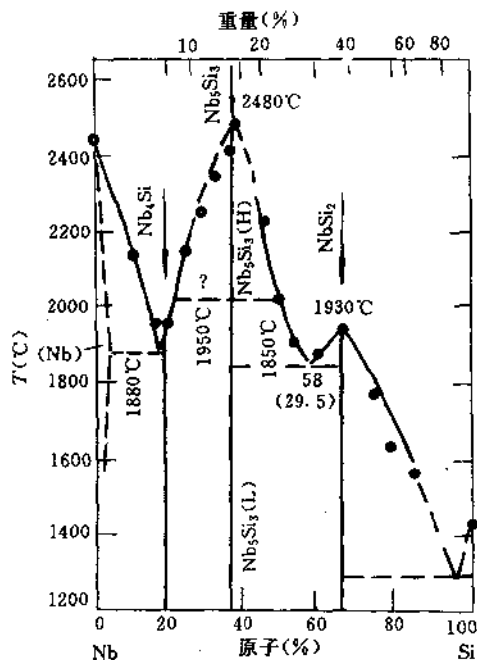


图 24.43 铌-硅体系

Nb_5Si_3 有两个变体： $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 和 $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 。 $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 低于 2000°C 能稳定存在， $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 在 2000—2480°C 能稳定存在， α -和 β -相转变温度为 2000°C。这两种变体只存在于纯的 Nb-Si 体系中。

NbSi_2 能迅速地完全溶于硝酸和氢氟酸的混合酸中，以及硫酸和磷酸的混合酸中，但不溶于其他无机酸。在熔融的 Na_2CO_3 和 NaOH 中则迅速分解。

Ta_5Si_3 有两个变体： $\alpha\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ (低温型)， $\beta\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ (高温型)， $\alpha\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ 在低于 1900°C 时能稳定存在。

TaSi_2 对化学试剂侵蚀的抵抗能力极好。只有温度升高时才被卤素侵蚀。氢氟酸、氢氟酸和硝酸的混酸以及熔融的碱是 TaSi_2 良好的溶剂。 TaSi_2 于 1500°C 空气中有良好的稳定性。

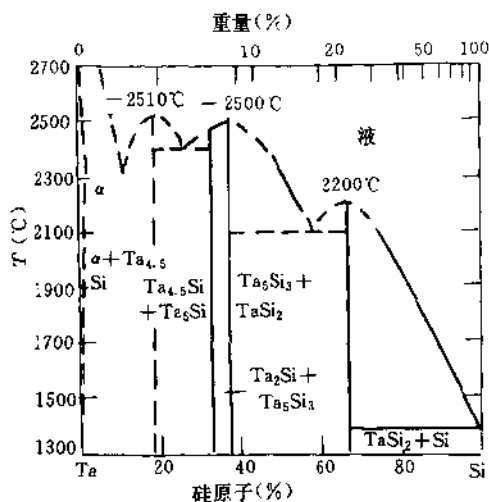


图 24.44 钽-硅体系

3.3.4 铌和钽的氮化物

将金属铌在温度为 1100—1350°C 之间与氮作用,或将钽在 800—1500°C 之间与氮作用,可以生成铌和钽的氮化物。若用不含氧的干燥的氨气为氮化剂,其效果比用氮更好,也可以用铌和钽的金属氧化物加碳或镁、钙等还原剂,在氮气存在的条件下,使还原反应和氮化反应同时进行而得到相应的氮化物。

铌和钽的氮化物是属于金属间化合物,在组成上经常不是严格地遵守化学计量式。它们能形成均匀区很宽的非整比化合物相,如表 24.40 所示, δ -相是固溶体,在低温和氮浓度高的条件下, δ -相和 δ' -相以及 ϵ -相存在的范围依赖于氮气的压力。当温度超过 1500°C 时,仅存在 α -、 β -和 γ -相。当温度低于 1230°C 时,只有 α -、 β -、 γ -和 ϵ -相稳定存在。在所有研究的温度下, δ' -相是个亚稳相。

铌和钽的氮化物的性质列于表 24.41 中。铌和钽的氮化物非

表 24.40 铌和钽的氮化物的性质

化合物	对称性	空间群/构型	均匀范围	晶格参数(μm)	
				a_0	c_0
β -Nb ₂ N	六方	$D_{3h}^2-P6_3/mmc; W_2C$	NbN _{0.46} -NbN _{0.50}	305.9	499.6
γ -NbN	四方	—	NbN _{0.75} -NbN _{0.79}	438.6	433.5
NbN	六方	$D_{3h}^2-P6_3/mmc; WC$	NbN _{0.80} -NbN _{0.90}	295.0	277.2
δ -NbN _{1-x}	立方	$O_h-Fm\bar{3}m; NaCl$	NbN _{0.36} -NbN _{0.98}	438.8	—
δ' -NbN	六方	$D_{3h}^2-P6_3/mmc; NiAs$	NbN _{0.92}	296.8	554.9
ϵ -NbN	六方	10% $P\bar{6}C_2$; 90% $P6_3/mmc$	NbN _{1.00} -NbN _{1.98}	295.91	1127.14
Ta ₂ N	六方	$D_{3h}^2-P6_3/mmc; W_2C$	TaN _{0.36} -Ta ₂ N _{0.5}	304.20	492.30
δ -Ta ₂ N	六方	$D_{3h}^2-P6_3/mmc; WC$	TaN _{0.80} -Ta ₂ N _{0.90}	292.5	287.6
ϵ -Ta ₂ N	六方	$D_{3h}^2-P6_3/mmc; CoSn$	TaN _{0.98} -Ta ₂ N _{1.00}	519.13	291.08

常脆,抗氧化能力较差,与其它间隙相(碳化物、硼化物、硅化物)比较,氮化物有较高的离解压和较差的烧结性。氮化物抗氧化性差的原因是存在结构上的缺陷,这种缺陷的存在有利于氧的溶解,氮化物的熔点虽然高,但是由于它们比较容易离解,因此,决定它们的最高使用温度的不是熔点而是离解温度。M-N(M=Nb, Ta)结合较弱,金属铌和钽的体心立方晶格,不大合适的空隙尺寸和较小的电负性等都不利于氮的溶解,氮化物熔融时都有失重现象,伴有 N₂ 逸出。

表 24.41 NbN 和 TaN 的性质

性质	NbN	TaN
熔点(°C)	2050, 2573	3360±50
$\Delta G_{(298)}^\circ$ (kJ/mol)	-230.12	-231.0
$\Delta H_{(298)}^\circ$ (kJ/mol)	-246.7	-243.1
$\Delta S_{(298)}^\circ$ (J/K·mol)	(-83.7)	-83.3
离解压(1230°C, Pa)	<10 ⁻²	<10 ⁻²
超导温度(K)	<1.94	<1.2

NbN 呈亮灰色,带黄色光泽,在空气中加热到 500—800℃被氧化。开始时形成三元相(Nb, N, O),然后生成 Nb₂O₅。在真空中加热到 2000℃时,铌的氮化物分解并失去部分氮而转变为 α -相。

铌和钽的氮化物具有超导性,转变为超导状态的临界温度其数值有不同的报道,如 NbN 依次为 1.31K, 14.7K, 15.2K, 15.6K 等。 δ -NbN 为 16K, ϵ -NbN 为 1.2K。临界温度数据波动很大,原因之一是临界温度取决于相的成分。曾发现,在 NbN₁₋₂ 系列中,不是在化学计量的氮化物,而是在氮含量稍低的条件下,临界温度达到最大值。

3.3.5 铌和钽与磷、砷、锑、铋的化合物

在一根盛有金属铌和磷的管子中,加热到 500℃,得到一种组成为 NbP_{0.98} 的磷化物,其均匀范围是 NbP_{0.81}—NbP_{1.2}。 α -NbP 的组成为 NbP_{0.95}, β -NbP 的组成为 NbP_{1.30}。在这两个相中,晶体具有二维的层状结构,当中每一个铌原子被四个处于同一层中的磷原子所围绕。在 α -NbP 中,这些磷原子彼此间近于无序状态,而在 β -NbP 中,磷原子作有序排列。也制备了 NbP₂, NbP₂ 的热稳定性较 NbP 低。NbP₂ 在真空中于 650℃ 时转化为 NbP。所有铌的磷化物都是灰黑色的金属状物质。在室温下,它们不受水或稀酸的侵蚀,在空气中加热时,它们燃烧并转化为五氧化物。

在 750—950℃ 下使金属钽与磷反应,得到 TaP 和 TaP₂ 两个化合物。TaP 有两种变体: α -TaP 和 β -TaP。TaP 在室温下不受水或稀酸的侵蚀,但能溶于沸腾的浓硫酸、硝酸和王水中,在空气中加热,它燃烧生成白色的氧化物。

已知的铌和钽的砷化物、锑化物和铋化物的晶体性质列于表 24.42。

表 24.42 铌和钽的砷化物、锑化物和铋化物的晶体性质

化合物	对称性	空间群, 构型	晶 格 参 数			
			a_0 (pm)	b_0 (pm)	c_0 (pm)	β (°)
NbAs	四方	$C_{4v}^1 - I4_1md$	345.17	—	1168.0	—
NbAs ₂	单斜	$C_{2h}^2 - C2/m$	935.7	338.23	779.2	119.46
Nb ₃ As	四方	$C_{4h}^2 - P4_2/n; Ti_2P$	1028.9	—	519.1	—
TaAs	四方	$C_{4v}^1 - I4_1md; NbAs$	343.7	—	165.6	—
TaAs ₂	单斜	$C_{2h}^2 - C2/m; NbAs_2$	935.0	338.8	776.0	119.75

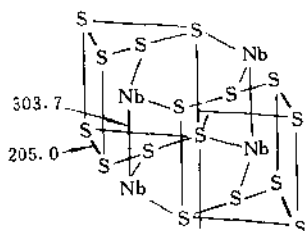
续表 24.42

化合物	对称性	空间群, 构型	晶 格 参 数			
			a_0 (pm)	b_0 (pm)	c_0 (pm)	$B(^{\circ})$
Ta ₃ As	四方	$C_{4h}-P4_2/n; Ti_3P$	1030.1	—	511.0	—
Nb ₃ Sb	立方	$O_h-Pm\bar{3}m; \beta-W$	526.43	—	—	—
Nb ₃ Sb ₄	四方	$C_{4h}-I4/m; Ti_3Te_4$	1031.4	—	355.66	—
NbSb ₂	单斜	$C_{2h}-C2/m; NbAs_2$	1023.9	363.19	833.3	120.07
Ta ₃ Sb	立方	$O_h-Pm\bar{3}m; \beta-W$	525.95	—	—	—
Ta ₃ Sb ₄	四方	$C_{4h}-I4/m; Ti_3Te_4$	1024.8	—	833.3	—
TaSb ₂	单斜	$C_{2h}-C2/m; NbAs_2$	1022.18	364.47	354.60	120.39
Nb ₃ Bi	立方	$O_h-Pm\bar{3}m; \beta-W$	532.0	—	829.15	—

V A 族元素(N, P, As, Sb, Bi)随着原子序数的增加, 由非金属向金属过渡, 当铌和钽与这些元素结合时, 可以观察到键的类型的变化。而 Nb-Sb 体系和 Ta-Sb 体系是一个转折点。铌和钽的砷化物都是正常的共价键化合物, 而铌和钽的锑化物既有共价键成分, 也有金属键成分。

3.3.6 铌和钽的硫、硒、碲化合物

用 CS₂ 或 CS₂ 与 H₂S 的混合气体与 Nb₂O₅ 在 900—1300℃ 反应, 可以得到组成接近于 NbS₂ 的产物。用这个方法得到的 NbS₂ 完全不含氧。将单质硫和铌放在经抽真空后封闭的石英管中加热到 700℃, 经 4d 后, 可以得到组成为 NbS 的产物。在石英管中加热

图 24.45 NbS₃ 晶体结构

不同量的铌和经过纯化的硫, 可以得到组成不同的产物: NbS_{2.25}, NbS_{5.72}, NbS_{1.56}, NbS_{1.48}, NbS_{1.02} 和 NbS_{0.29}。

对 Nb-S 体系的研究表明, 最少存在 7 个物相。其中一些晶体的性质列于表 24.43 中。

NbS₃ 的晶体结构如图 24.45 所示, 它包含有 [S₂]²⁻ 基和铌-铌键

表 24.43 铌和钽硫化物晶体的性质

化合物	均匀范围	对称性	空间群	晶格参数			参考文献
				a_0 (pm)	b_0 (pm)	c_0 (pm)	
Nb_2S_2	$0 \leq x \leq 0.3$	六方	—	332		646 ¹⁾	a)
$2\text{HNb}_{1-x}\text{S}_2$	$0.3 \leq x \leq 0.43$	六方	$D_{3h}-P6_3/mmc$	331		1253 ²⁾	a)
$3\text{RNb}_{1-x}\text{S}_2$	$0.12 \leq x \leq 0.25$	菱形	$C_{3v}-R3m$	333		1780 ³⁾	a)
2H-NbS_2	—	六方	$D_{3h}-P6_3/mmc$	331		1189	a)
3R-NbS_2	—	菱形	$C_{3v}-R3m$	333		1781	a)
Nb_3S_4	—	六方	$C_{3h}-P6_3/m$	958.06		347.47	b)
Nb_{21}S_6	—	四方	$C_{3h}-I4/m$	1679.4		335.9	c)
NbS_3	—	单斜	$C_2^2-P2_1$ 或 $C_{3h}-P2_1/m$	494	674	1810	a)
1T-TaS_2	—	三方	$D_{3d}-P\bar{3}m1$	336		590	d)
$2\text{H}_{(0)}\text{-TaS}_2$	—	六方	$D_{3h}-P6_3/mmc$	331.5		1210	d)
3R-Ta_2	—	菱形	$C_{3v}-R3m$	332		1790	d)
6R-TaS_2	—	菱形	$C_{3v}-R3m$	333.5		3585	d)
TaS	—	六方	—	102		599	d)
$2\text{H-Ta}_{1-x}\text{S}_2$	$0.2 \leq x \leq 0.35$	六方	$D_{3h}-P6_3/mmc$	329.5		1245 ⁴⁾	d)

续表 24.43

化合物	均匀范围	对称性	空间群	晶格参数				参考文献
				a_0 (pm)	b_0 (pm)	c_0 (pm)	$\beta(^{\circ})$	
3R-Ta ₁ +S ₂	y≈0.15	菱形	C _{3v} -R3m	331		1820	—	d)
6R-Ta ₁ +S ₂	z≈0.2	菱形	—	331.5			—	d)
Ta ₃ S ₃	—	斜方	(?)P ₂ ¹ ₁ -C222 ₁	3680.4	1517.3	334.0	—	c)
Ta ₂ S	—	斜方	D _{2h} ¹¹ -Pbcm	738.1	557.4	1519.5	—	f)
Ta ₆ S	—	单斜	C _{2h} ² -C2/c	1415.8	528.4	1478.9	118.1	f)

1) y≈0.3.

2) 按 Nb_{1.3}S₂.3) 按 Nb_{1.19}S₂.4) 按 Ta_{1.2}S₂.a) F. Jellinek, G. Brauer and H. Müller, *Nature*, **185**(1960)376.b) A. F. J. Roysink, F. Kodijk, A. J. Waggoner and F. Jellinek, *Acta Cryst.*, **24B**(1968)1614.c) H. F. Franzen, T. A. Beineke and B. R. Conrad, *Acta Cryst.*, **24B**(1968)412.d) F. Jellinek, *J. Less-Common Metals*, **4**(1962)9.e) E. Bjerkelund and A. Kjekshus, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **328**(1964)235.f) H. F. Franzen and J. G. Smeggil, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**(1969)2814.

(304pm),两个三角棱柱体通过硫原子而连接起来,这些硫原子形成接近于两边相等的三角形。在这个三角形中,硫-硫的距离依次是:短边长 205pm,两条较长的边为 332—378pm。

用 CS_2 或 CS_2 和 H_2S 的混合气体与 Ta_2O_5 在 900—1300℃ 反应,可以得到 TaS_2 。用制备铌的硫化物相似的方法,可以得到 TaS_3 和 TaS_2 相。这两个物相与硫形成范围宽广的固溶体。此外,也可制得铌的低价硫化物,其组成范围为 $\text{TaS}_{1.9-1.0}$ 和 $\text{TaS}_{1.0-0.3}$ 。

在 Ta-S 体系中,由于存在大量的中间相,并且由于反应不易达到平衡,所以,对它们的相图的研究是困难的。不同的作者用不同的符号表示同一物相(见表 24.44)。

这些硫化物可以分为三个组:

(1)三硫化物 TaS_3 。

(2)按化学计量组成的 TaS_2 ,但它们有不同的结构。

(3)按非化学计量组成的二硫化物相,其中含有附加的铌原子。

表 24.44 铌的硫化物¹⁾

一	二	三	四
	TaS	TaS	
1T-TaS ₂	1S-TaS ₂	TaS ₂	$\alpha\text{-TaB}_2$
2H-TaS ₂	2S-TaS		$\beta\text{-TaB}_2$
3R-TaS ₂	3S-TaS		
6R-TaS ₂	6S-TaS		
任意-TaS ₂	任意-TaS ₂		
3R-Ta _{1+z} S ₂	3S-Ta _{1+z} S ₂		$\gamma\text{-TaS}_2$
6R-Ta _{1+y} S ₂	6S-Ta _{1+y} S ₂		
2R-Ta _{1+z} S ₂	2S-Ta _{1+z} S ₂		$\alpha\text{-TaS}_{1.6}$

1)1S,2S,3S……分别代表在 c 轴方向上重复单元有 1,2,3……层 TaS_2 ;1T——一层,三角晶系;2H——两层,六方晶系;2R——两层,菱形。

铌和铌的硒化物和碲化物一般可以这样来制备,将一定比例的组分混合,置于一根石英管中,加热到 500—1000℃,在有些情况下,需要加热到 1350℃,经一周后,便可得到所需要的产物。为

了控制最终产物的成份,有时需要使反应物自反应温度慢慢冷却,有时却需要骤冷。用化学迁移反应可以制备出许多单晶。

Nb-Se 体系 在这个体系中,已确定有四个中间相,即 Nb_3Se_4 , Nb_3Se_4 , NbSe_4 和 $\text{Nb}_{1+x}\text{Se}_2$ 。

Nb-Te 体系 在这个体系中,已观察到四个相: Nb_3Te_4 , Nb_3Te_4 , NbTe_2 和 NbTe_4 。

Ta-Se 体系 在这个体系中,认为存在有两个中间相: $\text{Ta}_{1+x}\text{Se}_2$ 和 TaSe_3 。

Ta-Te 体系 存在两个中间相: TaTe_2 和 TaTe_4 或 TaTe_3 。

大多数铌和钽的二硒化物和二碲化物都具有高度的层状结构。可以认为,它们是由二维的无限的“层状分子”所构成的。这类“层状分子”是这样组成的:由两层阴离子作紧密堆积,在这两层阴离子中间容纳着金属阳离子,由此组成一个由三重原子层叠成的单元。有一个金属离子通常都有六个非金属阴离子作为其近邻,这些阴离子或者按八面体排列,或者按三角棱柱体排列。在三重原子层的单元内,键是十分强的,而在这些“层状分子”之间,仅存在弱的范德华力。

虽然这些“层状分子”可以由无限的“分子”堆积起来,但实际上只报道存在一、二、三、四和六层的结构。晶体的结合能明显地集中在分子层内,因而在密堆积排列方面,在能量上只有很少的差异。这样,对于某些金属,特别是钽,在平衡时不易确定它是按八面体排列还是按三角棱柱体排列。

NbSe 是蓝灰色粉末状,有金属光泽,除浓硝酸外,对一般酸、碱和一般溶剂有良好的稳定性。在惰性气氛中于 900 °C 仍能保持稳定。

3.4 铌和钽含有金属—卤素键的化合物^[1,2,5-7,12-14,16,17]

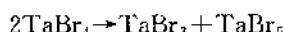
铌和钽的卤化物和卤氧化物是铌和钽的化合物中很重要的简

单化合物,有关它们的一些基本性质列于表 24.45 和表 24.46 中。铌和钽也形成各种类型的配合物,此外,铌和钽还形成一系列的原子簇化合物。

表 24.45 铌(V)和钽(V)的卤化物和卤氧化物晶体的性质

化合物	颜色	对称性	空间群	晶格参数				
				a_0 (pm)	b_0 (pm)	c_0 (pm)	$\beta(^{\circ})$	ρ 计算 (g/cm ³)
NbF ₅	白	单斜	$C_{2h}^3-C_2/m$	962	1243	512	96.1	3.54
TaF ₅	白	单斜	$C_{2h}^3-C_2/m$	964	1245	512	96.3	5.19
NbCl ₅	黄	单斜	$C_{2h}^3-C_2/m$	1830	1798	588.8	90.6	2.78
TaCl ₅	白	单斜	$C_{2h}^3-C_2/m$	1830	1798	588.6	90.6	3.76
NbBr ₅	红	单斜	$C_{2h}^3-C_2/m$	1920	1860	600	90.0	—
NbBr ₅	红	斜方	D_{2h}^9-Pbam	612.5	1292	1860	—	4.44
TaBr ₅	橙	斜方	D_{2h}^9-Pbam	612.5	1292	1860	—	5.24
NbBr ₅	红	斜方	D_{2h}^9-Pbam	612.7	1298	1855	—	4.44
TaBr ₅	橙	斜方	D_{2h}^9-Pbam	615.5	1329	1866	—	5.24
NbI ₅	黄铜色	单斜	$C_{2h}^6-P2_1/c$	1058	658	1388	109.1	5.29
TaI ₅	黑	斜方	—	645	1395	2010	—	5.809
NbO ₂ F	白	立方	$O_h^1-Pm\bar{3}m$	390.2	—	—	—	—
TaO ₂ F	白	立方	$O_h^1-Pm\bar{3}m$	389.8	—	—	—	—
Nb ₅ O ₇ F	白	斜方	$D_{2h}^{19}-Cmmm$	2067	383.3	392.7	—	4.37
Ta ₅ O ₇ F	白	斜方	—	1669.0	393.5	891.5	—	—
Ta ₅ O ₇ F	白	斜方	—	647.8	1049.6	390.7	—	—
Nb ₅ O ₁₂ F	白	斜方	—	615	1829	392	—	5.09
Nb ₁₇ O ₁₂ F	白	单斜	C_2^1-P2	2109	382.7	2302	116.2	—
Nb ₃₁ O ₇₇ F	白	单斜	C_2^3-C2	3754	383.2	2118	91.92	—
NbOCl ₂	白	四方	$D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$	1087	—	396	—	3.27
Nb ₅ O ₇ Cl	蓝—黑	斜方	$D_{2h}^{15}-Pmab$	1088	1553	384	—	—
TaCl ₄ F	黄	四方	$S_6^2-I\bar{4}$	1217	—	784	—	3.57

铌和钽的氟化物是热稳定性很大的化合物。而碘化物在高温下会分解为金属和碘。铌和钽的低价卤化物在加热时容易发生歧化作用。特别是四价和三价的溴化物和碘化物,例如四溴化钽按下式分解:



在铌和钽的卤化物中,相对于低价的卤化物来说,五卤化物中的卤素更容易被氧所取代,形成含有稳定的 M^{3+} 离子以及其他类型的卤氧化物。铌比钽更趋向于形成卤氧化物,铌和钽的卤化物大多数是挥发性的化合物,其中氟化物能很好地溶于水而只是部分地水解。其它卤化物则水解形成难溶性的产物。铌和钽的五卤化物属于共价分子型的化合物。

表 24.46 铌和钽的卤化物和卤氧化物的热力学性质

化合物	m. p.	b. p.	ΔH_f°	ΔH_v°	ΔH_g°	ΔH_d°	ΔH_i°	ΔS_f°	ΔS_v°	ΔS_g°	ΔS_d°
	°C		(kJ/mol, 298K)					(J/K · mol, 298K)			
NbF ₅	79.0	234.0	-1813	59.8	95.6	—	12.2	398	—	223	—
TaF ₅	97.0	229.0	-1904	54.4	—	—	—	378	—	—	—
NbCl ₅	203.4	247.4	-797.1	63.6	89.2	118.4	38.3	245	102	172	197
TaCl ₅	215.9	232.9	-858.6	54.8	95.4	140.6	41.6	249	108	194	131
NbBr ₅	254.0	365.0	-556.5	93.7	115.9	—	—	305	132	198	—
TaBr ₅	256.0	344.0	-598.3	61.5	106.3	—	45.6	305	99.6	184	—
NbI ₅	—	—	-270.3	—	—	—	—	343	—	—	—
TaI ₅	496	543	-292.9	75.7	82.4	—	6.69	—	—	—	—
NbCl ₄	—	—	-694.5	—	123.0	118.4	—	—	—	172	197
TaCl ₄	—	—	-702.9	—	136.0	113.0	—	—	—	169	202
NbCl ₃	—	—	-581.6	—	—	—	—	—	—	—	—
TaCl ₃	—	—	-546.0	—	—	175.3	—	—	—	—	245
NbOCl ₃	—	—	-880.7	—	109.6	—	—	130	—	—	185
TaOCl ₃	—	—	-892.5	—	—	—	—	—	—	—	—
NbOBr ₃	—	—	-747.3	—	—	—	—	—	—	—	—
NbOCl ₂	—	—	-774.0	—	—	—	—	—	—	—	—
TaOCl ₂	—	—	-786.6	—	—	—	—	—	—	—	—
Ta ₂ Cl ₁₅	—	—	-474.5	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb ₂ Cl ₁₄	—	—	-474.9	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb ₃ Cl ₈	—	—	-538.1	—	—	—	—	—	—	—	—

3.4.1 铌和钽的原子簇化合物

铌和钽在它们较低的氧化态中,形成非常大量的原子簇化合物。在结构上它们多数都可以归结为由含有 M_6X_{12} 或 M_6X_8 单元所构成($M=Nb, Ta; X=F, Cl, Br, I$)。在这些结构单元中,六个金属

原子构成一个八面体。金属原子彼此以金属-金属键结合。 M_6X_{12} 的结构见图 24.46,它是由 M_6 八面体中每条棱边有一卤素原子作桥式联接而成。而 M_3X_8 单元则是在 M_6 八面体的每个三角形平面上有一个卤素原子作桥式联接而成。

M_6X_{12} 单元可以下列的一定方式构成 M_6X_{15} 和 M_6X_{14} 等:

1. 被六个相似的其他单元所围绕,并与每一个这些单元共享一个卤素原子 X,在三维空间排列。从而使其组成变为 $M_6X_{12+6\times\frac{1}{2}} = M_6X_{15}$ 。

2. 被四个相似的其他单元所围绕,共享四个在一个平面上的附加的卤素原子。得到一个二维的层状结构,其组成为 $M_6X_{12+4\times\frac{1}{2}} = M_6X_{14}$ 。

3. 表现为一个阳离子 $[M_6X_{12}]^{n+}$ ($n=2,3$ 或 4)。中央离子团 $(M_6X_{12})^{n+}$ 与配位在金属原子外部空位置上的另外的卤离子及一些水分子,许多其它配位体都能充满这些位置,从而构成铌和钽的低价化合物的广泛的溶液化学。

此外,还发现了一个有趣的含有金属原子簇化合物系列(见图 24.47)。它可以这样来制备:



($M=Cs$ 或 Rb ; $X=Cl$ 或 Br)

所有四个物质都是同类型的。铌的氯化物和溴化物已经详细研究过,其结果是:四周 $Nb-Nb$ 键的平均长度是 295 和 305pm,同时在氯化物和溴化物中交联键的长度各自为 284 和 296pm。

$Nb_6F_{15}(NbF_{2.5})$ 在 NbF_5 存在并且有足够高的分解压时,使 NbF_5 热分解,可以得到 Nb_6F_{15} 。较为方便的制备方法是,控制一定的温度梯度,使金属铌与五氟化铌反应,在氩气保护下,分别将

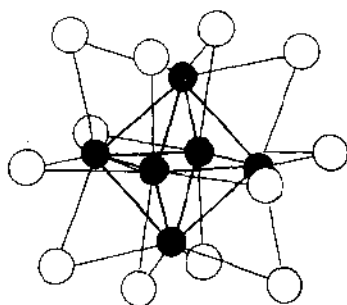


图 24.46 在 M_6X_{14} 中的 $[M_6X_{12}]^{n+}$ 结构单元

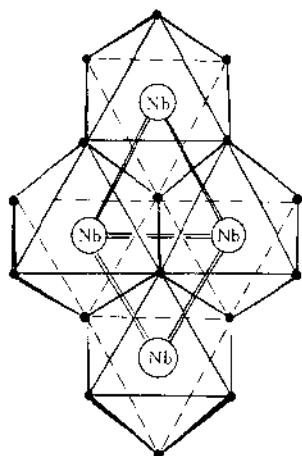


图 24.47 在 $M(Nb_4X_{12})$ 化合物中
重复的结构单元

• 卤素原子 ○ 铌原子

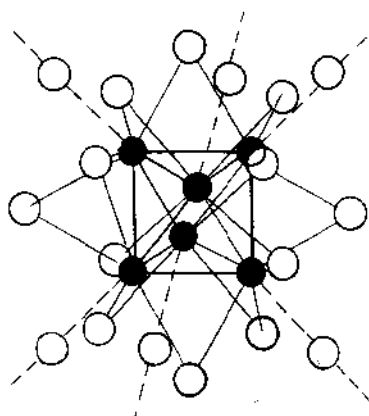


图 24.48 Nb_6F_{15} 晶体结构

铌箔和过量的 NbF_5 置于厚壁镍管内各一端,封闭之,铌端温度为 900°C , NbF_5 端温度为 400°C ,经 4d 后,过量的 NbF_5 经挥发除去。留下 Nb_6F_{15} 。用后一个方法得到的产物外观呈黑色,磨碎后呈棕色。 Nb_6F_{15} 在空气中稳定,甚至在加热时也不受一般的矿物酸或碱所侵蚀。在真空中加热到高于 700°C , Nb_6F_{15} 分解为金属和 NbF_5 。 Nb_6F_{15} 晶体的性质列于表 24.47 中,其结构如图 24.48 所示。 Nb_6F_{15} 具有形式电荷 +3,即 $[Nb_6F_{12}]^{3+}$ 。然而,未能观察到 $[Nb_6F_{12}]^{3+}$ 作为一个独立的离子存在。

表 24.47 铌和钽的原子簇化合物的性质

化合物	对称性	空间群	晶格参数 (pm)			金属—金属距离 (pm)		参考文献
			a_0	b_0	c_0	M(1)—M(1)	M(1)—M(2)	
Nb_6F_{15}	立方	$O_h, Im\bar{3}m$	819	—	—	280	280	a)
Nb_6Cl_{14}	斜方	$D_{2h}^{18}-Bbam$	1225.2	1101.9	1349.4	295—296	289	b)
Ta_6I_{14}	斜方	$D_{2h}^{18}-Bbam$	1244.5	1250.5	1500.0	307—309	279—282	c)

续表 24. 47

化合物	对称性	空间群	晶格参数(pm)			金属—金属距离(pm)		参考文献
			a_c	b_c	c_c	M(1)—M(1)	M(1)—M(2)	
$Ta_6Cl_{14} \cdot 7H_2O$	三方	$D_{3d} P\bar{3}1m$	936	—	880	—	—	d)
Nb_6I_{11}	斜方	$D_{2h}^{10} Pvcu$	1126.9	1530.9	1355.8	—	—	e)
Ta_6I_{13}	立方	$O_h^{10} Im\bar{3}m$	1102	—	—	—	—	f)
Ta_6Cl_{15}	立方	$O_h^{10} Ia\bar{3}d$	2028	—	—	292	292	g)
Ta_6Br_{15}	立方	$O_h^{10} Ia\bar{3}d$	2129	—	—	—	—	g)
$K_4Nb_5Cl_{18}$	单斜	$O_h^{10} C2m$	997	1651	947	291	291	h)
				$\beta = 115^\circ$				
$(NMe_4)_2Nb_6Cl_{18}$	三方	$D_{3d}^{10} P\bar{3}m1$	1085	—	861.5	—	—	i)

a) H. Schäfer, H. G. Schnering, K. J. Niehues and H. G. Nieder-Varenholz, *J. Less—Common Metals*, **9**(1965)95.

b) A. Simon, H. G. Schnering, H. Wohrle and H. Schäfer, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **339**(1965)155.

c) D. Bauer, H. G. von Schnering and H. Schäfer, *J. Less—Common Metals*, **8**(1965)388.

d) R. D. Burbank, *Inorg. Chem.*, **5**(1966)1491.

e) A. Simon, H. Schäfer and H. G. von Schnering, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **355**(1967)295.

f) D. Bauer and H. Schäfer, *J. Less—Common Metals*, **14**(1968)476.

g) D. Bauer and H. G. von Schnering, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **361**(1968)259.

h) V. A. Simon, H. G. von Schnering and H. Schäfer, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **361**(1968)235.

i) F. W. Kokinat and R. E. McCarley, Abstr. No. 118, 157th Meeting Amer. Chem. Soc., April 1969.

Ta_6Cl_{15} ($TaCl_{2.5}$) 当用“三温度”法制备三氯化钽时,若中间沉积区的温度足够高,则会得到组成为 $TaCl_{2.5}$ 的沉积物。 $TaCl_{2.5}$ 是黑色的晶体,不受水或稀酸所侵蚀。而被 2 或 5mol/L 的 NaOH 或 KOH 所分解。

$\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ ($\text{NbCl}_{2.33}$) 将 Nb_3Cl_8 放入一个铌质的有盖小皿中, 将小皿置于石英管内, 抽真空, 封闭之, 加热到 840°C , 经 3d, 可以得到无水 $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ 。 $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ 是黑色光亮的结晶, 在空气中稳定, 新制备时产物呈橄榄棕色。在潮湿的空气中, 后者能微溶于水, 得到一种具有水合 $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{3+}$ 离子特征的绿色的溶液。

$[\text{M}_6\text{X}_{12}]\text{X}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用钠汞齐还原 TaCl_5 , 得到一种绿色的化合物, 它微溶于水, 其组成是 $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。在溶液中, 这个化合物只有 $1/7$ 的氯能作为氯离子出现, 用钠汞齐还原 NbCl_5 , 可以得到 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2$ 。但产率很低, 若用钙还原, 则可得到最满意的结果。在 600°C 用铝还原 TaCl_5 , 可以得到 $[\text{TaCl}_{12}] \cdot \text{Cl}_2$ 。 $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 是暗绿色的结晶, $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为黑色的结晶。它们微溶于水, 易溶于乙醇, 生成绿色的溶液。这些化合物溶解在水中, 离解为 $\text{M}_6\text{X}_{12}^{2+}$ 和 2X^- , 即有两个卤素离子可以被取代。当加入化学计量的 KOH , 可以得到不溶性的氢氧化物沉淀。在水溶液中, 微溶性的 $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的行为像一个 $2:1$ 电解质。它可溶于稀酸, 在中性溶液中, 生成氢氧化物沉淀, 加入过量的酸后又重新溶解。在水溶液中, $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{3+}$ 离子被空气氧化, 生成 $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{4+}$ 。已经观察到 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$, $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ 和 $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]^{2+}$ 等离子都能发生这种反应。经氯化氢气体饱和的 $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液, 放在一个不加盖的烧瓶中, 则慢慢会有微晶析出, 其 Nb/Cl 比为 $6:16$ 。研究表明, 它是一个正三价的化合物, 其组成为 $\text{Nb}_6\text{Cl}_{15} \cdot \text{HCl}$ 。当没有氯化氢存在时, 在乙醇溶液中, 这个化合物转化为正二价的 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2$ 。

$\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$ ($\text{TaBr}_{2.5}$) 用金属钽还原五溴化钽蒸气。控制温度梯度为: $T_0(\text{TaBr}_3) = 330^\circ\text{C}$, $T_1(\text{TaBr}_{2.5}) = 450^\circ\text{C}$, $T_2(\text{Ta}) = 620^\circ\text{C}$, 可以得到 $\text{TaBr}_{2.5}$ 。 $\text{TaBr}_{2.5}$ 是黑色晶状的顺磁性物质, 在 90, 195 和 296K 时, 它的磁化率依次为 $\chi_s \cdot 10^6 = 0.42, 0.33, 0.26 \cdot \text{m} \cdot \text{u}$ 。其 X 射线粉末图与 $\text{TaCl}_{2.5}$ 的很相似, 并认为这两个化合物有相同的结构。

$\text{Ta}_6\text{Br}_{14}$ ($\text{TaBr}_{2.33}$) 将铝箔和五溴化钽放在石英管中, 抽真空

后封闭之,加热控制温度梯度为 450/280℃,经 2d,将产物中的溴化铝和未反应的 TaBr_5 分离,剩下的为 $\text{Ta}_6\text{Br}_{14}$ 。它是深绿色的粉末,能完全溶于水。

$\text{Ta}_5\text{I}_{14}(\text{TaI}_{2.33})$ 在下列条件下还原五碘化钽:用“三温度”法,将钽箔放在石英管内一端,控制其温度为 660℃,液态 TaI_5 放在另一端,温度为 510℃,管内维持 TaI_5 的饱和蒸气压为 $5 \times 10^4 \text{Pa}$ 。生成的 TaI_4 扩散到管的中部 528℃ 区。 TaI_4 在此处发生歧化反应:



生成的 Ta_5I_{14} 是一种灰黑色的具有金属光泽的结晶。也可用铝箔还原 TaI_5 而得到 Ta_4I_{14} 。 Ta_4I_{14} 是反磁性物质,在 90 和 473K 之间,其磁化率为一常数, $\chi_g = -0.10 \times 10^{-6} \text{e} \cdot \text{m} \cdot \text{u}$ 。 Ta_5I_{14} 与 $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ 同构型,都是二维层状结构,含有阳离子 $[\text{Ta}_5\text{I}_{12}]^{2+}$ 。

$\text{Nb}_6\text{I}_{11}(\text{NbI}_{1.83})$ 在氩气压力为 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 时使 Nb_3I_8 热分解,或在 1000℃ 使金属铌和碘化铌反应,都可以得到 Nb_6I_{11} 。 Nb_6I_{11} 其结构的基本单元为一个含有 6 个铌原子的八面体 Nb_6 簇,八个碘原子对称地配位于八面体的八个三角形的平面之上,如图 24.49 所示,化合物的通式可以表示为 $[\text{Nb}_6\text{I}_8]\text{I}_{6/2}$ 。

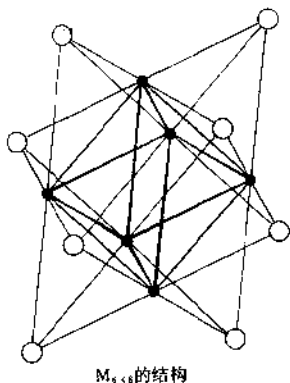


图 24.49 M_6X_8 的结构

3.4.2 铌(Ⅲ)和钽(Ⅲ)的卤化物相($\text{MX}_{3+x}-\text{M}_3\text{X}_8$)

铌和钽的三卤化物列于表 24.48 中。

表 24.48 铌和钽的三卤化物

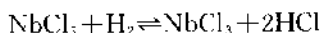
	Nb	Ta
氟化物	"NbF ₃ "	TaF ₃
氯化物	NbCl _{2.67} —NbCl _{3.13}	TaCl _{2.7} —TaCl _{3.1}
溴化物	NbBr _{2.67} —NbBr _{3.03}	TaBr _{2.9} —TaBr _{3.1}
碘化物	NbI _{2.67} —NbI _{3.05}	TaI ₃

在 560—580℃, 使氢化铌与氢和氟化氢的混合物反应, 生成 "NbF₃" 结晶。它具有 ReO₃ 型结构, $a=390.3\text{pm}$ 。一般情况下, 很难得到纯 NbF₃。它是一种亚稳态化合物。由于在晶格中常常会渗入微量的氧, 组成介于 NbO₂F 与 NbO_{1.25}F_{1.75} 之间的稳定的固溶体, 从而使三氟化铌趋于稳定。从未得到过完全不含氧的产物, 通常氧的含量低于 1.5%。

在 300℃, HF 气体压力为 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 的条件下, 使氟化氢通过金属铌, 产物主要为 TaF₅。而大约同时生成 10% 的 TaF₃。它具有 ReO₃ 型的结构, $a=390\text{pm}$ 。

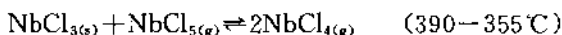
所谓“三氯化铌”只是组成介于 NbCl_{2.67}—NbCl_{3.13} 的连续固溶体中的一个熔体, 而“三溴化铌”和“三碘化铌”也只是组成介于 NbBr_{2.67}—NbBr_{3.03} 和 NbI_{2.67}—NbI₃ 固溶体中的一个溶体。在这些组成范围内, 以 NbX_{2.67} (X=Cl, Br, I) 为最稳定。这个组成相当于 Nb₃X₈。在完善条件下, 它在结构上是充分确定的相。关于这些固溶体的形成, 以“三氯化铌”为例, 可以这样认为: 由 Nb₃Cl₈ 和 NbCl₄ (Nb₂Cl₈) 形成固溶体。在这个固溶体中, Nb₃Cl₈ 结构中的 Nb₃ 统计地被 Nb₂Cl₈ 结构中的 Nb₂ 所取代。直到组成达到大约为 NbCl_{3.13}。超过这个组成, 纯 NbCl₄ 相就分离出来了。相似的解释对于“三溴化铌”和“三碘化铌”也可能是合适的。

用氢、铝或金属铌还原五卤化铌, 可以相应地生成 NbCl₃、NbBr₃ 和 NbI₃。例如:



$$\text{NbCl}_{3(s)} + \text{NbCl}_{5(g)} \rightleftharpoons 2\text{NbCl}_{4(g)} \quad (390-355^\circ\text{C})$$

利用这个反应所得到的均匀的结晶,当温度控制在 355°C 时,其组成与 NbCl_5 的蒸气压有关。在足够高的 NbCl_5 气压 10^5Pa 下,生成富铌相的极限 Nb_3Cl_8 ,甚至在 800°C 它仍是稳定的。 Nb_3Cl_8 具有 CdI_2 型的层状结构。如图 24.50 所示。其晶体的有关性质列于表 24.49 中。 Nb_3Cl_8 有两种变体: $\alpha\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$ 和 $\beta\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$ 。 Nb_3Cl_8 是一种顺磁性物质。室温时其磁化率 $\chi_m \cdot 10^6 = +333.3\text{e} \cdot \text{m} \cdot \text{u}$ 。磁矩 $\mu = 1.86\text{B} \cdot \text{M}_B$ 。



利用这个反应所得到的均匀的结晶,当温度控制在 355℃ 时,其组成与 NbCl_5 的蒸气压有关。在足够高的 NbCl_5 气压 10^5Pa 下,生成富铌相的极限 Nb_3Cl_8 ,甚至在 800℃ 它仍是稳定的。 Nb_3Cl_8 具有 CdI_2 型的层状结构。如图 24.50 所示。其晶体的有关性质列于表 24.49 中。 Nb_3Cl_8 有两种变体: $\alpha\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$ 和 $\beta\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$ 。 Nb_3Cl_8 是一种顺磁性物质。室温时其磁化率 $\chi_m \cdot 10^5 = +333.3 \text{e} \cdot \text{m} \cdot \text{u}$ 。磁矩 $\mu = 1.86 \text{B} \cdot \text{M}_\text{e}$ 。

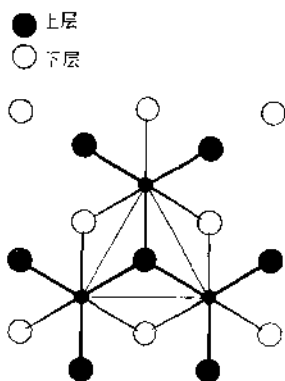


图 24.50 Nb_3Cl_8 结构

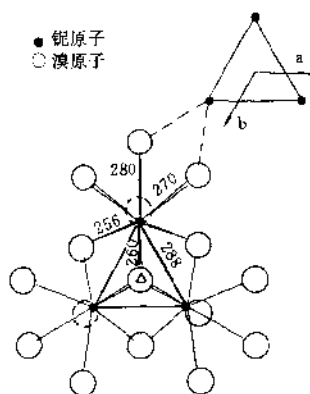


图 24.51 $\beta\text{-Nb}_3\text{Br}_8$ 的结构

在一根封闭的管中,使金属铌与 NbBr_3 反应,温度梯度为 450°C (Nb) 到 400°C (NbBr_3), 所得到的均匀的结晶其组成与制备过程中金属和 NbBr_3 的相对量有关。其性质也不相同,在富溴相部分 ($\approx \text{NbBr}_3$) 对潮湿空气很敏感。而对于接近 Nb_3Br_8 相的那一

表 24.49 Nb₃X₈ 晶体的性质

化合物	颜色	对称性	空间群	晶格参数(pm)		Nb-Nb 距离(pm)	ρ 计算 (g/cm ³)	参考 文献
				<i>a</i> ₀	<i>c</i> ₀			
Nb ₃ Cl ₈	绿	六方	$D_{3d}^3-P\bar{3}m1$	674.4	1226.8	281	3.87	a)
α -Nb ₃ Br ₈	黑	六方	$D_{3d}^3-P\bar{3}m1$	722.7	1293.0	—	—	b)
β -Nb ₃ Br ₈	黑	六方	$D_{3d}^5-R\bar{3}m$	708.0	3897.5	288	5.404	c)
β -Nb ₃ I ₈	黑	六方	$D_{3d}^5-R\bar{3}m$	760.0	4171.5	300	6.171	c)

a) H. G. Schnering, H. Worhle and H. Schäfer, *Naturwissen*, **48**(1961)159.

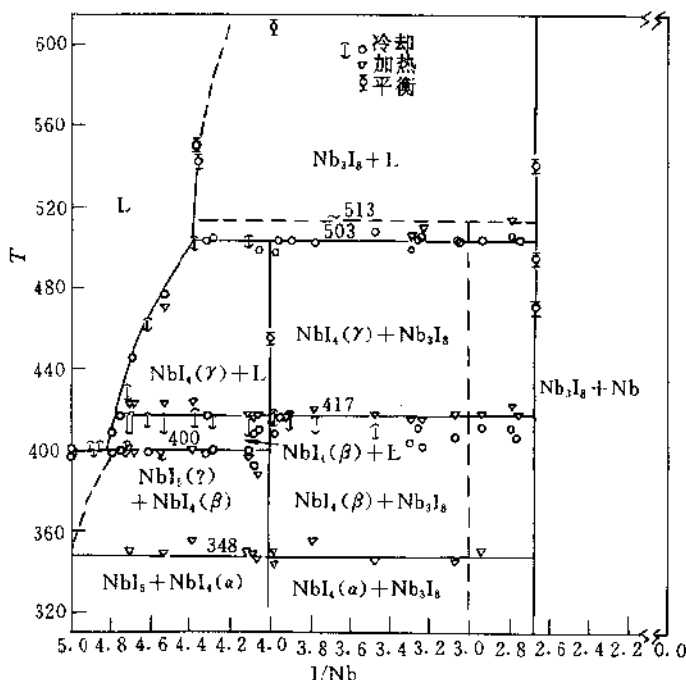
b) S. S. Berdonosov and A. V. Lapitskii, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **10**(1965)1525.

c) A. Simon and H. G. Schnering, *J. Less-Common Metals*, **11**(1966)31.

端,其晶体可以在空气中进行处理。Nb₃Br₈ 有两种变体, α -Nb₃Br₈ 和 β -Nb₃Br₈。 α -Nb₃Br₈ 与 α -Nb₃Cl₈ 完全相似,具有 CdI₂ 层状结构。 β -Nb₃Br₈ 为黑色的结晶。其配位多面体的结构如图 24.51 所示。

在真空中将 NbI₅ 或 NbI₄ 加热到 425—430℃,经 48h,同时使析出的碘不断冷凝,可以得到三碘化铌。NbI₃ 在高于 513℃ 时便不可逆地分解。生成不挥发的 Nb₃I₈ 和一个富碘的液相。后者可经升华而除去。与三氯化铌和三溴化铌比较,三碘化铌是一个按 NbI₃ 式组成的确定的化合物。它有一个十分狭窄的均匀范围: NbI_{2.89}—NbI_{3.05}。将较高价态的铌的碘化物热分解,可以得到 Nb₃I₈。它是一种黑色的十分稳定的化合物,在空气中经数天仍保持不变。但被热的盐酸或稀硝酸所侵蚀。它是反磁性物质。用类似制备 β -Nb₃Br₈ 的方法,可以得到与 β -Nb₃Br₈ 相似的具有 β -层状结构的 Nb₃I₈。在 Nb₃ 之中, Nb—Nb 距离为 300pm, NbI₅-Nb 体系的相图如图 24.52 所示。

所谓“三氯化钽”和“三溴化钽”其实际组成分别为 TaCl_{2.9}—TaCl_{3.1}, TaBr_{2.9}—TaBr_{3.1}。对钽-碘化钽体系的研究表明,只有两个较低价态的碘化物相: TaI₄ 和 TaI_{2.33}(Ta₆I₁₄)。曾经在用碘化物



法制备高纯钽的过程中发现存在 TaI_3 。在研究用金属钽还原 TaI_5 蒸气制备 TaI_4 的过程中发现,如果金属钽的温度维持在 630°C , TaI_5 的温度维持在 $530-585^\circ\text{C}$, $p_{\text{TaI}_5}=1\times 10^5-3\times 10^5\text{Pa}$, 则唯一的生成物是 TaF_3 。

用金属钽还原 TaCl_5 或 TaBr_5 , 可以得到 TaCl_3 或 TaBr_3 。 TaCl_3 在室温下是黑色的结晶, 不与水或稀矿酸作用, 但溶于沸腾的酸中, 得到一种蓝色的溶液。 TaCl_3 与 NbCl_3 是同晶, 顺磁性物质。组成为 $\text{TaBr}_{2.90}$ 的化合物磁化率在 90, 195 和 297K 时依次为 $\chi_g \cdot 10^6 = +0.56, +0.12, -0.3e \cdot \text{m} \cdot \text{u}$ 。而组成为 $\text{TaBr}_{3.16}$ 的化合物是反磁性物质。在上述温度下, 其 $\chi_g \cdot 10^6 = -0.1e \cdot \text{m} \cdot \text{u}$ 。

3.4.3 铌(IV)和钽(IV)的卤化物及卤氧化物

1. 简单化合物

除 TaF_4 外,其余的铌和钽的四卤化物都是已知的。制备这些卤化物的一般方法是用金属铌或钽还原相应的五卤化物。虽然也有用 Al , S 或 H_2 作还原剂。反应温度列于表 24.50 中。制备 NbI_4 的最好办法是使 NbI_5 热分解。

表 24.50 铌和钽的四卤化物的合成

化合物	反应温度(°C)	还原剂
NbF_4	250-350	Nb, Si
NbCl_4	400	$\text{Nb}, \text{H}_2, \text{Al}$
TaCl_4	620(在 300 沉淀)	Ta
NbBr_4	350-410	Nb
TaBr_4	630(在 400 沉淀)	Ta, Al
NbI_4	500	NbI_5 热分解
TaI_4	500-350	Al

表 24.51 铌(IV)和钽(IV)的卤化物和卤氧化物晶体性质

化合物	颜色	对称性	空间群	晶格参数				ρ 计算 (g/cm ³)	参考文献
				a_0 (pm)	b_0 (pm)	c_0 (pm)	β (°)		
NbF_4	黑	四方	$D_{3h}^{17}-I/mmm$	408.2	—	816.1	—	4.13	a)
NbCl_4	紫—黑	单斜	C_{2h}^2-C2/m	1232	682	821	134	3.23	b)
TaCl_4	黑	单斜	C_{2h}^3-C2/m	1232	682	821	134	4.32	c)
NbCl_4	紫—黑	斜方	—	812	888	684	—	3.23	d)
TaCl_4	黑	斜方	—	816	892	680	—	4.32	e)
NbBr_4	黑	斜方	—	860	931	719	—	4.77	d)

续表 24.51

化合物	颜色	对称性	空间群	晶格参数				ρ 计算 (g/cm ³)	参考文献
				a_0 (pm)	b_0 (pm)	c_0 (pm)	$\beta(^{\circ})$		
TaBr ₄	棕—黑	斜方	—	958	930	721	—	5.31	(e)
NbBr ₄	黑	斜方	C _{2h} cm 或 Amam	917.9	1222	1285	—	4.86	(f)
TaBr ₄	棕—黑	斜方		714.3	1238	1288	—	5.90	(f)
α -NbI ₄	黑	斜方	C _{2h} ² —CmC ₂ ²	767	1328	1393	—	5.64	(g)
NbOCl ₂	黑	单斜	C _{2h} ³ —C ₂	1270	393	670	105	—	(b)
NbOI ₃	黑	单斜	C _{2h} ⁴ —C ₂	1508	392	74.8	105	—	(b)
NbS ₂ Cl ₂	红—棕	单斜	C _{2h} ⁵ —F2/m	1200	1111	630	96.9	3.45	(h)

a) F. P. Gortsema and R. Dieckmann, *Inorg. Chem.*, **4**(1965)182.

b) H. G. von Schnering and K. Wohle, *Angew. Chem.*, **2**(1963)558.

c) H. Schäfer, H. Scholz and R. Goeken, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **331**(1964)154.

d) R. E. McCarley and B. A. Torp, *Inorg. Chem.*, **2**(1963)540.

e) R. E. McCarley and J. C. Boatman, *Inorg. Chem.*, **2**(1963)547.

f) S. S. Berdonosov, A. V. Lapitskii and D. G. Berdonosova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **9**(1964)1388.

g) L. F. Dahl and D. L. Wampler, *Acta Cryst.*, **15**(1962)963.

h) H. G. von Schnering and W. Beckmann, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **347**(1966)231.

NbX₄ 和 TaX₄ (X=F, Cl, Br, I) 晶体的性质列于表 24.51。

NbF₄ 是黑色的晶体, 不挥发, 吸潮性很强, 在潮湿空气中它水解并完全转化为 NbO₂F。NbF₄ 强烈地与水作用, 生成棕色的溶液和组成未确定的棕色沉淀。NbF₄ 在真空中加热直至 275—325℃ 仍然是稳定的, 但当温度高于 350℃, 它会迅速发生歧化反应:



NbCl₄ 是紫黑色的针状结晶。它是反磁性物质, 室温时其磁化率为 $\chi_m \cdot 10^6 = -40 \text{ e} \cdot \text{m} \cdot \text{u}.$ 。在固态时, NbCl₄ 中的铌原子是成对的, 因而其化学式以 Nb₂Cl₈ 表示更为合适。在成对的铌原子中, Nb—Nb 之间的距离为 306pm。四氯化铌晶体在干燥空气中是稳

定的。它会溶于 2mol/L 的盐酸中,生成一种深蓝色的溶液,接着会出现棕色的混浊。 NbCl_4 的挥发性比 NbOCl_3 低。在 300°C 时发生歧化反应:



当 NbCl_5 的分压足够大时,可以抑制歧化反应的进行。

TaCl_4 是黑色的粉末,反磁性物质。在 295K 时其磁化率 $\chi_m \cdot 10^3 = -65 \text{ e} \cdot \text{m} \cdot \text{u}.$, 化合物中可能存在 Ta-Ta 键。 TaCl_4 可溶于水和稀酸中,受热升华时会发生歧化反应:

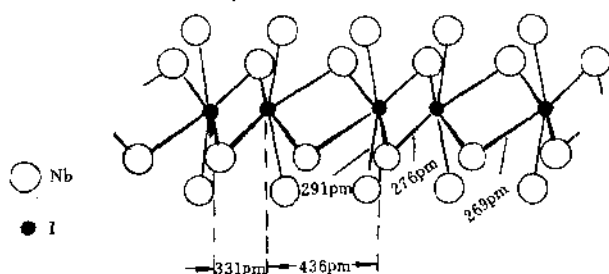


图 24.53 $\alpha\text{-NbI}_4$ 的结构

NbBr_4 对潮湿空气十分敏感,能溶于稀盐酸生成深蓝色的溶液。当暴露于空气中,由于四价铌被氧化为五价而使颜色消失。

NbI_4 有三种变体: $\alpha\text{-NbI}_4$, $\beta\text{-NbI}_4$ 和 $\gamma\text{-NbI}_4$ 。 $\alpha\text{-NbI}_4$ 的结构如图 24.53 所示。 $\alpha\text{-NbI}_4$ 在 348°C 时转变为 $\beta\text{-NbI}_4$, 在 417°C , $\beta\text{-NbI}_4$ 转化为 $\gamma\text{-NbI}_4$ 。后者在 530°C 时熔融,形成一个富碘的液相和一个 Nb_3I_8 固相。

TaI_4 有两种变体。由 $\text{TaI}_4 \cdot 2\text{py}$ 热分解得到的为 $\alpha\text{-TaI}_4$ 。用铝箔还原 TaI_5 所得的为高温型变体。

四氯化铌、四溴化铌、四碘化铌、 NbOCl_2 和 Nb_3Cl_8 的单晶在低温时是一种半导体。四氯化铌和 NbOCl_2 单晶的导电率与温度的关系如图 24.54 和图 24.55 所示。随着温度的升高,化合物会发

生分解或相变。表 24.52 列出了这类化合物在测定其导电率的过程中,加热前后其组成上会发生变化

表 24.52 化合物加热前后组成的变化

化合物	加热最高 温度(°C)	加热前			加热后		
		M	X	M : X	M	X	M : X
NbCl ₄	185	39.6	60.4	1 : 4.00	39.8	60.3	1 : 3.97
	300	39.6	60.4	1 : 4.00	46.0	53.4	1 : 3.04
	300	39.6	60.4	1 : 4.00	46.6	53.0	1 : 2.98
NbBr ₄	350	22.6	76.8	1 : 3.95	31.4	68.0	1 : 2.52
NbI ₄	103	15.5	84.3	1 : 3.98	21.7	78.2	1 : 2.64
	184	15.5	84.3	1 : 3.98	22.0	76.5	1 : 2.55
NbOCl ₂	180	52.4	39.4	1 : 1.97	51.6	39.3	1 : 1.99
	260	52.4	39.4	1 : 1.97	57.7	35.2	1 : 1.60
Nb ₃ Cl ₈	270	46.8	52.9	1 : 2.96	47.2	51.6	1 : 2.86
ZrCl ₃	160	46.2	53.2	1 : 3.04	—	50.0	(1 : 2.57)
TiI ₃	243	11.2	88.2	1 : 2.97	14.2	85.8	1 : 2.28

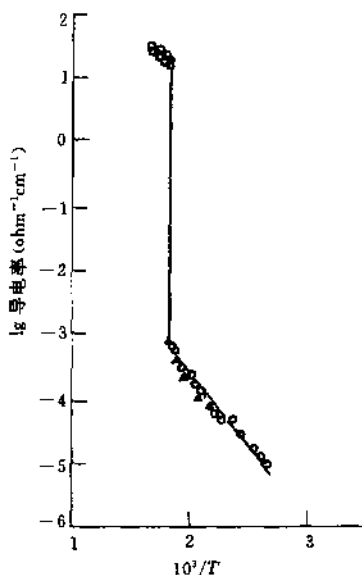


图 24.54 NbCl₄ 单晶的导电率-温度曲线

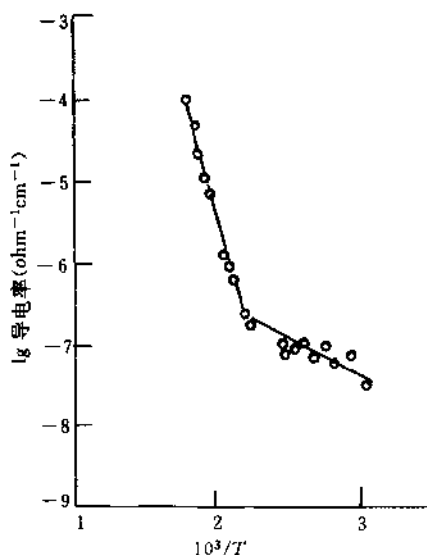
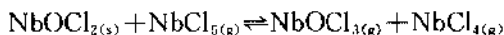


图 24.55 NbOCl₂ 单晶的导电率-温度曲线

用氢还原 NbOCl₃ 或使金属铌与 NbCl₅ 和 Nb₂O₅ 在一根封闭的管子中反应,控制温度梯度为 370—350℃,可以得到 NbOCl₂,后者按下式发生化学迁移反应:



生成的细小黑色的 NbOCl₂ 结晶沉积在 350℃ 区域内, NbOCl₂ 在空气中十分稳定,它甚至不受沸腾的 2mol/L 盐酸或 1mol/L 硫酸的侵蚀。

TaOCl₂ 也十分稳定。在一根封闭的石英管中,控制温度梯度为 500—400℃,使金属钽、TaCl₅ 和 Ta₂O₅ 发生反应,可以得到 TaOCl₂。

在真空中加热 NbOI₃,可以得到 NbOI₂。它是黑色结晶,在空气中和在矿物酸中都十分稳定,是一种反磁性物质。当加热到高于 500℃ 时便分解。最终产物为 NbO 和 NbO₂,随着分解温度的提

高, NbO 的比例增加。

2. 加合物

已知的铌(V)和钽(V)的配合物是比较少的。铌和钽的四卤化物形成的加合物的例子列于表 24.53 中。

表 24.53 MX_4 加合物

加合物	磁矩 μ (B. M.)	加合物	磁矩 μ (B. M.)
$NbCl_4 \cdot 2py$	1.37, 1.53	$NbCl_4 \cdot biryr$	1.06
$NbBr_4 \cdot 2py$ (绿)	1.26, 1.36	$NbCl_4 \cdot 1:10 \text{ phenan}$	1.05
$NbBr_4 \cdot 2py$ (红)	1.58	$TaCl_4 \cdot bipy$	0.70
$NbI_4 \cdot 2py$	1.05	$TaCl_4 \cdot 1:10 \text{ phenan}$	0.67
$TaCl_4 \cdot 2py$	0.69, 1.31	$NbCl_4 \cdot 2diarsine$	1.8
$TaBr_4 \cdot 2py$	0.42, 1.02	$NbBr_4 \cdot 2diarsine$	2.0
$NbCl_4 \cdot 2\gamma\text{-Picoline}$	1.18	$NbI_4 \cdot 2diarsine$	1.8
$TaBr_4 \cdot 2\gamma\text{-Picoline}$	1.29		
$TaCl_4 \cdot 2\gamma\text{-Picoline}$	0.77		
$TaBr_4 \cdot 2\gamma\text{-Picoline}$	0.77		

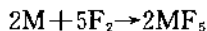
除 NbF_4 之外, 其它四卤化物可以形成下列几种类型的加合物: $MX_4 \cdot 2L$ 型 ($X=Cl, Br, I; L=$ 乙腈, 吡啶, γ -甲代吡啶, 对二氧六环); $NbX_4 \cdot 2L$ 型 ($X=Cl, Br; L=THF, Phen$); $NbX_4 \cdot 2diarsine$ ($X=Cl, Br, I$); $MX_4 \cdot L$ 型 ($L=bipy, phen$)。铌(V)还可以形成 NbL_4 型的配合物 ($L=$ 苯甲酰二氟丙酮, 噻吩甲酰三氟丙酮和二苯甲酰甲烷)。当 $LiNR_2$ 与 $NbCl_5$ 作用, 铌(V)被还原, 生成 $Nb(NR_2)_4$ ($R=Me, Et, ^iPr, ^tBu$ 等)。此外, 铌(V)还生成像 $(BH)_2Nb(OR)Cl_3$ ($R=Me, Et, ^iPr; B=$ 二胺, 吡啶, 氮杂)的配合物。电解还原用 HCl 饱和的五氯化物的乙醇溶液, 随后加入吡啶, 可以得到二聚体 $NbCl(OC_2H_5)_3[(C_5H_5N)]_2$ 。它迅速与乙氧化钠作用生成 $Nb(OEt)_4$ 。

3.4.4 铌(V)和钽(V)的卤化物及卤氧化物

1. 五氟化铌和五氟化钽

五氟化铌和五氟化钽可由下列方法制备:

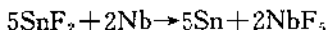
(1) 金属与氟作用



M = Nb 或 Ta, 反应温度约为 250℃。

(2) 金属与氟化氢作用, 在 250—300℃, 使氟化氢气体与金属铌或钽作用, 当反应在 10^5 Pa 下进行, 可生成 NbF_5 。对于钽, 则同时生成 TaF_5 和不挥发的 TaF_3 。当在一个封闭的容器中, 将金属铌或钽与液态氟化氢作用, 将反应物加热到 225℃, 则生成五氟化物和三氟化物的混合物。

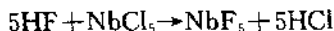
(3) 二氟化锡与铌发生如下反应:



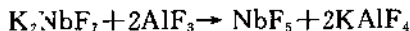
这个方法只适用于制备 NbF_5 。

(4) $(BrF_2)NbF_6$ 或 $(BrF_2)TaF_6$ 热分解, 依次得到 NbF_5 和 TaF_5 。

(5) 液态氟化氢与 $NbCl_5$ 作用:



(6) 氟化铝与无水 K_2NbF_7 在 800℃ 反应:



用类似方法也可以用 K_2TaF_7 得到 TaF_5 。

(7) ZnF_2 与无水 $NbCl_5$ 在 300℃ 下反应, 产物为 NbF_5 。

铌和钽的五氟化物是吸潮性很强的物质, 当暴露于空气中便会潮解, 但不冒烟。在室温下会慢慢水解。因此不能自水溶液中得到五氟化物。

NbF_5 和 TaF_5 都是白色晶状固体。在气态时以单分子存在, 在液态时为二聚体, 并按下式部分 ($<1\%$) 离解:



在固态时是四聚体。在 45℃ 电子衍射研究表明, 气态的五氟化钽是一个三聚体 $(TaF_5)_3$, 具有 D_{3h} 对称, 它们的结构如图 24.56 和图 24.57 所示。

NbF_5 和 TaF_5 都是强的路易斯酸, 它们都溶于水和无机酸。

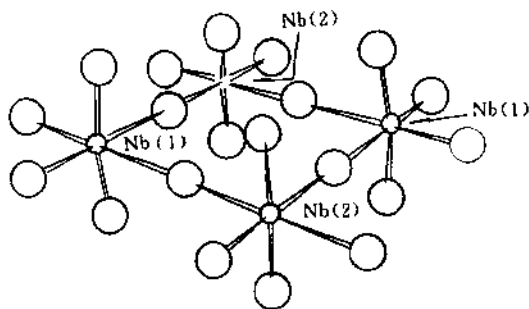


图 24.56 $(\text{NbF}_5)_4$ 的结构

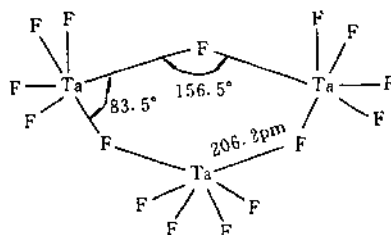


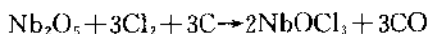
图 24.57 $(\text{TaF}_5)_3$ 的结构

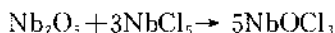
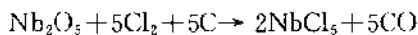
并水解生成氟氧化物和氢氟酸。在水溶液中，被碱沉淀生成水合氧化物 $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。将金属铌或钽或它们的五氧化物溶于 48% 的氢氟酸中，将溶液蒸发至干，将残渣加热到 250°C ，可以得到 NbO_2F 和 TaO_2F 。其他五价的氟氧化物， $\text{Nb}_5\text{O}_7\text{F}$ 和 $\text{Nb}_5\text{O}_{12}\text{F}$ ，可以通过加热 NbO_2F 和 Nb_2O_5 的混合物而得到。

2. 铌(V)和钽(V)的氯化物和氢氧化物

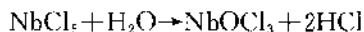
铌和钽的氯化物中，最稳定和最常见的是五氯化物。

NbCl_5 将块状或粉末状的金属铌与氯气(用干燥的氮气或氩气稀释)，在 $300-350^\circ\text{C}$ 下反应，生成 NbCl_5 。在有碳存在时，在 $700-800^\circ\text{C}$ 发生如下反应：





当有水份存在时也会生成 NbOCl_3 。



在没有碳存在时,直接氯化 Nb_2O_5 ,其产物是 NbOCl_3 。这个反应在不同温度下的平衡常数列于表 24.54。

一个用于制备十分纯的五氯化铌和五氯化钽的方法是将铌或钽的硫化物在 300—350 °C 与氯反应。

表 24.54 $2\text{Nb}_2\text{O}_5 + 6\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 4\text{NbOCl}_3 + 3\text{O}_2$ 反应的平衡常数

温度 (°C)	气相平衡组成(体积%)			平衡常数
	NbOCl_3	O_2	Cl_2	
800	0.47	0.36	99.16	2.60×10^{-17}
900	1.02	0.76	98.22	5.37×10^{-15}
1000	2.07	1.55	96.38	7.14×10^{-13}
1100	4.20	3.15	92.65	1.54×10^{-10}

NbCl_5 在常温下为白色结晶,加热到 183 °C 转变为黄色,熔融时变为橙红色。在固态时, NbCl_5 是二聚体(图 24.58)。在气态时以单分子存在。 NbCl_5 易水解,在潮湿空气中冒烟。它可溶于浓盐酸和硫酸中,依次生成 $\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^-$, $\text{Nb}(\text{OH})\text{Cl}_4^+$ 和 $\text{Nb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$, $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{SO}_4$ 等。当稀释或煮沸这些溶液时,铌的化合物便水解,析出水合氧化物沉淀或胶体。

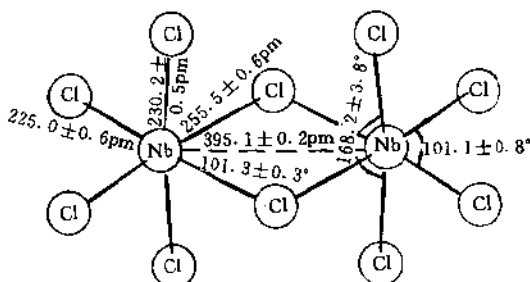
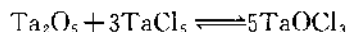


图 24.58 $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ 的结构

NbCl_5 能很好地溶于 S_2Cl_2 , CCl_4 , CHCl_3 , 无水乙醇和乙醚中, 若将 NbCl_5 的 S_2Cl_2 或 CCl_4 溶液冷却, 则 NbCl_5 可以重新结晶析出。

TaCl_5 将粉末状或块状的金属钽加热到 $300-350^\circ\text{C}$, 使之与氯反应, 可以得到 TaCl_5 。也可以用干燥的氯化氢与金属在 $350-410^\circ\text{C}$ 下反应, 生成 TaCl_5 。在较高的温度下, 会生成一些 TaCl_3 。将 Ta_2O_5 与碳的混合物在 $700-800^\circ\text{C}$ 直接氯化, 也可以得到 TaCl_5 。若没有碳存在, 即使 1200°C 下 Ta_2O_5 也不被氯化。 Ta_2O_5 与 TaCl_5 在 600°C 反应, 生成 TaOCl_3 :



在不同温度下, 上述反应达到平衡时 TaCl_5 和 TaOCl_3 的蒸气压列于表 24.55 中。

表 24.55 反应达平衡的 TaCl_5 和 TaOCl_3 的蒸气压

温度($^\circ\text{C}$)	蒸气压(Pa)	
	TaCl_5	TaOCl_3
593	31232	6332
621	30739	8998
665	28526	15569
695	26353	21128
720	24501	25833
740	22874	29838
753	21248	33365

纯 TaCl_5 为白色, 不纯物则为黄色。用真空升华的方法得到针状的 TaCl_5 晶体, 在气态时, TaCl_5 以单分子存在, 在 CCl_4 和 MeNO_2 中, 则以二聚体, 在晶体上也发现有双聚分子结构, NbCl_5 与 TaCl_5 可以形成连续固溶体(图 24.59)。 TaCl_5 的挥发性比 NbCl_5 大。在液态时的差别是足够大的, 以致可以通过分馏来将它们分离。

TaCl_5 易水解, 在潮湿空气中冒烟。 TaCl_5 比 NbCl_5 更难还原。在 $400-450^\circ\text{C}$ 时, TaCl_5 不被 H_2 还原。和五氟化物不同, 五氯化物在熔融状态时不导电。无论是 NbCl_5 或 TaCl_5 , 在高温下均不稳

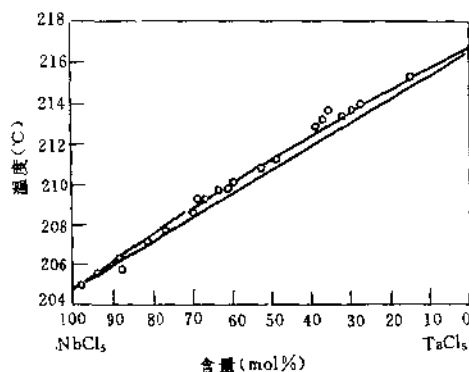
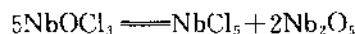
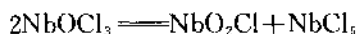


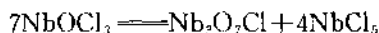
图 24.59 TaCl_5 - NbCl_5 系状态图

定。在真空中加热到 600°C 以上,它们分解,生成金属铌和钽。

NbOCl_3 将 NbCl_5 蒸气与空气或氮-氧混合气体在 300°C 下进行反应,或者将纯的氧气通过被加热到 150°C 的分散在玻璃棉上的 NbCl_5 ,可以得到 NbOCl_3 。 NbOCl_3 与 NbCl_5 可以在真空中加热到 200°C 经升华而有效地分离。在高温下, NbOCl_3 按下式分解:



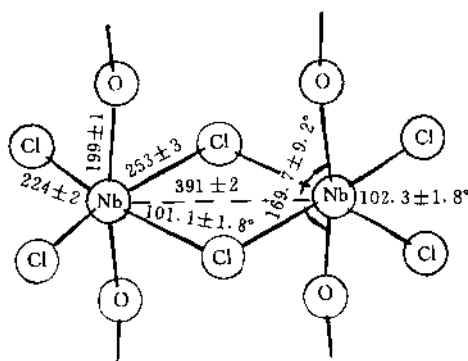
此外,还可能生成一个中间产物:



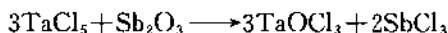
NbOCl_3 是无色的结晶。在气态时以单分子存在,在固态时是二聚体(图 24.60)。

$\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ 将无水 Nb_2O_5 与过量的 NbOCl_3 在一根封闭的石英管中加热到 600°C ,可以得到 $\text{Nb}_2\text{O}_7\text{Cl}$,利用下列热迁移反应,温度为 $610-580^\circ\text{C}$,可以得到 $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ 的单晶。当有微量的氧或氯气存在时,得到的产物是无色的。当无氧化剂存在时,它是蓝色的。 $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ 在空气中是稳定的,不被水分解。当将 $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ 在空气中或在真空中加热,它会转化为 NbOCl_3 。

TaOCl_3 在真空中于 65°C 加热 $\text{TaCl}_5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 经 5h, 可以

图 24.60 NbOCl₃ 的结构

得到 TaOCl₃。在氯气氛中,于 180—250℃使用过量的 TaCl₅ 与 Sb₂O₃ 按下式反应:



也可以得到 TaOCl₃。加热 TaOCl₃ 它便分解,在 300℃,产物为 TaO₂Cl,在 546℃则生成 TaCl₅ 和 Ta₂O₅。

3. 铌(V)和钽(V)的溴化物及溴氧化物

将溴蒸气与氟或 CO₂ 的混合物通入到 Nb₂O₅ 或 Ta₂O₅ 与碳的混合物中,加热使之反应,可以分别得到 NbBr₅ 或 TaBr₅。将溴蒸气与氩气或氮气的混合物与金属铌在 500℃下反应,也可以得到 NbBr₅。

NbBr₅ 是红色粉末。可溶于水、乙醇和溴乙烷中。TaBr₅ 是橙黄色的晶体,能溶于水并被水解。它能溶于甲醇、乙醇、溴乙烷和 CCl₄。能溶于苯胺、乙腈、乙酰胺和液氨并发生反应,在真空中蒸发时 TaBr₅ 不分解。它的熔块是非导体。

将 NbBr₅ 与乙醚的 1:1 加合物在真空中加热到 112℃经 6h,可以得到 NbOBr₃。将 CBr₄ 蒸气与无水 Nb₂O₅ 在 200℃反应,也可以得到 NbOBr₃。NbOBr₃ 是黄色的结晶,在空气中冒烟。加热到 310℃或在真空中加热到 320℃,它仍保持稳定。进一步加热它会分解。

在真空中于 74℃ 下使 $\text{TaBr}_5\text{Et}_2\text{O}$ 热分解,或在 200℃ 使氧通过 TaBr_5 ,都可以得到 TaOBr_3 。 TaOBr_3 是淡黄色晶状固体,在潮湿空气中冒烟。在真空中加热至 100℃ 便会显著分解。

4. 铌(V)和钽(V)的碘化物及碘氧化物

将金属铌或钽在 250℃ 与碘蒸气反应,或者无水碘化氢与 NbBr_5 或 TaBr_5 反应,可以得到 NbI_5 或 TaI_5 。 TaI_5 是黑色晶体,其结构如图 24.61 所示,它能升华而不分解。但 NbI_5 很不稳定。在真空中加热到 200℃ 便开始分解,在 270℃ 便完全转化为 NbI_4 。因此,在制备 NbI_5 时必须要有过量碘存在。在铌、钽的五卤化物中, NbI_5 和 TaI_5 对空气最敏感,在潮湿的空气中很易水解,释放出碘化氢。

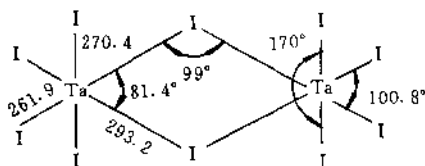
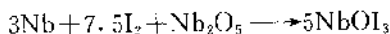
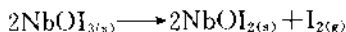


图 24.61 五碘化钽的结构

将金属铌与碘和 Nb_2O_5 置于一根封闭的 20cm 长的管子中,控制一定的温度梯度,反应生成 NbOI_3 :

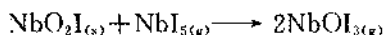


碘和 Nb_2O_5 要过量,控制反应管一端的温度为 400℃,另一端为 275℃。经过 2d 后,在低温端收集到黑色的长达 8mm 的针状产物。 NbOI_3 在氩气氛中加热时,按下式分解:



NbOI_3 可以在一根封闭的管子中升华。然后,在 400—275℃ 时,由于 NbOI_3 少量离解所析出的碘抑制了其余 NbOI_3 进一步离解。

用类似制备 NbOI_3 的方法,控制反应物的比例,可以得到 NbO_2I 。在碘蒸气中,维持一定的 NbI_5 压力,控制一定的温度梯度,这个化合物可以进行热迁移反应:



和 NbOI_3 比较, NbO_2I 在空气中是稳定的, 它也不受冷的矿物酸的侵蚀。

5. 五卤化铌和五卤化钽的加合物^[13]

铌和钽的五卤化物与各类配体形成稳定的 1:1 和 1:2 的简单加合物。它们的一些例子列于表 24.56。

NbCl_5 和 TaCl_5 与配体 Et_2O , Et_2S , MeCN , POCl_3 , TBP , TPPO 和 HMPA 等可发生加合作用。有关反应的生成热 ΔH° 如图 24.62 和图 24.63 所示。

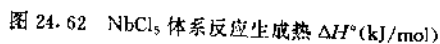
表 24.56 铌和钽的五卤化物的 1:1 加合物

配位体	$\text{MX}_5 \cdot \text{L}$ 中的 X (M=Nb 和 Ta)
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	F, Cl 和 Br ($\text{F}^{a)}$)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	F, Cl 和 Br
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	F, Cl 和 Br
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	F, Cl 和 Br
R_3PO [R=Pb 和 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]	Cl 和 Br
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$	Cl 和 Br
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PSe}$	Cl 和 Br
$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$	$\text{F}^{a)}$, $\text{Cl}^{a)}$ 和 $\text{Br}^{a)}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OS}$	Cl
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OSe}$	Cl
RCN (R= CH_3 , C_2H_5 和 $n\text{-C}_3\text{H}_7$)	Cl, Br 和 I
$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	F
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	F, Cl 和 Br
Diarsine	Cl 和 Br
BrF_3	F
XeF_2	$\text{F}^{a)}, \text{h)}$
SeF_4	F
PCl_5	Cl
MCl_4 (M=S, Se 和 Te)	Cl
POCl_3	Cl
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}$ (X=N, P, As, Sb 和 Bi)	$\text{Cl}^{a)}$ (M=Nb)

a) 在某些条件下也生成 1:2 配合物。

b) 2:1 配合物也是已知的。

c) 已知也有 $2\text{NbCl}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{X}$ 型配合物。



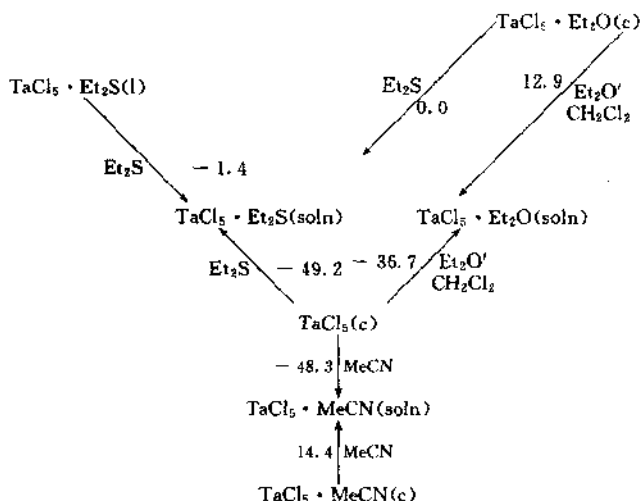


图 24.63 TaCl_5 体系反应生成热 ΔH° (kJ/mol)

五氯化物和五溴化物与乙醚的加合物是热不稳定的。在真空中或在空气中加热到 100°C 以上, 它们便分解, 生成三氯化物或三溴氧化物和卤代烷。而相似的五氯化物加合物则能升华而不分解。 $\text{MCl}_5\text{Et}_2\text{S}$ 比 $\text{MCl}_5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 稳定。 $\text{MCl}_5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 中的 Et_2O 能被 Et_2S 迅速取代, 生成 $\text{MCl}_5\text{Et}_2 \cdot \text{S}$ 。甚至在含有 Et_2S (10%) 的 Et_2S 和 Et_2O 的混合气体中, NbCl_5 也会选择性地吸附 Et_2S 而生成 $\text{NbCl}_5 \cdot \text{Et}_2\text{S}$ 。对 Et_2O 和 Et_2S 与五氯化物所生成的加合物来说, 金属—硫键的强度相对地比金属—氧键的大。这可能是由于硫原子比氧原子的极化度大, 含硫的配体其偶极矩较大, 在加合物 $\text{MCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ 中也发现有类似的效应。红外光谱和核磁共振光谱的研究表明, 这个化合物是通过硫原子成键的。

NbBr_5 和 TaBr_5 与硫醚, 噻唑烷, 四氢硫代苯, 三甲胺, 吡啶等形成 1:2 加合物, 当五氯化物与等摩尔的 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ 作用, 虽然可以得到 1:1 加合物, 但在室温下, 五氯化物与过量的配体反应, 却生成 $\text{MOCl}_3 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ 型的配合物。相似地, 当配体 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 和 Ph_2SO 过量时, 钽生成的配合物为 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{Br} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 和

$\text{TaO}_2\text{Br} \cdot 2\text{Ph}_2\text{SO}$ 。

在室温下,五氯化铌与吡啶反应,得到 $\text{NbCl}_5 \cdot \text{py}$ 和 $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{py}$ 的混合物,而且后者占优势。对于 TaCl_5 ,则只生成 $\text{TaCl}_5 \cdot \text{py}$ 。但在 50°C 或者将反应物置于封闭的管子中在室温下保持一个较长的时间(1—5 周),则 NbCl_5 和 TaCl_5 都会被吡啶定量地还原。产物为 $\text{MCl}_4 \cdot 2\text{py}$ 。当使用二齿配位体如联吡啶或邻二氮菲时,则还原作用较易进行。产物为 $\text{MCl}_4 \cdot \text{B}$ ($\text{B}=\text{bipy}$ 或 phen)。

6. 五卤化铌和五卤化钽的取代反应

已知的铌和钽的五价的配合物数量是极多的。当中很多都可以用五氯化物或氯氧化物作为起始物质,通过卤素的消去反应而得到。它们之间的相互转化关系如图 24. 64 所示。一些取代反应的反应物及产物列于表 24. 57。

表 24. 57 铌和钽的五氯化物的取代反应

反 应 物	产 物
$\text{NbCl}_5, \text{NaC}_5\text{H}_5$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbCl}_3$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{NbCl}_2$
$\text{TaCl}_5, \text{NaC}_5\text{H}_5 + \text{NaBH}_4$ 在 THF 中	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$
$\text{MBr}_5, \text{NaC}_5\text{H}_5$ 在 THF 中	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MBr}_3$
$\text{MCl}_5, \text{NaC}_5\text{H}_5$ 过量, 在苯中	$\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$
$\text{MCl}_5, \text{Zn}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{MCl}_2$
$\text{NbCl}_5, \text{LiAlH}_4$	$\text{Nb}(\text{AlH}_4)_x, x=2.5-3.5$
$\text{MCl}_5, \text{LiNR}_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3$ 和 C_2H_5)	$\text{M}(\text{NR}_2)_5$ 或 $\text{NbN}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$
$\text{NbCl}_5, \text{LiNR}_2$ ($\text{R}=n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$)	$\text{Nb}(\text{NR}_2)_4$
$\text{MCl}_5, \text{acac}, \text{ROH}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$ 或 C_4H_9)	$\text{MCl}_2 \cdot \text{acac}(\text{OR})_2$
MCl_5, ROH ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ 和 C_{10}H_7)	$\text{M}(\text{OR})_5, \text{M}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ 或 $\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ 依赖于反应条件
$\text{MCl}_5, \text{ROH} + \text{NH}_3$ (气) ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7$ 等)	$\text{M}(\text{OR})_5$
MCl_5 , 水杨酸	$\text{M}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_5$ 或 $\text{M}_2\text{Cl}_4 \cdot$ $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_3$ 依赖于反应条件
$\text{MCl}_5, \text{NH}_4\text{Cl}$	MNCl_2
$\text{MCl}_5, \text{NH}_3$	$\text{M}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$

有关的 TaCl_5 与配体的反应如图 24. 65。

NbCl_5 和 TaCl_5 与液氨作用,生成 $\text{MCl}_3(\text{NH}_3)_2 \cdot 7\text{NH}_3$ 。这种

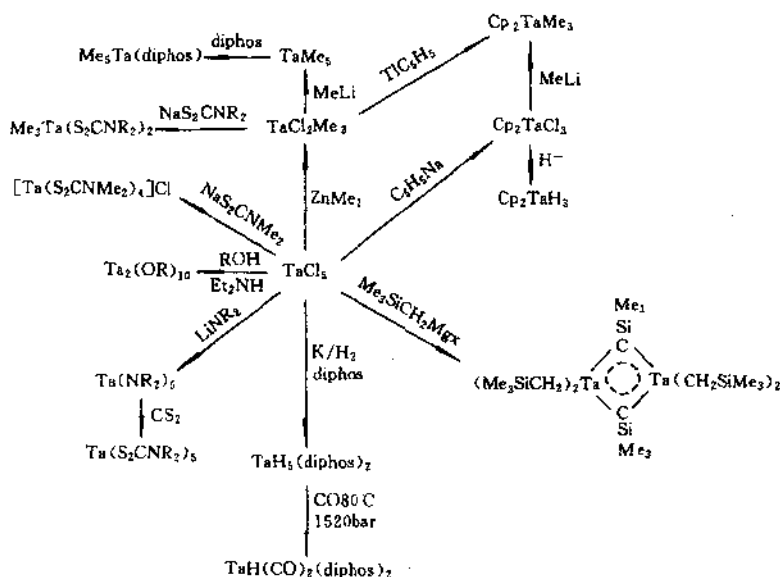


图 24.65 五氯化钽的一些反应

溶剂分解反应对五氯化物与伯胺的反应来说也是典型的。当与较高级的伯胺,例如正丙胺反应时,产物为 $\text{MX}_3(\text{NHR})_2 \cdot \text{NH}_2\text{R}$ 。但当与甲胺或乙胺反应时,则有三个金属—氯键被溶剂分解。其中第一个和第二个进行得较容易,而第三个则较慢。脂肪族仲胺与五氯化物也发生类似的反应,生成单分子的化合物 $\text{MCl}_3(\text{NR}_2)_2 \cdot \text{NHR}_2$ 。当与叔胺例如三甲胺反应时,产物中含有简单的加合物 $\text{NbCl}_5 \cdot 2\text{NMe}_3$ 。随着氯原子的消去,最终生成 $\text{NbCl}_4 \cdot \text{NMe}_2$ 。一般来说,与伯胺或仲胺的取代反应没有与醇的取代反应那么快。

当五氯化物与 LiNR_2 反应,则所有的氯原子都可以被取代,对于 TaCl_5 ,其反应产物为 $\text{Ta}(\text{NR}_2)_5$ 。 $\text{Ta}(\text{NR}_2)_5$ 较 $\text{Nb}(\text{NR}_2)_5$ 稳定,这两个化合物与 CS_2 和 CO_2 可以发生插入反应,生成八配位的配合物 $\text{Ta}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_5$ 和 $\text{Nb}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_5$ 。

NbCl_5 与 5,10,15,20-四苯基(1,3,5-三苯基)苯(TPPH₂) 反应,产物经水解处

理, 结果得到 $[\{Nb(TPP)\}_2O_3]$, 如图 24. 66 所示, 在乙酸中可以结晶出 $[\{Nb(TPP)\}(O)(O_2CMe)] \cdot CH_3COOH$ (图 24. 67)。与 Nb 整合的 $[MeCO_2]$ 阴离子在 TPP 环的一边, 环的另一边有一个端基键合氧原子。

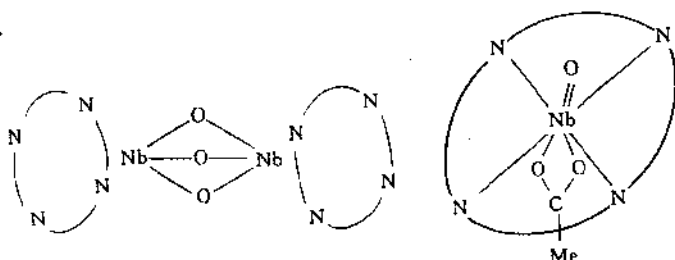


图 24. 66 $[\{Nb(TPP)\}_2O_3]$ 结构

图 24. 67 $[\{Nb(TPP)\}(O)(O_2CMe)]$ 结构

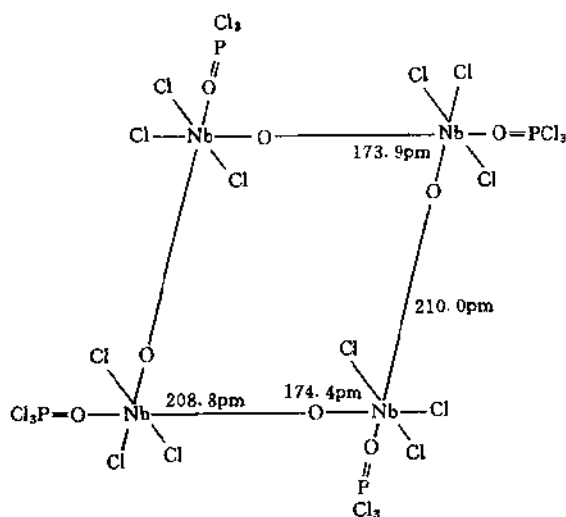


图 24. 68 $[NbCl_3O(OPCl_3)]$ 的结构

在 $POCl_3$ 溶液中, 五氯化铌和五氯化钽与 Cl_2O 作用, 其中只离析出一种含钽的化合物 $[TaCl_2O(O_2PCl_2)]$, 而对于铌, 却可以生成下列化合物: $[NbCl_3O(OPCl_3)]$, $[NbCl_2O(O_2PCl_2)(OPCl_3)]$

和 $[\text{NbCl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2]$ 。已经测定了 $[\text{NbCl}_3\text{O}(\text{OPCl}_3)]$ 的结构(见图 24.68)。作为一个四聚体,它由桥氧原子与四个铌原子连接起来,形成接近于正方形的排列, $[\text{Nb}-\overset{\textstyle \text{O}}{\underset{\textstyle \text{O}}{\text{O}}}-\text{Nb}=178.0(3)^\circ, 172.1(4)^\circ; \text{O}-\overset{\textstyle \text{O}}{\underset{\textstyle \text{O}}{\text{O}}}-\text{Nb}=94.7(2)^\circ, 92.9(2)^\circ]$ 。每一个铌原子与两个桥氧原子和三个氯原子成键。 $r(\text{Nb}-\text{Cl})=229.5(3)$ 到 $233.8(3)\text{pm}$ 。此外,还与一个 PCl_3O 分子的氧原子成键 $[(r(\text{Nb}-\text{O})=220.4(6), 224.0(6)\text{pm}]$ 。桥氧原子与两个铌原子之间形成一个不对称的 $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ 桥。

将 NH_4Br 与 TaBr_5 放在一个封闭的玻璃安瓿瓶中,加热到 400°C ,得到 $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ 。阴离子 $[\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}]^{3-}$ 具有 D_{4h} 对称, $\text{Ta}-\text{N}$ 距离为 $184.9(2)\text{pm}$,因而, $\text{Ta}=\text{N}=\text{Ta}$ 部分存在于阴离子,显然,在 $\text{Ta}-\text{N}$ 反位位置上的 $\text{Ta}-\text{Br}$ 键的距离 $273.8(6)\text{pm}$ 较顺位位置上的 $\text{Ta}-\text{Br}$ 距离 $251.4(3)\text{pm}$ 长。

在 CH_2Cl_2 溶液中,叠氮化物 NbCl_4N_3 与 PPh_3 反应,离析出黄色的 $\text{Nb}(\text{NPPH}_3)\text{Cl}_4$ 。在晶体中存在的是二聚体。

3.4.5. 铌(V)和钽(V)的卤配合物^[14]

1. 氟配合物

铌(V)和钽(V)与氟形成稳定性高的氟配合物和氧氟配合物。这些配合物可以在水溶液中生成,也可以在熔盐体系中生成。其配位数可高达8,通常是7和6。

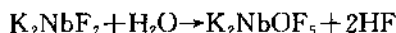
将金属铌或钽,它们的五氧化物或水合五氧化物溶于氢氟酸中,可以得到铌(V)和钽(V)的氟化物。这些配合物的组成与溶液中 F^- 离子浓度和酸度有关。

在溶液中,当 HF 过量时,则生成 H_2NbF_7 和 H_2TaF_7 。若酸量不足,则配位离子 MF_6^{2-} 转化为 MF_6^- ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$)。随着酸度的降低, MF_6^- 水解为 MOF_5^{2-} , MOF_4^- , MOF_3^{2-} 或 $\text{MO}_2\text{F}_3^{2-}$ 。由拉曼光谱和核磁共振光谱的研究指出,在特定的溶液中,主要的物种为: NbOF_5^{2-} ($0\%-35\%\text{HF}$), NbF_6^- ($25\%-50\%\text{HF}$), TaF_6^- ($24\text{mol}/$

L HF, 无 TaF_7^{2-}), TaF_7^{2-} (5—2mol/L NH_4F , 无 TaF_6^-) 以及 $\text{TaF}_6^- + \text{TaF}_7$ (3.1→11.0mol/L HF)。此外, 20℃时, 从 $\text{NbF}_5\text{--HF--H}_2\text{O}$ 体系中可以得到 $\text{HNb}_2\text{F}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{HNbF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结晶。但溶液中 HF 的含量百分数应超过 41.8%, 如在 41.8% 以下, 则得到 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固相。在 20℃时, 从 $\text{TaF}_5\text{--HF--H}_2\text{O}$ 体系中可以得到 $\text{HTa}_2\text{F}_{11} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{HTaF}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 结晶。溶液中 HF 的重量百分数应超过 30.28%, 在此值以下则得到 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 。

配离子 TaF_6^- , TaF_7^{2-} 和 TaF_8^{3-} 的生成常数(25°)依次为 4.6×10^3 , 1.2×10^3 和 4.5。在正常情况下, NbF_6^- 是在溶液中形成的最高配位数的铌(V)的氟配离子。直到 HF 浓度分别为 12mol/L 和 24mol/L 时, NbF_7^{2-} 和 TaF_8^{3-} 阴离子仍未被拉曼光谱检出。

但是, 铌(V)和钽(V)可以生成包括配位数为 8 的氟铌酸盐和氟钽酸盐: KTaF_6 , K_2TaF_7 , K_3TaF_8 和 K_2NbF_7 。在 CsF--NbF_5 熔盐体系中, 甚至还可以生成 Cs_3NbF_8 , 配离子 TaF_8^{3-} 像 NbF_7^{2-} 一样, 可以靠晶格能来稳定。含有 NbF_7^{2-} 离子的盐能在很高 F^- 离子浓度的溶液中结晶出来。从低酸度和高 F^- 浓度的溶液中, NbOF_5^{2-} 离子的盐也能被分离出来。而在 HF 浓度为 70% 的溶液中, K_2NbF_7 水解生成 KNbOF_5 :



在适当的条件下。可自氢氟酸水溶液中得到 K_3NbOF_6 , $\text{K}_3\text{NbOF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{KHF}_2$ 。而自水溶液中制备相应的氧氟钽酸盐则较为困难。

$\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}\text{F}_8$ 型($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}$ 和 NH_4), $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}\text{F}_7$ 型($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}$ 和 NH_4) 以及 $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}\text{F}_6$ 型($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ 和 Ag) 的盐可以通过在高温下由相应组分的氟化物直接反应, 或在氢氟酸水溶液中, 或在 BrF_3 中反应而得到。最后一种方法特别适用于制备六氟酸盐。若干这类盐的晶体的性质列于表 24.58。

K_2NbF_7 的配位多面体的结构如图 24.69 所示。在潮湿空气中加热时, 它会慢慢分解为 $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。当加热超过 100℃, 它分解为 K_2NbOF_5 。 K_2NbF_7 可溶于水和稀氢氟酸溶液中, 但水解

为 K_2NbOF_5 。 K_2TaF_7 在干燥的空气中稳定。在 770°C 熔化。在

表 24.58 一些铌(V)和钽(V)氟配合物和氧氟配合晶体的性质

化合物	对称性	空间群 和构型	晶格参数					参考文献
			$a_0(\text{pm})$	$b_0(\text{pm})$	$c_0(\text{pm})$	$\alpha_0(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	
Na_3TaF_8	单斜	C_{2h}^2-C2/c	1152	538	1121	—	120.9	a)
K_2NbF_7	单斜	$C_{2h}^2-P2_1/c$	585	1267	580	—	90.0	b), c)
$LiNbF_6$	菱形	$LiSbF_6$	547	—	—	58.09	—	d)
$NaNbF_6$	立方	$NaSbF_6$	828	—	—	—	—	d)
$KNbF_6$	四方	D_{4d}^2-P4c2	518	—	1005	—	—	e)
$AgNbF_6$	四方	$KNbF_6$	496.8	—	955.1	—	—	d)
$TiNbF_6$	菱形	$KOsF_6$	514.2	—	—	96.37	—	d)
$RbNbF_6$	菱形	$KOsF_6$	514	—	—	96.4	—	d)
NH_4NbF_6	菱形	$KOsF_6$	519	—	—	96.1	—	e)
$CsNbF_6$	菱形	$KOsF_6$	532	—	—	95.8	—	d)
$NONbF_6$	立方	—	1022	—	—	—	—	f)
K_2NbOF_6	立方	O_h^h-Fm3m	888	—	—	—	—	g)
$(NH_4)_3 \cdot NbOF_6$	立方	O_h^h-Fm3m	931	—	—	—	—	g)
K_2NbOF_5	四方	D_{4h}^2-P4/nmm	612	—	898	—	—	g)
$NaNbO_2F_2$	单斜	$C_{2h}^2-P2_1/c$	806.3	540.5	762.6	—	—	h)
KNb_2O_3F	四方	$D_{4h}^2 - P4/mbm$	1263.2	—	395.0	—	—	i)
$NaNb_2O_3F$	四方	$D_{4h}^2 - P4/mbm$	1235.5	—	394.3	—	—	m)
K_2NbO_3F	四方	K_2NiF_6	395.6	—	1367.0	—	—	j)
$Na_2Nb_2O_5F_2$	单斜	C_{2h}^2-C2/c 或 C_{2h}^2-Cc	1291	745	1824	—	90	m)
$LiNb_5O_{15}F$	斜方	D_{2h}^2-Pnma	1664	396	889	—	—	k)
$NaNb_5O_{15}F$	斜方	C_{2h}^2-Am2	394.9	1019.2	1472.1	—	—	l)
$MONb_{15} \cdot O_{40}F$	单斜	C_{2h}^2-C2	2229	383.1	2027	—	114	n)

a) J. L. Hoard, W. J. Martin, M. E. Smith and J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 3820.

b) J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939) 1252.

- c) G. M. Brown and A. L. Walker, *Acta Cryst.*, **20**(1966)220.
 d) R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell and D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4408.
 e) H. Bode and H. von Dohren, *Acta Cryst.*, **11**(1958)80.
 f) N. K. Jha, Ph. D. Thesis, University of British Columbia(1965).
 g) A. E. Baker and H. M. Haendler, *Inorg. Chem.*, **1**(1962)127.
 h) Z. G. Pinsker, *Soviet Physics—Crystallography*, **11**(1967)634.
 i) A. Magneli and S. Nord, *Acta Chem. Scand.*, **19**(1965)1510.
 j) F. Galasso and W. Darby, *J. Phys. Chem.*, **66**(1962)1318.
 k) M. Lundberg, *Acta Chem. Scand.*, **19**(1965)2274.
 l) S. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, **19**(1965)2285.
 m) S. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, **21**(1967)1777.
 n) J. Galy and S. Andersson, *Acta Cryst.*, **24B**(1968)1027.
 o) S. Andersson and J. Galy, *Acta Cryst.*, **25B**(1969)847.

740℃出现多晶型转变。 K_2TaF_7 能溶于水而不分解。但在煮沸时却水解为不溶物 $K_4Ta_4F_{14}O_5$ (即 $4KF \cdot Ta_2O_5 \cdot 2TaF_5$)。当增高溶液中HF浓度时,它又重新溶解。 K_2NbOF_5 和 K_2TaF_7 在HF酸中的溶解度如图24.70所示。由图可见,氟铌酸钾与氟钽酸钾的溶解度有较大的差别。特别是在HF浓度为5%—7%时,可利用这种差别进行分级结晶,以达到铌、钽分离的目的。这种差别还可以通过加入KF而进一步扩大(图24.71和图24.72)。

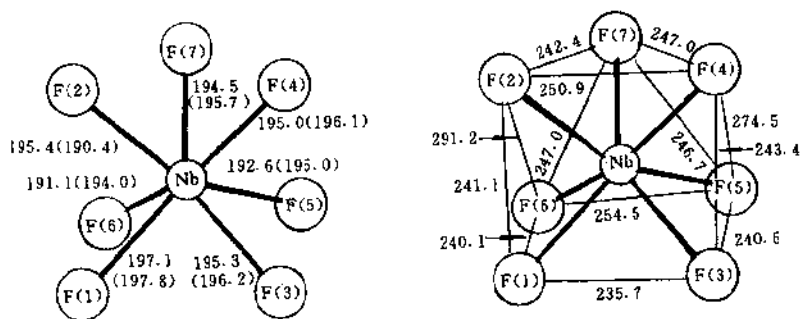


图 24.69 K_2NbF_7 的结构

K_2NbOF_5 是片状结晶,红外光谱研究指出,在 $NbOF_5^{2-}$ 离子中,有Nb—O键存在。铌—氧键长为168pm(ν_{Nb-O} 在 $926cm^{-1}$)。

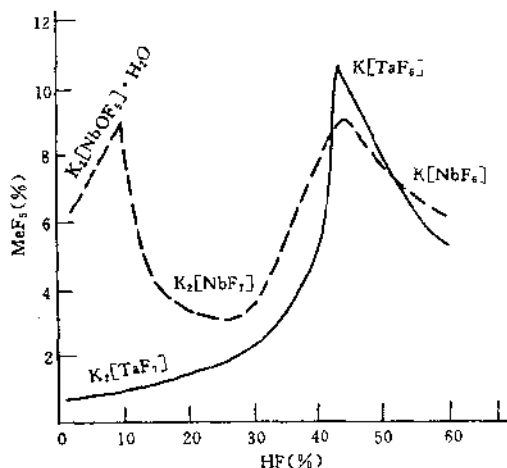


图 24.70 K_2NbOF_5 和 K_2TaF_7 在 HF 溶液中的溶解度

铌-氟距离 $Nb-F$ 为 206pm, $Nb-4F_2$ 为 184pm。如果将 $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ 加热至 $100^\circ C$, 它脱水而成为无水盐。若继续加热, 其组成不变。 $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ 能很好地溶于水和稀氢氟酸中, 若将 K_2NbOF_5 的水溶液煮沸, 它水解生成白色的晶状物 $Nb_3O_5F_6$ 。若在 K_2NbOF_5 溶液中加入过量的 KF ($K_2NbOF_5 : KF = 4 : 3$), 则可获得 K_3NbOF_6 盐。

对 $KF-NbF_5$, $KF-TaF_5$, $K_2TaF_7-Ta_2O_5$, K_2TaF_7-KF , K_2TaF_7-NaCl , $KF-NaF-NbF_5$ 等一系列的熔盐体系进行了广泛的研究, 在 $K_2TaF_7-Ta_2O_5$ 体系中, 形成化合物 $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$, 而化合物 $TaO_5 \cdot 2K_2TaF_7$ 与 K_2TaF_7 之间又形成低共熔点。在 K_2TaF_7-KCl 和 K_2TaF_7-KF 体系中, 相应形成化合物 $K_2TaF_7 \cdot KCl$ 和 $K_2TaF_7 \cdot KF$ (见图 24.73 和图 24.74)。它们的熔点都是 $776^\circ C$ 。相对应这两个化合物的结构可能是配位数为 8 的 K_3TaF_7Cl 和 K_3TaF_8 。 K_2TaF_7-NaCl 体系被认为是一个不稳定的体系。因为组分 K_2TaF_7 和 $NaCl$ 之间发生交互反应, 析出交互产物 NaF , 体系形成了两个低共熔点。

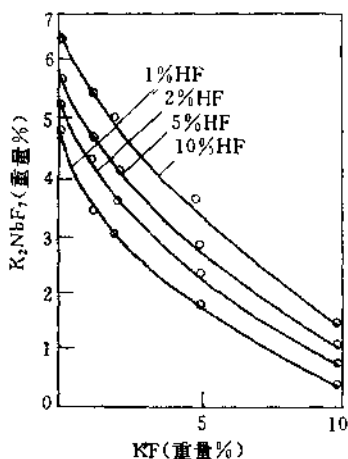


图 24.71 在 25°C 时 KF 浓度对 K_2NbF_7 在氢氟酸溶液中溶解度的影响

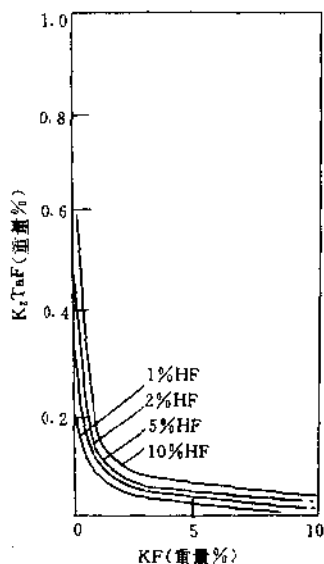


图 24.72 25°C 时 KF 浓度对 K_2TaF_7 在氢氟酸中溶解度的影响

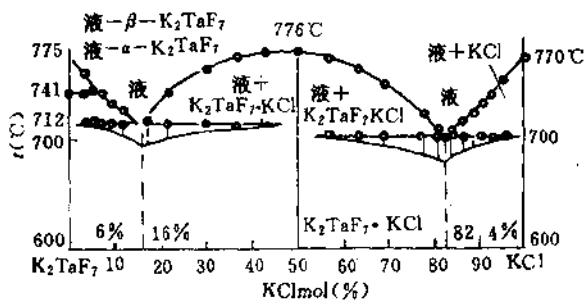


图 24.73 K_2TaF_7 -KCl 体系相图

2. 氯配合物

在非水溶液中,例如在亚硫酸二氯,一氯化碘,或者在高温下

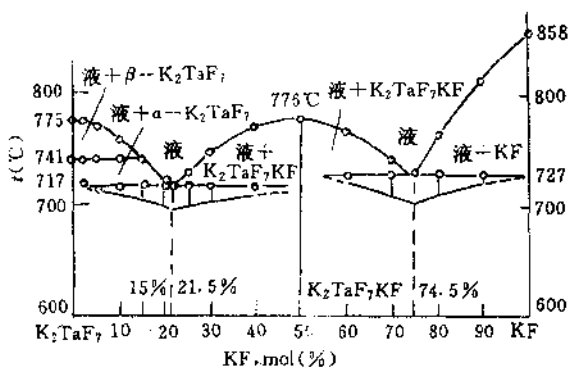


图 24.74 K_2TaF_7 -KF 体系相图

使铌和钽的五氯化物与相应的氯化物反应。可以得到 $M^I M^V Cl_6$ 型 ($M^I =$ 碱金属, NEt_4 , NMe_4 , Ph_4As 等) 的无水六氯合铌(V)酸盐和六氯合钽(V)酸盐。

虽然铌(V)和钽(V)的氯化物不与一价阳离子形成八配位的铌(钽)酸盐。但 $M^I M^V Cl_7$ 型 ($M^I = Ba, Sr, Ca$ 和 Pb) 以及 $GaM^V \cdot Cl_6$ 型 ($M = Nb, Ta$) 的铌(钽)酸盐却可以在高温下由相应的氯化物直接合成。当用乙腈或亚硫酸二溴为溶剂, 合成了 $M^I M^V Br_6$ 型 ($M^I = NEt_4$ 和 NMe_4) 的六溴合铌(钽)酸盐。用氯仿-乙腈混合溶剂, 合成了 $NEt_4 NbI_6$ 和 $NEt_4 TaI_6$ 。此外, 也合成了具有混合配体的六卤合铌(钽)酸盐如 $NEt_4 MX_5 Y$ ($X = Cl$ 或 Br ; $Y = Cl, Br$ 或 I)。

在盐酸水溶液中或在氢溴酸水溶液中得到 $M_2^I NbOX_5$ ($X = Cl$ 或 Br ; $M^I = K, Rb, Cs$, 吡啶阳离子等)。而在水溶液中却未能得到相应的钽的配合物。当用化学计量的 Ta_2O_5 与六氯合钽(V)酸盐在氯气气氛或者在真空中一起加热, 可以得到 $M^I TaOCl_5$ 和 $M^I TaOCl_4$ ($M^I =$ 碱金属)。而铌(V)的配合物可以用 $NbOCl_3$ 与适当的碱金属卤化物在高温下反应而得到。

氯化亚硝酰与 $NbOCl_3$ 反应, 可以得到 $NONbOCl_4$, 在盐酸水溶液中也合成了 $(C_5H_5N)NbOCl_4$ 和 $(C_5H_5NH)NbOCl_4$, 红外光谱

的研究表明,它们含有 Nb—O—Nb—O 键($\nu_{\text{Nb—O}}$ 在 850 和 800 cm^{-1})。六氯合铌(V)酸盐和六氯合钽(V)酸盐是对空气十分敏感的但对热不稳定的固体,有关 $\text{NbCl}_5\text{—MCl}$ 和 $\text{TaCl}_5\text{—MCl}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4^+$) 体系中形成的一些 MNbCl_6 和 MTaCl_6 类型的复盐的热力学性质列于表 24.59。每一类复盐的热稳定性是依 $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ 的顺序依次增大。例如 NaTaCl_6 , NH_4TaCl_6 , KTaCl_6 和 CsTaCl_6 的分解温度分别为 370 $^\circ\text{C}$, 413 $^\circ\text{C}$, 594 $^\circ\text{C}$ 和 770 $^\circ\text{C}$ 。而对于铌和钽相应的复盐来说,钽复盐的热稳定性比铌复盐的热稳定性大。例如 NaNbCl_6 的分解温度为 287 $^\circ\text{C}$, 而 KTaCl_6 的分解温度为 562 $^\circ\text{C}$ 。

表 24.59 $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}\text{Cl}_6$ 和 $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}\text{OCl}_4$ 的热力学性质

化合物	熔点 ($^\circ\text{C}$)	蒸气压(mmHg)	分解温度 ($^\circ\text{C}$)	ΔH° 分解 (kJ/mol)	ΔS° 分解 (J/K·mol)	温度范围 ($^\circ\text{C}$)
NaNbCl_6	430 ^{a)}	$\lg p = 11.80 - 5000T^{-1}$	287	95.81	171	150—270
KNbCl_6	396	$\lg p = 8.15 - 4400T^{-1}$	562	84.10	100	350—550
NH_4NbCl_6	295	$\lg p = 11.77 - 5090T^{-1}$	300	97.07	170	200—260
NaTaCl_6	470	$\lg p = 9.15 - 4030T^{-1}$	370	76.99	120	175—350
KTaCl_6	—	$\lg p = 8.65 - 5000T^{-1}$	594	95.81	110	300—700
Cs_5TaCl_6	548	$\lg p = 9.72 - 7350T^{-1}$	770	140.6	135	550—800
NH_4TaCl_6	304	$\lg p = 8.38 - 3774T^{-1}$	413	72.17	105	190—330
KNbOCl_6	428	$\lg p = 12.1 - 6530T^{-1}$	436	125.0	177	300—420
RbNbOCl_4	402 ^{a)}	$\lg p = 11.1 - 5830T^{-1}$	437	111.6	157	340—450
CsNbOCl_4	347 ^{b)}	$\lg p = 7.65 - 3640T^{-1}$	497	69.04	92	370—430
K_2NbOCl_5	500	$\lg p = 6.99 - 4352T^{-1}$	787	83.30	78.7	460—700

续表 24.59

化合物	熔点 (°C)	蒸汽压(mmHg)	分解温度 (°C)	ΔH° 分解 (kJ/mol)	ΔS° 分解 (J/K·mol)	温度范围 (°C)
RbNbOCl ₅	570	$\lg p = 6.66 - 4590T^{-1}$	941	87.82	72.4	515—740
Cs ₂ NbOCl ₅	640	$\lg p = 7.05 - 5180T^{-1}$	964	99.12	80.0	600—780

a) 化合物熔化并分解。

b) T 为绝对温度。

3. 氰化物和硫氰化物

在汞阴极上还原 NbCl₅ 的甲醇溶液, 随后加入浓的氰化钾溶液, 经浓缩结晶, 可以得到橙色的八氰合铌(V)酸钾(K₄[Nb·(CN)₈]·2H₂O)。在汞阴极上, 当进一步还原时, 可以得到 K₃[Nb·(CN)₆]。

NbCl₅ 与氢氰酸的乙醚溶液作用, 生成红棕色的[NbCl₄CN]·Et₂O。在氢氰酸中得到淡黄色的 NbCl₅·HCN。后者与三乙基胺反应, 生成红棕色的[Et₃NH]⁺[NbCl₄CN]⁻。在乙醇或硝基苯中, 它是一个弱电解质。

NbBr₅ 与氢氰酸作用, 生成 NbBr₅·HCN。若将铌的酒石酸溶液或 K₂[NbOF₆]加入到 20% 的碱金属硫氰化物溶液和盐酸(比重 1.12)的等体积混合液中, 会生成黄色的可溶性配合物 H[NbO·(SCN)₄]。在相似条件下, 可以得到无色的钽的配合物 H₂[TaO·(SCN)₅]。这些配合物在有机溶剂中比在水中更为稳定。

3.5 铌和钽含有金属—氧键的化合物^[1-3,5-7,18,19]

3.5.1 铌和钽的氧化物及铌酸盐和钽酸盐

1. 铌和氧生成的化合物主要有: Nb₆O, Nb₄O, Nb₂O, NbO, NbO₂, Nb₂O₅, 相应于 Nb₂O₃ 铌的三氧化物是未知的。NbO, NbO₂, Nb₂O₅ 都属于正常的氧化物, 其他氧化物则属于金属间化

合物。

铌和氧生成的化合物主要有： Ta_6O 、 Ta_4O 、 Ta_2O 、 TaO 、 TaO_2 及 Ta_2O_5 等，铌的低价氧化物也是金属间的化合物。最稳定的是 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 ，其次是 TaO_2 、 NbO_2 。此外铌和铌的低价氧化物在热力学上都是不稳定的，尤其是铌，它们只是作为金属在氧化过程中，或五氧化物在还原过程中的中间物相存在。例如，金属铌氧化时，在 $\sim 300^\circ\text{C}$ 时形成 Ta_6O ，低于 500°C 时形成 Ta_4O ，在 $350-1200^\circ\text{C}$ 间形成 Ta_2O ；当将Ta和 Ta_2O_5 混合加热到 $2019-2314^\circ\text{C}$ 时所生成的蒸气中以 TaO_2 和 TaO 为主， TaO_2 是一种具有导电性的褐色粉末。

各种铌的氧化物之间的相互关系，用图 24.75 表示。

铌和铌的氧化物的性质列于表 24.60 和表 24.61 中。

表 24.60 铌和铌氧化物的性质

氧 化 物 性 质	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	TaO(ϵ_1)	TaO ₂ (ϵ_1)	Ta ₂ O ₅
熔点($^\circ\text{C}$)	1935	2080	1448 ± 5	—	—	1872 ± 10
$\Delta H^\circ(298)(\text{kJ/mol})$	-408.8	-793.7	-1902	217.4	-195.4	-2046
$\Delta G^\circ(298)(\text{kJ/mol})$	-378.7	-742.7	-1765	—	—	-1910
$S^\circ(298)(\text{J/K}\cdot\text{mol})$	50	54	137	245.1	261.6	143.1
$C_p(298)$	41.3	57.5	132.0	32.8	45.94	135.1
熔化热(J/mol)	54	62.76	102.9	—	—	151.1
熔化焓($\text{J/K}\cdot\text{mol}$)	24.5	27.7	57.66	—	—	70.29

2. 铌和铌的低价氧化物

铌的低价氧化物不溶于氢氧酸以外的其他酸，低温时它们在空气中是稳定的，但加热到赤热时则被氧化，它们和苛性碱、碱金属碳酸盐、硫酸盐熔融时也会被氧化，最终产物都是铌(V)化合物。

NbO 在 $1300-1700^\circ\text{C}$ ，用氢还原 Nb_2O_5 ，或者在 700°C ，氩气保护下用金属Nb还原 NbO_2 ，均可得到NbO。NbO是黑色细结晶粉末，其组成范围为 $\text{NbO}_{1.04}-\text{NbO}_{0.94}$ ，在晶格中可以含有高达

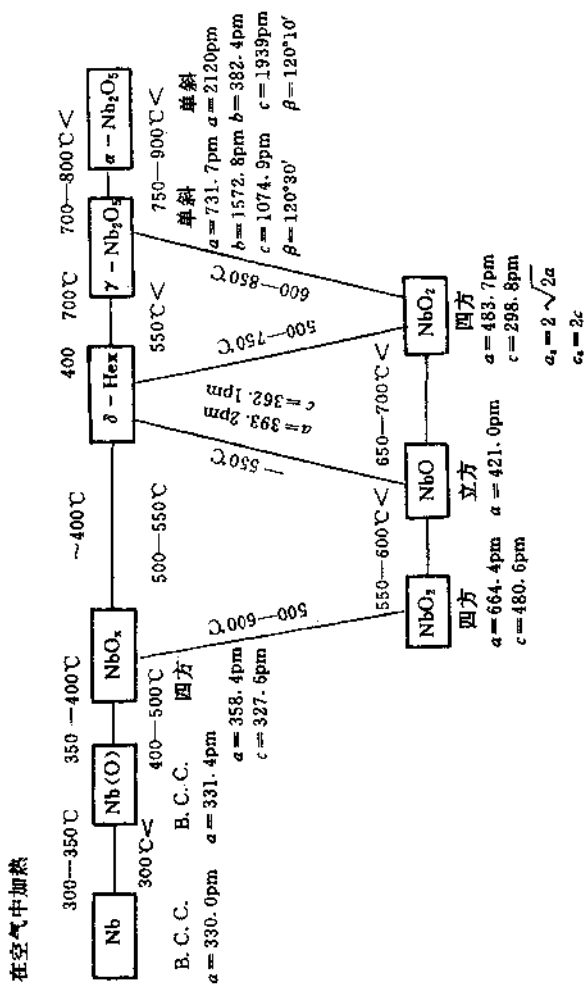


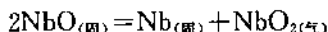
图 24.75 铌的氧化物在真空中相互转化关系

25%的空位, NbO 具有导电性。在 1650℃, NbO 以相当大的速度

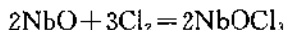
表 24. 61 铌和钽氧化物晶体的性质

化合物	晶体	空间群	晶格参数			
			$a_0(\text{pm})$	$b_0(\text{pm})$	$c_0(\text{pm})$	$\beta(^{\circ})$
NbO	立方	$O'_h-Fm\bar{3}m$	421.08	—	—	—
NbO ₂	四方	$C_{4h}-I4_1/a$	1370	—	598.7	—
β -Nb ₂ O ₅	单斜	$C_{2h}-P2_1/a$	734.8	596.2	1364.6	115.5
H-Nb ₂ O ₅	单斜	C_2-P_2	2116	382.2	193.5	119.83
ρ -Nb ₂ O ₅	四方	—	3896	—	2543	—
Ta ₂ O	四方	—	—	—	—	—
Ta ₂ O	斜方	—	361	327	320	—
Ta ₂ O	四方	—	663	—	475	—
TaO(γ 相)	立方	$Fm\bar{3}m$	442.2—443.9	—	—	—
TaO ₂ (δ 相)	四方	$P4_2/mnm$	470.9	—	306.5	—
β -Ta ₂ O ₅	斜方	$C_{2h}-Pba$	620	366	389	—

挥发, 于 1800—1900℃时挥发速度最快, 但也有人认为在加热时 NbO 按下式发生歧化反应:

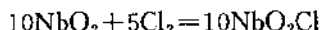


如果在空气中加热, NbO 则被氧化成 Nb₂O₅。NbO 与氯反应生成 NbOCl₃:

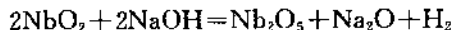


NbO 缓慢地溶于冷盐酸中, 在加热时, 它溶于氢氟酸并放出 H₂, 与碱金属氢氧化物和碳酸盐作用, 则转变成五价的铌酸盐。

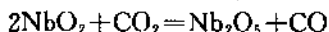
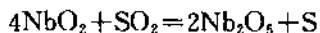
NbO₂ 在 800—1350℃用氢还原 Nb₂O₅, 或在电弧炉中用金属铌和 Nb₂O₅ 作用, 或在氩气氮下于 1150℃使 Nb₂O₅ 热分解, 都可以得到 NbO₂。NbO₂ 为蓝黑色晶状粉末。在真空中, 温度超过 1700℃时便挥发。NbO₂ 是半导体, NbO₂ 不溶于水、盐酸、硫酸和硝酸, 在空气中稳定, 加热到 850℃才氧化为 Nb₂O₅。当加热时, NbO₂ 是一个很强的还原剂, 在 200—400℃与氯气按下式反应:



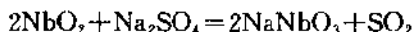
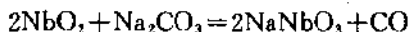
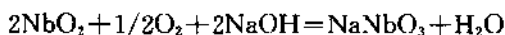
在低于 350℃, NbO₂ 与 NaOH 作用放出氢:



在 320℃, NbO₂ 将 SO₂ 还原为 S, 将 CO₂ 还原为 CO:



NbO₂ 与碱金属氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐熔融, 生成铌酸盐:



NbO₂ 与碱金属、碱土金属氧化物一起加热到 950—1300℃, 则形成四价铌酸盐, 如 Li₂NbO₃, Na₄Nb₃O₈, K₂Nb₂O₅, CaNbO₃, SrNbO₃ 和 BaNbO₃ 等。

3. 五氧化二铌

五氧化二铌 Nb₂O₅ 可以通过将金属铌或铌的氢化物、氮化物、碳化物进行氧化, 或者使氧化物的水合物脱水而制得。

Nb₂O₅ 是白色细结晶粉末, 加热到 400—500℃ 时变为黄色, Nb₂O₅ 有多种变体, 其性质列于表 24. 62, 图 24. 76 概括了各种变体以及它们相互间的关系。虽然对 Nb₂O₅ 的变体进行了不少的研究, 但至今意见尚不一致。

表 24. 62 Nb₂O₅ 变体

变 体	实 例
低温型变体	T-Nb ₂ O ₅ , L-Nb ₂ O ₅ , γ-Nb ₂ O ₅
中温型变体	M-Nb ₂ O ₅ , β-Nb ₂ O ₅
高温型变体	H-Nb ₂ O ₅ , α-Nb ₂ O ₅
小 叶 状	β-Nb ₂ O ₅ , ξ-Nb ₂ O ₅
针 状	N-Nb ₂ O ₅
三 棱 形	ρ-Nb ₂ O ₅ , η-Nb ₂ O ₅

Nb₂O₅ 多种变体的密度为 4. 36—5. 47g/cm³。Nb₂O₅ 是两性氧化物(以酸性为主), 较难溶于水、碱性溶液和稀的矿物酸中, 其

溶解度与 Nb_2O_5 的曾经历过的灼烧温度有关(表 24.63, Nb_2O_5 能溶于氢氟酸生成稳定的配合物 $\text{H}_2\text{NbO}_2\text{F}_3$ 。 Nb_2O_5 也可溶于熔融的 NaOH , KOH , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, KHSO_4 。

在每种情况下加热约 10h

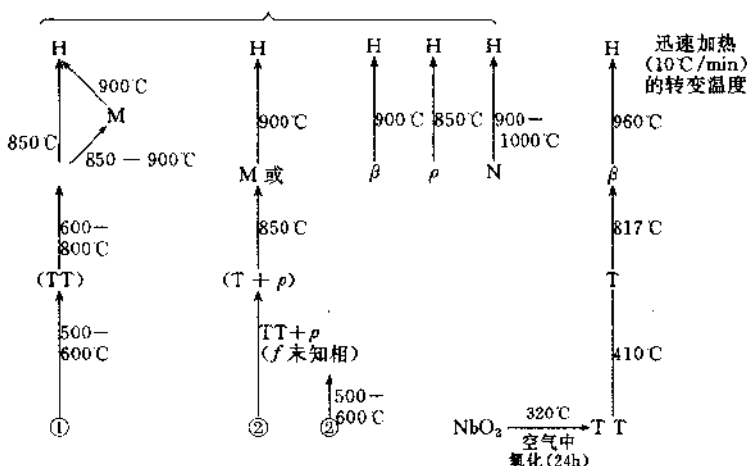


图 24.76 Nb_2O_5 变体的相互转化

表 24.63 Nb_2O_5 的溶解度 (mg/L)

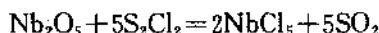
Nb_2O_5 灼烧温度(°C)	H_2O	HCl (mol/L)			H_2SO_4 (mol/L)		
		1	5	8	0.5	2.5	4
400	600	394	94	145	600	2160	2360
800	96	163	67	41	96	236	553
1000	119	28	30	28	119	274	632

$\text{Nb}-\text{O}$ 键的键能(385kJ/mol)较大,低温时, Nb_2O_5 参与化学反应的能力较弱,随着温度升高,其反应能力增强。 Nb_2O_5 在 1350°C 仍十分稳定,在真空中,于 1150°C 按下式分解:



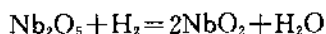
Nb_2O_5 与氯化剂作用,生成五氯化物、氯氧化物。 Nb_2O_5 与氯在 800—900°C 开始反应,在 800—1000°C,反应产物的组成接近 NbOCl_3 。当有碳存在,则生成 NbCl_5 和 NbOCl_3 的混合物。 Nb_2O_5

和 S_2Cl_2 在 $200-300^\circ\text{C}$ 开始反应, 产物为 NbCl_5 :

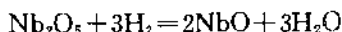


Nb_2O_5 与 PCl_5 在 $180-235^\circ\text{C}$ 反应, 生成 NbCl_5 ; 与 CCl_4 在 $210-225^\circ\text{C}$, 以及与 AlCl_3 在 400°C 反应, 生成 NbCl_5 和 NbOCl_3 的混合物; 与 SOCl_2 在 200°C 反应, 生成 NbOCl_3 。

Nb_2O_5 能被氢还原。经 1200°C 灼烧过的 Nb_2O_5 在约 400°C 开始和氢反应, 于 800°C 以上, 水蒸气压力小于 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 时, 还原反应激烈地进行。在 1000°C 以下, 用 H_2 还原 Nb_2O_5 4h, 其产物为 NbO_2 :

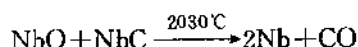
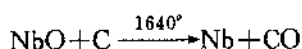
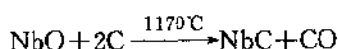
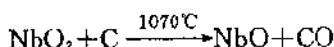
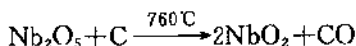


在 $1000-1100^\circ\text{C}$, 经 4h, 则产物中除 NbO_2 外, 还有 NbO :



如将 Nb_2O_5 在 1200°C 下长时间 (50h) 与氢反应, 则得到纯的 NbO 。

在高温下, Nb_2O_5 被碳还原, 还原过程中发生了如下的反应:



Nb_2O_5 与活泼金属, 如 Mg , Ca , Al 等作用, 可被还原为金属铌, 但产物不纯, 含有氧化物。

4. 五氧化二钽

金属钽在空气或氧气中燃烧的最终产物是五氧化二钽 (Ta_2O_5)。钽的氢化物、氯化物、碳化物的氧化, 或将氧化钽的水合物脱水, 都可以得到 Ta_2O_5 。

Ta_2O_5 是白色细晶粉末, 在 $1000-1200^\circ\text{C}$ 时仍保持白色, 进一步升高温度, 它会变为灰色。已知 Ta_2O_5 有两种变体: $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 。

(高温型)和 β - Ta_2O_5 (低温型),由 β - Ta_2O_5 转变为 α - Ta_2O_5 的温度为 $1360\pm 5^\circ\text{C}$ 。 α - Ta_2O_5 的熔点为 $1872\pm 10^\circ\text{C}$, β - Ta_2O_5 的熔点为 $1785\pm 30^\circ\text{C}$ 。 β - Ta_2O_5 在熔融前已转变为无定型 Ta_2O_5 。无定型 Ta_2O_5 的密度为 $7.3\text{g}/\text{cm}^3$, β - Ta_2O_5 的密度为 $8.18\text{g}/\text{cm}^3$, α - Ta_2O_5 的密度为 $8.37\text{g}/\text{cm}^3$ 。

Ta_2O_5 是两性氧化物,难溶于水、碱液或稀的矿物酸,其溶解度与曾经历过的灼烧温度有关(表 24.64)。 Ta_2O_5 可溶于氢氟酸、熔融 NaOH 、 KOH 、 KHSO_4 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 。

表 24.64 Ta_2O_5 的溶解度(mg/L)

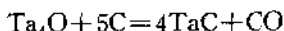
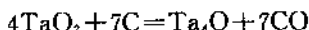
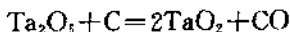
Ta_2O_5 灼烧 温度($^\circ\text{C}$)	水中	盐酸(mol/L)			硫酸(mol/L)		
		1	5	8	0.5	2.5	4
400	104	90	21	13	104	91	95
800	45	194	41	39	45	15	20
1000	15	3	3	4	15	4	9

$\text{Ta}-\text{O}$ 键的键能($481\text{ kJ}/\text{mol}$)比较大,因此, Ta_2O_5 在低温的参与化学反应能力较弱,随着温度升高,反应活性增强。相对来说, Nb_2O_5 比 Ta_2O_5 的化学活性强。

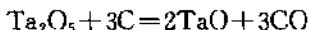
Ta_2O_5 与氯化剂作用时,一般都生成 TaCl_5 、 Ta_2O_5 和 PCl_5 , SOCl_2 , AlCl_3 等反应,产物都是 TaCl_5 。 Ta_2O_5 生成氯氧化物的趋势比 Nb_2O_5 弱。

甚至在 2500°C , $5\times 10^5\text{Pa}$ 气压下, Ta_2O_5 也不被 H_2 还原,但当 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 形成混合物,特别是当形成的均相固溶体,并且在低的水蒸气压(如在 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$)和高温($900-1200^\circ\text{C}$)下,则 Ta_2O_5 将随着 Nb_2O_5 的还原而被还原,产物为 NbO_2 和 TaO_2 的固溶体。

在高温下, Ta_2O_5 和碳反应生成 TaC 。反应在 $1050-1070^\circ\text{C}$ 开始,于 $1300-1400^\circ\text{C}$ 时完成。一般认为反应分三步进行:



若在氢气氛下用碳还原 Ta_2O_5 。在 1100°C 时,反应生成 TaO :



5. 五氧化二铌和五氧化二钽的水合物

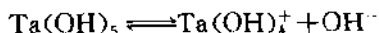
有关铌和钽在水溶液中其离子状态的资料很少,在水溶液中,铌和钽不形成简单的可溶性化合物。在中性或酸性溶液中,铌和钽的简单化合物迅速水解,形成具有强烈吸附性的白色凝胶状的氢氧化物,它们是亲水胶体。在中性和碱性溶液中,生成的沉淀,其组成为 $\text{M}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $(\text{M}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$)。这些沉淀通常被视为水合氧化物,由于水分子的 x 是可变的,它随着制备条件不同而变化,因为没有固定的组成,故有时不称它们为铌酸和钽酸。已知的水合氧化物有: $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{TH}_2\text{O}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2.63\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 1.77\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 3.77\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。

新鲜沉淀的 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 难溶于水,但能很好地溶解在氢氟酸、草酸、酒石酸、氟硅酸、胺、氢氧化钾溶液中,也能部分地溶于盐酸、硝酸、硫酸中,其溶解度与硝酸浓度的关系见图 24.77。

$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 都是两性化合物,在等电范围内,被溶解的部分不发生解离,而以分子型式存在(图 24.78)。在酸性介质中, $\text{M}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶解并按碱式解离,在碱性介质中,则按酸式解离。如果以 $\text{M}(\text{OH})_5$ 来表示 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,则在硝酸介质中, $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 的等电范围是 $\text{pH}=0-7$, $\text{Ta}(\text{OH})_5$ 的等电范围是 $\text{pH}=2-9$,当溶液的 pH 值大于等电范围,则按下式解离:



当溶液的 pH 值小于等电范围,则按碱式解离:



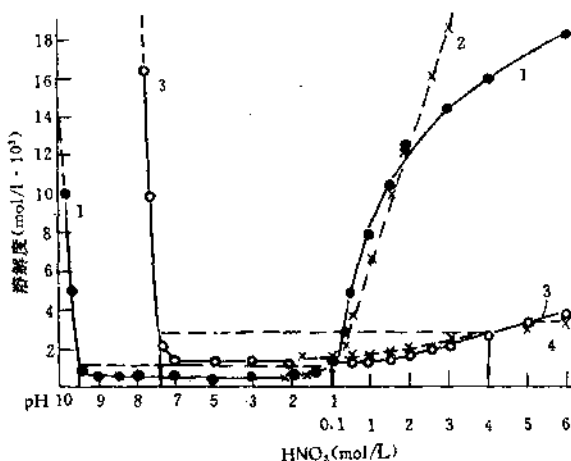


图 24.77 氢氧化钽(1,2)和氢氧化铌(3,4)的溶解度
(曲线 2 和曲线 4 分别由氢氧化钽、氢氧化铌的离解常数计算得到)

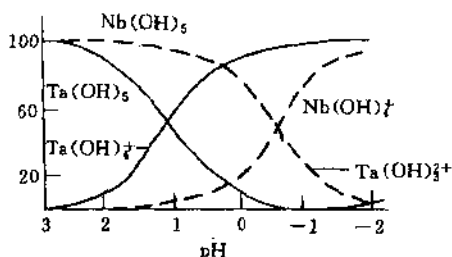


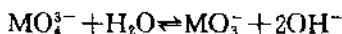
图 24.78 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的分子型式

其平衡常数为:

	K_a	K_b
$\text{Nb}(\text{OH})_5$	4×10^{-8}	2.5×10^{-15}
$\text{Ta}(\text{OH})_5$	2.5×10^{-10}	1×10^{-13}

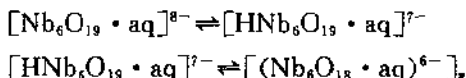
铌酸和钽酸甚至在高度稀释时仍具有多核的性质,它们可以形成同多酸阴离子 $(\text{M}_m\text{O}_n)^{(2n-5m)-}$,它们是通过碱金属正铌(钽)酸

盐的水解,生成 MO_3^- 的同时还形成:



这些同多酸阴离子对应的盐有: KM_3O_8 , $\text{K}_2\text{M}_4\text{O}_{11}$, $\text{K}_4\text{M}_6\text{O}_{17}$ 。

在强酸性溶液中,可能存在阳离子 MO_2^+ 和 MO_3^+ ,它们可以聚合为较复杂的离子,如 $\text{M}_2\text{O}_4^{2+}$, $\text{M}(\text{OH})_4^+$ 和 $\text{MO}(\text{OH})_2^+$ 。在强碱性溶液中(可能要把极强碱性的范围除外)存在着 $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ 和 $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ 阴离子,在 $\text{pH}=9.0-13.5$ 之间,还存在有 $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ 和 $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$ 的五价铌的阴离子,它们之间存在下列平衡



对于五价钽,当溶液的 pH 为 $10-13$ 时, $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ 并不加合质子。

6. 铌(V)酸盐和钽(V)酸盐

Nb_2O_5 与许多金属的氧化物、氢氧化物或碳酸盐一起熔融,生成铌酸盐。目前已知与五氧化二铌形成铌酸盐的元素遍及周期表的八个族近 50 个元素: $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Hg}, \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{In}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{U}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{V}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Cr}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rb}$ 等。

铌酸盐一般用 $\text{M}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 来表示(M :为一价金属),已知的有 $4/1, 3/1, 5/1, 2/1, 16/5, 3/2, 4/3, 4/5, 1/1, 6/7, 3/4, 2/3, 1/2, 1/3, 1/4$ 等。就铌酸盐的化学组成而言,它和磷酸盐相似,也能生成偏铌酸盐 MNbO_3 (即 $\text{M}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1/1$),焦铌酸盐 $\text{M}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($2/1$ 盐),正铌酸盐 M_3NbO_4 ($3/1$ 盐)和多酸盐 $\text{M}_x\text{Nb}_y\text{O}_{2.5y+0.5x}$ (即 $\text{M}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5 = x/y$)。此外,还有组成为 M_5NbO_5 ($5/1$ 盐)的高碱酸盐,而在含水体系,铌酸盐还可能形成结晶水合物。

除碱金属铌酸盐外,大多数铌酸盐都不溶于水。钠盐的溶解度一般都比钾盐低。铌酸盐在水中的聚合程度很高,在苛性钾的溶液中($\text{pH}=11-14$),阴离子的摩尔质量约为 1000g/mol ,当溶液的碱性较弱时($\text{pH}<9$),则为 3000g/mol 的高聚阴离子。

将 Nb_2O_5 和碱金属氢氧化物或碳酸盐一起熔融, 生成 M_3NbO_4 , 在水溶液中, 后者水解, 随着溶液 pH 的变化, 可得到三种不同类型的同多酸盐, 有关它们之间相互转变关系见图 24.79。

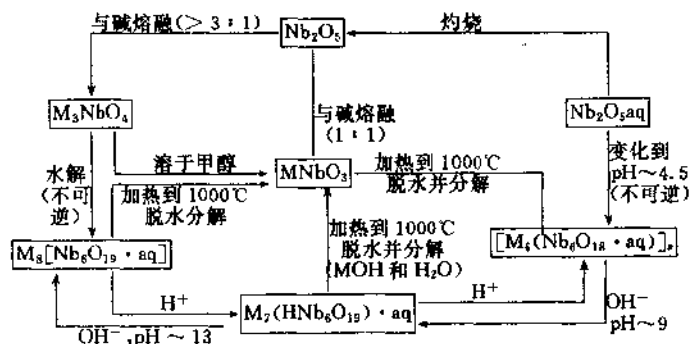


图 24.79 铌酸盐的相互转变

Na_2O 或 Na_2CO_3 - Nb_2O_5 以及 K_2O 或 K_2CO_3 - Nb_2O_5 体系的相图如图 24.80 和图 24.81 所示。

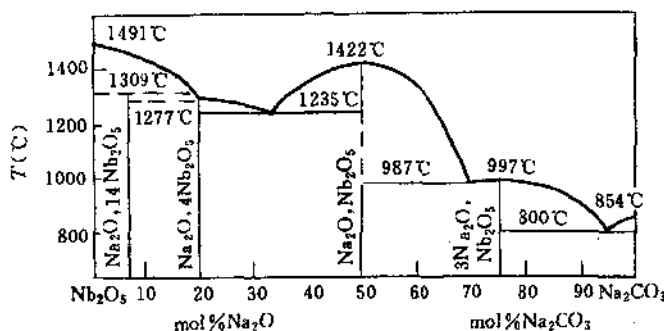


图 24.80 Na_2O - Nb_2O_5 及 Na_2CO_3 - Nb_2O_5 相图

已知的钽酸盐比铌酸盐少, 常见的钽酸盐有 7:5 盐, 即 $7\text{M}_2\text{O} \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{M}_{14}\text{Ta}_{10}\text{O}_{32} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 4:3 盐, 即

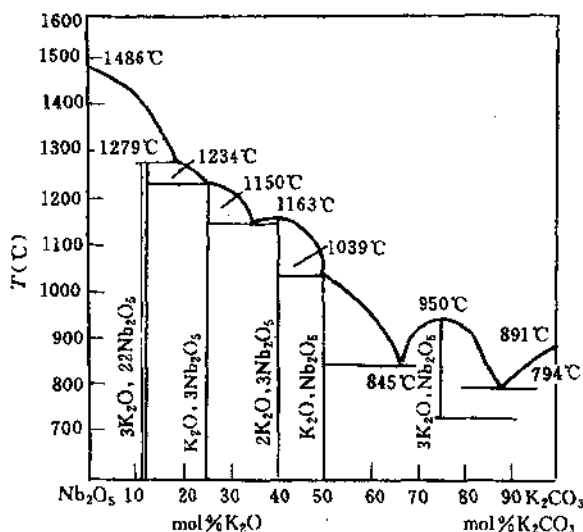


图 24.81 $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 及 K_2CO_3
 $-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 相图

$4\text{M}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{M}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 以及 MTaO_3 , M_5TaO_5 等(M 为一价金属)。

7. 其他化合物

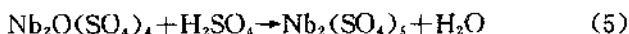
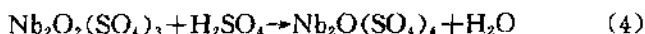
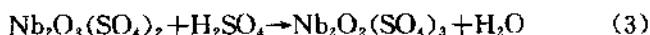
铌和钽实际上没有简单的阳离子化学,在水溶液中,没有简单离子的硫酸盐、硝酸盐。在硫酸中如像 $\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_3$ 等也许既有氧桥又有硫酸根配位基团,在 HNO_3 , H_2SO_4 或 HCl 溶液中,根据条件不同, Nb(V) 能以阳离子、中性和阴离子物种、水解产物、聚合物及平衡状态胶体等形式存在。

(1) 硫酸盐

铌和钽的氧化物都可溶于熔融的碱金属酸式硫酸盐或焦硫酸盐,而水合氧化物则只能溶于发烟硫酸。当体系的酸度低于 6mol/L 时,则所得产物会发生水解。 Nb_2O_5 只有当温度为 $120-240^\circ\text{C}$ 时,才能和硫酸反应生成硫酸盐;在液态 SOCl_2 中,使铌和钽的五氧化物与三氧化硫作用,加热 24h ,会沉淀出白色的硫酸盐,其经验式为: $\text{Nb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ 或 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3$ 和 $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$ 或 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{SO}_3$ 。

对 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系进行了研究,在液相中由 0.02% Nb_2O_5 和 3.99% SO_3 到 4.19% Nb_2O_5 和 77.12% SO_3 范围内,形成两个化合物: $\text{Nb}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)$ 和 $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$ 。当将 Nb_2O_5 的硫酸溶液蒸发至干时,也会得到 $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$ 。

关于 Nb_2O_5 和硫酸之间反应的连续过程可以认为包括下列各步:



反应(1)和(2)可在水溶液中进行,所形成的硫酸盐是稳定的。反应(4)被认为只有在非水介质中才能进行,关于(5)反应的产物,至今尚未见报道。

$\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$ 是一种白色的晶体, $d_4^{18} = 3.148\text{g/cm}^3$ 。 $\text{Nb}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)$ 是一种白色针状晶体,其密度为 3.6g/cm^3 。这两个化合物都不溶于水,即使是在长时间煮沸条件下也不溶解,但能迅速溶于 KOH 溶液中。热重分析和差热分析表明,在 539°C , $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$ 分解,失去 SO_3 转变为 $\text{Nb}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)$,继续加热到 665°C ,则失去全部 SO_3 得到 Nb_2O_5 。

对于钽,已知生成的化合物有: $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$, $\text{Ta}_2\text{O}_4(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ta}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ta}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ta}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 其中 $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$ 不太稳定,在高于 100°C 即分解,于 340°C 得到 Ta_2O_5 。

(2)硝酸盐

NbCl_5 和 TaCl_5 迅速和液态 N_2O_5 作用,生成 $\text{NbO}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{TaO}(\text{NO}_3)_3$:

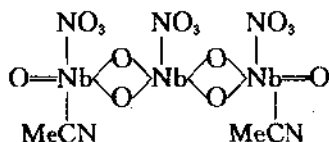


新鲜沉淀并经真空干燥过的铌和钽的水合氧化物也可以慢慢地与 N_2O_5 作用,生成 $\text{MO}(\text{NO}_3)_3$,但无水五氧化物不与 N_2O_5 作用。

$\text{NbO}(\text{NO}_3)_3$ 是白色的结晶粉末,在空气中冒烟,与水作用则水解生成硝酸和水合氧化物。它微溶于磷酸三丁酯、乙醚、乙腈或甲苯中,并不挥发,在真空中加热到 120°C 便开始分解。 $\text{NbO}(\text{NO}_3)_3$ 属四方晶系, $a_0 = 119.2\text{pm}$, $c_0 = 533\text{pm}$, 硝酸根与铌原子以共价键结合, $\text{Nb}-\text{O}$ 的伸缩振动频率为 906cm^{-1} 。

$\text{TaO}(\text{NO}_3)_3$ 是无定形固体,它不溶于乙腈, N,N -二甲基乙酰胺或乙酸乙酯中,温度高于 50°C 时便慢慢地分解。

当气态 N_2O_4 通过 NbCl_5 在无水乙腈的溶液中,则生成溶剂合物沉淀: $\text{NbO}_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot 0.67\text{MeCN}$, 它可能是三聚体:



这个化合物是白色的无定形固体,当温度高于 65°C 时,它会慢慢地分解,最终产物为 Nb_2O_5 。 N_2O_4 和 TaCl_5 在乙腈中也会相互作用,但沉淀出的产物中 NO_3^- 的含量较高 ($\text{Ta} : \text{NO}_3 = 1 : 1.2 - 1.3$),而且所结合的溶剂的数量也相同。这个产物可能是一系列聚合物的混合物。

(3) 磷酸盐和砷酸盐

将过量的硝酸-磷酸混合酸加入到铌酸钾或钽酸钾的溶液中,将所得到的沉淀灼烧,得到组成物为 NbOPO_4 或 TaOPO_4 的晶体。制备 NbOPO_4 单晶的一种特殊方法是将磷酸与 Nb_2O_5 放在一个金质的小皿中,在 $1.82 \times 10^8 \text{Pa}$ 下加热到 600°C 使之反应。

在含有氢氟酸-磷酸的沸腾的水溶液中,控制好磷酸的用量,可以得到组成为 $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的无定形的白色沉淀,将此产物热分解,在 105°C 时,得到 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,继续升高温度达 1000°C ,则可得到 $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$,后者不溶于水和浓硝酸,但能迅速溶于浓磷酸中,相似组成的化合物 $2\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 也是已知的。

将 Na_3AsO_3 加入到含有铌的硫酸溶液中,可以得到无定形的

$2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 铌的硫酸溶液与 Na_2HAsO_4 作用, 生成 $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 当加热此产物, 则转化为 $(\text{NbO}_2)_4\text{As}_2\text{O}_7$ 。

(4) 草酸盐

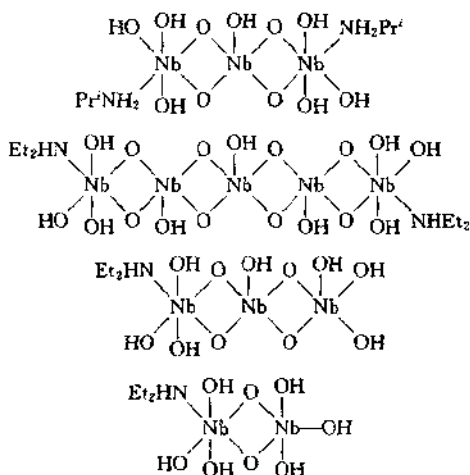
将草酸和碱金属铌酸盐作用, 得到组成为 $\text{M}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) 的盐类晶体。有人企图用这个方法制备铌的草酸盐, 但没有成功。

在 $\text{pH}=0.3-4.3$ 时, 可以生成铌的草酸盐, 当草酸过量并且酸度范围在 2mol/LHNO_3 到 $\text{pH}=2$ 时, 会生成阴离子 $[\text{Ta}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]^-$ 。草酸配合物在 $\text{pH}=0.4-5.5$ 时是稳定的, 当用煮沸的稀矿物酸处理时, 它们会慢慢地分解。

铌的草酸配合物比钽的草酸配合物稳定。

(5) 胺配合物

新鲜沉淀的铌酸可溶于脂肪族胺的稀水溶液中, 生成配合物, 后者经真空蒸发或加入有机溶剂, 便可离析出来。在可比较的条件下, 钽酸比铌酸难溶。铌酸-胺配合物在组成上是多种多样的, 除 6 外, 一般为 2 到 5 个单元的铌酸与 1 或 2 个胺分子配位, 其典型结构是:



在乙二胺溶液中,铌酸的“溶解度”比钽酸大 1000 倍,可用于铌、钽分离。

胺配合物不溶于一般的有机溶剂以及母体胺中,但十分易溶于水,所得的溶液呈碱性。在多数情况下,其水解速度很慢,当与碱性较强的胺配位时,甚至将溶液煮沸,配合物也不会分解。然而,3mol/L 的矿物酸或乙酸能使铌酸沉淀,将铌酸加入到异丙胺的溶液中,另外用水溶解五氯化铌,将这两种溶液以 50/50 混合,则可沉淀得到易于过滤的铌酸。

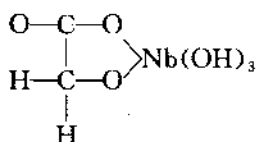
3.5.2 铌和钽的羟基酸衍生物

对于铌和钽的化合物($M_2O_5 \cdot xH_2O$, 焦硫酸盐和碱熔融),酒石酸和酒石酸铵是最好的溶剂,所生成的配合物其组成为 $H[MO(C_4H_4O_6)_2]$ 和 $H_3[MO(C_4H_4O_6)_3]$ 。当蒸发含有酒石酸的新鲜沉淀的铌酸 $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ 溶液时,可以析出 $H[NbO \cdot (C_4H_4O_6)_2]$ 。铌和钽的酒石酸配合物在弱酸性和碱性介质中是稳定的,在煮沸的稀 HNO_3 和 HCl 溶液中,这些配合物会分解,定量地析出铌和钽的沉淀,而其他元素仍保留在溶液中。铌和钽的酒石酸配合物是 α -羟基酸中最稳定的,但在 $pH=2.5-5.0$ 时,铌的草酸配合物比其酒石酸配合物稳定。对于钽,在此酸度范围内,其稳定性规律恰好相反。在酸性溶液(0.5mol/L HCl)中,钽的配合物按下列顺序增强:酒石酸 < 草酸 < 氟化物。

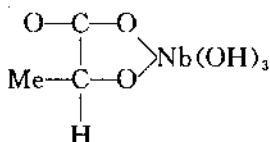
铌酸,特别是由草酸配合物溶液中用新鲜氨沉淀出来的产物,可溶于 α -羟基酸中,如羟基乙酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸及扁桃酸等,但除非有大过量的 α -羟基酸存在,否则溶解是很慢的,通常两者都有相当量的成份仍未反应,当用 α -羟基酸连续消化水合氧化物,则在水溶液中未反应的数量会下降,由澄清的溶液经真空浓缩和用乙醇-乙醚混合液使之沉淀,可以得到 1:1 配合物。在配合物中,有可能存在加合的 α -羟基酸分子,它们会被乙醇-乙醚混合液除去。

在 α -羟基酸配合物中,其分子单元是比较小的,当有过量配

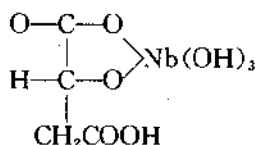
合酸存在时,它们可以通过渗透膜而扩散,它们易水解,并且只有过量 α -羟基酸存在时才是稳定的,若将溶液稀释,它们会慢慢地析出沉淀。这些配合物是通过 α -羟基酸阴离子和铌原子配位,经过脱水而形成五元环:



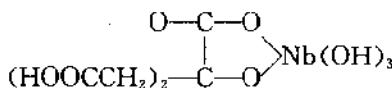
羟基乙酸配合物



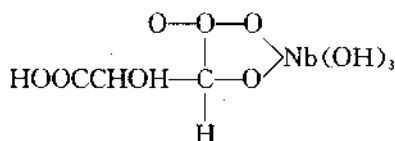
乳酸配合物



苹果酸配合物

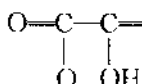


柠檬酸配合物 ($\lg k_1 = 2.92$)



酒石酸配合物 ($\lg k_1 = 2.34$)

这个机理对许多含有一 O^- 和一 OH 基的其他配合物的生成也是适用的。很明显,对于草酸,它也具有与 α -羟基酸相似的结构



不稳定,当 $\text{pH}=5-6$ 时,由于大量的草酸转化为 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子,便会产生铌酸沉淀。和草酸相比,在上述其他 α -羟基酸溶液中,当加入氨时,并不产生沉淀,这说明草酸是比较弱的配体。对于羟基乙酸和乳酸,当加入氨时,若维持 $\text{pH}=8-9$,可以大大增加铌酸的溶

解。铌酸或钽酸的酒石酸铵溶液比相应的酒石酸溶液更为稳定,表明这些酸是通过其阴离子与铌原子或钽原子配位的。

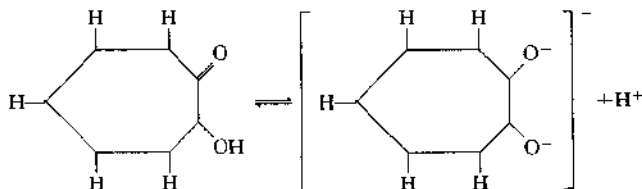
3.5.3 铌和钽的二醇类配合物

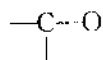
通过与生成 α -羟基酸配合物相类似的反应,铌酸以及较小程度上还有钽酸,将会溶于各种 1,2-二醇中,这类配位体在强碱性介质中,只有一个羟基有足够的酸性,可以解离出 H^+ 而形成一种阴离子,例如铌酸将溶于含有邻苯二酚的热碱性溶液中,由此溶液可分离出晶状产物,其组成被认为是: $(NH_4)_3[NbO(C_6H_4O_2)_3] \cdot 9H_2O$ 和 $(NH_4)_2H[NbO(C_6H_4O_2)_3] \cdot 0.5C_6H_4(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 。在适当条件下,铌酸和邻苯二酚可以生成很好的晶状产物:



然而,反应产物,特别是钠盐和钾盐,可以有多种不同的组成。二水合铵盐 $(NH_4)_3[NbO(C_6H_4O_2)_3] \cdot 2H_2O$ 的溶解度比较小,它比钠盐和钾盐更易从反应混合物中结晶出来。对于钽酸,曾经得到了组成为 $K_3H[Ta_2O(C_6H_4O_2)_6] \cdot 3C_6H_4(OH)_2 \cdot 10H_2O$ 和 $(NH_4)_3H[Ta_2O(C_6H_4O_2)_6] \cdot 3C_6H_4(OH)_2 \cdot 7H_2O$ 的配合物。

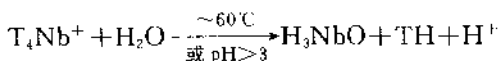
有一类化合物,其结构与二醇类配合物相似,然而它们不能通过水合物的溶解作用而制备。这类化合物就是非水溶性的铌和钽的草酚酮螯合物。这些元素的五氯化物与草酚酮的酸性水溶液作用,可以得到八配位的阳离子: T_4Nb^+ 和 T_4Ta^+ , T 为草酚酮阴离子





这个二齿配位体具有平面的紧密结构,并且 $\begin{array}{c} \text{---C---O} \\ | \\ \text{---C---O} \end{array}$ 为刚性集团,有利于金属离子形成配位数高的螯合物。

在水溶液中,钽盐的稳定性比铌盐强得多,铌盐只有在低 pH 值时才是稳定的。当 pH 或温度升高时,铌的螯合物首先会部分水解,生成 T_5NbO 而由溶液中析出:



在冷却的情况下,加入浓盐酸,可以使水解反应逆转;在碱性介质中,水解反应是完全的。在二氯甲烷-乙醚溶液中,用五氯化铌与草酚酮反应,可以得到无水的 T_4NbCl 盐。由溶液中可以分离出橙色的晶体(熔点为 $302-305^\circ\text{C}$)。这个盐可以在乙腈中重结晶,其它盐可以通过在乙腈中进行复分解反应而制备得到。相应的钽盐 T_4TaCl 是黄色晶体(熔点为 $326.5-328^\circ\text{C}$)。其制备方法是在甲醇-浓盐酸混合液使 TaCl_5 和草酚酮作用,然后在甲醇水溶液中重结晶,在这个溶剂中,使 T_4TaCl 发生置换反应,便可以制得其他盐。与 T_4Nb^+ 相比,在 pH 不大于 7 时,钽的螯合物会水解。 T_4Nb^+ 和 T_4Nb^+ 阳离子与大的对称性阴离子如 PF_6^- , I^- , $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ 和 ClO_4^- 等生成不溶性盐。

3.5.4 铌和钽的醇盐

NbCl_5 , TaCl_5 与乙醇、苯酚、羧酸以及其他含有羟基的有机物作用,消去 HCl 生成相应的产物。与金属原子结合的氯原子在反应过程中能被取代的数目与反应物的性质及反应条件有关,熔融的苯酚与固态的五氯化物作用,可以得到 $\text{Nb}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$, $\text{Ta}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$, 而对于 β -萘酚,当将五氯化物悬浮于四氯化碳中回流,最终可得 $\text{Nb}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_5$, $\text{Ta}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_5$ 。若在二硫化碳中回流,则最终产物是 $\text{Nb}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$, $\text{Ta}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ 或 $\text{Nb}(\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{Cl}_2$, $\text{Ta}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_3\text{Cl}_2$ 。当与蒽酚回流,则产物为 $\text{Nb}(\text{O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9)_2\text{Cl}_3$, $\text{Ta}(\text{OC}_{14}\text{H}_9)_2\text{Cl}_3$ 与上相似,将五氯化物溶于无水乙醇

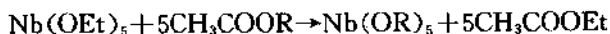
中,最初只有部分氯被取代,生成 $\text{TaCl}_2(\text{OEt})_3$ 。然而,当干燥的氨气通过反应混合物,则析出氯化铵,在溶液中生成 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ 。通过这类反应,随后蒸馏除去乙醇,可以得到醇盐 $\text{M}(\text{OR})_5$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; \text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Pentyl}$)。

$\text{Nb}(\text{OMe})_5$ (熔点为 60°C) 和 $\text{Ta}(\text{OMe})_5$ (熔点为 50°C) 在室温下为固体,其他醇盐则为液体,它们可以减压蒸馏。 $\text{Nb}(\text{OR})_5$ 的热稳定性比相应的 $\text{Ta}(\text{OR})_5$ 低。随着 R-基碳链长度的增加,其热稳定性降低。测定分子量表明,在沸腾的苯中 $\text{Nb}(\text{OR})_5$ 通常是二聚物,当溶于母体醇中时,其聚合度与醇的性质有关。在较强的电子对给予体溶剂中,甚至会发生二聚体的解聚作用。在吡啶中,五烷氧基化合物是单分子的,而三或四烷氧基化合物甚至在苯中也是以单分子存在。

五烷氧基化合物,特别是易制备的五乙氧基化合物,有一个重要的性质,就是烷氧基不稳定,能被其他烷氧基取代



由于 RO-基也能被简单的醚类、 β -二酮及 β -酮酯以及二醇类等所取代,因此,这个反应对于制备铌和钽的有机氧化物是十分有用的。当五乙氧基铌与正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基或苯基乙酸酯一起蒸馏,对前五个化合物用酯类作溶剂,对正戊基和苯基乙酸酯则用环己烷作溶剂,这时发生如下反应:

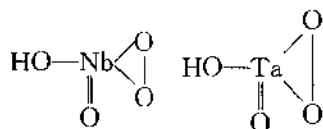


若将挥发性较强的乙酸乙酯除去,或者在正戊基和苯基乙酸酯的情况下,通过蒸馏除去环己烷和乙酸乙酯间形成的共沸物,从而使平衡向右移动。五乙氧基钽的类似的酯交换反应速度较慢。当与正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基和苯基乙酸酯反应时,其产物是混合型的: $\text{Ta}(\text{OEt})(\text{OR})_4$ 。然而,当以仲丁基和叔丁基反应,其产物与五丁氧基化合物是一致的。

对于 β -二酮和 β -酮酯,它们是以其烯醇式参与反应的,在反应过程中,通过 β -位置上的氧起作用,从而形成一个五元螯合环:

3.5.5 铌和钽的过氧化物

将新鲜沉淀的铌和钽的水合氧化物溶于含有过氧化氢的硫酸中,形成铌和钽的过氧酸 HNbO_4 , HTaO_4 , 其结构式可表示为:



HNbO_4 为黄色,当加热到 100°C 便分解,它不溶于水,在室温下也不溶于稀硫酸,加热则分解当与浓硫酸作用时则放出臭氧,与浓盐酸作用放出氯。

当用冷的过氧化氢溶液处理可溶性铌酸盐的强碱性溶液时,可以得到相应的过氧化物, M_3NbO_8 , $\text{MMgNbO}_4 \cdot a\text{q}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 和 $\text{M}\text{CaNbO}_8 \cdot a\text{g}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$)。将 $4/3$ 铌酸钾的强碱性溶液加入到过量的过氧化氢溶液中,很快地得到 K_3NbO_8 晶体。

碱金属(铌、钽)的过氧化物在空气中是稳定的,并能溶于温水而不分解,但当煮沸时则会失去氧。

$\text{HTaO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 呈白色,它比 $\text{HNbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 更为稳定,但性质与 $\text{HNbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 相近。和铌的过氧酸一样,钽的过氧酸也能形成 $\text{M}_3\text{TaO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 类型的过氧化物——过氧钽酸盐(M 为碱金属)。稀硫酸能破坏这个盐而使之转变为相应的过氧酸。

3.6 铌和钽的金属有机化合物^[1,2,12,20-29]

3.6.1 铌和钽的烷基化合物

1. NbMe_5 和 TaMe_5

五甲基铌和五甲基钽可由甲基锂与 Me_3NbCl_2 , Me_3TaCl_2 作用而得到。在乙醚中当温度高于 -50°C 时,铌的衍生物便会分解,而钽的衍生物则可以作为黄色的挥发性的油状物离析出来。在

25℃时,它会自动催化分解,甲烷是唯一能被检出的挥发性产物。五甲基铌和五甲基钽可以通过加合 $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$,而变得稳定,并以 1 : 1 加合物的形式离析出来。

2. CH_3NbCl_4 、 CH_3NbBr_4 和 CH_3TaCl_4

在 CH_2Cl_2 中,使铌和钽的五卤化物与二甲基汞或四甲基锡在 - 35℃ 的温度下反应,可以生成 CH_3NbCl_4 , CH_3NbBr_4 和 CH_3TaCl_4 。当烷基化剂过量时,在上述温度下,未发现铌和钽的卤化物中的卤素会进一步被取代。氯化物具有较高的反应活性,它是稳定的,在室温下可以长期保存。但溴化物不那么稳定。它们和磷、胺、氧化磷生成 1 : 1 加合物。

3. $\text{NbCl}_3(\text{CH}_3)_2$

等摩尔五氯化铌和二甲基锌发生下列反应:



生成 $\text{NbCl}_3(\text{CH}_3)_2$,若起始物以 2 : 1 比例混合,则会析出 NbCl_4CH_3 。

4. $\text{NbCl}_2(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{TaCl}_2(\text{CH}_3)_3$

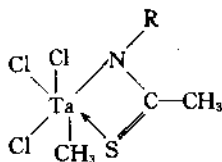
二甲基锌和五氯化铌或五氯化钽在低温下反应,得到金黄色的 $\text{NbCl}_2(\text{CH}_3)_3$ 或 $\text{TaCl}_2(\text{CH}_3)_3$ 晶体。这两个晶体化合物对空气和潮湿气氛都很敏感。 $\text{NbCl}_2(\text{CH}_3)_3$ 的热稳性低于 $\text{TaCl}_2(\text{CH}_3)_3$ 。在室温及真空的条件下,它们迅速升华。在四氯化碳中 $\text{TaCl}_2(\text{CH}_3)_3$ 的核磁共振谱表明存在着 Ta—C 键。

5. 铌和钽的烷基卤化物的化学反应

$\text{NbCl}_2(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{TaCl}_2(\text{CH}_3)_3$ 和单齿(L)和二齿(B)配体按化学计量形成 $\text{MCl}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{L}$ [$\text{L} = \text{OPPh}_3$ 或 $\text{Cl}^- \text{NEt}_4^+$ 作为阳离子], $\text{MCl}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} = \text{py}$ 或 3-甲基吡啶)以及 $\text{MCl}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{B}$ ($\text{B} = \text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, dipy , 4, 4'-联吡啶, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, $\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$, $\text{EtSCH}_2\text{CH}_2\text{SEt}$ 或 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) 的加合物 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)。

研究了在甲基氯化铌和甲基氯化钽中,在金属—甲基键之间插入各种分子的作用,在室温下,硫代异氰酸酯会迅速地插入到

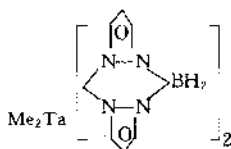
MCl_4CH_3 和 $\text{MCl}_3(\text{CH}_3)_2$ 中,产物之一可表示为:



插入反应的速率顺序为 $\text{MCl}_4\text{CH}_3 > \text{MCl}_3(\text{CH}_3)_2 > \text{MCl}_2(\text{CH}_3)_3$, 并且 $\text{CH}_3\text{NCS} > \text{PhNCS}$ 。因此认为,其插入机理中重要的一步是形成一个给予体——接受体配合物。还发现了硫氰酸甲酯 MeSCN 与 MCl_4CH_3 和 $\text{MCl}_3(\text{CH}_3)_2$ 形成以 S 和 N—键合的 1:1 配合物。

$\text{MCl}_{5-x}(\text{CH}_3)_x$ ($x=1, 2$ 或 3) 与异氰酸甲酯 MeNCO 和 PhNCO 在室温下于正戊烷中迅速反应,生成二齿的 N-甲基或 N-苯基异氰酸衍生物,其作用与插入硫代异氰酸酯的“模型”相似。 RNC ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{11}$ 或 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) 与甲基金属氯化物反应,产物为 $\text{MeTaCl}_2[\text{C}(\text{Me})=\text{NR}]_2$,在室温下,它会分解。

使 NO 插入到 $\text{MCl}_3(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{MCl}_2(\text{CH}_3)_3$ 的金属—甲基键中,得到 $(\text{CH}_3)_x\text{MCl}_{3-x}[\text{ON}(\text{Me})\text{NO}]_y$ 衍生物。 $\text{MeTaCl}_2[\text{ON}$



这个化合物在低于其分解温度(120℃)时不升华。由于 $>Pz_2BH_2$ 这个巨大基团的阻碍作用,所以这个化合物的热稳定性更加好。在H-nmr光谱中,Ta—Me共振甚至在冷却到-90℃时仍不分裂,而在-75℃,一个邻(二)载氮基共振分裂;从而表明这两个配体是不等价的。

5. $[(CH_3)_3SiCH_2]_3NbCl_2$ 和 $[(CH_3)_3SiCH_2]_3TaCl_2$

在室温下于乙醚中, $[(CH_3)_3SiCH_2]_2Zn$ 与 $NbCl_5$ 或 $TaCl_5$ 反应,经 30min,可得橙色的 $[(CH_3)_3SiCH_2]_3NbCl_3$,黄色的 $[(CH_3)_3SiCH_2]_3TaCl_2$ 和淡黄色的 $[(CH_3)_3SiCH_2]_2TaCl_3$ 。二烷基和三烷基化合物可在 50℃, $1.3 \times 10^{-2} Pa$ 的真空中经升华而提纯。

6. $[MSiMe_3(CH_2SiMe_3)_2]_2$

$NbCl_5$ 或 $TaCl_5$ 与 $(CH_3)_2SiCH_2MgCl$ 作用,生成有碳桥的二聚体(图 24.82)。

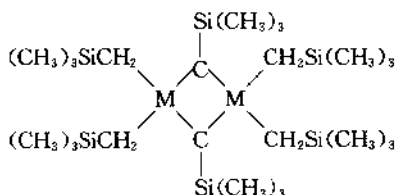


图 24.82 $[MSiMe_3(CH_2SiMe_3)_2]_2$ 结构

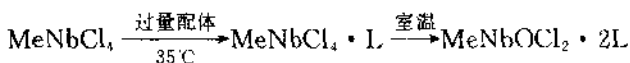
铌和钽的这二个衍生物对空气和潮湿气氛都很敏感,它们可溶于乙醚、石油和苯。但在经氯化处理过的溶剂中,它们会分解。它们不能升华,若与干燥的氧作用,生成羟基化合物的混合物。

7. $[(CH_3)_3CCH_2]_3TaCl_2$

$NbCl_5$ 或 $TaCl_5$ 与过量的特戊基氯化镁反应,产物是一种含有多成份的混合物。当 3mol 格氏试剂参加反应时,生成 $[(CH_3)_3CCH_2]_3TaCl_2$ (反应相当完全),产物为淡黄色晶体。它对潮湿气氛是很敏感的,但对氧稳定,其热稳定性也较好。

8. MeMOX₂ · 2L

已经合成了 MeMOX₂ · LL 型铌和钽的化合物,方法是将 MeMgI 与 NbOCl₃ 在甲苯-乙醚溶液中作用,随后加入配体,或者用过量的含氧配体与 MeMCl₄ 作用:

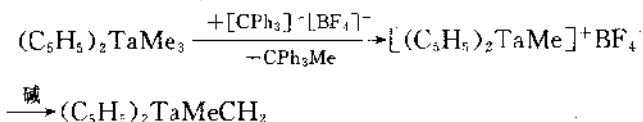


L = ONMe₃, ONC₅H₃, OPMe₃, OPPh₃, OP(NMe₂)₃, OP(NMe₂)₂OMe, OP(NMe₂)(OMe)₂, OP(OMe)₃, O[OP(NMe₂)₂]₂, OAsPh₃ 和 OSM₂e。对于钽,只生成了 MeTaOCl₂ · 2OPPh₃。

3.6.2 铌和钽的次烷基化合物

1. 次甲基化合物

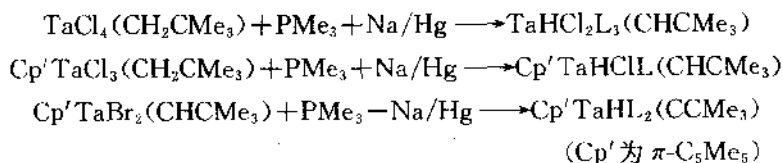
(C₅H₅)₂TaMeCH₂ 可以通过下列反应制备



碱 = Me₃P(CH₂), LiN(SiMe₃)₂ 或 NaOMe

(C₅H₅)₂TaMeCH₂ 是米色的晶体,固态时在空气中短时间内是稳定的,但在溶液中,对空气十分敏感。25℃中在 C₆D₆ 中,超过二天便分解,生成 (C₅H₅)₂TaCH₃(CH₂CH₂)。

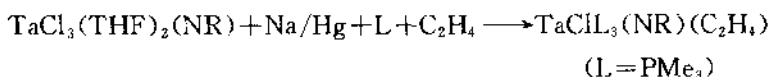
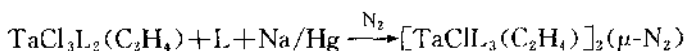
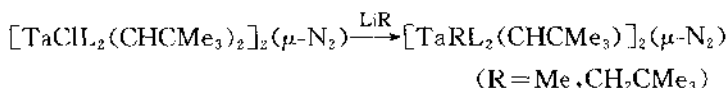
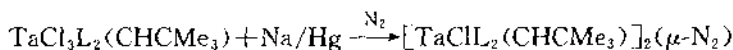
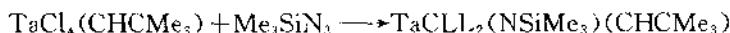
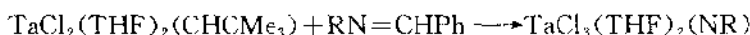
次甲基化合物会发生 α-消去反应,由 M(CH₂R)转变为 MH · (CHR),或由 M(CHR)转变为 MH(CR),例如:



由 MCl₃(CH₂CMe₃)₂ 与 CpTi 反应,生成 CpMCl₂ · (HC-CMe₃)。对于钽,在 0℃时反应首先生成 CpTaCl₂ · (CH₂CMe₃)₂,然后再慢慢转变为 CpTaCl₂(CHCMe₃) · Cp'TaCl₃ · (CH₂CMe₃)

与 $\text{Li}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)$ 反应,产物为 $\text{Cp}'\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3) \cdot (\text{CHCMe}_3)$ 。
 $\text{CpTaCl}_2(\text{CHCMe}_3)$ 与 PMe_3 和 Ph_3PCH_2 反应 (或是先与 $\text{LiCH}_2\text{CMe}_3$, 随后再与 PMe_3) 生成 $\text{CpTaCl}(\text{CCMe}_3) \cdot (\text{PMe}_3)_2$ 。

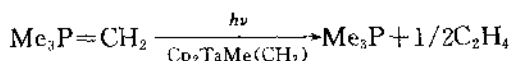
已合成了几种含氮配体的异常次甲基化合物:



$[\text{TaRL}_2(\text{CHCMe}_3)]_2(\mu\text{-N}_2)$ (R = CH_2CMe_3) 的晶体结构分析表明, N—N 距离 (129.8 pm) 异常地长, 因而被认为是一种具有二亚胺的结构 $\text{Ta}=\text{N}-\text{N}=\text{Ta}$, 并且认为 $\text{TaCl}_2(\text{NSiMe}_3)(\text{CHCMe}_3)$ 与 $[\text{TaClL}_2(\text{CHCMe}_3)]_2(\mu\text{-N}_2)$ 两者很相似。

2. 次乙基化合物

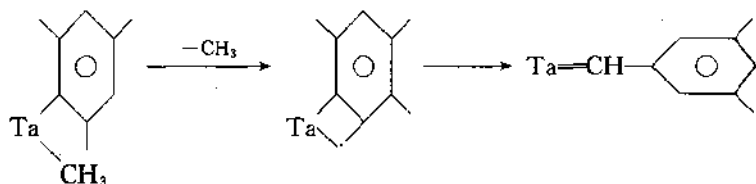
$\text{Cp}_2\text{TaMe}(\text{PMe}_3)$ 与 $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ 反应, 会生成 $\text{Cp}_2\text{TaMe} \cdot (\text{CH}_2)$, 后者将会进一步变为 $\text{Cp}_2\text{TaMe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 。在光照射下, C_2H_4 可被 PMe_3 取代, 这种性质可被用作下列光催化反应:



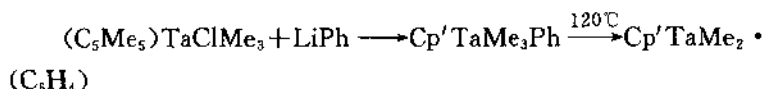
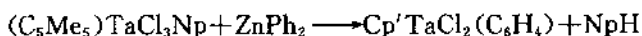
若以 $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHR}$ 参与反应, 则产物为 $\text{Cp}_2\text{TaMe}(\text{CHR})$, R = Ph, Me; 后者是第一个制得稳定的次乙基配合物。出乎意料之外的是, 它没有转变为氢化物的趋势, 而是生成 $\text{Cp}_2\text{TaMe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 。但在 70°C 下加热时, 则产物为 $\text{Cp}_2\text{TaH}(\text{CH}_2=\text{CHMe})$ 。

苯基 (2,4,6-三甲基苯) 配合物 $\text{MX}_{5-n}(\text{mes})_n$ (X = Cl, Br; n = 1—3) 较相应的苯基配合物为稳定。已合成了 $\text{TaCl}_{2.3}(\text{mes})_{2.1}\text{Np}$ 和

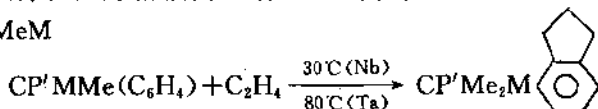
$\text{TaCl}_3(\text{mes})\text{Me}$ 。将 PMe_3 加合到 $\text{TaX}_3(\text{mes})\text{Me}$ 中去,得到不稳定的 $\text{TaX}_3(\text{mes})\text{MeL}_2$ 。在 45°C , 后者转变为 $\text{TaX}_3\text{L}_2[\text{CH}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)]$, 这是由于消失作用而失去 CH_4 。



通过下列反应,合成了第一个可离析出来的单核苯炔配合物:



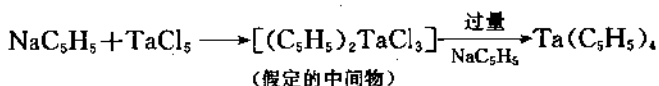
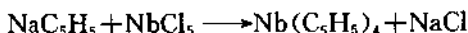
还合成了铌的相似的配合物,它们与 C_2H_4 按下式反应,生成 $\text{Cp}'\text{MeM}$



3.6.3 铌和钽的环戊二烯衍生物

1. $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 和 $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$

在氮气下,使 NbCl_5 或 TaCl_5 与大过量的茂基钠在乙醚或苯中反应生成 $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 和 $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$



它们不能被升华,在苯溶液中是单分子的, $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 的偶极矩为 4.09D 。

$\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 和 $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 对潮湿气氛都很敏感。研究表明,在这二个化合物中的四个茂基中有二个是以 π 键与金属原子结合的,另外两个茂基是以 δ 键与金属原子结合,如图 24.83 所示。因

此 $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 可表示为 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 也可表示为 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 。

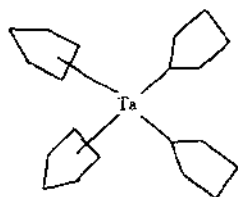


图 24.83 $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 的结构

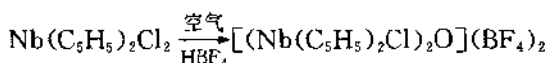
2. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_5)_2$

在苯溶液中使 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbCl}_2$ 与 NaC_6H_5 反应, 可得到混合型化合物 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_5)_2$ 。它是紫色的固态物, 对氧气敏感。

3. $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$

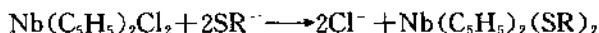
在二甲氧基乙烷中, 使 NbCl_5 与 NaC_5H_5 反应, 可得到 $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 。此外, 也可用 TiCl_3 与 NbCl_3 作用, 然后用 SnCl_2 还原, 也可得到 $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 。

$\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 经氧化, 按下式反应生成 μ -氧双核配合物 $[(\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl})_2\text{O}](\text{BF}_4)_2$:

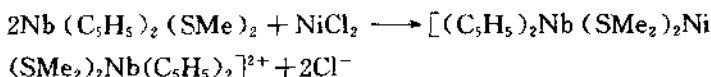
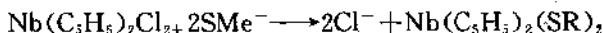


在含有微量 O_2 和 N_2 的氩气中, 使 LiBu 和 $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 反应, 生成一种蓝色的顺磁性化合物, 经分析知其组成为 $[\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Bu}]_2\text{O}_2\text{N}_2$ 。若进行纸上色层法处理, 结果只得到 $[\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Bu}]_2\text{O}$ 。

$\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 中的氯根可以被取代:



已经制得了铌和镍、钨、铂的双金属衍生物, 反应如下:



在阳离子 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{SMe})_2\text{Ni}(\text{SMe})_2\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{2+}$ 中, 形式上可以考虑包含有铌(V)—镍(0)—铌(V)的顺序。其结构如图 24.84。

$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 和 $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ 也可以进行上述类似的反应。

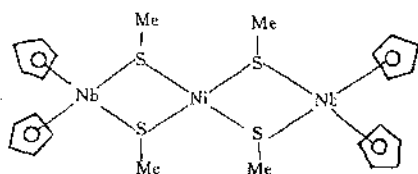
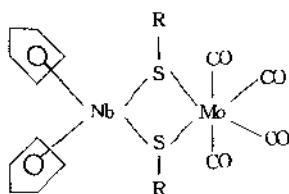


图 24.84 $[(C_5H_5)_2Nb(SMe)_2Ni \cdot$

$(SMe)_2Nb(C_5H_5)_2]^{2+}$ 的结构

$Mo(CO)_4(C_7H_8)$ 与 $Nb(C_5H_5)_2(SR)_2$ 反应, 中间衍生物为:



已经合成了 $Cp_2Nb \begin{matrix} \diagup ER \\ \diagdown ER \end{matrix} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown L \end{matrix} M$ 型的双核配合物, $M = Fe$

或 Co ; $ER = SPh, SePh$ 或 $TePh$; $L = NO$ (对 Fe) 或 CO (对 Co), 它们可在室温下、于丙酮中, 由 $Cp_2Nb(ER)_2$ 和 $Hg[Fe(CO)_3NO]_2$ 或 $Hg[Co(CO)_4]_2$ 反应来合成, 这类配合物比 $Cp_2Nb(ER)_2$ 稳定, 但在溶液中暴露于空气中时, 它便会分解。

4. $(\pi-C_5H_5)_2MX_3$

在四氢呋喃或其他溶液中, $NbCl_5$ 或 $TaCl_5$ 与 NaC_5H_5 , $Ca(C_5H_5)_2$ 或 $(C_5H_5)_2MgX_2$ ($X = Cl$ 或 Br) 作用, 可以生成 $(\pi-C_5H_5)_2MX_3$ 型的配合物。例如:

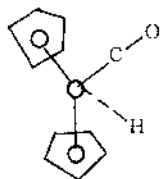
$2C_5H_5Na + NbBr_5 \longrightarrow (\pi-C_5H_5)_2NbBr_3 + 2NaBr$ 在水溶液中, 这些化合物迅速水解, 生成通式为 $(\pi-C_5H_5)_2NbX_2(OH)$ 的衍生物。

5. $(C_5H_5)_2NbS_2X$

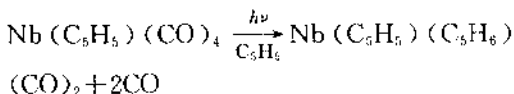
在甲醇溶液中,当有离子型卤化物或拟卤化物存在时, $(C_5H_5)_2NbCl_2(OH)$ 与硫化氢反应,生成一类新奇的、含有以 S_2 为单元作为配体的化合物,其通式为 $(C_5H_5)_2NbS_2X$ ($X=Cl, Br, I$ 或 SCN^-)。在这类化合物中,除了以单分子的形式存在外,其氯化物和溴化物,还可能存在着聚合变体。在这些聚合物中,铌原子之间通过二硫化物为桥基而连接在一起。若没有离子型卤化物,则 $(C_5H_5)_2NbCl_2(OH)$ 与 H_2S 反应的产物为 $[(C_5H_5)_2NbS_4]_n$,这是一种聚合硫化物。

将碘代甲烷加入到 $(C_5H_5)_2NbS_2Cl$ 的二氯甲烷溶液中,可以生成混合型卤化物 $(C_5H_5)_2NbI_2Cl$ 。反应同时生成少量白色的副产物 $(C_5H_5)_2NbOCl$ 。

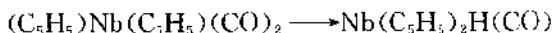
6. $Nb(C_5H_5)_2H(CO)$



在光照射下, $(C_5H_5)_2Nb(CO)_4$ 发生下列反应:



然后将所得产物进行热分解:

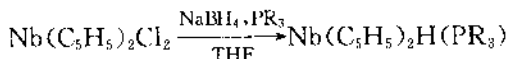


$H(CO)$ 的结构

$Nb(C_5H_5)_2H(CO)$ 的结构如图 24.85

7. $Nb(C_5H_5)_2H(PR_3)_3$

在四氢呋喃中,用 $NaBH_4$ 处理 $Nb(C_5H_5)_3Cl_2$,随后用 PR_3 处理:

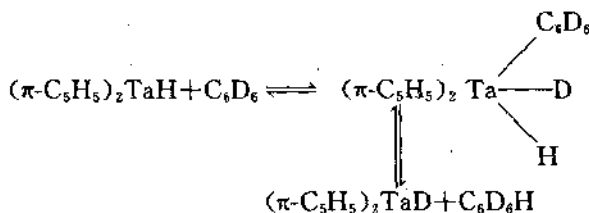


产物呈碱性,它与 HCl 溶液反应,生成质子化的 $[Nb(C_5H_5)_2H_2PR_3]^+$ 的阳离子。后者作为四氟硼酸盐和六氟磷酸盐而离析出来。

8. $(\pi-C_5H_5)_2NbH$

氢化二茂铌 $(\pi-C_5H_5)_2NbH$ 能与乙烯形成一种特别稳定的、

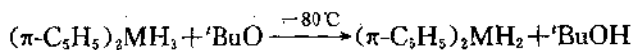
极为罕见的合氢烯烃化合物： $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 。但具有极大活性的 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}$ 却未被离析出来。 Nb 和 Ta 的化合物在芳香烃化合物中催化氢原子交换，包括氢化配合物的反应：



虽然芳香化合物的氧化加成作用不能导致这种钽化合物的分离，而铌化合物却有这种特性。

9. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_2$

在含有特丁基过氧化物的 Cp_2MH_3 溶液中，经光解作用，生成 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_2$ ：



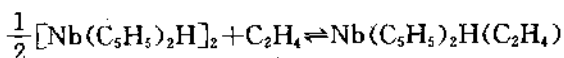
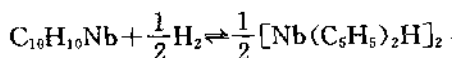
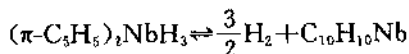
将 Cp_2MH_3 加入到异丁烯中，生成 $\text{Cp}_2\text{NbH}(\text{'Bu})$ 。

由 Cp_2NbCl_2 和烷基锂或烷基镁的卤化物作用，生成 Cp_2NbR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{CD}_3$ 或 Ph)。

10. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}_3$

在甲苯溶液中， NbCl_5 和茂基钠和 NaBH_4 在氢气压为808bar下进行反应，生成 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}_3$ 。

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}_3$ 可发生下列反应：



$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Nb}$ ， $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 和 $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_4)$ 已被分离出来。X射线衍射测得 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Nb}$ 的结构见图24.86。在这个分子

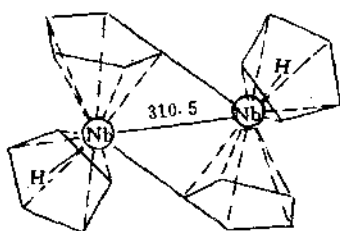


图 24.86 $\text{Nb}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2$

内含有以桥式连接的 C_5H_4 单元和端基氢原子, 因此它的化学式应为 $[\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{H}(\text{C}_5\text{H}_4)]_2$, 铌—铌之间的距离为 310.5 pm, 因而进一步证实 Nb—Nb 键的存在。

$\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 是通式为 $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}(\text{L})$ 型化合物中的一个例子, 式中 L 为具有 π -酸特征的 σ -给予体。

Tebbe 研究了茂基铌和茂基钽的氢化物与铝、镓、锌、镉和铅的烷基化合物之间的反应, 其产物或是简单的路易斯酸-碱加合物, 或者是由这些加合物经烷基消去反应而生成的化合物。三乙基铝生成强的加合物, 即 $[\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{NbHAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$, $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{L})\text{HAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}$ 或 PMe_3), 以及 $\text{Cp}_2\text{TaH}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 。二茂铌化合物可能含有 Nb—H—Al 键(图 24.87)。

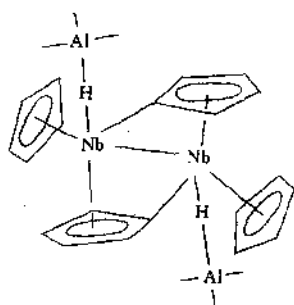
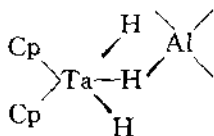


图 24.87 二茂铌化合物的结构

在 NMR 光谱中, 由于氢的移动, 在 C_2H_4 , CO , 和 PMe_3 化合物中可能存在类似以上的氢桥。在钽的化合物中, 由于只有 AB_2 中的 A 部分的氢化物的 NMR 光谱受到配位作用的影响, 因而认为是位于中央的氢选择性地相互作用。



$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -钽加合物与上述情况相似, 但 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 则和钽形成弱的加合物, 从而与其他组份处于平衡状态。

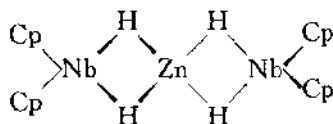


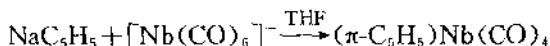
图 24.88 $(\text{Cp}_2\text{NbH}_2)_2\text{Zn}$ 的结构

Cp_2NbH_3 与这些烷基化合物在 -20°C 到 -50°C 时为 PMR 谱所检出, 但烷基的消去反应则在室温下才发生, 结果形成 $\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 和 $(\text{Cp}_2\text{NbH}_2)_2\text{Zn}$, 而 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 则形成 $\text{Cp}_2\text{MH}_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 。铌—锌化合物中有两个双氢桥(图 24.88)。

3.6.4 铌和钽的羰基衍生物

1. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ 和 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{CO})_4$

在四氢呋喃中有 HgCl_2 存在时, 六羰基铌或六羰基钽的钠盐与 NaC_5H_5 反应:



生成 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ 或 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{CO})_4$ 。在 135°C 有 CO 存在的条件下, 用 Na, Ca 或 Al 还原 CpNbCl_4 , 也可以得到 $\text{CpNb} \cdot (\text{CO})_4$, 产率为 90%。用同样的方法只得到少量的 $\text{CpTa}(\text{CO})_4$ 。在 CO 气氛下, 当有氢化物还原剂时, 使 NbCl_5 与 NaC_5H_5 一起加热, 可得 $\text{CpNb}(\text{CO})_4$ 。如以 LiBH_4 为还原剂, 在 H_2 和 CO 存在时, 则产物为 CpNbClBH_4 。

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ 是橙色固体, 熔点为 $171\text{--}173^\circ\text{C}$, 其结构见图 24.89。

在己烷中光照条件下, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ 与 $\text{Ph}_3\text{MC}\equiv\text{CPh}$ (M 为 Si, Ge 或 Sn) 作用, 产物为 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{MC}\equiv\text{CPh})_2$ 。它是黄色晶体, 在空气中稳定, 其红外光谱于 1660 到 1740cm^{-1} 有两个吸收带, 相应于配位的乙炔。在紫外光照射下, $\text{CpNb}(\text{CO})_4$ 与三苯基

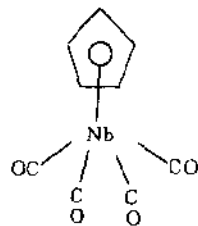


图 24.89 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ 的结构

膦、三苯基肼和三苯基腈反应,生成 CpNbPh_3X ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) 型配合物,若用二苯基乙炔(T)代替三苯基膦,则产物为 $\text{CpNb}(\text{CO})_2\text{T}$, CpMCO_2T_2 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) 和 $\text{CpNb}(\text{CO})\text{T}_3$ 。在甲基中加热 $\text{CpNb}(\text{CO})_2\text{T}$ (不用紫外线照射),则生成二聚体 $[\text{CpNb}(\text{CO})\text{T}]_2 \cdot \text{CpNb}(\text{CO})\text{T}_2$ 和 $[\text{CpNb}(\text{CO})\text{T}]_2$ 的晶体性质列于表 24.65。

表 24.65 $\text{CpNb}(\text{CO})\text{T}_2$ 和 $[\text{CpNb}(\text{CO})\text{T}]_2$ 晶体的性质

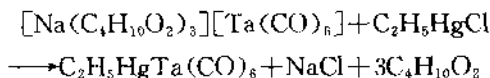
	对称	空间群	晶格参数					
			$a_0(\text{pm})$	$b_0(\text{pm})$	$c_0(\text{pm})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
$\text{CpNb}(\text{CO})\text{T}_2$	单斜	$P\bar{1}$	1172	1180	1000	100.5	103.4	78.6
$[\text{CpNb}(\text{CO})\text{T}]_2$	三斜	$P\bar{1}$	1403	960	912	110.3	71.1	114.1

在 $\text{CpNb}(\text{CO})\text{T}_2$ 中有两个独立的二苯乙炔分子, $\text{Nb}-\text{C}$ 键距离范围是 217—223pm。茂基中碳与铌的距离 $\text{Nb}-\text{C}$ 为 246pm。在 $[\text{CpNb}(\text{CO})\text{T}]_2$ 中有一个桥式二苯乙炔分子,并且含有 $\text{Nb}-\text{Nb}$ 键,其距离为 274pm。这个距离比 NbCl_4 (306pm) 和 NbI_4 (331pm) 等都要小。

$[\text{CpNb}(\text{CO})\text{T}]_2$ 的结构见图 24.90。

2. $\text{RHgTa}(\text{CO})_6$

在苯或乙醚中,乙基氯化汞与 $[\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_3][\text{Ta}(\text{CO})_6]$ 按下式反应:



产物 $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgTa}(\text{CO})_6$ 是深红色晶体,熔点为 60—65℃,熔化时发生部分分解,产物不溶于水,但可溶于正己烷、己醚和氯仿中。固态的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgTa}(\text{CO})_6$ 在室温下会慢慢分解,但在 0℃ 时保存一个月仍不变化,在溶液中则较快地分解,在 -20℃ 的空气中经 12h 仍无显著变化。

$\text{CH}_3\text{HgTa}(\text{CO})_6$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgTa}(\text{CO})_6$ 也可由 $[\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_3][\text{Ta}(\text{CO})_6]$ 与相应的有机氯化物来制备。这两个化合物的热稳

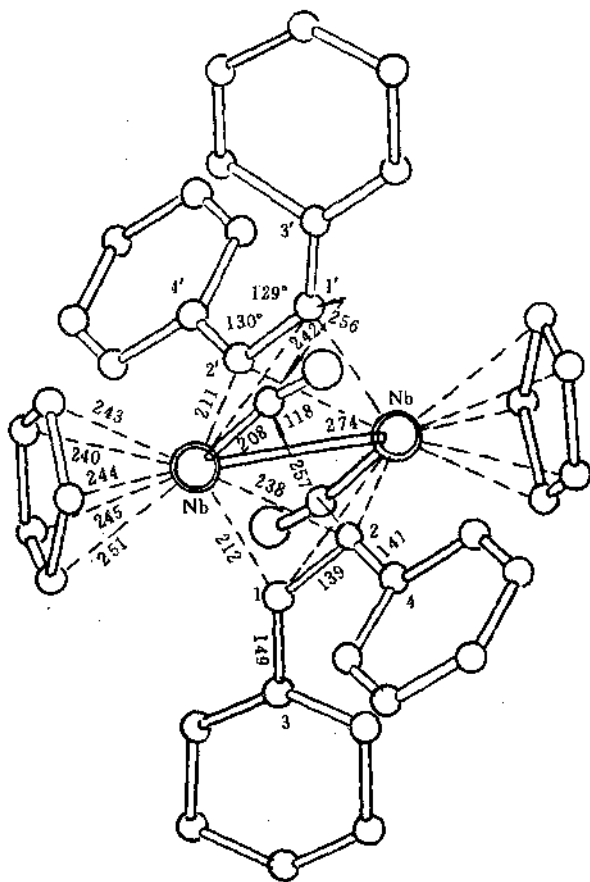


图 24.90 $[(C_5H_5)Nb(CO)T]_2$ 的结构

定性比乙基衍生物低。在这类化合物中有 Ta—Hg 键。在真空中，只有 $CH_3HgTa(CO)_5$ 和 $C_2H_5HgTa(CO)_5$ 可升华而不发生化学变化。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailor, comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3, Pergamon Press, 553—622 (1973).
- [2] F. Fairbrother, The Chemistry of Niobium and Tantalum, Elsevier, Amsterdam (1967).

- [3] G. L. Miller, Tantalum and Niobium, Butterworth, London (1969).
- [4] 幸良佐编译, 铌钽冶金, 冶金工业出版社, (1982).
- [5] I. M. Gibalo, Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum Ann Arbor — Humphrey, Science Publishers (1970).
- [6] Sydney Marks, A Textbook of Inorganic Chemistry, Vol. VI. Part II (1929).
- [7] Kurt Niedenzu, Hans Zimmer, Preparation of Transition Metal Derivatives Academic Press, New York, 147—160 (1976).
- [8] G. Alefeld, J. Völkl, Hydrogen in Metals I (Application-oriented properties), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 11—65 (1978).
- [9] Г. В. САМСОНОВ, И. М. ВИНИЧУК И ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ МОСКВА “МЕТАЛЛУРГИЯ” (1976).
- [10] M. Hansen, Constitution of Binary Alloys McGraw-Hill Book Company Inc, New York (1958).
- [11] Bertil Aronsson, Torsten Lusten Landström, Stig Rundqvist, Boride, Silicides and Phosphides, London Methuer and Co. Ltd (1965).
- [12] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry (A Comprehensive Text), 4th ed, John Wiley and Sons. Inc. (1980).
- [13] D. A. Rice, *Coordination Chem. Rev.*, **37** 61—75 (1981).
- [14] D. A. Rice, *Coordination Chem. Rev.*, **45** 67—86 (1982).
- [15] R. Huismann, F. Kadijk, T. Jellinek, *J. Less-Common Metals*, **21** 187—193 (1970).
- [16] D. L. Kepert, R. E. Marshall, *J. Less-Common Metals*, **34** 153—163 (1974).
- [17] A. R. Roy, A. Thompson, *J. Less-Common Metals*, **611**—30 (1978).
- [18] A. Taylor, N. J. Poyle, *J. less-Common Metals*, **13** 313—330 (1967).
- [19] J. E. Land, J. R. Sanchez-Caldas, *J. Less-Common Metals*, **13** 223—240 (1967).
- [20] F. Caldera 330, *J. Organometallic Chem.*, **53** 207—214 (1973).
- [21] *ibid.*, **89** 207—213 (1975).
- [22] P. C. Wailes, *ibid.*, **75** 325—334 (1974).
- [23] *ibid.*, **95** 317—375 (1975).
- [24] *ibid.*, **119** 243—259 (1976).
- [25] J. A. Labinger, *ibid.*, **138**, 211—228 (1977).
- [26] *ibid.*, **167** 39—51 (1979).
- [27] *ibid.*, **180**, 177—186 (1979).
- [28] *ibid.*, **196** 61—77 (1980).
- [29] *ibid.*, **227** 359—372 (1982).

25. 铬分族

25.1 铬

1.1 元素

1.1.1 发现和历史

铬是铬分族元素(铬、钼、钨)中最晚发现的一个。1797年法国人 L. N. Vauquelin 从西伯利亚红铅矿(即现称为铬铅矿 PbCrO_4) 中发现了一个新元素。后来因该元素的化合物有各种颜色被命名为 Chromium(取自希腊语 $\chi\rho\omicron\mu\alpha$, Chroma 颜色), 铬。1798 年用木炭还原 CrO_3 首次分离得到金属形态的铬, 同年还发现了铬铁矿。生产铬酸盐的工艺始于 1816 年, 用铬化合物的媒染法始于 1820 年。1858 年发明了铬鞣法, 镀铬工艺则开始于 1926 年。

铬酰化合物发现于 1824 年, 亚铬化合物发现于 1844 年, 第一个铬金属有机化合物分离于 1919 年, 羰基铬则首次合成于 1927 年。

1.1.2 存在和分布

铬在地壳中的丰度为 122ppm, 与钒(136ppm), 氯(126ppm) 相当, 占第 21 位。其分布见表 25.1。

铬铁矿是唯一有工业价值的铬矿石。它是一种尖晶石, 主要组成是铬酸铁, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, 品位较高的铬铁矿含 Cr_2O_3 42—56%, FeO 10—26% 以及少量的 MgO , Al_2O_3 , SiO_2 等。主要产地为前苏联, 南非, 菲律宾, 土耳其及罗得西亚。此外还有美国, 阿尔巴尼亚, 古巴, 巴西, 日本, 印度, 新喀里多尼亚, 巴基斯坦, 伊朗和马拉加什。其他含铬的矿石尚有铬铅矿, 存在于前苏联, 巴西, 匈牙利, 菲律宾和美国等。还有如铬电气石, 铬石榴石, 铬云母和铬绿泥石等矿石, 其中只含微量铬, 是以 Cr^{3+} 取代部分 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 形成的。绿

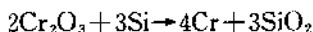
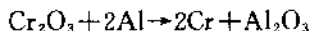
宝石是绿柱石中少量铝的位置被铬取代而成；红宝石则因刚玉晶体含有微量铬染上鲜艳的红色。

表 25.1 铬的分布

物质	铬(ppm)	物质	铬(ppm)
土壤	5—3000(平均 100)	陆生动物	0.075
火成岩	100	海生动物	0.2—1
页岩	90	植物组织	0.8—3.5
砂岩	35	哺乳类组织	0.025—0.85
煤	60	硬组织	0.2—0.85
淡水	0.0001—0.08	哺乳类血液	0.26
海水	0.00005	血浆	0.24
陆生植物	0.23	红细胞	0.0015
海生植物	1		

1.1.3 生产和工业用途

金属铬以两种形式生产。一种是在电弧炉中用炭还原铬铁矿生产铬铁。如用硅铁代替炭作还原剂可得低碳的铬铁。这种铁/铬合金可直接用作添加剂来生产硬质和“不锈”的铬钢。另一种是还原 Cr_2O_3 生产金属铬。 Cr_2O_3 是由铬铁矿经碱熔制得铬酸钠后,用水浸出,沉淀然后用炭还原制得。用铝(铝热法)或硅还原 Cr_2O_3 的化学反应为:



用这种方法生产铬的纯度为 97—99%,主要杂质是铝或硅。电解铬矾溶液得到的铬其纯度为 99.8%,主要杂质是铁。电解 Cr_2O_3 溶液可得到纯度更高的铬,尤其气体含量更少(O_2 0.02%, N_2 0.0025%, H_2 0.009%)。

金属铬在常温下呈脆性,故应用受到限制。但铬的镀层有优良的耐腐蚀性和耐磨性以及装饰性,应用非常广泛。用于镀铬的电镀

液为 H_2SO_4 : Cr 约 1 : 100, 其中 CrO_3 含量在 250g/L 至 400g/L 之间。

铬在合金钢中有两个很重要的作用,一是提高硬度等机械性能,二是增加耐蚀性。其硬度增加的程度与合金中铬的含量成正比。

氧化铁更好的频率响应。其制备方法是在 500℃时将 CrO_3 与 500—3000atm 的水蒸气反应。

1.1.4 纯铬的制备

为了从电解铬得到延性的金属铬,必须除去氧。如在 1500℃时通干燥的纯氢还原的话,可以使氧含量从 0.12%降低至 0.005%。

如用碘化铬热分解的方法纯化铬,产品的杂质含量可低至氧 0.0008%,氮 0.003%,氢 0.00008%,碳 0.001%。其方法为在 900℃时使铬与碘反应制成碘化物,将碘化物蒸气在 1000—1300℃时与热的表面接触,碘化物会分解,金属铬沉积在热表面上。

将铬在一个钛制高压容器中与钙蒸气一起加热,也能精制铬。产品中杂质含量为:氧 0.027%,氮 0.018%,碳 0.008%,硫 0.012%,铁 0.015%。

一般说来当杂质含量低于氧 0.2%,氮 0.01%,碳 0.01%,硅 0.15%,氢 4—18ppm 等水平时,铬就有足够的延性。

实验室中制备纯铬的方法还有: Cr_2O_3 的铝热还原法,氯化铬钾镁还原法,电解法并真空加热(600℃)除氢, CrCl_3 在高压釜中钙还原等。

1.1.5 同素异形体

铬的基本形态(20℃)是体心立方, ($a=288.44-288.48\text{pm}$, 空间群 O_h^2)。在 1840℃左右时,转变到面心立方结构($a=380\text{pm}$ 左右,空间群 O_h^2)。

过去有些文献曾报道过其他的同素异形体,据近代研究表明这些实际上是氢化物。

1.1.6 同位素

自然界中存在的铬是质量数分别为 50,52,53 和 54 四个稳定

同位素的混合物。它们的丰度,质量过剩($\Delta=M-A$, M :同位素重量, A :质量数),热中子捕获截面(σ_c)见表 25.2。

表 25.2 铬的稳定同位素

A	%	$\Delta(\text{meV})$	σ_c
50	4.31	-50.249	17
52	83.76	-55.411	0.8
53	9.55	-55.281	18
54	2.38	-56.931	0.38

已知有 5 个放射性铬同位素,它们的特性列于表 25.3。还有

表 25.3 铬的放射性同位素

A	半寿期	$\Delta(\text{meV})$	衰变形式 ^{a)}	辐射能(meV)	生产方式
48	23—24h	-43.1	EC	γ , 0.116, 0.31, V X 射线; e^- , 0.111, 0.31; 子代放射性形式 48V	$^{46}\text{Ti}(\alpha, 2n)$
49	41.7—41.9min	-45.39	β^+	1.54 max; e^- , 0.058, 0.084; 0.148; γ 0.063; 0.091, 0.153, 0.511, V X 射线	$^{48}\text{Ti}(\alpha, 3n)$ $^{47}\text{Ti}(\alpha, 2n)$ $^{46}\text{Ti}(\alpha, n)$
51	27.5—27.9d	-51.447	EC	γ , 0.320(9%), V X 射线; e^- , 0.315	$^{50}\text{Cr}(n, \gamma)$
55	3.52—3.6min	-55.11	β^-	2.59 max	$^{54}\text{Cr}(n, \gamma)$
56	5.9min	-55.3	β^-	1.5 max; e^- (0.020, 0.077); γ , 0.026, 0.083, Mn X 射线; 子代放射性形式 ^{56}Mn	$^{54}\text{Cr}(t, p)$

a) EC 电子捕获; β^+ , 正电子发射; β^- , 电子发射; γ , 伽玛辐射; e^- , 电子湮没或转换; α , $^4\text{He}^{2+}$; n , 中子; t , $^3\text{H}^+$; p , $^1\text{H}^+$ 。

二个放射性同位素($A=46, 47$),但其存在尚未确定。通常用于示踪技术的放射性同位素是 ^{51}Cr 。通常使用的化学形式是三价铬和铬酸盐的稀酸溶液。

1.1.7 物理性质

表 25.4 列出了铬的一些物理性质。表中有些性质的数值,在文献中有不一致的报道。

表 25.4 铬的物理性质

颜色	灰
原子序数	24
原子量	51.996
密度	$7.14\text{g}/\text{cm}^3(20^\circ\text{C})$
原子体积	$7.29\text{cm}^3/\text{mol}$
晶体结构	$<1840^\circ\text{C}$; 体心立方, A2 型, 空间群 O_h^2 , $a \sim 288\text{pm}$ 原子间距 249.8pm 晶格能 $337.2\text{kJ}/\text{mol}$ $>1840^\circ\text{C}$; 面心立方, A1 型, 空间群 O_h^5 , $a \sim 380\text{pm}$
熔点(m. p.)	$1903 \pm 10^\circ\text{C}$
熔化热(ΔH_f°)	$14.6\text{kJ}/\text{mol}$
沸点(b. p.)	2642°C
蒸发热(ΔH_v°)	$341.8\text{kJ}/\text{mol}$ (在 b. p. 时)
升华热(ΔH_s°)	$396.6\text{kJ}/\text{mol}(25^\circ\text{C})$
热容 $[C_p; \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$	$\text{Cr(s)} 5.58(25^\circ\text{C})$
(比热)	$C_p = 24.4 + 9.87 \times 10^{-3}T - 3.68 \times 10^{-5}T^2 (T, \text{K})$ $\text{Cr(l)} 39.3$ (在 m. p. 时) $\text{Cr(g)} 20.8(25^\circ\text{C})$

续表 25.4

熵[J/(mol·K)]	Cr(s)	C	Cr(g)
	23.8	25	174.1
	36.8	227	184.9
	56.5	727	199.2
	70.7	1237	207.9
	82.4	1727	214.6
		2227	223.1
		2727	223.8
蒸气压	C	Pa	
	965	3.2×10^{-4}	
	1093	2.8×10^{-3}	
	1197	2.7×10^{-2}	
	1288	2.4×10^{-1}	
	(m. p.)	984	
电子构型和基态	未电离原子	$3d^5 4s^1 \quad ^7S_3$	
	Cr^{1+}	$3d^5; \quad ^5S_{5/2}$	
	Cr^{2+}	$3d^4; \quad ^5D_0$	
	Cr^{3+}	$3d^3; \quad ^4F_{3/2}$	
原子半径	127—128pm		
离子半径	Cr^{6+} 52—53pm		
	Cr^{3+} 64pm		
	Cr^{2+} 83pm		
3p 轨道半径	Cr^{2+} 41.4pm		
	Cr^{3+} 41.1pm		
3d 轨道半径	Cr^{2+} 42.4pm		
	Cr^{3+} 40.1pm		

续表 25.4

电离能(eV)	第1: 6.764 第6: 90.6 第2: 16.49 第7: 161.1 第3: 31 第8: 185 第4: (51) 第9: 290±1 第5: 73 第10: 246±2
内层电子的键能(keV)	K L I L II M I, II M IV, V 6.000 0.585 0.575 0.042 0.002
kX 射线发射光谱(pm)	α' α β γ 229.353 228.965 208.479 207.089
电子亲和势	1.6eV
功函	4.58eV
反射系数	% 波长(pm) 67 300 000 70 500 000 63 1 000 000 88 4 000 000
发射系数($\epsilon\lambda$)	0.34
(未氧化的,光滑表面 Cr(s))	($\lambda=650\ 000\text{pm}$,室温)
磁化率	$3.49\times 10^{-6}\text{c}\cdot\text{g}\cdot\text{s}$ 单位
电阻率(ρ ,微欧 cm)	ρ $^{\circ}\text{C}$ ρ $^{\circ}\text{C}$ 0.5 -260 31 407 13 20 40 600 18 152 47 652 20 200 66 1000
电阻率的温度系数	0.003/ $^{\circ}\text{C}$ (0 $^{\circ}\text{C}$)
接触电位	51.1 $\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$

续表 25.4

热导率 J/cm ² /cm/s/°C	0.67	23°C		
	0.76	426°C		
	0.67	760°C		
线性热膨胀系数 (α , 长度变化分数/°C)	α	°C		
	8.2×10^{-6}	20		
	6.25×10^{-6}	-100 到 +200		
	10.60×10^{-6}	270—730		
	14.90×10^{-6}	730—1100		
	19.4×10^{-6}	1100—1590		
硬度: 维氏	110(99.96%, 挤压, 在 1100°C 退火)			
	160(99.96%, 挤压, 在 400°C 退火, 滚压)			
白氏	125(~20°C, 铸造)			
	70(700°C, 铸造)			
	500—1250(电解)			
	70—90(电沉积, 退火)			
抗张强度(kg/cm ²)	°C	°C		
(电解 Cr 经电弧模铸, 重结晶)	846	20	2862	500
	2390	200	2475	600
	2379	300	2080	700
	2016	350	1833	800
	2298	400		
压缩率($\frac{\Delta V}{V_0}$)	0.8×10^{-6}	(26°; 100—510 kg/cm ²)		
拉伸时的弹性模量	253 700 kg/cm ²			

1.1.8 铬的化学与化学性质

在常温下铬的性质并不活泼, 与许多化学物质都不反应, 但在高温时不同, 其反应物质及产物见表 25.5。铬被 O₂, H₂O, SO₂ 和 CO₂ 腐蚀的速率与温度的关系见表 25.6。

表 25.5 在高温下铬与其他元素和化合物的反应

反应剂	产物	反应剂	产物
H ₂	(吸附)	Br ₂	溴化物(红热)
B	硼化物	I ₂	CrI ₂ , CrI ₃ (750—800℃)
C	碳化物	NH ₃	氮化物(850℃)
Si	硅化物(~1300℃)	NO	氮化物, 氧化物
N ₂	氮化物(900—1200℃)	H ₂ O	Cr ₂ O ₃ , H ₂ (红热)
P	磷化物	H ₂ S	硫化物(~1200℃)
O ₂	氧化物涂层(600—900℃) 燃烧成 Cr ₂ O ₃ (2000℃)	CS ₂	Cr ₂ S ₃
S	硫化物(700℃)	HF	CrF ₃ (红热)
Se	硒化物	HCl	CrCl ₂ (红热)
Te	碲化物	HBr	CrBr ₂ (红热)
F ₂	CrF ₄ , CrF ₃ (红热)	HI	CrI ₂ (750~850℃)
Cl ₂	CrCl ₃ (~600℃)		

表 25.6 铬的腐蚀速率

温度(℃)	mg/(cm ² ·h)			
	O ₂	H ₂ O	SO ₂	CO
700	0.019	0.002	0.007	0.011
800	0.040	0.015	0.016	0.014
900	0.093	0.048	0.135	0.056
1000	0.265	0.09	0.149	0.128

铬与酸反应放出氢气。它与稀硫酸反应较缓慢,能溶于氢卤酸,在隔绝空气时生成亚铬离子 Cr²⁺。它不受磷酸的攻击并能经受甲酸柠檬酸和酒石酸等多种有机酸的侵蚀,但乙酸对铬有轻微的腐蚀。

铬不溶于硝酸、发烟硝酸和王水,因为它们对铬表面产生了钝化作用。其它能产生钝化作用的氧化剂有氯气、溴以及氯酸与三氧

化铬的溶液等。铬在空气中因表面氧化也会慢慢变得钝化,其效果自然要比上述氧化剂差。

未经钝化的铬是一种很活泼的金属(见表 25.7 列出的氧电极电位),能将铜、锡和镍从它们的盐水溶液中置换出来。然而,一经钝化铬变得与贵金属相似,不再受矿物酸侵蚀。一般认为钝化作用是铬的表面吸附了氧或形成氧化物层所产生,但至今尚未得出令人满意的解释。已经钝化的铬可通过还原过程,例如用氢气处理或将铬浸在稀硫酸中与锌接触,来重新活化。

表 25.7 铬的电极电位

反应	μ	$\lg k$	$E(V)$	温度($^{\circ}C$)
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr(s)$	0	-37.7	-0.74	25
$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr(s)$	0	-30.9	-0.91	19
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	$\leq 0.01 \text{ mol/L}$	-6.9	-0.40	18
	0	-7.9	-0.45	
	0	-6.9	-0.41	25
$[Cr(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Cr(CN)_6]^{4-}$	1mol/LKCN	-19.3	-1.14	25
	0	-21.6	-1.28	
$\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-} + 7H^+ + 3e \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3\frac{1}{2}H_2O$	0	67.6	1.33	25
$HCrO_2^- + 7H^+ + 3e \rightleftharpoons Cr + 4H_2O$	$\leq 0.01 \text{ mol/L}$	60.6	1.20	25
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3(s) + 3OH^-$	0	-6.9	-0.13	25

铬的基态电子构型为 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^1$ 。其最外层电子分布比 $3d^4, 4s^2$ 有利,因为半满的 $3d$ 轨道增加了稳定性。可能是因为存在大量的交换能,半满层得到的 s 态($L=0$)是特别稳定的。

作为一个典型的过渡元素,铬能生成许多有色的和顺磁性的

化合物。铬具有下列氧化态:2-,1-,0,1+,2+,3+,4+,5+,6+;最高氧化态为6+,相当于3d和4s电子的总和。最常见和最稳定的氧化态是2+,3+和6+。铬在羰基、亚硝基及金属有机配合物等化合物中表现出最低的形式氧化态,2-,1-,0和1+。在这些化合物中铬呈强还原性。

已知在水溶液体系中,铬的最低氧化态为2+,而最稳定最重要的氧化态为3+。 Cr(III) 能形成一些二元化合物如 Cr_2O_3 , Cr_2S_3 和 CrX_3 ($\text{X}=\text{F},\text{Cl},\text{Br},\text{I}$)。然而 Cr(III) 的水溶液化学几乎完全是上千种已知配合物和螯合物的化学。只有极少的 Cr^{4+} 和 Cr^{5+} 化合物被分离出来。这些氧化态的化合物通常作为瞬时中间产物存在于 Cr^{6+} 化合物还原的过程中。实际上不存在 Cr^{4+} 和 Cr^{5+} 的水溶液化学,因为这些铬离子会迅速地歧化为 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 。 Cr(VI) 化合物中除了 CrF_6 以外都是氧合的化合物,它们都是十分有效的氧化试剂(见表25.7)。 Cr^{6+} , Cr^{5+} 和 Cr^{4+} 还能形成一系列过氧化物。

1.1.9 铬的生物活性

Cr(VI) 化合物如铬酸盐、重铬酸盐,尤其是铬酸会刺激皮肤和粘膜。某些人比较敏感会因此而得皮炎。故在生产和应用这类化合物的工厂中必须采取防护措施。至今没有证据表明 Cr(III) 化合物有任何毒性,相反却是哺乳类代谢过程中必须的微量组份。

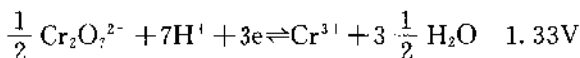
如使用足够灵敏的分析方法,如原子吸收法、活化分析法,可以发现几乎所有的生物体内都含有铬。(见表25.1)。动物试验表明铬的生物活性与胰岛素之间存在一定的依赖关系。缺铬的动物会出现类似糖尿病的症状,补充铬会使动物的寿命延长。已有一些关于人体中铬的代谢规律的研究工作,对糖尿病患者、老人及营养不良儿童补充铬;能使已受损害的葡萄糖耐受力恢复正常。

铬离子可由肠道吸收(Cr^{3+} 比 Cr^{6+} 困难一些),可能被红血球转送,经代谢后大部分随小便排出,少量存在于粪便中。已发现铬

化合物的化学组成与生物效应之间有一定的关系存在。一般地说铬化合物越稳定如 $\text{Cr}(\text{acac})_3$, (acac ——乙酰丙酮), 生物活性越差, 而不稳定的铬配合物(如配体为乙二胺, 蛋氨酸), 则能明显增加功用。写出有关 $\text{Cr}(\text{III})$ 从吸收到排泄整个过程中各个反应的反应方程式是研究铬生物活性的目标, 工作尚在进行中。

1.1.10 分析化学

最常用于测定铬的化学过程是先将铬氧化到 $\text{Cr}(\text{VI})$, 再用还原剂如硫酸亚铁来滴定。其反应和电极电位为:



其他方法尚有建立在氢氧化铬、铬酸钡及铬酸铅沉淀基础上的重量法、极谱法和色谱法等。

通常在银离子存在下用过硫酸盐、过氧化钠或高氯酸作氧化剂。过量的氧化剂如过硫酸盐、过氧化物可通过煮沸几分钟分解除去, 而高氯酸在冷却时几乎没有氧化能力可不分离。有时加入锰离子, 以生成紫红色高锰酸根来指示氧化反应已趋完全, 该 MnO_4^- 离子可通过加入叠氮酸、亚硝酸钠或盐酸来分解。

氧化生成的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子可用硫酸亚铁标准溶液直接滴定, 也可先加入过量亚铁溶液后, 用重铬酸盐、高锰酸盐或高铈溶液返滴定。终点可用电位法或用相应的指示剂来测定。 $\text{Cr}(\text{VI})$ 也可用碘量法滴定, 还原剂为 KI , 滴定剂为硫代硫酸钠。

钼酸盐随铬酸根一起被滴定, 是唯一的干扰物质, 必须再一次单独滴定钼后校正。

含铬的矿石、合金等无机试样可经过氧化钠熔融或用 HClO_4 - H_2SO_4 , HClO_4 - H_3PO_4 等混合酸浸煮处理。但对有机试样(如动、植物组织)就不合适, 因为有机物遇到热的氧化剂如高氯酸将发生猛烈的爆炸。处理方法有二, 一是先使有机物灰化后再用上法处理, 另一是用 HClO_4 - H_2SO_4 - HNO_3 作“湿法灰化”处理, 由于 HNO_3 存

在,在处理温度还未达到引起高氯酸爆炸的高温($\sim 180^{\circ}\text{C}$)时,所有有机物都已破坏。

Cr^{3+} 不适用于直接络合滴定,因为 $\text{Cr}(\text{III})\sim\text{EDTA}$ 络合反应速度太慢。使用返滴定的方法是可取的。首先将 $\text{Cr}(\text{III})\sim\text{EDTA}$ 溶液加热,再用 Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} 等离子标准溶液滴定过量的 EDTA。

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3-}$ 常用于分光光度法测定铬,最大吸收为 490nm 。

为研究铬的生物活性需要,发展了一些分析微量和超微量铬的方法。定性检测:黄色铬酸根(最大吸收为 370nm)允许检出极限为 1ppm ;重铬酸盐与 S-二苯基卡巴肼反应产生红紫色(吸收极大为 540nm),允许检出极限为 0.01ppm 。

原子吸收法,铬的测定下限为 10ppb 。X 荧光分析的测定下限为 0.1ppb 。

最新发展的超微量分析方法是利用乙酰丙酮及氟代乙酰丙酮金属螯合物的挥发性进行气相色谱分析。目前用六氟代乙酰丙酮

$(\text{CF}_3-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CF}_3, \text{hfa})$ 铬螯合物的检出极限已达到 $3 \times 10^{-12}\text{g}$ 。

1.2 二元铬合金中的金属间充相

铬与其他元素(B 组份原子)生成多种二元合金,如按它们的组成和结构分类,有 σ 相(berthollide 贝陀立合金)。Laves 相和 Cr_3Si 型化合物三种。它们结构差别主要与半径比(r_A/r_B)及电子数/原子数比率相关。

σ 相与一般化合物不同,组成可在较宽的范围内变化仍保持 D_{8h} 四面体构型。铬合金中的 σ 相见表 25.8。半径比接近 1,电子数/原子数比率也在很窄的范围内变动。从铬分族($\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)和镍分族($\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)相互合金中不存在 σ 相可知,电子因素对该类

金属间充相的形成是起作用的。

表 25.8 二元铬合金中 σ 相: $D8_6$ (四面体)构型

B 组份	B%(原子数比)	r_A/r_B	电子/原子比	$T(^{\circ}\text{C})$
Mn	76—84	0.98	6.76—6.84	1030
Tc	55—75	0.94	6.55—6.75	700
Re	~63	0.93	~6.63	1200
Fe	50—56	1.01	7.02—7.14	600
Ru	32—35.5	0.96	~6.68	1200
Os	~40	0.95	~6.75	1000—1300
Co	37—42	1.02	7.11—7.26	1200

Laves 相有三种晶体类型: $C15$, $MgCu_2$ 型(立方堆积); $C14$, $MgZn_2$ 型(六方堆积); $C36$, $MgNi_2$ (六方堆积)。这些结构的差别在于层的堆积次序。构成 Laves 相的决定因素是构成原子之间的相对大小。A 原子比 B 原子大, 原子半径的理想比率是 1.224(见表 25.9)。

表 25.9 二元含铬的 Laves 相

化合物	$c(\text{pm})$	$a(\text{pm})$	c/a	电子/原子比	r_A/r_B	类型
$CrBe_2$	697.5	428.5	1.638	3.33	1.136	$C14$
$NbCr_2$		699.0		5.67	1.145	$C15$
$TaCr_2$		697.9		5.67	1.144	$C15$
T_2Cr_2	806.2	492.5	1.637	5.67	1.144	$C14$
$TiCr_2$		694.3		5.33	1.140	$C15$
$ZrCr_2$	827.9	508.9	1.627	5.33	1.250	$C14$
$ZrCr_2$		719.3		5.33	1.250	$C15$
$HfCr_2$	823.7	506.7	1.625	5.33	1.232	$C14$
$HfCr_2$		701.1		5.33	1.232	$C15$

Cr_3Si 型(立方, $A15$)是组成为 A_3B 化合物的基本类型。A 原

子有钛族、钒族和铬族元素, B 原子则有 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si 以及 P 族元素。铬族元素与 Fe, Co, Ni 和 Cu 等构成的 Cr_3Si 型化合物中原子排列及有效体积与纯金属结构中的几乎相同。典型的 Cr_3Si 化合物见表 25.10。

表 25.10 二元铬合金中 Cr_3Si 相, A15 (立方) 构型

化合物	$a(\text{pm})$	r_A/r_B
Cr_3Si	455.0	0.972
Cr_3Ru	468.3	0.957
Cr_3Os	467.7	0.948
Cr_3Rh	465.6	0.953
Cr_3Ir	466.8	0.945
Cr_3Pt	470.6	0.924
Cr_3Ga	464.5	0.909
Cr_3Ge	462.3	0.936

1.3 铬与非金属的二元化合物(除氧以外)

铬能与氢及 IIIA, IVA, VA, VIA 族及非金属元素形成二元化合物(见表 25.11)。这些化合物中的铬常呈现反常的氧化态, 化合物的性质与金属互化物相似。按照 Hagg's 规则, 如非金属原子的半径 r_n 对金属原子的半径 r_m 的比率 r_n/r_m 不超过 0.59, 则该二元化合物形成具有简单晶体结构的间充相。

在 CrO_3 溶液中, 电解沉积金属铬时会生成 $\text{CrH}(\text{hcp})$ 和 CrH_2 (fcc), CrH_2 的组成尚未确定。与过渡金属氢化物一样, 它们也具有导电性, 磁性和其他典型的金属性质。

硼化铬可用多种方法制备, 如用碳化硼还原氧化铬, 硼与氧化铬反应, 电解硼酸盐与氧化铬混合熔体等, 它们是具有金属导电性的耐高温固体。由于 r_n/r_m 大于 0.59, 这些硼化物是介于间充相和金属互化物之间。5 个硼化物具有四种典型的结构: 带孤立的硼原

子(Cr_2B , Cr_4B);带硼原子链($\delta\text{-CrB}$);带硼原子双链(Cr_3B_4);有六方二维的硼原子网构成晶格,Cr 则位于 hcp 晶格中。

碳化铬可自金属铬或氧化铬与碳在真空中反应制备,是一种间充相,具有高硬度、耐高温、耐腐蚀等特征。但在空气中加热至 500°C 以上时,会氧化。

表 25.11 铬与非金属元素的二元化合物

化合物	结构	晶体常数(pm)				熔点($^\circ\text{C}$)
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta(^{\circ})$	
CrH	hcp	272.7		344.1		
CrH ₂	fcc	386.1				
Cr ₄ B	正交	426	738	1471		1750
Cr ₂ B	四方	518		431		1890
Cr ₃ B ₃	四方	546		1064		2000
CrB	正交	296	781	294		2050
Cr ₃ B ₄	正交	299	1302	295		1950
CrB ₂	六方	297		307		~2200
Cr ₂₃ C ₆	立方	1063.8				1550 (分解)
Cr ₇ C ₃	六方	1398		452		1665
Cr ₃ C ₂	正交	282.1	552	1146		1895
Cr ₃ Si	立方	456				~1710
Cr ₅ Si ₃	四方					~1600
CrSi	立方	462				~1600
CrSi ₂	六方	442.2		6351		~1550
Cr ₃ Si ₂	四方	916		464		
Cr ₂ N	六方	274		445		1650
CrN	立方	414				1500 解离
Cr ₃ P	四方	361		456		
Cr ₂ P						

续表 25.11

化合物	结构	晶体常数(pm)				熔点(°C)
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β (°)	
CrP	正交	536	311	602		
CrP ₂						
Cr ₂ As	四方	361		633		
Cr ₃ As ₂	四方					
CrAs	正交	349	622	574		
CrS	单斜	383	591	609	$\beta = 101^\circ 36'$	
Cr ₇ S ₈	六方	346		576		
Cr ₅ S ₆	六方	598		1151		
Cr ₃ S ₄	单斜	~597	~343	~1136	$\beta = 91^\circ 9' - 91^\circ 38'$	
Cr ₂ S ₃	六方	594		1119		
Cr ₂ S ₃	三方	594		1679		
CrSe	六方	371		603		
Cr ₇ Se ₈						
Cr ₃ Se ₄	单斜	632	362	1177		
Cr ₂ Se ₃						
CrTe						

铬与硅在高温下直接反应或使 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 混合物在铜存在时用铝还原都可制得类金属性的硅化铬,它们在化学上是惰性的。化合物中同时具有金属性的 Cr-Si 键和共价性的 Si-Si 键。与硼化铬的结构相似,随着硅原子数增加,从以孤立硅原子为特征的结构(如 Cr_3Si)转变到具有孤对、链、层及三维硅原子骨架的结构。

制备氮化铬的方法有:硼化铬与氨反应,铬在 N_2 或 NH_3 中加热反应; CrCl_3 在 NH_3 气中加热等。氮化铬是具有金属性质的耐高温物质,因 $r_n/r_m \leq 0.59$,为 σ 相的金属间充相。

在真空石英封管中加热铬和磷；电解磷酸盐和氯化铬的混合熔体；卤化铬与磷化物或磷蒸气反应都能制得磷化铬。结构特征是在磷原子对、链等集合。铬与砷在惰性气氛中加热也能生成砷化铬。

硫化铬的制备方法有：在真空封管中加热铬和硫； CrCl_3 、 Cr_2O_3 或 Cr 与 H_2S 反应；高硫化物热分解等。它们是 σ 间充相，硒化铬和碲化铬也一样。

还有一类硫代铬酸盐，除 NaCrS_2 外，还制得分子式为 MCr_2S_4 的一系列硫代铬酸盐 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Hg}, \text{Fe}, \text{Sn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Mn}$)。

1.4 π 酸配体的铬化合物

铬与许多 d 族过渡元素一样，可以与一些能够稳定金属低价氧化态的中性化合物生成络合物，在这些络合物中金属为零或负价态。这类中性化合物有一氧化碳、一氧化氮、异氰化合物，取代的磷、膦、腈化合物、芳基胺、1,2-双硫酮化合物等等。它们以 σ 轨道电子与金属配位成键，同时以结面与 σ 键轴重合的空 π 轨道来接纳金属反配位电子，显示出 π 酸性。这类化合物我们称为 π 酸配体。从结构上讲， π 酸配体与金属有机化合物中另一类也能稳定金属低价态的配体如环戊二烯、苯等是有区别的。后者用于配位和接纳金属电子反配位的都是 π 轨道，因而在这些金属有机化合物中，金属原子位于配体的分子平面之外；与此相反， π 酸配体络合物中金属原子则位于线性配体的轴上或于平面配体的平面之中。

1.4.1 羰基铬

六羰基铬 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 首次制于 1926 年。先由 CrCl_3 与苯基溴化镁和 CO 在乙醚中反应 (4°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) 得到一个不稳定的溶剂合苯基铬化合物，再经水解后得到 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 。这个过程得率低且不稳定。比较可以接受的过程是以铝粉 (AlCl_3 并存时) 或锂铝氢

化物作还原剂,使 $\text{CO}(1 \times 10^7 - 3 \times 10^7 \text{ Pa})$ 与悬浮在苯-乙醚混合溶剂中的卤化铬在 $140 - 150^\circ\text{C}$ 下反应。在含少量碘或卤代有机化合物的无水吡啶中用镁还原无水乙酸铬(Ⅲ)或乙酰丙酮合铬(Ⅲ) ($130 - 180^\circ\text{C}$, $100 - 200 \text{ atm}$) 也可以较高产率来制备。

六羰基铬是无色易潮解的固体,微溶于某些有机溶剂如四氢呋喃及烃类。它在 130°C 熔融(随即分解)。其热力学性质如下:(单位: kJ/mol) 燃烧热 -1853.9 , 生成热 -1077.8 , -1005.8 , 蒸发热 $69.33 - 76.2$, 原子化热 7188.2 。主要的键 $\text{Cr}-\text{C}$ 的解离能为 $113.4 - 123.4 \text{ kJ/mol}$ 。六羰基铬中羰基以八面体配位,分子中的原子间距(pm)为: $\text{Cr}-\text{C}$ 192 , $\text{C}-\text{O}$ 116 。

羰基铬与浓盐酸不反应,与硫酸缓慢反应而在硝酸中迅速分解。它与 I_2 , Br_2 不反应,但能被 Cl_2 氧化成 CrCl_3 。它还能被有机羧酸等氧化。它在液氨中被 Na , Li , Ca 或 Ba 还原成 $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ 。此外还可还原成 $[\text{CrH}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$, $[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]^{2-}$ 等化合物。

1.4.2 羰基铬的衍生物

羰基铬中 CO 配体分子可被其他配体部分取代得到各种羰基铬的衍生物。表 25.12, 25.13 列出的只是已知这类衍生物的一小部分,从中可看出它们的组成范围是非常宽的。但如取代配体作为 π -受体的能力比 CO 差时,由于从金属原子吸取电子密度的“负担”转移到尚未取代的 CO 配体上,从而限制了可以取代的羰基数。在 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 中电子均匀地分布在六个等价的羰基上,

$\text{M}-\text{CO}$ 的键级极值为 1.5。如果取代羰基的配体 L 没有任何 π -受体的能力,当取代后组成为 $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ 时,键级极值已达到 2.0,继续取代是不可能的。

等电子的。与 W, Mo 不同, 不存在简单的亚硝基铬配合物。如在碱性 KCN 溶液中用 NH_2OH 还原 K_2CrO_4 可得到亚硝基与氰基混配的配合物 $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{I}}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其磁矩为 1.9B。这个配合物还可进一步还原成 $\text{K}_4[\text{Cr}^0(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 具有弱的顺磁性。还有一些与其它配体混配的亚硝基配合物被研究, 如 $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{L})_3]$, ($\text{L}=\text{NH}_3, \text{CN}, \text{H}_2\text{O}$), $\text{trans}-[\text{CrCl}(\text{NO})(\text{das})_2]^+$ 等。

表 25.12 单齿配体取代的羰基铬化合物

配体	分子式	a	b
卤素	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X} (\text{X}=\text{I}, \text{CN}, \text{NCS})$	—	—
	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}^- (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS})$	—	—
	$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X} (\text{X}=\text{I}, \text{NCS})$	—	—
	$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{I}^-$	—	—
异腈	$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNR})_2 (\text{R}=\text{Me}, \phi)$	5, 4, 3	1, 2, 3
	$\text{Cr}(\text{CO})_5(p\text{-CN}\phi\text{CH}_3)_3$	—	—
	$\text{Cr}(\text{CO})_4(p\text{-CN}\phi\text{OCH}_3)_2$	5, 3	1, 3
腈基	$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$	5, 4, 5	1, 2, 3
	$\text{Cr}(\text{CO})_5\phi\text{CN}$	—	—
胺基	$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{py})_2$	5, 4, 3	1, 2, 3
	$\text{Cr}(\text{CO})_5\phi\text{NH}_2$	—	—
	$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2$	5, 4, 3	1, 2, 3
膦基	$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2 (\text{R}=\text{Et}, \phi)$	5, 4, 3	1, 2, 3
	$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}\phi\text{Et}_2)_2$	4, 3	2, 3
PCl_3	$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PCl}_3)_2$	5, 4, 3, 2	1, 2, 3, 4
胂基	$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{As}\phi_3)_2$	5, 3	1, 3
锑基	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Sb}\phi_3$	—	—
SbCl_3	$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{SbCl}_3)_2$	5, 3	1, 3
THF	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$	—	—

表 25.13 其它类型的取代羰基铬化合物

类型	分子式	结构细节
多啮配体	$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{aa})$	$\text{aa} = \text{phen}, \text{dipy}, \text{en}, 8\text{-氨基喹啉}, \text{chd}, \text{C}_2\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2, o\text{-}\phi(\text{PEt}_2)_2, \text{diars}, \text{DTH}$
七配位	$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{aaa})$	$\text{aaa} = \text{dien}, \text{triars}, \text{TTU}$
	$[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{diars})_2\text{X}]\text{X}$	$\text{X} = \text{Br}, \text{I}$
	$[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{diars})_2\text{X}]\text{X}_3$	
多核	$(\text{CO})_5\text{CrHC}(\text{CO})_4$	$\text{B} = m\text{-}\phi(\text{NH}_2)_2, p\text{-}\phi(\text{HN}_2)_2, 1,3,5\text{-}\phi(\text{NH}_2)_3, \text{P}_2\text{Me}_4, \text{As}_2\text{Me}_4, \text{I}$
	$(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{PR}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$	$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$
	$(\text{CO})_3\text{Cren}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$	

注: $\text{Me} = \text{CH}_3$, $\phi = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{THF} =$ 四氢呋喃, $\text{phen} = 1,10\text{-邻菲咯啉}$, $\text{dipy} = 2,2'\text{-二联吡啶}$, $\text{en} =$ 乙二胺, $\text{chd} =$ 环己烷基-1,2-二胺, $\text{diars} = o\text{-苯基双(二甲基胂)}$, $\text{DTH} = 2,5\text{-二硫杂环己烷}$, $\text{dien} =$ 二乙基三胺, $\text{triars} =$ 双(3-丙基二甲基胂)甲基胂, $\text{TTU} = 3,6,9\text{-三硫杂环十一烷}$ 。

在液氨中用金属钾还原 $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{I}}(\text{CN})_6]$ 可以得到一个暗绿色的反磁性化合物 $\text{K}_6[\text{Cr}^0(\text{CN})_6]$, 它能与 CO 反应生成 $\text{K}_3[\text{Cr}^0 \cdot (\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ 。

2,2'-二联吡啶是一个带 π 酸性的双啮配件, 它可以稳定铬的低价态 (2^+ , 1^+ 和 0), 典型的化合物有 $[\text{Cr}^{\text{I}}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cr}^{\text{I}} \cdot (\text{dipy})_3]\text{ClO}_4$ 和 $[\text{Cr}^0(\text{dipy})_3]$ 。这些化合物在空气中会自动氧化并释放热量及分解。

用乙酸亚铬与异氰反应可得到 $[\text{Cr}^0(\text{CNR})_6]$, 六苯基异腈合铬为反磁性的红色晶体, $m. p. 178.5^\circ\text{C}$ 。

还有一类以 $\text{R}_2\text{C}_2\text{S}_2$ 为配体的配合物 $[\text{MS}_2\text{C}_2\text{R}_2]^z$, 如 $\text{R} = \text{CN}$, $z = 3-, 2- \text{ 或 } 1-$; $\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5$, $z = 2-, 1- \text{ 或 } 0$ 。

1.5 铬的金属有机化合物

在1919年,人们就用无水 CrCl_3 与溴化苯基镁在乙醚中反应得到铬与苯的化合物,但其结构直到1954年才搞清。这就是有名的“夹心面包”式化合物二苯合铬。在化合物中,苯基的大 π 键轨道既提供了配位键合电子又是反配位键的受体。这与上节讨论的 π 酸配体配合物是不同的。

适用于金属有机化合物的18电子规则在铬化合物中的应用如下:铬原子的价层电子数为6,在计数时按络合体的电荷增减,在+1价阳离子中为 $(6-1)=5$,在中性化合物中为 $(6-0)=6$,在-1价阴离子中为 $(6+1)=7$ 。配体贡献的电子数规定为:烷基(和 $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{CN}$, $\cdot\text{H}$ 等相似)为1;乙烯(和 CO 相似)为2; π -烯丙基(与 NO 相似)为3;环丁二烯,丁二烯为4; π -环戊二烯基为5;苯,环庚三烯为6; π -环庚三烯基为7;环辛四烯为8等。在二苯合铬中,每个苯环贡献6个电子,化合物为中性,铬原子也贡献6个电子,总计18个电子。在 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_4]^+$ 中,铬为5个电子,4个碳基共提供8个电子,环戊二烯基为5个电子总计仍是18。

表 25.14 一些 π -键合的有机铬化合物

类型	化合物	熔点(°C)	颜色
烯丙基	$\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	—	深红
	$\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_5)\text{CrCp}(\text{CO})_2$	118—121	橙
	$\text{CpI}(\text{CrCp}(\text{CO})_2$	74—75	黄
环戊二烯	Cp_2Cr	173	猩红
	$\text{CpCrX}_2(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	—	绿或蓝
	CpCrBracac	190(分解)	绿
	$\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{H}$	57—58 (分解)	黄
	$\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$	67—68	橙红

续表 25.14

类型	化合物	熔点(°C)	颜色
环戊二烯	$\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{X} (\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN})$	—	
	$\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{R} (\text{R}=\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5)$	—	
	$[\text{CpCr}(\text{CO})_4]\text{BF}_3$	—	
	$[\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{CO}]\text{PF}_6$	—	橄榄
芳烃	CpCrC_6H_5	227—229	橙
芳烃羰基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Py}$	—	红
	$p\text{-F}_2\text{Cr}(\text{CO})_3$	111	黄
	$p\text{-Cl}_2\text{Cr}(\text{CO})_3$	88	黄
	$\text{MtlCr}(\text{CO})_2\text{Py}$	—	红
	$\text{MtlCr}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4$	—	红
	(蔡) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$	150—160 (分解)	黄
	(蒽) $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cr}(\text{CO})_3$	189—192 (分解)	黑
	(菲) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})_2\text{Cr}(\text{CO})_3$	157—160	红
	(蒎) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_3$	129—130 (分解)	暗红
	(苡) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_3$	—	红
	$[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$	163—168 (分解)	无色
	$[\text{Cp}_2\text{Cr}][\text{CpCr}(\text{CO})_3]$	190—193 (分解)	棕
双核	$[\text{Cp}_2\text{Cr}][\text{CpCrCl}_3]$	—	
	$[\text{Cp}_2\text{Cr}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$	—	

注: Cp=环戊二烯, Cpl=环戊单烯, acac=乙酰丙酮, py=吡啶, Mtl=1,3,5-三甲苯。

按通用的金属有机化合物制备方法,在苯中用 Al 还原 CrCl_3 , 可得到 $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^-(\text{AlCl}_4)^+$, 它可被亚硫酸钠还原成二苯合铬。用此法还可制得相应的联苯基和苯基-联苯基混配配合物。

二苯合铬(0)如暴露在空气中会慢慢氧化分解。在真空中于 150°C 升华, 在惰性气氛下于 $284\text{--}285^\circ\text{C}$ 熔化, 于 300°C 分解。不溶于水, 稍溶于苯和相似的溶剂。晶体属立方晶系(空间群 $Pa\bar{3}-T_h^6$), 反磁性, 燃烧热(20°C)为 7213.2 kJ/mol , 气相生成热为 -243.9 kJ/mol 。

把研细的 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$ 悬浮在苯与水的混合溶剂中, 通入空气后可从水相结晶析出 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ 的盐。如碘化物是顺磁性的黄色晶体, 在空气中稳定, 溶于水和醇中。

还有一类苯的化合物是 $\text{Li}_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6] \cdot 2.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, 它是由 $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 与 CrCl_3 反应制得。配体是苯自由基 $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot)$ 其键性与“夹心面包”式的二苯合铬是不同的。

π -环戊二烯络合物是另一类重要的有机铬化合物。它们可用许多方法制备, 例如环戊二烯配体与 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 反应; 环戊二烯碱金属盐与铬盐如 CrCl_3 反应; 环戊二烯基格林那达试剂与铬盐反应等。如将已制得的 π -环戊二烯基铬可经氧化或还原使铬原子处于各种氧化态。用别的配体置换环戊二烯可得到其它络合物。

近来金属有机化学是非常活跃的一个研究领域, 许多新化合物不断被发现和制备。表 25.14 列出一些例子供参考。

1.6 氧化态为 II 的化合物

1.6.1 无水二价铬卤化物

所有四种卤化亚铬都是已知的, 它们的一些性质见表 25.15。

用 H_2 还原 CrF_3 , 用 HF 与 Cr 反应都可以制备 CrF_2 , 但得到的产物会被原料及氧化产物所污染, 很难得到纯的 CrF_2 。新发展

的方法可以较高产率得到纯的产物,它们是 $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ 的热分解;在 1100°C 时 CrF_3 的歧化反应; SnF_2 熔体与 CrCl_3 还原反应等等。 CrF_2 几乎没有反应活性,相当稳定。

表 25.15 卤化亚铬的性质

卤化物	颜色	自元素生成的热力学数据			熔点($^\circ\text{C}$)	Cr-X 键长(pm)
		$-\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$-\Delta S^\circ$ (J/mol·K)		
CrF_2	绿	757.3, 761.5	711.3, 719.7	142	894	2 根为 243 2 根为 201 2 根为 198
CrCl_2	白	384.9— 405.9	351.5, 355.6	130—134	820—824	2 根为 291 4 根为 240
CrBr_2	白	338.9, 359.8		142.3	844	2 根为 300 4 根为 254
CrI_2	红棕	159.0		154.8	868	2 根为 324 4 根为 274

制备氯化亚铬的方法有:在 500°C 时用含 HCl 的氢气流还原 CrCl_3 ;在 $1150\text{—}1200^\circ\text{C}$ 时 HCl 与 Cr 反应以及干燥的 HCl 气体与无水乙酸亚铬反应等。氯化亚铬极易潮解,氧化并溶于水中成为天蓝色的液体。无水氯化亚铬在真空中能加热升华,如吸附 NH_3 气体可生成加合物 $\text{CrCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n=1\text{—}6$)。

无水溴化亚铬可用相似的方法制备,例如用含 HBr 的氢气流还原 CrBr_3 ;用无水的 HBr 或溴化乙酰与无水乙酸亚铬反应以及在 $800\text{—}900^\circ\text{C}$ 时使 Cr 在 $\text{Br}_2\text{—H}_2$ 混合气流中氧化等。溴化亚铬是白色晶态粉末,在空气中迅速氧化,能溶于水。它在气态时是双聚体。

碘化亚铬通常直接用元素反应来制备,产物中混有一些 CrI_3 ,可通过升华来得到纯的 CrI_2 。碘化亚铬为红棕色的片状晶体,能溶于水,对空气和潮气都非常敏感。 CrI_2 在 $1100\text{—}1400^\circ\text{C}$ 真空热分解可得纯金属铬。

卤化亚铬具有一个畸变的金红石型结构,每个Cr原子周围有6个卤原子,它们形成一个畸变的八面体,Cr—X键长见表25.15,Cr—F键是离子型的而其它Cr—X键有明显的共价性。与铬分族中的W,Mo不同,在卤化亚铬中不存在金属—金属键,最近的金属原子间距为350pm(而金属Cr中为249.8pm)。氯化亚铬现已知为一链状结构,在链中CrCl₆八面体单元由短的Cr—Cl键相接,而链与链之间由长的Cr···Cl键相接。溴化亚铬和碘化亚铬是一种带状的结构。

1.6.2 二价铬的卤合配合物

已知的氟合配合物有Na₂[CrF₄],NH₄[CrF₃·2H₂O]和K[CrF₃]。如在石油醚中使无水乙酸亚铬与KHF₂反应可得到K[CrF₃]。已发现的氯合配合物有Na₃[CrCl₅],M[CrCl₃]和M₂[CrCl₄](M=K,Cs,Rb)。其中Cs[CrCl₃]和Rb[CrCl₃]具有六方的Cs[NiCl₃]型结构。

1.6.3 二价铬盐和配合物

二价铬离子在水溶液中呈天蓝色,按 $\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ $E^\circ = 0.41\text{V}$,可知其为一强的还原剂。亚铬离子很容易被空气氧化,可能发生的机理是经过一个含Cr—O₂—Cr桥的中间配合物,产物是双核羟桥配合物 $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ 。由于亚铬离子对氧化反应的敏感性,在制备及贮存过程中必须防止亚铬盐及溶液与空气接触。通常使用一个全玻璃的系统使各种操作都能在真空和惰性气氛下进行。

一般用锌或锌汞齐还原三价铬盐的酸性溶液来得到亚铬离子。但亚铬盐溶液中含Zn²⁺离子,可用乙酸亚铬沉淀使其与锌分离。如用纯铬(通常为电解铬)在隔绝空气的条件下与酸反应也可得到亚铬盐溶液,但杂质的存在将明显地催化生成三价铬的反应。

作为制备其它二价铬化合物的起始材料,乙酸亚铬是最合适的,因为它的溶解度相对最小,也最稳定。例如与HCl反应可得氯

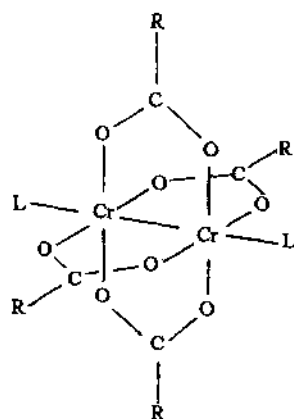


图 25.1 二价铬酸盐的二聚结构

化亚铬;与乙酰丙酮可得 $\text{Cr}(\text{acac})_2$ 。乙酸亚铬的稳定性显然与它的二聚结构有关。这是一个有羧桥结构的双核配合物,其组成为 $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。分子构型的特征是四个乙酸根形成四个羧基配位桥把两铬原子连在一起,在二个铬原子相对位置上各有一个配位水分子(见图 25.1)。各原子间距为: $\text{Cr}-\text{O}(\text{羧氧})$, 197pm; $\text{Cr}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, 220pm; $\text{Cr}-\text{Cr}$, 246pm。短的 $\text{Cr}-\text{Cr}$ 距离表明两个铬原子之间存在强的相互作用,形成金属—金属($\sigma\pi^2\delta$)四重键。 $\text{Cr}(\text{II})$ 的电子构型为 d^4 , 因金属—金属键而完全成对,

故在室温时为反磁性。其它有机羧酸的亚铬化合物也是反磁性的,看来具有与乙酸亚铬相似的结构。

其它的亚铬盐如 $\text{CrX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4$); $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{CrC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等等都可直接用金属铬或乙酸亚铬来制备。

已有一些亚铬盐加合物被制备,如 $\text{CrX}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); $\text{CrX}_2 \cdot 2\text{py}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$); $\text{CrI}_2 \cdot 4\text{py}$; $\text{CrX}_2 \cdot 6\text{py}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)。以及 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, $\text{CrBr}_2 \cdot 3\text{DMSO}$, $\text{CrI}_2 \cdot 4\text{DMSO}$ 等。还有一些络合物如 $[\text{Crpy}_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cr}(\text{dipy})_2](\text{ClO}_4)_2$ 及 $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 也有报道。

1.6.4 二价铬氧化物和氢氧化物

在早期报道中,二价铬的氧化物是通过 HNO_3 与铬汞齐反应得到易潮解的黑色粉末,在空气中会燃烧生成 Cr_2O_3 , 纯的 CrO 是一个棕红色的六方形晶体,可通过在氟化钠熔体中,在还原气氛($\text{H}_2 + \text{N}_2$)下加热 Cr_2O_3 得到。它的 X 粉末衍射图与 BeO 和 ZnO 相似。 CrO 在所有温度下都是介稳的,不溶于水和某些稀酸,但却

溶于稀盐酸生成一个含 $\text{Cr}(\text{I})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的溶液。

二价铬的氢氧化物是一个黄色的沉淀,可在隔绝空气的情况下用碱中和 $\text{Cr}(\text{II})$ 盐溶液制得。它不溶于水和稀酸,但慢慢地溶于浓酸。是一个强还原剂。

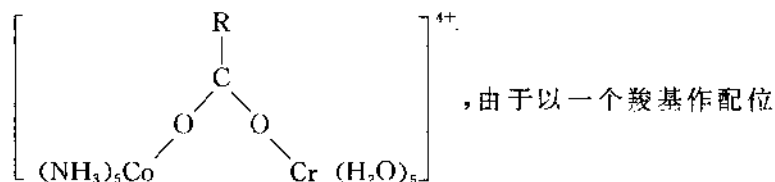
1.6.5 电子转移反应

电子转移反应有二种。一种为外层反应,其机理简述为:在活化中间体中,氧化剂络离子和还原剂络离子的配位层仍保持完整,电子转移通过配位层间的隧道效应进行;另一种为内层反应,其机理为:氧化剂络离子和还原剂络离子由某些配体桥联形成活化中间体,通过此桥联配体进行电子转移。二价铬离子在研究内层反应机理中最为适宜。这是因为二价铬离子的配位反应是动力学活性的,而三价铬离子的配位反应是动力学惰性的,这样使用二价铬离子确保了桥联的活化中间体生成。及相应的配体取代反应都发生在电子转移之前。过渡元素中还有二价钴离子也是如此,常在研究内层机理中应用。

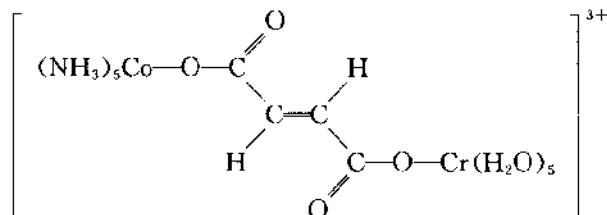
研究得最多的反应类型为: $\text{Cr}(\text{I}) + \text{Co}(\text{II}) \rightarrow \text{Cr}(\text{II}) + \text{Co}(\text{I})$, 这里各个离子实际上都是配位饱和的。一个典型的特征反应是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+} + 5\text{NH}_4^+$ 。由于 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Cr}(\text{II})$ 都是惰性的,上述反应过程必定是先生成活化中间体 $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{NH}_3)_5\text{Co} \quad \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5 \end{array} \right]^{4+}$, 电子经氯原子自 Cr 原子转移到 Co 原子上后产物为 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, 因 $\text{Co}(\text{I})$ 是活性的,在酸性溶液中氨配体为水取代得到 $[\text{Co} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 。各种 $[\text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 都能被 $\text{Cr}(\text{I})$ 以同样机理还原,已知可作桥联配体(X)有: F^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , N_3^- , NCS^- , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, OH^- , 一元羧酸根,草酸根,琥珀酸根(丁二酸),马来酸(顺丁烯二酸)根,富马酸(反丁烯二酸)根,巴豆酸(丁烯酸)根等。 $\text{Cr}(\text{I})$ 还原 $[\text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 的反应比还原 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 要

慢得多。这是因为 NH_3 是单齿配体不能生成桥联的活化中间体，电子转移只能通过外层机理进行。

桥联配体对电子转移反应的影响可分为二类，一是关于无机配体。如卤素，有下列顺序，即 $\text{N}_3^- \gg \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ ；一是关于有机配体，对一元羧酸由于活化中间体为

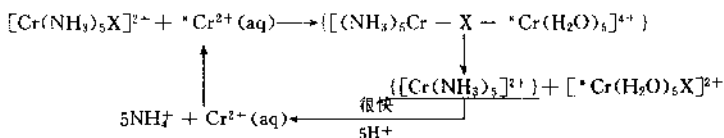


桥，空间位阻使中间体难以生成，电子转移反应是较慢的，而对二元羧酸，尤其是带共轭体系的富马酸等，其活性中间体为



反应速率比一元羧酸配体的要快好几倍。

$\text{Cr}(\text{III})$ 的络合物是惰性的，一般虽在酸性溶液中，水合反应也很难进行，但是如有微量 $\text{Cr}(\text{II})$ 存在，某些 $\text{Cr}(\text{III})$ 配合物的水合反应就能明显被催化，实际上就是上述的电子转移内层反应机理，即：



($*$ 表示在电子转移以前的 Cr^{2+} 的铬原子， $\text{X}=\text{F}^-$ ， Cl^- ， Br^- ， I^-)。二价铬离子还能催化 *cis*-和 *trans*- $[\text{Cren}_2\text{XCl}]^{2+}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ ， H_2O) 一类的水合反应，非成桥配体 X 的几何位置对反应速率影响很大，观察到的次序为：*cis*- $[\text{Cren}_2\text{H}_2\text{OCl}]^{2+} < \text{cis}-[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]^{2+} < <$

$trans-[Cren_2H_2OCl]^{2+} < trans-[Cren_2Cl_2]^+$ 。

在某些条件下,如 $Cr(II)$ 不是微量的,溶液中 $[H_3O^+]$ 含量很少此时生成的活化中间体中会有羟桥出现;如有 EDTA 等多齿配体存在时,会出现多桥;如在水合反应过程中添加卤素离子会使产物组成变化等等。有关研究结果很多,有兴趣的读者可查阅专著。

1.7 氧化态为 III 的化合物

1.7.1 无水三价铬卤化物

无水三卤化铬 CrX_3 的一些性质分列如下: CrF_3 , 绿色, 熔点 $1100^\circ C$, $Cr-X$ 键长 $190pm$; $CrCl_3$, 红紫色, 熔点 $1152^\circ C$, $Cr-X$ 键长 $238pm$; $CrBr_3$, 绿色, 熔点约 $1130^\circ C$, $Cr-X$ 键长 $257pm$; CrI_3 , 黑色。它们的磁矩都在 $3.69-4.1B.M.$ 之间。

无水三卤化铬的结构特征是由 CrX_6 八面体单元连结成层, 键性以共价为主。如在 $CrCl_3$ 中, 层间距为 $576pm$, 层内 Cr 原子之间最短距离为 $346pm$, 表明不存在金属-金属键, 结构中存在螺旋状位错。与此同构的还有 CrI_3 。

一般用金属铬的卤化反应就可直接得到无水三卤化铬。此外, 如在 $650^\circ C$ 时将 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 与 CCl_4 蒸汽流反应, 可高产率地得到不含 $CrOCl$ 的无水 $CrCl_3$ 。

无水三卤化铬不溶于水, 但有 $Cr(I)$ 或还原剂(如 Zn 等)存在时会慢慢溶解。其原因可能是形成了电荷转移的桥联配合物, $[Cr^{2+}-X-Cr^{3+} \cdots X]$ 。有 Zn 存在时, 三氯化铬可与四氢呋喃生成一个稳定的加合物, $CrCl_3 \cdot 3THF$, 这也可能是因为 $Cr(II)$ 中间体的帮助。在金属有机化学研究中, 无水三卤化铬是重要的原料。

无水三卤化铬在高温时会发生分解, 产物为二卤化铬和卤素。碘化物的分解温度最低约在 $500^\circ C$, 而氯化物的分解温度为 $1300^\circ C$ 。

1.7.2 三价铬的卤素配合物和卤氧化物

已知三价铬的卤素配合阴离子有 $[\text{CrX}_6]^{3-}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); $[\text{CrX}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$); $[\text{Cr}_2\text{X}_9]^{3-}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); $[\text{Cr}_3\text{F}_{14}]^{5-}$ 。一般的制备方法是使三卤化铬和碱金属卤化物混合后熔融。产物能溶于水。

单核的氟合配合物是绿色的,氯合配合物是绿或红紫色。

$[\text{Cr}_2\text{X}_9]^{3-}$ 因有像 $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 那样的组成而引起人们的兴趣。经研究分子中 $\text{Cr}-\text{Cr}$ 为312pm,表明不像 $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 那样存在金属—金属键。

CrOCl 是使 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水生成。其他制备方法有用 Cr_2O_3 与 CrCl_3 在高温下反应等。此卤氧化物的磁矩为3.9B.M., $\text{Cr}-\text{Cr}$ 距离为304pm,因此也不存在金属—金属键。

1.7.3 三价铬的氧化物和氢氧化物

三价铬的氧化物 Cr_2O_3 ,绿色,熔点约2275℃,但低于此温度就开始分解,其标准生成焓为-1128.4kJ/mol,标准生成自由能为-1046.8kJ/mol。 Cr_2O_3 晶体结构与 Al_2O_3 相似,其六方晶胞的参数为 a ,495.0pm, c ,1366.5pm, $c/a=2.761$ 。其密度随不同的制备方法而异,大约为5.22g/cm³。

许多铬的化合物如水合三氧化铬,硝酸铬, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \cdot (\text{NO}_3)_3$ 和许多配合物, HgCrO_4 及 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等煅烧后的产物为 Cr_2O_3 。如将铬酸盐和重铬酸盐在还原剂共存时灼烧产物也是 Cr_2O_3 。

如将 Cr_2O_3 与二价金属氧化物一起熔融可得到次铬酸盐。这类复合氧化物的结晶属尖晶石型,在 $\text{M}^{II}\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的结构中,氧原子组成一立方密堆积的骨架,而二价金属原子位于四面体空穴,三价的铬原子位于八面体空穴。唯一有工业价值的铬矿,铬铁矿 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 就是一种尖晶石型的次铬酸盐。

氢氧化铬可以看作三价铬离子在水溶液中经连续的羟合

(olation)过程,即通过 OH^- 基团桥连聚合过程的最终产物。水合程度随制备条件而异。究竟氢氧化铬是一个化合物还是不同水合程度的水合物的混合物,这个问题至今尚在研究中。目前已知在不同的制备条件下得到的产物,差别极大。例如从不同的三价铬氯化物的溶液中用氨水可沉淀分离出二种所谓的 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。A 型的 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是从 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 溶液中得到的,如将其溶于稀酸生成一系列的 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 盐,而从 $[\text{Cr}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 溶液得到的 B 型氢氧化物在溶解后却形成 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ 的盐。还有一种氢氧化物 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 是用乙醇还原 CrO_3 时产生。

1.7.4 三价铬的配位化学

三价铬离子有极大的生成配位化合物的能力,过渡元素中只有三价钴离子可以与其匹敌。三价铬的溶液化学几乎完全是配位化学。由于 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Co}(\text{III})$ 的配合物是动力学惰性的,故常被用来研究配体取代反应。三价钴和三价铬的差别在于三价铬比较容易发生水解并生成多核配合物。

1. 三价铬配合物分类

几乎所有能起路易斯碱作用的离子和分子都能与三价铬离子生成配合物,为数极大。可以根据中心原子和配体的络合程度分为单齿和双齿配体的单核配合物,多齿配体的单核配合物及多核配合物等几类。各类的典型例子分别见表 25.16;表 25.17 和表 25.18。

2. 立体异构体

三价铬配合物能生成多种异构体,例如分子式为 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的化合物就有三种异构体: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}] \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 它们被称为水合异构。据维尔纳统计有 11 种类型的异构体。其中最重要的是立体异构,即几何和光学异构。在早期配位化学研究中往往先预测配合物可能形成立体异构的数目和性质,然后将这些异构体制备和分离出

来从而证明配位化学理论的正确性。现在研究反应机理时仍需考虑到初始物、中间体及产物之间可能出现的异构关系。

表 25.16 一些带单啮配体和双啮螯合配体的 Cr(III) 单核配合物

类型	配 体
$[\text{CrA}_6]^{3+}$	$\text{A}=\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{NH}_2\text{CONH}_2; \frac{1}{2}\text{en}, \frac{1}{2}\text{pn}, \frac{1}{2}\text{dipy};$ $\frac{1}{2}\text{phen}, \frac{1}{2}\text{缩二脒}$
$[\text{CrA}_5\text{B}]^{3+}$	$\text{A}, \text{B}=\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$
$[\text{CrA}_5\text{X}]^{2+}$	$\text{A}, \text{X}=\text{H}_2\text{O}, \text{Cl}; \text{H}_2\text{O}, \text{NO}_3; \text{NH}_3, \text{Cl}; \text{NH}_3, \text{Br}; \text{NH}_3, \text{NO}_3;$ NH_3, NO_2
$[\text{CrA}_3\text{B}_2\text{X}]^{2+}$	$\text{A}, \text{B}, \text{X}=\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}; \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{Br}$
$[\text{CrA}_4\text{X}_2]^+$	$\text{A}, \text{X}=\frac{1}{2}\text{en}, \text{ONO}; \frac{1}{2}\text{en}, \text{Cl}(\text{cis}); \frac{1}{2}\text{en}, \text{SCN}(\text{trans});$ $\frac{1}{2}\text{dipy}, \text{Cl}; \frac{1}{2}\text{phen}, \text{Cl}; \frac{1}{2}\text{dipy}, \frac{1}{2}\text{ox}; \frac{1}{2}\text{phen}, \frac{1}{2}\text{ox}$
$[\text{CrA}_3\text{BX}_2]^+$	$\text{A}, \text{B}, \text{X}=\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}; \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{Br}$
$[\text{CrA}_3\text{X}_3]^0$	$\text{A}, \text{X}=\text{H}_2\text{O}, \text{Cl}; \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{Cl}; \text{NH}_3, \text{Cl}; \text{THF}, \text{Cl}, \text{py}, \text{Cl}; N\text{-取}$ $\text{代的酰胺}, \text{Cl}$
$[\text{Cr}(\text{AX})_3]^0$	$\text{AX}=\text{acac}, \text{hfa}; 3\text{-溴代乙酰丙酮}; \text{甲酰丙酮}; \text{甲酰乙酸};$ $\text{CH}_3\text{COCH}=(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{CH}_3; \text{二苯酰甲烷}; \text{甘氨酸}; \text{丙氨酸};$ $\text{甲硫基丁氨酸}; \text{二乙酰基胺}; \text{二苯酰胺}$
$[\text{CrA}_2\text{O}_4]$	$\text{A}, \text{X}=\text{NH}_3, \text{SCN}; \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \text{SCN}; \text{py}, \text{SCN}; \text{H}_2\text{O},$ $\frac{1}{2}\text{ox}(\text{cis}); \text{NH}_3, \frac{1}{2}\text{ox}(\text{cis}); \frac{1}{2}\text{dipy}, \frac{1}{2}\text{ox}; \frac{1}{2}\text{phen},$ $\frac{1}{2}\text{ox}$
$[\text{CrAX}_5]^{2-}$	$\text{A}, \text{X}=\text{H}_2\text{O}, \text{Br}$
$[\text{CrX}_6]^{3-}$	$\text{X}=\text{CN}, \text{SCN}; \frac{1}{2}\text{ox}$

注: A, B=单啮中性分子或 $\frac{1}{2}$ 双啮中性分子; X=一价配位阴离子或 $\frac{1}{2}$ 二价双啮阴离子; AX=由一个中性基团和一个负基团组成的双啮配体。

en=乙二胺; pn=丙二胺; dipy=2,2'-联吡啶; phen=1,10-菲咯啉; py=吡啶; acac=乙酰丙酮; hfa=六氟代乙酰丙酮; THF=四氢呋喃; ox=草酸根。

表 25.17 一些多啖配体的 Cr(Ⅲ)配合物

配体	分子式	类型	配合物
亚氨基二乙酸根(IDA)		三啖	$[\text{Cr}(\text{IDA})_2] \cdot (\text{cis})$ $[\text{Cr}(\text{IDA}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^-$
甲基亚氨基二乙酸根(MIDA)		三啖	$[\text{Cr}(\text{MIDA})_2]^-$ $(\text{trans}, \text{平面的})$ $[\text{Cr}(\text{IDA})(\text{MIDA})]^- (\text{cis})$
三乙撑四胺(trien)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2$ $\cdot \text{NH}_2$	四啖	$[\text{Cr}(\text{trienCl}_2)]^+$ (cis)
乙二胺四乙酸根(EDTA)		五啖	$[\text{Cr}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$
四乙撑五胺(tetren)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2$ $\cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	五啖	$[\text{Cr}(\text{tetrenCl})]^{2+}$
1,3-丙二胺四乙酸根(PDPA)		六啖 ^{a)}	$[\text{Cr}(\text{PDPA})]^-$

a) 虽然 EDTA 具有 6 个配位基团, 但由于成环时的张力, 最后一个配位基团不能键合, 在 PDPA 中增加了一个次甲基($-\text{CH}_2-$)克服了这个张力, 故如上表。

表 25.18 一些桥联的三价铬络合物

化合物	桥联配体	附 注
$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$	1 个 OH^-	即“Rhodochromium(III)”离子
$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{5+}$	1 个 OH^-	“Erythrochromium(III)”离子
$[(\text{NH}_3)_5\text{CrOCr}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$	1 个 O^{2-}	“碱式 Rhodochromium(III)”离子
$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]^{4+}$	1 个 OH^-	“碱式 Erythrochromium(III)”离子
$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{4+}$	1 个 OH^-	“氯代 Erythrochromium(III)”离子
$[\text{en}_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cren}_2] \cdot \text{Br}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	2 个 OH^-	$\text{en} =$ 乙二胺
$[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$	2 个 OH^-	
$[(\text{gly})_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{gly})_2]$	2 个 OH^-	$\text{gly} =$ 甘氨酸根
$[(\text{ala})_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{ala})_2]$	2 个 OH^-	$\text{ala} =$ 丙氨酸根
$[(\text{phe})_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{phe})_2]$	2 个 OH^-	$\text{phe} =$ 苯基丙氨酸根
$[(\text{phen})_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{phen})_2]^{4+}$	2 个 OH^-	$\text{phen} = 1,10\text{-邻氮杂菲}$
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})(\text{SO}_4)\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$	1 个 OH^- , 1 个 SO_4^{2-}	
$[\text{Cr}_2(\phi_2\text{PO}_2)_2(\phi_2\text{PO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{OH})_2]^-$	2 个 $\phi_2\text{PO}_2^-$	$\phi = \text{C}_6\text{H}_5$ 苯基, 异构体: 4meso, 4 非活性(对称中心); 17d, l 对
$[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{HCOO})_6]\text{HCOO}$	6 个 HCOO^-	
$[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]^+$	6 个 HCOO^- , 1 个 O^{2-}	Cr 原子在等边三角形的顶点上, 氧原子位于三角形中心, 每条边上有二个桥联乙酸根
$[\text{Cr}_4(\text{OH})_{16}\text{en}_6]\text{I}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6 个 OH^-	$\text{en} =$ 乙二胺 4 个铬原子组成四面体结构

在配位数为 6 时, $\text{Cr}(\text{III})$ 具有正八面体构型, Cr 离子位于八面体中心, 配位键指向 6 个顶点(见图 25.2(a))。为方便起见, 只画出八面体的赤道平面(2, 3, 4, 5)和垂直轴 1, 6(见图 25.2(b))。这 6 个顶点本身是等价的。所以对 $[\text{CrA}_6]^{3+}$, $[\text{CrX}_6]^{3-}$,

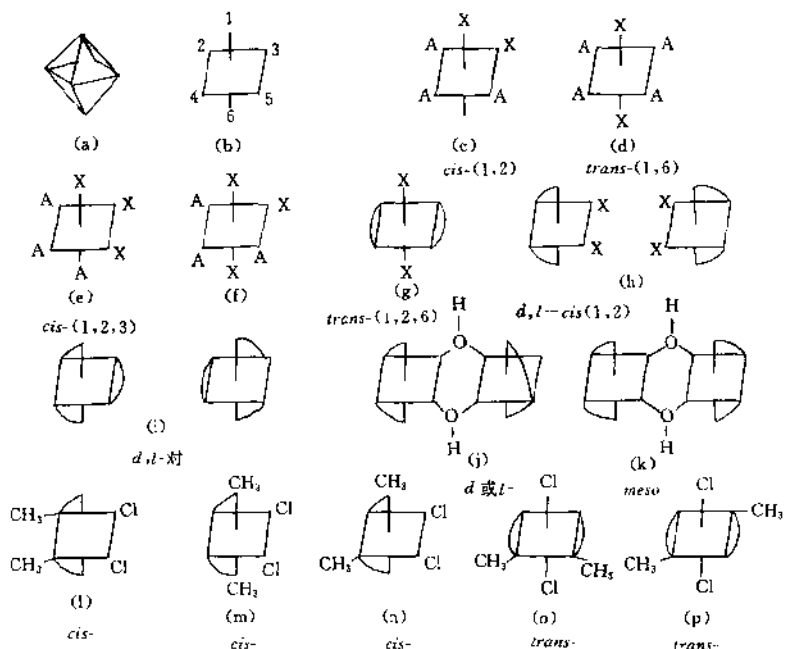


图 25.2 Cr(III) 的立体异构

$[\text{CrA}_5\text{X}]^{2-}$ 和 $[\text{CrAX}_5]^{2-}$ 这些络合物来说不存在立体异构现象。对 $[\text{CrA}_4\text{X}_2]^+$ 和 $[\text{CrA}_2\text{X}_4]^-$ 络离子将出现顺式 (*cis*, 1, 2) 和反式 (*trans*, 1, 6) 二种几何异构体, 例如 *cis*-和 *trans*- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 。(见图 25.2 (c), (d)) 这二种异构体分别为绿色和紫红色。 $[\text{CrA}_3\text{X}_3]$ 型配合物也有顺反二种几何异构体 (*cis*-1, 2, 3 和 *trans*-1, 2, 6) (见图 25.2 (e), (f)), 例如 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ 和 $[\text{Crpy}_3\text{Cl}_3]$ 。可以看出一个规律, 在顺式中三个相同的配体总是位于八面体中任一个面的三个顶点上, 而在反式中三个相同的配体位于八面体赤道平面的三个直角顶点上。这些由单啮配体形成的配合物只有几何异构体而没有光学异构现象。

光学异构体是指二个外型相似, 互为映象而不可重叠的对映

体,例如左手和右手。常用 d 表示右旋, l 表示左旋, $maso$ 表示内消旋。当用多啮配体取代单啮配体后就可能出现光学异构体,例如 $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]^{3+}$ 的反式异构体不具光学活性[见图 25.2(g)],而顺式异构体,本身没有对称元素因而有一对光学异构体(见图 25.2(h),图中弧线表示二啮配体)。还有虽然已知 $[\text{Cr}(\widehat{\text{AA}})_3]^{3+}$ 和 $[\text{Cr}(\widehat{\text{XX}})_3]^{3-}$ 与 $[\text{CrA}_6]^{3+}$ 和 $[\text{CrX}_6]^{3-}$ 一样没有几何异构体,但前者却存在 d, l 对光学异构体(这里 $\widehat{\text{AA}}$ = 双啮对称中性螯合配体如乙二胺; $\widehat{\text{XX}}$ = 双啮对称负螯合基团如草酸根),这可由图 25.2(i) 说明。对 $\widehat{\text{AX}}$ 型双啮配体(如 1,3-二酮, α -氨基酸根)的配合物 $[\text{Cr}(\widehat{\text{AX}})_3]^0$ 也一样。对一些双核配合物如 $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cren}_2]^{4+}$, $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ 则像酒石酸盐那样除了有 d, l 对外,还有一个内消旋的异构体(图 25.2(j), (k))。当双啮配体是不对称的时, $[\text{Cr}(\widehat{\text{AX}})_3]$ 与 $[\text{CrA}_3\text{X}_3]$ 的情况相似,出现了几何异构,而顺式与反式异构体都有一对光学异构体。因而当 AX = 三氟乙酰丙酮时,就和 AX = 乙酰丙酮不一样,前者共有四个异构体($cis-d, cis-l, trans-d, trans-l$)而后者只有两个(d, l)。当配体为丙二胺 $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$ (Pn) 这种不对称类型时,则除了几何异构外,还出现构型异构例如对 $[\text{CrPn}_2\text{X}_2]^+$ 来说顺式有 3 个构型异构(图 25.2(l), (m), (n)),反式有 2 个构型异构[图 25.2(o), (p)]。若再与可能出现的 d, l 对光学异构体叠加起来,数目是相当可观的。当然并不是每一个在理论上可能出现的异构体在实际上都存在。

3. 立体异构体的制备和分离

一般说来分离几何异构体比光学异构体要来得方便。因为几何异构体之间有较明显的性质差别。例如颜色、熔点、溶解度等等,而一对光学异构体之间除了旋光性不同外,其他性质都是等同的。

现在已普遍采用色谱技术来研究立体化学,例如 $[\text{Cr}(\text{tfa})_3]$

(tfa=三氟乙酰丙酮)的几何异构体就能用气相色谱来分离。出峰次序为 *trans*(1,2,6)-*cis*(1,2,3)。Cr(Ⅲ)与三氟乙酰丙酮(tfa)和六氟乙酰丙酮(hfa)的混合物反应可生成 7 个组成为 $[\text{Cr}(\text{tfa})_x(\text{hfa})_{3-x}]$ 的配合物,它们也可通过气相色谱来分离,出峰次序为: $[\text{Cr}(\text{hfa})_3]$; $[\text{Cr}(\text{hfa})_2(\text{tfa})]$; $[\text{Cr}(\text{hfa})(\text{tfa})_2]$ 的 3 个几何异构体 (*trans-cis*, *cis-cis*, *cis-trans*); *trans*- $[\text{Cr}(\text{tfa})_3]$; *cis*- $[\text{Cr}(\text{tfa})_3]$ 。

从分离得到的某一具有光学活性的几何异构体往往是 *d*, *l*-外消旋混合物,解析它们的最通用的方法是先使它们变成非对映体,再利用性质上的差别进行分离。常用的解析剂与有机化学中使用的差不多。例如对络合阳离子用 *d*-酒石酸盐、硝基樟脑磺酸盐;对络合阴离子用马钱子碱、奎宁、*d*-氧铈酒石酸盐。如以 C 表示一须分离的外消旋络合阳离子, A 为作解析剂用的有光学活性的阴离子如 *d*-酒石酸盐,则两者反应后,生成 *d*-C—*d*-A 和 *l*-C—*d*-A 二个虽仍有光学活性但已不再是对映体的中性盐。这样可以根据某些性质如溶解度的差别而分离。一些实例可见表 25.19。

表 25.19 一些有光学活性的三价铬络离子

络离子	解析剂	旋光度
$[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$	<i>d</i> -酒石酸铈银	$[\alpha]_D = -1320^\circ, +1320^\circ$
$[\text{Cr}(\text{en})_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$	K[CoEDTA]	$[\alpha]_D = +275^\circ, -305^\circ$
$[\text{Cr}(\text{en})_2\text{FCl}]$	α -溴樟脑- π -磺酸铝	$[\alpha]_D = +191^\circ$, $[\alpha]_{5461} = +625^\circ$
$[\text{Cr}(\text{dipy})_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$	$[\text{Crphen}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$	$[\alpha]_D = -261^\circ, +361^\circ$ $[\alpha]_{5461} = -440^\circ, +611^\circ$
$[\text{Cr}(\text{phen})_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$	$[\text{Crphen}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$	$[\alpha]_D = -562^\circ, +855^\circ$ $[\alpha]_{5461} = -854^\circ, +1290^\circ$
$[\text{Cr}(\text{dipy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$	$[\text{Coen}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl}$	$[\alpha]_D = +670^\circ, [\alpha]_{5461} = +1200^\circ$
$[\text{Crphen}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$	$[\text{Coen}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl}$	$[\alpha]_D = 790^\circ, [\alpha]_{5461} = +1000^\circ$
<i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$	硫酸马钱子碱	$[\alpha]_{510} = +649^\circ, -619^\circ$

4. 三价铬络合物的制备

常见的三价铬盐都含一定的水,其中一部分水是作为结晶水,另一部分是配位水,同时阴离子也有一部分参与配位,例如 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的主要成分是 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。三价铬对配体置换反应来说是惰性的,因而许多配合物不能以这些三价铬盐为原料直接与配体反应制得。同时当配体是一种碱时,还需防止铬离子的水合、水解、羟合等反应。通用的合成三价铬配合物的方法是不存在。但对不同类型的配合物可归纳一些不同的典型方法:

(1) 与 $\text{Cr}(\text{III})$ 在水中的反应。如铬钾矾与 KSCN 反应制备 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与乙酰丙酮反应制备 $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ 。

(2) 与 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的反应。如用乙酰丙酮得 $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$, 用 NH_4NO_3 和氨水得 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ 。

(3) 干法配体置换反应。如 $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ 与二苯酰甲烷(dbm)共同加热得 $[\text{Cr}(\text{dbm})_3]$ 。

(4) 热分解反应。以 NH_4X 作催化剂加热 $[\text{Cr}(\widehat{\text{AA}})_3]\text{X}$ ($\widehat{\text{AA}} =$ 乙二胺, 丙邻二胺, $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}$) 可得到 *cis*- $[\text{Cr}(\widehat{\text{AA}}_2\text{Cl}_2)]\text{Cl}$ 或者 *trans*- $[\text{Cr}(\widehat{\text{AA}}_2(\text{SCN})_2)]\text{SCN}$ 。

(5) 无水配体与无水 $\text{Cr}(\text{III})$ 化合物反应。如 CrCl_3 与液氨反应得 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{X}_2$; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 与无水 $\widehat{\text{AA}}$ 一起加热得 $[\text{Cr}(\widehat{\text{AA}})_3](\text{SO}_4)_3$; 将 CrCl_3 悬浮在六氟乙酰丙酮的四氯化碳溶液中并加热得 $[\text{Cr}(\text{hfa})_3]$ 。

(6) 在非水溶剂中反应。如将溶有 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 *N*-取代酰胺(A 如二甲基甲酰胺, ϵ -己内酰胺等)与苯共沸脱水可得到 $[\text{CrA}_3\text{Cl}_3]$ 。

(7) 与二聚配合物反应。如以红色的 $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ 与 HCl 反应得 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 。

(8) 由 $\text{Cr}(\text{II})$ 催化的配体交换反应。如 CrCl_3 与配体在 Zn 共存时反应得 $[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\text{Cl}_3]$ 及 $[\text{Cr}(\widehat{\text{AX}})_3]$,

($\overline{AX} = \text{acac}$, 丙醛等)。

(9) 与六价铬反应。如以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应得 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 NH_4SCN 反应得 $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$ 。

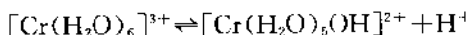
(10) 配体上的取代反应。如 $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ 与溴反应得 3-溴化乙酰丙酮的配合物。

5. 三价铬的水解及有关的过程

三价铬离子的一个显著特征是很容易水解聚合成多核络合物。其水解过程经研究包括水合、水解、羟合、氧合等步骤, 现分别叙述如下。

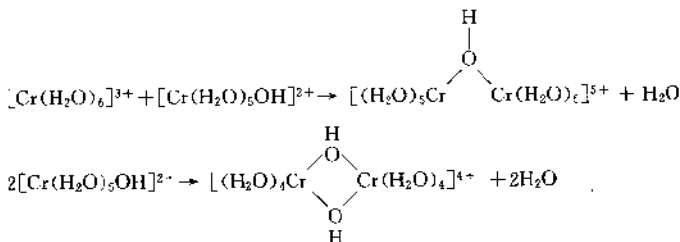
水合 实际上是一个在水溶液中由水分子置换某一个配位基团的反应, 如: $[\text{CrA}_3\text{X}]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{CrA}_3\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{X}^-$ 。因而水合程度与一些因素, 诸如 H_2O 和 X^- 的相对配位能力、 X^- 离子的浓度等有关。当有 $\text{Cr}(\text{II})$ 存在时, 水合反应将进行得很快。可以说, 任何三价铬盐的水溶液都是一个铬水合配合物的溶液。

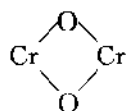
水解 水合配合物可以看作作为一个酸, 其水解平衡为:



一级解离常数 K 的数量级为 10^{-4} 左右。当溶液 pH 值升高时, 平衡将向右移动, 此时, 会发生二级以及更高级的水解。

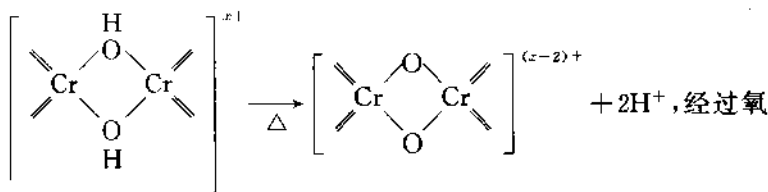
羟合 解离后带羟基的配合物有可能进一步发生羟合反应, 即以 OH 作为一个桥基配体把两个铬原子连接起来形成一双核配合物, 其反应如下:



尤其是在第二个反应中,因为两个羟桥,形成了 

四元环使配合物更稳定,所以羟合反应最后得到的总是双桥配合物。这双桥双核配合物仍带有配位的水分子,还可作为一个酸继续水解和羟合。经过连续的羟合作用可以得到越来越大的多核分子直至聚合成胶体,成为“氢氧化铬”沉淀,即水合的 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 一个三维羟合的配合物。

氧合 紧接着羟合反应后可发生氧合反应,此时羟桥将转化成氧桥:



合反应的化合物其反应活性比羟合产物要差得多。例如新鲜沉淀的氢氧化铬能很快溶于矿物酸中,但放置后活性逐渐降低,若将沉淀加热则会突然剧减。这与氧合反应是有直接关系的。

阴离子渗透 无论在水合的三价铬配合物中,还是在羟合的多核配合物、胶体以及水合氧化物的沉淀中,其配位水分子、羟基、羟桥或其他配体会被某些阴离子所取代,我们称之为阴离子渗透。这可由氢氧化铬沉淀中的阴离子杂质不能洗净的事实所说明。阴离子渗透的程度由阴离子本身配位能力所决定,对弱配体 Cl^- , ClO_4^- 和 NO_3^- 来说,几乎不发生阴离子渗透,而有较强配位能力的配体,由于能置换羟桥还有解聚的作用。当配体足够强时,不仅能防止羟合反应还会使羟合配合物,甚至氢氧化物沉淀转化为简单的单核配合物。一些常用配体的渗透能力次序为:

草酸根 > 柠檬酸根 > 酒石酸根 > 羟乙酸根 > 乙酸根 > 甲酸根 > 硫酸根 > 氯离子 > 硝酸根 > 过氯酸根

从上述可知,若需制备 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 溶液,允许存在的阴离

子只能是硝酸根和过氯酸根。

竞争反应 当溶液中的阴离子的配位能力和浓度为一定程度时,将会与配位水和羟基发生竞争,从而决定三价铬的聚集状态和组成。例如将碱加入到 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,因没有竞争配体存在,将发生水合、水解、羟合直至 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀;如果在溶液中加入乙酰丙酮作竞争配体,羟合反应将被阻,得到的是 $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$;而如加入氨基丙酸或甘氨酸,除了得到 $[\text{Cr}(\text{AX})_3]$ 外,还生成一部分二聚体 $[(\text{AX})_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{AX})_2]$ 。因而有意识地利用竞争反应,可以控制羟合反应的程度,这在工业上有一定的用途。

铬的羟合聚合物的各种反应见图 25.3。

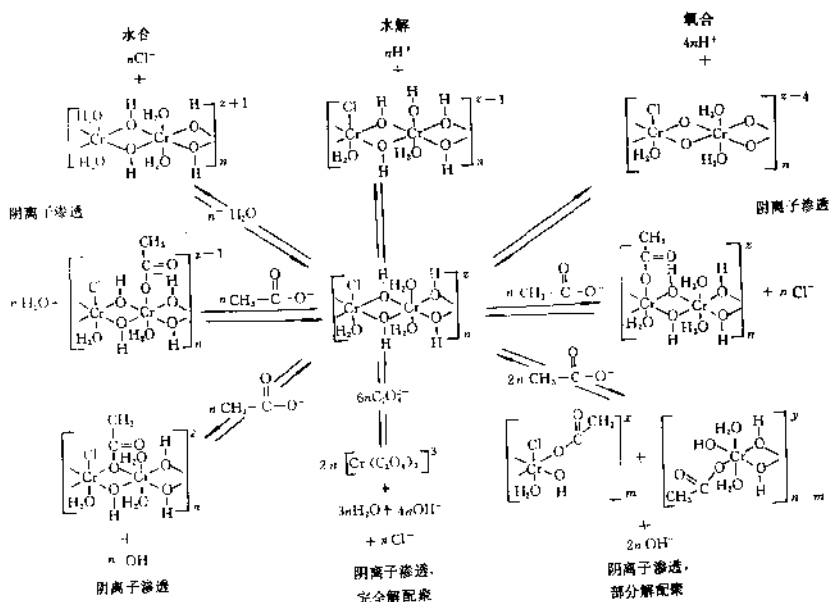


图 25.3 $\text{Cr}(\text{III})$ 羟合配合物的聚合反应

羟合速率与铬矾液除铁 一般来说升温能加快羟合速率和羟合程度,降温则使反应逆转,但逆转的速率比正反应慢得多。工业上纯化电解铬用铬矾液就利用了这个原理。铬铁合金溶于回收的电解液后,首先应将溶液冷冻使硫酸亚铁结晶分离。但是铬矾也会同时结晶,因而必须改变 Cr(III) 的聚集状态以防止形成铬矾晶格。其方法是将溶液加热到 50°C ,并保温一段时间,因水解、羟合和阴离子渗透等反应,形成了硫酸合、羟合和桥联配合物。然后将溶液冷却,由于逆反应很慢,当硫酸亚铁结晶析出时,铬矾并未形成,从而与铁分离。如要使除铁后的铬矾盐结晶,可使料液在室温长时间放置,然后再冷却至零度。

铬鞣法 也利用了羟合、阴离子渗透、竞争和氧合反应。由于原理很复杂,机理至今尚未完全建立,这里不作详细讨论,有兴趣的读者可参看有关专著。

与生物配体的反应 三价铬离子通过食物等进入哺乳类生物体内后,由于生理介质的 pH 范围可以预计将发生羟合反应以及与其它配体之间的竞争反应,并由此决定生物活性铬化合物的化学形式和浓度。许多有关的反应已通过连续透析法进行了研究,并由此建立了一系列生物配体相对配位能力的序列,例如:

柠檬酸盐(酯) > 异柠檬酸盐(酯) > 苹果酸盐(酯) > 草乙酸盐(酯) > α -氧代戊二酸盐(酯) > 乌头酸盐(酯) > 富马酸盐(酯) > 琥珀酸盐(酯)

而在生物试验中下列试剂都是十分有效的:组氨酸、ATP、ADP、焦磷酸硫胺素、1,6-二磷酸果糖、3-磷酸甘油酸酯、柠檬酸盐(酯)、异柠檬酸盐(酯)和丙酮二酸盐(酯)。

6. 配体取代反应

由于在第一过渡元素系列的八面体构型配合物中,只有 Co(III) 和 Cr(III) 的不是反应活性的。如果不予以催化,在室温下,它们的配体取代反应的半寿期在几小时到几周之间,非常适合于反应机理的研究。由于,铬容易发生一些副反应,特别是羟合反应使得大量研究工作集中在比较简单的 Co(III) 方面。但研究表明关

于配体取代反应的原理对 Cr(III) 和 Co(III) 都是适用的。

有四种取代反应已被研究,即酸水解反应、碱水解反应、交换反应和阴离子配合反应。对 Cr(III) 来说,酸水解反应研究得最多。这

的可能。不过一些实验结果是支持 SN_1 机理的。例如当配体 X 改变时,其速率变化与相应络离子的热力学稳定性变化相对应,即 $HCO_3^- > NO_3^- > I^- > Br^- > H_2O > Cl^- > SO_4^{2-} > F^- > NH_3 > CH_3COO^- > NCS^- > NO_2^-$, 这说明了在决定速率阶段, $M-X$ 键的强度是生成过渡态的重要因素,因而间接证明了反应第一步是介离而不是 H_2O 的插入。

对 $[Cr(H_2O)_5X]^{2+}$ ($X = F, Cl, Br, I, H_2PO_2, N_3, NCS$) 型络合物的水解动力学进行了很多研究,发现在 $[Cr(H_2O)_5I]^{2+}$ 酸性溶液中,由于碘离子对其反位上的活化作用(即反位效应)除了发生置换 I^- 的水合反应外,还在活化位置上发生了 H_2O 之间的交换反应。而对 $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ 来说,交换反应进行得很慢,不明显。

对一些配合物如 $cis-[Cr(NH_3)_4H_2OCl]^{2+}$, $trans-[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$, $trans-[Cr(NH_3)_4BrCl]^+$, $trans-[Cr(NH_3)_4H_2OCl]^{2+}$ 等酸水解反应研究表明,在卤素被水取代后,仍然保持原来的构型。

表 25.20 某些酸水解速率常数

配合物	Cr(III)		Co(III)	
	$k_{acid}(s^{-1})$	$t(^{\circ}C)$	$k_{acid}(s^{-1})$	$t(^{\circ}C)$
$[M(NH_3)_6]^{3+}$	2.5×10^{-5}	25	(非常慢)	
$[M(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	10^{-6}	40	7×10^{-6}	25
$[M(NH_3)_5Cl]^{2+}$	10^{-5}	25	1.7×10^{-6}	25
$[M(NH_3)_5Br]^{2+}$	5×10^{-5}	25	6.3×10^{-6}	25
$[M(NH_3)_5I]^{2+}$	2×10^{-4}	0	10^{-5}	25
$[M(NH_3)_5NCS]^{2+}$	10^{-7}	25	3×10^{-9}	25
$cis-[Men_2Cl_2]^+$	3.3×10^{-4}	25	3.5×10^{-4}	25
$trans-[Men_2Cl_2]^+$	3.8×10^{-5}	25	3.9×10^{-5}	25
$[Cr(H_2O)_5(NCS)]^{2+}$	9.1×10^{-5}	25	—	—

一般说来, $Cr(III)$ 配合物的水合作用比 $Co(III)$ 同类配合物的

要大一些(约在一个数量级之内)。这可用晶体场稳定能(CFSE)对活化能的贡献来解释。八面体构型的CFSE与活化中间体构型(如对 SN_1 机理为5配位的四方锥体;对 SN_2 机理为7配位的五角双锥体)的CFSE之间的差就是对活化能的贡献 ΔE_a (见表25.21)。一般 ΔE_a 越大,反应速率越慢。在强场时, $\text{Co}(\text{III})$ 的 ΔE_a 几乎比 $\text{Cr}(\text{III})$ 的大一倍,这与二者水合速率差别是相符的。但在弱场时 $\text{Co}(\text{III})$ 的 ΔE_a 更小,说明此时 $\text{Co}(\text{III})$ 成为活性的。

碱水解反应 指的是一个配体最终被 OH^- 基团置换的反应,这个置换过程可能不是直接的。一般 $\text{Co}(\text{III})$ 配合物的碱水解速率是 $\text{Cr}(\text{III})$ 同类络合物的 10^5 倍。例如对 $\text{cis-}[\text{Men}_2\text{Cl}_2]^+$,

表 25.21 铬和钴配合物的CFSE和对反应活化能的贡献

构型	$\text{Cr}(\text{III})(d^3)$ D_q	$\text{Co}(\text{III})(d^6)$	
		强场 D_q	弱场 D_q
八面体	12.0	24.0	4.0
四方锥体 (SN_1 机理活化中间体)	10.0	20.0	4.57
ΔE_a	2.0	4.0	0.57
五角双锥体 (SN_2 机理活化中间体)	7.74	15.48	5.28
ΔE_a	4.26	8.52	-1.28

其反应速率常数 $[k_{\text{OH}}, \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})]$ $\text{Cr}(\text{III})$: 2.7×10^{-2} (25°); $\text{Co}(\text{III})$, 10^3 (25°), 对 $\text{trans-}[\text{Men}_2\text{Cl}_2]^+$; $\text{Cr}(\text{III})$ 3.7×10^{-2} (25°); $\text{Co}(\text{III})$, 3×10^3 。这说明二者机理是不同的。就已提出的某些 $\text{Co}(\text{III})$ 的氨和胺配合物的 $\text{SN}1\text{CB}$ 机理(取代,亲核,单分子,共轭碱)来看,置换过程如下:首先 OH^- 通过快反应与配体 NH_3 中一个质子结合,络离子中出现一个配位的 NH_2^- ,然后通过一个慢的水合反应,使水置换一个配体,接着 H_2O 配体提供一个质子给邻近的 NH_2^- ,使其回复成 NH_3 而自身成为 OH^- 配体。可以想象 $\text{Cr}(\text{III})$ 的碱水解机理将更为复杂。

交换反应 指一个未配位的配体与已配位的同类配体之间的交换过程。我们在讨论酸水解反应时曾经提及。研究这类反应需使用同位素示踪技术。 H_2^{18}O 与 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 之间交换速率在 $2 \sim 6 \times 10^{-6}/\text{min}$ 之间,说明 $\text{Cr}(\text{III})$ 对交换反应是惰性的。除了水以外,其它配体的交换反应如在水溶液中研究将受到水合反应的干扰,因而最好在非水溶剂中进行。

阴离子合反应(anation) 可以看成水合反应的逆反应,是指一个阴离子配体置换配位水的过程。一般分成两个阶段,(1)生成水合离子与配体的外层络合物;(2)配体插入内层同时除去水。在 NCS^- 与 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的反应研究中,当 NCS^- 浓度低于 0.1mol/L 是一级的, NCS^- 与 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ 都能进行同样的阴离子合反应,但反应速率随络离子的电荷减少而增加,从而说明 OH^- 将增加被取代 H_2O 配体的活性。其它研究过的反应尚有 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 或 HC_2O_4^- 与 $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}]^{3-2n}$, 乙酸根、柠檬酸根等与 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 等等。

三价铬络合物的稳定性 一般说来 $\text{Cr}(\text{III})$ 不及 $\text{Co}(\text{III})$ 的络合物稳定,表 25.22 列出了某些 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ 型络合物的数据,表 25.23 列出了 $\text{Cr}(\text{III})$ 与 $\text{Co}(\text{III})$ 配合物比较的数据。

表 25.22 一些三价铬配合物的稳定性(25℃)

X^-	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$			X^- $\Delta S^\ddagger (\text{J/mol} \cdot \text{K})$
	$\lg k$	$\Delta H^\ddagger (\text{kJ/mol})$	$\Delta S^\ddagger (\text{J/mol} \cdot \text{K})$	
OH^-	10.2	-16.7	138	-10.5
F^-	4.4	10.9	126	-9.6
NCS^-	3.1	-8.8	28.9	—
Cl^-	0.7	25.5	72.0	55.2
Br^-	-2.6	21.3	20.5	80.8
SO_4^{2-}	1.3	30.1	123	17.6

1) 反应 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

表 25.23 三价铬和钴配合物稳定性的比较

体 系	lgK	
	Cr	Co
$[M(H_2O)_6]^{3+} - SO_4^{2-}$	1.0	1.3
-OH	9.7	12.3
-EDTA	23.4	36
-缩二脲	21.9	42.7
$[M(NH_3)_5H_2O]^{3+} - Cl^-$	1.6	0.6
-OH ⁻	8.8	7.6
$[Men_2(H_2O)_2]^{3+} - cn$	<10.2	14.0

1.8 氧化态为 IV 的化合物

1.8.1 无水的四价铬卤化物和卤合配合物

CrF_4 是最稳定的四价铬无水卤化物,可加热到熔点(估计为 $277^\circ C$)以上也不分解,它是由 Cr , CrF_3 或 $CrCl_3$ 经氟化反应得到,反应产物中有少量 CrF_5 共存。 $CrCl_4$ 较不稳定,比 CrF_4 容易分解为 Cl_2 和 $CrCl_3$,它可由过量的 Cl_2 和 $CrCl_3$ 在 $600^\circ C$ 时反应得到。而 $CrBr_4$ 和 CrI_4 只能在高温及高的卤素(Br 或 I)蒸气压下以气相存在。

$M_2[CrF_6]$ ($M=K, Rb, Cr$) 可由 MCl 和 $CrCl_3$ 的混合物经氟化反应制得。已知 $K_2[CrF_6]$ 与 $K_2[MnF_6]$ 是同构的,它在 $300^\circ C$ 时分解成 $K_3[CrF_6]$ 和 CrF_5 。还有一种卤合配合物是 $M[CrF_5]$, ($M=K, Rb$), 它们很容易水解。

1.8.2 四价铬的含氧酸盐

四价铬与二价的碱土金属可以生成混合氧化物,按照 Mo 与 CrO_2 的比例不同可以有 $M^I_2CrO_3$, $M^I_2CrO_4$, $M^I_3CrO_5$ 以及 $M^I_4CrO_6$ 等组成。其中研究得较多的为 Ba_2CrO_4 和 Sr_2CrO_4 。它们

在空气中能长期保存,结构中含有独立的 CrO_4^{4-} 离子,故这类化合物又称为四价铬的含氧酸盐(或四价铬酸盐)。

Ba_2CrO_4 的制备方法是将 Cr_2O_3 和 BaCrO_4 以化学计量混合,掺入少量的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 后在 N_2 中加热。产物为鲜绿色粉末,溶于稀酸,易水解。反应时如加入过多的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$,产物为黑绿色的 $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{IV}}\text{O}_5$ 。

BaCrO_3 则需经高压反应制备,以 CrO_2 与 BaO 为原料,压力应高于 $3 \times 10^8 \text{Pa}$ 。这个化合物有一系列多形体,它们的结构已经研究。

1.8.3 四价铬的氧化物

由于 CrO_2 有优良的磁性质,已广泛应用于优质的录音磁带上,因而它是四价铬化合物中研究得最多的一个。

一般 CrO_2 可以 CrO_3 热分解来制备,由于热分解的终点是 Cr_2O_3 ,因此要得到 CrO_2 必须保持一定的氧压。但适合于磁带用的 CrO_2 需分二步制备。(1)在 250°C , $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 氧气下加热 CrO_3 或在 $250\text{--}400^\circ\text{C}$ 加热 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,几天后可得到 Cr_xO_y 。 $2y/x$ 值在 4 与 6 之间,即平均氧化数在 5.00 与 5.33 之间。这种 Cr_xO_y 比 CrO_3 的水溶性小,可适用于水热法。(2)以上一步得到的 Cr_xO_y 作原料,以水或酸性溶液作反应介质,在 $250\text{--}500^\circ\text{C}$, $5.1 \times 10^6\text{--}3 \times 10^8 \text{Pa}$ 下制备。

CrO_2 在空气中是介稳的,如晶格中未杂有 Cr_2O_3 晶核即可在 400°C 下长期加热(48h 以上)。如在 $6.0\text{--}6.4 \times 10^4 \text{bar}$ 压力下,可在 1200°C 下加热 60min 以上,在 2000°C 下加热 2min 而不分解。但杂有 Cr_2O_3 晶核时,热分解温度将降低,过去曾有在 $250\text{--}500^\circ\text{C}$ 分解的报道。

CrO_2 有四方晶系金红石型结构,空间群为 $P4/nmn$, $a = 442.1 \text{pm}$, $c = 291.7 \text{pm}$ 。Cr 原子位于晶胞的体心和角上。密度为 4.9g/cm^3 。具有铁磁性,饱和磁通量密度为 0.61T ,居里温度 $\sim 126^\circ\text{C}$ 。是一个金属性导体,粉末堆积的电阻率为 $4 \times 10^{-2}\text{--}2 \times$

$10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 单晶 {100} 平面电阻率为 $2.5 \pm 0.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.8.4 四价铬的烷氧基化合物

$\text{Cr}(\text{OR})_4$ 是蓝色单核的烷氧基化合物。例如 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 和二特丁基过氧化物在苯或石油醚中经封管反应可得到特丁烷氧基化合物。在室温下, 该化合物的 μ_{eff} 为 2.8B。

1.9 氧化态为 V 的化合物

1.9.1 无水的五价铬卤素化合物

已知的无水五卤化物只有 CrF_5 。它可由 Cr , CrCl_3 或 CrF_3 在 300°C 时经氟化反应制备, 还可由 $\text{K}_2[\text{CrF}_6]$ 热分解得到。它是一种红色固体, 熔点 30°C , 沸点 117°C (同时分解)。由于极易水解, 很难得到纯的化合物。

卤氧化物已知有两个, CrOF_5 和 CrOCl_5 。氟氧化物由 CrO_3 与 BrF_3 或 ClF_3 在室温下反应; 氯氧化物可由氯化铬酐或 CrO_3 与氯化亚砷、硫酸氯 (SO_2Cl_2) 或三氯化硼在低温下反应制备。卤氧化物易水解, 尤其是氯氧化物只有在低温下的暗处才稳定, 如超过 0°C 则会发生歧化反应生成 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{IV})$ 。

已知的卤氧配合物有 $[\text{CrOX}_4]^-$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) 和 $[\text{CrOCl}_5]^{2-}$ 。用 BrF_3 或 ClF_3 在低温下还原重铬酸盐可得到 $[\text{CrOF}_4]^-$ 的盐, 而在乙酸中用 HCl 还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 可以制备 $\text{M}_2[\text{CrOCl}_5]$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$, 有机碱) 和 $\text{M}[\text{CrOCl}_4]$ ($\text{M}=\text{py}$, 喹啉) 等配合物。

1.9.2 五价铬的含氧化合物

CrO_3 热分解如加以控制也可得到五价铬的氧化物 Cr_2O_5 。不过实际形成的氧化物相中 $\text{O}:\text{Cr}$ 总小于理论值 2.5, 其变化范围在 2.385 到 2.430 之间。 Cr_2O_5 在空气中加热至 380°C 开始分解。

五价铬酸盐有 M_3^+CrO_4 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$) 和 $\text{M}_3^+(\text{CrO}_4)_2$ (M^+ 为

碱土金属),它们都含有分立的四面体型 CrO_4^{2-} 离子。它们是吸湿性的黑色或蓝黑色固体。

1.10 氧化态为 VI 的化合物

1.10.1 六价铬的氟化物

黄色的 CrF_6 是唯一已知的六卤化铬,热力学不稳定,即使在 -100°C 也会分解成 CrF_3 和 F_2 。可通过 Cr 和 F_2 在高压釜内反应 (400°C , $2.0 \times 10^7 \text{Pa}$) 制备。

1.10.2 六价铬的含氧化合物

六价铬能形成各种类型的含氧化合物,都是很强的氧化剂,不过它们的反应速率差别很大。

1. 三氧化铬

CrO_3 是一种桔红色的化合物,如加热将逐渐失去氧,最终成为 Cr_2O_3 。在较高的氧压下,经 X 射线分析分解的中间产物尚有 Cr_3O_8 , Cr_2O_5 , CrO_2 。由于它可通过加浓硫酸于铬酸盐或重铬酸盐 (如 Na_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等) 水溶液沉淀出来,故在工业部门曾长期被称为“铬酸”。实际上, CrO_3 是铬原子和氧原子交替连接的线性聚合物,每个铬原子还附有另外两个氧原子,可以写成 $(\text{CrO}_3)_n$ 。它能稍溶于水,乙酸及大多数常见的非水溶剂,当其溶于水、乙醇、特丁醇 ($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$)、吡啶等时会发生解聚,如 $(\text{CrO}_3)_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{H}_2\text{CrO}_4$, 如溶剂是醇时,则生成铬酸酯。

三氧化铬还可与许多有机化合物生成加合物,通式为 $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{L}$, L 是吡啶、皮考啉 ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$)、二甲基吡啶、喹啉等。

2. 铬酸盐和重铬酸盐

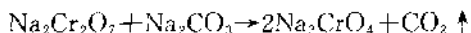
已知铬酸盐包括 NH_4^+ 和各个常见的金属离子的盐,在它们的固体晶格或水溶液中都有 CrO_4^{2-} 四面体阴离子。若阳离子没有颜色,则相应的铬酸盐是黄色的。碱金属铬酸盐和铬酸镁易溶于

水。银、铅和碱土金属的铬酸盐则是微溶的,溶解度按 $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ra}$ 次序变化,一些溶度积数据(25℃时)如下: $\text{PbCrO}_4 1.8 \times 10^{-14}$, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 9.0 \times 10^{-12}$, $\text{BaCrO}_4 3.0 \times 10^{-10}$, $\text{SrCrO}_4 3.0 \times 10^{-5}$, $\text{CaCrO}_4 2.3 \times 10^{-2}$ 。

表 25.24 存在于 Cr(VI) 水溶液中的一些平衡

平衡式	$k(25^\circ)$
$\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{H}^+$	$4.2, 5(10^{-2.6})$
$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$10^{-5.9}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-$	$10^{-2.2}$
$\text{HCr}_2\text{O}_7^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$0.85(10^{0.85})$
$2\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCr}_2\text{O}_7^- + \text{H}_2\text{O}$	大
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{CrO}_4^{2-}$	—
$\text{HCrO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	—

铬酸根在水溶液中会随 pH 变化而聚合,未聚合的 CrO_4^{2-} 存在于 $\text{pH} > 8$ 的水溶液中,在 $\text{pH} 6-2$ 之间的水溶液中存在 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 之间的平衡,并随 pH 值的降低,平衡移向 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。故酸化可使铬酸盐转化为重铬酸盐,无色阳离子的重铬酸盐是橙色的。如果在重铬酸盐溶液中加入 Na_2CO_3 ,也可逆转成铬酸盐。



铬酸钠和重铬酸钠在工业上最为重要。铬酸钠的制备过程是先煅烧铬铁矿和苏打灰与石灰混合物,然后用水浸取。而其它铬酸盐则可用铬酸钠(或重铬酸钠)与能生成不溶性铬酸盐的阳离子反应或者 CrO_3 与碱或碳酸盐反应制备。其它的重铬酸盐可用重铬酸钠与盐的复分解反应或者 CrO_3 与金属氧化物或碳酸盐反应制备。

如果碱与重铬酸盐反应,重铬酸盐与铬酸盐反应或一个铬酸盐与另一个铬酸盐反应则可能得到铬酸的复盐,铬酸钾的复盐最为常见。还有一种碱式铬酸盐,分子式可表示为 $a\text{M}_2\text{O}_3 \cdot b\text{CrO}_3$, M_2O_3 为金属氧化物, a/b 可以有一系列值,例如: $a\text{CaO} \cdot b\text{CrO}_3$, a/b 有 $2/1, 2/3, a\text{PbO} \cdot b\text{CrO}_3$, a/b 有 $2/1, 3/1, 4/1, 5/1, 3/2$ 。

$7/2; a\text{NiO} \cdot b\text{CrO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a/b 有 $2/1, 4/1 (n=6), 3/1 (n=3)$;
 $a\text{TiO}_2 \cdot b\text{CrO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a/b 有 $3/2 (n=1), 2/1 (n=2), 3/1 (n=3)$ 。

3. 多铬酸盐

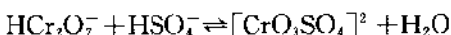
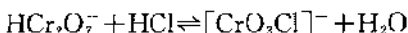
与同族的钨、钼不同, 铬酸没有很强的形成多酸的倾向。目前得到一些为数不多的三铬酸盐和四铬酸盐, 例如, $\text{M}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$); $\text{M}\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$); $\text{M}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$); $\text{M}\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Cu}$)。这些聚合的多铬酸根阴离子与重铬酸根离子一样是由 CrO_4 四面体共顶连接而成, 而 $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ 角则限制在 120° 左右。

4. 卤化铬酐与卤代铬酸

已知有四个卤化铬酐化合物, 其制备方法分别为: CrO_2F_2 , 以 CrO_3 与 $\text{SeF}_4, \text{SF}_4, \text{HF}, \text{IF}_5$ 或 CoF_3 反应; 以及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 HF 或 SeF_4 反应; CrO_2FCl , 由 CrO_2F_2 与 CrO_2Cl_2 在真空中反应; 以及 CrO_2Cl_2 、铬酸或重铬酸的碱金属盐与 $\text{NaCl}, \text{H}_2\text{SO}_4$ 一起蒸馏; 重铬酸钠与盐酸一起蒸馏或者由 CrO_3 与 $\text{HCl}, \text{PCl}_5, \text{ClSO}_3\text{H}, \text{SOCl}_2, \text{SO}_2\text{Cl}_2$ 或 AlCl_3 反应; CrO_2Br_2 , 由 CrO_3 与 $\text{CF}_3\text{COBr}, \text{HBr}$ 在 P_2O_5 共存时反应或者由 CrO_2Cl_2 与过量 HBr 反应。此外如由 Cr 与氟化试剂反应则生成另一种氟氧化合物 CrOF_4 。

上述化合物的性质分别为: CrOF_4 , 红色晶体, 熔点为 55°C ; CrO_2F_2 , 紫红色晶体, 熔点为 31.6°C ($1.18 \times 10^5 \text{Pa}$), 如样品不纯则呈液态。在光照下, 该化合物的红色蒸气会聚合成一种至今尚未能确定组成的白色固体 ($m. p. \sim 200^\circ\text{C}$); CrO_2Cl_2 , 暗红色液体 (密度 1.92g/cm^3 , $m. p. -96.5^\circ\text{C}$, $b. p. 117^\circ\text{C}$) 能溶于 $\text{POCl}_3, \text{CCl}_4, \text{CHCl}_3, \text{C}_6\text{H}_6$ 等一类无机、有机溶剂中。这些化合物极易水解, 但在干燥环境下, 纯的氟氧化物和氯氧化物在暗处还是相当稳定的。

在铬酸盐、重铬酸盐溶液中如同时存在硝酸、高氯酸以外的其他酸时, 就可能生成取代铬酸, 例如:



故当 $K_2C_2O_7$ 溶于热的盐酸溶液并冷却后,可得到氯代铬酸钾结晶,同法可得到其他的取代铬酸盐。

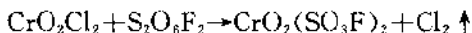
取代铬酸根在酸性溶液中的主要平衡是解离为酸式铬酸根,即 $CrO_3Cl^- + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + Cl^- + H^+$,平衡常数随 $[H^+]$ 增加而减小。

已报道的卤代铬酸盐有 $M[CrO_3X]$ ($X=F, M=K, NH_4, Rb, Cs; X=Cl, M=Na, K, NH_4, Li, Cs$)。这类化合物为棕橙色,其中的阴离子具有变形的四面体构型,很容易水解及热分解,与 CrO_4^{2-} 相比是一种相当弱的氧化剂。

$CrO_2(NO_3)_2$, 硝酸铬酰,是一个红色液体(m. p. $-27^\circ C$)很易水解并于 $120^\circ C$ 以上分解。它可由 N_2O_5 与 CrO_3 反应制备。

$CrO_2(ClO_4)_2$, 高氯酸铬酰,也是一个红色液体(b. p. $175^\circ C$),能溶于 CCl_4 ,在暗处,低温放置时稳定,受热会发生爆炸($\sim 80^\circ C$),是一个强氧化剂。它可由 CrO_3 与 Cl_2O_7 反应制备。

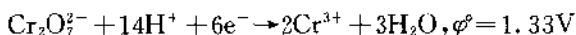
$CrO_2(SO_3F)_2$, 氟磺酸铬酰,是一个绿色固体,与水猛烈反应并完全溶解,干燥时则相当稳定。制备方法为:



此外还有一些取代铬酸盐如 $M[CrO_3Y]$, 其中 Y 为碘酸根,硫酸根,硒酸根,乙酸根, NH_2 和 NH 等。

1.10.3 六价铬与氧化还原反应

六价铬化合物是一个强的氧化剂,如在氧化还原滴定中常用的重铬酸盐,其在酸性溶液中的氧化还原电位为:



但从机理和动力学角度看,从 $Cr(VI)$ 到 $Cr(III)$ 涉及到 3 个电子的变化,要一步完成这样的变化,简直是不可能的。许多研究已证明在六价铬还原的过程中有五价和四价铬的过渡中间态生成。例如铬酸盐与碘化物在低酸度和低浓度的条件下反应速度很慢,但在少量 $Fe(II)$ 的诱导下,反应速率将大增,而实际上 $Fe(III)$ 与 I^- 的反应也是很慢的。因而这个诱导氧化反应的实例说明了碘离子是

被 Cr(VI) 和 Fe(III) 以外的物种所氧化。能诱导 Cr(VI) 与碘化物、溴化物之间氧化还原反应的诱导剂还有 VOSO_4 , $(\text{VO})_2\text{SO}_4$, Ti(III) , UOSO_4 等。

$\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$ 的反应过程可见表 25.25。其中的速率控制反应往往都是关于 Cr(V) 到 Cr(IV) 之间的转化。这是因为电子构型(表现为配位数)发生较大变化的缘故。 Cr(VI) 是四面体构型四配位,而 Cr(IV) 是八面体构型六配位。在氧化还原过程中必定要发生相当大的分子重排,电子转移也需很高的活化能。一般认为 Cr(VI) 和 Cr(V) 之间是四面体配位构型之间的电子转移, Cr(IV) 与 Cr(III) (包括 Cr(II)) 之间是八面体配位构型之间的电子转移,此时反应都是快速的。

表 25.25 六价铬氧化还原反应的机理

氧化剂	还原剂	
Cr(VI)	Fe(II)	$\text{Fe(II)} + \text{Cr(VI)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)} + \text{Cr(V)}$ 快 $\text{Fe(II)} + \text{Cr(V)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{Cr(IV)}$ 速率控制 $\text{Fe(II)} + \text{Cr(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{Cr(III)}$ 快
Cr(VI)	V(IV)	$\text{V(IV)} + \text{Cr(VI)} \rightleftharpoons \text{V(V)} + \text{Cr(V)}$ 快 $\text{V(IV)} + \text{Cr(V)} \rightarrow \text{V(V)} + \text{Cr(IV)}$ 速率控制 $\text{V(IV)} + \text{Cr(IV)} \rightarrow \text{V(V)} + \text{Cr(III)}$ 快
Cr(VI)	Np(V)	$\text{Np(V)} + \text{Cr(VI)} \rightleftharpoons \text{Np(VI)} + \text{Cr(V)}$ 速率控制 $\text{Np(V)} + \text{Cr(V)} \rightarrow \text{Np(VI)} + \text{Cr(IV)}$ 快 $\text{Np(V)} + \text{Cr(IV)} \rightarrow \text{Np(VI)} + \text{Cr(III)}$ 快
Cr(VI)	$^*\text{Cr(III)}^{1)}$	$^*\text{Cr(III)} + 2\text{Cr(VI)} \rightleftharpoons ^*\text{Cr(V)} + 2\text{Cr(V)}$ 快 $^*\text{Cr(III)} + \text{Cr(V)} \rightarrow \text{Cr(III)} + ^*\text{Cr(V)}$ 速率控制 $^*\text{Cr(V)} + \text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(V)} + ^*\text{Cr(VI)}$ 快
$^*\text{Cr(VI)}$	Cr(II)	$^*\text{Cr(VI)} + \text{Cr(II)} \rightarrow ^*\text{Cr(V)} + \text{Cr(III)}$ 快 $^*\text{Cr(V)} + \text{Cr(II)} \xrightarrow{80\%} ^*\text{Cr(IV)} + \text{Cr(III)}$ 速率控制 $\quad \quad \quad \searrow 20\%$ $\quad \quad \quad ^*\text{Cr(IV)} + \text{Cr(II)} \rightarrow [^*\text{Cr(OH)}_2\text{Cr}]^{4+}$ 快 $\text{Cr(IV)} + \text{Cr(II)} \rightarrow [\text{Cr(OH)}_2\text{Cr}]^{4+}$ 快

1) $^*\text{Cr}$ 为同位素标记原子。

六价铬化合物作为一个强氧化剂在有机合成是很有用处的。

常用的化合物有铬酸盐、重铬酸盐、氯化铬酰、乙酸铬酰、三氧化铬吡啶络合物和铬酸特丁酯。可以进行的反应有用铬酸盐或重铬酸盐使烯烃、多环芳烃氧化到酸；用氯化铬酰氧化烯烃到醛或酮；氧化伯醇到醛，仲醇到酮等。在有机反应过程中也有 Cr(V) 和 Cr(IV) 中间体形成，机理和前面提到的相似。

1.11 铬的过氧化物

四价、五价和六价的铬都能形成过氧化物，它们在溶液中很不稳定，但作为固体分离后，在暗处室温和干燥的条件下能够长期保存。表 25.26 列出了一些化合物的性质和结构，这些化合物相互之间的关系则见图 25.4。

还有一些双过氧化物没有列入表内，如 $[\text{CrenH}_2\text{O}(\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $[\text{Cr dien}(\text{O}_2)_2]$ ， $[\text{Cren}(\text{NH}_3)(\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $[\text{CrPhH}_2\text{O}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及 $[\text{CribnH}_2\text{O}(\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。它们都是四价铬的化合物。

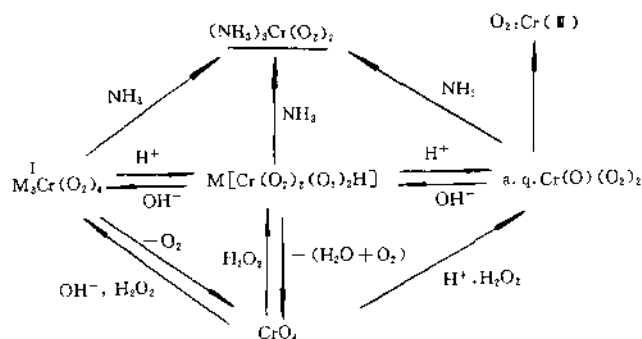


图 25.4 各种铬过氧化物之间的关系

表 25-26 一些铬的过氧化物

化合物	性质	结构	制备方法
$\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{A}$ ($\text{A}=\text{H}_2\text{O}, \text{ether}, \text{py},$ $\text{qu}, \text{phen}, \text{bipy}$)	蓝色, py 加合物在 苯中为单体, 反磁 性, 已分离得固体化 合物	py 加合物为五角锥 体, bipy 加合物为五 角双锥体	用乙醚萃取 $\text{H}_2\text{O}_2-\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ H^+ 水溶液后, 加 碱析出
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_5]$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	紫黑色晶态粉末, 24h 后转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, 如暴 露在空气中, 50°C 时, 剧烈分解成 Cr_2O_3		在 NH_4Cl 和 HCl 存在时, CrO_3 与 H_2O_2 反应
$\text{M}[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}(\text{O}_2)_2\text{OH}]$ $\text{M}=\text{K}, \text{NH}_4, \text{Ti}$	蓝紫色盐, 会剧烈爆 炸, 反磁性, 已分离 得固体化合物		中性或微酸性的 $\text{M}_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ 水溶 液与 H_2O_2 反应
$\text{M}_3^+[\text{Cr}^{\text{VI}}(\text{O}_2)_4]$	红棕色, 顺磁性, 每 一分子单位有一不 成对电子, 在室温时 固体的盐能稳定几 个月	CrO_3^{2-} -似十二面体 (D_{2d}); Cr 到 O_2 的 键长为 1.89 和 1.94 Å K_3CrO_8 与 $\text{K}_3\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}_8$ 生成混晶	$30\% \text{H}_2\text{O}_2$ 与碱性 铬酸盐溶液反应
$(\text{NH}_3)_3[\text{Cr}^{\text{VI}}(\text{O}_2)_2]$ (以及乙二胺和六甲 基三胺的同类物)	棕色晶体, 每一分子 单位有两个不成对 电子, 室温下能稳定 数月	变形的五角双锥体, 四个氧原子和一个 NH_3 组成五角平 面, 两个 NH_3 位于 顶点	将制备 $(\text{NH}_3)_3 \cdot$ $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ 的反应 混合物加热到 50°C , 并冷却到 0°C
$\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{VI}}(\text{O}_2)_2(\text{CN})_3]$			$(\text{NH}_3)_3[\text{Cr} \cdot$ $(\text{O}_2)_2]$ 在水溶液 中与 KCN 反应

25.2 钼

钼是第Ⅴ周期第Ⅵ副族元素,它的原子序数为42,原子量为95.94。钼的外层电子结构为 $4d^55s^1$,具有2-至6+的氧化态;只有在它们的金属有机化合物和 π -受体的化合物中才呈现最低氧化态,(2-,1-,0,1+)。钼与钨跟铬在形成这类化合物方面是非常相似的,而在其它性质方面却有明显差别。如氧化态为3+的配位化学对铬来说十分重要,而在钼与钨的化学中几乎没有什么报道。钼与钨相互之间在许多方面是相似的,如不同氧化态的相对稳定性,形成许多如同多酸和杂多酸那样的类似化合物,它们的高价氧化态(4+,5+,6+)都更为稳定等。

2.1 发现史

二硫化钼(辉钼矿 molybdenite)与石墨都是柔软的黑色矿物,它们之间非常相像,在很长的时间内混淆不清,都被称作钼。1745年B. Qvist 研究了辉钼矿,发现它含有铁和铜(有些矿样中还含锡),而且他肯定这种矿物还含有其他金属,并证明它还含有硫。

1778年,瑞典化学家C. W. Scheele 将辉钼矿石反复用硝酸溶解与蒸发,从而得到一种新的酸性氧化物,对此T. Bergman 认为是一种新金属的氧化物。三四年后,P. J. Hjelm 将亚麻油与该氧化物放在一起调制成浆状进行热分解,使所产生的焦碳还原氧化物而获得金属钼,并正式命名为钼(molybdenum),从此使得钼矿与石墨区别开来。

1787年,J. C. H. Heyer 将氧化物还原也得到了钼,并且像Scheele 曾做过的那样,将钼酸与硫的混合物加热合成得到辉钼矿。1785年,B. Pelletier 指出以前被称作钼的Molybdenum 的矿石实际上是金属的硫化物。

大约在1910年美国通用电器公司的Coolidge与Fink首次将金属钼制成延性金属,金属钼就从此成为市场上的重要产品。1917年在Colorado,Climax开采了巨大的钼矿,使钼在数量上满足了需要。约从1920年起,钼的大规模使用发展缓慢。1939年钼开始从硫化铜矿中以副产物形式生产。第二次世界大战后,人们又重新对钼作为工程材料发生兴趣。

钼化合物的研究是从1817年开始的,大量的工作是在19世纪完成的。20世纪初期这些工作的大部分并未被重复,也不能用现代化技术验证。近年来,对钼的兴趣日益俱增,发表了许多关于钼化合物的合成、光谱、结构和生物活性的文章,其中最活跃的领域是羰基钼的化合物(1910年首次合成)和钼的金属有机化合物。

2.2 存在与分布

钼在地壳中元素的丰度次序中居第53位(1.5ppm),分布在各种物质中(表25.27)。从生物化学观点看,如果钼在土壤含量过多,会发生植物由黄变橙的染色过程,并引起植物发育不良。

表 25.27 钼的分布

物 质	Mo(ppm) ^{a)}
土壤	0.2-5(中值,2)
火成岩	1.5
页岩	2.6
砂岩	0.2
石灰石	0.4
煤	10
淡水	0.00035
海水	0.01
陆上植物	0.9

续表 25.57

物 质	Mo(ppm) ^{a)}
海生植物	0.45
陆上动物	<0.2 ^{b)}
海生动物	0.6—2.5
植物组织	0.13—1.5
哺乳动物组织	0.07—2.8
硬组织(海中生物体)	0.1—0.7
哺乳动物的血	0.0041
红细胞	<0.008

a)所列土壤与生物体的结果为烘干后测定值。

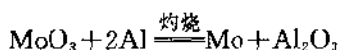
b)哺乳动物的肝与肾中的数值最高。

辉钼矿(MoS_2)，是仅有的一种大型的、具有工业开采价值的矿物，国外最大的矿产区在美国的科罗拉多州，其次在加拿大和智利。辉钼矿是一种风化了的花岗岩，还含有一些其他矿物，如钼华(molybdate)和黑钨矿(wolframite)。其他一些钼矿物有：钼铅矿(wulfenite)， PbMoO_4 ；钼华或钼赭石(molybdenum Ochre)， $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (组成有变化)；钼钨钙矿(powellite)， $\text{CaMoO}_4 \cdot \text{CaWO}_4$ 。大部分的钼直接从钼矿中生产，一部分则是铜生产中的副产物。我国以河南栾川钼矿储量最大，品位亦高，并易采易选；其他如湖南郴州也具有丰富的钼矿。

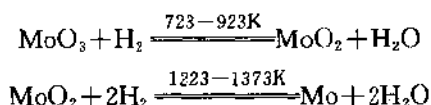
2.3 金属的冶炼、制备及应用

钼矿中辉钼矿(MoS_2)的品位很低，约0.3%(以Mo计约为0.18%)。用浮选法可得到辉钼矿含量为90—95%的精矿。将此精矿进行焙烧去硫，制得工业级三氧化钼(MoO_3)；再进行升华可得高纯 MoO_3 ，或用氨水浸取制得钼酸铵。辉钼矿中常含有分散元素铈等，采用湿法冶金技术，可同时将它们作为副产物回收。

最近采用一种从钼酸铁制取 MoO_3 的新方法已投入生产。与辉钼矿一起的钼酸铁被还原成钼蓝后,吸附在活性碳上,通过提取与氧化获得仲钼酸铵,然后再煅烧成 MoO_3 。三氧化钼可直接用于制造钼合金,也可用铝或碳还原后,制得金属钼作为钼合金的原料。



为了制得高纯的钼,可将钼酸铵或三氧化钼放在舟状管式炉中,于 $500-1150^\circ\text{C}$ 时用氢气还原,制得金属钼粉。



为了使金属钼粉加压成型常用粉末冶金技术,将钼粉放在模具中用液压为 $(2.3-3.1) \times 10^8 \text{kg/m}^2$ 的压力,压成 $3.8 \times 3.8 \times 6.1-96 \text{cm}^3$ 的棒,然后在 $2200-2300^\circ\text{C}$ 氧气氛炉中电热烧结。由於所消耗的电流中用於钼棒熔融的部分达 90%,能耗很大,所以发展了一种较低温度烧结的工艺。该工艺使用一个氢气氛马弗炉,温度维持在 $1600-1700^\circ\text{C}$,烧结 16h 以上,可以达到同样的烧结密度。这种低温烧结对大的部件特别合适,可制造重量超过 2000kg 的钼制件。

40 年代末,还发展了一种真空炉可耗电极熔出的制造钼铸锭的工艺。首先经过一个挤压装置,将钼粉连续压制成棒作为可耗电极使用。一根粗的钼棒,其底部带有水冷铜夹套作为另一个电极。在真空炉中两根电极接触产生电弧,高温使可耗电极不断熔化并滴入熔体槽中固化成锭。电弧铸造的钼锭重量可达 860kg,这些钼铸件虽具金属钼的理论密度,但因结晶过程长,晶畴结构粗,需经锻打或轧压后方能进行深度加工。

金属钼制品有钼棒、钼板、钼片和钼丝。其最主要的用途是作为高温炉的电热元件。一般钼丝炉、钼管炉的炉温可高达 $1650-$

2200℃。为了防止钼制电热元件氧化,必须在真空、还原性气氛或惰性气氛下使用。此外还用作白炽灯钨丝的支架和 X 光管的靶。

由于金属钼具有高熔点、高温时的高强度、高导电率、耐玻璃熔体腐蚀以及在正常条件下产生的氧化物是无色的等优点,在玻璃工业中用量也很多,主要用作电极。还常用金属钼制造搅拌器、泵及其它耐磨的部件。还由于金属钼具有高的弹性模数,常用于加工器械的零件如钻孔机的压杆、粉碎机的套轴等。钼还具有小的膨胀系数和高的导热系数,因而可用作铸模,并在电子、电气工业方面有一些应用。

钼是一个很重要的合金元素,它广泛应用于铁、钢、不锈钢以及某些钴基、镍基和钛基合金中。钼的加入可以增加钢的硬度、强度、韧性和耐磨性,减少甚至消除许多工程合金钢的回火断裂效应,增进不锈钢的耐腐蚀性能。第一次世界大战时就试用钼取代高速钢中的钨,现在钼型高速钢已成为主要的产品。有些含钼钢特别适用于制造蒸汽轮机和燃气轮机的零部件。

硫化钼具有层状结构,每两层钼原子中间夹着两层硫原子,相邻的两层硫原子间不存在化学键,其相互作用主要是范德华力,所以具有良好的润滑性。其他润滑剂在高温高压下会从接触界面间挤出来,而 MoS_2 却不同,它粘附在金属表面上,这样不但仍维持润滑作用,并能防止接触表面擦损。所以 MoS_2 是一种在高温高压下有特效的润滑剂。

硫化钼、氧化钼、钼酸盐及杂多钼酸盐可用作石油化工和有机合成的催化剂。钼酸盐还用于颜料如钼橙、钼黄、缓蚀剂如磷钼水质缓蚀剂和钼肥等。

2.4 钼的核性质

自然界中的钼是由 7 种质量数(A)[92—100]的稳定同位素组成的混合物。此外还得到了 13 种放射性同位素,其中包括 2 对

核异构体($A=91, 93$)。这些同位素的丰度和某些性质见表 25. 28。
核素 $A=99$ (66—67h 半衰期) 通常制成 MoO_3 或钼酸盐溶液, 可用作示踪原子。

表 25. 28 钼的同位素

同位素 ^a	丰度 (%)	半衰期 ^b	Δ (meV) ^c	热中子捕获截面	蜕变方式和放射线能量 ^d	生成方式 ^e
⁵⁸ Mo	—	27min	—	—	β^+ , 2.5; EC; γ , 2.69, ν_0	Nb(p); Mo(p)
⁵⁹ Mo	—	7min	—	—	β^+ , 4.9; EC; $\gamma^\pm$	Mo(p)
⁹⁰ Mo	—	5.67—6.3h	—80.17	—	β^+ , 1.2 (25%); EC(75%) e^- , 0.104—0.255(4); γ , 0.445—1.46(5); $\gamma^\pm$	⁹³ Nb(p, 4n) ⁹⁰ Zr(α , 4n)
⁹¹ Mo	—	15.5min	—82.5	—	β^+ , 3.44; $\gamma^\pm$	⁹² Mo(n, 2n)
^{91m} Mo	—	64—75s	—81.6	—	(a) IT, β^+ , 3.99, EC; (b) IT, β^+ , 2.78; EC; e^- , 0.638; γ , 0.658; 1.21, 1.53; $\gamma^\pm$	⁹² Mo(γ , n)
⁹² Mo	15.86	—	—86.80	<0.3 (至 ⁹³ Mo) <0.006 (至 ^{93m} Mo)	—	—
⁹³ Mo	—	$>100a$	—86.79	—	EC; Nb 和 Mo X 射线	⁹² Mo(n, γ); ⁹³ Nb(p, n)
^{93m} Mo	—	6.75— 6.95h	—84.39	—	IT; e^- , 0.244, 0.261; γ , 0.264, 0.685, 1.479; Mo X 射线	⁹³ Nb(α , 2n); ⁹⁰ Zr(α , n); ⁹³ Nb(p, n);

续表 25.28

同位素 ^a	丰度 %	半衰期 ^b	$\Delta(\text{meV})^c$	热中子捕获 截面	蜕变方式和 放射线能量 ^d	生成方式 ^e
⁹³ Mo	9.12	—	-88.41	—	—	—
⁹⁵ Mo	15.70	—	-87.71	14	—	—
⁹⁶ Mo	16.50	—	-88.79	1	—	—
⁹⁷ Mo	9.45	—	-87.54	2	—	—
⁹⁸ Mo	23.75	—	-88.11	0.51	—	—
⁹⁹ Mo	—	66.0— 67.0h	-85.96	—	β^- , 1.23; γ , 0.041, -0.780(5); Tc X射线	⁹⁹ Mo(n, γ) nf
¹⁰⁰ Mo	9.62	—	-86.19	0.2	—	—
¹⁰¹ Mo	—	14.6min	-83.50	—	β^- , 2.23; e^+ , 0.170; γ , 0.191—2.08(8)	¹⁰⁰ Mo(n, γ)
¹⁰² Mo	—	11—12min	-84.0	—	β^- , 1.2	nf(母体 ^{99m} Tc)
¹⁰³ Mo	—	62—70s	—	—	β^-	nf(母体 ¹⁰³ Tc)
¹⁰⁴ Mo	—	1.1—1.6min	—	—	β^- , 4.8; γ , 0.670	nf(母体 ¹⁰⁴ Tc)
¹⁰⁵ Mo	—	40—42s	—	—	β^-	nf(母体 ¹⁰⁵ Tc)

a. ^AMo A 为质量数; m 核异构体。

b. s 秒, min 分, h 小时, a 年。

c. $\Delta = M - A$, M = 同位素量(isotopic weight)。d. EC 电子俘获, β^- beta 发射, β^+ 正电子发射, IT 异构跃迁, e^- 转换电子,
 γ 湮没辐射。e. n 中子, p 质子, γ 伽马, α ⁴He, nf 核分裂。

2.5 金属钼的性质

2.5.1 物理性质

钼的物理性质见表 25.29。

表 25.29 钼的物理性质

性质	值
颜色	银白色金属光泽
原子量	95.94
原子序数(Z)	42
密度	10.28g/cm ³ (20℃)
原子体积	9.32cm ³ /mol
晶体结构	体心立方 A ₂
	空间群 C _{2h} $a=314.0\text{pm}$
	原子间最密距离 272.5pm
	晶格能 693.3kJ·mol ⁻¹
熔点(m. p.)	2620±10℃
熔化热(ΔH _f)	27.9 kJ·mol ⁻¹
沸点(b. p.)	4825℃
蒸发热(ΔH _v)	537.3kJ·mol ⁻¹
升华热(ΔH _s)	664.0kJ·mol ⁻¹
热容(C _p)	Mo(s) 23.47J/mol·℃(25℃) $C_p=24.14+1.17\times 10^{-3}T+2.26\times 10^{-6}T^2$ Mo(g)20.79J/mol·℃(25℃)
熵	Mo(s)(25℃)28.58J/mol·℃(2227℃) 90.04J/mol·℃ Mo(g) 181.8J/mol·℃ 226.4J/mol·℃
蒸气压	1378℃ 3.36×10 ⁻⁶ mmHg

续表 25.29

性质	值
	2189℃ 2.21×10^{-4} mmHg
	熔点 3.36×10^{-2} mmHg
电子构型(基态)	$4d^5 5s^1$ (7S_3)
原子半径	140 pm
电离能	第1 7.131 eV 第2 15.72 eV 第3 29.6 第4 45.4 第5 61.2 第6 67
内层电子结	K L I L I L I M I M I
合能	20.039 eV 2.873 eV 2.633 eV 2.528 eV
	0.509 eV 0.413 eV
X射线K边	α' α β γ
发射光谱	0.71354 0.70894 0.63225 0.62095
电子亲和势	18 eV
反射率	5000 Å 46% 10^6 Å 93%
磁化率	$0.93 \times 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{m} \cdot \text{u/g}$ (25℃)
电阻率(ρ)	5(20℃) — 60(2000℃) mΩ · cm

2.5.2 化学性质

在室温时,金属钼不会被空气和纯氧氧化,但如在高温则会燃烧成三氧化钼。钼在室温时只与卤素中的 F_2 反应,要在 325℃ 以上时才与 Cl_2 、 Br_2 反应,与 I_2 不发生反应。钼与其他非金属元素如碳、磷、硫、硒、碲和硅在高温时反应,生成相应的二元化合物。

钼与许多矿物酸如 HCl 、 HF 、 H_2SO_4 等不反应,虽与 HNO_3 有反应,但很快就会钝化使反应停止。钼与水不反应,但在红热时会与水蒸气反应转化成 MoO_3 。同样在红热时会被氮氧化物如 NO 、 NO_2 、 N_2O 等氧化成 MoO_3 。与 CO_2 的反应需在 1000℃ 以上。钼与碱溶液也无明显的反应,但当碱溶液中含有氧化剂如 $KClO_3$ 时,就会氧化成 MoO_3 。

2.6 生物活性

在植物和动物的代谢过程中钼是一个基本元素。钼是几种酶的一个组分,例如黄嘌呤氧化酶、醛氧化酶、亚硫酸氧化酶中都含有钼。黄嘌呤氧化酶实际上就是钼黄素蛋白,它与嘌呤的氧化、铁蛋白释放铁等有关,是代谢上一个重要的酶。因而钼对动物和人体都可能具有重要作用。钼还是植物和微生物的硝酸还原酶、固氮酶、氢化酶的一个组分,对植物也是很重要的。

肠道能迅速吸收水溶性的六价钼化合物。不溶性的 MoO_3 和钼酸钙也能少量吸收,但不吸收 MoS_2 。钼主要通过尿排出,但还有一部分将经胆汁,由粪便排出。钼在动物组织中主要分布在肝、肾和骨骼中,以肝脏含量最高。由于钼排泄迅速、充分,实际上钼在体内并无贮存库。

钼对动物有微毒,其程度视动物种类而异。啮齿动物食入过多的钼,会发生生长不良、贫血、厌食和运动失调等症状。牛羊摄取过量的钼得“钼过多症”,症状是腹泻、无力、毛发变白等。

铜、钼、硫酸盐之间存在着复杂的相互关系。钼的代谢与铜有密切的关系。钼摄入量过多时,可降低肝内硫化物氧化酶的活力,使体内的铜转化成不溶性的硫化铜,因而造成铜缺乏。反之则会使肝脏中的铜积贮至中毒的浓度。硫酸盐也与 Mo-Cu 拮抗关系有关,如无机硫酸盐的摄入量增加,钼的毒性也增加。大鼠试验结果 LD_{50} (口服) MoO_3 125mg/kg, CaMoO_4 101mg/kg, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 333mg/kg。

长期大量接触三氧化钼的工人,其眼、鼻、咽粘膜可能会受到刺激。多年接触钼化合物的矿工,健康状况没有发现受到损害。某些地区居民患痛风症较多,据调查病区的土壤和植物中含钼量很高,每天居民钼摄入为 10~15mg,超过正常值近 10 倍,因此可认为钼与痛风症有关。

在植物中也存在与动物中类似的铜-钼拮抗关系,即铜含量越

高即钼含量越低,反之亦然。现已作为生物地球化学的方法用来找寻钼矿。

2.7 钼的重要化合物

2.7.1 二元钼合金

二元钼合金可分二类,一类是工业上很重要的结构用合金材料,主要是钼钨合金,其代号为 Mo-30W,是一种钼基合金,由 27—33% 的钨与相应的钼组成。钨的加入使合金的熔点比金属钼高,但该合金的最大优点是能耐熔融锡的化学腐蚀,因而大量应用于处理锡的设备中的与熔融锡接触的零部件,如叶轮、浇口、阀门和热电偶保护套管。

另一个很重要的钼基合金是三元的,其代号为 TZM,由 0.06—0.12% 的 Zr, 0.40—0.55% 的 Ti 和相应的 Mo 组成。由于少量的合金元素的存在,使 TZM 的重结晶温度比金属钼高得多,因而高温时的机械性能也优越得多。TZM 与钼棒的抗拉强度比较见表 25.30。

表 25.30 TZM 合金的抗拉强度

温度(°C)	多属钼棒(MPa)	TZM 合金棒(MPa)
室温	790	830
200	750	790
400	660	730
600	570	670
800	480	600
1000	370	530
1200	180	450

另一类为功能用金属化合物,它们也具有特殊的物理或化学性能,大多为具有拓扑密堆相的金属间化合物。已知具有 Lave 相

(AB₂)的有 MoBe₂, MoFe₂, ZrMo₂, HfMo₂; 具有 Cr₃Si 型结构的有 Mo₃Al, Mo₃Si, Mo₃Ga, Mo₃Ge, Mo₃O₅, Mo₃Ir。钼的三元合金则有 Cr₁₈Mo₃₁Co₅₁, Cr₁₈Mo₄₂Ni₄₀, Cr₂₁Mo₁₇Fe₆₂等, 它们也具有拓扑密堆积相。一些二元合金及结构类型见表 25.31。

表 25.31 钼的二元金属间化合物

结构类型	化合物	X(原子%)	T(°C)	a(pm)	r _A /r _B
σ相,(四方)	—	Mn, 62—73	1175	—	1.07
σ相,(四方)	—	Fe, 50—65	1180—1540	—	1.10
σ相,(四方)	—	Co, 40	1340—1550	—	1.12
σ相,(四方)	—	TC, ~75	700	—	1.03
σ相,(四方)	—	Ru, 40	1200	—	1.04
σ相,(四方)	—	Re, 48—67	1200	—	1.02
σ相,(四方)	—	Os, 37.5	1200	—	1.03
σ相,(四方)	—	Ir, ~30	~m. p.	—	1.03
Lave 相(立方或六方)	MoBe ₂	—	—	4.442	1.241
Lave 相(立方或六方)	MoFe ₂	—	—	—	—
Lave 相(立方或六方)	ZrMo ₂	—	—	7.560	1.129
Lave 相(立方或六方)	HfMo ₂	—	—	7.590	1.144
Cr ₃ Si ₃ 相(立方)	Mo ₃ Al	—	—	4.950	0.978
Cr ₃ Si 相(立方)	Mo ₃ Si	—	—	4.888	1.061
Cr ₃ Si 相(立方)	Mo ₃ Ga	—	—	4.940	0.992
Cr ₃ Si 相(立方)	Mo ₃ Ge	—	—	4.933	1.023
Cr ₃ Si 相(立方)	Mo ₃ Os	—	—	4.973	1.035
Cr ₃ Si 相(立方)	Mo ₃ Ir	—	—	4.973	1.032

2.7.2 钼与非金属的二元化合物

钼的非金属二元化合物主要为钼与硼、碳、硅、氮、磷、硫、硒和碲的化合物。

硼与电负性更小的元素形成的化合物通常称为硼化物, 其组

成往往不符合化合价的概念。钼与硼可形成 MoB_2 , MoB , Mo_2B 以及 Mo_3B_5 , Mo_2B_5 等多种组成的化合物,它们都是难溶、难熔的固体,具有类金属的导电性,如二硼化钼(MoB_2)为棱形晶体,熔点 2100°C ,比电阻 $45 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。可通过硼与钼粉按比例混合烧结来制备,是生产金属陶瓷的原料。

钼的碳化物有 Mo_2C 和 MoC 两种,其中碳化二钼为银灰色六方柱状晶体,熔点 2687°C ,一碳化钼为灰色六方晶体,熔点 2692°C 。钼的碳化物不溶于水和碱溶液,微溶于硝酸、硫酸和氢氟酸。它们可由元素直接反应或由钼的氧化物、钼酸盐在还原气氛下在 800°C 左右时反应制备。

钼与硅可形成 Mo_3Si , Mo_5Si_3 和 MoSi_2 等多种组成的化合物,其中钼与硅之间以金属键结合,硅与硅之间则以共价键连结。二硅化钼是最重要的,为灰色四方晶体,熔点 2030°C ,室温时比电阻为 $21.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$,不溶于一般的矿物酸(包括王水),但溶于硝酸和氢氟酸的混合酸中,具有良好的高温抗氧化能力,可用作高温($<1700^\circ\text{C}$)氧化气氛中工作的发热元件。 MoSi_2 可由元素直接反应等方法来制备。

钼与氮可形成 Mo_3N_2 , Mo_2N 和 MoN 等多种组成的化合物,它们都是难熔的固体,不溶于水也不被水分解。其中 Mo_3N_2 为具有金属光泽的粉末, Mo_2N 为黑色固体, MoN 为深灰色的立方晶体。钼的氮化物可通过钼粉与氮气在高温下制备。

钼与磷可形成 Mo_3P , MoP 和 MoP_2 等多种组成的化合物,其中二磷化钼、磷化钼能溶于硝酸,一磷化三钼在高温时会在空气中燃烧。

钼的硫化物除 MoS_2 以外还有 Mo_2S_3 , Mo_3S_4 , Mo_2S_5 , MoS_3 , MoS_4 及 $\text{MoS}_3 \cdot \text{S}_x$ 等。其中已经表征、确定组成和结构并深入研究过的硫化物有 MoS_2 , Mo_2S_3 和 MoS_3 。二硫化钼又称辉钼矿,是钼的主要矿源。 MoS_2 晶体具六方结构, $a = 3.16 \text{ \AA}$, $c = 12.29 \text{ \AA}$, $\text{Mo} \cdots \text{S}$ 距离为 $2.41 \text{ \AA}$,在层内 $\text{Mo} - \text{Mo}$ 距离为 $3.15 \text{ \AA}$,层与之间的 $\text{Mo} - \text{Mo}$ 距离为 $6.26 \text{ \AA}$, MoS_2 是一种性能优越的润滑剂。三

硫化二钼为钢灰色单斜针状晶体, 由于它在 1600°C 以上才开始分解, 具有耐高温的特性已在陶瓷工业中应用。三硫化钼为棕黑色片状晶体, 不稳定, 真空中加热即分解成 MoS_2 和 S 。 MoS_2 和 Mo_2S_3 可通过二个元素直接反应合成, MoS_3 则通过酸化硫代钼酸盐如 K_2MoS_4 水溶液析出沉淀来制备。

钼的硒化物和碲化物与相应组成的硫化物是同晶的。已知的硒化钼有 MoSe , Mo_2Se_3 , Mo_2Se_5 , MoSe_2 , Mo_3Se_2 ; 已知的碲化钼有 Mo_2Te_3 , MoTe_2 。

2.7.3 π 酸配体的钼化合物

钼与铬一样可以形成许多类似的含 π 酸配体的化合物。 $\text{Mo}(\text{O})_6$ 是一个稳定的羰基化合物, 为无色晶体, 分子结构为正八面体, $\text{Mo}-\text{C}$ 键长 $2.06 \text{ \AA}$, 图 25.5 归纳了 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的一些反应。

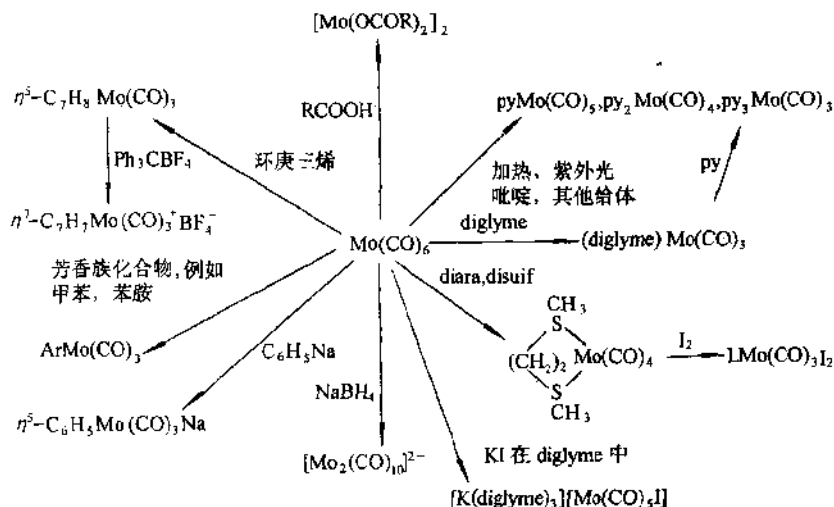


图 25.5 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的一些反应

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ 中的一个或多个羰基可被许多配体如 NO , CN , NH_3 , 卤素, 胺, 膦, 酮等取代。这一类化合物中还有羰基阴离子如 $[\text{Mo}(\text{CO})_5]^-$, 取代的羰基阴离子如 $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{X}]^-$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{X}_2]^{2-}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 双核阴离子如 $[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$, $[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ 等。

还制备了异核的双核羰基化合物如 $[\text{MoCr}(\text{CO})_{10}\text{I}]^-$, 有一些异核的双核化合物具有金属—金属键, 如 $[\text{MnMo}(\text{CO})_{10}]^-$, $[\Phi_4\text{AsMo}(\text{CO})_3\text{SnCl}_3]$, $\text{dipy}(\text{CO})_3\text{XMoSnX}_3$, $\text{dipy}(\text{CO})_3-\text{ClMoSnRCl}_2$ 等。其中 $\text{dipy}(\text{CO})_3\text{ClMoSnCH}_3\text{Cl}_2$ 为单斜晶体 ($a=6.73 \text{ \AA}$, $b=11.14 \text{ \AA}$, $c=24.46 \text{ \AA}$, $\beta=90.5^\circ$), $\text{Mo}-\text{Sn}$ 键长为 $2.753 \text{ \AA}$, Mo 是 7 配位的而 Sn 是 5 配位的。

其他的 π 酸配体化合物还有 $\text{Mo}(\text{CNR})_5\text{X}_2$, $[\text{Mo}(\text{CNR})_6\text{I}]^+$ 和 $[\text{Mo}(\text{CNR})_7]^{2-}$; $[\text{MoO}(\text{NCS})_5]^{2-}$, $[\text{Mo}(\text{NCS})_6]$, $\text{Mo}(\text{N}_2)_2 \cdot (\text{R}_3\text{P})_4$ 等。

2.7.4 钼的金属有机配合物

钼与铬相似也能形成许多金属有机配合物, 尤其与许多 π 配体如苯, 丁二烯, 环丁二烯, 双庚三烯, 烯丙基, 环戊二烯基等形成化合物。典型的有 $(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}$, $\text{CH}_3\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$, $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$, $\eta^6-\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$, $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 等。

$(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}$ 为绿色晶体与有名的二苯合铬相比略不易氧化。 $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}$ 是不存在的, 只能得到红棕色的聚合物固体 $[\text{Mo}(\text{C}(\text{C}_5\text{H}_5)_2)]_n$, 但此固体与 CO 反应可得到“弯曲”的分子 $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})$, 其结构见图 25.6。

异核带金属—金属键的双核化合物有 $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Cl}_n\text{SnMo} \rightleftharpoons (\text{CO})_3(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(n=0, 1, 2, 3)$, $\text{R}_3\text{SnMo}(\text{CO})_3(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$ 等。

钼与碳硼烷形成的配合物如 $\text{Mo}(\eta^5-1,2-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2$ 具有与 π -配体配合物相似的结构和性质 (见图 25.7)。

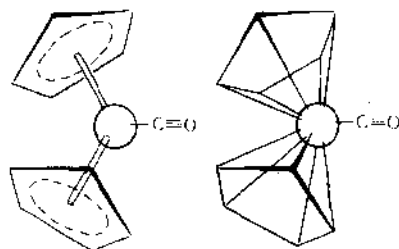


图 25.6 $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo(CO)}$ 分子结构示意图

2.7.5 钼(VI)的化合物

1. 钼(VI)的卤化物

钼(VI)的卤化物经确定的只有 MoF_6 ，有过关于 MoCl_6 (黑色) 的报道，但此化合物存在与否是非常可疑的。

MoF_6 是白色固体，熔点 17.4°C ，沸点 34°C ，很不稳定，反应性、氧化性很强，是一个非常强的氧化剂。晶体属立方晶系 (O_h)， $a = 6.23 \text{ \AA}$ ，在低于 -9.6°C 时转变成正交晶系， $a = 9.61 \text{ \AA}$ ， $b = 8.75 \text{ \AA}$ ， $c = 5.07 \text{ \AA}$ 。

其他重要的物理化学数据如下：

$\text{Mo}-\text{F}$ 平均键能 $439.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；键力常数

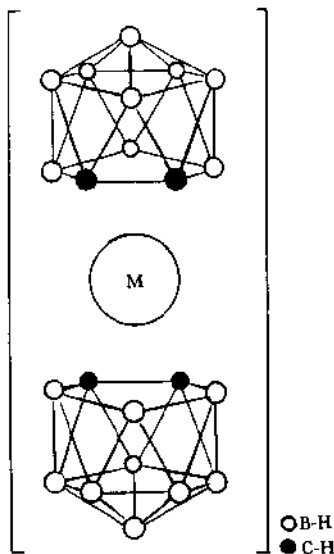


图 25.7 Mo-碳硼烷夹心型络合物的结构

5.13 和 4.73; $\Delta H^\circ 1626 \cdot 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{l}), 1558.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{g})$; $-\Delta G^\circ 1511.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{l}), 1468.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{g})$; $\Delta S^\circ, 94.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 在无水 HF 中: 溶解度 $1.50 \text{ mol}/1000 \text{ g HF}$, 比电导 $0.1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 钼(VI)的卤氧化合物

钼(VI)的卤氧化合物有二类, 一类为 $\text{MoO}_2\text{X}_2 (\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br})$, 另一类为 $\text{MoOX}_4 (\text{X}=\text{F}, \text{Cl})$ 。

MoO_2F_2 为白色固体, 在 270°C 升华, 可由 MoO_2Cl_2 与 HF 反应或由 MoO_3 经 $\text{SeF}_4, \text{IF}_5$ 氟化制备。

MoO_2Cl_2 为浅黄色晶体, 熔点 175°C , 沸点 250°C , 可由 MoO_3 、 MoS_3 或 MoO_4^{2-} 与 HCl 、 NaCl 、 $\text{Cl}_2\text{-O}_2$ 混合气体、 CCl_4 、 $\text{S}_2\text{Cl}_2\text{-Cl}_2$ 混合物、 $\text{CCl}_4\text{-O}_2$ 混合物、 TiCl_4 、 MoCl_5 等反应制备, 或由 Mo 与 Cl_2 反应制备。

MoO_2Br_2 为棕紫色固体, 可由 Mo 与 $\text{Br}_2\text{-O}_2$ 混合气体或 MoO_3 与 Br_2 反应制备。

MoOF_4 为白色固体, 熔点 97°C , 沸点 186°C , 可由 MoOCl_4 与 HF 或 Mo 与 $\text{F}_2\text{-HNO}_3$ 以及 MoO_3 与 F_2 、 SeF_4 、 IF_5 反应制备。

MoOCl_4 为绿色晶体, 熔点 101°C , 沸点 159°C , 能在真空时于 $70\text{--}80^\circ\text{C}$ 升华, 由 MoO_3 或 MoO_2Cl_2 与 $\text{S}_2\text{Cl}_2\text{-Cl}_2$ 混合物、 MoCl_5 、 SOCl_2 、 $\text{CCl}_4\text{-空气}$ 混合物等反应制备。

钼(VI)的卤氧化合物中因为存在 Mo-O 键, 故可用红外光谱来检测, Mo-O 伸缩振动频率在 $900\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ 。

3. MoO_2Cl_2 与有机分子的加合物

MoO_2Cl_2 可与许多有机分子生成 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{L}$ 形式的加合物。这类加合物主要可以分成以下几种:

1) 配体为酸酐、酯、醚、酮、醛和腈, 生成六配位的配合物, 是一类无色的晶体, 很易水解, 溶于苯中配合物分子能稳定存在。

2) 配体为 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$, 此种加合物对潮气不太敏感。

3) 配体为 DMF(二甲基甲酰胺), DMA(二甲基乙酰胺), DBA

(二丁基乙酰胺)等生成的加合物更稳定,完全不被潮湿空气水解。 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ 的单晶结构已测定,系单斜晶体,空间群 C^2/c , $a = 20.90 \text{ \AA}$, $b = 7.717 \text{ \AA}$, $c = 11.99 \text{ \AA}$, $\beta = 139^\circ 52'$, $Z = 4$ 。在 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ 分子中 DMF 和氧原子都是顺式配位的,而氯原子是反式配位的, $\text{Mo}-\text{O}$ 键长为 $1.68 \text{ \AA}$, 相当于键级 2.5。

其他配体如四氢呋喃等的加合物就不一一列举了。

4. 钼(VI)的卤素配合物和卤氧配合物

钼(VI)的卤素络阴离子有二种即 $[\text{MoF}_7]^-$ 和 $[\text{MoF}_8]^{2-}$ 。 $[\text{MoF}_7]^-$ 的配衡阳离子可以是 NO^- , NO_2^+ , Rb^+ , Cs^+ 和 NH_4^+ ; $[\text{MoF}_8]^{2-}$ 的配衡阳离子则是 Na^+ , K^+ , Rb^+ 和 Cs^+ 。气态的 MoF_6 与 NaF 反应可以得到 $\text{Na}[\text{MoF}_7]$ 和 $\text{Na}_2[\text{MoF}_8]$ 。这些化合物在干燥空气中是稳定的,但很易潮解。红外研究证明 $[\text{MoF}_7]^-$ 具有变形的八面体结构。

钼(VI)的氟氧络阴离子有 $[\text{MoO}_4\text{F}]^{3-}$, $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$, $[\text{MoO}_3\text{F}_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$, $[\text{MoOF}_5]^-$ 。一般的配衡阳离子是碱金属和铵离子,对 $[\text{MoOF}_5]^-$ 来说还有 NO^+ 和 NO_2^+ 。它们大多通过 MoO_3 和 MF 在 HF 水溶液中反应制备。

钼(VI)的氯氧配合物不多,已报道的有 $\text{K}[\text{MoO}_2\text{Cl}_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{M}_2[\text{MoO}_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{NH}_4$)。

关于溴氧配合物只有双聚 Mo(VI) 和 Mo(V) 混合价配合物的报道。

5. 钼(VI)的配合物与螯合物

大多数钼(VI)的配合物与螯合物中都存在钼酰离子 MoO_2^{2+} , 例如 MoO_2Cl_2 和乙酰丙酮反应或者 MoO_3 在乙酰丙酮中加热回流反应能得到红橙色的 $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 。这一类螯合物的通式可写成 $[\text{MoO}_2(\text{L}-\text{L}')_2]$, $\text{L}-\text{L}'$ 配体可以是乙酰丙酮, 苯甲酰丙酮, 8-羟基喹啉, R_2NCS_2^- 等。在这类螯合物中,二个配位氧原子是顺式与 Mo 键合的,因而能形成最大的 $\text{O}(p\pi) \rightarrow \text{Mo}(d\pi)$ 重叠,红外光谱研究也证明存在强的 $\text{Mo}=\text{O}$ 伸缩振动模式。上述螯合物中,8-羟基喹啉作为配体的螯合物最为重要,可用于重量法测定钼。

双核的、带钼酰离子 MoO_2^{2+} 的配合物可以 $\text{K}_2[\text{MoO}_2 = (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{O}$ 为例。其单晶结构测定的结果如下：单斜晶系 ($p2 \cdot / c$)， $a = 7.508 \text{ \AA}$ ， $b = 14.235 \text{ \AA}$ ， $c = 6.602 \text{ \AA}$ ， $\beta = 94^\circ 33'$ 。连接二个 Mo 的桥氧原子位于分子的对称中心， $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 是直线排列的，其他与 Mo 原子配位的 6 个氧原子构成一个畸变的八面体。

MoO_3 与二乙基二胺(dien)可得到整合物 $\text{MoO}_3(\text{dien})$ ，其中 3 个氧原子和 3 个氮原子都是顺式配位，形成一个畸变的八面体，在晶体中有强的分子内氢键存在。

化学式为 $\text{NaNH}_4[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的配合物并不是单核的，实际上在结构中存在一 $-\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}-\text{O}-$ 弯曲的，无限长链，每个 MoO_3 单元是一个畸变的八面体。该配合物是一个复杂的聚合大分子。

Mo(VI) 还能与葡萄糖酸、组氨酸等配体形成 1:1, 1:2 等配合物，其生成条件视平衡 pH 值而变。

6. 钼(VI)的氧化物

1) 三氧化钼 MoO_3

MoO_3 在室温时为白色固体，加热会变黄，在 750°C 熔融时得到深黄色的液体。它是钼酸的酸酐，但不能直接水合成钼酸。 MoO_3 的水合物即钼酸有两种， $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{H}_2\text{MoO}_4)$ 及 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ，它们是在酸化钼酸盐溶液时析出的。

MoO_3 的晶体结构属正交晶系， $a = 3.966 \text{ \AA}$ ， $b = 13.88 \text{ \AA}$ ， $c = 3.703 \text{ \AA}$ ，晶体中 MoO_3 单元是一个畸变的八面体，各个 MoO_3 单元在一个方向上共边相连，在另一个方向上共顶相连，形成一个二维无限伸展的平面层。这种层状结构在氧化物中是不多见的。

金属钼、钼的化合物如 MoS_2 ， MoS_3 等在氧气中燃烧，最终产物就是 MoO_3 。灼烧仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 也能得到 MoO_3 ，这是工业上制备纯的 MoO_3 的方法。

2) 钼的非整比氧化物 $\text{MoO}_x (2 < x < 3)$

MoO_3 在真空中加热或与 Mo 一起在一般条件下加热至 700°C 可以得到许多种组成为 $\text{MoO}_x (2 < x < 3)$ 的氧化物。例如

Mo_9O_{26} ($x=2.889$) 单斜晶体; $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ ($x=2.889$) 三斜晶系; Mo_8O_{23} ($x=2.875$); Mo_5O_{14} ($x=2.80$); $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ ($x=2.765$); Mo_4O_{11} ($x=2.75$) 等。从 $\text{Mo}=\text{O}$ 的关系看, 它们是非整比的, 不过它们有确定的组成, 仍是道尔顿化合物。从化合价角度看, 这些化合物中部分 Mo 原子不再保持 +6 价, 因而是一类混合价的化合物。从结构上看, 这一类化合物不一定全部由 MoO_6 八面体单元以共顶或共边的方式组成, 而是可能由 MoO_6 八面体单元、 MoO_4 四面体单元及 MoO_5 五角双锥体单元混合组成, 因而成为一类“混合多面体”型的化合物。这些化合物都有深的颜色如蓝色或紫色。按结构特征, 可将 MoO_x 分成三个类型:

i) 剪切结构(见图 25.8)。此类化合物的通式为:

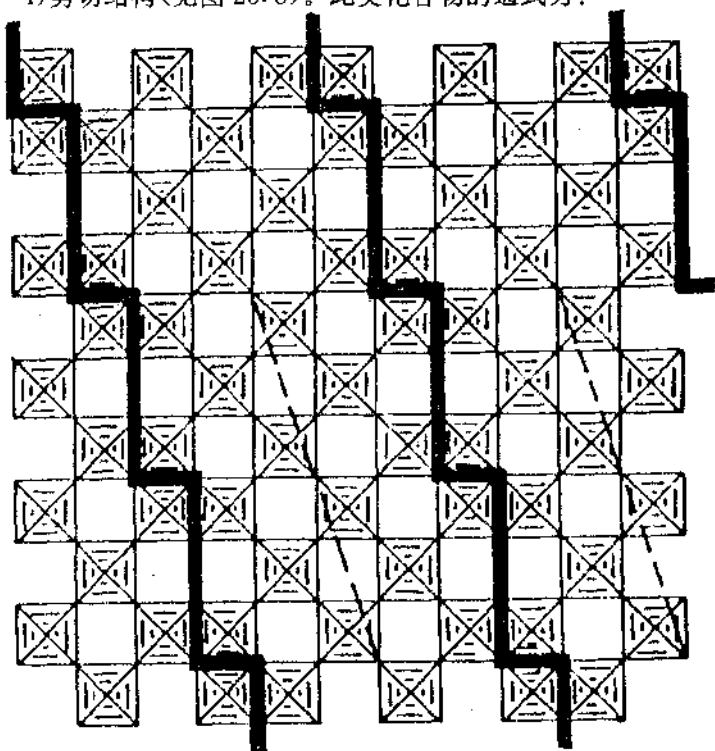


图 25.8 Mo_8O_{25} 结构中一个平面的示意图
粗线显示了结构中的剪切面, 虚线表示晶胞的轮廓

$\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n > 8$), 例如 Mo_8O_{23} , $n = 8$, Mo_9O_{26} , $n = 9$ 。还有一类 Mo, W 混合氧化物, 代表 Mo+W 原子总数的 n 值可达 10, 11, 12, 14 等。

ii) 由 MoO_6 八面体与 MoO_7 五角双锥体混合组成的化合物, 如 Mo_5O_{14} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, 其结构见图 25.9。

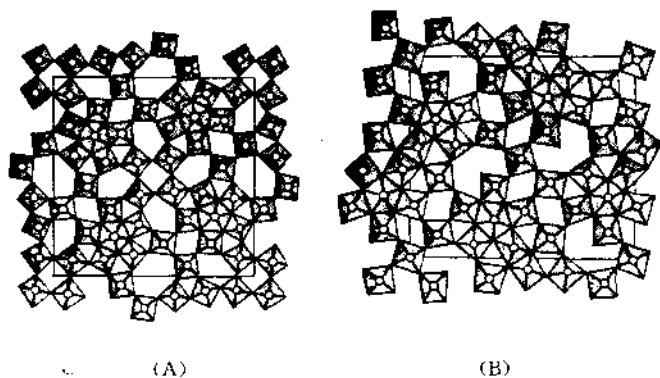


图 25.9 Mo_5O_{14} (A)和 $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ (B)的晶体结构

iii) 由 MoO_6 八面体与 MoO_4 四面体混合组成的化合物, 如 Mo_4O_{11} 。其中由 MoO_6 八面体共顶连接成八面体的层, 两个八面体层之间则通过 MoO_4 四面体共顶连接起来。

上述这些化合物的结构是很复杂的, 从图 25.9(A)所示的二维平面图看有三元、四元、五元和六元环, 在与平面垂直方向, MoO_6 八面体都是共顶连接的, 因此, 从三维空间看这些环各自形成孔径, 形状不同的通道。所以这一类化合物又称为“隧道化合物”(tunnel compounds)。钼青铜中的碱金属或其它金属原子就寄居在主体氧化物的这些隧道内。 $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ 是一个例外, 从图 25.9(B)可以看到六元环的中心为一氧原子占据, 这样该隧道就被阻

断了。

7. 钼蓝

钼蓝是一种含 OH 基团的 Mo(VI) 和 Mo(V) 混合价的氧化物。它们通常用温和的还原剂如 Sn(II) , SO_2 , N_2H_4 , H_2S 等与酸性的钼酸盐溶液或 MoO_3 在水中的悬浮液反应制备。由于 $\text{Mo(VI)}/\text{Mo(V)}$ 的比例, 水合和羟合的程度很难控制, 固体产物的重复性很差。这也说明了存在一系列组成介于 MoO_3 与 MoO(OH)_3 之间的钼蓝化合物。

已得到一些晶态的, 经 X 衍射表征过的化合物, 如 $\text{Mo}_4\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2$ 和 $\text{Mo}_8\text{O}_{15}(\text{OH})_{16}$, 它们不溶于水。而一些无定形的钼蓝化合物则是水溶性的。

8. 钼青铜

一类组成为 M_xMoO_3 ($x < 1$, $\text{M} = \text{碱金属}$), 本身具有金属光泽的化合物称为钼青铜。由于钼青铜很不稳定, 制备时需要很高的压力, 所以尽管钼青铜早在 1823 年就已发现, 钼青铜却要到 1970 年以后才有报道。钼青铜的稳定性差的原因可能在于 Mo(V) 具有比 W(V) 更容易歧化的倾向。钼青铜事实上与青铜是相似的, 请读者参阅钨的有关章节。

9. 钼酸盐

将 MoO_3 溶于碱金属的氢氧化物溶液, 从中可结晶析出碱金属的正钼酸盐 M_2MoO_4 。正钼酸盐晶体中存在分离的 MoO_4^{2-} 四面体阴离子, 在碱金属盐中该四面体是规则的而少数其他阳离子的盐中四面体是有些变形的。现在已确定在正钼酸盐水溶液中也存在 MoO_4^{2-} 四面体阴离子, 这些阴离子可以被还原至较低的价态, 但并不像 Cr(VI) 那样, 它没有强的氧化性。配衡阳离子为碱金属、铵、镁及铯的盐是水溶性的, 其他的钼酸盐都不溶于水。

各种钼酸盐的制备方法可归纳如下:

- 1) 金属氧化物 MO_2 或碳酸盐 M_2CO_3 (M 为碱金属, $\frac{1}{2}\text{Mg}$, $\frac{1}{2}\text{Be}$, $\frac{1}{2}\text{Zn}$) 与 MoO_3 一起熔融;

2) MoO_3 悬浮液与 MOH 或 M_2CO_3 (M 为碱金属, $\frac{1}{2}\text{Fe}$, $\frac{1}{2}\text{Ni}$, $\frac{1}{2}\text{Co}$, $\frac{1}{2}\text{Cu}$) 中和反应;

3) MoO_4^{2-} 溶液与 M^+ 盐溶液 (M 为碱金属, $\frac{1}{2}\text{Fe}$, $\frac{1}{2}\text{Co}$, $\frac{1}{2}\text{Ni}$, $\frac{1}{2}\text{Mn}$) 混合结晶;

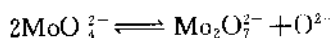
4) 加 M^+ 盐溶液 (M 为 $\frac{1}{2}\text{Ca}$, $\frac{1}{2}\text{Sr}$, $\frac{1}{2}\text{Ba}$, $\frac{1}{2}\text{Pb}$, $\frac{1}{2}\text{Zn}$, $\frac{1}{2}\text{Cd}$, $\frac{1}{2}\text{Hg}$, Ag , Hg , Tl) 于 MoO_4^{2-} 溶液中沉淀;

5) Na_2MoO_4 与 MCl ($\frac{1}{2}\text{Zn}$, $\frac{1}{2}\text{Cd}$, $\frac{1}{2}\text{Mn}$, $\frac{1}{2}\text{Fe}$, $\frac{1}{2}\text{Co}$, $\frac{1}{2}\text{Ni}$, $\frac{1}{2}\text{Cu}$) 一起熔融。

10. 钼的同多酸盐和杂多酸盐

钼酸盐水溶液酸化时, MoO_4^{2-} 阴离子会发生聚合, 得到不同组成的同多酸阴离子。

重钼酸盐 $\text{M}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) 中, Na 盐和 K 盐是在熔盐中制备的。如 MoO_4^{2-} 阴离子在等摩尔的 NaNO_3 - KNO_3 熔盐体系中存在聚合平衡:



从得到的固体产物结构来看, 与重铬酸盐不同, 并不存在分离的二聚 Mo_2O_7 阴离子, 代替的是多聚的 $[\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}]_n$ 大阴离子, 具有由 MoO_6 八面体单元和 MoO_4 四面体单元以一定形式连接的链状结构。如在 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 中, $[\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}]_n$ 链的结构是 2 个共顶相连的 MoO_6 八面体由 MoO_4 四面体桥连接成无限的链; 而在 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 中, $[\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}]_n$ 中链却是由 2 个共边相连的 MoO_6 八面体由 MoO_4 四面体桥连接成无限的链。由水溶液中析出的所谓“钼酸铵”晶体, 经结构分析与 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 是一样的, 其 $[\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}]_n$ 的结构示意图见图 25.10。

当钼酸盐水溶液酸化至 pH 小于 6 时, 可得到一种 7 聚的同钼酸——七钼酸阴离子。这是最主要的钼同多酸盐, 工业上又称仲

钼酸盐,其聚合平衡为:



七钼酸盐可以从酸化的钼酸盐溶液中析出,已证明在溶液和固体中, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 阴离子的结构是相同的。从图 25.11 中可见在 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 阴离子中间的那个 MoO_6 八面体是没有 $\text{Mo}=\text{O}$ 端氧原子的,其余 6 个 MoO_6 八面体都有 2 个端氧原子,它们在八面体上是顺式排列,与中心钼原子形成 2 个短的 $\text{Mo}=\text{O}$ 键(175pm)。已报道异丙胺的七钼酸盐具有光还原性质。

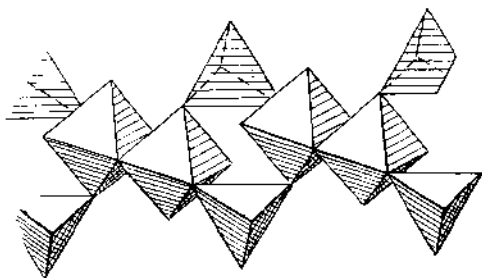


图 25.10 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 多聚物结构

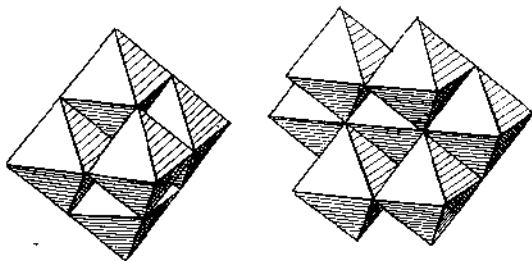


图 25.11 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (仲钼酸盐), $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的结构

在更酸性的溶液中, pH2—3 时, 可得到 β - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 晶体, 其阴离子结构如图 25.12 所示, 相当于 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 结构中除去两个位于相反位置上的 MoO_6 八面体, 该结构中钼原子仍具有顺式的 MoO_2 排列。

当溶液进一步酸化到 $\text{H}^+/\text{MoO}_4^{2-} \sim 1.8$ 时, 由电动势和超离心法研究结果推断, 溶液中形成了非常大的聚钼阴离子, 目前已制得该阴离子的 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 和 Ba^{2+} 盐, 晶体结构测定表明阴离子为 $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{8-}$ 如图 25.13 所示。它是由二个具有反演对称的 Mo_{18} 单元组成, 每个 Mo_{18} 单元中包括一个 Mo_7O_{24} 和 11 个 MoO_6 八面体, 通过共享边、共享角连接而成, 每个 MoO_6 八面体还通过端基或桥基氧与水分子连接; 除了 Mo_7O_{24} 结构中有二个配位数为 7 的钼原子以外(即构成五角双锥结构), 其他 Mo 原子都是 6 配位的。超离心法和 Raman 光谱测定表明水溶液中还保留了晶体中存在的 Mo_{36} 阴离子结构。

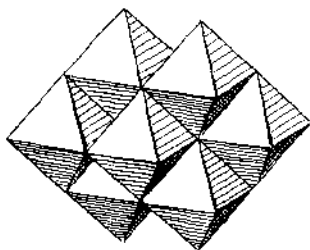


图 25.12 β - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 结构

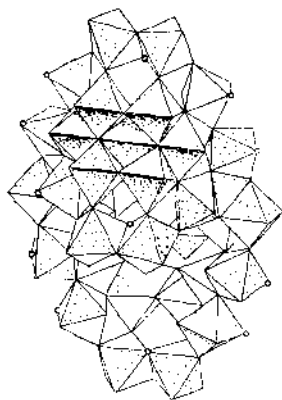


图 25.13 $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{8-}$ 结构

在非水溶剂中已经制得了四种稳定的同多钼酸盐, $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{Mo}_3\text{O}_{19}]^{2-}$, α - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 和 $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}\text{H}]^3$ 。其中 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 具有 O_h 对称, 由于晶体堆积而不发生明显的畸变, 它

的结构与 $[\text{Nb}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ 相同(图 25.11)。值得注意的是该结构中每个金属原子都具有 C_{4v} 单氧基位置的对称性,也即具有一个 MoO_4 端基氧而不是顺式的 MoO_2 排列。因此阴离子可被电解还原成 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ 和 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ 混合价阴离子,而不发生结构的变化,氧化了的阴离子呈黄色($\lambda=325\text{nm}$),其他的同多钼酸盐为无色。

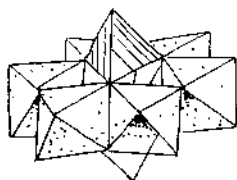


图 25.14 $\alpha\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 结构

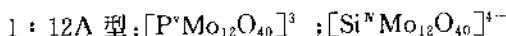
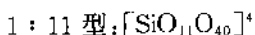
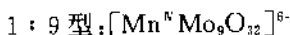
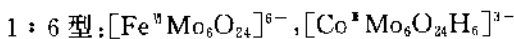
MoO_4 四面体的帽。加入少量的 K^+ 离子可引起 $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 的异构化作用。

四丁基胺可从乙腈溶液中析出无定形的 $[\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-}$ 阴离子盐,它是不稳定的,通过 IR 和 ^1H NMR 光谱测定,表明与 $[(\text{CH}_3)_2\text{AsMo}_4\text{O}_{15}\text{H}]^{2-}$ 是同类型的。

此外,适当酸化钼酸盐溶液,可得到 $\text{Rb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RbNaMo}_3\text{O}_{16}$ 纤维状晶体,由 MoO_5 八面体共边构成无限长的双链。增加酸度,还可缓慢地制得多聚的五钼酸盐 $[\text{MMo}_5\text{O}_{16}\text{H}(\text{H}_2\text{O})]$,若 M 为钾盐,则是由 MoO_6 八面体构成三维的网状结构。

(2) 钼的杂多酸盐

将钼酸盐(钨酸盐、钼酸盐或铌酸盐)与一定氧化态的中心原子的盐溶液放在一起加热和酸化可制得杂多酸盐。目前已知可作为杂原子(或中心原子)的离子数近 70 个;例如 Be^{2+} , B^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , V^{5+} , Te^{6+} , I^{7+} 等,按杂原子与钼原子数的比例分类,钼的杂多酸盐可分为以下几个主要的类型:



1:12B型: $[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$

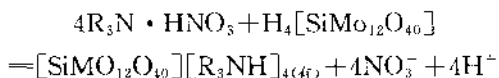
2:18型: $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}]^{6-}$

还有1:10型和2:17型等。

也可以按照杂原子的结构类型分为四面体型,八面体型和十二面体型。现分述如下:

①杂原子具有四面体结构的杂多钼酸盐

其中1:12A型是研究最多的一类杂多阴离子,一般用酸化法即可制得。采用有机溶剂萃取法、离子交换法可将反应所得的杂多阴离子分离出来。有机溶剂可以采用乙醚、三辛胺等。如在硝酸介质中生成硅钼酸盐,用三辛胺的甲苯溶液进行萃取,由于发生了阴离子交换反应,硅钼酸进入有机相而与反应物得以分离。反应式如下:



这类化合物中的 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 是1826年 Bergelius 发现的第一个杂多酸阴离子。以后又制得了铜与 As^{V} , Si^{IV} , Ge^{IV} , Ti^{IV} , Zr^{IV} 等杂原子组成的1:12杂多阴离子。它们在水中的溶解度较小;并易还原成蓝色,如磷钼蓝、砷钼蓝、硅钼蓝等,因此常可作为这几种杂原子的定量分析。

这类1:12A型的结构首先由 Kegglin 测得,因此常称为 Kegglin 结构,许多钨的杂多酸中也具有这种结构。这种结构单元由四组三个 MoO_6 八面体组成,每一组中有一个氧原子为三个八面体所共有。在整个结构中各个组之间是以共用氧原子而定位的。因此四个三方共用的氧原子位于中心四面体的棱角上,构成四面体穴,而杂原子位于四面体穴的中心。该结构具有 T_d 对称性。如图 25.15。

若将该结构中的四组三个 MoO_6 八面体中的一组转动 60° 后,再与其它三组共角相连,这样使其从 T_d 对称性改变为 C_{3v} 对称性。这样所得到的 Kegglin 结构与原有的 Kegglin 结构是同晶型的,但稳定性明显降低。依次转动 Kegglin 结构中每一组,可得相应的四

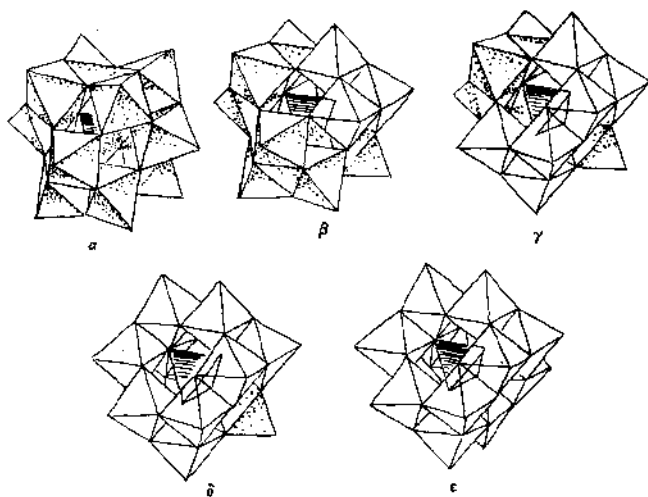


图 25.15 1:12A 型结构($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$)

Keggin 结构(α)的五个异构体,在 β, γ, δ 及 ϵ -结构中,一、二、三及四个 M_3O_{13} 集团旋转了 $\pi/3$

种结构,它们分别称为 α, β, γ 和 δ 异构体。目前已制得 P, As, Si 与 Mo 组成的 1:12 四面体型杂多酸的 α 和 β 异构体。

如果将 1:12A 型杂多阴离子 $[XMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 水溶液 ($X=P, As$) 放置较长时间(1—2 周),渐渐聚

合而成 $2:18[X_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ 阴离子,所形成的杂多酸为橙色($X=P$)和橙红色($X=As$),都极易水解。该杂多阴离子可以钾盐或铵盐晶体析出。这种离子可看作分别从两个 1:12A 型的 Keggin 结构中失去一组三个以共边相连的 MoO_6 八面体,然后通过共角连接在一起,这种 2:18 型杂原子四面体配位的结构又称为 Dawson 结构。如图 25.16。

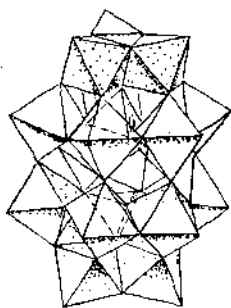


图 25.16 2:18 型结构

Keggin 结构的杂多阴离子可以失去一个 Mo, 而形成缺位的杂多阴离子 (lacunary), 如 $\alpha\text{-}[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, $\alpha\text{-}[\text{HGeMo}_{11}\text{O}_{39}]^{3-}$ 等, 这是一种 1:11 型杂原子为四面体结构的杂多阴离子。

② 杂原子具有八面体结构的杂多钼酸盐

这类结构是钼杂多阴离子的特征, 其中有 1:6 和 1:9 型两种, 钨很少有这样的结构, 特别是 1:6 型。

钼(VI)和碲(VI)或一些三价金属离子的化合物酸化时 ($\text{pH}=4-5$), 分别形成 1:6 型的杂多阴离子, 如 $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{M}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ 或 Rh)。这类结构是由位于一个平面上的七个八面体构成的, 六个共边的 MoO_6 八面体形成一个六角形, 环绕着杂原子 XO_6 八面体组成一个环。这类结构称为 Anderson 结构。如图 25.17 所示钼的这类杂多阴离子的钼盐、钾盐是白色或浅黄色的, 它们都易溶于水。

用过硫酸盐、过氧化物或溴水氧化中心原子的二价简单盐和仲钼酸盐可得 1:9 型杂原子八面体结构的钼杂多阴离子。已知的杂原子具有 Mn^{4+} 或 Ni^{4+} , 即 $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 和 $[\text{Ni}^{\text{IV}}\text{Mo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 。该结构是以 MoO_6 八面体为中心, 周围有九个共边的 MoO_6 八面体组成, 它可看作一个 MnMo_9 或 NiMo_9 的 Anderson 结构

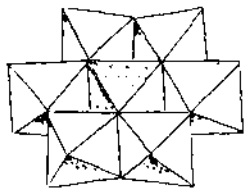


图 25.17 1:6 型杂多阴离子结构

中除去三个间位的 MoO_6 八面体, 然后在它的上面和下面分别接上三个 MoO_6 八面体。(图 25.18)。这类化合物虽然较少, 但它能使杂原子保持在少见的高氧化态, 引起了人们的研究兴趣。

③ 杂原子具有二十面体配位的杂多钼酸盐

这类结构的钼杂多阴离子中, 钼原子与杂原子的比例为 1:12, 为了与 1:12 型 Keggin 结构相区别, 将 Keggin 结构称为 1:12A 型, 这类结构称为 1:12B 型。

$[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ 是这类典型的例子, 该结构中的十二个 Mo 原

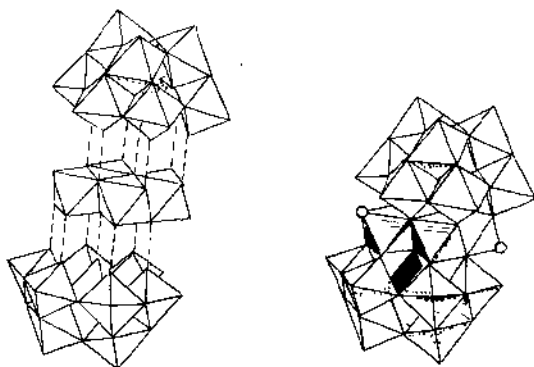


图 25.18 1:9 型杂多阴离子结构

子组成六个 M_2O_9 单元,每个 M_2O_9 单元是由两个 MO_6 八面体通过共面结合而成,六个 M_2O_9 单元通过共顶连接,构成十二配位。六个 M_2O_9 单元的阴影面,围成一个封闭式的二十面体,Ce 原子位于二十面体中心(图 25.19)。

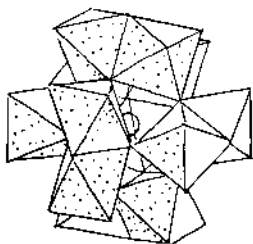


图 25.19 1:12B 型杂多阴离子结构

还制得了同类型的 $Th(IV)$, $U(IV)$, $Np(IV)$ 等的十二钼杂多酸盐,预计 $Pr(IV)$, $Nb(IV)$, $Pu(IV)$ 和 $Pm(IV)$, $Sn(IV)$ 也具有同类型的结构。

④ 钼的有机和金属有机杂多阴离子

钼的杂多阴离子与有机物分子相互作用,可形成具有有机分子组成的杂多阴离子,早在 1908 年 Miolati 和 1913 年 Rosenheim 就报道了这类化合物,但只是在近十几年来才对它的结构与性质进行了深入的研究,原因是这类化合物的研究可作为金属氧化物表面异相催化作用的模拟研究,还可能由此发现新的催化剂。

将化学计量的 MoO_4^{2-} 和 $(CH_3)_2AsO_2^-$ 离子的水溶液进行酸

化至 pH3~5, 可得到 $[(CH_3)_2AsMo_4O_{14}OH]^{2-}$, 它的结构是桥合的 R_2AsO_2 四面体像帽子一样盖在由四个共边共面的 MoO_6 八面体上。在非水溶剂中, 稳定的 $[Mo_2O_7]^{2-}$ 与醛类化合物反应可得 $[RCHMo_4O_{15}H]^{3-}$ ($R = CHCH_3, H, CH_3, C_6H_5, CF_3, CHO, (CH_3)O$)。除了上述 Mo 原子为四个外, 还可形成 5, 6, 8 和 12 个钼原子的有机杂多阴离子。如 $[(CH_3P)_iMo_5O_{21}]^{4-}$, $[(CH_3As)_2Mo_6O_{24}]^{4-}$, $[(HCO)_2Mo_8O_{28}]^{6-}$ 和 $[(HOAsO_3)_4Mo_{12}O_{34}]^{4-}$ 。

立体效应在这类化合物的化学中是很重要的, 如由共边、共角而组合在一起构成一个弯曲的 Mo_5O_{21} 环, 并提供了较小的三个氧原子的位置, 适合于 RPO_3 基团的结合; 而 Mo_6O_{24} 结构单元给出了较大的氧原子组成的三角位置, 适合于较大的 As 原子。因此钼原子为五个的钼有机杂多阴离子与有机磷化合物易于结合, 而钼原子为 6 个的, 则有机砷化合物比较合适(图 25.20)。

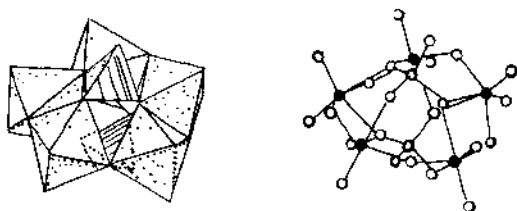


图 25.20 钼的有机和金属有机杂多阴离子结构

钼还能形成含金属有机化合物的杂多阴离子。在氯乙烯-甲苯混合溶剂中, $Mo_2O_7^{2-}$ 与 $(\eta-C_5H_5)_2TiCl_2$ 作用可得到 $(\eta-C_5H_5)_2Ti(Mo_5O_{18})^{3-}$ 阴离子, 它可看作是六钼酸型的多阴离子中有一个 MoO_4^{+} 被 $[Ti(\eta-C_5H_5)]^{3-}$ 所取代。所形成杂多阴离子的溶液或者固态化合物遇到潮湿空气都会分解。

2.7.6 钼的过氧化物

钼(VI)可形成几类过氧化物,它们的(O₂):Mo 比分别为 4:1,3:1,2:1和 1:1,还有比例尚未确定的化合物。

过量的 H₂O₂ 与中性或微碱性 MoO₄²⁻ 的溶液作用,可得到 M[Mo(O₂)₄] 这类红色盐(M=2Na, 2K, Ca, Sr, Ba, Co, Zn, (NH₄)₂);其中有些还可利用复分解反应制得。虽然[Mo(O₂)₄]²⁻ 离子在溶液中易于水解,但看来在固态中仍然存在。

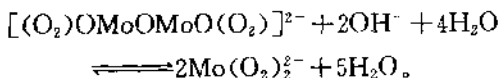
这些盐的组成还不很清楚。钠盐 Na₂MoO₈·2H₂O 在脱水时,也会失掉过氧化氢,这说明 H₂O₂ 只存在于含水结晶中;然而无水钾盐 K₂MoO₈ 却能制得。

钼的过氧化物非常不稳定,受冲击与加热就会爆炸,最终的分解产物是钼酸盐(MoO₄²⁻);中间分解产物对每个 Mo 原子来说含有 3,2 或 1 个过氧原子。

将上述四过氧钼酸盐进行热分解,可得到三过氧化物, M[MoO(O₂)₃](M=Ca, Sr)。Sr 的化合物呈砖红色。这些过氧化物可能不是单纯的化合物;分子式写为[MoO(O₂)₃]²⁻ 的离子可能是[Mo(O₂)₄]²⁻ 与二聚离子[(O₂)₂OMoOMoO(O₂)₂]²⁻ 的混合物,它们在水溶液中处于相互平衡的状态。

2:1 型的[MoO₂(O₂)₂]²⁻ 已肯定是二聚物[(O₂)₂OMoOMoO(O₂)₂]²⁻,其碱金属盐可从含高浓度 H₂O₂ 的碱金属钼酸盐的酸性溶液中制得。

2:1 过氧钼酸比四过氧钼酸化合物具有更好的热稳定性。热分析产物是钼酸盐;中间体可以是一过氧化物。在含高浓度 H₂O₂ 的溶液中存在着下列平衡:



1:1 过氧阴离子的盐类制法如下:中和 H₂O₂ 与钼酸、H₂O₂ 与钼酸盐的反应以及具有较高过氧原子比的过氧钼酸盐的分解反应。

早期文献报道了许多 $(O_2) : Mo$ 比例在 0 与 1 之间的过氧化物, 它们都是从含低浓度 H_2O_2 的钼酸盐和多钼酸盐溶液中制得。它们有时可写成像过氧多钼酸盐那样的分子式, 如 $Ba_5Mo_{12}O_{88}(O_2)_3 \cdot 18H_2O$ 。其他 Mo 的过氧化物还有过氧氟钼酸盐、过氧草酸盐、硫酸根过氧配合物以及由有机磷酸酯与钼酸、 H_2O_2 进行反应所得到的产物。

2.7.7 钼(V)的化合物

1. 钼(V)卤化物

用 $Mo(300-400^\circ C)$, PF_3 或 $Mo(CO)_6$ (或 $W(CO)_6$) ($25^\circ C$) 还原 MoF_6 可制得钼(V)卤化物, 在这个反应过程中会产生一些四氟化物, 但五氟化物因挥发性很大而易于分离。一般不使用 F_2 和 BF_3 , 因为这些试剂会将 Mo 和 Mo 的化合物氧化成 $Mo(VI)$; 然而在 $-75^\circ C$ 时, F_2 与 $Mo(CO)_6$ 发生反应会生成 Mo_2F_9 (可能是 $[MoF_3]^+[MoF_6]^-$ 或是 MoF_4 和 MoF_5 的混合物); 进一步加热到 $170^\circ C$ 使 MoF_5 蒸出, MoF_4 则成为不挥发的残渣。

煮沸的六氯丙烷与 MoO_3 反应是一个制备 $MoCl_5$ 的好方法, 反应 15min 产率为 90% (这个方法也可能用于制备 WCl_5)。还可使用其他方法如: Mo 的氯化作用或者 MoS_2 在 $400-500^\circ C$ 时氯化作用; MoO_3 与 CCl_4 , Cl_2 , $COCl_2$ 或 SO_2Cl_2 的反应, 或者 MoS_2 与 CCl_4 的反应。

$Mo(V)$ 氟化物是黄色固体 (m. p. $70^\circ C$, b. p. $209.9^\circ C$), 在 $165^\circ C$ 时歧化为 MoF_4 和 MoF_6 。 $Mo(V)$ 氯化物是黑色固体 (m. p. $190-194^\circ C$, b. p. $268^\circ C$), 空气中分解为热力学上更稳定的卤氧化物 $MoOCl_3$, 高温时分解为 $MoCl_4$ 和 Cl_2 。这些卤化物都易于水解, 它们没有像钨的类似物那样稳定。钼(V)的五溴化物和五碘化物都还没有制得。

钼(V)氟化物与 NbF_5 相似, 具有四聚结构; 四个钼原子处于一个平面上, 并通过氟原子桥合使每一对 Mo 原子连接起来 (图 25.21)。键长 (pm) 为: $Mo-F$ (端) 185 和 170; $Mo-F$ (桥) 206;

Mo—F(端)的键长较短,说明有反键存在。

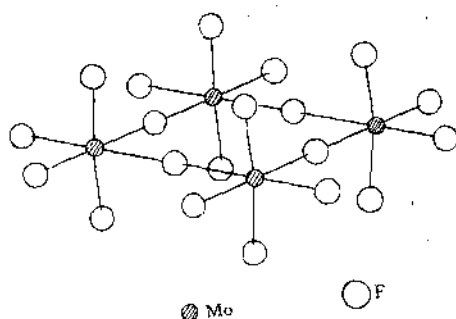


图 25. 21 MoF₆ 的结构

固态的钼(V)氯化物具有二聚八面体结构,可写成 Mo₂Cl₁₀, 与 Nb、Ta 的类似物相同,键长(pm)为:Mo—Cl(端)224;M—Cl(桥)253;Mo—Mo,383。Mo₂OCl₁₀是顺磁性物质,说明可以忽略两个钼原子的自旋偶合,它易从含氧溶剂中吸收氧形成钼氧化物,也能被胺还原成酰胺配合物。遇水很快水解。Mo₂Cl₁₀可溶于苯及极性溶剂,在溶液中它是以单体存在,并可能溶剂化。图 25. 22 和图 25. 23 分别列出了钼的卤化物与卤氧配合物的制备与一些反应。气相钼(V)氯化物为单分子的三角双棱锥结构。

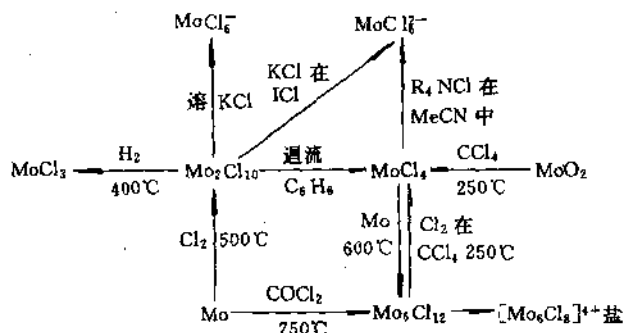


图 25. 22 钼的卤化物与卤氧配合物的制备

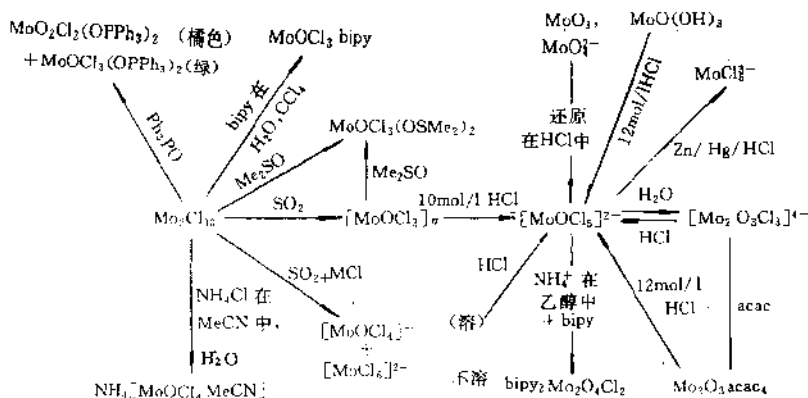


图 25-23 五氯化钼(V)氧化合物的制备与一些反应

2. 钼(V)的卤配合物和卤氧配合物

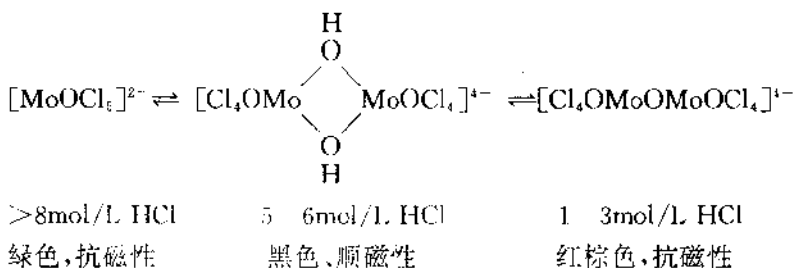
钼(V)的配合物研究比较多,特别是卤化配合物和卤氧配合物。在 IF_5 或液体 SO_2 中将 MI 与 MoF_5 放在一起反应,或者在封管中将 MF , $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和 SF_6 的混合物加热到 165°C ,都可得到氟配合物 $\text{M}[\text{MoF}_6]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$)。将 Mo 与 $\text{NOF}(\text{HF})_3$ 或者 MoF_5 与 NO 一起反应都可得到亚硝基的钼(V)氟配合物。 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 与 KI 在 IF_5 中反应可制得八氟化物 $\text{K}_3[\text{MoF}_8]$ 。 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$ 和 MoCl_5 在氯仿中反应可得 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{MoCl}_6]$,它的钾盐可存在于 $\text{MoCl}_5\text{-KCl}$ 的熔融体中,其光谱具有 $[\text{MoCl}_6]^-$ 的特征。

由于这些化合物易于水解,它们都不能从水溶液中析离,即使对微量潮气,它们都很敏感,并发生从白色到深蓝色这样不可逆的颜色变化。如果保持干燥,即使在加热时也非常稳定。

$[\text{MoF}_6]$ 离子的畸变四方晶体结构中具有四个长的和二个短的 $\text{M}-\text{F}$ 键,它的钾盐和钠盐的结构分别为 $\text{K}[\text{MoF}_6]$ (四方晶体) 和 NaCl (立方晶体) 结构。八氟配合物 $\text{K}_3[\text{MoF}_8]$ 的结构为立方体,室温时磁矩为 1.23B 。

有两个 $\text{Mo}(\text{V})$ 氟氧配合物,即 $\text{K}_2[\text{MoOF}_5]$ 和

$(\text{NH}_4)_2[\text{MoOF}_5]$ 。而已经报道的钼(V)氯氧和溴氧络合物则有两
种类型 $\text{M}[\text{M}(\text{O})_2\text{Cl}_2]$ 和 $\text{M}[\text{M}(\text{O})_2\text{Br}_2]$ $\text{M}[\text{M}(\text{O})_2\text{Cl}_2]$ 可由 MV 与

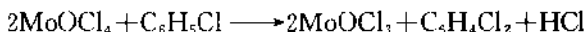


对 HBr 溶液中 Mo(V) 和 Mo(VI) 的平衡进行了紫外光谱研究, 说明它们呈二聚状态。1.0—8.6mol/L Mo(V) 的 HBr 溶液光谱可根据四种不同的二聚态来解释。当 HBr 浓度最高时, 主要形式为 $[\text{MoOBr}_4]^{2-}$, 如果 M 为六配位, $\text{PyH}[\text{MoOBr}_4]$, $\text{quH}[\text{MoOBr}_4]$, $\text{PyH}[\text{MoO}_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分子式可写成双桥二聚物形式。这样的结构与 MoCl_5 一致; $[\text{Mo}_2\text{O}_4 \cdot (\text{NCN})_6]^{4+}$ 离子也假设有相同的结构。

3. 钼(V)卤氧化物, MoOCl_3 与有机配位体的加合物

MoOCl_3 的卤氧化物有黑色的 MoOCl_3 (m. p. 295°C) 和 MoOBr_3 。其结晶形式与 NbOCl_3 相同, 即在共边的平面型 MO_2Cl_6 基团的无限链间, 氧原子形成桥链。此外, MoOCl_3 还有第二种单斜晶体的结构。

用氯苯还原 MoOCl_4 可得产率超过 90% 的氯氧化物, 其反应如下:



钼(V)的氯氧化物制备方法还有: 空气中 Mo(IV) 化合物的氯化作用; MoCl_5 和 MoO_2Cl_2 (或 MoO_3) 在熔融态的反应 (同时产生 MoCl_4); MoCl_5 与 SO_2 或 SO_2Cl_2 反应; 120°C 在惰性气氛中将 MoOCl_4 加热。将 Mo(VI) 的化合物电解还原所得几个产物中有一个是氯氧化物; 在沸腾的 CCl_4 中 MoO_2Br_2 和 PBr_5 反应可制得溴化物。加热时卤氧化物能升华并分解为 Mo(VI) 和 Mo(III) 的化合物。

许多有机分子与 MoOCl_3 能形成配合物, 以 MoOCl_4 , MoCl_5

和 MoOCl_3 为原料的制备方法如下： CCl_4 中配位体还原 MoOCl_4 的反应； MoCl_5 在湿乙醚、乙醇或湿 CCl_4 的溶液中与配位体的反应；没有溶剂的情况下 MoCl_5 与含氧配位体的反应；固体 MoOCl_3 与配位体的反应； MoOCl_3 在苯中与配位体的反应；一个配位体取代另一个配位体的反应。

MoOCl_3 配合物的磁矩一般近似于反自旋值，较强的 $\pi\text{-Mo-O}$ 键合作用使自旋-轨道耦合常数有所降低，这些配合物中大部分是八面体；但由于 Mo-O 键的影响，具有不可忽视的四方形畸变。紫外和可见吸收光谱说明八甲焦磷酸胺通过氧原子与 Mo(V) 键合，配合物中的 Mo(V) 是 6 配位，配合物溶于乙腈后，仍是一个非电解质。

4. 钼(V)的配合物和螯合物

钼(V)的配位化学远不及铬那样丰富，钼在大部分配位化合物中呈现 5+ 氧化态，而不像铬那样呈 2+ 和 3+ 氧化态。 Mo(V) 具有明显的生成二聚配合物的倾向，引人注目的结构特征是两个 Mo(V) 原子的自旋配对形成抗磁性的物质。

(1) 2,4,6-三甲基吡啶配合物

虽然 MoCl_5 可被吡啶、乙腈和苯腈这些配位体还原，但 MoCl_5 与 2,4,6-三甲基吡啶(L)反应，则可得到稳定的 Mo(V) 配位化合物。这个配位化合物在硝基甲烷中具有 1:1 电解质的导电性质。比较它的发射光谱与溶液光谱，说明固体中它也是以这种形式存在。其磁矩略低于反自旋值，但在其他 Mo(V) 配位化合物所具有的磁矩值的范围内。 Mo(V) 氯化物与叔烷基胺在一起无还原作用，但可生成 $\text{MoCl}_5 \cdot \text{NR}_3$ 型配位化合物。

(2) 乙酰丙酮配合物

MoOCl_3 与中性乙酰丙酮在温和条件下反应生成加合物；但在回流的苯中反应生成单体的螯合物 $[\text{MoOCl}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ ，同时由于乙酰丙酮中的 H^+ 被置换而放出 HCl 。所得的螯合物为深红色固体，溶于氯仿；暴露在空气中缓慢地发生水解作用、氧化作用或同时发生两个作用而分解。

已采用电导、磁化率、红外、可见、紫外和电子顺磁共振光谱对 β -双酮螯合物 $(C_2H_5)_4N[MoOX_3B]$ 的性质进行了研究 ($X=Cl, Br; B=$ 苯酰三氟乙酰丙酮、二苯甲酰基甲烷、六氟乙酰丙酮、噻吩甲酰三氟丙酮)。由它们的磁化率 ($\mu_{\text{有效}}, 1.63 \sim 1.87$) 和 EPR 光谱 (g 值, $1.947 \sim 1.982$) 说明了这些化合物在溶液与固态中都呈单体形式。由于自旋轨道偶合的降低, 磁矩接近于反自旋值, 这反映了氧基团—Mo 键的高度共价性。可以推测双酮基团的平面垂直于 O—Mo 键。如果是对称的 β -双酮, 这种结构的螯合物属点群 C_2 , 否则就是 C_1 。

双核钼(V)乙酰丙酮螯合物可从水溶液中 $(NH_4)_2[MoOCl_5]$ 与乙酰丙酮的反应制得, 也可在 HCl 溶液中用 Mo 还原 MoO_3 然后再中和获得。配合物的组成被认为是含有非线性 $O=Mo-O$ 基团的 $[(C_5H_7O_2)_2Mo=O]_2O$, 配合物具有抗磁性, 可能是沿着 $Mo-O-Mo$ 桥存在着 $d\pi-p\pi$ 的相互作用。

(3) 草酸配合物

$H_2C_2O_4$ 与 $(NH_4)_2[MoOCl_5]$ 反应可制得草酸配合物, $Ba[MoO_4(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (深红色晶体)。X 射线结构分析说明这个阴离子的组成为 $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$, 其结构是含有二个六配位的 Mo 原子处于共边的畸变八面体中, 两钼原子通过具有

在结晶学上称为二次轴的 $Mo \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ Mo \quad Mo \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ 环连接在一起, 即形成了

双核氧桥络合物, 其中两个钼原子非常接近, 而 Mo—O 的距离特别大 (从 $165 \sim 222\text{pm}$), 呈抗磁性, 具有明显的金属—金属键。其结构如图 25.24 所示。

(4) 二烷基二硫代氨基甲酸酯和黄原酸酯配合物

二烷基二硫代氨基甲酸酯与 $(NH_4)_2[MoOCl_5]$ 反应可制得 $[R_2(NCS)_2Mo=O]_2O$ 配合物 ($R=CH_3, C_2H_5$)。用 SO_2 还原钼酸盐-黄原酸酯溶液则可得到黄原酸酯配合物。二乙基黄原酸酯配合物具有线状的 $Mo-O-Mo$ 桥, 由于原子通过这个桥进行了配

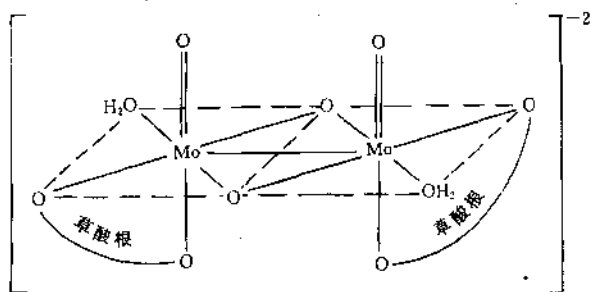


图 25.24 双核氧桥配合物 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 离子的结构

对,它呈现抗磁性。

(5)半胱氨酸和半光氨酸酯配合物

半胱氨酸钠与 Mo(V) 在水溶液中反应可制得结晶的双桥双核配合物,每个 Mo 原子配有 1mol 的配位体。半胱氨酸酯盐酸盐 ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) 与 Mo(V) 反应则生成单桥配合物;当这些紫红色的微晶固体溶于有机溶剂(如丙酮、乙腈)会发生配位体的排出,形成了类似于半胱氨酸配合物那样的双桥半胱氨酸酯配合物的黄色结晶。

(6)组氨酸配合物

在 Mo(V) 的微酸性溶液中 ($\text{pH}=4.6$),加入组氨酸后, Mo(V) 的氧化速度大大降低,这显然是由于形成了组氨酸— Mo(V) 的配合物;这个配合物不如 Mo(VI) —组氨酸配合物稳定。因为 Mo(V) 和组氨酸的溶液在一个较宽的场强范围内得不到 EPR 讯号,说明该溶液中不含有顺磁性物质,即配合物是二聚的。

(7)一些氨基乙酸盐配合物

Mo(V) 与一些氨基乙酸盐形成二聚配合物,如乙二胺四乙酸盐 (EDTA)、*dl*-1,2-丙二胺四乙酸盐 (PDTA), *N*-甲基亚氨基二乙酸 (MIDA) 和次氨基三乙酸 (NTA) (已用蛋白质的 NMR 测量进行了结构测定。)已分离得到 EDTA, PDTA 和 NTA 的配合物,前两个配合物都含有二氧桥双核钼的结构,而 NTA 配合物中的

桥合性质尚未被肯定。对 MIDA-Mo(V) 溶液的 NMR 测定, 已证明 MIDA-Mo 配合物的二聚性质。

(8) 氰钼酸盐

用 MnO_4^- 、 Ce^{4+} 等氧化剂可在水溶液中将 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ 氧化成 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$, 再以微溶性的 Ag^+ 盐形式将产物分离出来。如用 KCl 可将其转变为钾盐。 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ 盐呈黄色, 对光敏感, 并易于还原。

$\text{Mo}(\text{N})$ 和 $\text{Mo}(\text{V})$ 氰化配合物及其衍生物作为配位数为 8 的配合物, 引起了人们极大的兴趣。对于八个相等的配位体来说, 其对称性可能有下列五种: 阿基米德反棱柱体, D_{4d} ; 十二面体, D_{2d} ; 立方体, O_h ; 配位体对准两个端面上的三角棱柱, D_{3h} 和配位体对准两个旁边的三角棱柱, C_{2v} 。对氰钼(V)酸盐来说主要是前两种, 这两种在能量上是相近的。由冷冻的 $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ 甘油溶液的 ESR 光谱研究说明 $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ 在溶液中具有阿基米德反棱柱构型, 从 $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$, $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ 固态晶体中测定这个离子的 ESR 光谱获得的 g 值, 跟这个离子的十二面体结构相符, 具有 D_{4d} 结构的 $\text{Na}_3\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 D_{2d} 结构的 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3 \cdot [\text{Mo}(\text{CN})_8]$ 在能量上是相似的。

(9) 硫代双桥钼氧配合物

在一系列 $\text{Mo}_2\text{X}_2(\mu\text{-X})_2(\text{LL})_2$ 配合物中, LL 代表 S_2CNEt_2 , 主要是 $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{LL})_2$, $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})(\text{LL})_2$, $\dots\dots$ $\text{Mo}_2\text{OS}(\mu\text{-S})_2(\text{LL})_2$, $\text{MoS}_2(\mu\text{-S})_2(\text{LL})_2$ 。硫原子首先取代桥氧原子, 然后再取代端氧原子, 在这些配合物分子中, 没有配位体以顺式分布在 $\text{Mo}=\text{O}$ 或 $\text{Mo}=\text{S}$ 键的边上。

5. 钼(V)的生物无机化合物

钼是黄嘌呤氧化酶、醛还原酶和硝酸酯氧化酶的重要辅助因素。黄嘌呤氧化酶的分子中有八个 Fe 原子、二个 Mo 原子和二個键合于蛋白胍分子上的黄素腺嘌呤核苷酸。可以认为它是一种具有 $\text{Mo}-\text{S}$ 键的硫醇酶(thiol enzyme), 其中 Mo 的成键情况与硝酸酯氧化酶相似。

近年来合成了一些在生物学有兴趣的配位体与 Mo(V) 的配合物。如含硫配位体的二烷基二硫代氨基甲酸酯、黄原酸烷基酯、半胱氨酸和半胱氨酸酯,在这些配合物中显然有 Mo-S 键存在,假设与钼酶中存在的 Mo-S 键一样。目前由组氨酸与 Mo(V) 和 Mo(VI) 能形成配合物已得到了证明。

钼-酶中的 Mo(V) 十分明显地是以单体形式存在;有底物存在时黄嘌呤氧化酶中以及 Mo(V) 和硫醇的近中性水溶液中都可测到 $\text{Mo(V)}(d^1 \text{ 离子})$ 的 ESR 信号。另一方面,无配位体存在的水溶液中($<2\text{mol/LHCl}$), Mo(V) 发生二聚作用,形成抗磁性;如果水溶液中 HCl 浓度大于 10mol/L ,则全以单体形式存在;在 $4-10\text{mol/LHCl}$ 浓度范围内,单体和具有顺磁性的二聚物可同时存在。

黄素在 $\text{pH}6-7$,酒石酸存在时可将 Mo(VI) 还原成 Mo(V) 单体。ESR 研究表明测得单体消失的速率与溶液在 pH 值和酒石酸缓冲液的浓度有关。可以认为在有适当的配位体存在时,在生物学的 pH 范围内存在着高浓度的 Mo(V) 单体。钼酶中肯定会有钼(V)单体的这个结论是十分有意义的。

固氮酶中的钼铁蛋白是人们最感兴趣的钼的生物无机化合物。各种固氮酶的钼铁蛋白分子量不等,大都在 $220\,000-240\,000$,但其中 $\text{Mo}:\text{Fe}:\text{S}$ 之比大体相同。铁钼蛋白的 X 射线结构分析测定氨基酸序列的工作已在进行,但尚未得到详细的结果。

Shah 用溶剂(HCONHCH_3)萃取法从铁钼蛋白中分离出 Fe-Mo 辅基(常用 Fe-MoCo 表示),分子量约为 2000 ,其中 $\text{Mo}:\text{Fe}:\text{S}=1:8:6$,因此认为铁钼蛋白中含有二个 Fe_3MoS_6 , $2-4$ 个 Fe_4S_4 ,还可能有 $1-2$ 个 Fe_2S_2 ;而 ESR 和穆塞波尔谱研究说明存在 2 个 Fe_3Mo 簇和 4 个 Fe_4S_4 簇。

已进行铁钼辅基结晶和结晶培养的探索,但目前只得到无定形结晶。Hodgson 等用外延 X 射线吸收精细结构法(EXAFS)确定了 Fe-Mo 辅基中钼的微观环境;在 Mo 的附近有四个 S^* , $2-3$ 个 Fe ,可能还有 $1-2$ 个 SR (含硫有机配体),但无 Mo=O 键。 Mo

—Mo 铁在 300pm 以上而相距较远, Mo—S* 键长为 235pm, Mo=S(有机配体)键长为 247pm, Mo—Fe 距为 273pm。因此可以认为钼有三个配位层, 最近的是 S* 层, 其次为 Fe 层, 第三层由含硫残基的 S 组成。Hodgson 等根据 EXAFS 数据及与模型物对照提出的两种可能结构如图 25.25 所示。

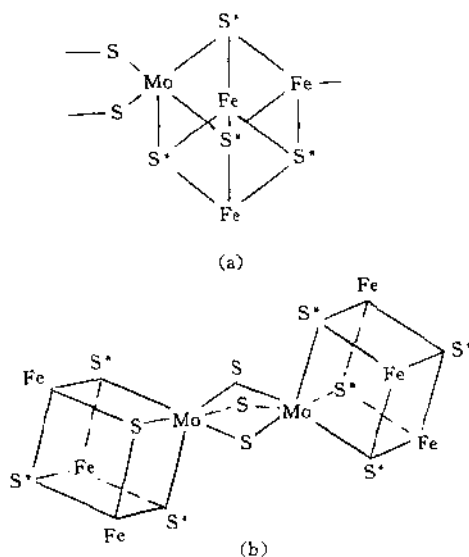


图 25.25 Hodgson 提出的 Fe-Mo 结构

我国科学家从 1973 年起也在固氮酶活性中心模型方面作了许多工作, 图 25.26 是卢嘉锡等提出的李合网兜模型。

卢嘉锡等认为 Hodgson 的闭式立方烷结构不能说明 Mo(V) 的催化活性, 提出钼原子应处于并联立方烷的中心, 且立方烷上必须有缺位(或易取代的配体)才能如网兜似的抓住进入的底物, 有利于底物分子的配位活化。

除了固氮酶本身的研究外, 人们还研究了过渡金属 N_2 配合物的制备与性质, 研究最详细的是钼的模板化合物 $[Mo(N_2)_2 \cdot (dppe)_2]$ ($dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$), 它可由 Mo 的卤化物与配位

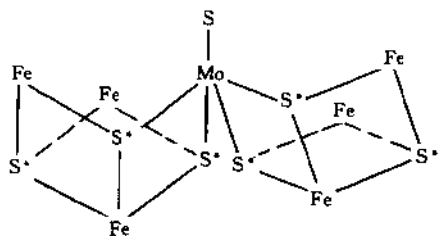
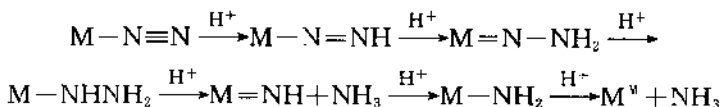


图 25.26 李合网兜模型

体在还原剂和 N_2 存在下反应得到。钼的双氮配合物加热时酰化，还能进行光化学的烷基化反应。对于每一个双氮配合物 $M(N_2)_2 \cdot (PMePh)_4$ 分子来说，一个 N_2 分子可转变成氨，另一个 N_2 分子则释放出来，假设是按下列步骤由 N_2 转变成 NH_3 的，其中有些中间体已得到证明。



6. 钼(V)的氧化物和氢氧化物

钼(V)氧化物是一种紫色化合物，可在 750°C 时将化学计量比的 Mo 和 MoO_3 混合物加热制得。它溶于热的酸中。将 Mo_2O_5 溶液氨化，可得 $MoO(OH)_3$ 沉淀；加热又变成 Mo_2O_5 。

由 $Mo(VI)$ 溶液控制电化学还原可方便地获得 $Mo(V)$ 溶液；也可控制一定酸度用 Hl , Ag 或 Hg 来进行还原。在 $Mo(V)$ 溶液中加入氢氧化物或乙酸钠，会产生棕色沉淀，这可能是 $Mo(OH)_5$ ，脱水则可得棕色产物 $MoO(OH)_3$ ，悬浮在碱溶液中的“钼蓝”进行歧化反应和 $K_2[Mo(OH)_2(CN)_4]$ 溶液的空气氧化作用可得到 $Mo(V)$ 与 $Mo(VI)$ 在一起的混合物。

2.7.8 钼(IV)的化合物

1. 钼(IV)卤化物

钼(IV)卤化物的制备方法如下:

MoF_4 将 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和 F_2 在 -75°C 反应制得的 Mo_2F_9 进行热分解,得到非挥发性的绿色固体,即为产物 MoF_4 (Mo_2F_9 可能是一个混合价态化合物, $[\text{MoF}_3]^- [\text{MoF}_6]^+$); 350°C 时 MoS_2 与 SF_4 反应也可制得 MoF_4 。

MoCl_4 MoCl_5 与 C_6H_6 进行还原反应; Mo 与 CCl_4 和 O_2 的反应; MoCl_3 (500°C) 或 MoCl_2 (700°C) 的歧化反应; 250°C 时 MoCl_3 与 MoCl_5 的反应均可制得 MoCl_4 。

MoBr_4 MoBr_3 (60°C) 或 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的溴化反应可制得 MoBr_4 。

$\text{Mo}(\text{N})$ 卤化物易于氧化和水解,加热时发生歧化反应,如氯化物分解为 MoCl_5 和 MoCl_3 (高于 170°C) 或者 MoCl_3 和 Cl_2 (真空 150°C); 溴化物分解为 MoBr_3 和 Br_2 ; MoI_4 分解为 MoI_3 和 I_2 ; 相应的钨化合物在这方面较稳定。 $\text{Mo}(\text{N})$ 卤化物的熔点为: MoCl_4 , 317°C ; MoBr_4 , 337°C ; MoI_4 , 417°C 。这些化合物的热力学性质已由 Fergusson 总结; 但相当部分的数据是估计出来的。

将 MoCl_5 和四氯乙烯置于 CCl_4 中,在干燥无氧的条件下回流加热 2.5—4d,也可方便地制得 MoCl_4 ,反应如下:

$2\text{MoCl}_5 + 2\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2 \longrightarrow 2\text{MoCl}_4 + \text{Cl}_3\text{CCCl}_3$ 这种反应可使黑色产物 MoCl_4 的产率高达 85%—90%; 所得氯化钼(N)为 $\alpha\text{-MoCl}_4$, 不同于高温所得到的 $\beta\text{-MoCl}_4$ 。

$\alpha\text{-MoCl}_4$ 的结构可能是组成线性链状共边八面体,室温时 $\alpha\text{-MoCl}_4$ 呈现较低的磁矩(0.85B),在这个化合物中可能有边缘的 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键合作用(marginal)。将 $\alpha\text{-MoCl}_4$ 加热到 250°C 可转变成 $\beta\text{-MoCl}_4$ 。

最近发现 $\beta\text{-MoCl}_4$ 具有独特的结构,它是以共边的 MoCl_3 八面体组成六聚环状分子 $(\text{MoCl}_4)_6$, $\text{Mo}-\text{Cl}$ 220pm, $\text{Mo}-\text{Cl}$ 245—281pm, $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ 367pm。它的磁矩为 2.42B,和较短的 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 距离相比说明了 $\beta\text{-MoCl}_4$ 中没有 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 的键合作用。

$\text{Mo}(\text{N})$ 的氟络阴离子配合物十分容易水解,它的制备就很困

难。在液体 SO_2 中用 NaI 还原 MoF_6 可制得 $\text{Na}_2[\text{MoF}_6]$ ，它在空气中缓慢地分解。将 MCl 和 MoCl_5 混合物熔化，以及在 ICl 或液体 SO_2 中使 MCl 和 MoCl_5 发生反应都可制得氯配合物 $\text{M}[\text{MoCl}_6]$ (M = 碱金属，如 Cs 或 Rb ，或者铵)；该配合物也可用类似的方法制得。胺的盐酸盐与 $\text{MoCl}_4 \cdot 2\text{RCN}$ (R = 甲基或正丙基) 发生反应，可十分容易地制得相应的铵盐。室温时， $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ 和 $[\text{MoBr}_6]^{2-}$ 组成的盐磁矩介于 2.08—2.44B。 $\text{K}_2[\text{MoCl}_6]$ 为立方体结构，其中 $\text{Mo}-\text{Cl}$ 距离为 231pm。这些化合物在潮湿空气中都会水解。

目前已知唯一的 Mo(V) 卤氧化物是青铜色的 MoOCl_3 ，可由 MoCl_3 和 MoO_3 或 Cl_2 与 MoS_2 反应制得。这个化合物可能具有与 Nb 、 Ta 化合物相似的多聚体结构。

2. 钼(V)的配位作用和螯合物

钼(V)氯化物与有机分子形成的加合物可认为是六配位钼(V)的配合物。通常将钼(V)氯化物用含氮配位体(如吡啶、2,2'-联吡啶、 RCN ， R = 甲基、乙基、正丙基、苯基)进行还原，生成两类 Mo(IV) 的配合物 MoX_4L_2 和 MoX_4B (L = 单配位体； B = 双配位体)。还可利用 $\text{MoCl}_4 \cdot 2\text{RCN}$ (R = 正丙基) 与下列试剂的置换反应制得另一类配合物 $\text{MoCl}_4 \cdot 2\text{L}$ (L = 四氢呋喃、戊撑氧化物、 α -皮考啉、吡啶、三苯基膦氧化物)。氰化物与 2,2'-联吡啶或 1,10-氮杂菲的置换反应可制得 $\text{MoCl}_4 \cdot \text{B}$ (B = 双配位体) 这类配合物。

Mo(V) 卤化物很不稳定，并常被含氧配位体氧化，因此制备它的配合物就十分困难。在隔绝空气与潮气的条件下，用各种含氮配位体与 MoX_4 反应可制得 MoX_4 的加合物，如： $\text{MoCl}_4 \cdot 2\text{RCN}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$)； $\text{MoCl}_4 \cdot 2\text{Py}$ (Py = 吡啶)； $\text{MoCl}_4 \cdot \text{B}$ ($\text{B} = 2,2'$ -联吡啶或 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基乙二胺)，溴化物只与 2,2'-联吡啶、乙腈和苯腈形成配合物。吡啶还原 MoCl_4 和 MoBr_4 时，如果反应时间足够长，可生成 $[\text{MoPy}_3\text{Cl}_3]$ 和 $[\text{MoPy}_3\text{Br}_3]$ 配合物；用吡啶与三卤化物发生反应也能得到上述相同的产物。

已经对好几种 Mo(V) 的氰化配合物进行了研究。八氰钼

(IV)酸盐, $K_3[Mo(CN)_8]^{6-}$ 可在 KCN 溶液中, 将 $Mo(IV)$ 化合物进行反应制得, X 射线结构测定说明所得晶体中的 $[Mo(CN)_8]^{6-}$ 具有十二面体结构; 拉曼和红外光谱数据证明溶液中这个络阴离子具有阿基米德反棱柱体结构。标记 CN^- 与 $[Mo(CN)_8]^{4-}$ 的交换反应, 在见光时 ($pH=10$) 慢慢发生; 在暗处 ($pH=4-12$) 则几乎不进行, ^{99}Mo 在 $[Mo(CN)_8]^{4-}$ 与 $[Mo(CN)_8]^{3-}$ 之间的交换进行很快, 因为这是在两个非常类似的同晶离子之间的电子交换; 其活化能可被忽略。

胼还原仲钼酸铵溶液后, 再加入氨水可得到 $MoO(OH)_3$ 沉淀, 将这个氢氧化物与 KCN 和 KOH 反应则得到红紫色的顺式二氧配合物, $K_4[MoO_2(CN)_4] \cdot 6H_2O$ 。无水的配合物呈棕褐色, 溶于水呈蓝色溶液; 红紫色的水合物溶于水中也呈蓝色。溶液的 pH 为 11 和 7.0 时, 其组成分别为蓝色的 $K_3[MoO(OH)(CN)_4]$, 和绿色的 $K_2[Mo(OH)_2(CN)_4]$ 。水溶液易被空气氧化, 但 pH 为 8 或更高时, 氧化速率不大。经过相当长的时间后, $K_2[Mo(OH)_2(CN)_4]$ 水溶液会氧化并沉淀为棕色的 $MoO(OH)_3$; 在醇溶液中则被氧化成蓝色的化合物 $K_6[Mo_2^{IV}Mo^{III}(CN)_8O_6] \cdot 2H_2O$ 。

水溶液中的 $[Mo(CN)_8]^{4-}$ 离子接受与 $d-d$ 带跃迁能级相当的光波 (365nm), 会产生光化学反应, 经过几个中间体后, 转变成八配位的 $[M(CN)_4(OH)_4]^{4-}$ 。这个形式曾被长期承认, 但最近已证明产物应是六配位顺式二氧配合物 $[MoO_2(CN)_4]^{4-}$ 。

3. 钼(IV)的氧化物

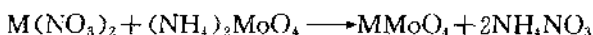
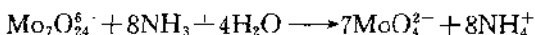
钼(IV)氧化物 MoO_3 的制备方法有 Mo 的控制氧化和 MoO_3 的控制氢还原。适用于结构测定的纯氧化物可用电解多钼酸盐 ($K_2O \cdot 5MoO_3$) 溶液的方法制得。钼(IV)氧化物不溶于水; 在非氧化性的酸、碱溶液和熔融盐中都呈化学惰性, 但可溶于氧化性的溶液中。在 $1777^\circ C$ 无空气存在时 MoO_3 分解为金属 Mo 和挥发性的 MoO_3 。有空气存在时, MoO_3 加热就可转变为 MoO_3 , $300^\circ C$ MoO_3 与氯气反应生成 MoO_2Cl_2 , 高温时与卤代烷反应生成 $MoCl_4$ 。

结晶的 MoO_3 呈紫色或棕色。具有变形的金红石结构, 由无限

的在相反方向共边的 MoO_6 八面体链组成; $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键矩的长短沿链的方向交替地变化, 长的为 310pm, 短的为 250pm。它是抗磁性并呈半导体性质, 含有金属-金属键。 MoO_2 的一些热力学性质如下: $\Delta G^\circ_{298} = 3018.31 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ_{f, 298} = 2459.6 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ_{298} = 50.02 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。

4. 钼(IV)酸盐

用氢还原 BaMoO_4 , SrMoO_4 可制得钡和锶的钼(IV)酸盐。初始原料 MMoO_4 ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$) 由仲钼酸铵制取, 反应如下:



BaMoO_4 和 SrMoO_4 分别呈紫红色或砖红色, 具有立方钙钛矿结构, 晶胞参数为 404.00pm (BaMoO_4) 和 397.51pm (SrMoO_4)。这种结构适于研究阳离子-阴离子-阳离子或超交换相互作用。它们都呈金属性, 如电阻随温度的增加 ($-190-180^\circ\text{C}$) 而递增。

2.7.9 钼(III)的化合物

1. 钼(III)卤化物和卤配合物

MoX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的制备方法如下:

MoF_3 400°C 封管中, 用 Mo 还原 MoF_5 ; H_2 或 SbF_3 还原 MoF_5 。

MoCl_3 Mo, H_2 或烃类还原 MoCl_5 ; HgCl_2 氧化 Mo。

MoBr_3 MoBr_4 的还原作用; Br_2 或 HgBr_2 氧化 Mo。

MoI_3 300°C 封管中 Mo 与 I_2 的反应; 如果温度太高会形成 MoI_2 。将 MoO_3 的 HCl 溶液进行电解还原可得到 MoCl_3 的水溶液。

Mo(III) 卤化物非常惰性, 不溶于水。它们的颜色和估计的熔点分别为: 氯化物, 棕红色, 1027°C ; 溴化物, 绿色, 977°C ; 碘化物, 黑色, 927°C 。 MoF_3 是一个非挥发性的棕色固体, 真空中温度高达 600°C 时仍很稳定。 MoCl_3 在熔融前会分解成 Mo, MoCl_5 和 MoCl_4 。

卤配合物已知有下列几类： $M_3[MoF_6]$ ($M = NH_4, K$)； $M_2[MoX_5H_2O]$ 和 $M_3[MoX_6]$ ($X = Cl, Br$ ； $M =$ 碱金属或 NH_4^+)； $(NH_4)[MoCl_5] \cdot NH_4Cl \cdot H_2O$ ； $K_3[MoCl_6] \cdot 4KCl \cdot 6H_2O$ ； $M_3[Mo_2X_9]$ ($M = K, Rb, Cs$, 胺类； $X = Cl, Br$)。早期文献报道的卤氧化物有 $MoOCl \cdot 4H_2O$, $MoOBr \cdot 4H_2O$ 和 $MoOF \cdot 3.5H_2O$ 以及卤氧配合物如 $[MoOCl_3 \cdot 3H_2O]$, $[MoOHCl_3 \cdot 3H_2O]$, $[MoF_4]^-$ 和 $[Mo_2F_9]$ 。

将 $K_3[MoCl_6]$ 和 KHF_2 的混合物熔融可制得棕色配合物 $K_3[MoF_6]$ 立方体，其中六个 $H-F$ 键长为 $195\mu m$ ；磁矩为 $3.2B$ ($25^\circ C$)。电解还原或用钾汞齐还原 MoO_3 的 HCl 溶液时可得到一系列的八面体钼氯配合物。颜色变化为绿色、棕色最后为红色。配合物 $[MoCl_6]^{3-}$, $[MoCl_5(H_2O)]^{2-}$ 和 $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ 与较大的金属阳离子所组成的盐可以分离出来。它们在干燥空气和 HCl 溶液中都稳定，并且是强还原剂。在稀溶液中， $[MoCl_6]^{3-}$ 离子很容易水合，将 K_3MoCl_6 溶解在含水的 CF_3SO_3H 中，再用离子交换纯化可得对空气敏感的黄色水合离子 $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ ， K_3MoCl_6 与熔融的 KHF_2 反应产生棕色立方体结构的 K_3MoF_6 。在液氨中钼(Ⅲ)的卤络阴离子， $[MoX_6]^{2-}$ 歧化成不溶于反应混合物的双核配合物和可溶性的 $Mo(V)$ 的氨配合物。

$MoCl_3$ 有两种晶形，即 Cl 原子处于六方密堆积和立方密堆积的排列，其中成对的钼原子穿过一共有边处于相邻八面体空穴中，其间距为 $276\mu m$ 。这说明了 $MoCl_3$ 中有 $Mo-Mo$ 键的存在，同时磁性的测定结果也与此相符。二聚离子 $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ 呈抗磁性，并可能具有像 $[W_2Cl_9]^{3-}$ 那样的结构，即由两个共享一个面的畸变的 $MoCl_6$ 八面体组成，其中金属—金属键较短，也说明了存在金属—金属键。

2. 钼(Ⅲ)的配位作用和整合作用

钼(Ⅲ)不像铬(Ⅲ)那样形成数以千计的特征的配位化合物，但是钼(Ⅲ)的配位化学还是比较丰富的。一些配合物，如 $[Crpy_3Cl_3]$ ($py =$ 吡啶)的相似物， $[Mopy_3X_3]$ ($X = Cl, Br$) 已经得到了

研究。钼(Ⅲ)的这类配合物可由 Mo(Ⅲ) 卤化物与无水吡啶反应制得;在封管中将 MoCl_3 与吡啶加热到 270°C , 或者将 MoBr_3 与吡啶放在一起回流加热, 分别得到 MopyCl_3 和 MopyBr_3 。钼(Ⅲ)的氯化配合物 Mopy_3Cl_3 也可用吡啶及其衍生物与 $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ 反应制得。

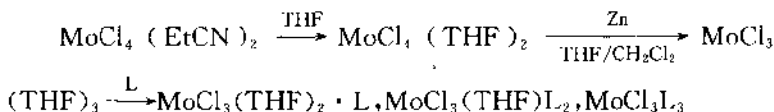
与吡啶的作用相反, 乙基胺和二乙胺会引起 MoBr_3 的溶剂化分解, 产生棕色的 $\text{MoBr}(\text{NHCH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$ 和紫色的 $\text{MoBr}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ 。这两个化合物都不溶于胺和苯中, 但溶于烷基腈并可生成加合物, $\text{MoBr}_3 \cdot 3\text{RCN}$, 它可进一步用来制取其他化合物。

钼(Ⅲ)可形成一种异硫氰酸根离子 $[\text{Mo}(\text{NCS})_6]^{3-}$, 所生成的化合物 $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是同晶型的, 在空气中不稳定, 但加合物 $\text{M}[\text{Mo}(\text{CNS})_6] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{L}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{NH}_4; \text{L}=\text{HCl}, \text{KHC}_2\text{O}_4, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}, \text{CH}_3\text{COOH}$) 则十分稳定。藉助乙酸加合物的单晶 X 射线结构测定, 测得这个络离子的结构如下: 正交晶系 (空间群 $Pm2_1n$); a, b 和 c 分别为 1354.7, 856.8 和 966.0 pm; 络离子是八面体结构, 六个 SCN 基团通过 N 原子与 Mo 键合, 这样 Mo 为 6 配位, H_2O 分子不与金属直接配位。

Mo(Ⅲ) 的氰化配合物的黑色晶体可在 KCN 和 $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ (或者在无空气的水中的 $[\text{MoCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$) 的乙醇溶液中得到它的沉淀。 Mo(Ⅲ) 的氰化络合阴离子室温时的磁矩为 1.75B, 说明只有一个未成对的电子存在, 与 $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}$ 八面体不同, 因此它可能是低对称性的 $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$ 或 $[\text{Mo}(\text{CN})_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{4-}$, 在空气中可氧化成 $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ 。

将 $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ 与 KCN 在 550°C 熔融可产生深红色 $\text{K}_2[\text{Mo} \cdot (\text{CN})_5]$, 它在固态和溶液中的磁矩分别为 0.6B 和 0.9B, 这两个数值都大大低于 $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (1.75B) 和 $\text{Mo(Ⅲ)}-6$ 配位配合物 (3.70—3.80) 的数值, 因此在 $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{2-}$ 中有可能存在金属—金属键。

$K_4[Mo(CN)_8]$ 用氢气还原可产生 $Mo(II)$ 配合物 $K_4[Mo \cdot (CN)_8]$;如果在干燥空气中用甲醇提取,产物又会氧化成 $Mo(III)$ 配合物, $K_3[Mo(CN)_6]$ 以四氢呋喃作溶剂, $MoCl_4(EtCN)_2$ 作原料,可合成一系列中性六配位的钼(III)配合物,这是一种较有用的方法。例如:



乙酰丙酮(acac)配合物 $[Mo(acac)_3]$ 可由下法制得:将 $(NH_4)_2[Mo \cdot Cl_5 \cdot H_2O]$ 和乙酰丙酮溶液进行中和;电解还原钼酸铵溶液产生 $Mo(III)$ 和乙酰丙酮的溶液然后再进行中和;将 $Mo(CO)_6$ 和乙酰丙酮的混合物进行回流加热。 $[Mo(acac)_3]$ 是一种螯合物,为紫色固体结晶(m. p. 228—330°C),在空气中氧化产生含钼(V)的产物,在真空中升华,溶于苯、二苯甲酮、吡啶和 CCl_4 而不会分解,甚至在热水中也不分解。虽然它的一般性质与铬的类似螯合物相像,但是铬(III)化合物的惰性与钼(III)化合物易于氧化的性质是截然相反的。草酸配合物如 $[Mo_2O(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$ 和 $[Mo_4O_3 \cdot (C_2O_4)_3] \cdot 12H_2O$ 也已经得到了研究。

3. 钼(III)的氧化物和氢氧化物

将 $Mo(OH)_3$ 脱水或在 MoO_3 的液氨溶液中加入钾与其作用,均可制得 Mo_2O_3 。这个无定形的氧化物与水作用可转变成水合物,溶于 HCl 则得 $Mo(III)$ 溶液。

借助钼酸铵溶液的催化氢化作用或将碱作用于 Mo^{3+} 溶液都可制得氢氧化钼(III) $(Mo(OH)_3)$ 。 Mo^{3+} 溶液的制备方法有用 Zn , Cd , Pb 或它们的汞齐在无空气存在下还原钼酸铵盐溶液和电解还原钼酸盐溶液。

2.7.10 钼(II)的化合物

1. 钼(II)的卤化物及含 $[Mo_6X_8]^{4+}$ 的化合物

钼(II)的化学大部分内容是钼(II)的卤化物及其衍生物的化

学。钼(Ⅱ)和钨(Ⅱ)的化学是十分特殊的,因为钼在这个低价氧化态中常常生成很强的金属—金属键和金属簇状化合物。这些原子簇在化学反应中保持它的完整性;除非有激烈的反应条件,它才会发生变化。

钼(Ⅱ)氯化物的制备方法如下:MoCl₃的歧化反应,Mo与COCl₂的氧化反应以及Mo与MoCl₅、MoCl₃或MoCl₄在一起熔融进行反应。粗产品溶于HCl,将氯酸分离,再在真空中加热到200℃转变成氯化物,从而得到纯化。钼(Ⅱ)的溴化物可由MoBr₃分解或将Mo在600—650℃进行溴化而制得。将MoCl₂和LiBr混合物熔融,然后用水把所形成的LiCl提取掉,这样就能制得钼(Ⅱ)溴化物,钼(Ⅱ)碘化物则可用MoCl₂与LiI以上述类似的方法制得。制备碘化物的其他方法还有:Mo(Ⅳ)或Mo(Ⅵ)氧化物与AlI₃反应和在高于MoI₃的分解温度时Mo与I₂的反应。

卤化物MX₂(M=Mo,W;X=Cl,Br)是同晶形的。Mo(Ⅱ)卤化物的结构单元为[Mo₆X₈]⁴⁺。六个Mo原子形成直接的金属—金属键,组成一个八面体,这个八面体又以每个顶点处于一个立方体的内部,即Mo原子处于立方体的面心,立方体的角为卤素原子占据(图25.27)。 $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ 簇中的金属—金属键间距为263pm,而在Mo金属中则为273pm。

每个单元中的金属原子都能再与另一单元中的金属原子键合,为了形成二维结构,卤化物中有四个卤素原子与相邻的簇进行桥合。任何一个原子簇[Mo₆X₈]⁴⁺都要达到电荷平衡。有二个电荷来自仅与它结合的卤素原子;另外的二个电荷可来自与其相邻的四个原子簇共有四个卤素原子,即 $\frac{1}{2} \times 4$ 电荷,或者来自与它结合的二个卤素原子。这些卤化物的通式因此可写为[Mo₆X₈]Y₄;X和Y可能相同,但所有用X,Y(X=Cl,Br,I)组合形成的混合卤化物也都能制得。

从简单的起始物质(可能是单体)形成原子簇的机理并不清楚,但是根据所得到的某些八面体结构的中间物如{[Mo₆Cl₈]

$\text{Cl}_6\}^{2-}$ 和 $\{\text{Mo}_4\text{I}_7\text{I}_4\}^{2-}$ 有可能搞清这些问题。将 MoCl_5 , Mo 和 S, Se 或 Te 一起放在密封管中加热, 可得到组成为 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{S}$ (或 Se, Te 的相似物)。它们都含有以桥合氯原子连接在一起的 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{S}]^{4+}$ 结构单元。由于 $\mu_3\text{-S}$ 与 $\mu_3\text{-Cl}$ 原子十分相像, 以致原子簇的结构单元可任意地畸变。还存在着分子式为 $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ 和 $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ 这样的混合物, 就如混合的金属硫化物, 它们在低于 $\sim 14\text{K}$ 时都是超导体。各种 $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ 化合物都呈现抗磁性, 因此可以认为: $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ 中的 6 个钼原子共贡献 $6 \times 6 = 36$ 个价电子, 其中 4 个转移到反离子上, 即产生净电荷, 8 个与原子簇内的八个氯原子键合; 还有 24 个价电子沿着金属原子八面体的十二条边提供给 M—M 键, 这就使得 $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ 能保持一个稳定的六核中心, 化学上保持自己的独立实体。

$[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ 总是在化学上保持一个实体, 就如一个六配位的中心, 八个 X 在水溶液中是惰性的, 但许多配位体能占据这原子簇中空着的六个位置, 它们可被其它配位体取代而不对原子簇有影响。将 MoBr_2 和 MoI_2 溶于 HX 酸中, 会生成 $\text{H}_2[(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{X}_6]$ 和 $\text{H}_2[(\text{Mo}_6\text{I}_8)\text{X}_6]$, 加热则分解为 $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{X}_4$ 和 $[\text{MoI}_8]\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。这些酸与吡啶和四乙基胺阳离子可形成稳定的盐类。

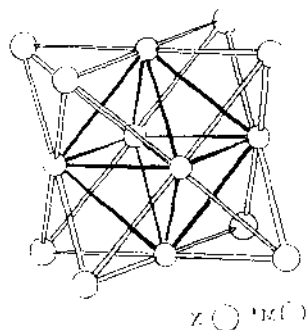


图 25.27 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ 簇状结构

$[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ 原子簇常常与另外六个单配位体结合在一起, 如: $[\text{Mo}_6\text{Cl}_6\text{L}_6](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{MoCl}_8\text{L}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4]$ 和 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{N}$, N -二甲基甲酰胺, 二甲基亚砷, 其中过氯酸根离子不参加配位, 而所有 L 分子和 CH_3SO_3^- 离子都通过氧原子与 Mo 原子配位。 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ 原子簇与多元配位体作用则可形成 $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{X}_2\text{B}_2\text{X}_2$ 和 $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{X}_3\text{T}]\text{X}$ ($\text{B} =$ 双配位体如联吡啶, α -菲绕啉; $\text{T} =$ 三元

配位体,如三吡啶)。

所有这些结果都说明 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ 簇在一般条件下可保持不变的性质;要改变它的结构必须有激烈的条件。在室温时惰性气体中 $\text{Mo}(\text{I})$ 卤化物与甲醇钠和乙醇钠反应后均保持 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ 簇的结构,产物为结晶状的配位化合物, $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{COR})_6]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)。如果将溶剂蒸出,将反应混合物的温度增高到 150°C ,则原子簇中的氯原子可被取代,产物为 $\text{Na}_2\{[\text{Mo}_6(\text{OCH}_3)_8](\text{OCH}_3)_6\}$ 。Cotton 等研究了 $\text{M}_2[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{Y}_6]$ 这类化合物的远红外光谱,其中 $\text{X} = \text{Cl}$, 或 Br ; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 和 $\text{M} = (\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}$ 或 Cs 。阳离子对光谱的影响可以忽略, Mo-Mo 的伸展频率约为 230cm^{-1} 。

2. 钼(Ⅰ)的多重键化合物

钼(Ⅰ)可以形成几百种多重键的化合物,其中许多在室温、空气中都是稳定的,而钨的这类化合物,至今还寥寥无几。钼钨有这样的差别其原因还不清楚。在二甘醇二甲醚中, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 与乙醇反应可产生钼(Ⅰ)乙酸盐 $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ (图 25. 28a),产率大于80%,这个黄色物质具有热稳定性,但在空气中 25°C 放置一周后部分分解;在 0°C 浓盐酸水溶液中可得产率大于80%的红色 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 离子,(图 25. 28b)它可形成各种在空气中很稳定的盐类而被分离出来。钼(Ⅰ)乙酸盐是三斜晶体,空间群 $P1$,晶胞参数为: a, b 和 c 835, 546 和 750pm; α, β 和 γ $82.9^\circ, 105.1^\circ$ 和 105.1° 。具有中心对称, Mo-Mo 键矩为210pm,这样短的键矩说明有金属-金属键的存在,这种结构首先是从 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 中发现的。其他二价金属离子如 $\text{Cr}(\text{I}), \text{Cu}(\text{I})$ 和 $\text{Rh}(\text{I})$ 也形成类似的乙酸盐,但都有另外一个中性配位体存在。

$\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ 和 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 的许多反应总结在图 25. 29 中,在简单的配位体交换反应中,具有四重键的 Mo^{4+} 结构单元总是保持独立的整体。有的反应产物是单核的。如未氧化的 $[\text{Mo} \cdot (\text{CNR})_7]^{2+}$ 和氧化的 $[\text{MoOX}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ 。有氧存在时, $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 与硫酸反应生成 $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$,由于失去一个电子,使 Mo-Mo

键级降低至 3.5。在氧气中与磷酸反应则生成仅含三重键的 $[\text{Mo}_2 \cdot (\text{HPO}_4)_4]^{2-}$ 、 $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{1-}$ 、 $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$ 和 $[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4]^{2-}$ 的键级分别为 4.0、3.5 和 3.0，这与它们的键长逐步增加，依次为 211、216 和 223pm 是相一致的。

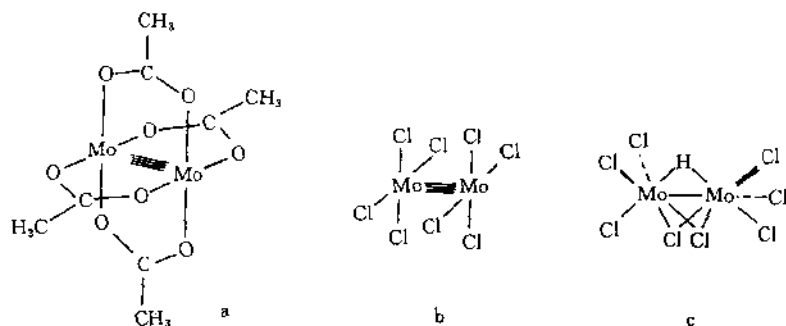


图 25.28 $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4[\text{Mo}_2\text{Cl}_3]^{4-}$ 、 $[\text{Mo}_2\text{X}_6\text{H}]^{3-}$ 离子的结构

$\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ 在接近 300°C 时与气相 HCl 、 HBr 或 HI 反应生成二卤化物 $\beta\text{-MoX}_2$ ，它不同于熟知的“ MoCl_2 ”，而是 Mo_6 簇状化合物。所得的粉末 $\beta\text{-MoX}_2$ 尚未进行结晶学研究，但它们的化学性质说明它们具有四重键键合的 Mo_2 结构单元。 $[\text{Mo}_2 \cdot (\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ 或 $\text{Mo}_2\text{Cl}_3^{4-}$ 与 HX 水溶液在 50°C 时反应可生成 $[\text{Mo}_2\text{X}_6\text{H}]^{3-}$ 离子(见图 25.28c)它只有一个未成对电子停留在强的 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键上，它能与 CH_3COOH 反应重新转变为 $\text{M}_2 \cdot (\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ ，这些反应是双核的氧化加成及还原消除反应的例子，而不是一般的单分子络合反应。

3. 氰络钼(Ⅱ)酸钾

用氢还原 $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ ($330-390^\circ\text{C}$)，释放出 HCN ，得到配合物 $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6]$ ，这个化合物的水溶液可还原过氧化氢、碘和 Ag^+ ，用甲醇在无水条件下提取 $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6]$ 时，这个配合物可氧化为 $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CN})_6]$ 。氰络钼(Ⅱ)酸钾中存在着氰络钼(Ⅰ)酸钾 $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$ 或者 $[\text{Mo}(\text{CN})_7(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ ， $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$ 具有五角

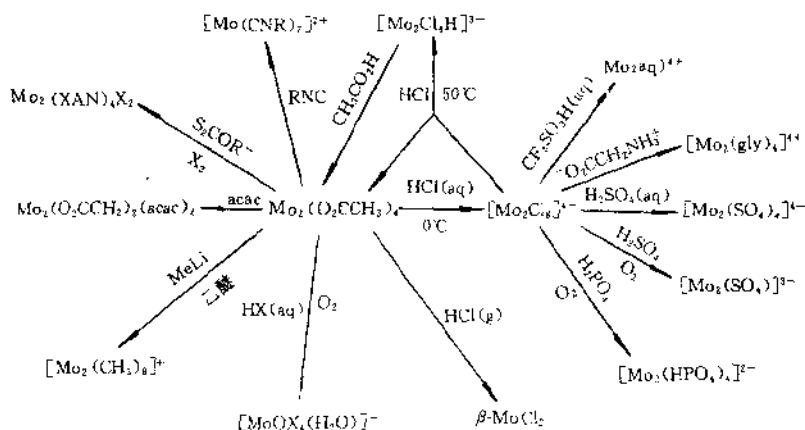


图 25.29 包含 Mo-Mo 四重键的一些重要反应

双棱锥结构。

4. 钼(Ⅱ)的氧化物

用钾还原含氧的钼化合物可得到 $K_{0.66}MoO_2$ 和 $K_{1.5}MoO_3$, 它们与醇或水反应, 产物为 K_2MoO_4 、氢和组成近似于 MoO 的黑色不溶残渣。氧化物是立方体结构($a=501.9\text{pm}$), MoO 作为理想气体时的热力学性质如下:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \quad -387.0 \pm 62.8 \quad \text{kJ/mol}$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} \quad -355.15 \quad \text{kJ/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} \quad 238.1 \pm 8.4 \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

25.3 钨

3.1 前言

钨的原子序数是 74, 与铬及钼同属 VB 族。但由于铬与钼, 钨的常见价数有差异, 铬一般以三价 Cr^{3+} 阳离子存在(氧化后才成六价的 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), 而钨和钼则常以六价 $\text{M}^{VI}\text{O}_4^{2-}$, 或者形形色色的多酸阴离子存在, 并且反应复杂, 所以在“元素系统定性分析”中, 钨、钼都未能列入 A. A. Noyes 的“a Course of Instruction in the Qualitative Chemical Analysis of Inorganic Substances, 9th Edition, 1924”名著中所采用的硝酸体系, 继以由 HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的分组定性分析系统中。这样遂使它们(包括很多重要金属元素)长期来被列入“稀有元素”范围, 未被广泛研究。随着科学技术的发展, 那些过去未列入 A. A. Noyes 体系的元素, 逐渐受到人们的重视, 很多被列为战略物资元素与国防矿藏元素。有关个别“稀有元素”的定量分析也有书籍, 作为高等分析的课本(1930 年前后)。1935 年 A. A. Noyes 及 W. C. Brag 合著的“A System of Qualitative Analysis for the Rare Element”出版, 除讨论“常见元素”外, 还添加了包括钨在内的 34 个金属元素, 虽然都被称为“稀有元素”, 但“常见”与“稀有”之间的区分则是非常勉强的。

由于钼与钨的六价离子的化学反应有所不同, 所以又把钨、铌、钽并在一起成为一组, 而与钼分开。在 F. P. Treadwell 编著的《定性分析》中把钨与铌、钽合在一起, 称为土酸(earth acids), 说明了该三个元素的共性——在硝酸溶液中的难溶性。由于在 30 年代, 溶剂萃取、分级分离, 纸色层分离以及特效性有机试剂尚未发展, 因而在 Noyes and Brag 的名著中, 有关我国前辈化学家张子高的部分细致工作, 应特别予以重视。关于钨、铌、钽的分离条件及

测试,通过对张子高先生工作的复核,可以得到启发、改进和应用。最重要的一点是怎样能破坏不同元素间生成的多核物,形成单一金属元素的化合物,另一方面,有意识地把两个或多个不同金属元素配合在一个化合物中,也是近年的研究方向。

在1962年科学院规划会议后,部分“稀有元素”改称“丰产元素”。但后者的范围也时有变动,当前,“丰产元素”除钨、钼以外,也包括铌、钽、钒及钛(它们在国内的藏量都高),至于稀土元素,在我国的蕴藏量及开采量都很高,以往有人提议改称“丰土”,但未能得到化学工作者的同意,加以稀土的外文 R. E. 及 TR 已固定,故不宜再改。Y 及 Sc 已列入稀土范围,但钨矿及钽、钼矿中含有 Sc 则须注意。

关于钨化学的基础研究和应用研究,每年都有大量的新报道,其发展趋势概括起来是从早期的无机与分析及物化相结合,发展为无机-有机-物化-分析的融为一体以及与物质结构、表面化学、技术物理和生物化学等方面的广泛结合。在近年的文献中有明显的反映,基础-应用-基础的循环结合正在加速,为此,对本章钨化学的编写,试图采用老文献与新文献交叉叙述的方式,从1950年后出版的著作中摘录部分内容,还从近年的文献中拮取材料。

本章的编写,与本丛书其他元素的编写相同,以 J. C. Bailar Jr. 的“Comprehensive Inorganic Chemistry”(1972)为主要参考。该书虽由 Bailar 主编,但钨的一章则由 C. J. Rollinson 编写,因而本书有关引证,都作为 Bailar-Rollinson 的贡献。各节的排列次序,从高价即六价到五价直至二价,以符合常见价数到不常见价数的规律。N. V. Sidgwick 的“The Chemical Elements and their Compounds”(1950),H. Remy 的“Treatise on Inorganic Chemistry”(1956年英文版,译自德文第7及第8版),Paul Pascal 的“Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tom, 14 (1959)”,F. A. Cotton and G. Wilkinson 的“Advanced Inorganic Chemistry”(1980年第4版)都是本书编写时的参考,N. N. Greenwood 及 A. Earnshaw 的“Chemistry of The Elements”(1984)有些新的数据也予以采用。

自 1973 年到 1990 年的十多年来,无机化学的面貌有了很大的变化,主要表现在无机化学与有机化学及物理化学的密切结合。化合物类型日益增加,结构变化多样致使分类不易,有些文献报道可以肯定,并从一定的结果中提出了观点;有的尚不易核实,但也不能否定,也有的是极道错误,应予纠正,有关这些情况,对于从事无机化学工作的人来说,不能不有所了解。兹从“*Annual Reports*, section A, Inorganic Chemistry”Vol. 63(1966)到 Vol. 85(1988)作了一些摘录,充实于本章的各个分节中,读者或能从它了解到近年来在无机化学中钨化合物制备的新方向,以及试剂选择及条件控制的重要性。“*Annual Reports*”中引用的文献甚多,本文所列只是极小部分,重要工作的漏摘,在所难免,读者在需要作进一步研究时,仍有必要参阅原文。为了减少排印时的麻烦,*Annual Reports* 上的引证,只列出书名、作者及页数。*Annual Reports* 简作 A. R. 只列卷数、年份及页数,原稿作者,以及 *Annual Reports* 上的引证编号,一概从略,以免引起错误。

3.1.1 钨的发现、命名、存在分布及应用展望

1. 钨的发现史

钨是一种金属元素,符号 W,外文名称在英、美、法为 Tungsten;在德语体系国家为 Wolfram。国际纯粹及应用化学会, IUPAC 曾建议取消 Tungsten 这个名称,未获成功,现今二者并用。由 Tungsten 及 Wolfram 衍生出来的 Tungstate 及 Wolframate 也是如此。1779 年, Peter Wolfe 考察并研究了当时新发现的一种矿石,名之为 Wolframite,并指出它含有一种新的物质,这即是当时新元素命名的开始。1783 年, Scheele 从另一种新矿石 Tungstein 制得了当时认为是新的一种酸,该矿石即是 Scheelite。后来, Scheele 及 Bergman 进一步指出该酸可用还原法制得一种新的金属。1783 年 de Elhauyer 指出,从 Wolframite 制得的一种酸与从 Scheelite 制得的酸相同,并在同一年用碳还原法制得了金属钨。所以在前后 4 年中,从 Wolframite(锰铁钨矿,现简称黑钨矿和从

Scheelite(又称白钨矿)中制得具有两个名称——Wolfram 及 Tungsten 但又是同样的一种金属。如果依照一般的习惯,按发现的先后而定元素的名称便有困难了。现在只得将两个名称都保留使用,英、美、法书籍及 C. A. 摘录上用“Tungsten”,在德国及东欧国家则为“Wolfram”,元素符号 W 则遵从 Wolfram。

在我国自化学名词审订会成立以来即采用“钨”为名,可是从 Wolfram 的德文发音而言,W 并不念作“乌”,在我国久有乌金比黄金更为名贵的说法,因而在抗日战争时期,凡途经湘赣者,都愿购置以光亮黑色的钨矿石小块作为饰物留作纪念。所以 Wolfram 及 Tungsten 在我国译为“钨”是非常合适的。但须注意,钨矿并不全是黑色的,即使黑色而有光泽的,也不都是钨矿石,如含铌、钽的黑稀金矿等。

2. 钨矿的类型及在我国的发现

钨矿石在我国的大量发现是在 1911 年,可参考李国钦及王宠佑合编的“Tungsten”,当时李国钦在湖南找寻锡矿,偶然地发现了钨矿石,藏量大、品位高,由于坚硬耐热,当地居民用以砌炉灶,记有风趣的故事。1915 年开始出口,名为黑砂,价值每吨仅 100 元中国银币。后来发现钨矿石并非都是黑色,主要是红棕色,故而将黑砂改名钨砂。采矿学家成功一教授于 1923 年赠我的钨矿标本,即是红棕色的,很重,不杂石英的块状物。至于出口钨矿的名为钨砂,则是由于钨矿常与石英等伴生,出口外销以及冶炼前,必须先经敲碎,通过洗矿以除去绝大部分的石英,才能使其适合使用及达到出口标准。另一种重要的钨矿是白钨矿,以钨酸钙为主体,常杂有钼,因而在出口时,价格不及钨砂,它不与锰铁钨矿列为同一商品。

钨矿分布世界各地,“Tungsten”上有世界各地的矿藏数字,虽已较旧,但仍可参考。白钨矿主要产在北美,锰铁钨矿则主要在中国及东南亚。在我国分布地区很广,虽以湘、赣、闽为主,但根据 40 年前收集到的样品,我国从大西北到沿海各省、从河北到华南,都有蕴藏。近年来,有关我国钨矿分布的报道,可参见张文朴编著

的《钨、钼在化学工业中的应用》第 1—2 页及《中国钨业》杂志。

《Tungsten》中有关锰铁钨矿因色泽而分类摘录如下：

	铁钨矿 (ferberite)	锰铁钨矿 (wolframite)	锰钨矿 (hübnerite)
颜色	黑	深灰—棕色	红棕色
Mn%	0	3.6—14.5	18
Fe%	18.4	14.7—3.7	0
比重	7.5	7.5—7.1	7.3—7.2
硬度	5	5—5.5	5.5
矿物颜色	深棕	深棕	深棕至绿黄
存在形态	近似晶体	不规则	细片晶型
透明性	微透明	不透明	不透明—透明

白钨矿 (CaWO_4)，颜色一般为白色，也有微黄及微棕色，较脆，硬度 4.5—5，比重 5.4—6.1，透明到微透明，条痕白。探矿灯照射有荧光，易于发现。白钨矿中杂有钼酸钙时呈淡蓝，淡黄色。白钨矿不能直接用于炼钢，尤其常杂有钼不易与钨分离，因而就矿石售价而言，白钨矿不及锰铁钨矿。

根据 W. R. Scholler 与 A. R. Powell 编著的“The Analysis of Minerals and Ores of Rarer Elements”第 237 页记载，尚有下列的含钨矿石：raspite, PbWO_4 ; stolzite PbWO_4 ; cuproscheelite (Ca, Cu) WO_4 ; chillagite 系 stolzite 的同类，兼含钼；reinite 组成与 ferberite 同，但类型有如 scheelite。

锰铁钨矿中常杂有铈和钽，常存在钨矿中的其他杂入元素尚有钪、砷、硅、锑、镁、钒、锡、钨及钛等。分析方法见于上述“The analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements”1955 年第 3 版第 277—295 页。此外，我国有些地区的锰铁钨矿中也含有放射性元素钍，须注意。

3. 钨的冶金及化学工业

中国是钨大国，但自 1911 年发现钨矿以来，长时期停留在钨

矿——钨砂(钨铁钨矿)及白钨砂(钨酸钙矿)的出口。直到 50 年代,上海灯泡厂郑永良及邬奉先等从钨矿碱熔、制取钨酸钠,转为黄钨酸、还原成钨粉,经由烧结成钨条后拉成钨丝,这是在我国的首创。几经发展及扩大,钨酸成为重要的工业产品。由于钨矿处理时,“钨渣”含有放射性元素而不允许堆积,遂致停止生产。通过化学处理,虽然放射性元素钍可以富集,但在经济上是不合算的。

近十年来,由于在内地的钨业工厂可以暂不考虑钨渣中放射性元素的处理,因而钨的冶金工业有了很快的发展,除少量的钨用于拉钨丝外,大部分以 APT(仲钨酸铵)及 AMT(偏钨酸铵),大量地销售国外,最近已得到控制并经中国钨业协会加以协调,情况大有好转。有关钨矿开发,钨砂处理,各种钨化合物的生产方法改进,以及制成品的价格估算等等,有专门的刊物报道。

APT 及 AMT 的生产及反应,是钨化学中的重要部分,在钨的同多酸节中将详细讨论。

3.1.2 钨的同位素

钨在自然界中以五种同位素的混合物的形式存在,它们的特征列于表 25.32。

表 25.32 稳定的钨同位素

$A^a)$	%	$\Delta(\text{meV})^b)$	$\sigma_c^c)$
180	0.135	-49.37	<20
182	26.4	-48.16	20(对 ^{183}W)

已经发现的放射性钨同位素有 15 种,其中有三对的核是同质的($A=179,183,185$)。这些同位素的性质列于表 25.33。 ^{185}W (beta, 75d)和 ^{187}W (beta, 23.7—24.0h)常以金属或钨酸盐溶液的形式供作同位素标记原子使用。

表 25.33 钨的放射性同位素

A	半衰期	$\Delta(\text{meV})$	锐变辐射模式, 能量(meV)	形成模式 ^{a)}
173	16.5min		EC	$^{181}\text{Ta}(p, 9n)$
174	31min		EC	$\text{Er}(^{12}\text{C})$
175	34min		EC; $\gamma, 0.26-1.6(4)$	$^{181}\text{Ta}(p, 7n)$
176	2.3h, 2.7h	-50	EC; $e^{-}, 0.017-0.083(6);$ $\gamma, 0.034, 0.100$	$^{181}\text{Ta}(p, 6n)$
177	130min, 132min 135min	-50	EC; $e^{-}, 0.020-0.360(9);$ $\gamma, 0.0-1.00$	$^{181}\text{Ta}(p, 5n)$
178	21.5d, 22.0d	-50	EC	$^{181}\text{Ta}(p, 4n)$
179	37.5min, 38min	-49	EC; $e^{-}, 0.020, 0.029; \gamma, 0.031$	$^{181}\text{Ta}(p, 3n),$ $^{180}\text{W}(p, 2n)$ $^{179}\text{Re}(\text{EC})$
179m	5.2min, 7.0min	-49	IT; $e^{-}, 0.152, 6.211; \text{W X 射线}$	^{179}Re 子代, $^{181}\text{Ta}(p, 3n)$
181	120d, 126d 140d, 145d	-48.24	EC; $e^{-}, 0.004, 0.006;$ $\gamma, 0.006, 0.136, 0.152$	$^{181}\text{Ta}(d, 2n),$ $^{181}\text{Ta}(p, n)$ $^{180}\text{W}(n, \gamma)$
183m	5.1s, 5.3s 5.5s	-45.96	IT; $e^{-}, 0.034, 0.040;$ $0.046-0.160(6), \text{W X 射线}$	^{183}Ta 子代, $^{182}\text{W}(n, \gamma)$

续表 25.33

A	半衰期	$\Delta(\text{meV})$	锐变辐射模式, 能量(meV)	形成模式 ^{a)}
185	75d	-43.30	β^- , 0.429	$^{184}\text{W}(\text{n}, \gamma)$; $^{187}\text{Re}(\text{d}, \alpha)$
185m	1.55min, 1.62min, 1.85min	-42.93	IT, 0.375-0.17(4); W X 射线	$^{184}\text{W}(\text{n}, \gamma)$; $^{185}\text{W}(\gamma, \text{n})$
187	23.7h 23.9h 24.0h	-39.83	β^- , 1.31, 0.63; e^- , 0.063- 0.8; γ^0 , 0.072-0.773(7)	$^{186}\text{W}(\gamma, \text{n})$
188	69.4d	-38.44	β^- , 0.349; γ , 0.227, 0.290	$^{187}\text{W}(\text{n}, \gamma)$
189	11min, 11.5min	-35.3	β^- , 2.5, 2.0; γ , 0.032-0.96(8)	$^{192}\text{Os}(\text{n}, \alpha)$

a) 锐变模式中: EC, 电子捕获; β^- , β 锐变; IT, 内部转变; e^- , 转变电子。形成模式中: n, 中子; p, 质子; d, 氘核; γ , 伽玛辐射; α , ^4He (氦)。

3.1.3 钨的冶炼

钨占地壳重量的 0.007%, 它以化合物状态存在于自然界, 已经确定的含钨矿物约有 20 种, 除辉钨矿 WS_2 外, 其余都呈钨酸盐形式。具有工业实用价值的钨矿物是黑钨矿和白钨矿。黑钨矿是钨铁铁矿 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, 它是钨酸铁和钨酸锰的类质同晶体。铁与锰的原子比或钨酸铁与钨酸锰的重量比大于 4 比 1 者称钨酸铁矿, 小于 1 比 4 者称钨酸锰矿, 含量比例在两者之间的称钨钨铁矿。钨矿一般在地下开采, 只有少数为露天矿。天然的钨矿中 WO_3 的含量不高, 贫矿为 0.05%—0.07%, 一般为 0.2%—0.5%, 富矿可达 2%—3%, 精选后可得 52%—74% 的钨精矿。选矿技术有拣选和精选。拣选有人工拣选和拣选机拣选。后者是利用钨矿石具有吸收光和 X 射线的性质而发展起来的以激光或 X 射线吸收为基础的拣选机。精选是利用钨的高密度特性的机械湿选法和利用

化学浮选剂的浮选法。在选矿过程中常能得到一些有色金属和贵金属副产物,例如 Mo, Cu, Ni, Bi, Sb, Sn 和 Au 等。世界钨资源据美国矿务局 1988 年统计世界钨储量(具有经济开采的部分)为 265.6 万吨钨含量。1988 年主要钨储国占世界钨储量的百分数:中国 45、加拿大 13、前苏联 10、美国 6、澳大利亚 5。1987 年世界钨矿产量为 38000t 钨含量,主要产钨国所占百分数:中国 42、前苏联 26、韩国 6、澳大利亚 3、奥地利 3、葡萄牙 3。我国钨矿的蕴藏量、产量和出口量均占世界首位。80 年代以来,我国钨制品出口逐步增加,80 年代初只有几百吨,85 年 4000t,87 年 8000t,89 年 13000t,主要是增值较低的产品,例如 APT、钨酸等,深加工的产品也在逐年增加,例如钨粉、碳化钨粉、钨丝、刀具和钻头。

1. 钨精矿的冶炼

冶炼钨精矿的工艺过程可以分成两个阶段,首先是将钨精矿分解,然后分离提纯。分解的方法有碱法和酸法。碱法有苛性钠液煮解和压煮、苏打烧结或熔合、苏打石灰烧结、苏打压煮等方法。酸法有盐酸煮解、氟盐分解,还有氯化等方法。钨精矿的冶炼即分解和提纯的化学处理是利用钨的化学特性:(1)在浓盐酸溶液中形成微溶性的钨酸;(2)在碱性溶液中形成易溶性的钨酸盐;(3)氨可以溶解钨酸生成钨酸铵溶液;(4)盐酸可以分解难溶性的钨酸钙。

① 苏打烧结法:钨精矿与苏打烧结过程中为了使作用充分,苏打用量按精矿中 WO_3 理论量的 130%—135%,硝石用量为精矿量的 3%—5%,食盐用量为精矿量的 5%—6%以降低炉料温度加速炉料反应。如果处理白钨矿,炉料中还要加入石英砂,其用量按白钨矿中氧化钙理论量即可。烧结温度为 850—900℃。由于苏打便宜而且消耗量不高,尤其适宜于处理含钨量很低的黑钨精矿、回收料及杂质含量很高的各种废渣。

② 苛性钠溶液煮解或压煮法:该法又称碱煮法。氢氧化钠溶液浓度为 30%—35%,其用量为理论用量的 115%—150%。将液碱加热到 80—90℃,逐渐加完计算量的一 300 目的精矿,然后在 1×10^5 — 1.5×10^5 Pa 压力下煮沸 3—4h。压煮法是根据矿源和设备

在不同压力下煮沸数小时。用稀溶液将其稀释至比重为 1.30—1.50,料浆沉清后用压滤机滤出清液,残渣用水洗涤 2—3 次,洗出液用作稀释碱煮后的浓溶液或返回溶解氢氧化钠。碱煮法工序短、设备简单、能耗低、投资少,但 NaOH 较贵及消耗量较大,而且要求矿粉粒度较细,故该法适宜于分解黑钨精矿,也可处理氧化了的硬质合金回收料。

③ 盐酸分解法:该法适宜于处理白钨矿。用盐酸处理白钨矿时生成混有脉石矿物的粗钨酸和可溶性的氯化钙。过滤后的粗钨酸用氨水溶解,滤去脉石等不溶物,蒸发钨酸铵溶液得到仲钨酸铵晶体。还可进一步用盐酸处理钨酸铵溶液或仲钨酸铵,可以得到纯的钨酸和 WO_3 。

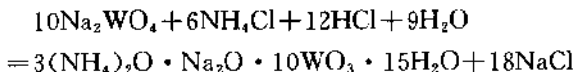
2. 钨矿分解液的分离提纯

在前节中简述了钨精矿的分解方法。分解后得到的粗钨酸钠溶液的分离提纯方法有沉淀合成白钨、铵钠复盐结晶、离子交换和溶剂萃取等方法。

合成白钨法:苏打烧结和碱煮分解钨精矿得到的粗钨酸钠溶液,通氯或加酸调 pH 值以及加氯化镁等,除去硅磷砷。如钼含量较高,超过 $Mo/W=0.46\%$ 时,必须除去钼。通常用硫化钠使 $Mo/W<0.1\%$ 。然后加氯化钙沉淀合成白钨。用盐酸分解合成白钨生成钨酸,再用氨水溶解和净化得钨酸铵溶液,蒸发结晶 APT,然后锻烧成 WO_3 。工艺流程见图 25.30。

3. 仲钨酸钠铵复盐法(简称钠铵复盐法)

该法是将粗钨酸钠溶液除硅后,加氯化铵及盐酸使钨酸钠溶液中的 WO_4^{2-} 转化为 $[HW_6O_{21}]^{5-}$ 阴离子。与此同时 $[HW_6O_{21}]^{5-}$ 和溶液中 NH_4^+ 和 Na^+ 离子形成一种难溶性的结晶沉淀。这种结晶通常称为仲钨酸钠铵复盐,分子式为 $3(NH_4)_2O \cdot Na_2O \cdot 10WO_3 \cdot 15H_2O$ 。其反应式如下:



方法是将净化除硅后的钨酸钠溶液比重调整到 1.20—1.25

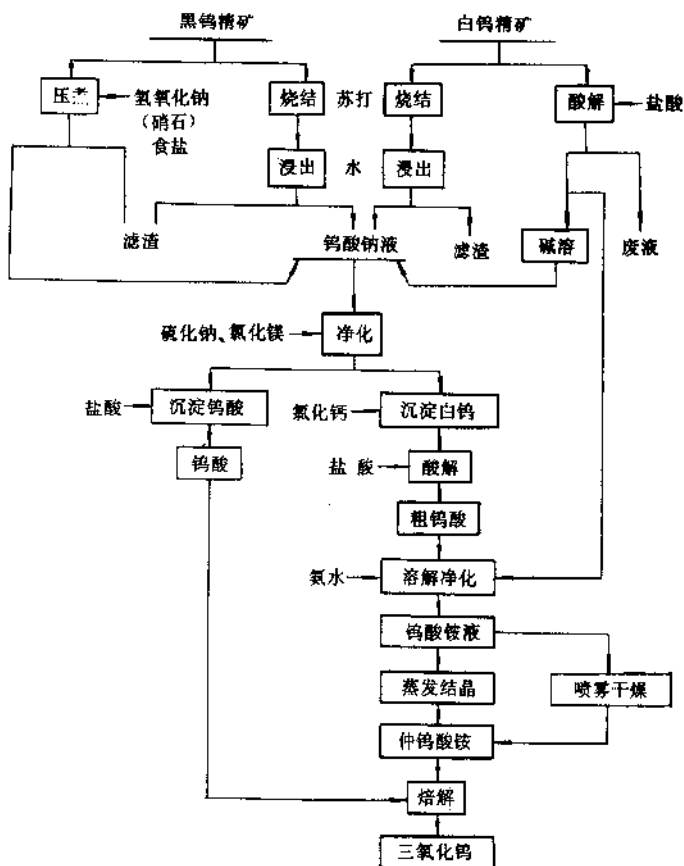
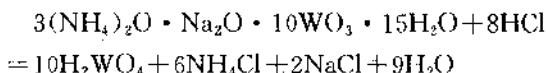


图 25.30 生产三氧化钨的工艺流程

(WO_3 含量为 $170\text{--}240\text{g/L}$)。在压缩空气剧烈搅拌下,用盐酸将其游离碱中和到 $\text{pH}=6.5\text{--}7$, 然后加入氯化铵,其用量为 WO_3 化合生成钨酸铵的计算量的 $110\%\text{--}120\%$ ($\text{NH}_4:\text{Na}=1.1\text{--}1.2:1$)。在 $60\text{--}80^\circ\text{C}$ 温度下保温 $30\text{--}60\text{min}$, 静置结晶 $4\text{--}8\text{h}$, 结晶率可达 $88\%\text{--}92\%$ 。滤去母液后,料浆(复盐:水= $1:0.3\text{--}0.4$),

用热盐酸分解成钨酸:



钨酸洗涤后,烘干煅烧成三氧化钨。该法制得的 WO_3 质量达到化学纯的要求,而且其流动性好,适用于生产细颗粒钨粉和碳化钨。

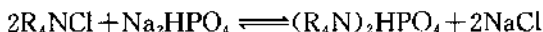
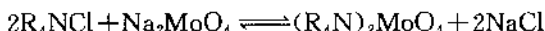
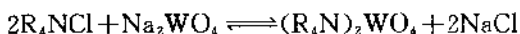
结晶后母液中还含有 $\text{WO}_3 20-30\text{g/L}$,用盐酸直接分解的方法回收处理。

滤去母液后的钠铵复盐也可用 20% NH_4Cl 溶液(其用量按固液比=1:2 计算)在 80—90℃ 温度下处理半小时去钠。过滤后,再用 3% NH_4Cl 洗涤,分析氯化残渣,合格后烘干煅烧成 WO_3 。其工艺流程见图 25.31。

4. 离子交换法

离子交换法是交换树脂上的氯离子与溶液中的钨酸根等阴离子发生交换作用,其工艺过程主要是由吸附和解吸两部分所组成的。

(1) 吸附:吸附过程是被交换溶液中的 WO_4^{2-} ,以及少量杂质阴离子 HPO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} , SiO_3^{2-} 和 MoO_4^{2-} 等,与树脂中的季铵阳离子官能团所吸附的 Cl^- 进行交换,其反应式如下:



在钨酸钠溶液中的钨、钼、磷、砷和硅等阴离子,都可以被交换树脂所吸附,但是各种阴离子对交换树脂阳离子官能团的亲合力是不相同的。 WO_4^{2-} 与树脂的相对亲合力与 MoO_4^{2-} 相近似,而大于磷、砷和硅。在吸附过程中 WO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-} 优先与树脂上的 Cl^- 交换而被吸附在树脂上,其它杂质阴离子也会被吸附。但随后的 WO_4^{2-} 能置换出被吸附的杂质阴离子。因此,在交换树脂床内 WO_4^{2-} 是自上而下地逐步达到饱和,而杂质阴离子相应地自上而下进行吸附和被交换,逐步移向树脂床的下层,最后绝大部分杂质

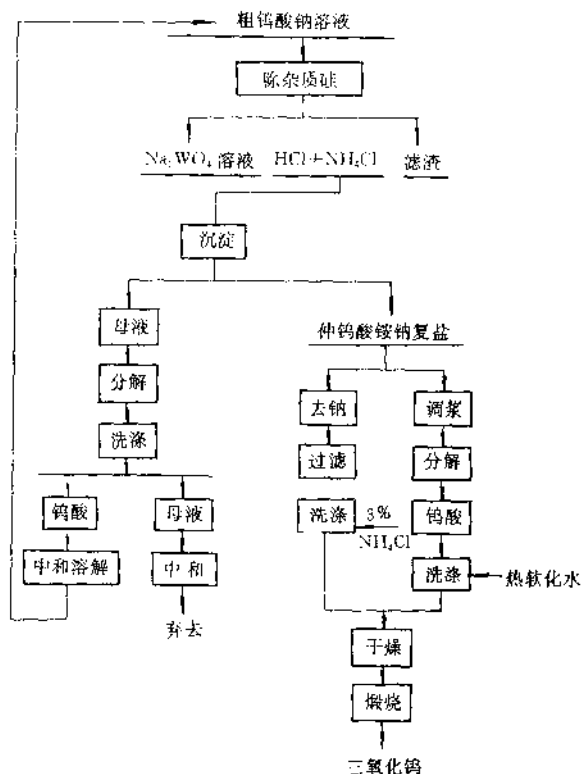


图 25.31 仲钨酸铵的复盐法生产三氧化钨工艺流程

就随吸附余液排出,从而达到钨与大部份磷、砷、硅分离的目的。

(2) 解吸: 解吸过程是吸附在树脂上的 WO_4^{2-} 离子, 被解吸液 NH_4Cl 中的 Cl^- 离子所交换, 而解吸到溶液中, 流出树脂床, 得到钨酸铵溶液。

通常用强碱性阴离子交换树脂(717 或 201×7)可从粗钨酸钠溶液制得较纯的钨酸铵溶液, 蒸发结晶而得仲钨酸铵。图 25.32 为离子交换法生产三氧化钨的工艺流程。

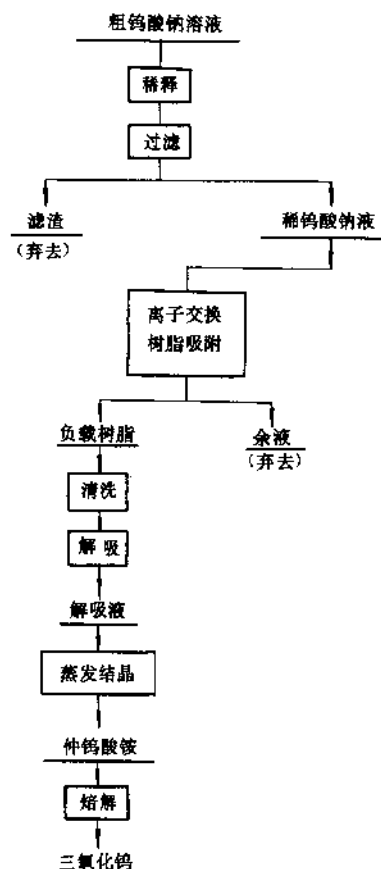


图 25.32 离子交换树脂法生产三氧化钨的工艺流程

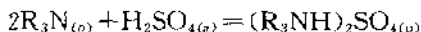
5. 溶剂萃取法

溶剂萃取法是萃取剂上的阴离子与钨酸钠溶液中的阴离子发生交换作用,其工艺过程主要是由萃取和反萃取两部分所组成的。

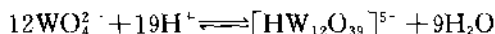
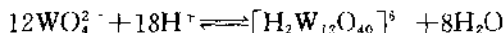
(1) 萃取:以叔胺 N_{235} 萃取为例。叔胺萃取钨是以偏钨酸根离子形式被萃取的。萃合物中 N_{235} 和 WO_3 的摩尔比为 1:2—2.4 之

间,故 N_{235} 和钨的萃取化学反应(1)式和(2)同时存在。

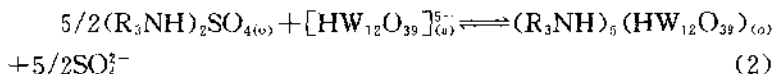
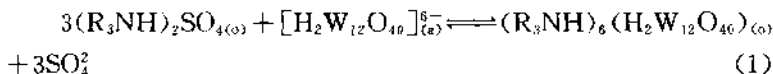
叔胺磺化反应:



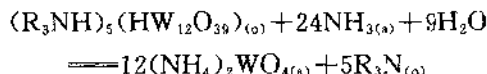
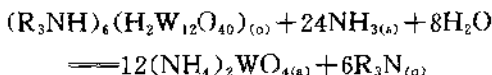
正钨酸盐转变为偏钨酸盐:



偏钨酸根离子与硫酸根离子进行交换反应:



(2) 反萃取: 用氨水反萃取。反萃时, 稀氨水使偏钨酸根离子转变为正钨酸铵。但由偏盐转变为正盐的过程中, 要经过仲钨酸铵结晶沉淀区, 使操作无法正常进行。根据新生成的仲钨酸盐结晶的化学活性大、晶粒小、表面积大、易溶于氨水的特点, 可采用大相比(水相/有机相)和强化反萃过程(采用剧烈搅拌和增大雷诺数, 使反萃操作运动状态, 由层流变为湍流)的方法, 使钨转型过程在瞬时完成, 新生成的仲盐来不及“陈化”就被氨水溶解, 使反萃操作能正常连续进行。反萃取的化学反应如下:



工艺流程见图 25.33。

3.1.4 钨的生物化学

生物体系对钨的爱好明显地不如钼。作为一种微量元素, 钨在生物体内的含量及其作用却比钼小。然而, 从人类的安全和健康考虑, 人们还是对钨的毒性和代谢, 以及钨在某些生物化学过程中的作用进行了广泛的研究。

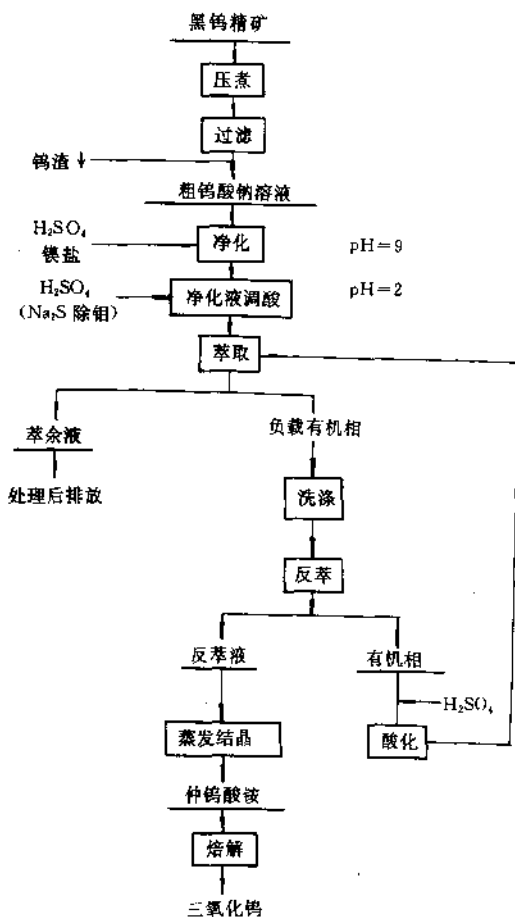


图 25.33 有机溶剂萃取法生产三氧化钨的工艺流程

通过金属尘埃对呼吸系统影响的考察, Kazimierz 等指出: 铅、铁、镉、钨等金属的尘埃可能会引起肺气肿及肺的纤维化。Voroshilin 等对人类淋巴细胞的研究结果表明: 在淋巴细胞培养的 G_0 期, $10-30\mu\text{g/ml}$ 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 会增加染色体加倍的

频率。Misiewicz 还考察了含钨、钽、钼、钒的空气对粒性白细胞的噬菌作用的影响。1978 年,美国的一篇政府报告宣布,必须对不溶性钨和可溶性钨的职业暴露加以控制,并指出雇员不宜在钨浓度大于 $1-5\text{mg}/\text{m}^3$ 的环境中长时期地工作。

动物试验表明,动物的器官和组织对钨的亲合性较小。将 $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$, $^{51}\text{CrCl}_3$, $(\text{NH}_4)_2^{99}\text{MoO}_4$, $\text{Na}_2^{181}\text{WO}_4$, $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_4$, $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_3$ 和 $\text{H}_2^{127}\text{TeO}_3$ 等第 VI 族元素的化合物注射入移植有 Yoshido 肉瘤的老鼠,没有一种化合物对肉瘤有亲合性,也没有发现肝、肾等器官对钨的亲合性。口服或注射了 ^{181}W 或 ^{187}W 的奶牛,在用药后的 84h 期间内,口服的钨有 79% 通过粪便、尿及乳汁排出体外,包括粪便中 64%、尿中 14.6%、乳汁中 0.4%;注射钨在同一期间的排出率为 68%,粪便中大于 1%、尿中 65%、乳汁中的 2%。组织分析的结果表明,在短期内,放射性钨主要聚积在皮肤、肝及软组织等部位;长期滞留的部位,成畜为骨骼、肌肉和皮肤,幼畜则为骨骼、肾上腺、皮肤和脾。对服有 $\text{Na}_2^{181}\text{WO}_4$ 的山羊作组织分析的结果亦表明,在肉和乳汁中放射性钨的含量很低,不会成为人类环境的污染源。

钨对一些动物表现出一定的毒性。孕鼠服了剂量为 $0.005\text{mg}/\text{kg}$ 的钨和钼,钨会导致事先植入的胚胎死亡并抑制胎儿骨骼的形成;钼对胎儿骨骼的形成亦有抑制作用,但对胚胎无致死效应。用高浓度钨($1\text{g}/\text{kg}$ 饲料)的饲料喂鸡 5 个月,会导致产蛋率的下降,经过一个诱导脱毛期,产蛋率下降到 50%,但没有观察到对受精卵孵出能力的影响。每天服 $0.33-21.38\mu\text{gW}/\text{kg}$ 的几内亚猪,表现出氧吸收的增加,对氧吸收的最大影响为每天服 $13.4\mu\text{gW}/\text{kg}$ 。若剂量增加到每天 $21.38\mu\text{gW}/\text{kg}$,会引起氧吸收的抑制作用,同时显现部分动物死亡、后腿瘫痪、毛色暗淡等反映某种毒性的症状。

钨的生物化学作用主要表现在干扰钼的代谢。鸡在口服 $150-600\text{mgW}/\text{kg}$ 或注射 $5-10\text{mgW}/\text{kg}$ 以后,组织中钨的浓度升高、钼和黄嘌呤脱氢酶的浓度降低。用含钨缺钼的半合成饲料饲养

的鸡,肝脏中黄嘌呤脱氢酶的量会跌到可以忽视的程度。但肝脏中的钨会以半衰期为 27h 的速度按指数规律消失。钨对鼠肝中的黄嘌呤氧化酶、亚硫酸氧化酶和 4-羟氨基喹啉-1-氧化物还原酶的活性都有抑制作用,但这类抑制作用可以通过供钨而抵销。

大量微生物和植物试验表明钨对生物体内的固氮酶、黄嘌呤氧化酶,黄嘌呤脱氢酶、甲酸脱氢酶、硝酸还原酶、氯酸还原酶、四连硫酸还原酶等钼酶的活性均有抑制作用。Callis 等以 $W(VI)$ 、 $Mo(VI)$ 的甲基亚氨乙二酸和半胱氨酸配合物作为生物体系的模型化合物,得出钨和钼的上述配合物的生成常数十分相似,这一结果意味着不管蛋白质是否具有配位 SH 基,这二个元素会以大体相同的强度与酶酞或一种载体相结合,所不同的是 $Mo(VI)$ 化合物的还原具有较大的灵活性。

固氮酶和硝酸还原酶是对微生物和植物的氮代谢起着重要作用的两种钼酶。有关钨对这二种钼酶影响的报道较多。1977 年,Notton 等指出,在以 $NaNO_3$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 或 NH_4NO_3 作氮源的无钼营养物培养花椰菜时,六周以后,在 $(NH_4)_2SO_4$ 中生长的缺钼植株的叶子显现尾鞭病的最初可见损伤。在营养物中加钨能使这种缺钼症状受到抑制。1978 年,Singh 等在研究钨对灰色念珠藻生长的抑制作用时,从以 N_2 为氮源并含 $WO_4^{2-} 100 \mu g/ml$ 的介质中分离出一种灰色念珠藻的自发突变体。这种突变体在 N_2 和 NO_3^- 中生长时都需要钨,钼不支持这些突变体在 N_2 或 NO_3^- 中的生长。他们曾经认为固氮酶和硝酸还原酶可能共用着某种金属蛋白成份。但 Piezille 在评价钨对幼胶粘桉木的生长及其有节硝酸还原酶和固氮酶活性的影响时指出, WO_4^{2-} 对胶粘桉木生长的抑制效应,在 NO_3^- 存在时比尿素存在时大;而 WO_4^{2-} 对酶活性的抑制作用,硝酸还原酶的活性比固氮酶的活性受到更大的抑制。

在确定了固氮酶具有不同于硝酸还原酶的辅助因子以后,有关钨对这两种酶的影响的研究有进一步发展。

1980 年,Bishop 及其合作者从二种不同的缺乏固氮活性的棕色固氮菌中分离出两种能在 N_2 中生长的棕色固氮菌菌株 Nif^+ 。

在它们的细胞提取物中含有四种不同于寻常固氮酶蛋白亚单位的新蛋白,这两种菌株都能在缺钼含钨的无氮介质中生长。从它们能在无氮介质中生长而又能结合 $^{15}\text{N}_2$ 的性质来看,Bishop 等认为棕色固氮菌具有另一种能在缺钼条件下起作用的固氮系统。1981年,Pienkos 进一步指出,棕色固氮菌中钼的积累不受约束,这是因为积累的钼主要同一种储钼蛋白结合着,以便在细胞外钼耗尽的情况下提供钼;当棕色固氮酶在 WO_4^{2-} 多于 MoO_4^{2-} 的条件下生长时,也会合成一种贮钼蛋白的含钨类似物。

Notton 及其合作者则进一步考察了 WO_4^{2-} 对菠菜类植物中硝酸还原酶生成及活性的影响。硝酸还原酶兼有细胞色素 C 还原酶的活性。在缺钼营养物中生长了 28d 的菠菜类植物濒临死亡;若在营养物中进一步提供 28d 的钨,当钨的浓度在 27 到 540nmol/L 的条件下,植物会继续生长,在此期间,硝酸还原酶的活性降低到健康含钼植物的 2%,但细胞色素 C 还原酶的活性并不丧失。他们认为钨能诱导一种功能类似于钼酶的结构,钨会抑制活性硝酸还原酶的产生,主要是因为形成了一种酶的含钨类似物,但这种类似物保持着细胞色素 C 还原酶的功能并增加酶的稳定。由于酶对钼和钨的亲和力之比大于 100 : 1。在追加钼后,钼就会取代钨而恢复硝酸还原酶的活性。

除了对钼酶活性的普遍抑制作用外,钨还表现对磷酸酶和 ATP 酶的抑制作用。Takashit 指出:白地霉(属于污泥霉菌)中酸性磷酸酶的活性可以被 10^{-4}mol/L 的 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 完全抑制。Dobrolyubskii 在考察微量元素对葡萄的含磷化合物及磷酸酶活性的影响时指出:Zn,Mn,Cr,Mo,W 可以在发育的不同阶段增加葡萄叶中有机磷(包括磷脂和核苷酸)的含量。微量元素对磷代谢的这种影响可以归之于这些元素对酸性磷酸酶和碱性磷酸酯的抑制作用。一些试验还表明喷在葡萄藤上的 Cr,Mo,W 会影响葡萄叶中的水状态及原生质的渗透性,从而增加葡萄的产率和质量。将 0.03% 的 Cr,Mo,W 喷在葡萄藤上还可以降低抗坏血酸氧化酶以及柠檬酸还原酶、苹果酸还原酶、琥珀酸还原酶、酒石酸还原

酶的活性,并增加葡萄叶中抗坏血酸、叶绿素和胡萝卜素的含量,有关 Mo(W) , W(W) 与 AMP, ADP, ATP 等生物配体的配合物的研究,也是当前人们感兴趣的问题之一。

早在 70 年代中期,Andreeson 注意到某些高乙酸酯发酵梭状芽胞杆菌,如 *C. Formicoaceticum* 和 *C. Thermoaceticum*, 能使 CO_2 还原为乙酸酯,其作用与这些梭状芽胞杆菌内的甲酸脱氢酶有关,而硒酸盐、钨酸盐会加速这两种细菌中甲酸脱氢酶的形成。在有钨酸盐和硒酸盐存在的介质中生长的尿酸发酵梭状芽胞杆菌,其甲酸脱氢酶亦呈最高活性。对 *C. Formicoaceticum* 中甲酸脱氢酶形成及活性进行研究的结果表明,在合成介质中加 10^{-6}mol/L 硒酸盐和 10^{-7}mol/L 钨酸盐, *C. Formicoaceticum* 中甲酸脱氢酶的含量可达最大值。而且,钨会被 *C. Formicoaceticum* 富集约 100 倍, MoO_4^{2-} 对钨的吸收无举足轻重的影响。在细胞的可溶性流体中,钨能独占鳌头地被发现,并且在一种分子量约 88 000 的蛋白质中占支配地位。这就预示着某种钨酶的存在。1983 年, Yamamoto 从 *C. Thermouaceticum* 中分离、提纯、浓集了第一个被单独分离的含 W, Se, Fe/S 蛋白的钨酶——甲酸脱氢酶,对从 CT-FD 中获得的钨辅助因子的 EXAFS 研究表明,其中 W 的环境与 Cramer 等报道的 *E. Coli* 硝酸还原酶的结构有某种相似性。

3.2 钨的化合物

为了反映当前无机化学的发展情况。兹从英国的“Aunual Reports on the Progress of Chemistry”, Inorganic Chemistry Section 中引用部分最新的知识,从中可以体会到新化合物的众多类型的交叉,以及无机与有机及物化的结合,这都是 10 年前所未能预计的。

但是为了表达 40 年以来的钨化学的发展情况,1973 年以前的主要参考书也应有所提及。N. V. Sidgwick 的“The Chemical Elements and Their Compounds”(1950) Vol. I pp. 1028—1068;

P. Poseol 的“Nouveau Traite der Chimie Mirerale”(1959), Vol. 14, pp. 747—998; 以及 H. Remy 的“Treatise on Inorganic Chemistry”(1956), Vol. 2, pp. 172—190 的某些章节, 都有引用。

另外, F. A. Cotton and G. Wilkinson 编写的“Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text”(1980), 似太偏重于个人的研究兴趣; N. N. Greenwood and A. Earshow 的“Chemistry of the Elements”虽然是较新的版本, 但叙述过简, 缺少文献引证。作为教材, 比较合适, 启发科研, 似尚不够。但该书中列出的新化合物及修改的数据及反应, 则是可供参考的。

3.2.1 钨的二元化合物(B, C, Si, N, P 的二元化合物)

二元化合物是一个广泛的名词, 指的是两个不同元素生成的化合物。它们可以是金属与金属之间, 金属与非金属之间, 以及非金属之间的化合物。但本节只是列举钨与 B, C, Si, N 及 P 的有关化合物。至于钨的氧化物、硫化物、卤化物将在后面加以叙述。本节的主要化合物如下:

硼化钨(W_xB_y) $x:y=2:1, 1:1, 1:5, 1:4$, 都是高温加合反应化合物。耐熔材料, 有的并具有金属导电性能。

碳化钨(W_xC_y , WC) 熔点 $>1600^\circ\text{C}$ 。高硬度, 因而是岩石钻探及石油钻探, 金属切削以及拉丝模子工具的材料。碳化钨可以从碳粉与钨粉在还原气氛中高温反应制得。亚超细碳化钨粉也可以通过特种钨酸由一氧化碳还原制得。

硅化钨(W_xSi_y) ($x:y=3:1, 5:3, 1:2$) 也是从相应元素高温反应制得。熔点很高; 具有抗氧化及抗化学试剂的作用。

氮化钨(W_xN_y) 是典型的柏氏体 Berthollide。具有高硬度, 耐热的性能, 但强力较差。组成 $x:y=2:1$ 及 $1:2$, 它们都是填隙化合物。

磷化钨(WP, WP_2) 有耐高温及耐腐蚀的性能。

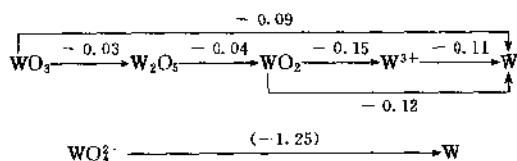
3.2.2 具有各个价数钨的整比化合物

钨的化合物非常众多,近年来更是快速发展。含氧、卤素、氢、氮、硫等组成不同价数的化合物,价数从6到2,见于下列3.2.3—3.2.7节。另外,也有的化合物在一个分子中具有两个不同价数的钨,称为混合价化合物。钨与钼相似,很易生成特殊类型的“多酸”化合物,以及过氧化物,分别列于3.4及3.5节。近年来,发展非常迅速的簇合物,列入3.6节。

在分别叙述3.2.3到3.2.7之前,为了较有系统地简单介绍表达各个价数化合物之间的关系,性能比较,以及它们之间的互变,添列了1、2及3三项,作为钨化学发展早期及近期的扼要介绍。

1. 不同价数钨的总介绍

钨的化合物有六价到二价,计5个价数。价数与安定度有无关系,曾是一个引起注意的问题。早在50年代,曾拟找寻各个价数间的电极电位数,以推论不同价数在标准条件下的安定度关系。Wendell M. Latimer 的“The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution”曾是一本相当重要的参考书。在1952年第二版的257页,列有如下的计算数值。



上表中各个价数的钨,须得在其标准状态,即其活度为1但各个价数的钨,大都是以络合离子形式存在。[当时,配位化学(coordination chemistry)的名称尚未建立,只用 complexation,1953年定为络离子,在此以前,也称为错离子,表示错综复杂]。络合平衡常数测定困难,所以准确度很差。嗣后这样的电极电位数虽然偶有记载,但已难于用以指导反应关系(动力学及态况占着重要的作用)。只有通过实验来发现各种类型化合物的制备方法。低价钨的簇合物生成,更使价数变化时的电极电位测定及运用不切实际。只

有物理常数性质及结构测定,才是近年来的研究方向。制得化合物的价数,很多不是预计的。为了表达不同价数钨化合物的复杂性以及价数与安定度之间尚难于掌握的规律性,绘制了两张价数变化示意图。

2. 钨化合物价数变化举例

钨的卤化物,在 N. V. Sidgwick 书上所载已有不少。40 年来,不断有所增加并伴有物理常数的修改,但即使当前的报道,也难免日后有所修正,兹将 N. N. Greenwood & A. Earshaw, "Chemistry of the Elements" (1984), p. 1188 的总结摘录如下:

表 25. 34 钨的卤化物

WF ₆ 无色, m. p. 1. 9 °C b. p. 17. 1 °C	WF ₅ 黄色	WF ₄ 红棕色		
WCl ₆ 深青色, m. p. 275 °C b. p. 346 °C	WCl ₅ 深绿色 b. p. 286 °C m. p. 242 °C	WCl ₄ 黑色	WCl ₃ 红色	WCl ₂ 黄色
WBr ₆ 深蓝色, m. p. 30 °C	WBr ₅ 黑色	WBr ₄ 黑色	WBr ₃ 黑色 780 °C 分解	WBr ₂ 黄色
		WI ₄	WI ₃	WI ₂ 棕色

从上表看到,各个价数钨的卤化物,并不是全部存在的。钨的氟化物只有 6 价, 5 价及 4 价。钨的氯化物及溴化物则五个价数都齐全,但它们的安定度则不与价数成规律性。至于钨的碘化物则只能制得 WI₄, WI₃ 及 WI₂; 并且 WI₄ 的存在尚存疑问。

表 25. 34 中所列这些卤化物,只是它们的化学数量(计量比, stoichiometric)组成。依照 Schäfer 的意见,它们应写作 W^{VI}Cl₆; [W^VCl₄Cl_{2/2}]; [(W^{IV}Cl₂)Cl₄Cl_{4/2}]; [(W^{III}Cl_{1/2})Cl₆]; 以及 [(W^{II}Cl₃)

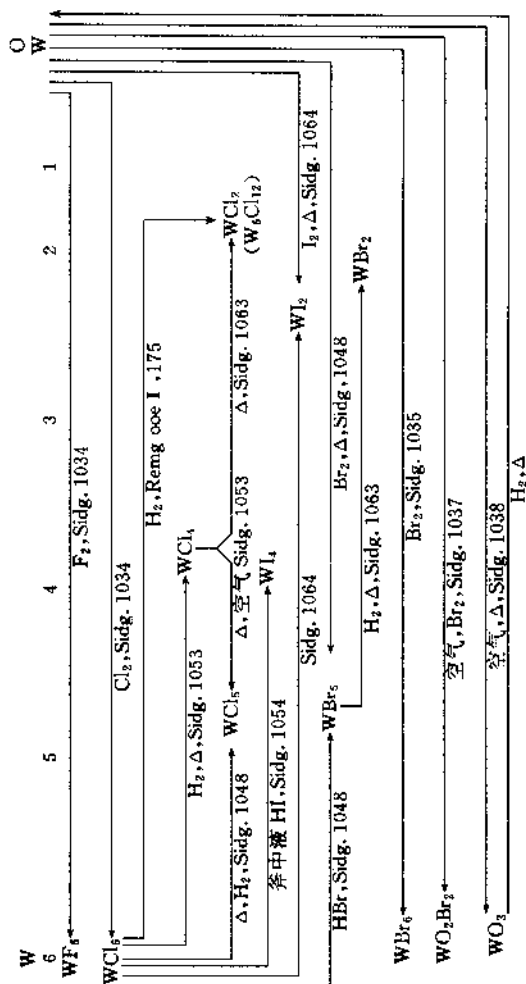


图 25.34 不同价数钨卤化物及卤氧化物互变(干法)

• $\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ 】。

除表 25.34 的各种卤化钨外,尚有杂卤化合物,如 WF_5Cl 等。也有氧卤化合物,如 WOCl_4 , WOCl_3 等等,将分别在各个价数的化合物中讨论。

卤化物价数的变化并没有显著的规律。兹将见于 N. V. Sidgwick 上所载数据,于 25.34 作联系图表达。读者可以就近年文献所载而加以补充。

钨化合物的价数变动,不只限于它们的卤化物。由于配合物生成的稳定度不同,所以很易引起价数的变化。近时期来,发生很多争执的问题,有时价数也不易确定。兹就早期工作, N. V. Sidgwick 在“*The Chemical Elements and Their Compounds*”(1958)上所载的,用图 25.35 作为示意图表达。有些氧化还原反应比较特殊,生成配合物的稳定度是关键。

3. 钨化学发展趋势

钨在我国的一向被重视,主要是由于它在我国的丰产,也由于它在冶金方面的重要性。只是由于六价钨在水溶液中的复杂性,并与其它相近元素如钼、铌、钽等在矿物中共生,分离困难(见上述 Noyes and Bray, 以及 Schöllerpowell 的“*Chemical Analysis of Rarer Elements*”),因而钨化学发展比较慢。但应指出,在钨的杂多酸用于氨基酸等的沉淀研究,我国生物化学家吴宪在 1920 年已进行了工作。

近二十年来,随着测试仪器的不断创新,分离手段不断改进,更由于有机试剂运用的不断发展,所以钨的化学有如其他元素的化学一样,有长足的进步。物质结构研究的发展,应用化学方面的迫切要求,推动了无机化学新型化合物的研制。尤以钨化合物的价数多, d 电子元素化合物的复杂性,所以一旦新领域有所发现,新反应、新化合物及新的应用便蜂涌而出。这便是当前的特殊现象。含钨化合物作为有机合成催化剂,已有比较广泛的应用;光化学性能研究也正在发展;结合生物化学的研究亦已开始。至于冶金方面的应用,则更是与钨化学有特殊关系的研究方向。

现就最近 20 年来的 *A. R.*, Sec. A, *Inorganic Chemistry* 加以极简单的摘录。从而可以见到,新类型的钨化合物逐年增加,化合物的新反应研究亦屡有报道。总的说来,则从简单到复杂化合物逐年累进。这是近 10 年来的形势。更有意义的是,摘引的化合物所采用的分类法,逐年来亦屡有变动。主要的情况如下:在“*A. R.* Sec. A”中,钨化合物的分类,1981 年分为 a. 简单化合物;b. 配位化合物;c. 单核复合物;d. 桥联复合物;e. 金属—金属键化合物;f. 金属有机。到 1984 年分为 a. 简单化合物;b. 配位化合物;c. 桥联化合物;d. 金属有机化合物。到 1985 年则为 a. 配位化合物;b. 簇合物;c. 金属有机化合物。近几年来没有改变。但也必须指出,简单钨化合物虽然不是重点,但研究并没有完全放弃。例如摘自 1986 年“*A. R.*”的便有 WSeF_4 的研究报道。(“简单”化合物的研究,还是必要。)从简单化合物研究中,更可以发现突出的新问题。配位化合物研究虽曾风行一时,但进展缓慢。桥联化合物进而为簇合物,是快速发展的领域。除钨以外的其它过渡金属元素的引入同一分子中,以及有机小分子的引入以作为析离技术,是近年来的明显发展特点。这些都给于钨化合物分类以很大的困难,在 3.3“钨化合物的特殊类型”中造成。

在钨化学的价数变化举例中,缕列了钨从六价到二价钨化合物的演变。但 *A. R.* 65(1968)p. 317 又提到 WH_6 的衍生物 $[\text{WH}_6(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$,则一定是另一种价数的化合物。但须得验证并研究其进展可能性,目前尚不能列为专项。

至于 *Organo-metallic Compounds* (金属有机化合物)国内分科分类体系,列入有机化学项目内。这可能与它们的应用有关系。但从国外的学科分类看来,金属有机化合物则列入无机化学的项目内。最明显的是在“*Annual Report on Progress of Chemistry*”专辑中,金属有机项目列入无机化学中。因而在本章钨化学编写时,也把钨的金属有机化合物列入为一个专项,这又是一个发展中的领域。虽然近几年的报道很多,但并不拟作为重点。

3.2.3 钨的六价化合物

六价是钨化合物的主要价数,在其化合物中主要有卤化物、氧化物。氧卤化物和类卤化物,它们是生产及基础研究的主要对象。这些化合物又可生成不同的盐,不同类型的酸包括同多酸和杂多酸。同多酸及杂多酸合称多酸,种类繁多,另设一节 3.4 讨论。给电子对有机小分子加合物(不只限于六价钨的化合物)是近年来的发展方向,也将在 3.3.3 节中讨论。

1. 六价钨的氧化物

十多年以前,钨矿处理后的主要产品为黄色的粉末状钨酸,钨酸被灼烧后,成为三氧化钨(WO_3)。三氧化钨说来简单,实际很复杂,N. V. Sidgwick 在“The Chemical Elements and Their Compounds”(1950)指出, WO_3 为柠檬黄色(有时作金丝鸟黄色),热时呈橘黄色,在熔点 1473°C 时呈绿色。H. Remy 的“Treatise on Inorganic Chemistry”,Vol. 2 第 176 页中指出,当有微量还原剂存在时,三氧化钨可转为 $\text{WO}_{2.95}$ 而不改变晶型,但带青色,系 $\text{WO}_{2.95}$,这是钨矿中含钨量测定时须注意的问题。1973 年, Bailar 及 Rollison 撰写的综述中指出: WO_3 有多种异构体,单斜晶系(低于 -40°C),三斜晶系($-40-17^\circ\text{C}$),另一单斜晶系($17-320^\circ\text{C}$),正交晶系($320-720^\circ\text{C}$)以及正方晶系($>720^\circ\text{C}$)。又云,在常温,它的结构为歪曲的 ReO_3 类结构,由 WO_6 八面体链,共角三维无穷接合而成的晶体。 WO_3 的熔点为 1470°C ,在 1100°C 升华,升华热为 459.8kJ/mol 。在气相中有 W_4O_{12} , W_3O_9 , W_3O_6 及 W_2O_6 等聚合体存在。Greenwood 及 Eanshow 在“Chemistry of the Elements”第 1173—1174 页上说, WO_3 有很多异构体,至少有七种之多,这是在钨化学研究中应注意的问题。当灼烧“钨酸”时随着条件不同,生成不同的 WO_3 ,须密切注意,如遇特殊现象,应立即抓住复核。尤其在灼烧时须防止小部分挥发而引起钨矿中 WO_3 计算量的降低。灼烧时产生白色升华物,作者也曾多次见到过,但未能掌握其规律。

在文献 A. R. , 68, 381(1971)中则有气相 WO_3 为六元环化合

物 $[\text{WO}_2\text{O}_{2/3}]_3$, *A. R.*, **71**, 258 (1974) 有新的氧化物 W_6O_{18} 的报道。

2. 六价钨的卤化物、类卤化物及其衍生物

六价钨卤化物及某些卤氧化物及类卤化物的某些物理性质, 已于 3. 2. 2 节中作了简单介绍, 这里就 Bailar 及 Rollism “Comprehensive Inorganic Chemistry” 3, 760—764, 766—767; Sidgwick “The Chemical Elements and their Compounds”, 1032—1046; Greenwood and Earnshaw “Chemistry of the Elements”, 1984, 1188 以及 *A. R.*, Sec. A, Inorganic Chemistry, Vol. 62 (1966) — Vol. 84 (1987) 有关钨的报道, 作一些补充。

WF_6 淡黄色液体, m. p. -1.9°C , b. p. 17.08°C , 从 F_2 , ClF_3 , BrF_3 或 ClF (25°C) 与 W 反应而得。也可以用 BrF_3 , SF_4 或 HF 与 WO_3 反应而得。 HF , AsF_3 或 SbF_3 与 WCl_6 反应, 也可制得。 ReF_6 与 $\text{W}(\text{CO})_6$ 在 IF_5 中反应也可制得 WF_6 。

WCl_6 蓝色晶体, m. p. 175°C , b. p. 346°C , 由 Cl_2 或 S_2Cl_2 与 W 反应而得, 重要的生产方法是以 WO_3 为原料, 由 Cl_2 与之反应。除 Cl_2 及 S_2Cl_2 外, 也可用 PCl_5 , HCl , CoCl_2 , CCl_4 或六氯丙烯为氯化剂。 WS_3 与 HCl 反应也可以制得, WBr_3 深蓝色固体, 由 Br_2 与 W 或 $\text{W}(\text{CO})_6$ 反应而得。杂卤素化合物 WF_5Cl (不太稳定的黄色液体), 由 TiCl_4 与 WF_6 反应而得。

在这些卤化物中 W—X 之间的距离以 pm 计, 已测得了一些数据; 晶型也有些记载。在气相中为单分子。 WF_6 和 WCl_6 之间 F^- 与 Cl^- 交换自由能 ($\Delta G^\circ_{\text{MCl}} - \Delta G^\circ_{\text{MF}}$) 计算值为 194kJ/mol 。

A. R., **70** (1973) 380 报道: WF_6 是给 F 也是接受 F 形成 F 桥键的化合物; 研究了 WCl_6 在 CH_3OH 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中的反应; 氯化多碳有机铵盐 R_4NCl 在乙醇溶剂中, 加入 WCl_6 在乙醇中的溶液, 产生 $(\text{R}_4\text{N})\text{W}(\text{OR})\text{Cl}_5$ 黄色沉淀; 以及 $\text{WF}_6 \cdots \text{X}_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}, \text{OPh}$); $\text{WF}_2(\text{NEt}_2)_4$, $\text{WF}_4(\text{NEt}_2)_2$ 及 $\text{WF}_4(\text{OC}_5\text{H}_5)_2$ 的生成条件。*A. R.*, **72** (1975) 155 报道: $[\text{WCl}_4(\text{OEt})_2]$ 与 3mol 的 $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ 反应生成不易分离的混合物 $[\text{W}^{\text{IV}}(\text{NMe}_2)_6]$ 及 $[\text{W}_2^{\text{IV}}(\text{NMe}_2)_6]$, 该三价钨化合物中, 也存在 W—W 金属键化合物。

这些六价卤化物很易水解。铬、钼、钨最高价数的氟化物活性次序为 $\text{CrF}_6 > \text{MOF}_6 > \text{WF}_6$ ，低价化合物由于结构不同而难于比较。

3. 六价钨的氧卤化物

典型的化合物，可列举如下：

WOF_4 白色，m. p. 110°C ，b. p. 190°C ，从 WO_3 与 F_2 或 IF_3 反应而得，也可从 WOCl_4 与 HF 或 W 与 F_2 及 O_2 (或 HNO_3) 反应制得。

A. R. , 78(1981)164 报道， WOF_4 与 $\text{NF}_3 \cdot \text{HF}_2$ 在无水 HF 溶液中作用，生成 $\text{NF}_3 \cdot \text{WOF}_5$ ，在 60°C 以下稳定。A. R. , 64(1967)293 报道， $\text{WO}_3 + \text{NF}_3 \longrightarrow \text{NO}[\text{WOF}_5]$ 。

WOCl_4 红—橘红色，针状，m. p. 211°C ，b. p. 232°C ，从 WO_3 氯化而得，氯化剂为 SOCl_2 ， HCl ， CCl_4 ， S_2Cl_2 ， $\text{S}_2\text{Cl}_2\text{-Cl}_2$ 混合物。 WCl_5 也可作为氯化剂。另外， WO_3 或 WO_3 与 WO_2 的混合物，用八氯化环茂烯以使氯化也可得 WOCl_4 。

WOBBr_4 黑色，由 WO_3 用 CBr_4 溴化而得，或由 $\text{WO}_3\text{-C}$ 混合物用 Br_2 溴化，或由 $\text{WO}_2\text{-W}$ 混合物用 Br_2 溴化而得。

WO_2Cl_2 黄色固体，由 WOCl_4 控制水解；从 WO_3 ， WS_3 或 WO_4^{2-} 氯化而得。氯化剂可以是 CCl_4 ， HCl 或 $\text{NaCl}\cdot\text{Cl}_2\text{-O}_2$ 混合物、 $\text{S}_2\text{Cl}_2\text{-Cl}_2$ 混合物或者 $\text{CCl}_4\text{-O}_2$ 混合物。金属钨在空气中氯化，也可得到 WO_2Cl_2 。A. R. , 66(1969)报道， WO_2Cl_2 及 WOCl_4 与 RNH_2 反应，生成 WO_2NR 及 $\text{WOCl}(\text{NR})(\text{NHR})$ 的多聚物。

WO_2Br_2 红色晶体，由 Br_2 与 O_2 混合物与 W 反应而得，或者由 WO_3 与 Br_2 或 CBr_4 反应，也可得 WO_2Br_2 。

WO_2I_2 在密封石英管中，由 W ， WO_3 及 I_2 反应升华而制得，从 A. R. , 63(1966)193 中可以看到该反应的原文。

以上这些卤氧化物，包括 WO_2X_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 以及 WOX_4 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ 及 Br) 的红外光谱已经测定，它们的固体及液体含有聚合结构，气体则为单聚物。 WOX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 是近乎四方形的 WX_4 由 O 原子接连成为链状物。 WO_2X_2 在 $200\text{--}300^\circ\text{C}$ 时歧化为 WO_3 。

及 WOX_4 , WOCl_4 中的 Cl 能被醇基、酚基以及羧基取代而成 $\text{WO}(\text{OR})_4$, R 为烷基、芳基或者羧基。 $\text{WO}(\text{OR})_4$ 中的烷氧基经水解则成为聚多酸。

WCl_6 , WOCl_4 及 WO_2Cl_2 能在丙酮中与 SCN^- 反应而成 $\text{W}(\text{NCS})_6$, $\text{WO}(\text{NCS})_4$ 及 $\text{WO}_2(\text{NCS})_2$ 。化合物中常带有两个摩尔溶剂分子。

WOCl_4 类能与 NH_3 , RNH_2 , 乙醚, CH_3CN , 2, 2'-联吡啶等生成加合物。

4. 六价钨络合阴离子的生成和应用

六价钨的氧卤化物, 连同卤化物, 也可以阴离子存在, 在 Bailar 著作中见到的绝大部分是聚氟化物 $\text{M}_2^+[\text{WF}_7]^-$, $\text{M}_2^+[\text{WF}_8]^-$ 以及 $\text{M}_3^+[\text{WO}_4\text{F}]^-$, $\text{M}_3^+[\text{WO}_3\text{F}_3]^-$, $\text{M}_2^+[\text{WO}_3\text{F}_2]^-$, $\text{M}^+[\text{WO}_3\text{F}]^-$, $\text{M}_2^+[\text{WO}_2\text{F}_4]^-$, $\text{M}^+[\text{WO}_2\text{F}_3]^-$ 及 $\text{M}^+[\text{WOF}_5]^-$ 。氧氯阴离子则只列有 $\text{M}[\text{WO}_3\text{Cl}]^-$, $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$; 由 MCl 与 WO_3 反应而得。

以上的叙述, 都是基于实物的取得, 经由元素分析而确定其组成。在溶液中的情况, 可能较为复杂, 但亦应可以推算。在 50 年代初, 基于钨矿中含钨量分析时, 钨矿初期溶解于浓盐酸溶液中, 在 HCl 逐渐挥发, 钨酸在液面析出的现象, 推测在溶液中, 钨以 $\text{WO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ 的配离子存在, 这是当时的假定, 需要加以验证。 $\text{WO}_2 \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 也同样须加验证。由于气相氧化钨的结构有 $[\text{WO}_2\text{O}_{2/2}]_3$ 的报道, 则在浓盐酸中或者草酸离子存在时, 也不能排除在溶液中聚钨氧离子的存在。A. R., 64(1967)293 报道, $\text{WO}_3 + \text{NF}_3 \rightarrow \text{NO} \cdot [\text{WOF}_5]^-$ 。

$[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ 在 CH_2Cl_2 溶剂中与 Et_4NBH_4 经单电子还原而制得 $[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2(\text{DMF})_2]^{2-}$ 。颜色从绿色经还原而转为红棕色, 继以用乙醚使之沉淀, 在给电子溶剂如 DMF 或吡啶作用下, 可得相应的络阴离子, 参见 A. R., 78(1981)180。

5. 钨酸

三氧化钨是钨酸灼烧的产物, 其复杂性已在前节中提到, 但三氧化钨加水却不能生成钨酸, 这和 SO_3 与 H_2SO_4 的关系不同, 也

和 CrO_3 与 H_2CrO_4 的关系有差异。钨酸写作“ H_2WO_4 ”应加引号。长期来,钨酸(或黄钨酸)是钨化工的主要产品,是在含钠及硫酸(有时还有铵)介质的溶液中,在加热的条件下,加入大量浓盐酸而制得。反应转换是一个复杂的过程,但析出时间快、过滤亦方便是其优点,只是由于浓盐酸的腐蚀性很强,因而该生产方法已被淘汰。

当前,钨的主要化工产品是 APT(仲钨酸铵),是钨的“多酸”盐,这将在下面介绍。虽然钨酸已不是钨化工主要产品,但关于它的组成研究,在我国仍应有进一步了解的必要,兹将各个时期对于钨酸的综述摘引如下:

1. 钨酸以两种形状存在,黄色钨酸,由热的仲钨酸盐或正钨酸盐溶液加酸而得。在冷时加酸则成白色的化合物。N. V. Sidgwick, “The Chemical Elements and Their Compounds”, (1950) 1040 页。

2. 黄色钨酸几乎不溶于水和大部分酸中,在冷时加酸则生成体积很大的所谓白钨酸,组成不固定,有些“水溶性”,溶液呈酸性,易呈胶状。H. Remy, “Treatise on Inorganic Chemistry”, (1956) 178 页。

3. 在 1973 年版的 Bailar-Rollison 上,没有讨论钨酸。

4. 兹曾在 1950 年“均相沉淀黄钨酸”的研究中,自浓盐酸溶液中缓慢蒸发除去盐酸,或者自含钨草酸配合物溶液中加入盐酸或硫酸破坏配合物的方法,得到良好的黄色片状钨酸,但晶型未经测定。

5. 1959 年 M. L. Freedman 曾作了多方面的研究,认为有五种不同的钨酸,除黄钨酸及偏钨酸外,其他钨酸都不纯净,黄钨酸虽较纯净,但晶体结构也未测定。

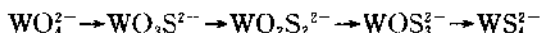
6. 1981 年本文编写者曾有“用倒滴加法制备活性粉状白钨酸”的报道,白钨酸是十聚钨酸及六聚钨酸的交织物,从活性白钨酸可制得系列化合物。

7. 1984 年 N. N. Greenwood and A. Earnshaw 编著的

“Chemistry of the Elements”第1176—1177页上叙述非常简单，只说 Na_2WO_4 水溶液使其强烈酸化，得到白色的“钨酸” $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，加热则成单水物。当 pH 在这两个极端情况之间时，存在复杂的聚钨酸。

6. 六价钨的硫化物

六价钨的硫化物 WS_3 也是存在的，从 WO_4^{2-} 溶液中通入 H_2S ，逐步转换：



自硫代钨酸离子溶液中加入酸，可得 WS_3 沉淀。硫代钨酸离子的复杂性，较之没有硫代的要简单些，而且它们的重要性也不如相应的钼化物。

虽然 WS_4^{2-} 与 WO_4^{2-} 相当，但有关 WS_4^{2-} 的报道却较少。Sidgwick 只是指出，在 M_2WS_4 的溶液中加入盐酸，可得黑色粉状物，微溶于冷水，在热水中溶解度略有增加。很易转为胶状物，即使水洗也会转变（黄钨酸也有同样的情况，但不显著）。

如同钨酸一样，硫代钨酸的分子式及组成都未确证。“硫代钨酸”避免空气加热，可得到 WS_3 ，在空气中加热则成 WO_3 。

A. R., 68(1971)380 有 $[\text{M}'(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ ， $\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ 的报道。

A. R., 76(1979)138 有 $\text{WS}_4^{2-} \rightarrow (\text{W}_3\text{OS}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 晶体的制得，它是 $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{WS}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的中间体的报道。

A. R., 79(1982)203 还报道了 $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{WS}_4$ 在乙腈中与 CuCl 的反应。

3. 2. 4 钨的五价化合物

五价虽然不是钨的主要价数，但五价钨的化合物却很多。尤其是它的卤素化合物以及含氟的配合物相当稳定。此外很多的六价化合物，能在不同条件下有少量部份的钨转为五价，成为非整比化合物。再者， WO_3 与 W_2O_5 的电极电位很接近（见 3. 2. 2 节）。虽然电极电位数字测定有困难，但也间接地说明了 W^V 的化合物易于

从 W^{VI} 生成的原因。

再参考本卷 3.2.2 节,价数变化举例中的两张表,可见即使在 50 年代,五价钨的化合物,制得的也已不少。(这两张表,只是限于 1950 年 Sidgwick 编写的“The Chemical Elements and Their Compounds”)。40 年来,无机化学发展迅速,从简单化合物发展为配合物,再发展为簇合物,兼及非整比化合物(“A. R., Section A, Inorganic Chemistry”)。所以五价钨的化合物也在钨化学中占着一席之地。

反应在没有活性氧及不含氧的溶剂中进行。从而制得了 $\text{WX}_5 \cdot 2\text{py}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br), $\text{WCl}_5 \cdot \text{dipy}$, $\text{WBr}_5(o\text{-phen})$, 及 $\text{WBr}_5(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 。式中 dipy 为 2,2'-联吡啶, $o\text{-Phen}$ 为 $o\text{-phenanthrene}$, Ph_3P 为三苯基磷。

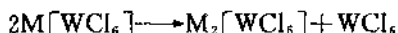
从 2,4,6-三甲基吡啶及苯甲腈也可得到 W(V) 化合物 $[\text{WX}_4\text{L}_2]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), 这是在硝基甲烷溶液中由电导测定而推得的。在空气中分解。

2. 五价钨卤化物的衍生物及类卤化物

五价钨卤化物(及卤氧化物)的配位盐是很多的。

$\text{M}[\text{WF}_6]$ 白色, (M 为 $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{No}$)。可由 WF_6 在液态 SO_2 中与 MI 反应, 用 SF_4 氟化。也可由 IF_5 与 $\text{W}(\text{CO})_6$ 在 MF 或 MI 存在时反应而得, 产物为 $\text{K}_3[\text{WF}_6]$ 或者铷盐、铯盐。

$\text{M}[\text{WCl}_6]$ 绿色, M 为 $\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Et}_4\text{N}, \text{Me}_4\text{N}$ 或 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}$, 可由 WCl_6 与 MCl 或 MI 熔融而得; MCl 与 WCl_6 在亚硫酰(二)氯(thionyl chloride)中反应而得。另外, MCl 与 WCl_6 在氯仿中反应, K_2WO_4 与 CCl_4 在 400°C 反应, WCl_6 与 $\text{K}_2[\text{WCl}_6]$ 室温反应也可制得。五价钨的卤化复盐在干燥时相当稳定。可耐加热。但易水解。绿色 $\text{M}[\text{WCl}_6]$, ($\text{M}=\text{K}, \text{Cs}$) 长时在真空中加热 ($250\text{--}300^\circ\text{C}$) 歧化而放出 WCl_6 , 成四价钨:



五价钨的含氯复盐除 $\text{M}[\text{WCl}_6]$ 以外, 尚有 $(\text{M}_2[\text{WCl}_5])$, $\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Me}, \text{NH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 。

另有 $\text{M}_2(\text{WCl}_7)$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), 据记载可从 KCl-MCl 熔体中获得。

$\text{M}[\text{WBr}_6]$ 深绿色或黑色。 M 为 $\text{EtNH}_2, \text{Et}_2\text{NH}_2$ 或 Et_3NH 。由 WBr_6 与 MI , 或者 MBr 与 WBr_5 在惰性气体中反应而得。

钨的氧卤化合物 WOCl_3 , 五价钨的氧氯化物, 橄榄绿色, 由 WOCl_4 与金属铝在封管中 ($100\text{--}140^\circ\text{C}$) 反应而得。微有顺磁性。它会聚合而成 $(\text{WOCl}_3)_2$, 再通过氧桥而成为链状化合物。

WOCl_3 生成的配位盐有 $\text{M}_2[\text{WOCl}_5]$, $\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$,

Me_3NH , $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, quinoline H; $\text{M}[\text{WOCl}_4]$, $\text{M}=\text{pyH}$, quinoline H.

WOBr_3 为深棕色。

上面是五价钨卤化物生成的复盐。只有氟、氯及溴的化合物。尚未见碘的相应化合物。

下面是五价钨的氧卤化物 WOX_3 , X 只有氯、溴及碘的化合物。

钨的氧卤化物也能生成复盐, 它们是:

$\text{M}_2[\text{WOCl}_5]$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Me}_3\text{NH}, \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ 以及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$),

$\text{M}[\text{WOCl}_4]$ ($\text{M}=\text{pyH}, \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$),

$\text{M}_2[\text{WOBr}_5]$ ($\text{M}=\text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$),

$\text{M}[\text{WOBr}_4]$ ($\text{M}=\text{pyH}, \text{C}_9\text{H}_7\text{N}, i\text{-C}_3\text{H}_7\text{N}$).

上列复盐是由含钨阴离子水溶液中加入阳离子而得。相应的含钨阴离子则由钨的五卤素化合物溶入 HCl 或 HBr 溶液而得。除此之外, 五价钨草酸配合物也可用以代替卤化物。

近年来, 也报道了 $\text{A}_2[\text{WOX}_5]$ 的制备。A 为 $\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; X 为 Cl, Br 。

另一类五价钨的复盐含有烷氧基。它们是 $\text{M}[\text{W}(\text{OR})_2\text{Cl}_4]$, $\text{M}_2[\text{W}(\text{OR})\text{Cl}_5]$, $\text{M}[\text{W}(\text{OR})\text{Cl}_3]$, $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OR})_6]$ 以及 $[\text{W}_2\text{Cl}_2(\text{OR})_8]$ 。在上列化合物中 M 为吡啶 H, 四烷基铵(烷基为甲基, 乙基或正丙基); R 为 $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ 或 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 。生成的为上列单聚物。

如通过 LiOR 或 NaOR 与 WCl_5 在乙醇中反应, 则成为二聚化合物如 $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OR})_6]$ 及 $[\text{W}_2\text{Cl}_2(\text{OR})_8]$ 。

WCl_5 与 $(\text{NSCl})_3$ 在 CH_2Cl_2 中反应, 成为 $\mu\text{-(S}_2\text{N}_2\text{)}[\text{WCl}_4(\text{NSCl})_2]$ 、铜红色。

WCl_5 能被 CCl_3CN 氧化, 生成 $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{N}$ 基团化合物 $[(\text{C}_2\text{Cl}_5\text{N})\text{Cl}_3\text{WCl}_2\text{WCl}_3(\text{NCl}_2\text{C}_2)]$ 及 $[\text{CCl}_3\text{CNWCl}_4\text{NC}_2\text{Cl}_5]$, 具有短距离的 W—N 键, 以及近乎直线的 W—N—C 骨架。

3. 五价钨草酸基配合物

五价钨的草酸配合物是由钨酸钾 K_2WO_4 在含有草酸及草酸钾的溶液中,用金属锡还原而得。产物为 $K[WO_2(C_2O_4)] \cdot xH_2O$ 。反应过程中溶液颜色由青转为绿色再转红色,反应后,溶液中的锡以硫化锡沉淀除去。随后草酸配位的五价钨晶体逐渐析出,迄今只制得了这一种的五价钨草酸离子配合盐的晶体。

4. 五价钨氰基配合物

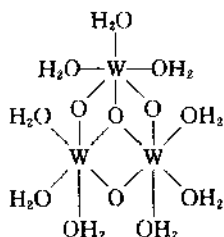
八氰化五价钨盐, $K_3[W(CN)_8] \cdot H_2O$, 黄色晶体,是由相应的八氰化四价钨溶液,由高锰酸钾氧化而得,该 $[W(CN)_8]^{3-}$ 在暗处相当稳定,不易水解,还原及起 CN 交换反应。但在光照后则产生还原,继以水解而成为四价钨的相应配合物。

该五价钨的配位物也能被 I^- 或 H_2O_2 还原而为四价钨的配合物。据记载它的磁矩为 1.61B;它的光谱有似相应 $Mo(V)$ 的化合物,它的结构,在冷冻的甘油溶液中曾进行了测定。

3.2.5 钨的四价化合物

四价钨的化合物在 50 年代报道很少。嗣后由于新型配合物的不断制得,更由于簇合物的快速发展,有机小分子的加合运用,四价钨化合物已是不能忽视的一个发展领域。但在当前,仍以卤化物及类卤化物的衍生物为重点。

四价钨作为阳离子,在水溶液中的存在状态,可能非常复杂。当 K_2WCl_6 用 2mol/LHCl 处理,保持 95℃ 通过阳离子交换树脂,用 2mol/L 对甲基苯磺酸淋洗,据记载得到的阳离子为 $[W_3(\mu-O) \cdot (\mu-O)_3(H_2O)_9]^{4+}$ 的棕色溶液,推得结构式如下:



1. 四价钨的卤化物及氧卤化物

在四价钨卤化物中,存在着报道的矛盾。Sidgwick(1950年)报道了 WCl_4 及 WI_4 的制得。对于 WI_4 的制备条件及反应,报道也相当具体。而Greenwood and Earnshaw(1984)则在表述 WX_4 四个卤化物并列的表中,对 WI_4 打了引号(" WI_4 ").兹按照Bailar-Rollinson摘译如下:

WF_4 从 WF_6 与苯,在封管中 110°C 反应制得。 WCl_4 从 WCl_5 用金属铝或白磷还原制得。 WBr_4 由 WBr_5 用金属铝还原,或由 WBr_5 在 180°C 时减压歧化制得。此外, WI_4 除早期提出的制备方法外(可能即指Sidgwick上提出的方法),还可由 WO_2 与 AlI_3 反应制得。

四价钨的混合卤化物 WBrCl_3 ,可由三价钨的簇合物 $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{-3}$ 与 Br_2 反应而得。

W(V) 倾向于转为 W(IV) ,依照Bailar-Rollinson的观点,有如下反应:

$\text{WCl}_5 \rightarrow \text{WCl}_4 + \text{WCl}_6$; $\text{WBr}_5 \rightarrow \text{WBr}_4 + \text{Br}_2$ (不是平衡式)的反应,或是歧化,或是分解,都说明了四价钨卤化物的相对稳定性。

另外,再有混合卤化物, WBrCl_3 由三价钨簇合物 $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 与 Br_2 反应制得。

这些四卤化物易于水解及氧化。当它们加热时,变化如下:

WF_4 在 800°C 真空时分解。 WX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)分解为 WX_5 及 WX_2 (氯化物分解温度为 $300-500^\circ\text{C}$;溴化物为 $450-500^\circ\text{C}$)。 WI_4 则分解为 $\text{WI}_2 + \text{I}_2$ 。

WCl_4 的歧化反应,已列于3.2.2节中的价数变化示意图中。而 WBr_4 的歧化以及 WI_4 的分解则未列入该表中。这只是20年来(1950—1970年)的发展的一个例子。

分子氮, N_2 进入四价钨化合物中,是近年来的研究成果。当 $\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3$ 在氮气中还原,得到 $\text{cis-}[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$;在乙烯气氛中得到另一类化合物。示意图如下:

原而得。 $W(CN)_8^{3-}$ 离子也容易被 MnO_4^- 或 Ce^{4+} 氧化为 $[W(CN)_8]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{4-}/[W(CN)_8]^{3-}$ 电对的电极电位为 0.457V (在 25℃, 以标准氢极电位计算。)

$K_4[W(CN)_8]$ 的水溶液呈中性, 对酸及碱均稳定, 但对太阳光则有敏感, $W(IV)$ 与 $W(V)$ 之间有电子转换。

光照射也产生水解反应成 $[WO_2(CN)_4]^{4-}$, 黄棕色, 以及 $[WO(OH)(CN)_4]^{3-}$ 紫色。该紫色物曾作 $[W(CN)_4(OH)_4]^{4-}$ 有误。 $K_4[WO_2(CN)_4] \cdot 6H_2O$ 曾有单晶测定。

3. 四价钨的氧化物

四价钨的氧化物可由 WO_3 用含有水蒸气的氢气还原而得, 反应温度为 800—900℃。 WO_3 和 W 的 2:1 混合物在抽空的密封管中在 950℃ 时加热也可制得。两个方法的加热时间分别为 2h 和 40h。

四价钨的氧化物是棕色的晶体粉末, 是以 WO_6 八面体以其边接连而成链状物。详细的说明可参考 R. V. Parish 的总结 (*Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 9 (1966) 315.)。

它的熔点在 N_2 气氛中为 1500—1600℃, 当高于 1050℃ 时, 具有相当的挥发性。在惰性气体中加热, 则部分歧化, $3WO_2 \rightarrow W + 2WO_3$; 但当 40%—55% H_2 及 45%—60% 水蒸气存在时, 在 900℃ 时尚安定。

3.2.6 钨的三价化合物

钨和铬虽然同属于周期表第六副族, 但它们之间, 各级价数的相对安定度都有显著的差异。六价铬具有显著的氧化性能; 三价铬则似乎较为安定。但三价铬具有复杂的配位物生成, 这也是铬的特性。同时也须指出六价钨的钨酸离子并不具有明显氧化性能, 但它在不同条件下的聚合为多酸, 则又是六价钨的特点。

三价钨的特点是簇合物的生成。至于三价钨的单独离子, 水合离子也不存在。所以三价钨与三价铬之间, 是既有差别, 又有倾向

于形成复杂化合物的相似性。三价钨化合物的研究,是当前的发展趋势;金属间的多重键问题,则正在发展及研讨中。

在本书有关三价钨化合物的叙述时,虽然把含氯簇合物另立为一节,但并非这是唯一的重点类型,而只是说明早期科学工作者的严谨性。因而把它的发现经过,在该节中加以详细评述。

1. 三价钨的卤化物

三价卤化物的制得,在其他价数的卤化钨中,是比较迟后的。1950年, N. V. Sidgwick 曾认为不易制得, (虽然 $M_3W_2Cl_9$ 已于1913年有肯定的报道)。1956年,在 E. Remy 编写的大全中只有 WX_4 及 WX_2 。1973年, J. E. Bailar-C. L. Rallinson 编写的《无机化学大全》只报道了 WBr_3 的制得,由 WBr_2 与液体溴在 $50^\circ C$ 长时期放置而得,为黑色化合物,在 $80^\circ C$ 则又分解为 WBr_2 。

1984年, N. N. Greenwood-A. Earshaw 报道了除 WBr_3 以外的 WCl_3 及 WI_3 。它们的颜色已列于 3.2.2 节中的表中。除 WBr_3 载有温度高于 $80^\circ C$ 时分解外,其他物理常数均无摘录。 WI_3 的制备,按照 $W(CO)_4 + I_2 \rightarrow WI_3$ 已见于 A. R., **63**(1966)192。

2. 三价钨的含氯簇合物

这是当前在钨化学研究中的重要发展方向。但工作的开始却可以上溯到 1913 年。兹将见于 1950 年 N. V. Sidgwick 编著的“The Chemical Elements and Their Compounds”有关“含氯三价钨配合物”的发展摘录如下:

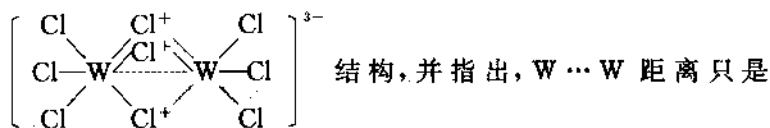
“当钨酸钠在盐酸中溶解(浓度足使防止水解)后,通过电解,能得到一系列的组成为 $M_3^+[W_2Cl_9]$ 的化合物。这是 1913 年的第一篇报道。该复合的游离酸只能存在于溶液中, ($W_2Cl_9^-$ 的 Tl^+ 盐加 HI)。该溶液呈绿色,显示强酸性,与碳酸盐反应产生 CO_2 。它的盐类很多,可分为两大类。

(1) $M_3^+[W_2Cl_9]$, $M = NH_4, K, Rb, Cs, Tl^+$, 黄色带绿。能从水或稀盐溶液中复结晶。干燥时相当安定。这些盐类在水中的溶解度依上列次序而递减;即是说,铯盐的溶解度最大; Tl^+ 盐几乎不溶。

(2)具有配位氨的金属离子,如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 及 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 也能使 $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 成盐析出。干燥时,它们也安定。在水中微溶,逐渐水解。这些盐的溶解度也很小。

缓慢水解,以及在空气中的缓慢氧化,是上列两类 $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 盐的共性。“1932年,R. C. Young 指出,上述这些盐类,具有两个特殊反应。其一是,上列(1)中的盐,如钾盐的水溶液,在加热时可使水分解而产生氢气,同时钨的价数提高到近于 3.6,估计相当于 W_5O_{15} ,黑色固体沉淀。在水溶液中不加热,但加入 KOH ,也产生同样的情况。 KOH 的浓度须大于 50%,否则反应不完全。第二个特殊反应是,当 $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ 在氮气流中用 KCN 处理,钨被氧化为四价,生成 $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ 。反应时没有产生 H_2 。该反应可能是由于 KCN 水解为甲酸 HCOOH ,然后被还原而为甲醛 HCHO 。反应后生成的甲醛,也得验证。”

由于上列情况,C. Brosset 提出了 $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 结构的设想,并由 X 光衍射作了验证。1950年 N. V. Sidgwick 也提出了



246pm,短于金属钨中的 $\text{W} \cdots \text{W}$ 半径(274pm)。1947年在 L. Pauling 实验室中得以证实。这便是钨簇合物研究的开端。

J. C. Bailar Jr, C. L. Rollinson 也指出,该电解还原制备 $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ 的方法,已列为 W^{VI} 的典型制备法。黄绿色 $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ 可溶于水,但在浓盐酸及乙醇中则微溶。Bailar-Rollinson 也指出, $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ 另有制备法,即是 K_2WO_4 在浓盐酸中用金属 Sn 还原。

根据 A. R., 70(1973)380,三价钨卤化物的制备,除钨酸盐在盐酸中电解外,也可用 WCl_6 在盐酸溶液中电解而得,但 WCl_6 的浓度须较 HCl 为低。

曾试得,以“倒滴酸化法”制得的“活性粉状白钨酸(已验证为六聚钨酸与十聚钨酸的交织物”,用 K_2CO_3 溶液处理后,用金属钨

粒还原,也可方便地制得 $K_3W_2Cl_9$ 。 NdW_2Cl_9 也已制得,但未能获得单晶。

以 $M_3W_2Cl_9$ 为原料,可已制得很多的低价钨簇合物,是近年的研究方向。它们的单晶结构,除已见于文献的以外,列上本实验室对于 $(NH_4)_3W_2Cl_9$ 的单晶结构图(图 25.36)。

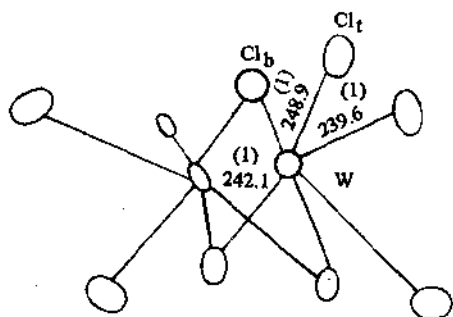


图 25.36 $(NH_4)_3W_2Cl_9$ 中复合阴离子 $W_2Cl_9^{3-}$ 的各向异性热运动结构图

在特殊情况下, $[W_2Cl_9]^{3-}$ 能使破坏,氧化为 W^V 化合物。 $[W_2Cl_9]^{3-}$ 与 CN^- 生成 $[W(CN)_8]^{4-}$ 。 $(NH_4)_3[W_2Cl_9]$ 与 8-羟基喹啉加热生成八配位的 $W(V)$ 的螯合物。

有关 C. Brosset 研究 $K_3W_2Cl_9$ 的动机,以及后来对于含 M 氯二价钨簇合物的研究的经过,可参阅 F. A. Cotton 编写的“multiple metal-metal Bonds”,发表于 *J. of Chemical Education*, **60**, 9, (1983)。

按三价钨化合物及其反应研究,近年来都集中在以 $W_2Cl_9^{3-}$ 为基体。但在 Bailar-Rollinson 出版以前,另有其他的报道, A. R. **64** (1967) 291, 报道了从 $(W_6^IVCl_8)Cl_4$ 制备 WCl_5 的工作,认为该三价钨是 $(W_6^IVCl_{12})Cl_6$ 。A. R. , **65** (1968) 317 指出了新的溴化钨簇合物 W_6Br_{14+2n} 及 $W_2Br_9^{3-}$ 。A. R. , **68** (1971) 381 摘录了

$[(py)_2Cl_2WCl_2WCl_2(py)_2]$ 为顺磁性化合物, 其中 $W-W$ 距为 273.7pm。

另有如下的反应: $K_3W_2Cl_9 + py \longrightarrow W_2Cl_6py_4$, 并非 $W_2Cl_6py_3$, 从而估计化合物中具有双键桥而不是三键桥, 见 A. R., 65(1968)315。在 A. R., 65(1968)315 并摘有如下的反应: $W_2Cl_9^{3-} + Br^- \rightarrow K_3W_2Br_9$ 。这些都值得复核, 从而开展多方面的研究。

除以上研究以外, 并有如下的报道, 可供进一步研究并加以核实。

$K_3W_2Cl_9$ 与吡啶反应, 生成的化合物是 $W_2Cl_6py_4$ 而不是 $W_2Cl_6py_3$, 见 A. R., 64(1967)291。但在 A. R., 68(1971)381 又认为是 $W_2Cl_6py_4$, 结构式为 $[(py)_2Cl_2WCl_2WCl_2(Py)_2]^{+}$, 顺磁性, $W-W$ 距为 273.7pm。

$W_2Cl_9^{3-} + Br^- \rightarrow K_3W_2Br_9$, 见 A. R., (1968)315。

三价钨的化合物, 并非只具有两个 W 原子的结合, 并具有 W_6 的结合。它们是 $(W_6^+Cl_{12})Cl_6$ 见 A. R., 64(1967)291, 以及 W_6Br_{14+2n} 和 $W_2Br_9^{3-}$, 见 A. R., 65(1968)317。

近年来有关三价钨的簇合物已不限于含氯化合物。

3. 三价钨的配位化合物

$K_4[W(CN)_6]$ 在 330—390°C 加热, 通入 H_2 , 首先被还原而为 $K_4[W(CN)_6]$, 并有 HCN 产生。当 $K_4[W(CN)_6]$ 在空气中用甲醇浸取, 则氧化为 $K_3[W(CN)_6]$ 。

请参阅 3.2.2 节中的氧化还原示意图。这是 1950 年前的工作总结。当前的情况, 变化繁多, 已无从作示意图表达。并且有些反应, 与操作条件有密切关系。虽不能说有错误, 但必须慎重地复核, 也许可从中发现新问题, 兹再根据 A. R., 摘录几条如下:

A. R., 73(1976)196. $WCl_6 + LiNMe_2 \longrightarrow [W^v(NMe_2)_6] + [W_z^i(NMe_2)_6]$ 。

A. R., 73(1976)196. $[WCl_4(Et_2O)_2]$ 与不足量的 $LiNEt_2$ 反

应,生成 $[\text{W}_2(\text{NEt}_2)_6]$,从而得到 $[\text{W}_2\text{Cl}_2(\text{NEt}_2)_4]$ 。据记载后者具有 $\text{W}\equiv\text{W}$ 键。

A. R., **73** (1976) 196. $[\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6] + \text{CO}_2 \longrightarrow [\text{W}_2(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_6]$ 。

A. R., **80** (1983) 197. $[\text{W}_2\text{Cl}_9](\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3)_2$ 得自 $\text{W}_2\text{Cl}_8^{4-}$ 的研究。 $\text{W}-\text{W}$ 距为 254pm。按 W^k-W^n 距在 $(\text{W}_2\text{Cl}_9)^{3-}$ 中为 242pm。

A. R., **72** (1975) 155. $[\text{W}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ 得自 CS_2 与 $[\text{W}_2(\text{NEt}_2)_6]$ 的反应。 $[\text{W}_2(\text{NEt}_2)_6]$ 与 Me_2SiOH 反应生成 $[\text{W}_2(\text{OSiMe}_3)_6] \cdot 2\text{Et}_2\text{NH}$, 受热成为 $[\text{W}_2(\text{OSiMe}_3)_6]$ 。

A. R., **81** (1984) 211, $\text{W}_2(\text{OR})_6$ 与多种 β -双酮在碳氢化合物溶剂中,生成 $\text{W}_2(\text{OR})_4(\text{R}'\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{R})_2$ 类化合物。据记载它们不是桥状物。

A. R., **80** (1983) 197. 这是 $\text{W}_2(\text{OBu}')_6$ 的反应。有很多特殊的簇合物。将在本章钨的“ π 酸配体化合物”,簇合物中再行叙述。

3. 2. 7 钨的二价化合物

钨与铬虽然同具有二价的化合物,但生成的化合物结构,有很大的差异。 CrX_2 与 MoX_2 及 WX_2 虽然同是二价,但 CrX_2 与 MoX_2 及 WX_2 的结构完全不同。 Mo 及 W 在低价时,形成金属-金属键,成为簇合物。这是由于低价钼及钨的原子间距到达了金属之间的距离。在上面提及三价钨的含氯簇合物即是从 4 价到 2 价的过渡现象。 $\text{M}_2^+[\text{W}_6\text{Cl}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的存在,已见于 1950 年的 N. V. Sidgwick 编著的“The Chemical Elements and their Compounds”中,但其结构则在 Bailar-Rollinson 的书中才见到。

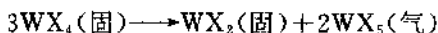
1. 二价钨的卤化物

在 Sidgwick 书中列有二价钨的氯化物、溴化物及碘化物,没有制得 WF_2 。Greenwood-Earnshaw 在“Chemistry of the Elements”中,也列举如下:

WCl_2 黄色, WBr_2 黄色, WI_2 棕色。

根据 Bailar-Rollinson 的报道,两价钨卤化物的制备法如下:

钨的二氟化物不能制得,二价溴化物与 HF 只能制得六氟化钨。二价钨的氯化物及溴化物的制备也不易。由 WCl_6 用金属 Al 还原,或用 H_2 或 Al 还原,都未能成功。 WCl_2 和 WBr_2 是由歧化反应制得的:



WBr_2 也可由 WBr_5 用 H_2 在 $400-500^\circ\text{C}$ 还原制得。据记载 WI_2 能从 WCl_6 由 HI 气体反应,或由 W 与 I_2 在赤热时反应制得。

这些卤化物的热力学反应数据,曾估算。

WX_2 以簇合物形式存在, $[\text{W}_6\text{X}_8]^{4+}$ 是当前的重要课题,将于下节中再行叙述。

2. 二价钨的配合物

$[\text{W}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ 虽曾列为配合物,但近年来另列为“金属键化合物”,也有时称为金属簇化合物,桥键化合物。二价钨的多氟化物则可作为配合物。

四价钨的含氰配合物 $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ 四价钨的氰配合物在 $330-390^\circ\text{C}$ 用氢气还原,放出 HCN,生成 $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ 。如用甲醇在干的空气中浸取则氧化为 $\text{W}(\text{II})$ 的 $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$ 。Mo 的相应化合物也具有同样的情况。

3. 二价钨的簇合物

1930 年即已见到关于 $\text{M}_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的报道,以 $[\text{W}_6(\text{X})_8]^{4-}$ 为基体, X 为 Br 或 Cl。1916 年由 WCl_6 用钠汞齐还原,或由 WCl_6 用金属铝还原,同时为了使反应缓和,加一些石英,所得产物用盐酸浸出,蒸发,再通入 HCl 气体至饱和。得到产物为黄色针状物。从而认为该酸可能是 $\text{H}_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。该酸在干燥器中易于失去水,但只是其中的一部分,成为 $\text{W}_6\text{Cl}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。从酸可以制得盐,但只制得了弱碱吡啶的盐。相应的溴化物作为 $\text{H}_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 及 $(\text{pyH})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ 。

上列 $\text{H}_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的构想是 1924 年 K · Lindner 及 A · Köhler 提出的。是继 1923 年由 K · Lindner 等提出的

相应的钨化合物 $\text{H}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 而提出的。这都是很不简单的设想。三价钨 $[\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9]$ 的设想则是同一作者在 1935 年提出的。 $[\text{W}_6\text{X}_8]^{4+}$ 的结构如 $\text{Mo}_6\text{X}_8^{4+}$ 的结构图(见图 25.27)。立方形 X_8 的大小可以有些差别,但结构形状则完全相同。 $\text{W}-\text{W}$ 距为 264pm,而金属钨的原子距则为 274.1pm。Bailar-Rollinson 认为 $[\text{W}_6\text{X}_8]^{4+}$ 中的 X 为 Cl 或 Br;整个分子为 $[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{B}_2\text{Cl}_2$,其中 B 为双配位价,如邻菲咯啉, *o*-phenanthroline 等。

$[\text{W}_6\text{X}_6]^{4+}$ 较相应 $[\text{Mo}_6\text{X}_6]^{4+}$ 的安定度差,能被水所氧化。 W_6Br_{12} 即 $[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$ 也能被氧化使 W 成为高价,但剧烈加热仍能还原为 W_6Br_{12} 。但看来 W_6Br_{12} , 以及 W_6Br_{16} 以及 W_6Br_{18} 都具有 W_6 的簇合; W_6 形成的簇合团中, $\text{W}-\text{W}$ 距为 264pm(在金属钨中 W 间的距离则为 274.1pm)。

近年来,钨的簇合物研究有广泛的发展,不限于 W_6 的簇合。这在本章 3.6 中再行介绍。

3.3 钨化物的特殊类型

50 多年来,在冲破了 Ostwald-Fresening-Noyes 的“常见”元素而进入兼及“稀有元素”的研究以后,整个周期表元素之间得以相互联系,相互比较,从而使整个周期表元素得以有等同的机会,从事制备、性质及应用的研究。化合物的类型亦得以快速增进;相互之间的比较日益加强,交叉面日益扩大。

3.3.1 分子中具有两个价数的钨化合物

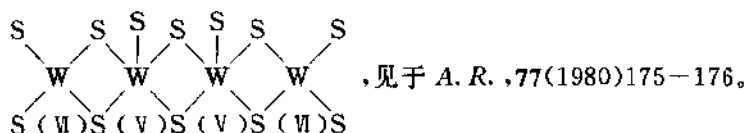
普鲁士蓝是很早认识到的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在分子中共存的化合物。但其具体结构,似乎尚难确定。本节所指的钨化合物中具有两个价数,又称混价化合物,有着结构的测计,是近年来有关晶体结构测定的发展成果。具有两个价数钨的化合物,测得的已不少。

另外,在本章 3.4 中,钨的多酸方面,有些见光变色,有些还原

变色,都是分子中部分的钨变为低价。这些也不写入本节中。

1. W(VI)—W(V)

$[W_4O_8Cl_2(H_2O)_4]^{2-}$, 见于 A. R., **75**(1978)277。有结构示意图, 作为 4 个 $WC_2O_3 \cdot H_2O$ 八面体的结合。



$[WX(WS_4)_2][Ph_4P]$, $X=O$ 或 S , 见于 A. R., **78**(1981)181, 式中第一个 W 是五价。

$[W_4O_8Cl_2(H_2O)_4]^{2-}$ 及 $[W_4O_8(NCS)_{12}]^{6-}$, 见于 A. R., **80**(1983)182。

$W^VO_2Cl_4^{2-}$ 与 $W^VOCl_5^{2-}$ 在浓盐酸的平衡。不很安定。最后以 $[W_4O_8(NCS)_{12}]^{6-}$ 的 Cs 盐析出。见于 A. R., **80**(1983)182。

2. W(VI)—W(III)

$W_2Cl_9^{3-}$ 由 $X_2(X=Cl, Br$ 或 $I)$ 的单电子氧化成为 $W_2Cl_9^{3-}$; 以 B_4N^+ 盐析出。见于 A. R., **66**(1969)323。

$[W_2F_6O_2]^{3-}$ 及 $[W_3F_9O_4]^{4-}$, 见于 A. R., **75**(1978)277。

3. W(III)—W(II)

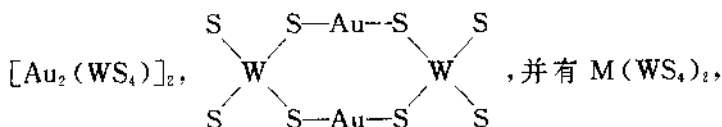
$[W_6Br_8]^{6+}$ 的制得。见于 A. R., **63**(1966)192。

$Cs_2[(M_6Cl_8)Br_8]$, $M=Mo, W$, 见于 A. R., **70**(1973)382。

3.3.2 分子中钨以外其他副族元素的杂入

在盐类中,阳离子和阴离子由不同的金属元素所组成,是普通的事情。但在同一个离子中,或者在一个分子中,由两个不同金属元素所组成,是近年来发展研究的课题。就钨的化合物而言,似乎只在从 1978 年起,才有有关钨方面的显著的报道。现摘录如下。

$MoWCl_8H^-$ 具有与 $Mo_2X_8H^-$ 相同的结构。见于 A. R., **75**(1978)277。



$\text{M}=\text{Zn}$ 或 Co 。见于 *A. R.*, **75**(1978)279。

$\text{W}_2\text{S}_8\text{Ag}_4 \cdot 4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, 据记载具有超导性能。见于 *A. R.*, **75**(1978)281。

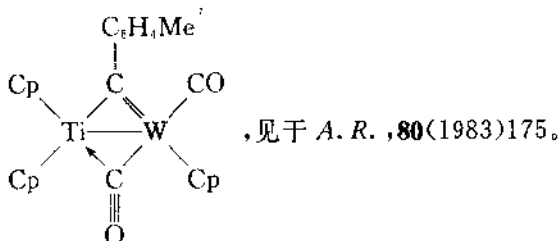
$[\text{MoW}(\text{O}_2\text{C}-\text{CMe}_3)_4]$, 金属—金属键, 中心距为 208pm。见于 *A. R.*, **75**(1978)284。

$[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{P}]_4[(\text{Cu}_4\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_6)]$, $\text{W}-\text{Cu}-\text{S}$ 簇合物。见于 *A. R.*, **76**(1979)145。

$[\text{Cu}_3\text{Cl}_3\text{WS}_4]^{2-}$ 及 $[\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{WS}_4)]^{4-}$, 见于 *A. R.*, **79**(1982)203。

$\text{M}(\text{CO})_2(\text{Cp})_2$, M 为 Ti 或 Zr , Cp 为环戊二烯, 与 $\text{W}(\equiv\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Me}-\text{P})(\text{CO})_2(\text{Cp})$ 在甲苯中反应, 生成 $\text{MW}(\mu-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Me}-\text{P})(\mu-\text{CO})(\text{CO})(\text{Cp})_3$ 。

Ti 与 W 生成异元素的金属簇合物。



$\text{S}_2\text{W}(\mu-\text{S})_2\text{Fe}(\mu-\text{S})_2\text{WS}_2$, 见于 *A. R.*, **80**(1983)193。

3.3.3 有机小分子作为配位体的钨化合物

无机和有机的交叉发展, 是长时期的事实; 现又迎来了在某些方面新的配合发展。在无机化学实验中, 多碳铵作为盐类阳离子, 已被长时期的使用。但很多具有给电子对性能的有机中性小分子, 或者具有可游离成酸的有机化合物, 用作具有金属元素化合物的配体或阴离子, 则是近二十年来的事。

1980 年出版的 F. A. Cotton 和 G. Wilkinson 编著的“Advanced Inorganic Chemistry”第四版在第一章前,罗列了该书引用的化合物、配体及有机物根的简明索引近 80 条,可见这类有机小分子引入无机化合物结构的快速发展。近十年来,其发展更为迅速。

可是有机小分子运用于无机化合物的研究,并不是偶然的发现,而是有其渊源的——这是溶剂萃取金属元素研究的分支。溶剂萃取需要的是多碳化合物,无论其为酸性,中性或碱性,而无机合成时需要的则是碳原子较少的小分子。并且多碳化合物的萃取和低碳化合物的加合反应是相互促进的。有机亚砷的双方面发展即为其一例。从萃取剂 PMBP 裁剪而成 pz(即是 3,5-双甲基 pyrazot 的简称)则是另一例子。

在 A. R. ,65(1968)316 中曾有初步的介绍。虽较简单,也已陈旧,但它是有机小分子用于无机制备的早期总结。现今已是从溶液中析离各种不易析出的复杂含钨化合物的基础了。

兹先将 A. R. ,上有关不同价数 WX 二元化合物的总结摘录如下。

由于系列钨的二元化合物有不同的价数,所以首先指出,选取的有机小分子应避免有显著的还原性(对于近年发展的有机小分子,也要避免有显著的氧化性)。下列化合物中,以 L 代表有机小分子。

WF_6L , $L = Me_3N, py, Me_3P$; WF_6L_2 , $L = py, Et_2S$ 或 Et_2Se 。如用 Me_2O 或 Et_2O 则成 $[WOF_4L]$,起着氟的取代作用。对于 WCl_6 ,与某些含 N 的给电子对小分子,则起着还原作用,成为 W^V 的加合物,如 $[WCl_4(BiL)]L$, $BiL = py_2, Bipy$, 或 $Ph_2P \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PPh_2$ 。

$WCl_5(Et_2O)$ 加合物,1968 年 Kepert 的工作。

WCl_3 也有加合物,但较少,如 $WCl_3 \cdot py_2$; $[WCl_3(BiL)]_n$ 及 $WCl_3(BiL)_2$ 。 $[BiL = ph_2P(CH_2)_2PPh_2]$ 吡啶加合物为棕色,例如 $[py_2Cl_2W(Cl)_2WCl_2py_2]$;该化合物又摘入 A. R. ,68(1971)381。

A. R. ,65(1968)317 中载有 $[\text{WH}_6(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ 的制备。

A. R. ,69(1972)292 中载有 $\text{WCl}_4(\text{NMe}_3)_3$ 在水中离解为 $[\text{WCl}_3(\text{NMe}_3)_3] + \text{Cl}^-$, 很是奇特。

$\text{WCl}_3(\text{NMe}_3)_2$ 可从 $\text{WCl}_4(\text{NCMe})_2$ 及 NMe_3 反应而得。
 NCMe 为 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ 。

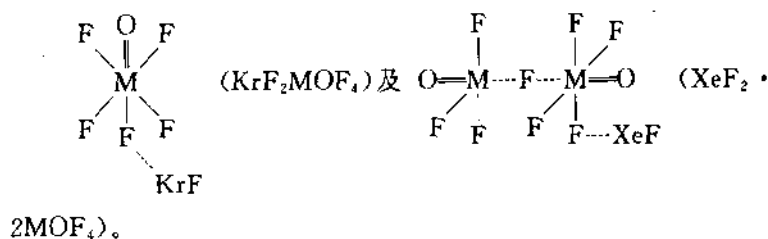
A. R. ,70(1973)380 中载有 WCl_6 与 HCl 不同比值时, 加入 DMSO 、 γ -甲基吡啶氧或乙腈, 在甲醇或乙醇溶液中, 电解还原的研究。

A. R. ,70(1973)380 中载有 W^{VI} 及 Mo^{VI} 运用氯化有机腈类在形成 $\text{W}-\text{N}$ 键的条件下, 可使其安定。有机腈类等给电子体为氯化乙腈 ClCH_2CN ; CCl_3CN 。也有 THF , 四氢硫代呋喃, Et_2S , $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$, Ph_3P 等。

A. R. ,71(1974)258 中载有 WF_6 与 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 形成 1:1 或 1:2 的加合物。

A. R. ,76(1979)149 中载有 $[\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6] + \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ (三嗪) $\rightarrow$ $[\text{W}_2(\text{NMe}_2)_4(\text{PhNNNPh})_2]$ 。

A. R. ,78(1981)167 中载有甚至惰性气体氟化物 KrF_2 , XeF_2 也能与 $\text{M}(\text{W}, \text{Mo})\text{OF}_4$ 在 SO_2 , ClF 溶液中反应成为



A. R. ,83(1986)235, 236 中载有 WCl_6 与 PR_2Ph 在溶液中当有金属镁存在时, 生成含有 N_2 的化合物。它以四氢呋喃(thf)为溶剂。这是一件非常有意义的工作。

A. R., 83(1986)239 中载有有机磷与钨的加合物。

总的看来,钨与有机化合物的结合,包括加合及反应,近年来已由从单纯的化合物制备与反应研究,转而为结合固氮以及生物化学的研究。从近几年的 A. R. 中可以明显地观察到这一点。钨硫化合物研究报道在近年 A. R. 上的增加,也是同一个原因。

3.4 钨的多酸

3.4.1 钨的同多酸(盐)

表 25.35 列出了目前从水溶液中已制得的同多钨酸(盐)的晶体组成、生成酸度以及其结构测定的主要参考文献。其中有些化合物的结构与同多钼酸(盐)相似,但在大部份同多钨酸(盐)的结构中,每个 WO_6 八面体都只含有一个未共享氧的端基氧,而在同多钼酸(盐)的结构中却具有二个顺式的端基氧,这可能与钨具有较大的原子核有关。水溶液中钨酸盐的聚合过程比钼酸盐的聚合过程更为复杂,许多平衡物表面上为稳定的同多酸(盐),而在动力学上则可能是反应过程中的一个中间体,随溶液的酸度、浓度以及反应速度的不同,可得到不同种的同多钨酸(盐)。早年 Kepert 等将水溶液中钨酸的聚合过程归结如下:

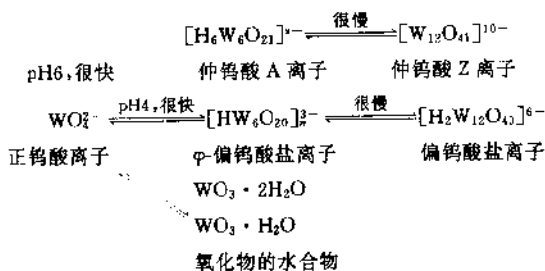


表 25.35 钨的同多酸(盐)

分子式	形成的酸度(Z) ^{a)}	结构的参考文献
WO_4^{2-}	0	b)
$[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{4-}$	0	c)
$[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	1. 14	d)
$[\text{W}_{12}\text{O}_{42}\text{H}_2]^{10-}$	1. 17	e)
$\alpha\text{-}[(\text{H})\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$	1. 48	—
$\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$	1. 50	f)
$\beta\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$	1. 50	—
$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$	1. 60	g)
$[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$	1. 67	h)

a) $p\text{H}^+ + q[\text{MO}_4]^{r-} \rightleftharpoons [\text{H}_p\text{M}_q\text{O}_y]^{r-} + (4q-y)\text{H}_2\text{O}, z = p/q.$

b) A. Thiele and J. Fuchs, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1979, **34b**, 145.

c) A. Hüllen, *Angew. Chem.*, 1964, **76**, 588.

d) K. G. Burtseva, T. S. Chernaya and M. I. Sirota, *Sov. Phys. Dokl. (Eng. Trans.)*, 1978, **23**, 784.

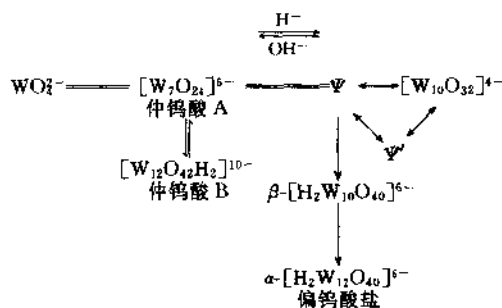
e) H. T. Evans, Jr. and E. Prince, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 4838.

f) M. Asanuma, Y. Sasaki, *Acta Crystallogr.*, 1984, **C40**, 35.

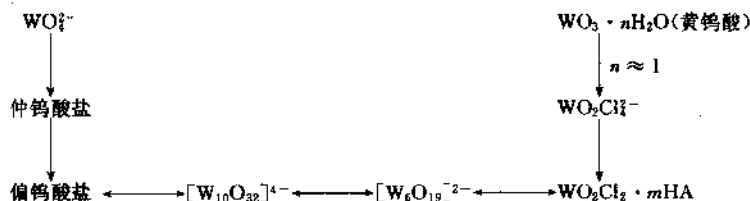
g) J. Fuchs, H. Hartl, W. Schiller and U. Gerlach, *Acta Crystallogr.*, 1975, **B32**, 740.

h) J. Fuchs, W. Freiwald and H. Hartl, *Acta Crystallogr.*, 1978, **B34**, 1764.

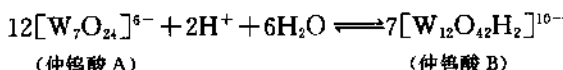
随着近代物理测试技术的发展, X 射线衍射晶体结构测定, 各种电子光谱以及 NMR 和 ESR 的应用, 人们对钨酸溶液的聚合过程有了进一步的认识, Pope 对适当离子强度的钨酸水溶液的聚合过程进行了总结, 概括为:



顾翼东根据多年的工作,对钨的同多酸形成及其相互间的转化也总结得出如下的规律:



同多钨酸盐中人们最熟悉的是仲钨酸盐 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ 和偏钨酸盐 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 。到目前为止,至少已知有二种仲钨酸盐:酸化钨酸钠溶液到 pH 接近 6,很快生成仲钨酸 A,过去几十年人们都把它看成为 $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{3-}$,近年来从酸化钨酸钠溶液到 pH = 5.96 或将仲钨酸盐溶液经过长时间煮沸得到的钠盐晶体进行 X 射线结构测定,表明它具有与七钨酸盐相同的结构,为 $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,它比通常所说的仲钨酸 B 具有更大的溶解度;钨酸钠溶液酸化到 $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-} \sim 1.1-1.2$,所得的产品为仲钨酸 B, Wolff 和 Schwing 报告了它们的红外光谱。新鲜制备的仲钨酸 B 溶液,放置后会慢慢地水解变成仲钨酸 A 和仲钨酸 B 的平衡混合物。



在稀溶液中($<0.02\text{mol/L}$),仲钨酸盐转化为 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 和 α -

$[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 。目前已测得五种水合碱金属仲钨酸 B 盐的晶体结构,它们具有相同的多阴离子结构(见图 25.37),该结构中有一个开着的空穴,为了稳定该结构,空穴的内部有二个与氧原子联系的质子,二个质子之间的距离约为 $222 \pm 2\text{pm}$ 。这两个质子易与溶液水发生快速的交换。

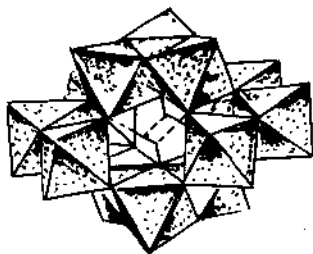


图 25.37 仲钨酸 B 盐阴离子的晶体结构

当酸化钨酸钠溶液到 $H^+/WO_4^{2-} = 1.5$ 时,最初形成的酸产物叫做 ψ -偏钨酸盐阴离子,溶液中它处于介稳态,具有明显的极谱特征,但不能以晶体析出。水溶液中, ψ -阴离子慢慢地转变成 β -偏钨酸盐, β - $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$,最后才转变成真正的偏钨酸盐,即 α -偏钨酸盐, α - $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$,一种热力学上稳定的产物。水溶液中 ψ 、 β - $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ 和 α - $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ 的极谱波明显不同。 α -偏钨酸盐的生成与溶液中的浓度和温度有关,一般,50℃,5mmol/L 的钨酸盐溶液完全转变成偏钨酸盐大约需要 15d;80℃,pH=3 时, $\psi \rightarrow \beta$ - $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$, β - $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-} \rightarrow \alpha$ - $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ 的半衰期大约都是 70min。

三种偏钨酸盐中, α -偏钨酸盐研究的最多,已制得好几种 α -偏钨酸盐晶体,进行了晶体结构测定,证明它们具有与 1:12 杂多酸盐相同的 Keggin 结构,其结构如图 25.15a 所示。早在 1909 年 Copaux 就认为 α -偏钨酸盐与 1:12 杂多酸盐之间具有相同的晶体结构,随后 Signer 和 Gross 又首次提出 α -偏钨酸盐中的二个氢原子起作 Keggin 结构中杂原子的作用。近代 Pope 采用 1H NMR 波谱技术研究偏钨酸钠水溶液中氢的波谱,得到一个狭窄的分立的 1H NMR 讯号,从而证明了 α -偏钨酸盐阴离子结构的中心空穴中有二个质子,它不能与溶剂中水分子发生快速的交换。其它碱金属偏钨酸盐(K^+ , Na^+ 和 NH_4^+)以及有机胺偏钨酸盐($(C_2H_5) \cdot NH_3^+$, $(C_2H_5)_2NH_2^+$ 等)的 1H NMR 波谱也已测得,它们的化学位移值(相对于水)的 δ 接近 1.46ppm。固体偏钨酸盐的宽线 NMR 研究表明 $r_{H-H} = 192 \pm 3pm$ 。从结晶学上考虑,阴离子中心四面体中的四个氧原子可能是无序的,因此还不可能有更直接的方法(如中子衍射法等)来确定这些氢的位置。文献中虽然已有关于偏钨酸盐晶体的报道,但由于它极不稳定,至今还没有获得其单晶结构的数据。

已知偏钨酸盐具有复杂的氧化-还原性质,阴离子中最多有 32 个电子可被还原,被还原的阴离子慢慢地失去一个中心质子,去质子的产物可被氧化成 $[(H)W_{12}O_{40}]^{7-}$,它能以铯盐析出晶体。

含有 $[(\text{H})\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ 的溶液已用极谱和 ^1H NMR 进行鉴定,该阴离子转变成 $[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^6$ 阴离子的反应是不可逆的, $t_{1/2}=45\text{min}$ (在 $\text{pH}=0.98$ 时)和 $t_{1/2}=1020\text{min}$ ($\text{pH}=4.25$)。

β -偏钨酸盐是 ψ -偏钨酸盐转变为 α -偏钨酸盐的中间态,它很难以纯的形式析出。Boyer 已经用简接的方法从还原的 ψ -偏钨酸盐溶液中制得 β -偏钨酸盐,根据离心方法证明 β -偏钨酸盐是十二聚钨酸盐, ^1H NMR 波谱证明其中含有二个不可交换的氢,并具有与 α -偏钨酸盐一样的氧化-还原性质。依据上述这些性质,氧化-还原电位和吸收光谱,人们认为 β -偏钨酸盐是 α -偏钨酸盐的 β -异构体,它的结构与 β - $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 相似(图 25.38b)。最近还用 ^{183}W -NMR 波谱证明了其阴离子结构。

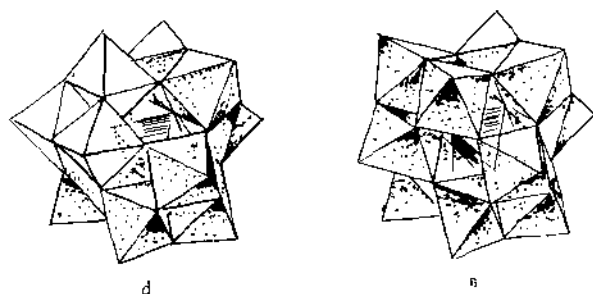


图 25.38 偏钨酸盐的晶体结构

至今对 ψ -偏钨酸盐阴离子的组成和结构了解的还不多,有人认为是六聚和四聚的混合物,也有认为是十二聚的,这还需进行深入的研究。

除了仲钨酸盐与偏钨酸盐外,1965 年 Glemser 等将钨酸钠水溶液酸化到 $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-} > 1.5$ 时,得到一种具有特征吸收光谱的组分($\lambda_{\text{max}} \approx 320\text{nm}$),称其为 Tungstate-Y,并写作 $[\text{HW}_{12}\text{O}_{39}]^{5-}$,随后, Birkholz 等从 Tungstate-Y 的钾盐溶液中沉淀得到一种化合物,经晶体结构测定,证明其组成为 $(n\text{-Bu}_4\text{NH})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 。Termes 和 Pope 测定了其在乙腈溶液中的光谱及氧化-还原性质,并与

Tungstate-Y 进行比较,表明 Tungstate-Y 实际上是十聚钨酸盐。目前还制得了四正丁基胺、异丙胺、二异丙胺和六氢吡啶等十聚钨酸盐晶体,单晶结构测定证明它们都具有相同的阴离子结构(见图 25.39),可看作是由二个缺位的 W_5O_{15} 单元,通过共顶聚合而成,两部分的 W_5O_{15} 阴离子由几乎成直线的 $W-O-W$ 桥(175°)联结在一起,该键的特征吸收峰为 320nm ,是鉴定 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 阴离子的特征吸收峰。十聚钨酸盐是同多钨酸盐中唯一带有淡黄色的阴离子。

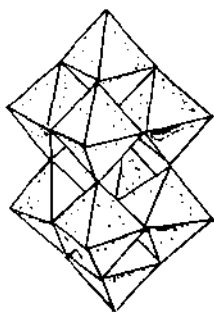


图 25.39 十聚钨酸盐的晶体结构

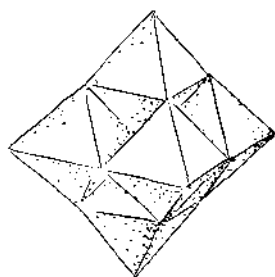


图 25.40 六聚钨酸盐的晶体结构

近年来 Chemseddine 等注意到十聚钨酸盐与有机还原剂共存时,显示明显的光致变色性质。Yamase 等也合成了四丁基胺十聚钨酸盐,并应用于从乙醇溶液中催化光解释放氢气和一些有机化合物的光催化反应。对反应机理进行了 ESR 和晶体结构测定。

值得提出的是,除了用酸化钨酸钠溶液容易得到十聚钨酸盐外,用粉状白钨酸和有机胺反应,或用过氧化氢与碳化钨反应都能很方便地得到十聚钨酸盐。

六聚钨酸盐阴离子 $[W_6O_{19}]^{2-}$ 具有与六聚钼酸盐、铌酸盐和钽酸盐相同的结构(见图 25.40)。控制钨酸酯水解反应首先得到四丁基胺六聚钨酸盐,将 $WO_3 \cdot H_2O$ 溶解在三丁基胺盐或在甲醇溶液中酸化钨酸钠溶液也可得到六聚钨酸盐,最近用过氧化氢与

碳化钨反应,控制溶液的酸度,或将粉状白钨酸溶于 DMSO、DMF 等非水溶剂中,都易转化为六聚钨酸阴离子,加入对抗离子四丁基胺, Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} 或三价稀土溶液,很易得到相应的六聚钨酸盐,测得其阴离子结构。其键长分别为 $\text{M}-\text{O}_{\text{端}}$: 169pm, $\text{M}-\text{O}_{\text{桥}}$: 192pm, $\text{M}-\text{O}_{\text{q.c.}}$: 233pm; 它的 IR 和 Raman 光谱以及 ^{17}O 和 ^{183}W 的 NMR 谱已有报道。

在乙腈溶液中,六聚钨酸阴离子经过一电子还原变成黄色的 $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ 。在非水溶剂中六聚钨酸阴离子是稳定的,如遇水即很快转化为十聚钨酸盐,在纯水中, 25°C , $t_{1/2}=8\text{min}$ 。相反,十聚钨酸盐的甲醇溶液很慢地转化为六聚钨酸盐,其半衰期 $t_{1/2}=4\text{d}$ (35°C)。在混合溶剂中二种聚合态的阴离子处于平衡状态。

在已知的所有同多钨酸盐中,除了七聚钨酸盐阴离子 $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 外,每一种同多钨酸盐都可以还原成一种或多种混合价的组分,其中有些被还原的组分显示出仍具有与原来氧化态组份相同的结构。

3.4.2 钨的杂多酸(盐)

钨与钼一样,可与周期表中近 70 种元素的离子形成杂多酸(盐),对于同一种杂原子又可形成不同杂多酸;钨的杂多钨酸(盐),如以钨磷酸(盐)为例,目前已知的就至少有 18 种(见表 25.36),而且有的杂多酸(盐)阴离子中钨又可与几种杂原子结合,这样构成的杂多酸(盐)的总数是相当多的,在此仅就主要的结构类型进行讨论和总结。按杂原子与钨原子数的比例分类,钨的杂多酸(盐)可分为以下几个主要类型(见表 25.37)。

表 25.36 杂多磷钨酸盐

W/P 比	分子式	$\delta(^{31}\text{P})$	结构 ^{a)}
12	$\alpha\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	-14.9	X
11	$\alpha\text{-}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$	-10.4	X
10.5	$[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}]^{6-}$	-13.3	X

续表 25.36

W/P 比	分子式	$\delta(^{31}\text{P})$	结构 ^{a)}
10	$[\text{PW}_{10}\text{O}_{36}]^{7-}$	-10.5	X
9.5	$[\text{P}_2\text{W}_{19}\text{O}_{69}]^{7.5-}$		I
9	$\alpha\text{-}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{6-}$		见正文
	$\beta\text{-}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$		见正文
	$\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	-12.7	X
	$\beta\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	-11.0, -11.6	X 和 I
8.5	$\alpha_1\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$	-9.0, -13.1	I
	$\alpha_2\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$	-7.1, -13.6	I
	$\beta\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$		不稳定, I
8	$\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{59} + x\text{H}_{2x}]^{12-}$		见正文
6	$\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{47} + x\text{H}_{2x}]^{12-}$	-7.8	见正文
	$[\text{HP}_3\text{W}_{18}\text{O}_{66}]^{8-b)}$	-9.9	见正文
3	$([\text{PW}_5\text{O}_{13}]^{3-})_n$		0
2.5	$[\text{P}_2\text{W}_5\text{O}_{23}]^{6-}$	-2.4	X
2	$[\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{40}]^{12-}$		X

a) X——用 X 射线衍射测定结构; I——由光谱或化学行为推测可能的结构, 真正的化学计量比和结构未知。

b) 正确的分子式可能为: $[\text{P}_4\text{W}_{24}\text{O}_{88}]^{12-}$ 。

表 25.37 杂多钨酸盐的主要类型

原子数比 X : W	主要的杂原子	典型的分子式	中心基团
1 : 12	$\text{P}^{15}, \text{As}^{15}, \text{Si}^{+4}, \text{Ge}^{+4}, \text{Ti}^{+4},$ $\text{Co}^{12}, \text{Co}^{+3}, \text{Zn}^{+2}, \text{Cu}^{-1},$ $\text{Cu}^{+2}, \text{Ga}^{+3} (?)$	$[\text{X}^{+n}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{-(8-n)}$	XO_4
1 : 10	$\text{Si}^{+4}, \text{Pt}^{+4}$	$[\text{X}^{+n}\text{W}_{10}\text{O}_x]^{-(27-60-n)}$	XO_4
1 : 9	Be^{+2}	$[\text{X}^{+2}\text{W}_9\text{O}_{31}]^{-6}$	—
1 : 6	系列 A : $\text{Te}^{-6}, \text{I}^{12}$ 系列 B : $\text{Ni}^{+2}, \text{Ga}^{13}$	$[\text{X}^{+n}\text{W}_6\text{O}_{24}]^{-(12-n)}$ $[\text{X}^{1+}\text{W}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{-(6-n)}$	XO_6 XO_6

续表 25.37

原子数比 X : W	主要的杂原子	典型的分子式	中心基团
2 : 18	P^{+5}, As^{+5}	$[X_2^{+n}W_{18}O_{62}]^{-(18-2n)}$	XO_4
2 : 17	P^{+5}, As^{+5}	$[X_2^{+n}W_{17}O_{61}]^{-(17-2n)}$	—
2 : 4 : 18	$X = P^{+5}, As^{+5}$ $Z = Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2},$ Cu^{+2}, Zn^{+2}	$[X_2^{+n}Z_4^{+m}W_{18}O_{70}IL_n]^{-(2n-2m+n)}$	XO_4
$1m : 6m$ (m 未知)	As^{-3}, P^{-3}	$[X^{+n}W_6O_x]_{m/6}^{-(2n-36/n)}$	—

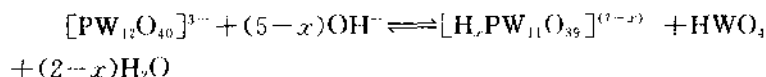
按照杂原子的结构类型分类,杂多钨酸盐可分为四面体型、八面体型和八配位等类型,分别叙述如下。

1. 杂原子具有四面体配位的杂多钨酸(盐)

这类结构的杂多酸(盐)占据杂多钨酸(盐)的大多数,它们除形成完整的 Keggin 结构外,还可从 Keggin 结构中移去一个或几个 MO_6 八面体,形成如图 25.41 所示的一系列称做“缺位”或“缺陷”的衍生物,如 XW_9, XW_{11} 等,构成很多的杂多酸盐。下面依据杂原子的种类进行讨论。

(1) 磷(V)和砷(V)

钨磷酸是大家最为熟悉的杂多钨酸盐,已有很多的文献报道。用酸化钨酸盐与磷酸盐的混合溶液,将粉状白钨酸直接溶于磷酸或用乙醚法都能很方便地制得钨磷酸。它极易溶于水(约 85% 重量百分比),也易溶于其它供电子有机溶剂,如丙酮、DMF 等。水溶液中钨磷酸完全解离。用 X 射线技术和中子衍射法对三种钨磷酸的水合物($H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, n 分别为 6, 21 和 29)进行研究,其中只有六水合物中的水分子可以定位,并发现质子以平面 $H_5O_2^+$ 离子形式存在。水溶液中 PW_{12} 的稳定酸度范围是有限的,当 pH 为 1.5—5 时,将很快地转变为缺位的 PW_{11} 阴离子。



这个反应,常使文献中关于 PW_{12} 碱度的数值引起混乱。例如

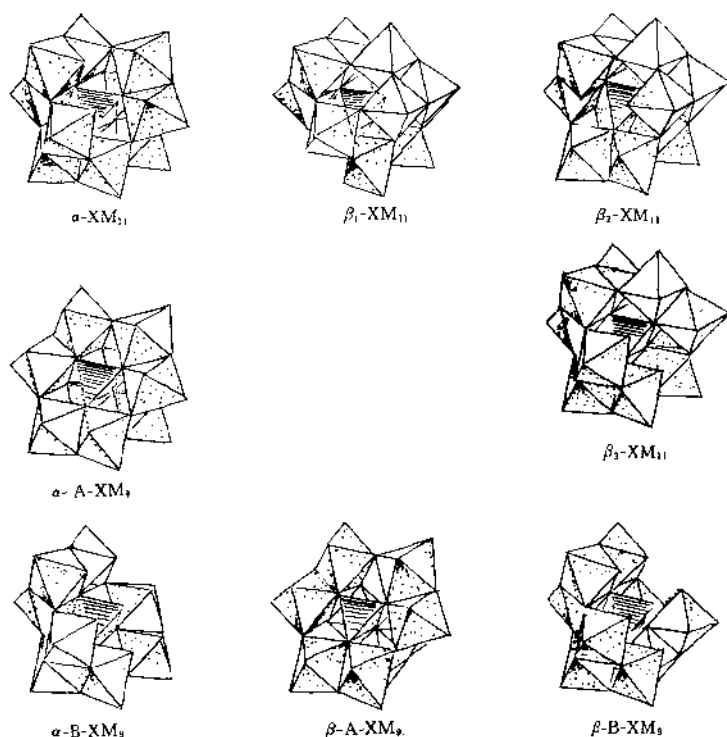


图 25.41 α -, β -, $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ Keggin 阴离子缺位结构衍生物

进行自由酸的电位滴定时, 由于上述水解反应很快发生, 在加入 3 当量碱后, 并不能得到明显的终点。

砷(V)与磷(V)一样, 也形成稳定的 $\alpha\text{-}[\text{AsW}_{12}\text{O}_{40}]^3$ 阴离子结构, 但至今还未能得到稳定的磷(V)和砷(V)的这类杂多酸盐的 β -异构体。

早在 1892 年 Kehrman 就提出 PW_{12} 会转变成 PW_{11} , 它与 $\text{SW}_{12}/\text{SiW}_{11}$ 相类似, 只是在更低的碱度条件下发生转变, (一般 $\text{PW}_{12}/\text{PW}_{11}$ 在 $\text{pH} \sim 1.5$; $\text{SiW}_{12}/\text{SiW}_{11}$ 在 $\text{pH} \sim 4.5$), 这与 PW_{12} 具有较小的电荷有关, 因此它具有比 SiW_{12} 更正的还原电位 ($\Delta E \sim$

0.16V)。与 PW_{12} 的钾盐和铵盐相反, PW_{11} 的盐极易溶于水, 因此将 M_3PW_{12} 盐溶解在碱金属的碳酸盐中(K^+ 或 NH_4^+)就可方便制得 PW_{11} 的盐, 也可用酸化计算量的磷酸盐和钨酸盐的混合溶液制备。在 pH2—6 范围内 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 杂多阴离子溶液是稳定的。不论是否加入 WO_4^{2-} , 酸化这些溶液后, 都可转化成 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 或 $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$ 离子。

电子光谱研究表明具有 Keggin 结构杂多阴离子(包括缺位的杂多阴离子)在 260nm ($\epsilon_{\max} \sim 5 \times 10^4 M^{-1} cm^{-1}$) 有一个电荷转移带, 在 PW_{12} 光谱中这个特征带比其它任何类型都易辨认。IR 和 Raman 光谱已被指认为: T_2P-O 伸缩振动, 对于 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, 在 $1080 cm^{-1}$ 为一个强的尖峰, 而 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 分裂成二个峰(1085, $1040 cm^{-1}$)。由 PW_{12} 转变成 PW_{11} 时, ^{31}P 的核磁共振谱向低场化学位移, 这是由于失去一个钨原子后产生缺位的阴离子中使 $P-O$ π 键有些增加。 PW_{12} 和 PW_{11} 的 ^{17}O 和 ^{183}W 的 NMR 谱也已有报道。

$\alpha-[AsW_{12}O_{40}]^{3-}$ 和 $\alpha-[AsW_{11}O_{39}]^{7-}$ 杂多阴离子与相应的钨磷杂多阴离子具有相同的性质。但含砷的杂多阴离子在水中的稳定性较差, 特别是 AsW_{12} , 需在水-有机溶剂中进行合成与研究。

PW_9 和 AsW_9 缺位杂多阴离子的性质与 SiW_9 和 GeW_9 相似, 但不完全相同。下面列出目前已知的有关 PW_9 、 PW_{11} 和 PW_{12} 之间相互转化的反应图(25.42)。

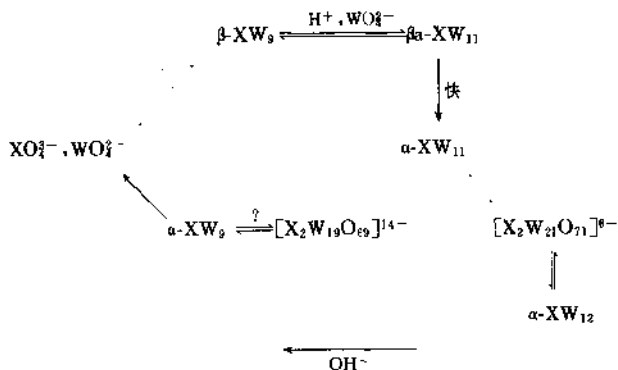


图 25.42 各种钨磷(V)酸盐和钨砷(V)酸盐之间的转化(X=P 或 As)

图中 $\beta\text{-XW}_{11}$ 至今还未制得, $\beta\text{-[XW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ 的不稳定性, 这些都与钨硅酸的情况不同; 此外, X_2W_{19} ($\text{X}=\text{P}$) 和 X_2W_{21} ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$) 等不饱和杂多酸盐的性质也与相应的钨硅杂多酸盐有差别。 P_2W_{21} 阴离子在酸性水溶液中是稳定的, 其结构测定认为是由三个 WO_5 四方棱锥体与二个 $\alpha\text{-APW}_9$ 单元联接在一起, $[\text{P}_2\text{W}_{19}]^{14-}$ 是一个缺位的 P_2W_{21} 衍生物, 可能在三个桥基钨中失去二个。当 P_2W_{19} 的钾盐与二价金属离子的盐 M^{2+} ($\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{V}^{2+}$) 反应, 得到 $\text{P}_2\text{W}_{19}\text{M}_2$ 配合物, 相应的砷化合物至今还未得到。但是, 已制得三价砷的类似 P_2W_{21} 和 P_2W_{19} 的配合物, 如 $[\text{As}_2\text{W}_{21}\text{O}_{69}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ 和 $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}]^{14-}$ 等。

当钨酸钠与过量的 H_3XO_4 混合, 进行回流, 得到一个混合的杂多酸盐, 其主要产品为黄色的 $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 阴离子。该阴离子能以溶解性较大的钾盐或铵盐形式从混合物中分离出来, 也能以酸的形式用乙醚提取。已知 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 有两种异构体, 均可用铵盐复结晶的方法进行分离; 其中易溶的盐称做 $\alpha\text{-Dawson}$ 结构, 由二个 A-型- $\alpha\text{-PW}_9$ 构成, 具有 D_{3d} 对称性, 该结构中有二种类型的钨原子, 六个钨原子处于极向, 十二个钨

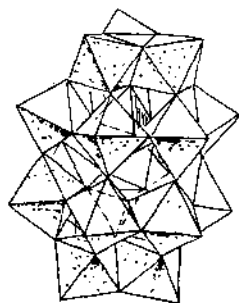


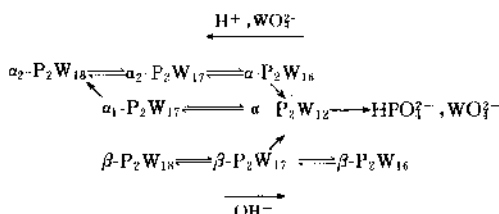
图 25.43 $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $\alpha\text{-Dawson}$ 结构

原子处于赤道面上, 如图 25.43 所示。另一种异构体称作 $\beta\text{-Dawson}$ 结构, 该结构中处于极向的三个钨氧八面体, 像 $\beta\text{-Keggin}$ 结构中一样转动了 $\pi/3$; 目前已用 ^{31}P 和 ^{183}W 的 NMR 谱对该结构进行了证实。就异构化作用来说, 这两种异构体在动力学上是稳定的, $\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$ 的还原电位比 $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ 还要正; 这两个阴离子都比 $\alpha\text{-PW}_{12}$ 更易还原; $E_{1/2}(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}) = +0.06$, $E_{1/2}(\alpha\text{-PW}_{12}) = -0.02$ (以甘汞电极为参比)。

As_2W_{18} 除具有与 P_2W_{18} 相同的 α 、 β -异构体外, 还有 γ -异构

体, γ -异构体中, 二个极向的 W_5 单元都已转动了 $\frac{\pi}{3}$, 该结构已用 ^{183}W 的 NMR 谱进行了验证。

随着对 Keggin 阴离子研究的深入, P_2W_{18} 和 As_2W_{18} 是目前了解的最多的钨磷和钨砷配合物。与 AsW_{12} 相反, As_2W_{18} 在水溶液中是稳定的, 并能以酸析出。溶液的 pH $\sim$ 6 时, $[X_2W_{16}O_{62}]^{6-}$ 溶液仍是稳定的, 超过该 pH 值时, 阴离子分解成一系列缺位杂多阴离子, 下面为假定的示意图:



从 $\alpha-P_2W_{18}$ 可得到两种 P_2W_{17} 异构体, 即分别从极向或赤道面上失去一个 WO_4^{2-} , 早在 1892 年就报道用碱处理 $\alpha-P_2W_{18}$ 可得到二种异构体, 随后采用各种光谱技术, 包括 $^{183}WNMR$ 证明了极向缺位的结构。 As_2W_{17} 以及不稳定的 $\beta-P_2W_{17}$ 都已制得。正如上表所示, 如果用碱进一步处理 $\alpha_2-P_2W_{17}$ 溶液, 可得到 P_2W_{16} 和 P_2W_{12} , 它们都能以钠盐或钾盐析出, P_2W_{12} 如果用 H^+ 和 WO_4^{2-} 进行反应, 在有 Li^+ 离子存在时, 可得到 $P_2W_{17}(\alpha_1)$ 异构体, 其中赤道面上的一个 WO_4^{2-} 已经失去; $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 的异构化作用, 在 40 $^{\circ}C$, pH4.9 时, 1mol/L NaCl 溶液中半衰期为 40min; 1mol/L LiCl 溶液中为 40h。已制得两种异构体的金属取代衍生物, 锂对异构化作用的影响表明 $\alpha_1-P_2W_{17}Li$ 配合物的生成常数相当大。 P_2W_{16} 阴离子只有用碳酸钠与 P_2W_{18} 或 P_2W_{17} 反应时才能得到。其钠盐是极难过滤的乳状液, 它的组成至今还不能完全确定; 分析得到的 W/P 比 $\sim$ 8, 而许多阴离子性质接近 P_2W_{15} , 即 Dawson 结构中失去三个极向的 WO_4 八面体, 这样与二价离子 Zn^{2+} , Co^{2+} 等反应, 产生与 $M_4(PW_9)_2$ 阴离子类似的组分, 即 $[M_4(P_2W_{15}O_{56})_2(H_2O)_2]^{16-}$ 。 “ P_2W_{16} ” 在 pH $\sim$ 8 慢慢地转变成 “ P_2W_{12} ”, 它能以钾盐

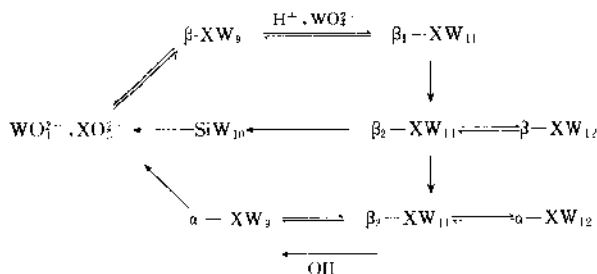
$K_{12}P_2W_{12}O_{47} \cdot xH_2O$ 析出,这方面的研究还比较少。

(2) 硅(N)和锗(N)

早在一百多年前 Marignac 就对钨硅酸进行了研究,并指出具有 α -和 β 两种异构体。近年来对其钾盐进行复结晶,已分离得到二种异构体。溶液中这二种异构体的 UV 光谱(β - SiW_{12} 为淡黄色)和极谱波均有差异,后者更为显著。 β -异构体的半波电位比 α -异构体更正。 β -异构体比较稳定,即使延长煮沸时间,异构化作用的发生仍相当缓慢,锗与硅一样,也与钨生成二种异体,但锗的稳定性较差,室温 β - GeW_{12} 就会慢慢发生异构化作用;加热更加速异构化作用。

与钨磷酸一样,钨硅酸溶解于水、乙醇和其他有机溶剂。18℃ 饱和水溶液的密度为 $2.84g/cm^3$ 。与其他 Keggin 结构阴离子一样,二种异构体都可与乙醚反应生成“醚合物”。电位滴定表明为四元酸,已制得许多酸式盐,如 $CS_3HSiW_{12}O_{40}$,这个质子是由晶体堆积的要求而不是由中和作用得出的。依据目前热谱测定条件还很难确定酸和盐固体的热分解温度,但可以肯定,当温度超过 240℃ 时, $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ 脱水。

用碱与 $[XW_{12}O_{40}]^{4-}$ ($X=Si, Ge$) 溶液反应时 ($pH > 5$),发生一系列复杂的水解反应,形成各种缺位的杂多阴离子,示意如下:



其中每一种杂多阴离子在电化学上都是可还原的,它们之间的相互转换或异构化作用都可借助极谱波进行跟踪。表 25.43 列出每一种钨硅杂酸盐的半波电位。

表 25.38 缺位钨硅酸阴离子的极谱半波电位^{a)}

阴离子	$E^{1/2}$ (电子数)	
α -SiW ₉	-0.78(4)	
β -SiW ₉	-0.80(2)	-0.90(2)
α -SiW ₁₁	-0.65(2)	-0.91(2)
β_1 -SiW ₁₁	-0.63(2)	-0.83(2)
β_2 -SiW ₁₁	-0.63(2)	-0.77(2)
β_3 -SiW ₁₁	-0.69(2)	-0.89(2)

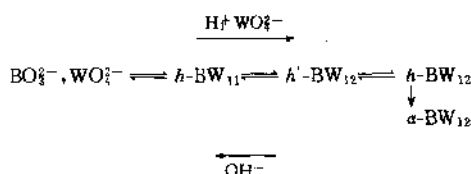
a) 滴汞电极, 1.0 mol/L NaAc/HAc pH4.7; b) 甘汞电极为参比。

在水溶液中, 这些缺位的杂多阴离子除 α -XW₁₁ 和 SiW₁₀ 外, 都是介稳的, 可控制溶液的反应温度和 pH 值使其慢慢发生分解或异构化作用。pH5 和 25℃ 时 SiW₁₁ 各种异构体的半衰期分别为: β_1 , 11h; β_2 , 7.5h; β_3 , 4.5h。

α -XW₁₁ 和 β_1 -XW₁₁ 经碱的降解作用 (pH>8 时), 分别分解成 α -XW₉ 和 β -XW₉ 杂多阴离子; 如果让 XO₃²⁻ 和 WO₄²⁻ 直接反应也能很方便地制得 α -XW₉。

(3) 硼 (Ⅱ)

早在 1883 年人们就已知道硼与钨能形成两种 BW₁₂ 异构体, 1951 年还报道了 BW₁₁ 类型的钨硼杂多酸(盐), 目前对这些杂多酸(盐)阴离子之间的相互转化可归纳如下:



无疑, α -BW₁₂ 具有 Keggin 结构, 与相应的钨硅酸、钨磷酸具有相同的晶型, 它的振动光谱与 α -XW₁₂ (X=Si, P 等) 阴离子光谱相似, 相应还原组分的吸收光谱也是一样的。¹³B 的核磁共振谱 (δ : -17.6ppm) 只有 1Hz 宽, 说明硼原子处于具有相当高的对称性环境中。与 α -XW₁₂ 杂多酸(盐)不同, α -BW₁₂ 在溶液的 pH>6.5 时, 直接分解成硼酸盐和钨酸盐, 而不生成 α -BW₁₁ 或 BW₉ 类型。分级

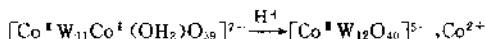
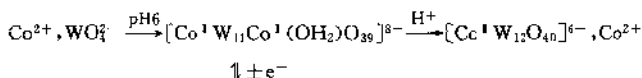
结晶钨硼酸溶液可得到 BW_{12} 另一种异构体, $H_5BW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ 六方晶体, 它的产率很低。最近, 郑汝骈等采用电解法使其产率提高六倍。它的极谱、红外光谱以及二电子还原产物的吸收光谱表明这种异构体与其他 β -Keggin 阴离子不同, 它不形成 β -异构体, h - BW_{12} 异构体的结构目前还未测得。

BW_{11} 杂多阴离子很易以钾盐形式从调节 $pH=6.5$ 的硼酸盐和钨酸盐混合的溶液中析出, $K_8HBW_{11}O_{39} \cdot 17H_2O$, 它与 h - BW_{12} 发生可逆的转换反应, 表明它与 h -系列属同系; 在转换过程中形成 $[h'-BW_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$, 它已得到测定, 但还未得到晶体。

当溶液的 $pH < 5$ 时, 发生 $h \rightarrow \alpha$ 的异构化作用, 在酸性溶液中, 该反应变得相当缓慢。当溶液 pH 为 5.5 时, h - BW_{12} 已转化成 h' - BW_{12} , 即使在煮沸的条件下也不发生异构化作用。

(4) 其他金属离子

铁、钴、铜和锌等重金属元素也与钨形成具有 Keggin 结构的杂多酸, 其中 $[Fe^I W_{12}O_{40}]^{5-}$ 阴离子在 $pH < 5$ 的水溶液中是稳定的, 它们的振动光谱、电子光谱及 ESR 波谱都有报道。至今还未得到 Fe^I 的类似物。Baker 等已报道了几种以钴为杂原子的 Keggin 结构阴离子。



其中以往认为是 Co_2W_{12} 类型杂多阴离子, 目前依据形成缺位 CoW_{11} 阴离子的假定, 可看作形成 Co^I 取代一部分钨而形成 Keggin 阴离子结构衍生物。因为四面体 $Co(III)$ 具有高自旋, 这四种杂多阴离子都具有顺磁性。它们的磁性及电子光谱已有报道。已经研究了 $Co^I W_{12}$ 对抗坏血酸、氢醌、邻苯二酚及烷基烃的氧化作用。

关于 $Cu^I W_{12}$ 和 ZnW_{12} 类型的杂多酸盐文献中报道的相当少, 杂原子为 Al^{3+} , Cr^{3+} 和 $M^{3+,4+}$ 的 Keggin 结构杂多酸盐文献中虽

有报道,但从 AlW_{12} 和 AlW_{11} 中 ^{27}Al 的 NMR 波谱测定,还缺乏所期待的证据。至今,还未制得 $[\text{GaW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 杂多阴离子。

2. 杂原子具有八面体配位的杂多钨酸盐

目前对于属这类的杂多钨酸盐知道的还不多,它们主要是 $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^4-$, $[\text{TeW}_5\text{O}_{24}]^{6-}$ 和 $[\text{IW}_6\text{O}_{24}]^{5-}$, 具有与这一类杂多钨酸盐相类似的 Anderson 结构。

3. 杂原子具有八配位的杂多钨酸盐

1971 年 Weakley 等首先确证钨与许多三价和四价金属离子形成 $[\text{XW}_{10}\text{O}_{36}]^{12-}$ 杂多阴离子。根据 $[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ 和 $[\text{UW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ 的结构测定表明杂原子与两个 W_5O_{18} 基团形成八配位,其中 W_5O_{18} 基团可看作缺位的 W_6O_{19} 结构衍生物。整个阴离子的对称性接近 D_{2d} 。(见图 25.44)

水溶液中, XW_{10} 阴离子只有在一定的酸度范围是稳定的, pH 值超过 5.5—8.5 范围即很快地发生水解, $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{W}_{10}/\text{Ce}^{\text{IV}}\text{W}_{10}$ 的还原电位是 1.1V (以甘汞电极为参比)。文献中已有这类化合物的电子吸收光谱和振动光谱的报道。 EuW_{10} 的发射光谱以及 PrW_{10} , HoW_{10} 的超灵敏带也已进行了讨论,还报道了这些配合物 ^{17}O 的 NMR 化学位移值。其中 UW_{10} 和 ThW_{10} 的 ^{17}O 化学位移值很有指导意义,尽管 $\text{XW}_{10}\text{O}_{36}$ 结构中有六种类型的

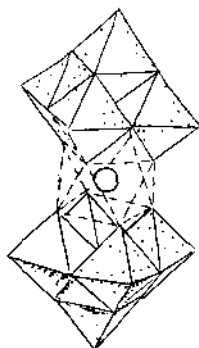


图 25.44 $[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ 结构

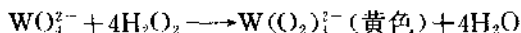
的氧原子,从分辨率和灵敏度考虑只能观察到三种线, ThW_{10} 为 669,349 和 545ppm; UW_{10} 为 664,318 和 875ppm,相当于结构中的端基氧、桥基氧和杂原子氧。

3.5 钨的过氧化物

3.5.1 过钨酸盐

W(V)可以形成以过氧基对W比例为4:1,3:1,2:1,1:1和不定比例的过钨酸盐。生成的品种与合成的条件很有关系,影响因素有温度、浓度、酸度、光辐射与反应时间等。

过量 H_2O_2 在碱性溶液中与钨酸盐反应,可生成黄色的四过氧钨酸盐 $\text{W}(\text{O}_2)_4^{2-}$ 。反应式为:



组成可有 $\text{M}_2[\text{W}(\text{O}_2)_4]$ 及 $\text{M}^+[\text{W}(\text{O}_2)_4]^-$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+; \text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ 等)。从 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中证实有 $\text{Na}_2[\text{W}(\text{O}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2[\text{W}(\text{O}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的品种存在。以乙醇-乙醚(1:1)的混合物加于含 Li_2WO_4 和 H_2O_2 (1:1)的冷溶液中,有 $\text{Li}_2[\text{W}(\text{O}_2)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 生成,0℃,真空去水转化为 $\text{Li}_2[\text{W}(\text{O}_2)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$;用 60% H_2O_2 和 3mol/L Li_2WO_4 溶液在 -10℃低温下反应则生成 $\text{Li}_2[\text{W}(\text{O}_2)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。 Cs_2WO_4 和 H_2O_2 水溶液在 0℃冷却,可沉淀出 $\text{Cs}_2[\text{W}(\text{O}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,在真空中失水生成 $\text{Cs}_2[\text{W}(\text{O}_2)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}_2[\text{W}(\text{O}_2)_3] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$;同样条件下还可生成 $\text{Cs}_2[\text{W}(\text{O}_2)_4] \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ 。文献报道,钨分族元素的 4:1 过钨酸盐可如下进行分解:



分解活化能约为 63—71kJ/mol。例如钨可生成类似上述五种钨的过氧化物 $\text{Y}_2(\text{WO}_5)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{WO}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{WO}_7)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{WO}_8)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}_2(\text{WO}_9)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。用 40% H_2O_2 与 Na_2WO_4 和 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 在 0—2℃反应,加丙酮或乙醚,可得到白色细晶体 $\text{Sc}_2(\text{WO}_6)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;若以 20% H_2O_2 作用则生成 $\text{Sc}_2(\text{WO}_6)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Sc}_2(\text{WO}_6)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在 80℃分解失去部分过氧

基, 275℃可完全失去过氧基, 在 295℃失去水。Sc₂(WO₆)₃ · 7H₂O 在 80—180℃间失去过氧基和水, 290℃得到 Sc₂(WO₄)₃。

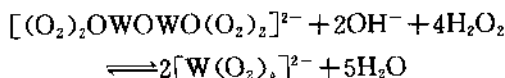
电位滴定指出在 pH5 和 pH8 时, WO₆²⁻ 和 WO₆³⁻ 分别与 H⁺ 结合, 在 pH5 时形成 [W₂O₁₁]²⁻ 离子, 即 2:1 过钨酸盐离子的二聚体 [(O₂)₂OWOWO(O₂)₂]²⁻, MgWO₆ · 3H₂O 经核磁共振结构分析证明其分子内含有结晶水和羟基, 组成可以表示为 Mg₂(OH)₂W₂O₁₁ · 5H₂O; 黄色晶体, 具有反磁性的 K₂Mg(WO₆)₂ · 3H₂O 组成为 K₂Mg(OH)₂W₂O₁₁ · nH₂O, 而 K₂WO₆ · 2H₂O 分子内不含羟基, 只有结晶水。[W₂O₁₁]²⁻ 离子中每个 W 原子结合两个过氧基团, 两个 WO₅ 依靠一个单氧原子连接, 每个 W 原子周围形成一个扭曲的八面体, 化合物的红外光谱呈现一个表征 O—O 伸展振动的强带 862cm⁻¹。

由 H₂O₂ 与钨酸盐反应, 或以碱中和含 H₂O₂ 的钨酸盐酸性溶液, 或分解较高比例氧的过钨酸盐, 均可得到 1:1 的过钨酸盐, 表示式为 M^I[WO₃(O₂)] · aq (M^I=Na⁺, K⁺), M^I[WO₃(O₂)]aq (M^I=Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Co²⁺)。

低浓度的 H₂O₂ 与钨酸盐、多钨酸盐反应, 可得不定比例的过钨酸盐, 它们有时以过多钨酸盐形式出现, 例如 Ba₅W₁₂O₃₈(O₂)₈ · 18H₂O 等。

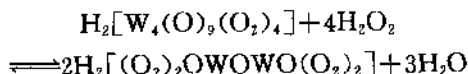
过钨酸盐在水溶液中存在较复杂的平衡, 简单地可总结为:

1. 在高浓度 H₂O₂ 溶液中, 有 2:1 和 4:1 类过钨酸盐间的平衡:

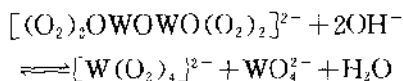


在弱碱溶液中存在相当浓度的 4:1 类品种, 在强碱内则分解成钨酸盐, 在较强的酸性条件下, 转化成 2:1 类品种。

2. 在低浓度 H₂O₂ 溶液中, 可有 2:1 类二聚物和 1:1 类化合物间的平衡:

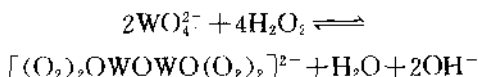


在 pH 很高时, 2 : 1 类水解得到 4 : 1 类品种和钨酸盐:



可见当 H_2O_2 加于多钨酸盐溶液中, pH 下降发生解聚作用。

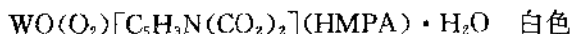
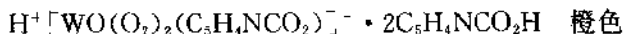
3. H_2O_2 加于碱金属的钨酸盐溶液中, pH 值增大, 形成 2 : 1 的二聚离子:



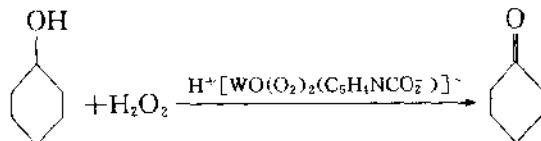
在高浓度 H_2O_2 情况下, 二聚体转化为 4 : 1 类品种, 溶液 pH 值降低。

3.5.2 钨的过氧配合物

钨的过氧配合物化学与钼非常相似, 钼(VI)能形成的过氧配合物, 有许多钨也可以生成, 具有代表性的配合物有过氧氟络钨酸钾 $K_2[WO(O_2)F_4] \cdot H_2O$, 过氧草酸根络钨酸钾 $K_2[WO(O_2)_2(C_2O_4)]$ 等, 含氮配体的过氧配合物有 $WO(O_2)_2HMPA \cdot H_2O$ ($HMPA = \text{Hexamethylphosphoric triamide}$ 六甲基磷酰三胺), $WO(O_2)_2(\text{dipic})HMPA$ ($\text{dipic} = \text{Pyridine-2,4-dicarboxylate}$ 吡啶羧酸) 如:

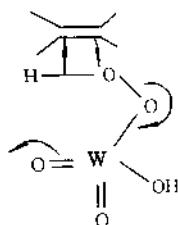


可以用 H_2O_2 氧化含氮配体的钨配合物制取相应的过氧配合物, 或由钨酸、30% H_2O_2 和相应的配体溶液反应而生成。这类过氧配合物作为催化剂用于 H_2O_2 氧化体系中, 例如使仲醇氧化为酮:



在酸性或中性条件下 $WO(O_2)_2HMPA \cdot H_2O$ 在 H_2O_2 体系中, 可

使烯烃环氧化。在过程中形成的无机过氧酸是活泼的环氧化试剂，其反应机理与有机酸相同，对不饱和的醇或酸来说可认为发生了分子内氧转移反应与金属的络合作用，如下图所示。



3.6 钨的簇合物

簇合物化学是 60 年代开始发展起来的一门新兴学科，是近代无机化学领域中一个非常活跃的部份，它所研究的对象一般是指含有一个以上金属—金属键的多核化合物，在这类化合物中多个金属原子键合成多面体的簇核，它们为从结构、电子构型和化学性质等整体概念上来了解金属—金属键提供了极好的基础。钨作为 VIA 族重过渡元素与钼、铌、钽和镱等元素一样特别易于形成簇合物。在簇合物化学早期发展史中，钨的某些化合物也同上述元素的化合物一样扮演了重要的角色，例如瑞典结构化学家 Cyrill Brösset 在 1935 年通过 X 射线晶体分析方法测定了 $K_3W_2Cl_9$ 的结构，发现 W—W 之间距特短，首次获得了金属—金属键存在的证据，二次世界大战结束后此结果引起化学界的重视从而开拓了金属—金属键研究的新领域。但由于钨化学性质本身的复杂性，给钨的簇合物研究带来了不少困难，与钼相比较，已报道的簇合物要少得多。

钨的簇合物按其簇核的原子数可分为双核簇，三核簇，四核簇和六核簇。分别叙述如下：

3.6.1 钨的双核簇合物

双核簇合物可以二个金属原子之间键的多重性来分类。钨的四重键双核簇合物其电子构型为 $\sigma^2\pi^4\delta^2(W \equiv W)$ 。它们与钼的同类化合物差别最大。目前已知钼的四重键双核簇合物多至数百种,而钨只有十来种。钼的不少四重键双核簇合物相当稳定,如 $K_4Mo_2Cl_8$ 甚至能在水溶液中存在, $Mo_2(O_2CR)_4$ 是极重要的含 $Mo \equiv Mo$ 的化合物,早在 1960 年就已制得,它们是制备钼四重键双核簇合物的关键性的开始物料。对钨来说,二十多年来经多次失败后于 1982 年由 $W_2Cl_6(THF)_4$ 与 NaO_2CCF_3 以及于 1985 年由 WCl_4 与 NaO_2CCH_3 ,经钠汞齐还原后方才分别获得 $W_2(O_2CCF_3)_6$ 和 $W_2(O_2CCH_3)_6$ 。至于与 $Mo_2Cl_8^{4-}$ 相应的 $W_2Cl_8^{4-}$,虽经理论计算是可能存在的,但至今仍未能制得。关于钨与钼在形成四重键趋势上有如此大的差别的原因,仍是金属—金属键理论研究的一个重要课题。

第一个制备成功的具有 $W \equiv W$ 的双核簇合物是 $Li_2W_2(CH_3)_8 \cdot 4L$ 。这是在 1975 年由 WCl_4 或 WCl_5 与 $LiCH_3$ 反应制得的。通过 WCl_4 与 PR_3 并经钠汞齐还原或通过 $WCl_2(PMe_3)_4$ 的热分解可以得到另一类四重键双核簇合物 $W_2Cl_4(PR_3)_4$, ($PR_3 = PMe_3, PMe_2Ph, PMePh_2$ 或 PBu_3),其结构见图 25.45。这类含磷的簇合物还可经配体取代反应得到 $W_2Cl_4(dmpe)_2$ 及 $W_2Cl_4(dppe)_2$,其中 $dmpe$ 为 1,2-二-(二甲基膦氧合)乙烷, $dppe$ 为 1,2-二-(二苯基膦氧合)乙烷。 WCl_4 与 $K_2C_8H_8$ 反应可得到一个介于四重键双核簇合物与金属有机化合物之间的产物 $W_2(C_8H_8)_3$,该化合物的结构特殊,其中一个环辛四烯作为桥基配体同时与二个 W 原子配位(见图 25.46)。一般 $W \equiv W$ 的键长在 220—230pm 之间,而此化合物的 $W \equiv W$ 键长为 237pm。

钨的三重键双核簇合物其电子构型为 $\sigma^2\pi^4$ 。除了有名的九氯二钨酸盐, $M_3W_2Cl_9$ ($M = K, Na, Cs, NH_4, NR_4$ 等),此外还有许多不同类型的三重键双核簇合物。 Me_3SiCH_2MgCl 与 WCl_5 反应可

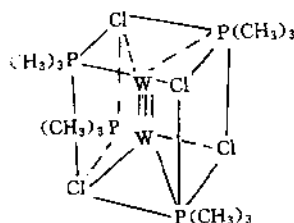


图 25.45 $W_2Cl_4(PMe_3)_6$
示意图

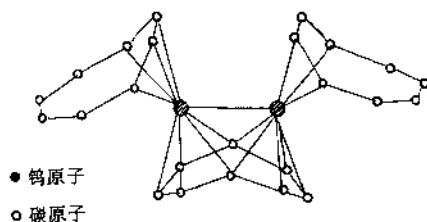


图 25.46 $W_2(C_6H_5)_6$ 结构示意图
(H 原子位置已省略)

得到棕橙色的 $W_2(CH_2SiMe_3)_6$, m. p. 为 $110^\circ C$, 这是一种 M_2R_6 型簇合物; $W(CO)_6$ 与 WCl_6 以 1 : 2 比例混合后在氯苯回流的条件下与 $LiNMe_2$ 反应可得到纯的 $W_2(NMe_2)_6$, 用相同的方法可得到其它 $M_2(NR_2)_6$ 型簇合物, 如 $W_2(NMeEt)_6$ 和 $W_2(NEt_2)_6$; $W_2 \cdot (NMe_2)_6$ 能与 $BuOH$ 和 $MeSiOH$ 反应得到 $W_2(OBu)_6$ 和 $W_2(OSi \cdot Me_2)_6(NHMe_2)_3$, 它们对氧和潮气都很敏感, $W_2(NMe_2)_6$ 与甲醇、乙醇等反应不能得到相应的 $M_2(OR)_6$ 型簇合物; $W_2(NMe_2)_6$ 与 CO_2 反应后因二甲胺基 (Me_2N-) 转化为二甲胺基甲酸根 ($Me_2NCO_2^-$) 故得到产物 $W_2(O_2CNMe_2)_6$; WCl_4 与 $LiNEt_2$ 反应可得到一个红色的, 对空气敏感的混合配体簇合物, $W_2Cl_2(NEt_2)_4$, 该化合物中的卤素配体可通过以下反应为其他卤素取代,



与 $W_2Cl_2(NEt_2)_4$ 相似的 $W_2Cl_2(NMe_2)_4$ 与 LiR 反应卤素原子则为 R 取代得到 $M_2R_2(NMe_2)_4$, $R = CH_3, C_2H_5, CH_2CD_3, \pi-C_4H_9, CHMe_2, CH_2CMe_2, CH_2SiMe_3$ 和 CMe_3 等。一般 $W \equiv W$ 键长在 $230pm$ 左右, 但在 $W_2Cl_9^{3-}$ 中 $W \equiv W$ 键长为 $242pm$ 。

钨的双重键双核簇合物的电子构型为 $\sigma^2\pi^2$ 。最主要的化合物是 $W_2X_4(OR)_4(ROH)_2$, 其制备方法有 (1) $(Bu_4N)_3W_2Cl_9$ 与醇直接反应; (2) WCl_4 的醇解反应; (3) WCl_4 醇溶液的电解还原反应以

及(4) $W_2X_4(OEt)_4(EtOH)_2$ 或 $W_2X_4(OMe)_4(MeOH)_2$ 与其他 ROH 的烷氧基交换反应。其中 $X=Cl, Br, R=Me, Et, n-Pr, n-Bu, n-Oct, i-Bu, i-Pr$ 等。此外通过不完全的烷氧基交换反应可得到通式为 $W_2Cl_4(\mu-OR)_2(OR')_2(R'OH)$ 一系列簇合物, 其中 $R=Me, Et, R'=Me, Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, i-Bu, sec-Bu, n-Oct$ 等。其典型结构见图 25.47, 这类化合物中有两个连接 W 原子的配位桥为烷氧基, $\mu-OR$ 。以 $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ 与四乙秋兰姆化二硫, $Et_2NC-S-S-CNEt_2$, 反应可得到绿色的晶体, $W_2(\mu-S)_2$



$(S_2CNEt_2)_4$, 在此化合物中以两个硫原子作为连接钨原子的配位桥。 $W(CO)_6$ 与 $N, N'-3,5$ -甲苄基甲酰胺反应得到一个粉红色的在空气中能稳定存在的化合物, $W_2(\mu-CO)_2[HC(NR)_2]_4[(RN)CH=(NR)CH_2]$, $R=3,5$ -甲苄基。其结构与上相似, 不同的是两个 CO 以 C 为配位原子, 作连接钨原子的配位桥。 $W(CO)_6$ (或 $[W_2(CO)_{10}H]$ 及 $[W(CO)_4(B_3H_8)]$) 与 Et_2NBH_4 反应得到产物 $(Et_2N)_2[W_2(CO)_6H_2]$ 其最特殊之处是以两个氢原子作为桥基配体, 结构见图 25.48。一般 $W=W$ 的键长在 250pm 左右。

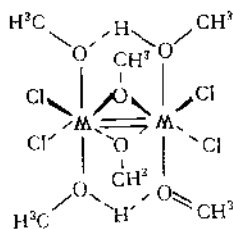


图 25.47 $W_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2$

结构示意图

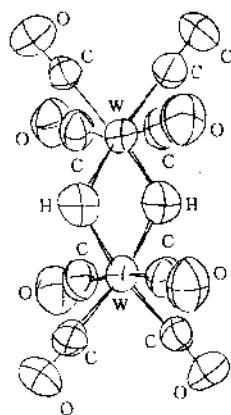


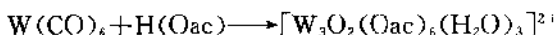
图 25.48 $[W_2(CO)_6H_2]^{2-}$

结构示意图

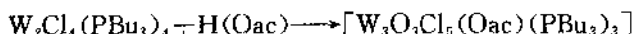
关于钨的单键双核簇合物也有一些报道,如双重键双核簇合物 $W_2Cl_4(OR)_4(ROH)_2$ 以 O_2 或 $Ag(I)$ 作氧化剂经有控制的氧化反应脱去两个羟基上的氢得到 $W_2Cl_4(OR)_6$, 其 $W-W$ 的键级为 1。以 $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ 与四乙秋兰姆二硫反应若条件稍加改变可得到 $W_2S_2(S_2CNEt_2)_2(OCH_3)_4$, 这是一种橙色的晶体, 其 $W-W$ 键长为 279pm, 与金属钨中原子间距为 274.1pm, 相当于也是单键。

3.6.2 钨的三核簇合物

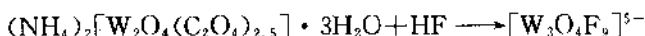
钨在其三核簇合物中形式氧化数为 +4, 故常被列入 $W(IV)$ 的化合物中。但从簇合物中 $W-W$ 的键长来看在 250—280pm 之间, 其键级应在 1—2 之间。钨的三核簇合物的制备方法大致可分成四种。(1)单核聚合反应, 如



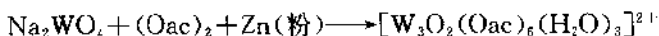
(2)双核反应, 如



此反应实际上是一个氧化反应, 原料中的 $W \equiv W$ 经聚合成环后, 键级降至 2 左右; (3)歧化反应, 如



(4)还原反应, 如



钨的三核簇合物结构可归纳成二个类型, 一个可称为 A 型(图 25.49)其特点是三个钨原子构成一平面三角形, 有三个 μ_2-O (图中以 Y 表示) 作为桥基配体将钨原子两两连接在一起, 还有一个 μ_3-O (图中以 X 表示) 作为戴帽配体在三角形平面上同时与三个钨原子配位; 另一个称为 B 型(图 25.50), 其特征是有两个 μ_3-O 戴帽配体位于三角平面的上下方, 每两个钨原子之间都有二个羧基配位桥。一些三核簇合物的结构分类及性质见表 25.39。

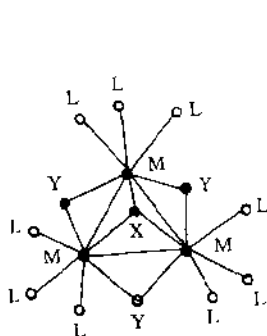


图 25.49 A 型结构示意图
M 钨原子 X 戴耗配体
Y 桥基配体 L 端基配体

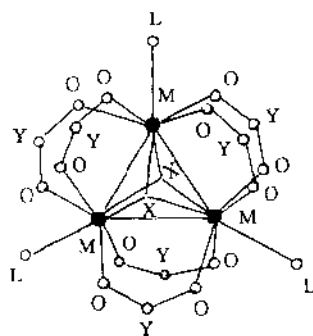


图 25.50 B 型结构示意图
O 羧氧原子
其余与图 25.49 同

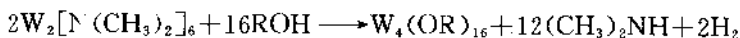
表 25.39 钨三核簇合物的结构及性质

化合物	结构类型	W—W 键长 (pm)	M ₃ 电子数	颜色
$[\text{W}_3\text{O}_2(\text{O}_2\text{CET})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	B	274.5	6	黄
$[\text{W}_3\text{O}_2(\text{Oac})_8(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	B	274.7	6	黄
$[\text{W}_3\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$	B	276	6	黄
$[\text{W}_3\text{O}_2(\text{Oac})_6(\text{Oac})_3]$	B	276.9	6	黄
$[\text{W}_3\text{O}_3\text{F}_9]^{5-}$	A	251.4	6	暗红
$[\text{W}_3(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_3\text{O}_3\text{Cr}_3(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}]$	A	261.0	8	暗绿
ZnW_3O_8	A		6	
$[\text{W}_3\text{O}_3\text{Cl}(\text{Oac})\text{Cl}_4(\text{PBu}_3)_5]$	A	260.9	6	红

3.6.3 钨的四核簇合物

钨的四重键双核簇合物 $\text{W}_2[\text{NMe}_2]_6$ 与 MeOH , EtOH 按下式

反应,



其产物为四核簇合物, $W_4(OR)_{16}$, $R=Me, Et$, 是一种反磁性, 对空气敏感的暗绿色或棕色晶体。该簇合物结构与钨的四核簇合物相同(见图 25.51)。从结构示意图中可以看到这个簇合物就像二个 A 型结构三核簇合物共边组成。其中钨的形式氧化数也是 +4, $W-W$ 键长在 260—290pm 之间, 键级也为 1—2。

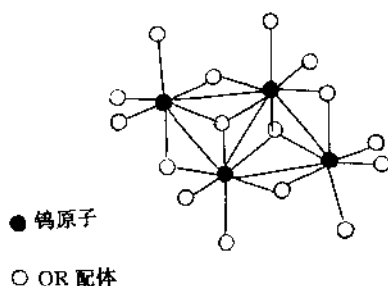


图 25.51 $W_4(OR)_{16}$ 结构示意图

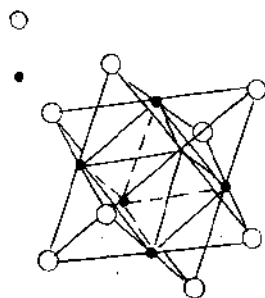
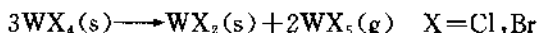


图 25.52 $M_6X_8^+$ 结构示意图

3.6.4 钨的六核簇合物

钨的极大多数六核簇合物都具有 $M_6X_8^+$ 构型, (见图 25.52) 的簇核, 加上六个端基配位的 X 原子则为 $W_6X_8^{2+}$ 。其簇核结构特征是六个钨原子以八面体排列, 在八个三角平面上各有一个 μ_3-X 原子作为戴帽配体与三个钨原子配位。这样一种结构也可看成八个 A 型结构的三核簇合物相互共边组成。 WX_4 在 450—500°C, 经歧化反应



得到的 WX_2 从形式上看是二卤化钨, 钨的形式氧化数为 +2, 在习惯上列入 $W(II)$ 化合物。实际上这是一个六核簇合物, 六个端基配位的卤素原子中有四个是为另一个六核簇簇核所共有, 故其分子式应为 $[W_6Cl_8]Cl_2Cl_{4/2}$ 或 W_6Cl_{12} 。在簇核中 $W-W$ 的平均键

长为 264pm, 键级接近 2。

如将 W_6Cl_{12} 溶于 HCl 中, 可以得到一黄色晶体 $H_2[(W_6Cl_8)Cl_8] \cdot 8H_2O$ 。八十年代初发现这一类六核簇合物有强的发光性质, 并与基态和激发态之间电子转移反应可以对应起来。故重新开始了对这类化合物的制备及光学、电化学及光化学性质的研究工作, 现将某些结果列于表 25.40 中。

表 25.40 钨六核簇合物的某些物理性质

簇合物	发光波长 (λ_{max}) (nm)	τ (μs)	氧化单位 [$E_{1/2}$ (OX)]
$(TBA)_2W_6Cl_{14}$	833	1.5	1.12
$(TBA)_2W_6Cl_8Br_6$	814	2.3	1.10
$(TBA)_2W_6Cl_8I_6$	802	3.0	
$(TBA)_2W_6Br_8Cl_6$	766	9.7	0.93
$(TBA)_2W_6Br_{14}$	758	15	0.87
$(TBA)_2W_6Br_8I_6$	752	15	
$(TBA)_2W_6I_8Cl_6$	701	10	
$(TBA)_2W_6I_8Br_6$	698	22	
$(TBA)_2W_6I_{14}$	698	30	0.71

最近报道以 W_6Cl_{12} 与 PR_3 在四氢呋喃溶剂中反应得到了 $trans-[(W_6Cl_8)Cl_4(PR_3)_2]$, $R = n-C_4H_9, n-C_5H_{11}$, 在此化合物中 W—W 平均键长为 263pm, 说明二个膦基的引入对簇核没有产生明显的影响。以 $trans-[(W_6Cl_8)Cl_4(PR_3)_2]$ 与三乙基铝反应还可以进一步取代端基配位的卤素原子, 得到 $all-trans-[(W_6Cl_8)Cl_2C(C_2H_5)_2(PR_3)_2]$ 和 $trans-, mer-[(W_6Cl_8)Cl(C_2H_5)_3(PR_3)_2]$ 。以不同有机配体来取代配位的卤素原子, 并研究其结构及对物理和化

该簇格的特点是不存在 μ_3 -X 的戴帽配体,代之是 12 个 μ_2 -X 原子位于 W_6 八面体的 12 根棱的上方,将六个钨原子两两桥接起来。(见图 25.53)。在此簇合物中 W—W 键长为 292pm,键级~1。

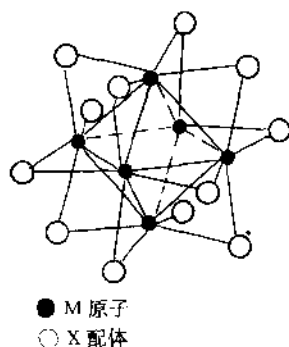
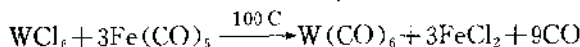
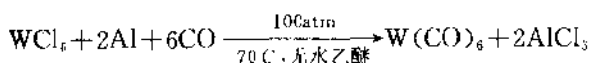


图 25.53 M_6X_{12} 结构示意图

3.7 钨的 π 酸配体化合物

与铬、钼一样,钨也可形成种类繁多的诸如六羰基化合物、羰基卤化物等的 π 酸配体化合物。六羰基化合物可通过高氧化态的钨化合物(通常是卤化物)的还原性羰基化反应来制备:

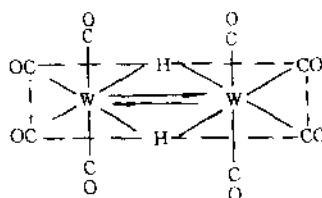


$W(CO)_6$ 是具有八面体结构的无色或白色的反磁性固体物质,对空气、水及酸均很稳定,但被强碱溶液所分解。不溶于水,但可溶于很多有机溶剂。约在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时分解,可在真空中升华。在 $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) 中,键的平均解离能 ($\overline{D}_{(M-CO)}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 为 $Cr(CO)_6$ 109, $Mo(CO)_6$ 151, $W(CO)_6$ 176。

$W(CO)_6$ 中的一个或几个羰基可以被 π -授体 (π -donor) 或 σ -授体配体所取代,从而形成一系列羰基衍生物 $[W(CO)_{6-x}L_x]$ 或

$[\text{W}(\text{CO})_{6-2x}(\text{L-L})_x]$ ($\text{L} = \text{NO}, \text{NH}_3, \text{CN}, \text{PF}_5 \dots$; $\text{L-L} =$ 联吡啶、丁二烯 $\dots$)。 $[\text{W}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ 离子 ($\text{X} =$ 卤素, $\text{CN}, \text{SCN} \dots$) 也可以此方式形成。环戊二烯及各种芳烃在加热或紫外光照射下与 $\text{W}(\text{CO})_6$ 发生反应, 取代其中 3 个 CO 基, 分别形成 $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ 和 $[\text{W}(\eta^6\text{-Ar})(\text{CO})_3]$ 。在低温 (-78°C) 下, 卤素与 $\text{W}(\text{CO})_6$ 反应形成 $\text{W}(\text{I})$ 的羰基卤化物 $[\text{W}(\text{CO})_4\text{X}_2]$, 由此又可衍生出众多的加合物 $[\text{W}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{X}_2]$, 它们也是反磁性物质而钨可能都是 7 配位的。

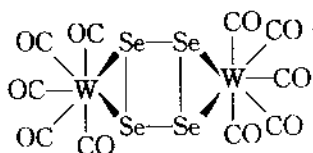
$\text{W}(\text{CO})_6$ 在液氨中用硼氢化物还原, 形成双核的 $[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$, 它与 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ 是等结构体。水解作用产生氢化物 $[\text{HW}_2(\text{CO})_{10}]^-$ 或 $[\text{H}_2\text{W}_2(\text{CO})_8]^{2-}$, 结构中的桥键 W-H-W 相对较弱。 $[\text{NEt}_4]_2[\text{H}_2\text{W}_2(\text{CO})_8]$ 是第三列过渡金属化合物中第一个被合成的含氢桥的化合物, 其中有 2 根 H 桥 (W-H-W), 1 根 W-W 双键, W-W 间距为 301.6pm (W-W 单键为 322.2pm):



$[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ 与其他金属卤化物的插入反应, 会形成混合金属配合物 $[\text{W}_2(\text{CO})_{10}\text{M}_2]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$ 等)。

具有金属—金属键的双金属化合物的例子有: $[\text{WCo}(\text{CO})_9]^-$, $[\text{WMn}(\text{CO})_{10}]^-$; $[\text{W}(\text{CO})_5\text{M}'\text{Cl}_3]$ ($\text{M}' = \text{Sn}, \text{Ge}$); $\text{dipy} \cdot (\text{CO})_3\text{XWM}'\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{M}' = \text{Sn}, \text{Ge}$); $\text{dipy} \cdot (\text{CO})_3\text{ClWSnRCl}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$); $\text{dipy}(\text{CO})_3 \cdot \text{ClWGeC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$; $\text{phen}(\text{CO})_3\text{ClWSnRCl}_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3\text{O}$) ($\text{dipy} = 2, 2'$ -联吡啶; $\text{phen} = 1, 10$ -菲咯啉)。 $\text{W}(\text{CO})_6$ 在液态 SO_2 中与

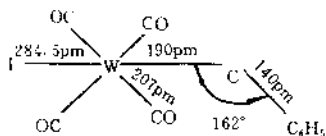
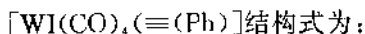
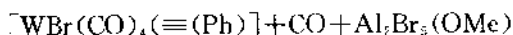
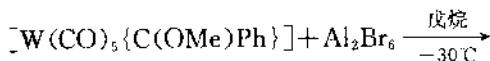
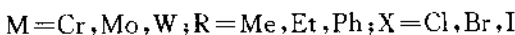
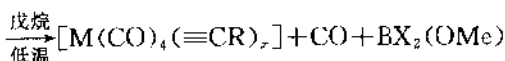
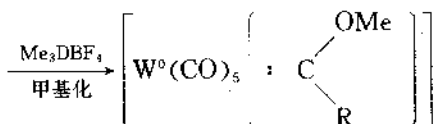
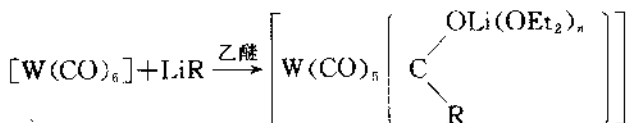
$\text{Se}_4(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$ 反应,可得到 Se 授体配合物 $[\text{W}_2(\text{CO})_{10}\text{Se}_4]^{2+}$;



中心部分 W_2Se_4 呈椅状, $\text{W}-\text{Se}$ 间距为 262pm。

亚磷酸盐和磷取代 $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) 中 CO 的速率反映出活化熵减小的顺序为 $\text{Cr}(\text{CO})_6 \sim \text{W}(\text{CO})_6 > \text{Mo}(\text{CO})_6$ 。但许多配体 L 对于顺式- $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) 的稳定性次序则为 $\text{Mo} > \text{Cr} > \text{W}$ 。

从 $\text{W}(\text{CO})_6$ 出发,还可合成金属的碳烯烃和碳炔烃配合物:



一般 W-C 单键键长 227—232pm, 在 $W(CO)_6$ 中的 W-C 为 206pm。

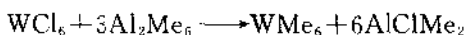
3.8 钨的金属有机化合物

钨的金属有机化合物与同族的铬、钼相应的化合物类似, 但相比之下, 钨的有机化合物的类型较少。与钼一样, 钨能形成金属—金属单键或多重键, 所以同核及异核原子簇有机物种类很多。各类金属有机化合物可由羰基化合物、卤化物或烃氧化物出发合成。

钨的 σ -烃基化合物, 最简单的是六甲基钨:

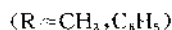
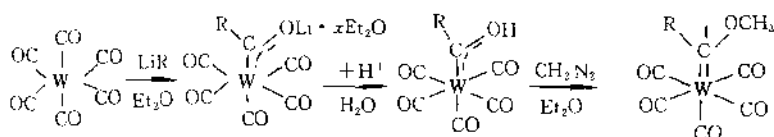


更好的合成方法是用有机铝试剂来制备:

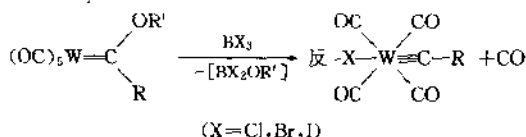


它是暗红色、易挥发的晶体, 在空气中易爆炸。将 Me_3SiCH_2MgCl 与 WCl_6 反应, 可得到双核的 $W_2(CH_2SiMe_3)_6$ 。相应的新戊基化合物也是已知的: $W_2(CH_2CMe_3)_6$, 它们都被认为含有 $W \equiv W$ 三重键。

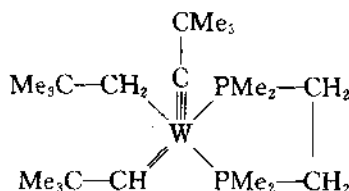
与铬、钼一样, 钨也能形成金属卡宾(metal carbene)和金属卡宾(metal carbyne), 在这类化合物中含有钨和碳原子的形式上的双键及三重键。1964 年 E. O. Fischer 在乙醚中用苯基或甲基锂作为亲核试剂与六羰基钨反应, 将得到的钨的配阴离子的酸性水溶



液用重氮甲烷处理, 制得了第一个钨的卡宾配合物。第一个钨的卡宾配合物于 1973 年合成得到:



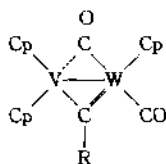
该化合物中存在一个形式上的 $\text{W} \equiv \text{C}$ 三重键。1- $(\text{OC})_4\text{W} \equiv \text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ 的晶体结构分析表明 $\text{W}-\text{C}$ 卡拜键距极短(190pm)。下面一个钨化合物特别有趣,它同时含有 $\text{W}-\text{C}$ 的形式上的单键、双键和三重键:



分子骨架为畸变的四方锥

$\text{W}-\text{C}_{(\text{sp})^3}$	226pm
$\text{W}=\text{C}_{(\text{sp})^2}$	195pm
$\text{W} \equiv \text{C}_{(\text{sp})}$	179pm

金属卡宾和卡拜在有机合成及催化反应中有很多用途,例如60年代中期发现的烯烃复分解反应,可用 $\text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$ 等过渡金属化合物作催化剂,目前公认的机理涉及金属卡宾和金属杂环配合物中间体。在无机合成中,可以从金属卡宾和卡拜出发,得到新型结构的化合物,如用 $\text{V}(\text{Cp})_2$ 在石油醚中与 $\text{W}(\equiv \text{CR})(\text{CO})_2\text{Cp}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ 或 Me) 反应,可得到对空气稳定的双金属化合物:

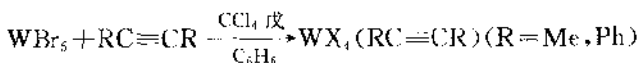


它是第一个含 $\text{V}-\text{W}$ 键的化合物(299.4pm),其中钨的端羰基 $\text{W}-\text{C}-\text{O}$ 键角为 176° ,而半桥基 CO 的 $\text{W}-\text{C}-\text{O}$ 键角为 167° 。

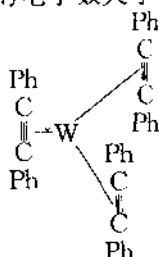
从钨的卤化物或羰基化合物出发可合成各类含 π -配位体所

稳定化的低价钨的金属有机化合物。 π -配位体主要有烯烃、炔烃、烯丙基、环戊二烯基、苯及取代芳烃等。

近年来对钨的配合物的炔烃催化齐聚已有不少研究,同时钨的炔烃配合物的合成和结构研究也很多。从 WBr_5 可合成顺磁性的炔烃配合物

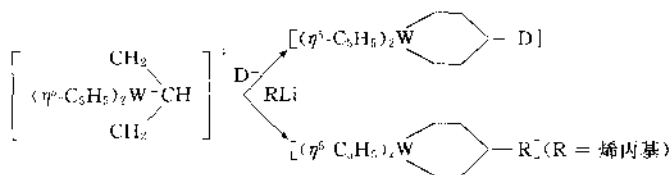


对 $(Ph_2C_2)_3W(CO)$ 结构分析表明分子骨架是 C_{3v} 点群, $C-C-Ph$ 键角为 139.6° , $C \equiv C$ 三键拉长至 $130pm$, 使炔烃配体几何构型接近顺式-1,2-二苯乙烯, 为了使钨原子达到 18 电子构型, 看来每个炔烃配体给予中心金属的电子数大于 2。

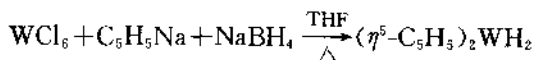


将上述化合物 $W(PhCCPh)_3CO$ 用锂萘还原, 可得到 $[W(PhCCPh)_3]^-$, 这可能是钨的全炔烃配合物, 该配阴离子用 $Pb_{1-3}SnCl$ 处理得到固体 $[W(PhCCPh)_3SnPh_3]NEt_4$ 。

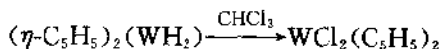
在下例中, 对钨的烯丙基配阳离子的亲核进攻发生在烯丙基中间的碳原子上, 且生成不寻常的金属杂环丁烷化合物 $[M \cdot Ephritikhine \text{ et al. }, J. C. S. Dalton Trans., 1131 (1977)]$



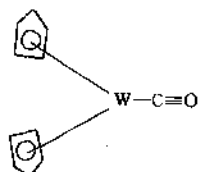
二茂钨为不稳定的缺电子的化合物(16 电子), 为红色固体多聚物 $[(C_5H_5)_2W]_n$ 。从 WCl_6, C_5H_5Na 和 $NaBH_4$ 可合成得到 $(\eta^5-C_5H_5)_2WH_2$;



将二氢合物在氯仿中加热回流,可得到 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WCl}_2$:



$(\text{Cp}_2\text{W})_x$ 与 CO 作用时得到二茂钨的羰基配合物 $\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CO}$:

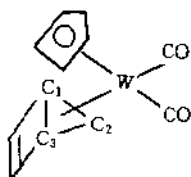


上述这三个化合物在结构上都属于弯曲型二茂金属。还存在双茂基的二羰基钨 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2$ 。

烯键与 η^3 -烯丙基平面夹角为 20°

$\text{W}-\text{C}_1, \text{C}_3$ 240—245pm

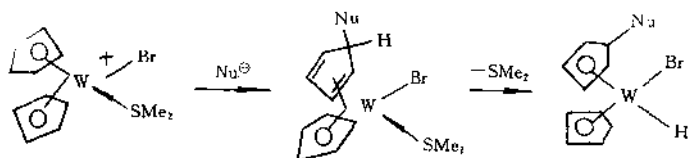
$\text{W}-\text{C}_2$ 228—232pm



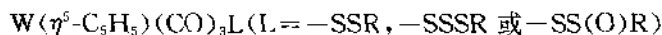
X 射线结构分析表明,其中一个茂基作为三电子给予体与钨以 $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$ 方式配位,并失去 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 的平面结构而成折叠式构象,从而使中心金属钨达到 18 电子构型(而不是消去一个 CO 配体)。

在下例中,通过对茂基钨配阳离子茂环上的亲核加成反应,经二烯烃配合物及氢转移,最终得到具有手性钨的配合物:

将 $\text{W}(\text{CO})_6$ 与环戊二烯反应可制得 $\text{W}_2(\text{CO})_6(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, 它为红紫色固体,通过双聚形成 $\text{W}-\text{W}$ 键,以达到 18 电子构型。该二聚物在四氢呋喃中以钠汞齐处理,可转化为 $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) \cdot$



$\text{W}(\text{CO})_3]$,由此可得到衍生物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{H}$, 卤根, R等),还合成得含多硫配体的钨的茂基羰基物:



与同族的铬、钼一样,钨也形成一系列芳烃配合物。黄绿色的二苯钨, $\text{W}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ 及其黄色阳离子 $[\text{W}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^+$ 可由 WCl_6 用Al还原法制得,但产率很低。二苯钨与二苯钼相比较对空气较不敏感,它易被碘氧化为阳离子盐:



$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{W}(\text{CO})_3$ 可由苯取代羰基钨中的羰基而制得,它的熔点为 $140-145^\circ\text{C}$,比相应的铬的化合物为低。苯三羰基钨的稳定性与相应的铬、钼化合物差别不大。

1995 年标准原子量表
(括号内的数指末位数的不确定度)

原子序	符号	元素	原子量	原子序	符号	元素	原子量
1	H	氢	1.00794(7)	33	As	砷	74.92160(2)
2	He	氦	4.002602(2)	34	Se	硒	78.96(3)
3	Li	锂	6.941(2)	35	Br	溴	79.904(1)
4	Be	铍	9.012182(3)	36	Kr	氪	83.80(1)
5	B	硼	10.811(7)	37	Rb	铷	85.4678(3)
6	C	碳	12.0107(8)	38	Sr	锶	87.62(1)
7	N	氮	14.00674(7)	39	Y	钇	88.90585(2)
8	O	氧	15.9994(3)	40	Zr	锆	91.224(2)
9	F	氟	18.9984032(5)	41	Nb	铌	92.90638(2)
10	Ne	氖	20.1797(6)	42	Mo	钼	95.94(1)
11	Na	钠	22.989770(2)				
12	Mg	镁	24.3050(6)	44	Ru	钌	101.07(2)
13	Al	铝	26.981538(2)	45	Rh	铑	102.90550(2)
14	Si	硅	28.0855(3)	46	Pd	钯	106.42(1)
15	P	磷	30.973761(2)	47	Ag	银	107.8682(2)
16	S	硫	32.066(6)	48	Cd	镉	112.411(8)
17	Cl	氯	35.4527(9)	49	In	铟	114.818(3)
18	Ar	氩	39.948(1)	50	Sn	锡	118.710(7)
19	K	钾	39.0983(1)	51	Sb	锑	121.760(1)
20	Ca	钙	40.078(4)	52	Te	碲	127.60(3)
21	Sc	钪	44.955910(8)	53	I	碘	126.90447(3)
22	Ti	钛	47.867(1)	54	Xe	氙	131.29(2)
23	V	钒	50.9415(1)	55	Cs	铯	132.90545(2)
24	Cr	铬	51.9961(6)	56	Ba	钡	137.327(7)
25	Mn	锰	54.938049(9)	57	La	镧	138.9055(2)
26	Fe	铁	55.845(2)	58	Ce	铈	140.116(1)
27	Co	钴	58.933200(9)	59	Pr	镨	140.90765(2)
28	Ni	镍	58.6934(2)	60	Nd	钕	144.24(3)
29	Cu	铜	63.546(3)	62	Sm	钐	150.36(3)
30	Zn	锌	65.39(2)	63	Eu	铕	151.964(1)
31	Ga	镓	69.723(1)	64	Gd	钆	157.25(3)
32	Ge	锗	72.61(2)	65	Tb	铽	158.92534(2)

续表

原子序	符号	元素	原子量	原子序	符号	元素	原子量
66	Dy	镱	162.50(3)	77	Ir	铱	192.217(3)
67	Ho	钬	164.93032(2)	78	Pt	铂	195.078(2)
68	Er	铒	167.26(3)	79	Au	金	196.96655(2)
69	Tm	铥	168.93421(2)	80	Hg	汞	200.59(2)
70	Yb	镱	173.04(3)	81	Tl	铊	204.3833(2)
71	Lu	镥	174.967(1)	82	Pb	铅	207.2(1)
72	Hf	铪	178.49(2)	83	Bi	铋	208.98038(2)
73	Ta	钽	180.9479(1)	90	Th	钍	232.0381(1)
74	W	钨	183.84(1)	91	Pa	镤	231.03588(2)
75	Re	铼	186.207(1)	92	U	铀	238.0289(1)
76	Os	锇	190.23(3)				

105 至 109 号元素的名称和符号

IUPAC 于 1997 年 8 月决定推荐采用 105 至 109 号元素的名称和符号,以及国家

内容索引

一 画

一卤二氧钒	221, 222
一氧化钒	228

二 画

二卤化钒	195
二卤化钛	22
二卤化锆	110
二卤化铪	110
二卤氧化钛	35
二卤氧化钒	212
二卤氧化铌	323, 326
二卤氧化钽	326
二茂钒	268
二苯基钒	279
二氯化钒	184
二氯化钛	22
二氧化钒	231
二氧化钛	38
二氧化锆	440
二氧化铪	103
二氯化锆	103
二溴化钛	22
二碘化钛	22
二羧酸铪	139
二羧酸锆	139
七氟合钨酸盐	118
七氟合钨酸盐	118
八氟合钨酸盐	118
八氟合钨酸盐	118

三 画

三卤化钒	201
三卤化钛	24
三卤化锆	112
三卤化铪	112
三卤氧钒	219
三卤氧铌	312
三卤氧钽	312
三氟化钛	24
三氟化钽	321
三氧化二钒	230
三氧化二锆	422
三氧化铪	442
三氯化钛	25, 27
三氯化铌	318
三氯化钽	320
三溴化钛	25
三溴化铌	318
三碘化钛	27
三碘化铌	318

四 画

五卤化铌取代反应	338
五卤化钽取代反应	338
五氟化钒	217
五氟化铌	328
五氟化钽	328
五氟合钨酸盐	124
五氟合钨酸盐	124
五氧化二钨胶体	237
五氯化铌加合物	335

五氯化钽加合物	335
五氯化铌-五氯化钽 状态图	332
五溴化铌	333
五溴化钽加合物	337
五碘化铌	334
五碘化钽	334
六氟合钨酸盐	123
六氟合钨酸盐	123
水钒铁矿	245
水锆石	91
火法分解钒矿	178
火法分解铌矿	286
火法分解钽矿	286

五 画

四中心过渡态	88
四卤化钒加合物	215
四卤化钛	28
四卤化铌加合物	327
四卤化钽加合物	327
四卤化锆	113
四卤化铪	113
四氯化钒	213
四氯化钛配合物	68
四氯化钒	213
四氯化钛	28
生产工艺	30
四氯化铌	323
四氯化锆	114
四氯化铪	114
四溴化钒	212

四溴化铈	324
四溴化铅	116
四溴化锗	116
四碘化钒	212
四碘化铈	324
闪叶石	4
卡宾机理	88

六 画

多酸	444, 471, 474, 556, 562
过氧化物	447, 480, 573, 575

八 画

金红石	38
钒云母	177
钒钛铁矿	177
钒铅矿	177
钒氧化还原电势	238
钒氧基	238
钒酸根聚合离子	241
钒	176
化学性质	180
发现史	176
存在与分布	177
同位素	176
物理性质	180
氧化物	224
氢化物	183
硼化物	190
铈化物	190
硅化物	188
硒化物	191
硫化物	191
氯化物	189

硼化物	185
铈化物	190
铈化物	191
碳化物	186
磷化物	190
钒(Ⅱ)	
卤化物	195
氧化物	228
配合物	197
钒(Ⅲ)	
卤化物	201
氧化物	230
配合物	206
钒(Ⅳ)	
卤化物	212
卤化物的加合物	215
卤氧化物	212
钒氧基	259
氧化物	231
钒(V)	
二苯基钒	279
六苯基钒	272
二茂钒	268
同多酸盐	254
杂多酸盐	257
多钒酸盐	
过氧化物	257
卤化物	217
卤氧化物	217
钒酸盐	246
氧化物	233
配合物	222
偏钒酸盐	239
金属有机化合物	413, 463, 587

金属—金属多重键	502, 577, 578
非整比化合物	467, 532
固氮酶	480

九 画

钛	3
元素和单质	3
电子结构和成键特征	14
发现史	3
同位素	15
存在与分布	4
物理和化学性质	16
冶金	4
矿物的精选	4
钛精矿	4
氧化态表现	15
核性质	15
钛的化合物	20
二元硫属化合物	48
八配位配合物	74
五配位配合物	76
六卤配合物	77
六配位配合物	69
多齿体配合物	68
合金	20
亚硝基化合物	78
芳基化合物	45
卤化物	82
卤氧化物	21
金属有机化合物	78
环戊二烯基化合物	79
钛白	39
钛氧基化合物	44
钛酸盐	46

氢化物	21	π 酸配体化合物	584	双核	577
氧化物	35	钨(Ⅱ)		六核	582
砷化物	50	卤化物	549	四核	581
配位化合物	58	配合物	550		
配位化学	58	簇合物	550		
硅化物	51	钨(Ⅲ)		十 画	
硒化物	47	卤化物	545		
烷氧化物	53	配合物	548	钾钒铀矿	177
烷基化合物	84	簇合物	545	铈	
硫化物	47	钨(Ⅳ)		化学性质	287
氮化物	50	卤化物	542	发现史	282
硼化物	51	氧化物	543, 544	存在和分布	285
铈化物	50	氧卤化合物	543	同位素	283
锆化物	52	配合物	543	有机化合物	372
偏钛酸盐	46	钨(V)		次烷基化合物	376
碲化物	47	卤化物	538	低价氧化物	351
叠氮化物	50	氧卤化合物	539	物理性质	287
碳化物	51	卤素配合物	539	环戊二烯化物	378
羧基化合物	78	草酸配合物	540	氧化物	350
磷化物	50	氧卤配合物	539	砷化物	305
钛铁矿	4	氰基配合物	541	铈-氢体系	290
钛锆钛矿	91	钨(VI)		铈化物	305
陨氮钛石	4	过氧钨酸盐	573	硒化物	306
钨		过氧配合物	575	硅化物	301
				烷基化合物	372

铋(V)		醇盐	369	氧化物	495
过氧化物	372	碳化物	298	氧卤化物	485
卤化物	327	羰基化物	384	氧卤配合物	483
配合物	342	磷化物	305	氧配合物	189
加合物	335	钼(V)		钼(W)	
取代反应	338	过氧化物	372	过氧化合物	480
氧化物	350	钼酸盐	362	阴离子	
钼酸盐	360	氧配合物	342	同多酸盐	471
磷钼酸盐	364	磷钼酸盐	364	杂多酸盐	471
铋铁矿	285	钼		钼酸盐	470
钼		物理性质	456	卤化物	464
化学性质	289	核性质	453	卤配合物	466
发现史	282	π 酸配体配合物	462	氧化物	467
存在与分布	285	钼青铜	470	氧卤化物	465
同位素	284	钼蓝	470	氧卤配合物	466
有机化合物	372	钼(II)		螯合物	466
次烷基化合物	376	卤化物	499		
低价氧化物	351	氧化物	504		
物理性质	288	醋酸盐	502		
环戊二烯化物	378	钼(III)			
卤化物	327	卤化物	496		
氧卤化物	327	氧化物	499		
氧化物	350	钼酸盐	499		
氢化物	294	配合物	497		
砷化物	305	钼(V)			
钼-氢体系	290	乙酰丙酮配合物	486		
硒化物	306	二硫代氨基甲酸配合物	487		
硅化物	301	物	486		
烷基化合物	372	2,4,6-三甲基吡啶配合物	481		
硫化物	306	物	483		
氮化物	303	卤化物	495		
氧配合物	350	卤配合物	487		
硫氧配合物	350	氢氧化物	488		
铋化物	305	草酸配合物	488		
硼化物	294	氨基酸配合物	488		
碲化物	306	氨基酸配合物	488		

十一 画

铋	90
分析化学	101
发现史	90
存在和分布	91
电子结构与价键特征	96
合金	102
冶金化学	92
核性质	97
铅铋分离工艺	94
铋的化合物	102
二硫代氨基甲酸盐	151
二酮盐	141
二羧酸盐	139
三(二酮)盐	143
双(二酮)盐	148
四(二酮)盐	142
四卤化物	113

配位化合物	116	硝酸盐	135	配合物立体异构	423
过氧化物	130	羧酸盐	139	氧化物	422
多羧酸盐	140	螯合羧酸盐	140	氧桥配合物	432
卤化物	110	磷化物	107	配体取代	434
卤氧化物	510	磷酸盐	133	交换	438
卤酸盐	538	斜锆石	91	阴离子合	438
芳基化合物	155	铈		碱水解	437
金属有机化合物	155	二联吡啶配合物	412	酸水解	435
环戊二烯化合物	157	化学性质	399	羟配合物	431
氢化物	102	发现	391	铬(IV)	
氢氧化物	125	存在	391	卤化物	439
氧化物	103	生化性质	402	氧化物	440
砷化物	107	生产	392	配合物	439
砷酸盐	133	合金	404	烷氧基化合物	441
高卤酸盐	135	同位素	394	铬(V)酸盐	439
钼酸盐	135	亚硝基化合物	410	铬(V)	
硒化物	106	异腈配合物	411	含氧化合物	441
硅化物	109	物理性质	396	卤化物	441
烯丙基化合物	156	金属有机化合物	413	铬(VI)	
烷氧化物	149	非金属化合物	406	过氧化物	448
烷基化合物	155	核性质	395	多铬酸盐	444
酞菁化合物	155	氰配合物	411	卤代铬酸盐	444
硅酸盐	131	铬(I)		取代铬酸盐	445
硒酸盐	135	卤化物	415	重铬酸盐	442
铬酸盐	135	氢氧化物	419	氟化物	442
氯化物	107	氧化物	418	氧化物	442
硫化物	106	配合物	417	氧化还原反应(诱导反应)	
锗化物	109	醋酸盐	417		445
硼化物	109	铬(II)		铬酰化合物	444
硼氢化合物	158	水解反应	431		
硫醇盐	149	生物配体反应	434		
硫酸盐	135	卤化物	421		
碲化物	106	卤氧化物	422		
碳化物	109	卤配合物	422		
碱式盐	126	氢氧化物	422		
碳酸盐	131	竞争反应	433		

十二 画

铈	
二硫代氨基甲酸盐	151
二酮盐	141
二羧酸盐	139

三(二酮)盐	143	硝酸盐	133
双(二酮)盐	148	硼化物	109
分析化学	101	锗化物	109
四(二酮)盐	142	碳化物	109
四卤化物	113	碲化物	106
四卤化物的配合物	116	碳酸盐	131
发现史	90	碲酸盐	135
存在与分布	91	羧酸盐	139
电子结构与成键特征	96	螯合羧酸盐	140
合金	102	磷化物	107
过氧化物	130	磷酸盐	133
多羧酸盐	140	铅英石	91
卤化物	110	湿法分解钒矿	178
冶金化学	92	湿法分解铌矿	286
卤氧化物	110	富钛料	4
卤酸盐	135	铈铅分离工艺	94
采矿	92	黑稀金矿	285
金属有机化合物	155	绿硫钒矿	177
氢化物	102		
氢氧化物	125		
氧化物	103		
砷化物	107		
高卤酸盐	135		
核性质	97		
铝酸盐	135		
硅化物	109		
硒化物	106		
烷氧化物	149		
酞菁化合物	155		
硅酸盐	131		
硒酸盐	135		
铬酸盐	135		
氮化物	107		
硫化物	106		
硫醇盐	149		
硫酸盐	135		

十七 画

磷酸三丁酯

十三 画

催化作用	453,575
褐钨钼矿	286
褐硅钠矿	4
蓝锥矿	4
硼酸铁矿	4

十四 画

楣石	4
----	---

十五 画

π 酸配合物	409,462,584
------------	-------------

十六 画

簇合物	500,576
-----	---------

分子式索引

A		CrO ₂	393, 440	HfB	109
As ₂ W ₁₅ O ₆₄ ⁴⁻	567	Cr ₂ O ₅	441	HfB ₂	109
As ₂ W ₂ O ₈₈ (H ₂ O) ⁵⁻	567	CrO ₃	442	Hf(BH ₄) ₂	158
B		CrO ₅ · A	447	HfBr ₄	114
BW ₁₁	570	CrO ₂ Cl ₂	444	HfC	109
BaCrO ₂	440	CrO ₃ Cl	444	HfCl ₄	114
C		CrOF ₄	444	HfF ₄	114
CaWO ₄	513	CrO ₂ F ₂	444	HfI ₄	114
CeMo ₁₂ O ₄₂ ²⁻	477	Cr(OH) ₃ · 3H ₂ O	423	HfN	107
CeW ₁₀ O ₃₆ ⁸⁻	571	CrOX ₄ ⁻	441	HfO ₂	104
CoW ₁₂ O ₄₀ ⁶⁻	571	CrX ₂	416	[Hf(OR ₄) ₃] ₃	149
CoW ₁₂ O ₄₀ ⁶⁻	571	CrX ₃	421	HfP	107
Cossee 机理	87	Cr ₂ X ₃ ⁻	422	Hf ₃ P	107
Cr(acac) ₃	403	Cs ₂ Ti ₂ Cl ₉	67	Hf ₃ P ₂	107
Cr ₂ (AC) ₄ · 2H ₂ O	418	E		HfX ₂	110
CrBe ₂	405	Et ₄ N[TiBr ₄ · 2CH ₃ CN]	65	HfX ₃	112
Cr(C ₅ H ₅)(CO) ₃	413	Et ₄ N[TiCl ₄ · 2CH ₃ CN]	65	HfX ₄	114
Cr(C ₆ H ₆)(CO)Py	414	Et ₄ N[TiCl ₃ Br · 2CH ₃ CN]		K	
[CrCp(CO) ₃] ₂	414		65	K ₆ Cr(CN) ₆	412
Cr(CNR) ₆	412	Et ₄ NTiX ₄	65	K ₃ Cr(CN) ₅ NO	411
Cr(CO) ₅ ⁻	410	F		KCrF ₃	417
Cr(CO) ₆	409	Fe(CrO ₂) ₂	391	K ₂ Cr(O ₂) ₂ (CN) ₃	448
Cr ₃ (CO) ₉ ³⁻	410	(Fe · Mn)WO ₄	512	K ₂ Mo(CN) ₅	498
Cr(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻	404	Fe(WS ₄) ₂ ²⁻		K ₄ Mo(CN) ₆	503
CrH(CO) ₁₀	410	H		K ₄ Mo(CN) ₈	503
Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺	419	HW ₆ O ₂₀ ²⁻	556	K ₃ MoF ₈	483
Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺	431	H ₂ W ₁₂ O ₄₀ ⁶⁻	556	K ₃ Ti(CN) ₆ · 2KCN	66
Cr(H ₂ O) ₆ Cl ₃	423	H ₆ W ₆ O ₂₁ ⁻	556	K ₄ W(CN) ₈	543
[Cr(H ₂ O) ₅ Cl]Cl ₂	430	Hf	90	K ₃ WF ₈	539
[Cr(H ₂ O) ₄ Cl ₂]Cl	423	HfAs	107	K[W ₂ (C ₂ O ₄) ₂]	541
CrO	418	HfAs ₂	107	K ₂ ZrF ₆	124
Cr ₂ O ₃	391, 422	Hf ₃ As ₂	107	L	

$\text{Li}_3 [\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6] \cdot 2.5$		M_2WX_6	543	MoOF_4	465
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	415	$\text{MnMo}_3\text{O}_{17}^{2-}$	477	MoOF_5^-	466
$[\text{Li}(\text{THF})_4]^-$		MoBr_2	499	MoO_3F_2^-	466
$(\text{bipy})_3]^-$	97	MoBr_3	493	MoO_3F_3^-	465
$[\text{Li}_2[\text{Ti}(\text{bipy})_3]]$	59	MoBr_3^{2-}	494	$\text{MoO}_4\text{F}^{3-}$	465
$[\text{Li}_2[\text{Ti}(\text{bipy})_3]]$	59	MoCl_2	499	$\text{Mo}(\text{OH})_2$	499
M		MoCl_4	492	$\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$	480
M_3CrO_4	441	MoCl_5	481	MoOX	497
MCrS_2	409	MoCl_6^-	483	MoO_2X_2	465
M_2MoCl_6	484	MoCl_6^{2-}	494	MoS_2	451, 461
MMoO_4	496	MoCl_6^{3-}	502	$\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4$	502
M_2MoO_4	470	$\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$	482	MoX_3	496
M_2MoO_3	470	$\text{MoCl}_4 \cdot \text{B}$	494	$\text{MoX}_3^{2-} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$	497
MMoOBr	484	$\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}^{4-}$	482	$\text{Mo}_2\text{X}_3^{3-}$	497
M_2MoOBr	484	$\text{Mo}(\text{CO})_5^-$	463	N	
MMoOCl_4	484	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	462	$(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_4$	447
$\text{M}_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_3]$	480	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{X}^-$	463	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_8\text{O}_{28} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$	
$\text{M}_2[\text{TiCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	66	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{X}_2^-$	463		473
M_2^ITiO_3	45	MoF_5	481	$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{WO}_3$	
M_2^ITiO_4	47	MoF_6	484	$\cdot 15\text{H}_2\text{O}$	514
M_2^ITiX_6	61	MoF_6^{2-}	497	Na_2CrF_4	417
MWBr_6	539	MoF_7	466	Na_3CrCl_5	417
MWCl_6	539	MoF_8^{2-}	466	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	443
$\text{M}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$	545	MoO_2	495	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{F}_{13}$	123
M_2WF_6	535	MoO_3	452, 467	NbAs	305
MWOB_4	540	Mo_2O_3	499	NbAs_2	305
M_2WOBr_5	540	Mo_2O_5	492	NbB	295
MWOC_4	540	Mo_5O_{14}	469	NbB_2	295
M_2WOC_5	540	$\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$	469	Nb_3B_4	296
MWOF_5	535	$\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$	472	NbBr_4	322
MWO_2F_3	535	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$	472	NbBr_5	333
MWO_3F	535	$\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	414	NbC	298
$\text{M}_2\text{WO}_2\text{F}_4$	535	$\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	473	Nb_2C	300
$\text{M}_3\text{WO}_4\text{F}$	535	MoOBr_2	465	$\text{Nb}(\text{CH}_3)_5$	377
$\text{M}_2\text{W}_6\text{O}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$	529	MoOCl_4	465	$\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	377

NbCl ₃	318	(pyH) ₃ [TiCl ₆]	66	Ta ₃ Sb	306
NbCl ₄	322	PMO ₂ O ₁₀ ⁴⁻	475	TaSe	310
NbCl ₅	329	S		TaSi ₂	301
NbCl ₅ ²⁻	348	SiMo ₁₂ O ₄₀	474	TeMo ₆ O ₂₄ ⁴⁻	477
Nb ₃ Cl ₈	312	T		Ti	3
Nb ₆ Cl ₈	312	TaAs	305	TiB	52
Nb ₆ Cl ₁₄	312	TaAs ₂	305	TiB ₂	52
Nb ₆ Cl ₁₅	312	TaB	295	Ti ₂ B	52
NbF ₃	318	TaB ₂	295	Ti ₂ B ₅	52
NbF ₅	328	Ta ₃ B ₄	296	Ti bipy ₃	58
(NbF ₅) ₅	329	TaBr ₅	333	TiBr	21
NbF ₆ ⁻	342	TaC	298	TiBr ₂	21
NbF ₇ ⁻	343	Ta ₂ C	298	TiBr ₃	21
NbF ₈ ²⁻	343	Ta(CH ₃) ₅	372	TiBr ₄	21
NbI ₃	318	TaCl ₃	321	TiC	52
NbI ₄	322	TaCl ₄	322	Ti(CH ₃) ₃	84
NbI ₅	334	TaCl ₅	331	TiCH ₃ Cl ₃	85
NbO	350	Ta ₆ Cl ₁₅	312	Ti(π-C ₅ H ₅) ₂	79
NbO ₂	350	TaCl ₄ F	311	Ti(π-C ₅ H ₅) ₂ (C ₆ H ₅) ₂	83
Nb ₂ O ₃	350	TaF ₃	318	Ti(π-C ₅ H ₅) ₂ Cl ₄	80
NbOBr ₃	333	TaF ₅	328	Ti(π-C ₅ H ₅) ₂ X ₄ -x	82
NbOCl ₃	332	TaF ₆ ⁻	342	Ti(C ₆ H ₅) ₂	86
NbO ₂ F	329	TaF ₇ ⁻	343	Ti(C ₆ H ₅) ₄	86
NbOI ₃	334	TaF ₈ ²⁻	343	Ti(C ₆ H ₅)(C ₅ H ₅)	86
NbO ₂ I	334	TaI ₅	334	Ti(C ₆ H ₅) ₂ (C ₅ H ₅) ₂	86
NbO(NO ₃) ₂	363	TaN	304	TiCl	21
NbO(O ⁺ Bu) ₃	371	Ta ₂ O ₅	351	TiCl ₂	21
Nb ₂ O(SO ₄) ₄	362	TaO ₂ F	329	TiCl ₃	21
NbP	305	TaO(NO ₃) ₃	363	TiCl ₄	21
NbS	306	TaP	305	Ti[EDTA] ⁻	68
NbS ₂	306	TaP ₂	305	TiF	21
NbS ₃	306	TaS ₂	309	TiF ₂	21
NbSe ₂	310	TaS ₃	309	TiF ₃	21
NbTe ₂	310	Ta ₂ (SO ₄) ₃	363	TiF ₄	28
P		TaSb ₂	305	TiGe ₂	53

Ti ₂ Ge ₃	53	VB	185	VH	184
TiH	21	VB ₂	185	VH ₂	183
TiH _{1.71}	21	V ₃ B ₂	185	V ₂ H	183
TiH ₂	21	V ₃ B ₄	185	V ₃ H ₂	183
TiI	21	VBr ₂	196	V(H ₂ O) ₆ ³⁺	198
TiI ₂	21	VBr ₃	201	V(H ₂ O) ₆ ⁴⁺	206
TiI ₃	21	VBr ₄ ⁻	208	VI ₂	196
TiI ₄	21	VBr ₄	212	VI ₃	205
TiL ₂ X ₃ (L: 单齿配体)	65	V(bipy) ₃ ³⁺	198	VI ₄	193
TiL ₃ X ₃	64	V(bipy) ₃ ⁴⁺	198	[VL ₆] ⁵⁻	208
TiL ₄ X ₂	63	V(bipy) ₃	198	VN	189
TiN	50	V(bipy) ₅ ⁻	198	V ₂ N	189
TiNCl	50	VC	186	V(NH ₃) ₆ ³⁺	198
TiN ₃ Cl ₃	51	V ₂ C	186	VO	228
TiO	35	V(C ₅ H ₅) ₂	268	VO ²⁺	238
TiO ₂	38	V(C ₅ H ₅)(C ₇ H ₇)	271	VO ³⁺	238
Ti ₂ O	35	V(C ₅ H ₅) ₂ Cl	268	VO ₂	231
Ti ₂ O ₃	36	V(C ₅ H ₅) ₂ Cl ₂	268	VO ₂ ²⁻	238
Ti ₃ O ₅	36	V(C ₆ H ₆) ₂	279	V(O ₂) ₂	259
Ti ₆ O _{2n-1}	38	V(CN) ₆ ³⁻	198	VO ₃ ⁻	240
Ti(OEt) ₄	54	V(CO) ₆	272	VO ₄	239
TiOCl ₂	35	V(CO) ₆ ⁻	274	V(O ₂) ₄	259
Ti(OMe) ₃	53	V(C ₂ O ₄) ₃ ⁴⁻	207	V ₂ O ₅	233
Ti(OMe) ₄	54	VCl ₃	196	V ₂ O ₇ ⁻	239
Ti(OPh) ₄	56	VCl ₂ Br ₂	193	V ₃ O ₅	226
Ti(OR) ₄	53	VCl ₂ I ₂	193	V ₃ O ₇	227
Ti(OR) _n X _{3-n}	57	VCl ₃	212	V ₃ O ₈ ⁻	240
TiS	49	VCl ₄ ⁻	208	V ₄ O ₉	227
TiS ₂	49	VF ₂	196	V ₄ O ₁₂ ⁻	240
Ti ₂ S ₃	49	VF ₃	201	V ₆ O ₁₃	227
TiS ₃	49	VF ₃ Cl	193	VOBr ₂	215
TiSi ₂	52	VF ₄	212	VOBr ₃	221
Ti ₂ Si ₂	52	VF ₄ L(L = NH ₃ , py, SeF ₄)	215	VOCl	201
V			215	VOCl ₂	214
VO(acac) ₂	259	VF ₅	217	VOCl ₃	219

VO ₂ Cl	222	VTe ₂	191	WO ₃ ⁻	519
VOF ₂	214	V ₂ Te ₃	191	W(O ₂) ₂ ²⁻	573
VOF ₃	219	V ₃ Te ₄	191	W ₆ O ₁₇ ⁻	562
VO(H ₂ O) ₅ ²⁺	265	V ₅ Te ₆	191	W ₇ O ₂₁	557
VOI ₂	215	VX ₂	192	W ₁₀ O ₁₂ ²⁻	558
VOMoO ₄	261	VX ₃	192	W ₁₂ O ₁₇ ³⁻	556
VO(NCS) ₃ ⁻	259	VX ₄	192	WOBr ₃	540
V(O ₂)(OH) ₃	257	[VX ₄ · L ₂] ⁻	209	WOBr ₄	534
VO(OMe) ₃	222			WO ₂ Br ₂	534
VO ₂ (O ₂) ₂ ²⁻	259	W		WOCl ₃	539
V(OR) ₄	217	W _x By	525	WOCl ₄	534
VOSO ₄ · 5H ₂ O	263	WBr ₂	549	WO ₂ Cl ₂ ⁻	558
[V(O ₂) ₂ (SO ₄) ₃]	257	WBr ₃	527	W ₄ O ₈ Cl ₃ (H ₂ O) ₂ ²⁻	552
VP	190	WBr ₄	527	WOF ₃	539
VP ₂	190	WBr ₅	527	WOF ₄	534
V ₂ P	190	WBr ₆	527	WP	525
V ₃ P	190	WC	525	WP ₂	525
VS	190	W ₂ C	525	WS ₂	537
VS ₂	190	W(CH ₃) ₂	587	W _x Si _y	525
VS ₄	191	W(C ₆ H ₅) ₂	591	W ₆ X ₆ ⁴⁻	551
V ₂ S ₃	190	W(CN) ₂ ²⁻	541		
V ₂ S ₅	190	W(CO) ₆	584	X	
V[S ₂ Cl ₂ (C ₆ H ₅) ₂] ₃	199	WCl ₂	549	α-XM ₁₁	565
VSO ₄ · 7H ₂ O	198	WCl ₃	527	β ₁ -XM ₁₁	565
VSe	191	WCl ₄	542	β ₂ -XM ₁₁	565
VSe ₂	191	WCl ₅	538	Z	
V ₂ Se	191	WCl ₆	533	Ziegler-Natt 催化剂	86
V ₃ Se ₄	191	W ₆ Cl ₈ (SO ₄) ₂	529	Zr	90
V ₅ Se ₄	191	WF ₄	542	ZrAs	107
V ₃ Se ₈	191	WF ₅	538	ZrAs ₂	107
VSi ₂	188	WF ₆	533	ZrB	110
V ₃ Si	188	WI ₂	549	ZrB ₂	110
V ₅ Si ₃	188	WI ₃	527	ZrB ₁₂	110
V ₅ Si ₄	188	WI ₄	527	Zr(BH ₄) ₄	158
VTc	191	WO ₂	544	Zr(bipy) ₃	97
		WO ₃	532	ZrBr ₄	114

ZrC	103, 109	ZrSe ₂	106
Zr(C ₆ H ₅) ₂	157	ZrSe ₃	106
Zr(C ₅ H ₅) ₄	157	ZrSi	109
ZrCl ₄	114	ZrSi ₂	109
ZrCl ₄ · SOCl ₂	103	Zr ₂ Si	109
ZrF ₄	114	Zr ₃ Si	109
ZrF ₄ (H ₂ O) ₃	114	Zr ₄ Si ₂	109
ZrH _{0.05}	102	Zr ₅ Si ₂	109
ZrH ₂	102	ZrSiO ₄	131
Zr(HAsO ₄) ₂	135		
Zr(HAsO ₄) ₂ (H ₂ O)	135		
Zr(HPO ₄) ₂	133		
ZrI ₄	114		
Zr(IO ₃) ₄	138		
ZrN	107		
Zr(NO ₃) ₄	133		
ZrO ₂	103		
ZrO _{2.9}	103		
Zr ₃ O	103		
Zr ₆ O	103		
ZrOCl ₂	127		
ZrOCl ₂ (H ₂ O) ₈	127		
ZrO(ClO ₃)(H ₂ O) ₆	138		
Zr ₂ O(IO) ₆ (H ₂ O) ₁₇	139		
Zr ₂ (OH) ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O) ₄	127		
Zr ₄ O ₃ (OH)(ClO ₄) ₉	139		
Zr ₄ O ₈ (SeO ₃) ₃ (H ₂ O) ₈	137		
ZrP	107		
ZrP ₂	107		
Zr ₃ P	107		
ZrS ₂	106		
ZrS ₃	106		
ZrS _{0.9-1.54}	106		
Zr(SO ₄) ₂ · (H ₂ O)	136		

内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第八卷,丛书第23,24,25专题,分别叙述了钛分族、钒分族、铬分族的无机化学,系统地介绍了这些元素的存在形式、制备、物理和化学性质、分析方法,并分别讨论了它们的化合物的性质、用途及合成方法。可供高等院校师生及从事化学领域研究的科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学丛书 第八卷:钛分族、钒分族、铬分族/申
泮文等著. —北京:科学出版社,1998

ISBN 7-03-005554-3

I. 无… II. 申… III. ①无机化学—丛书②钛③钒④铬

N. 061-51

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 16703 号

DY71/22

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

新 世 纪 印 制 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1998 年 9 月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1998 年 9 月第一次印刷 印张:191/2

印数:1—1 500 字数:508 000

定价:39.00 元

(如有缺页倒装,本社负责调换。〈新欣〉)