

目 录

26. 锰 分 族

26.1 锰分族元素概论	3
26.2 锰	6
2.1 一般叙述	6
2.1.1 锰的同素异形体及其物理性质	6
2.1.2 锰的同位素	10
2.1.3 锰的化学性质	10
2.1.4 锰的分析	12
2.1.5 锰的用途	13
2.1.6 锰的生物活性	13
2.2 氧化数为 I 的锰化合物	13
2.3 氧化数为 II 的锰化合物	15
2.3.1 卤化物	17
2.3.2 氧化物	23
2.3.3 氢氧化物	24
2.3.4 盐类	24
2.3.5 Mn(II) 的络合物	29
2.3.6 酞菁及卟啉络合物	33
2.4 氧化数为 III 的锰化合物	35
2.4.1 三价锰卤化物	35
2.4.2 氧化物	37
2.4.3 氢氧化物	38
2.4.4 Mn(III) 乙酸盐	38
2.4.5 磷酸盐、碘酸盐和硫酸盐	39
2.4.6 三价锰络合物	41

2.5 氧化数为 IV 的锰化合物	43
2.5.1 氧化物	43
2.5.2 卤氧化物	44
2.5.3 氧化物	44
2.5.4 络合物	45
2.6 氧化数为 V 的锰化合物	46
2.7 氧化数为 VI 的锰化合物	47
2.7.1 锰酸盐	47
2.7.2 卤氧化物	48
2.8 氧化数为 VII 的锰化合物	48
2.8.1 氧化物	48
2.8.2 高锰酸盐	49
2.8.3 高锰酸 (HMnO_4)	50
2.9 锰化合物作为氧化剂在有机化学中的应用	51
2.10 锰的过氧络合物	51
2.11 锰的金属有机化合物	51
2.11.1 羰基锰 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	51
2.11.2 其它羰基化合物	54
2.11.3 羰基锰衍生物	54
2.11.4 全氟烷基和芳基化合物	56
2.11.5 乙炔锰	57
2.11.6 烯丙基络合物	58
2.11.7 环戊二烯基络合物	59
2.11.8 芳烃络合物	60
2.11.9 羰基锰及其衍生物的应用	61
2.11.10 羰基锰的取代反应	61
2.11.11 含氮配体的反应	62
2.11.12 与磷、砷、锑配体的反应	62
2.11.13 与烯烃和炔烃的反应	63
2.11.14 与卤化羰基锰的反应	64
2.11.15 羰基锰阳离子的反应	65
2.11.16 羰基锰阴离子的反应	66
2.11.17 羰基锰氢化物的反应	67

2.11.18 形成异核羰基化合物的反应	69
2.12 锰的其它二元化合物	70
2.12.1 与硫、硒、碲、磷、砷、铋的二元化合物	71
2.12.2 锰的氮、硅、碳、硼二元化合物	73
26.3 锡和铟	75
3.1 一般叙述	75
3.1.1 锡和铟的发现史	75
3.1.2 锡和铟的存在、来源和提取分离	76
3.1.3 锡和铟的用途	79
3.1.4 锡和铟的同位素	81
3.1.5 锡和铟的分析测定	85
3.1.6 锡和铟的生物活性	87
3.2 金属锡和铟及其合金	88
3.2.1 金属锡和铟的制备	88
3.2.2 金属锡和铟的物理性质	88
3.2.3 金属锡和铟的化学性质	89
3.2.4 锡和铟的合金	90
3.3 氧化数为 0 的锡和铟的化合物	91
3.4 氧化数为 ± 1 的锡和铟的化合物	92
3.4.1 氟络合物	92
3.4.2 异氟络合物	92
3.4.3 氮络合物	93
3.5 氧化数为 $III/2$ 的铟的化合物	93
3.6 氧化数为 II 的锡和铟的化合物	93
3.6.1 卤化物	94
3.6.2 络合物	94
3.7 氧化数为 III 的锡和铟的化合物	95
3.7.1 氧化物	96
3.7.2 三元氧化物	96
3.7.3 卤化物	96
3.7.4 络合物	99
3.8 氧化数为 $VII/2$ 的铟化合物	107

3.8.1	卤素络合物	107
3.8.2	硫氰络合物	107
3.9	氧化数为 IV 的锡和铈的化合物	107
3.9.1	氧化物和硫化物	107
3.9.2	三元氧化物	109
3.9.3	卤化物	110
3.9.4	卤素络合物和卤氧络合物	112
3.9.5	氰络合物	117
3.9.6	硫氰酸根络合物	117
3.9.7	铈的腈络合物	118
3.9.8	氧族元素配体的络合物	118
3.9.9	氮族元素配体的络合物	120
3.10	氧化数为 XIII/3 的铈的三元氧化物	122
3.11	氧化数为 V 的锡和铈化合物	122
3.11.1	三元氧化物	122
3.11.2	卤化物	122
3.11.3	卤氧化物	124
3.11.4	氢络合物	125
3.11.5	卤络合物	125
3.11.6	氰络合物	126
3.11.7	硫氰酸根络合物	127
3.11.8	氧族元素配体的络合物	128
3.11.9	氮族元素配体的络合物	129
3.12	氧化数为 VI 的锡和铈的化合物	131
3.12.1	氧化物	132
3.12.2	硫化物	133
3.12.3	三元、四元氧化物和非整比氧化物	133
3.12.4	含氧酸盐	134
3.12.5	卤化物	134
3.12.6	卤氧化物和卤硫化物	137
3.12.7	卤络合物和卤氧络合物	139
3.12.8	氰络合物	140
3.12.9	其它络合物	140

3.13 氧化数为 VII 的锑和铋的化合物	141
3.13.1 氧化物	141
3.13.2 硫化物和硒化物	142
3.13.3 含氧酸及其盐类	143
3.13.4 新高铋酸盐和原高铋酸盐	146
3.13.5 硫代和氮代高铋酸盐	148
3.13.6 卤化物	149
3.13.7 卤氧化物、卤硫化物和卤氮化物	149
3.13.8 氢络合物	151
3.13.9 卤络合物和卤氧络合物	152
3.13.10 氧族和氮族元素配体的络合物	152
3.14 锑和铋的羰基化合物和金属有机化合物	153
3.14.1 羰基锑和羰基铋	153
3.14.2 锑和铋的羰基化合物阳离子和酸根阴离子	155
3.14.3 锑和铋的羰基氢化物	157
3.14.4 锑和铋的羰基卤化物	158
3.14.5 锑和铋的芳香族络合物	159
3.15 羰基铋(I)络合物的取代衍生物	163
3.15.1 糖和异腈络合物	164
3.15.2 亚硝基络合物	164
3.15.3 卤素和拟卤素络合物	164
3.15.4 氧族元素配体的络合物	166
3.15.5 氮族元素配体的络合物	167
3.15.6 碳族元素配体的络合物	169
3.16 锑和铋的高温二元化合物	169
参考文献	170

27. 铁 系

<u>27.1 铁</u>	173
1.1 铁元素和单质	173
1.1.1 发展史	173

1.1.2	中国古代的钢铁冶炼技术	175
1.1.3	存在和分布	180
1.1.4	近代的钢铁冶炼工艺简介	180
1.1.5	新中国的钢铁工业	183
1.1.6	铁的物理性质	185
1.1.7	铁的用途和毒理	188
1.1.8	铁的化学性质	189
1.1.9	铁的生理作用	191
1.1.10	铁的分析化学	192
1.2	铁的化合物	193
1.2.1	铁的低氧化态化合物	194
1.2.2	铁(II)化合物	210
1.2.3	铁(III)化合物	250
1.2.4	铁的高氧化态化合物(+4, +5, +6)	266
	参考文献	268
27.2	钴	269
2.1	钴元素和单质	269
2.1.1	钴的发现史	269
2.1.2	钴的存在和分布	269
2.1.3	钴的生产及消费	270
2.1.4	钴的用途	272
2.1.5	国内外钴冶炼技术现状和发展趋势	272
2.1.6	钴的同素异形性	278
2.1.7	钴的原子核性质	278
2.1.8	钴的物理性质	279
2.1.9	钴的化学性质	280
2.1.10	钴化合物的生化重要性	281
2.1.11	钴的分析化学	282
2.2	钴的低氧化态化合物(氧化态 -1, 0, +1)	284
2.2.1	羰基化合物	284
2.2.2	钴的亚硝基化合物	290
2.2.3	钴的其它低氧化态化合物	295

2.3 钴(II)化合物	296
2.3.1 一般氧化还原反应性	296
2.3.2 钴(II)的简单化合物	297
2.3.3 钴的金属有机化合物	304
2.3.4 钴(II)的络合物	312
2.4 钴(III)化合物	321
2.4.1 钴(III)的简单化合物和盐	321
2.4.2 钴(III)的络合物	324
2.5 钴的高氧化态化合物(+4, +5)	332
参考文献	333
27.3 镍	334
3.1 镍元素和单质	334
3.1.1 镍的发现史	334
3.1.2 存在和分布	334
3.1.3 镍的工业生产	335
3.1.4 镍原子核的性质	337
3.1.5 镍的物理性质	337
3.1.6 镍的化学性质	339
3.1.7 镍的分析化学	340
3.1.8 镍合金及应用	341
3.2 镍的化合物	343
3.2.1 镍的低氧化态化合物(-1, 0, +1)	343
3.2.2 镍(II)化合物	355
3.2.3 镍(II)的络合物	365
3.2.4 高氧化态的镍化合物(+3, +4)	374
参考文献	376

28. 铂 系

28.1 铂系元素总论	379
1.1 发现史	379
1.2 存在和分布	380

1.3	物理性质	382
1.4	同位素	382
1.5	萃取及分离	384
1.6	冶炼及加工	389
1.7	合金	391
1.8	主要用途	394
1.9	催化应用	395
1.10	分析化学	399
	参考文献	402
28.2	钇	404
2.1	钇的化学概要	404
2.2	钇的二元化合物	405
2.2.1	卤化物	405
2.2.2	氧化物	406
2.2.3	硫、硒、碲及磷的二元化合物	407
2.3	钇(III)的络合物	407
2.4	钇(III)的络合物	407
2.4.1	羧基络合物	407
2.4.2	膦和膦羧基络合物	409
2.4.3	膦络合物	409
2.4.4	π -络合物	409
2.4.5	亚硝基络合物	411
2.5	钇(III)的络合物	411
2.6	钇(III)的络合物	412
2.6.1	氟和氟络合物	412
2.6.2	含氮配体的络合物	412
2.6.3	膦、膦配体的络合物	413
2.6.4	亚硝基络合物	414
2.6.5	羧基络合物	415
2.6.6	π -络合物	416
2.6.7	氢作为配体的络合物	416

2.7	钇(III)的络合物	417
2.7.1	卤素与氟配体的络合物	418
2.7.2	含氧配体的络合物	420
2.7.3	含硫配体的络合物	421
2.7.4	含氮配体的络合物	422
2.7.5	膦和肟配体的络合物	423
2.7.6	羧基络合物	424
2.7.7	π -络合物	424
2.8	钇(IV)的络合物	424
2.8.1	卤素络合物	424
2.8.2	含氧配体的络合物	425
2.9	钇(V)的络合物	425
2.10	钇(VI)的络合物	425
2.11	钇(VII)的络合物	426
2.12	钇的金属有机化合物	426
	参考文献	427
28.3	铈	428
3.1	铈的化学概要	428
3.2	铈的二元化合物	435
3.2.1	卤化物	435
3.2.2	氧化物	439
3.2.3	硫、硒、碲和碘的化合物	441
3.2.4	铈的简单三元化合物	441
3.3	铈(—II)的络合物	442
3.4	铈(0)的络合物	442
3.4.1	非原子簇羧基络合物	443
3.4.2	原子簇羧基络合物	443
3.4.3	含氮、膦、肟的络合物	446
3.4.4	π -络合物	447
3.5	铈(I)的络合物	448
3.6	铈(II)的络合物	449

3.6.1	含卤素、氮和亚硫酸根络合物	449
3.6.2	含氮配体的络合物	450
3.6.3	含磷、肼、脲的络合物	454
3.6.4	羧基络合物	455
3.6.5	含氢配体的络合物	456
3.6.6	π -络合物	458
3.7	铊(III)的络合物	459
3.7.1	含卤素络合物	459
3.7.2	含氮配体的络合物	460
3.7.3	含磷、肼、脲配体的络合物	462
3.7.4	含其它配体的络合物	463
3.8	铊(IV)的络合物	463
3.8.1	含卤素配体的络合物	463
3.8.2	含氧配体的络合物	465
3.8.3	含氮配体的络合物	466
3.8.4	含磷、肼配体的络合物	467
3.8.5	含其它配体的络合物	467
3.9	铊(V)的络合物	467
3.10	铊(VI)的络合物	468
3.10.1	含氧配体的络合物	468
3.10.2	含氮配体的络合物	471
3.11	铊(VII)的络合物	473
3.12	铊(VIII)的络合物	473
	参考文献	475
28.4	铊	477
4.1	铊的化学概要	477
4.2	铊的二元化合物	478
4.2.1	卤化物	478
4.2.2	氧化物和氢氧化物	479
4.2.3	硫化物、硒化物及碲化物	479
4.3	铊(-I)的络合物	479
4.4	铊(0)的络合物	480

4.5	铈(Ⅰ)的络合物	482
4.5.1	含氮配体的络合物	483
4.5.2	含亚硝基的络合物	485
4.5.3	含膦、肼和脒的络合物	485
4.5.4	羰基络合物	486
4.5.5	氧分子作配体的络合物	487
4.5.6	氢作配体的络合物	487
4.5.7	π -络合物	488
4.5.8	Rh(Ⅰ)与卡硼烷衍生的络合物	491
4.5.9	二取代膦衍生物的络合物	491
4.6	铈(Ⅱ)的络合物	492
4.6.1	含氧配体的络合物	492
4.6.2	含氮配体的络合物	493
4.6.3	π -络合物	493
4.6.4	含膦配体的络合物	494
4.7	铈(Ⅲ)的络合物	494
4.7.1	卤素离子、硫氰酸根离子及氰离子生成的络合物	495
4.7.2	含氧配体的络合物	495
4.7.3	含硫或硒配体的络合物	496
4.7.4	含氮配体的络合物	497
4.7.5	膦和肼的络合物	499
4.7.6	羰基化合物	499
4.7.7	氢作配体的络合物	499
4.7.8	π -络合物	500
4.7.9	具有金属—金属键的络合物	500
4.8	铈(Ⅳ)的络合物	501
4.9	铈(Ⅴ)的络合物	501
4.10	铈(Ⅵ)的络合物	502
4.11	含有羰基的簇状化合物	502
	参考文献	504
28.5	铈	505
5.1	铈的化学概要	505

5.2 铈的二元化合物	508
5.2.1 卤化物	508
5.2.2 氧和硫族化合物	509
5.3 铈(—II)的络合物	510
5.4 铈(—I)的络合物	510
5.5 铈(0)的络合物	511
5.6 铈(I)的络合物	512
5.6.1 亚硝基络合物	512
5.6.2 磷络合物	513
5.6.3 羰基络合物	515
5.6.4 氢作配体的络合物	518
5.6.5 含氮配体的络合物	519
5.6.6 π -络合物及烯烃络合物	520
5.6.7 含金属—金属键的络合物	521
5.7 铈(II)的络合物	521
5.8 铈(III)的络合物	522
5.8.1 卤络合物、硫氰酸根络合物和氰络合物	522
5.8.2 含氧配体的络合物	523
5.8.3 含硫及硒配体的络合物	524
5.8.4 含氮配体的络合物	527
5.8.5 含膦、胂及腈的络合物	532
5.8.6 含膦、胂和腈的氢络合物	534
5.8.7 羰基络合物	534
5.8.8 烷基和芳基络合物	535
5.8.9 烯烃、炔烃及 π -络合物	538
5.9 铈(IV)的络合物	541
5.9.1 卤络合物	541
5.9.2 其它络合物	542
参考文献	542
28.6 钇	545
6.1 钇的化学概要	545
6.2 钇的简单化合物	547
6.2.1 卤化物	547

6.2.2	氧族化合物	549
6.3	钼(0)的络合物	551
6.3.1	羰基络合物	552
6.3.2	氰及异腈络合物	552
6.3.3	烯烃和炔烃的络合物	554
6.3.4	亚硝基络合物	555
6.3.5	膦和肟的络合物	555
6.4	钼(I)的络合物	557
6.5	钼(II)的络合物	560
6.5.1	卤素、硫氰酸根及氰络合物	560
6.5.2	含氧配体的络合物	562
6.5.3	含硫、硒或碲配体的络合物	564
6.5.4	含氮配体的络合物	575
6.5.5	膦、肟及腈的络合物	580
6.5.6	羰基络合物	585
6.5.7	酰基络合物	585
6.5.8	异氰络合物	585
6.5.9	烷基和芳基络合物	585
6.5.10	环戊二烯络合物	588
6.5.11	烯烃络合物	588
6.5.12	炔烃络合物	589
6.5.13	烯丙基络合物	590
6.5.14	氢作配体的络合物	591
6.5.15	含有金属—金属键的络合物	591
6.6	钼(IV)的络合物	592
6.6.1	卤络合物	592
6.6.2	含氮配体的络合物	592
6.7	钼的金属有机分子内络合物	593
	参考文献	594
28.7	铂	596
7.1	铂的化学概要	596
7.2	铂的二元化合物	598

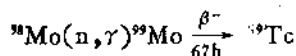
7.2.1	卤化物	598
7.2.2	氧族化合物	601
7.2.3	其它二元化合物	602
7.3	铂(0)的络合物	602
7.3.1	膦和膦络合物	603
7.3.2	羰基络合物	605
7.3.3	Pt(0) 的其它络合物	606
7.4	铂(I)的络合物	606
7.5	铂(II)的络合物	606
7.5.1	含卤离子、硫氰酸根和氰离子的络合物	608
7.5.2	含氧配体的络合物	610
7.5.3	含硫、硒、碲配体的络合物	613
7.5.4	含氮配体的络合物	619
7.5.5	含膦、肟和腈的络合物	624
7.5.6	双核络合物	626
7.5.7	二齿螯合配体的络合物	627
7.5.8	羰基络合物	628
7.5.9	异腈络合物	630
7.5.10	烷基和芳基络合物	630
7.5.11	环戊二烯基络合物	633
7.5.12	烯烃络合物	633
7.5.13	炔烃络合物	635
7.5.14	烯丙基络合物	635
7.5.15	氢作配体的络合物	635
7.5.16	含金属—金属键的络合物	637
7.6	铂(III)的络合物	639
7.7	铂(IV)的络合物	640
7.7.1	卤化物、硫氰酸根和氰络合物	640
7.7.2	含氧配体的络合物	641
7.7.3	含硫和硒配体的络合物	642
7.7.4	含氮配体的络合物	642
7.7.5	膦和膦络合物	643

7.7.6 烷基络合物	644
7.7.7 氢作配体的络合物	646
7.8 铂(V)的络合物	646
参考文献	646

26. 锰 分 族

26.1 锰分族元素概论

锰分族包括锰、锝和铼三个元素,属周期表中 VII B 族。从发现史和存在量的角度来看,它们的差别非常悬殊,锰每年以数百万吨为人们所利用,它的最普通的矿石——软锰矿早就使用于玻璃的制造了,而锝和铼的存在量十分稀少,是发现较晚的元素。有趣的是:锝是通过人工生产的方法得到的第一个新元素,而铼是人们发现的最后一种天然存在的元素。当 C. W. Scheele 意识到软锰矿中可能存在一种新的元素后,他的同事 J. G. Gahn 在 1074 年把软锰矿与煤和油一起加热,首次分离得到金属锰,这种金属锰纯度不高,高纯度(99.9%)的锰,是在本世纪 30 年代通过电解 $Mn(II)$ 溶液才得到的。1937 年 C. Perrier 和 E. Segre 用加速的氘核在回旋加速器里轰击钼原子,首次得到 ^{99}Tc 和 ^{97}Tc , 它们的半衰期分别是 60d 和 90d。锝有质量数为 90—110 的众多同位素,最有用的是 ^{99}Tc , 它的半衰期是 $2.12 \times 10^5 a$, 可自铀核自发分裂的生成物中得到,也可以从 ^{98}Mo 的热中子照射,通过反应:



而制得。1925 年 N. Noddack, I. Tacke 和 O. Berg 在高岭土中发现铼。同时, F. H. Loring 和 J. F. G. Druce 在锰的化合物中也发现了铼。目前人们从硫化钼矿 ($CuMo$ 矿) 的烟尘中回收铼。

在地壳中铼的含量非常低,约为 0.0005ppm。并且极为分散,由于它同钼在化学性质上的近似,故在钼矿中常含有铼,有时浓度可高达 0.2%。而锰在地壳中的含量较高,为第 12 号丰产元素,地壳中含 1060ppm,在最丰产的过渡元素中它仅次于铁和钛,居第 3 位。锰的重要矿石为氧化物和碳酸盐,前者如软锰矿 (MnO_2)、

黑锰矿(Mn_2O_3), 后者有 MnCO_3 , 分布在前苏联、加蓬、南非、巴西、澳大利亚、印度和中国。

锰矿经风雨浸淋, 锰、铁和其它金属的氧化物胶粒被冲洗入海, 聚集形成“锰结核”(manganese nodules), 每年约有 10^6 吨沉积在海底。锰核的组成不定, 干的锰核中一般含有 15—30% Mn。

锰分族元素中, 锰的性质与锝、铼有较大的差别, 而锝、铼的性质相似。3 种元素在固态都有典型的金属结构, 锝和铼具六方紧堆结构, 锰有 4 种同素异型体, 其中 α 型是室温下最稳定的一种, 具体心立方结构。锝是人工合成的元素, 原子量决定于所用的同位素的种类。锰和铼的原子量测定得相当准确, 这是因为前者只有一种天然的同位素, 而后者两种同位素在地球上的相对含量基本上是不变的(^{185}Re 37.500%, ^{187}Re 62.500%)。本族元素中锰和铼的电子层结构是 $(n-1)d^5ns^2$, 而锝是 $(n-1)d^5ns^1$ 。ns 电子和 $(n-1)d$ 电子能部分或全部参与形成化学键, 因此它们具有各种

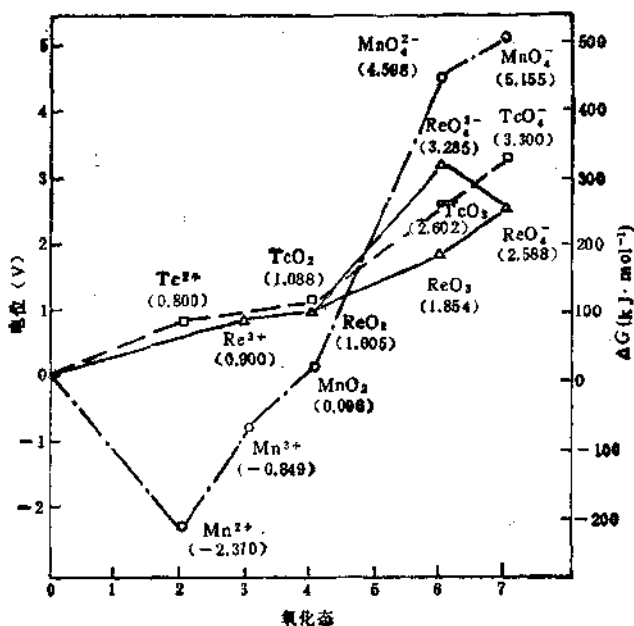


图 1.1 Mn, Tc 和 Re 的电位-氧化态图

不同的氧化数,最高氧化数可为+7,锰的 $3d^5$ 电子比较稳定,一方面导致了+2 是锰的最稳定氧化态(铈和镨的+2 氧化态不稳定,只存在于络离子中),一方面使离域作用减小,产生较弱的金属—金属(M—M)键合作用。

本族元素在酸性水溶液中各种氧化态的相对稳定性列于表 1.1 和图 1.1 中。

表 1.1 25°C 酸性水溶液中 Mn, Tc, Re 某些电对的 E°

电 对	$E^\circ(\text{V})$
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e} = \text{Mn}(\text{s})$	-1.185
$\text{Mn}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e} = \text{Mn}(\text{s})$	-0.283
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Mn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.024
$\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1.742
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
$\text{Tc}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{e} = \text{Tc}(\text{s})$	0.400
$\text{TcO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Tc}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.272
$\text{TcO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{TcO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.757
$\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Tc}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0.500
$\text{Re}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e} = \text{Re}(\text{s})$	0.300
$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Re}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.251
$\text{ReO}_3 + 6\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Re}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	0.318
$\text{ReO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Re}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0.795
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Re}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0.422

图 1.1 中值得注意的是三个元素的+2 氧化态的相对位置, Mn(II)是高自旋的阳离子,最稳定,这是对称的 d^5 电子构型的稳定性的反映。然而,像熔点、沸点和原子化焓(enthalpy of atomization)也都反映了在金属格子中弱的内聚力,因为对具有较强金属—金属键合作用的 Tc 和 Re, +2 氧化态是不重要的,而具有 M—M 键的簇状化合物的存在,则是 Re(III) 化学的一个主要特征。另外,从图中还可看到 Mn(VII) (MnO_4^-) 是一个特别强的氧化剂,而 Tc(VII) (TcO_4^-) 和 Re(VII) (ReO_4^-) 的氧化性则较温和。相对 Mn 来说, Tc 和 Re 在任何高于+2 的氧化态中,它们都有较高的稳定性。

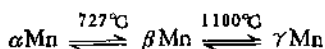
• • •

26.2 锰

2.1 一般叙述

2.1.1 锰的同素异形体及其物理性质

锰有四种同素异形体,其主要的三种异形体的平衡如下:



它们的物理性质列于表 2.1 中。

表 2.1 锰的物理性质

原子量	54.9380
熔点(°C)	1244±3
固化时的体积收缩	4.5%
ΔH_f (kJ·mol ⁻¹)	804.5
沸点, 760 mmHg ¹ (°C)	2095
蒸汽压方程式:	
从熔点到沸点	$\lg P_{\text{mmHg}} = \frac{-14.850}{T} - 2.52 \lg T + 17.88$
从 1043—1158 K	$\lg P_{\text{mmHg}} = \frac{-13.625}{T} + 8.7587$
ΔH_f , 0 K (kJ·mol ⁻¹)	14637.8
转变温度和转变热:	
$\alpha \rightarrow \beta$ (700±3°C)	2.238 kJ·mol ⁻¹
$\beta \rightarrow \gamma$ (1079±3°C)	2.28 kJ·mol ⁻¹
$\gamma \rightarrow \delta$ (1140±3°C)	1.80 kJ·mol ⁻¹
比热:	
Mn(α) (298—1000 K)	$C_p = 5.70 + 3.38 \times 10^{-4} T - 0.375 \times 10^{-6} T^2$
Mn(β) (1000—1374 K)	$C_p = 8.33 + 0.66 \times 10^{-3} T$
Mn(γ) (1374—1410 K)	$C_p = 10.7$
Mn(δ) (1410—1450 K)	$C_p = 11.30$
Mn(液)	$C_p = 11.0$

1) 1 mmHg = 133.322 Pa, 下同。

续表 2.1

熵 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) 25℃:	
Mn(α)	31.8 ± 0.2
Mn(γ)	32.3 ± 0.2
Mn ₂ 分子的离解能 (kJ)	
(上限)	$D_0^0 < 87.9$
晶体结构:	
α	体心立方
	$a = 891.25 \text{ pm}$
β	体心立方
	$a = 630 \text{ pm}$
γ	面心四方(室温)
	$a = 377.4 \text{ pm}; c/a = 93.4 \text{ pm}$
	面心立方(高温)
	$a = 385.5 \sim 386.0 \text{ pm}$
δ	体心立方(高温)
室温下比重:	
α	7.44
β	7.29
γ	7.21
电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$):	
α	$150 \sim 260 \times 10^{-6}$
β	90×10^{-6}
γ	40×10^{-6}
20℃时线性膨胀系数:	
α	22.3×10^{-6}
β	24.9×10^{-6}
γ	14.8×10^{-6}
热导 (cg s) β	$0.05(-190^\circ\text{C})$
电离能 (eV)	
第1	7.432
第2	15.636
第3	33.690
第4	—
第5	76.006
第6	—
第7	119.240

续表 2.1

Néel 温度, α	100K
磁化率 (cgs):	
α (293K)	9.6×10^{-6}
β (293K)	8.8×10^{-6}

室温下的稳定形式是 α -Mn, 硬而脆, 能刻划玻璃, 具体心立方晶核结构, Mn—Mn 间距范围从 224—291pm, 这种复杂的结构, 人们认为可能是由于存在着不同价态的 Mn 原子的缘故。

β -Mn, 在 α - β 转变温度之上可以方便地用淬火法在室温下

表 2.2 锰 的

同位素	核的自旋 ($h/2\pi$)	磁矩 (BM)	半衰期	蜕变方式	热中子 截面 (B)	分类及母子 体关系
^{55}Mn			0.4s			4 类
^{56}Mn			0.286s	β^+		2
^{57}Mn			2min	β^+		3
^{54}Mn			45.2min	β^+		1, 母体 ^{54}Cr
^{52}Mn	6 ^h		5.60d	β^+		1
^{53}Mn			21.1min	$\beta^+IT2\%$		1 子体 ^{53}Fe
^{55}Mn	7/2 ^h	5.050 ^h	1.9×10^6 a	EC	170	2
^{56}Mn			303d	EC, β^+ β^-		1
^{55}Mn	5/2 ^h	3.4438 $\pm$ 0.0020 ^h	稳定		13.3	
^{56}Mn			2.576d	β^-		1, 子体, ^{56}Cr
^{57}Mn			1.7min	β^-		2
^{53}Mn			7d	β^-		5
^{54}Mn			1.1min	β^-		2

注: 第一类, 元素及质量数确定; 第二类, 元素确定, 质量数未定; 第三类, 元素未

分离出来。跟 α -Mn 相似,质硬而脆,能刻划玻璃,具体心立方晶格结构。Mn—Mn 间距在 236—267pm 之间变化。

由电沉积生成的锰一般是 γ 型。不能用淬火法得到完全纯净的 γ -Mn,因为在淬火过程中将分解成 α -Mn。由沉积法得到的 γ -Mn,在室温下不稳定,特别当温度升高时会分解成 α -Mn,但是在低温下可保持 γ 型。 γ -Mn 可展延,加入铜能使它稳定。室温下具面心四方晶格结构,高温下为面心立方晶格结构。

δ -Mn 不能由淬火法制得,但高温(1140—1240°C)X射线衍射实验证实了锰的第四种同素异形体具有体心立方晶格结构。

同 位 素

放射线的能量 (MeV) ^a	合成方法
β^+ , 6.61 极大, γ , 0.511° γ , 0.511°, 0.66, 0.783, 1.11, 1.28, 1.45, β^+ , 2.17 极大, γ , 0.511°, 1.56, 2.03. β^+ , 0.575 极大, γ , Cr X射线, 0.511°, 0.744, 0.935, 1.434 β^+ , 1.63 极大, γ , 0.383, 0.511°, 1.434 γ , Cr X射线 γ , Cr X射线, 0.835, e^- , 0.829 β^- , 2.85 极大, γ , 0.847, 1.811, 2.110 β^- , 2.55 极大, γ [Fe X射线, 0.014], 0.122, 0.136, 0.22, 0.353, 0.692 γ , 0.36, 0.41, 0.52, 0.57, 0.82, 1.0, 1.25, 1.4, 1.6, 2.2, 2.8	质子与 Cr 作用 $^{58}\text{Cr}(p, n)$ $^{58}\text{Cr}(p, n)$ $^{58}\text{Cr}(d, n)$ $^{58}\text{Cr}(p, \gamma)$ $^{58}\text{Cr}(p, n), ^{58}\text{Cr}(d, 2n)$ 子体, ^{55}Fe $^{58}\text{Cr}(p, n), ^{58}\text{Cr}(d, n)$ $^{56}\text{Fe}(d, \alpha)$ $^{51}\text{V}(\alpha, n), ^{51}\text{Cr}(d, n), ^{54}\text{Cr}(p, n)$ $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)$ $^{54}\text{Cr}(\alpha, p)$ $^{55}\text{Fe}(n, p)$ α 质点与 Cr, Mn 作用 $^{56}\text{Fe}(n, p)$

定,质量数未确定;第四类,同位素的确定证据不充分;第五类,可能有错误。

表 2.3 元素锰的一些电位

	$E^\circ(\text{V})$
$\text{Mn}(\text{c}) = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	1.20
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) = \text{Mn}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	-1.50
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{MnO}_2(\text{c}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	-1.239
$\text{MnO}_2(\text{c}) + 4\text{OH}^- = \text{MnO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^-$	-0.588
$\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{MnO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{e}^-$	-0.3
$\text{Mn}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^-$	-1.51
$\text{MnO}_2(\text{c}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	-1.69
$\text{MnO}_2(\text{c}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{MnO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	-2.26
$\text{Mn}(\text{c}) + 2\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{c}) + 2\text{e}^-$	1.58
$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{c}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{Mn}(\text{OH})_3(\text{c}) + \text{e}^-$	0.2
$\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{c}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{MnO}_2(\text{c}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{e}^-$	-0.1
$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{c}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) = \text{MnO}_2(\text{c}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^-$	0.03
$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{c}) + 6\text{OH}^-(\text{aq}) = \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 5\text{e}^-$	-0.34
$\text{MnO}_2(\text{c}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) = \text{MnO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{e}^-$	-0.9
$\text{MnO}_2(\text{c}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) = \text{MnO}_4^{3-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^-$	-0.603

可在络合物如 $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 和 $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ 中稳定存在。 K_2MnO_4 是 $\text{Mn}(\text{VI})$ 的一种化合物, 是由 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Mn}(\text{OH})_3$ 在碱性介质中强烈氧化而制得, $\text{Mn}(\text{VI})$ 离子可由 MnO_4^{2-} 在浓 NaOH 溶液中被还原制得, 亮绿色的 MnO_4^{2-} 盐是不稳定的, 只有在固体或强碱性溶液中才能稳定存在。 KMnO_4 是 $\text{Mn}(\text{VII})$ 的最重要化合物, 可通过电解氧化或 Cl_2 氧化 K_2MnO_4 而制备。 KMnO_4 是一个强氧化剂, 由于在还原时有明显的颜色变化, 在分析化学中得到广泛应用。在酸性溶液中 KMnO_4 被还原成无色的 Mn^{2+} 离子, 如果酸性不足则形成 MnO_2 。 Mn^{2+} 在碱性溶液中生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 很容易被空气中的氧所氧化(见表 2.3)。 $\text{Mn}(\text{II})$ 的大多数化合物和络合物都有 5 个未成对电子, 是高自旋的, 在图 1.1 中, Mn^{2+} 离子位于曲线上的最低点, 有最小的自由焓变, 故 Mn^{2+} 是最稳定的氧化态, 其它各氧化态都能自发地转化成 Mn^{2+} 离子。 Mn^{3+} 离子位于 Mn^{2+} 和 MnO_2 连线的上方, 可以发生歧化反应生成 Mn^{2+} 和 MnO_2 。这种歧化反应的平衡常数为 $10^{9.5}$, 说

明倾向性是很大的。 MnO_4^{2-} 离子也在 MnO_3 和 MnO_4^- 离子连线的上方,在酸性溶液中 MnO_4^{2-} 离子歧化成 MnO_4^- 和 MnO_2 。 MnO_2 位于 Mn^{2+} 和 MnO_4^- 连线之下,说明 Mn^{2+} 和 MnO_4^- 可反应生成 MnO_2 。

在碱性溶液中,锰的自由能-氧化态关系见图 2.1。

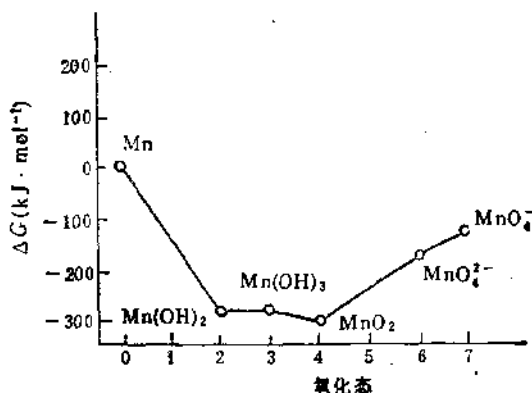


图 2.1 碱性溶液中锰的自由能-氧化态图

从图 2.1 可见, Mn(OH)_3 可以歧化为 Mn(OH)_2 和 MnO_2 。 MnO_4^- , MnO_4^{2-} 和 MnO_2 三点几乎在一直线上,意味着歧化反应



的平衡常数近似地等于 1。因此这三种氧化态在碱性溶液中能以相当的浓度而共存。在强碱中 MnO_4^{2-} 不歧化,因此可以通过在浓 KOH 溶液中氧化 MnO_2 制取 K_2MnO_4 。

2.1.4 锰的分析

把碱性的甲醛肟溶液加到含锰的溶液中呈红紫色,这是灵敏而特效的检验锰的一种方法。将试剂一滴置于浸过 8-羟基喹啉的滤纸上,在氨气氛中出现棕褐斑,是快速、灵敏而且有特效的野外检验锰的方法。将锰化合物氧化成高锰酸根离子,用分光光度法或以适当的还原剂滴定,可能是溶液中最简便快速测定锰的方法,常用过量的高碘酸钾在硝酸-磷酸介质中将锰氧化成高锰酸根

离子，加三羟乙基胺 $[N(CH_2CH_2OH)_3]$ 和抗坏血酸于酸性的试样中，加 $NH_3-NH_4^+$ 缓冲溶液，以埃洛黑 T 作指示剂，用 EDTA 滴定，可测定冶金熔渣，岩石，合金，锰铁中的锰。

2.1.5 锰的用途

95% 的锰矿用于钢的生产，主要用于制造锰钢，它含有约 80% 的 Mn，可在鼓风炉中用煤还原适量 MnO_2 和 Fe_2O_3 而制得。加入白云石和石灰石可以熔渣形式除去硅。如果矿石中锰含量较低，产物叫作硅锰 (65—70% Mn, 15—20% Si) 或镜铁 (5—20% Mn)。纯的金属锰，目前由电解硫酸锰 (II) 的水溶液来制备。全世界含锰矿石的生产，按 1980 年的统计资料约 $1 \times 10^6 t$ ，其中 $34 \times 10^4 t$ 产自前苏联， $21.3 \times 10^4 t$ 产自南非，巴西、加蓬、澳大利亚各生产 $1 \times 10^4 t$ ， $5.8 \times 10^3 t$ 产于印度， $5 \times 10^3 t$ 产自中国。此外，锰的重要但范围有限的应用是生产非铁合金，如 84% Cu, 12% Mn, 4% Ni 的合金因为它的抗阻温度系数极小 (接近于零) 用于电子仪器，此外，在干电池，玻璃的制造中也有广泛的用途。

2.1.6 锰的生物活性

生物体细胞中含极微量的锰，它是动植物生命过程中必需的微量元素，谷物，种子，坚果，茶叶和咖啡中都含有较丰富的锰。

锰以络合物形式参加光合作用中的放氧过程，也是植物体中能量转换的要素，在最小的能量转换的单位中含有 2 个锰原子，2 个铜原子，10 个铁原子和 300 个叶绿素。锰可以活化精氨酸酶，磷酸丙酮酸水合酶和过氧化氢酶，起着酶催化作用。锰也是核酸结构中的成分，能促进胆固醇的合成。虽然锰在生命体系中很重要，但含量过高时产生毒性和危害。

2.2 氧化数为 I 的锰化合物

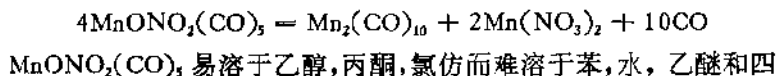
氧化数为 I 的化合物主要有含氰根的络合物及含羰基分子的

羧酸。

用金属汞还原 $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ 离子得到 $\text{Mn}(\text{CN})_5^{3-}$ 离子。氧化数为 I 的盐类无色,反磁性,在空气中易被氧化,在 $1.5M^{10}\text{Na}_2\text{CN}$ 溶液中 $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-} + e = \text{Mn}(\text{CN})_5^{3-}$ 的电位是 $-1.06V$, $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{CN})_6$ 溶于热水可释放出氢气。 $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ 有四方晶格 ($a = 1635\text{pm}$, $c = 1311\text{pm}$) 和立方晶格 ($a = 1189\text{pm}$) 两种常数,但有人认为后者是水合物的数据。由 KCN 和 $\text{MnCl}(\text{CO})_5$ 可制得 Mn(I) 的羰基氰络合物 $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ 和 $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]$ 。由 KCN , $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ 和羟氨反应得到 Mn(I) 的亚硝基氰络合物 $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 结晶水可在真空条件下用 P_4O_{10} 作干燥剂脱去。此络合物属单斜晶系, Mn 原子位于变形八面体中,对称性 C_{4v} , $\text{Mn}-\text{C}$ 间距 $197-201\text{pm}$, $\text{Mn}-\text{N}$ 间距 166pm 。具反磁性,在 1700cm^{-1} 处呈显 $\text{N}-\text{O}$ 伸缩频率。在 $\text{Mn}(\text{OCOR})(\text{CO})_5$ 型的羰基化合物中,有稳定的 Mn(I) 羧基化合物, $\text{R}=\text{CF}_3$, C_2F_5 和 C_6F_5 , 这类化合物能自三氟乙酸与 $\text{Mn}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_5$ 反应而制得;用适当的银盐与 $\text{MnCl}(\text{CO})_5$ 复分解反应也可得到。二硫苯甲酸与羰基溴化锰按 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSH} + \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CSSMn}(\text{CO})_4 + \text{CO} + \text{HBr}$ 反应而生成稳定的红色固体络合物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSMn}(\text{CO})_4$ 。它是一个双齿二硫苯甲酸的单体络合物。在甲醇溶液中经 3d 回流可以得到 83% $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 产物。产率这样高,似乎甲醇是一氧化碳的来源。

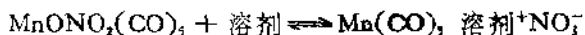
Mn(I) 硝酸盐

羰基化合物 $\text{MnONO}_2(\text{CO})_5$ 是一个稳定的 Mn(I) 硝酸盐络合物。它是由四氧化二氮与十羰基二锰在轻油中于 0°C 反应而成。在室温下此络合物稳定,可保存数周,但加热即发生歧化:



1) 按法定计量单位规定, M 为非许用单位, $1M \triangleq 1\text{mol/L} = 10^3 \text{ mol/m}^3$, 下同。

氯化碳中。在溶液中它是非电解质,但其电导性随时间而增大。这可能是由于发生了以下平衡:



形成了离子羰基化合物。红外光谱证实 $\text{MnONO}_2(\text{CO})_3$ 中含有单齿的硝酸根。

硝酸五羰基锰(I)与吡啶和联吡啶反应生成双取代化合物 $\text{MnONO}_2(\text{CO})_3\text{Py}_2$ 和 $\text{MnONO}_2(\text{CO})_3\text{diPy}$ 。与吡啶和三苯基膦进一步取代,生成离子型络合物 $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{diPy})(\text{Py})^+\text{NO}_2^-$ 和 $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{diPy})(\text{PPh}_3)^+\text{NO}_2^-$ 。在真空中 130°C 加热,失去三苯基膦并生成共价型硝酸络合物 $\text{MnONO}_2(\text{CO})_3\text{diPy}$ 。 $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{diPy})(\text{PPh}_3)^+\text{NO}_2^-$ 与过量三苯基膦反应生成顺式二羰基络合物 $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{diPy})(\text{PPh}_3)_2^+\text{NO}_2^-$ 。由于 PPh_3 基团在八面体中可占顺式或反式位置,故络合物有二种异构体。

2.3 氧化数为 II 的锰化合物

氧化数为 II 的锰,价电子层具有 $3d^5$ 的半充满稳定结构,故 Mn^{2+} 离子是最稳定的状态,前已述及。 $\text{Mn}(\text{II})$ 的大多数络合物都是高自旋的,并呈八面体型,5个 d 电子呈球形对称分布。这种构型特点,在离子半径,水合热,络合物生成常数以及离子颜色等方面都有明显的反映。在大多数弱八面体配位场如 H_2O 中, Mn^{2+} 的 d 电子构型是: $(t_{2g})^3(e_g)^2$,从分子轨道理论可知, t_{2g} 电子是不成键电子, e_g 电子是反键电子,因此 t_{2g} 电子不影响金属—配位体间的键长,而反键轨道上的电子处于高能级,要排斥配位体,增加键长,从而使中心离子的半径增长。在 Mn^{2+} 离子中 e_g 轨道上的两个电子,对配体的排斥较大,因而 Mn^{2+} 离子的半径比同周期的 Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} 等要大。由于 Mn^{2+} 有较大的离子半径,和配位场稳定化能为零,故由 Mn^{2+} 形成 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子的水合热比 Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} 等要小。由于同样原因, Mn^{2+} 比 Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 的一些简单离子配体络合物的生成常数要小。在高自

旋的 $(t_{2g})^3(e_g)^2$ 电子构型中, 当电子从能量较低的 t_{2g} 跃迁到高能级的 e_g 能级时, 自旋方向要发生改变, 如图 2.2 所示意, 这种

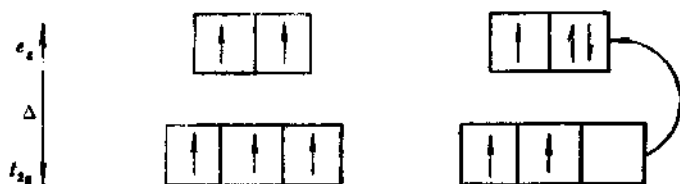


图 2.2 高自旋 d^5 电子中一个电子从 t_{2g} 激发到 e_g
电子自旋方向改变

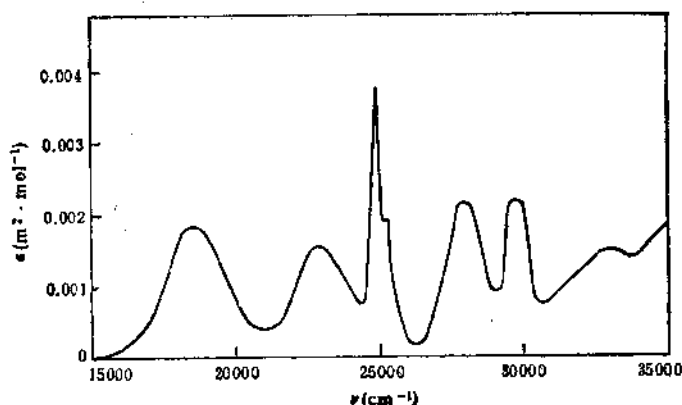


图 2.3 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的吸收光谱

跃迁是自旋禁阻的, 发生这种跃迁的概率很小, 对光吸收的概率很小, 也就是对光的吸收很弱, 因此 $\text{Mn}(\text{II})$ 的高自旋八面体络合物的颜色很淡, 甚至无色, 这可从它们的吸收光谱结果得到进一步的解释。图 2.3 是 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的吸收光谱, 它与其它过渡金属阳离子的光谱有两点显著的不同: (1) 谱带强度很低 (除紫外区的电荷转移光谱); (2) 谱带较多。这是由于高自旋 d^5 构型的 $d-d$ 电子跃迁成电子自旋配对, 这样的跃迁是自旋禁阻和轨道禁阻的, 所以吸收强度低。它们的发生完全是由于弱的自旋轨道耦合所致。八面体的 $\text{Mn}(\text{II})$ 络合物都有相似的光谱, 呈现明显的弱的

谱带。

Mn(II) 有少数四面体型的络合物,在四面体配位场中,虽然电子的 $d-d$ 跃迁也是自旋禁阻的,但在四面体配合物中由于缺乏对称中心,使得 d, p 轨道可以部分混合,以致 $d-d$ 跃迁的轨道禁阻被部分解除,使跃迁变得容易,因此高自旋的四面体型络合物的颜色较深,显黄绿色。这些络合物大都是由 $[\text{MnX}_4]^{2-}$ 阴离子和大阳离子 R_4N^+ , R_4P^+ , R_4As^+ 所形成的,中性的络合分子有 $[\text{Mn}(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{Br}_2]$ 。

Mn(II) 络合物大都有五个未成对电子,但是 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ 和异腈络合物 $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^{2+}$ 则只有一个未成对电子。

2.3.1 卤化物

Mn(II) 能与卤素生成卤化物, MnF_2 , MnCl_2 , MnBr_2 和 MnI_2 等。它们的一些性质列于表 2.4。

表 2.4 Mn(II) 卤化物的一些性质

	MnF_2	MnCl_2	MnBr_2	MnI_2
熔点($^{\circ}\text{C}$)	920	652 $\pm$ 2	695	613
沸点($^{\circ}\text{C}$)		1190 或 1225		
$\Delta H_f^{\circ}(\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1})$	-190	-115.6	-92.6	-64.2
$\Delta G_f^{\circ}(\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1})$	-179	-105.9	-89	-65
$S^{\circ}(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1})$	22.25	28.26		
$\Delta H_{\text{溶解}}(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	76.1			
结构	四方	六方	六方	六方
	$a = 487.34 \text{ pm}$	$a = 371.1 \text{ pm}$	$a = 382.0 \text{ pm}$	$a = 414.6 \text{ pm}$
	$c = 330.99 \text{ pm}$	$c = 175.9 \text{ pm}$	$c = 618.8 \text{ pm}$	$c = 628.9 \text{ pm}$

氟化锰(II)

MnF_2 , 粉红色, 微溶于水。其制备方法可通过: (1) 氢氟酸与碳酸锰或氢氧化锰反应; (2) 干燥的氟化氢与锰粉在 180°C 作用; (3) 加热二氯化锰与干燥氟化氢反应; (4) CO 与 NH_4MnF_6 反

应。单晶研究证实, MnF_2 具有变形的金红石结构, 含有四方的变形 MnF_6 八面体, 4 个 $\text{Mn}-\text{F}$ 键长为 211pm, 2 个 $\text{Mn}-\text{F}$ 键长为 214pm。低温时 MnF_2 有反磁性, 80K 以上遵守 Curie-Weise 定律, 光谱分裂因子接近自由电子值。 MnF_2 与过量的 XeF_2 或 XeF_4 作用, 分别生成 $n\text{XeF}_2 \cdot \text{MnF}_4$ ($n = 1$ 或 $1/2$) 和 $n\text{XeF}_4 \cdot \text{MnF}_4$ ($n = 4, 2, 1$ 或 $1/2$), 这些化合物中锰的氧化数皆为 +4。

Mn(II) 的氟络合物

这类络合物有四氟及三氟两类。

由二氧化锰和碱金属氟化物共熔可制得四氟型 A_2MnF_4 络合物(A 为碱金属)。在 900℃ 温度下, 用 KMnF_3 和 KHF_2 共熔制得 K_2MnF_4 单晶。

一些络合物的性质列于表 2.5 中。

表 2.5 一些 Mn(II) 氟化络合物的性质

	熔点(℃)	结 构
K_2MnF_4	795	四方晶系 $a = 417.1$; $c = 1325.9\text{pm}$
Rb_2MnF_4	796	四方晶系 $a = 425$; $c = 1392\text{pm}$
Cs_2MnF_4	725	四方晶系 $a = 431$; $c = 1463\text{pm}$
BaMnF_4		斜方晶系 $a = 1508\text{pm}$; $b = 422\text{pm}$; $c = 599\text{pm}$

三氟型 AMnF_3 络合物(A 为碱金属)可由碱金属氟化物溶液和二氧化锰的溶液反应而成, 也可在它们的熔融盐体系中反应制取。这类络合物的晶体结构和磁性质, 列于表 2.6 中。红外光谱证实 KMnF_3 中的 $\text{Mn}-\text{F}$ 伸缩频率为 407cm^{-1} 。

除了钠盐和钾盐外, 其它的三氟锰酸盐具有立方钛酸钙(CaTiO_3)结构, 在 CsMnF_3 的结构中, 有两种锰原子存在, $1/3$ 的锰原子占八氟的八面体孔穴、八面体与另外一些八面体共角, 另外 $2/3$ 锰原子则处在变形氟八面体的孔穴中, 该八面体与其它八面体共一个面和三个角。 $\text{Mn}-\text{F}$ 平均键长为 213pm。

表 2.6 络合物 AMnF_6 的晶体结构与磁性

	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	结 构	磁 性 质	
			磁矩(μ)	$T_N(\text{K})$
NaMnF_6	762			
KMnF_6	1032	立方晶系 $a = 418.2 - 419.4 \text{ pm}$	5.94	89
RbMnF_6	986	立方晶系 $a = 424.1 - 425 \text{ pm}$	6.04	95
CsMnF_6	780	六方晶系 $a = 621.3$	6.15	88
		$c = 1507.4 \text{ pm}$		82
TiMnF_6	820	立方晶系 $a = 425.0 \text{ pm}$		85
NH_4MnF_6		立方晶系 $a = 423.8 - 425.0 \text{ pm}$		76

氯化锰 (II)

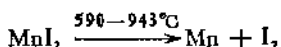
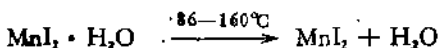
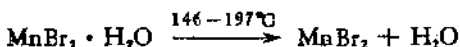
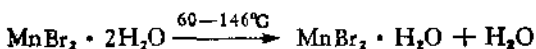
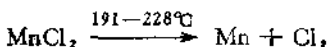
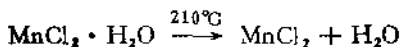
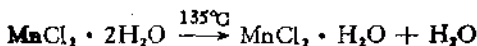
无水氯化锰 (II) 是粉红色晶体, 可以采用下列方法来制备: (1) 氯乙酰和乙酸锰 (II) 在苯中反应; (2) 用亚硫酸二氯回流硝酸锰 (II), 碳酸锰或乙酸锰; (3) 金属锰溶于浓盐酸, 在 580°C 温度下通干燥 HCl 气脱水。

MnCl_2 单体的蒸气, 在 467cm^{-1} 处有 $\text{Mn}-\text{Cl}$ 不对称伸缩频率。磁矩为 5.73B. M. θ 值 3.3。在 1.96K 和无磁场的影响下, MnCl_2 具反铁磁性。

MnCl_2 易溶于水, 在水溶液中析出 6 水、4 水和 2 水的结晶水合物。在低温下析出的 6 水合物在 -2°C 时很快分解成 4 水合物。4 水合物 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 可在 MnCl_2 的饱和溶液中制得, 它是单斜晶体, $a = 1118.6 \text{ pm}$, $b = 951.3 \text{ pm}$, $c = 618.6 \text{ pm}$, $\beta = 99.74^{\circ}$, 空间群为 $\text{P}2_1/\text{n}$ 。在分立的八面体中, 中心锰原子与两个顺式氯原子和 4 个水分子配位, $\text{Mn}-\text{Cl}$ 间距 248.8 pm , $\text{Mn}-\text{O}$ 间距 220.6 pm , 生成热为 $-1690.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。室温下磁矩是 5.94BM。电子吸收光谱已被研究, $\text{Mn}-\text{O}$ 的伸缩频率经测得为 395cm^{-1} 。

水合 $\text{Mn}(\text{II})$ 卤化物有如下的热分解过程:



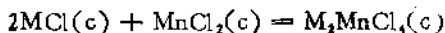


在 65°C 温度下可自 MnCl_2 饱和溶液中析出 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 它在室温下极易潮解。晶体结构属单斜晶系 $a = 740.9\text{pm}$, $b = 880.0\text{pm}$, $c = 369.1\text{pm}$; $\beta = 98.67^\circ$, 空间群为 $\text{C}2/\text{m}$ 。在近似于平面四方排列结构中, 锰原子和氯原子形成多聚链, 水分子完成了八面体结构, 这些链通过氢键结合在一起。Mn—O 间距 215.0pm , Mn—Cl 间距分别为 251.5pm 和 259.2pm 。

Mn(II) 的氯络合物

在这类配合物中有六氯锰(II)酸盐, 四氯锰(II)酸盐, 三氯锰(II)酸盐和四氯、三氯锰(II)酸盐的水合物。 A_2MnCl_4 (A 为碱金属) 可由相应的氯化物按化学计量在熔融条件下制备, 制备时用量比必须严格控制, 否则会生成含氯的其它络合物。在乙醇或丙酮中混合适量的氯化物, 可制得 $(\text{MR}_4)_2\text{MnCl}_4$ 盐, ($\text{M} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$, $\text{R} =$ 烷基或芳基)。其它的制备方法有: (1) 将 Et_4NCl 和 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物在亚硫酸氯中回流; (2) 用 Et_4NCl 或盐酸吡啶与 MnCl_2 在浓盐酸中反应; 由 MnCl_2 和二甲基亚砷作用生成 $\text{Mn}(\text{DMSO})_6^{2+}\text{MnCl}_4^{2-}$; $\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{S}_2)_2$ 是由乙酰丙酮和 MnCl_2 与硫化氢和氯化氢在乙醇溶液中反应而制备。

通过溶解热的测定, 可计算反应



的 ΔH_{298}° 。当 M 为 Cs^+ , Me_4N^+ 和 Et_4N^+ 时, ΔH_{298}° 分别是 -46.90 , -33.14 和 $-58.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从这些数据可算得 Cs_2MnCl_4 的 ΔH_f° 为 $-1396.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

含 MnX_4^{2-} 阴离子的化合物,一般是四面体结构,但在 $(\text{MeNH}_2)_2\text{MnCl}_4$ 和 $\alpha\text{-Cs}_2\text{MnCl}_4$ 晶体中, Mn 位于八面体结构中。

四氯锰(II)酸盐 2 水合物 $\text{MnCl}_4^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可由适当氯化物按化学计量在水溶液中反应生成。

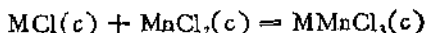
在 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{MnCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系中,有 $6\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 两种化合物存在,它们还能形成固溶体。

三氯锰(II)酸盐 AMnCl_3 , 可由适当的氯化物按化学计量熔融或将 1:1 碱金属氯化物与 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 混合加热,在 1 atm 的干燥 HCl 气流中制备。

$(\text{M}, \text{N})\text{MnCl}_3$ 可在水溶液中制得。

在 $\text{NaCl}-\text{MnCl}_2$ 体系中有 NaMnCl_3 , Na_2MnCl_4 , Na_6MnCl_8 和 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Cl}_8$ 存在。 Na_6MnCl_8 的结构与 Mg_6MnO_8 有关,而 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Cl}_8$ 则与 $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ 有关。

从溶解热的测定,可计算反应

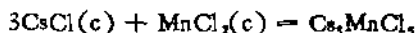


的 ΔH_{298}° 。当 M 为 Na^+ , K^+ , Rb^+ 和 Cs^+ 时, ΔH_{298}° 分别为 -2.97 , -15.19 , -25.98 和 $-40.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从以上数据可算得 CsMnCl_3 的 ΔH_f° 为 $-957.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

碱金属三氯锰(II)酸盐的 2 水合物,可从化学计量的氯化物水溶液中制取。 $\text{RbMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 有 α, β 两种构型。把 RbCl 和 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 1:5 饱和溶液从 80°C 冷却到 50°C 时,沉淀出 α 和 β 的混合物。将此混合物及其母液在 25°C 时长时间放置(例如数月),则发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 的转变。在 0°C 时有 $\beta \rightarrow \alpha$ 的转变。

NaMn_2Cl_5 , Na_4MnCl_6 , $\text{K}_3\text{Mn}_3\text{Cl}_7$, K_4MnCl_8 , $\text{Rb}_3\text{Mn}_3\text{Cl}_7$, CsMn_4Cl_9 和 Cs_3MnCl_4 都能从氯化锰和碱金属氯化物的混合物中

分离出来。从溶解热数据,可求得反应



的反应热为 ΔH_{298}° 为 $-41.05\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 Cs_3MnCl_7 的 ΔH_f° 为 $-1823.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结构研究证实 Cs_3MnCl_7 结构中,有 MnCl_4^{2-} 四面体及 Cl^- 存在。

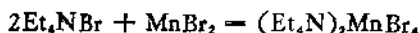
此外, X 射线衍射研究证实 $\text{MnCl}_2(\text{meimid})_3$ (meimid = 2-甲基咪唑) 是五配位的,高自旋的 $\text{Mn}(\text{II})$ 络合物。

溴化锰 (II)

碳酸锰与氢溴酸反应,产物在 100°C 脱水, 725°C 下在溴化氢气流中可制得无水溴化锰 (II)。用乙酸锰与溴化乙酰在苯中反应,产物在 200°C 下于氮气流中干燥,也可制备溴化锰 (II)。溴化锰 (II) 易潮解。它有两种水合物, $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4 水物和 2 水物 $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。4 水物可由溴化锰的饱和溶液在室温蒸发制备,磁矩为 5.93BM 。2 水合物可在 65°C 蒸发溴化锰饱和溶液而制得,也可按化学计量的碳酸锰与氢溴酸反应而成。单斜晶体结构, $a = 776.3\text{pm}$, $b = 899.0\text{pm}$, $c = 388.1\text{pm}$, $\beta = 97.62^\circ$, 空间群为 C2/m , 锰原子与 4 个溴原子平面四方配位络合,每个溴原子被两个金属原子共有,水分子占据八面体的反位上,这种结构与 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相似。

$\text{Mn}(\text{II})$ 的溴络合物

在乙醇或丙酮中,混合当量的溴化物可制得一系列四溴锰 (II) 的铵盐,磷盐 (PR_4^+) 和砷盐。



的反应热为 $-42.34\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。近年来已制得一些三溴锰 (II) 酸盐, $(\text{Me}_4\text{N})\text{MnBr}_3$ 是六方晶体, $a = 944\text{pm}$, $c = 676\text{pm}$ 。金属锰与溴化氢在干燥乙醚中反应生成 $\text{HMnBr}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 加合物。

碘化锰(II)

无水碘化锰(II)可在乙醚中由锰与碘直接作用而成。也可由 MnO_2 或 MnS 在密闭管内与三碘化铝在 230°C 下反应制备。碘化锰(II)易溶于水,磁矩为 5.88MB 。碳酸锰与氢碘酸按化学计量反应,可生成水合碘化锰 $\text{MnI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

Mn(II) 碘络合物

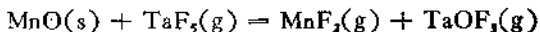
目前已有四碘锰(II)酸盐 MnI_4^{2-} 。在丙酮或乙醇中可制得它们的铵盐,磷盐和砷盐。已制得加合物 $\text{Mn}(\text{MeCN})_6^{2+} \text{MnI}_4^{2-} [\text{MnI}_2(\text{MeCN})_4]$ 并报道了它的红外光谱及拉曼光谱数据。

2.3.2 氧化物

锰有多种氧化物 Mn_2O_7 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Mn_2O_4 和 MnO 。 MnO 是锰价数最低的氧化物。

用氢气还原锰的任何高价氧化物都可产生 MnO ,它是灰色到绿色的粉末。还原须在低温下进行,高于 1200°C 可还原成金属。 MnO 是碱性氧化物,不溶于水,能溶于酸。细粉末 MnO 在空气中会吸收氧呈褐色。 MnO 有氯化钠的结构,当温度低于 118K (它的 Neel 点)时具有抗铁磁性。 MnO 具有非整比性质,在 $1500-1650^\circ\text{C}$ 当氧的分压从 10^{-14}atm 升高到 10^{-2}atm 时, MnO 组成可在 $\text{MnO}_{1.00}$ 到 $\text{MnO}_{1.045}$ 之间变动。

把 MnO 加到 POCl_3 的乙酸乙酯溶液中,生成 $\text{Mn}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et})_2$ 晶体。单晶 X 射线分析确定 Mn^{2+} 处在八面体中, Mn^{2+} 通过 PO_2Cl_2 基桥连在一起成键,而且每个锰的八面体是由两个乙酸乙酯的酮基配位的。



的反应热由质谱法测定为 $313.8 \pm 40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.3.3 氢氧化物

Mn(II) 的氢氧化物是唯一按化学计量形成的锰的氢氧化物。自 Mn^{2+} 溶液中用碱金属氢氧化物可沉淀出 $Mn(OH)_2$, 它是胶状白色沉淀, 在空气中由于氧化迅速使颜色变深。因此制备纯净 $Mn(OH)_2$ 必须在无氧条件下进行。单晶 X 射线分析证实它有 CdI_2 的层状结构与 $Ca(OH)_2$ 结构相同。每个 Mn 原子有 6 个氢氧根配位, Mn—O 间距 220.7 pm。 $Mn(OH)_2$ 的热力学数据如下:

$$\Delta H_f^\circ = -698.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta G_f^\circ = -619.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ S^\circ \approx 96.2 \text{ J} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}).$$

$Mn(OH)_2$ 略具两性, $Mn(OH)_2 + OH^- = Mn(OH)_3^-$ $K \approx 10^{-3}$, 在碱性溶液中形成复杂的氢氧化物 $Na_2Mn(OH)_4$ 和 $AMn(OH)_4$ (A = Ba 或 Sr)。

2.3.4 盐类

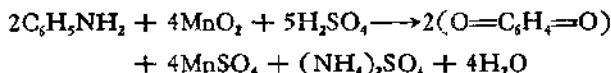
大多数 2 价锰盐皆易溶于水, 而硫化锰、磷酸锰和碳酸锰仅微溶于水。2 价锰的强酸盐在溶液中只有微弱的水解反应。2 价锰盐中硫酸锰是最稳定的, 即使在赤热时也不分解。

硫酸锰 (II)

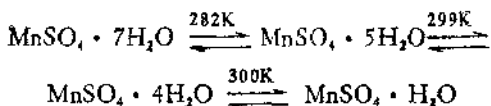
可由硫酸与任何锰化合物反应制得, 也可由硫酸与氧化锰 (II) 或碳酸锰 (II) 反应制取。商品硫酸锰是由硫酸与还原剂作用于二氧化锰来制备的:



它也是制取氢醌的副产物, 因为其中一个步骤是用 MnO_2 作为氧化剂使苯胺转化为醌:



硫酸锰 (II) 有几种水合物: 7, 5, 4, 1 和无水化合物。它们的转变温度如下:



$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 -10°C 到 $+9^\circ\text{C}$ 之间由 70% MnSO_4 水溶液中结晶析出。它是单斜晶体。 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 可在 $9-24^\circ\text{C}$ 之间从饱和硫酸锰(II)溶液中析出，它是与 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 相同的三斜晶体，有 4 个水分子在一个平面上与 Mn(II) 配位结合。 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是在 95°C 向硫酸锰浓溶液中加入乙醇而结晶出来。通常认为它是单斜晶体。 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在 60°C 空气中失水，生成 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可在高于 100°C 时由 7 水合物失水而生成，它是单斜晶体。

水合盐加热到 200°C 以上即可得到无水 MnSO_4 。它相当稳定，即使加热到赤热也不分解。而 Fe(II) 、 Co(II) 和 Ni(II) 的硫酸盐在这温度下皆已分解了。 MnSO_4 有正交晶胞，硫原子位于变形四面体的中心， Mn(II) 离子位于变形八面体的中心，有 4 个 225pm 的 $\text{Mn}-\text{O}$ 键和 2 个 211pm 的 $\text{Mn}-\text{O}$ 键。

硫酸锰(II)与氨生成很多加合物 $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ ， $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ 。硫酸锰(II)与胍、脲素和其它碱生成加合物。

Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 NH_4^+ 、 Tl(I) 、 Al(III) 、 Fe(III) 和 Cr(III) 的硫酸盐与硫酸锰形成复盐。例如 $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{M}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$ 或 Tl)。

酸式硫酸盐 $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是正交晶体。

亚硫酸锰 (II)

当将 SO_2 通入于热的碳酸锰(II)溶液时，可沉淀出 3 水合亚硫酸锰 (II) $\text{MnSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。在乙酸存在下亚硫酸钠与硫酸锰(II)反应也生成亚硫酸锰 (II)。它是浅红色晶体，水中溶解度不大，却能溶解在二氧化硫溶液中。此化合物很易被酸所分解。

加热高于 300°C 时， MnSO_3 分解成 SO_2 、 MnS 和 MnSO_4 。温度高于 420°C ，形成 Mn_2O_3 。

二氧化硫与二氧化锰作用生成连二硫酸盐。1819年 Gay-Lussac 第一次发现连二硫酸就是基于此反应。在这个反应中还生成硫酸锰(II),可能发生了两个反应:第一个是 MnO_2 与 SO_2 生成 MnSO_4 的反应,第二个是 MnO_2 被还原成 Mn_2O_3 再反应生成 $\text{Mn}_7(\text{SO}_3)_8$,它再反应生成 MnSO_4 和 MnS_2O_8 。

已知的亚硫酸锰复盐有: $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_3)_2$ 。

碳酸锰(II)

把碳酸盐加于硝酸锰(II)溶液中,可制得 MnCO_3 。沉淀在无氧条件下洗涤并在真空干燥器中干燥。在 $100-200^\circ\text{C}$ 加热可得无水化合物。碳酸锰的稳定性是由于它的不溶性 25°C 时 $K_{\text{sp}} = 8.8 \times 10^{-11}$,它甚至在沸水中也很少水解。纯净盐类是粉红色的,在空气中由于氧化,慢慢变暗。 MnCO_3 受热分解,生成锰的氧化物,其氧化态依赖于分解时是否有氧的存在。

结晶 MnCO_3 , $\Delta H_f^\circ = -895.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = -820 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $S^\circ = 85.8 \text{ J} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1})$ 。而沉淀 MnCO_3 的相应数值分别为 -882.8 , -811.7 和 112.97 。

MnCO_3 具抗铁磁性。有菱面体方解石结构。

硝酸锰(II)

无水硝酸锰(II)可由水合硝酸锰在 P_2O_5 作为干燥剂的真空干燥器中干燥获得。也可由五氧化二氮与无水 MnCl_2 反应而得。在此反应中得到 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, 在 90°C 真空中加热,除去 N_2O_4 , 即制得 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 。 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ 也可由 N_2O_4 与 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 作用制得,也可由 N_2O_4 -乙酸乙酯混合物与金属锰反应而制备。无水硝酸锰是无色化合物,可潮解,易溶于水、二氧六环、四氢呋喃、乙腈等溶剂中。加热时分解成二氧化锰和二氧化氮。

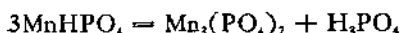
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 具有与硝酸铜相同的正交单胞,晶格常数略大些。磁矩为 5.48 BM 。标准生成热为 $-698.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

硝酸锰有 6,4,2,1 的水合物。Mn(NO₃)₂ · 6H₂O 晶体的标准生成热是 -2371.9 kJ · mol⁻¹。

磷酸锰 (II)

当 Mn(II) 盐溶液与磷酸钠反应时沉淀出白色磷酸锰 (II) 7 水合物 Mn₃(PO₄)₂ · 7H₂O。它在水中不甚溶解, 能被碱所分解。用浓 H₂SO₄ 脱水, 可使它失去部分结晶水形成 Mn₃(PO₄)₂ · 3.5H₂O。在 100℃ 下进一步脱水可得 3 水合物 Mn₃(PO₄)₂ · 3H₂O。3 水物也可用 MnHPO₄ 与水在 100℃ 到 140℃ 加热制成, 或用碳酸锰 (II) 与磷酸共沸制得。Mn₃(PO₄)₂ · 5H₂O 可用水与 NH₄MnPO₄ 作用生成, Mn₃(PO₄)₂ · H₂O 可将 3 水合物在密闭管中于 250℃ 下加热而成。将水合盐加热至赤热据说可以制得无水盐 Mn₃(PO₄)₂。

MnHPO₄ · 3H₂O 有灰色形态和粉红色形态两种变体。灰色变体 3 水合物可由磷酸与碳酸锰 (II) 反应, 或 Mn(H₂PO₄)₂ · 2H₂O 水解制得。粉红变体 3 水合物是一种介稳态, 可用含有 P₂O₅ 有效浓度为 0.6—28% 的磷酸与磷酸锰 (II) 作用而成。灰色盐只溶于浓盐酸而粉红盐则能溶解在所有强酸中。粉红色盐溶解时按下式进行分解:



分解反应可因少量硝酸和硫酸而加速。灰色盐则无相似的分解反应。

Mn(H₂PO₄)₂ · 2H₂O 由 Mn₃(PO₄)₂ 溶解在磷酸中制取。此物易潮解, 在潮湿空气中形成磷酸氢锰 (II)。磷酸氢锰的溶液是酸性的, 可制得 K₃[Mn(PO₄)₂] · 5H₂O 和 Na₂H₂[Mn(PO₄)₂] · 4H₂O。

将 Mn(H₂PO₄)₂ · 2H₂O 热分解, 或用磷酸与 MnO 或 MnCO₃ 在 400—500℃ 作用, 可得四偏磷酸锰 Mn₂P₄O₁₂。

磷酸二氢锰用于磷化铁和钢的表面。



磷酸锰的复盐以 AMnPO₄ 形式存在 (A = Li, Na, K, NH₄),

Ca), 其中一些天然存在。在弱碱性溶液中沉淀生成的铵盐 $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可用以定量地测定锰。沉淀一般灼烧成焦磷酸盐 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

焦磷酸锰 (II)

将 NH_4MnPO_4 沉淀灼烧, 形成焦磷酸锰 (II) $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。把焦磷酸钠加于硫酸锰(II)溶液中可生成 3 水合焦磷酸锰, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。无水盐呈粉红色, 与 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 同晶型, 是单斜晶体。

$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的溶液与草酸共沸, 生成焦磷酸二氢锰 $\text{MnH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

羧酸锰 (II)

2 水合甲酸锰 (II) $\text{Mn}(\text{OCOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是用甲酸与 MnCO_3 反应而制成的, 为红色单斜晶体。晶胞中有 4 个 Mn^{2+} 离子, 等分在两类位置上。在 A 边位置的 Mn^{2+} , 是由属于甲酸根的 6 个氧原子呈八面体配位, 在 B 边位置的 Mn^{2+} 是由 4 个水分子和属于甲酸根的 2 个氧原子呈八面体配位。

乙酸锰 (II) $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 可由 MnCO_3 与乙酸反应而得。为红色晶体, 能溶于水, 乙醇和甲醇中。

$\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是单斜晶体, 它像 $\text{Mn}(\text{OCOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 一样可能也有 2 个 Mn^{2+} 在单胞中。这种观念用以解释化合物中的弱铁磁作用。

乙酸锰 (II) 络合衍生物有: 胍络合物 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot (\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 。晶体属三斜(孪生的), 有 N_2H_4 桥基。 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{NHNH}_2)_2$ 也可能有相同结构。

无水 $\text{Mn}(\text{OCOCF}_3)_2$ 是由三氟乙酸银与氯化锰(II) 和锰粉混合物在硝基甲烷或乙醚中作用而得。产物是粉红色并且可能含有八面体结构的 $\text{Mn}(\text{II})$ 。略溶于苯。经热分解可生成 MnF_2 和多种碳氟化合物。

加合物 $\text{Mn}(\text{OCOCX}_3)_2\text{L}$, (L = 吡啶或 γ -甲基吡啶, $\text{X} = \text{F}$ 或 Cl) 含有八面体 $\text{Mn}(\text{II})$ 的结构。

二元羧酸的锰盐有草酸锰(II), MnC_2O_4 , $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 它们都可能含有八面体 $\text{Mn}(\text{II})$ 结构。

$\text{Mn}(\text{II})$ 离子跟其它 2 价金属离子一样, 可使 β -酮酸脱羧作用得到催化, 催化作用可因芳胺配体的存在而提高。

2.3.5 $\text{Mn}(\text{II})$ 的络合物

$\text{Mn}(\text{II})$ 常形成许多六配位的八面体配合物, 绝大多数配合物具有 $3d^5$ 的高自旋电子排布, 故而无晶体场稳定化能。 Mn^{2+} 比 Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的半径要大, 导致其稳定常数比它们都小。少数低自旋 $\text{Mn}(\text{II})$ 络合物有 $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Mn}(\text{CNR})_6^{2+}$ 等。

$\text{Mn}(\text{II})$ 的四配位四面体络合物有 MnX_4^{2-} 卤阴离子和中性配合分子 $\text{MnBr}_2(\text{ph}_3\text{PO})_2$, 在水或给体溶剂中都不稳定, 在极性较小的溶剂中能保持四面体结构, $\text{Mn}(\text{II})$ 离子具有黄-绿色荧光, 远比在八面体中 $\text{Mn}(\text{II})$ 的粉红色为强。

$\text{Mn}(\text{II})$ 配位数为八的络合物呈三角十二面体, 例如 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 离子, 见图 2.4。 NO_3^- 起双齿配体的作用, 在中心离子 Mn^{2+} 周围, N 原子呈四面体排布, 与 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 相似。

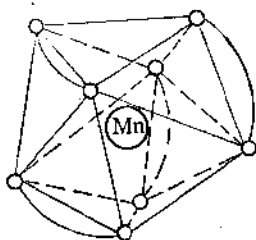


图 2.4 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 中 4 个螯合配体 (NO_3^-) 的位置示意图

此外还有五配位和七配位的络合物。

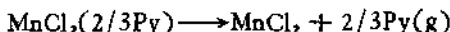
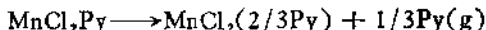
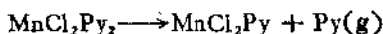
氮合配体络合物

卤化锰(II)与氨反应生成氨合络合物 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 和 I , 受热分解得 $\text{MnX}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 4, 2$ 和 1 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $n = 2$, $\text{X} = \text{I}$)。用 MnSO_4 按同样方法可制得 $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 1, 2, 4, 5$ 和 6)。六氨合锰络合物 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ 的 X 射线分析表明 $\text{Mn}-\text{N}$ 伸缩频率按 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 分别为 $307, 299$ 和 295cm^{-1} 。

MnCl_2 与胍反应制得 $\text{MnCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 。单晶 X 射线分析证明它含有以配体胍桥联起来的 $\text{MnCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 八面体单元。同样, 也可生成相似的溴碘, 乙酸和硫代氰酸盐的配合物。 $\text{Mn}(\text{II})$ 盐水溶液与水合胍在开口容器中吸收大气中的 CO_2 后生成胍羧酸络合物 $\text{Mn}(\text{NH}_2\text{NHCO}_2)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 的无色晶体。X 射线分析表明 Mn 具八面体配位, 含两个单齿配体 N_2H_4 和两个双齿配体 $\text{NH}_2\text{NHCOO}^-$ 。

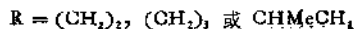
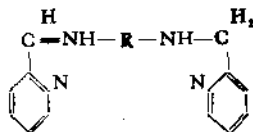
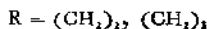
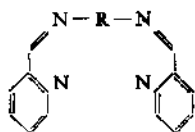
MnCl_2 与吡啶(Py) 在适当比例配合下生成 MnCl_2Py_2 和 MnCl_2Py_4 。前者在氯苯中有四面体结构, 在固态中与氯原子键形合成八面体。

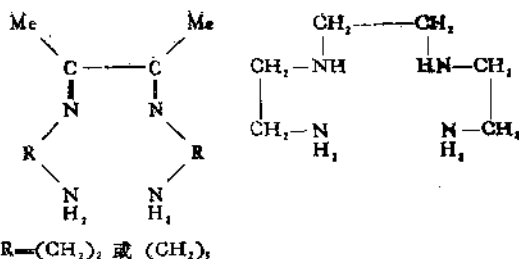
MnCl_2Py_2 可按下式热分解:



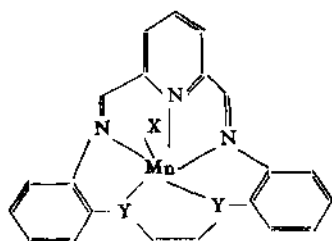
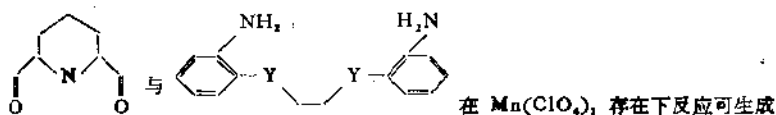
锰还可与双啉含氮配体, 如联吡啶及三啉含氮配体(terPy)等形成络合物。

在氮合配体中近年来报道的有:





这些配体中,大多数可分离出组成为 $MnLX_2$ ($X = Cl, Br, ClO_4$ 或 BPh_4) 的六配位八面体络合物。对体积较大的配体,如 ClO_4 或 BPh_4 等,则 MnL_2X_2 为八配位络合物。



$Y = NH, O \text{ 或 } S$

$X = ClO_4$

在这个络合物中,大环是五齿的, $[N_3Y_2]$ 给体构成五角双锥平面,其中 $Mn-OCIO_3$ 键是很短的。

磷与砷配体的络合物

熔融的三苯基膦与 $Mn(II)$ 卤化物反应可生成高自旋的络合物 $MnX_2(PPh_3)_2$ ($X = Cl, Br$ 和 I)。在四氢呋喃溶剂中反应也可得到上述产物。在四氢呋喃溶剂中得到高自旋的砷络合物 $MnX_2(AsPh_3)_2$ 。在 $MnI_2(PPh_3)_2$ 和 PPh_3 的 CH_2Cl_2 回流液中加入 I_2 , 可得到 $[Mn(PPh_3)_4][I_2]$ 。同样方法可制得 $[Mn(AsPh_3)_4][I_2]$ 。

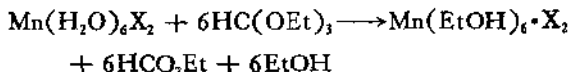
当 $MnCl_2$ 或 $MnBr_2$ 与 $KPPh_2 \cdot 2\text{-dioxan}$ 在四氢呋喃中反应

可得到 $K[Mn(PPh_3)_3] \cdot 2THF$, 在二氧六环中重结晶得到 $K_2[Mn(PPh_3)_4]$ 和 $Mn(PPh_3)_2$ 晶体。

含氧配体的络合物

在水溶液中 $Mn(II)$ 离子具有 6 水合离子 $Mn(H_2O)_6^{2+}$, 由 ^{17}O 的核磁共振和其它方法证实配位的水分子与自由的水分子间进行着快速的交换。 $Mn(H_2O)_6^{2+}$ 在酸性及中性溶液中能稳定存在, 在碱性溶液中沉淀为 $Mn(OH)_2$ 并能进一步被氧化。

$Mn(II)$ 离子与甲醇、乙醇、丙醇和甘油生成络合物, 也可以形成晶体加合物如 $MnCl_2 \cdot MeOH$, $MnCl_2 \cdot 2MeOH$, $MnCl_2 \cdot 3MeOH$ 和 $MnCl_2 \cdot 4MeOH$ 等。用甲酸乙酯作为脱水剂是制备六乙醇合物晶体 $Mn(EtOH)_6 \cdot X_2$ ($X = ClO_4^-$ 及 BF_4^-) 的新方法:

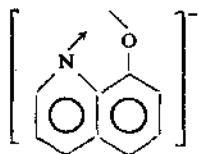


醚的配位较醇弱, 故 $Mn(II)$ 只能生成不稳定的乙醚盐, 与二氧六环作用生成 $MnCl_2 \cdot dioxan$ 和具有八面体 $Mn(II)$ 的 $MnBr_2 \cdot 2dioxan$ 的稳定络合物。

二甲基亚砷 (DMSO) 与 $Mn(II)$ 卤化物形成 $MnCl_2 \cdot 3DMSO$ 和 $MnBr_2 \cdot 2DMSO$ 络合物。

$(CH_3)_3NO$, C_2H_5NO , Ph_3PO 与 PH_3AsO 能和 $MnBr_2$ 形成 $MnBr_2 L_2$ 四面体加合物, 在络合物 $(Ph_3MeAsO_4)_2 Mn(ClO_4)_2$ 中 $Mn(II)$ 离子是五配位的。

锰与 β -二酮 (β -dik) 形成 $Mn(\beta-dik)_2$ 络合物, 与含氮-氧配体如 8-羟基喹啉离子



形成络合物。

二羟基环丁烯二酮, 又称方形酸其结构与草酸相似, 也能与

Mn(II) 形成络合物, 如 $\text{MnC}_4\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。邻二羟环戊烯三酮也能生成 $\text{MnC}_5\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 它具有多聚结构。

此外, 锰和 D-葡萄糖形成的稳定络合物有 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{GH}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{GH}_3)_2(\text{OH})]^{2-}$ 和 $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{GH}_3)_2(\text{OH})_2]^{2-}$, (GH_3^- = 葡萄糖二酸), 实验证实, 在高浓度时 Mn(II) 配合物聚合, 与 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 起氧化反应生成 Mn^{III} 和 Mn^{IV} 物种, 若与氧反应, 则只形成 Mn(IV) 络合物。

含硫配体络合物

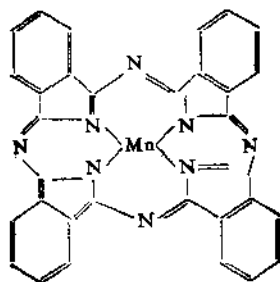
把 $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2$ 加于 MnCl_2 水溶液中, 生成亮黄色 $\text{Mn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ 络合物, 它是一种引火物, 即使痕量氧存在也极灵敏。它和 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ 同晶型, 可能也是五配位结构。

MnCl_2 与硫脲反应生成 $\text{MnCl}_2[\text{S} = \text{C}(\text{NH}_2)_2]_2$ 络合物, 具反式八面体结构, 而硫脲与 MnX_2Py_2 反应则生成加合物 $\text{MnX}_2\text{Py}_2\text{tu}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br ; tu = 硫脲), 具有 Mn(II) 的八配位结构。

2.3.6 酞菁及卟啉络合物

锰的酞菁络合物和卟啉络合物在结构上很相似, 它们在生物氧化, 如光合作用和人体血液细胞代谢过程中有重要作用。

金属锰与(o)-氰基苯胺或邻苯二腈反应, 生成一个结构尚未确定的化合物, 升华后即得酞菁锰(II) 络合物, 它有如图所示结构:



酞菁锰

酞菁锰(II)以 Mn 为中心具有平面四方配位结构,磁性测定证明它有 3 个成单电子。

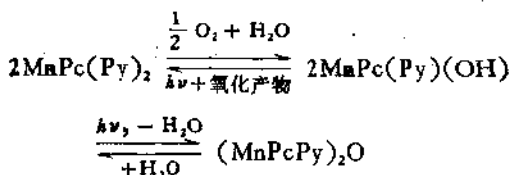
酞菁锰(II)在硫酸中经氧化还原反应可得到 Mn(IV), (III), (I), (O) 的酞菁络合物。值得注意的是 4 价锰的吡啶络合物 MnPc(Py)(O)(Pc = 酞菁, Py = 吡啶), 实际上它是一个 3 价锰的氧桥配合物 $\text{PyPcMn}-\text{O}-\text{MnPcPy}$ 。

MnPc 在空气存在下与甲醇或乙醇发生氧化作用, 生成八面体 Mn(III) 络合物 $\text{Mn}(\text{Pc})(\text{OH})(\text{ROH})(\text{R} = \text{Me 或 Et})$, 它们在少量盐酸存在下, 与 NaCl 反应生成氯代配合物 $\text{Mn}(\text{Pc})(\text{Cl})(\text{ROH})$, 与吡啶作用生成 $\text{Mn}(\text{Pc})(\text{Cl})(\text{Py})$ 。

在吡啶溶液中 MnPc 发生氧化, 但生成双核锰氧桥键络合物。X 射线结构分析证明它是含有直线形 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 桥键的 Mn(III) 络合物 $\text{PyPcMn}-\text{O}-\text{MnPcPy}$ 。

$\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 桥键与反磁性络合物 $\text{K}_4[\text{Rn}_2\text{OCl}_{10}]$ 中的 $\text{Rn}-\text{O}-\text{Rn}$ 桥键电子数相同, 因而预期 $(\text{PyPcMn})_2\text{O}$ 也具有反磁性。

自酞菁锰(IV)络合物 $\text{MnPc}(\text{Py})(\text{O})$ 转化为 Mn(III)配合物 $(\text{MnPcPy})_2\text{O}$, 是由于中间体的 Mn(III)络合物 $\text{MnPc}(\text{Py})(\text{OH})$ 发生双聚作用的结果, 而不是络合物的氧化:



$(\text{MnPcPy})_2\text{O}$ 受热, 失去吡啶, 形成多聚的氧锰(IV)络合物 $(\text{PcMnO})_n$ 。

MnPc 在乙醇中与氰化钠反应生成 $\text{Na}[\text{MnPc}(\text{CN})(\text{EtOH})]$, 在空气存在下, 生成 Mn(III)络合物 $\text{Na}_2[\text{MnPc}(\text{CN})_2]$ 。MnPc 加 NO 生成 MnPcNO , 在空气中生成氧化产物 $\text{MnPc}(\text{NO})(\text{OH})$, MnPcNO 与吡啶反应生成 $\text{MnPc}(\text{NO})(\text{Py})$ 。

锰有 II, III, IV, 等价态的卟啉络合物。空气中稳定的 是 +3 价态。由于锰在光合作用中很重要, 人们对卟啉络合物的光化学和氧化还原行为进行了广泛的研究, 并提出了光合作用中放氧体系的可能机理。

$\text{Mn}(\text{TPP})\text{X}$ (TPP = 四苯基卟啉, $\text{X} = \text{Cl}$, OAc 或 CN), 获取氧形成 $\text{Mn}(\text{TPP})\text{O}_2$, 而不是 $\text{Mn}(\text{TPP})(\text{Py})\text{O}_2$ (Py = 吡啶), 这是因为 $\text{Mn}(\text{II})$ 血红蛋白不能与氧可逆地键合之故。

2.4 氧化数为 III 的锰化合物

$\text{Mn}(\text{III})$ 电子结构为 d^4 , 在水溶液中不稳定, 并以显著的歧化倾向生成 $\text{Mn}(\text{IV})$ (即 MnO_2) 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 。但 $\text{Mn}(\text{III})$ 可被含氧给体所稳定。如 $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 白色 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在空气中迅速变黑, 氧化成水合 Mn_2O_3 或 $\text{MnO}(\text{OH})$, 以及通过空气氧化 Mn^{II} 水溶液, 在乙酰丙酮存在下制成 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 都是例子。

制备 $\text{Mn}(\text{III})$ 化合物的主要方法是还原 KMnO_4 或氧化 $\text{Mn}(\text{II})$, 后者可由电解来实现, 一般用乙酸盐, 因为它和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的乙酸盐相似, 含有 $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{MeCOO})_6]^+$ 单位。水合物的制备可通过在冰醋酸中用 KMnO_4 氧化 $\text{Mn}(\text{II})$ 的乙酸盐来完成。无水盐则用乙酐与硝酸锰 (II) 水合物作用而制备。

2.4.1 三价锰卤化物

氧化锰 (III)

F_2 与 MnF_2 , MnCl_2 , MnI_2 或 MnO 作用; 或用 BrF_3 与 $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ 作用, 在 500°C 下使产物氟化并除去微量 BrF_3 , 即可制得 MnF_3 。

MnF_3 是红色固体, 遇水立即水解, 但对热稳定。100ml 无水 HF , 在 11.5°C 下能溶解 0.164g MnF_3 。 MnF_3 在工业上和有机合成中用作氟化剂。

Mn(III) 的氟络合物

已经制得六氟锰酸盐(III),五氟锰酸盐(III)和四氟锰酸盐,六氟锰酸钾 K_3MnF_6 为紫蓝色络合物,可在惰性气氛中由 KHF 与 $K_2MnF_5 \cdot (H_2O)$ 熔融,用二甲基甲酰胺洗涤以除去过量的 KF 而制得。它具有四方单胞,磁矩 $4.95BM$, $Mn-F$ 伸缩频率为 560 (强)和 617 (弱) cm^{-1} 。

将 Na_2MnF_5 与 NaF 在氦气氛中共热,生成高自旋八面体络合物 Na_3MnF_6 。

$(NH_4)_3MnF_6$ 是在溶液中首次制得的 $Mn(III)$ 化合物。在铷管中通过固相反应合成了 $(NH_4)_2MMnF_6$ ($M = Na$ 或 K)。

制备五氟锰酸盐(III) $K_4MnF_5 \cdot H_2O$ 可有三种方法: (1) MnO_2 与 KHF 在 HF 中反应; (2) 电解氧化 40% HF 溶液中的 MnF_2 , 然后在 HF 溶液中加入 KHF_2 的饱和溶液; (3) 在含有 KF 的 HF 溶液中加入高锰酸钾氧化硫酸锰。

$K_2MnF_5 \cdot H_2O$ 为粉红色固体,磁矩 $3.32BM$ 。

在 $CsCl$ 的 HF 溶液中加入 MnF_3 可制得 $Cs_2MnF_5 \cdot H_2O$ 。

$(NH_4)_2MnF_5$ 具斜方晶胞,已测得晶胞参数 $a = 620$, $b = 794$ 和 $c = 107.2pm$, 红外光谱表明有 $O-H$ 键存在,故其组成可能是 $(NH_4)_2MnF_5 \cdot OH$, 其中 Mn^{3+} 离子是由四个 F^- 和两个被共用的 OH 所配位。

用氢气还原相应的五氟锰(IV)酸盐可制备铊,钾和铷的四氟锰酸盐 $LiMnF_4$, $KMnF_4$ 和 $RbMnF_4$ 。

氯化锰(III)

$MnCl_3$ 的制备方法有二: (1) 在 $-100^\circ C$ 低温下氯化氢与乙酸锰(III)反应; (2) $-63^\circ C$ 下, 无水乙醇中, HCl 与 MnO_2 反应, 用 CCl_4 或汽油沉淀产物, $MnCl_3$ 是黑色化合物, $-40^\circ C$ 分解。

Mn(III) 的氯络合物

有六氯锰酸盐 MnCl_6^{3-} 和五氯锰酸盐 MnCl_5^{2-} 。五氯锰酸络合物 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MnCl}_5$, $(\text{diPy})\text{H}_2\text{MnCl}_5$ 和 $(\text{Phen})\text{H}_2\text{MnCl}_5$ 是由 MnO_2 或 KMnO_4 在氯化氢存在下制备的。 $(\text{diPy})\text{H}_2\text{MnCl}_5$ 中的 MnCl_5^{2-} 离子是五配位的, 具变形四方锥结构。

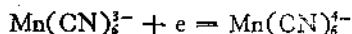
溴化锰 (III)

是否存在三溴化锰 MnBr_3 尚未完全证实。有人把 Br_2 与乙醚中的金属锰作用, 可制得加合物 $\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$, 但未能重复。用碱性比乙醚更强的配体, 可能分离出三溴化锰的加合物。

Mn(III) 的氰络合物

锰的氰化物都以络合物的形式存在。六氰锰(III)酸钾 $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ 是由氰化钾水溶液与磷酸锰(III)反应制备的。磷酸锰(III)可用硝酸在磷酸存在下氧化 Mn(II) 盐而制得, 也可用 H_2O_2 在 KCN 存在下氧化新制备的 MnCO_3 来制备, 或由 KCN 与 $\text{K}_2\text{MnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应来制取。 $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ 与 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 同晶型, 晶格常数 $a = 1359$, $b = 1062$, $c = 852 \text{ pm}$, 室温下磁矩 3.50 BM 。 $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ 是低自旋 Mn(III) 络合物的少数实例之一。

由于水合 CN^- 离子与 $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ 间的交换反应很快, 人们认为有中间化合物 $[\text{Mn}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{3-}$ 存在。 $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ 与 $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ 间的电子交换反应也很快,



反应的电位为 -0.24 V 。

$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{OH}]$ 是玫瑰红色络合物, 室温磁矩 2.92 BM 。

2.4.2 氧化物

Mn_2O_3 有两种晶型: $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 。 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 是在 800°C 下分解 MnO_2 制得的, 也可在 $600\text{--}800^\circ\text{C}$ 间在空气中分解

硝酸盐、碳酸盐、草酸盐或水合氯化锰(II)而制得。加热纯水合硝酸锰(II)是较好的制备方法,但温度不宜高于 600℃。在以上的各种制备法中,温度都不能高于 800℃,否则 α - Mn_2O_3 分解成四方晶型 Mn_3O_4 。 α - Mn_2O_3 是黑色的。

在真空中加热 γ - MnO_2 至 500℃约 78h,或使 γ - MnOOH 脱水,可制得 γ - Mn_2O_3 。

α - Mn_2O_3 为斜方晶系,晶格常数 $a = 941.2$, $b = 941.8$, $c = 942.3\text{pm}$ 。锰原子在两个不同的八面体中,有两个较长的 $\text{M}-\text{O}$ 键和四个较短的 $\text{Mn}-\text{O}$ 键,这种变形可能由于高自旋 $d^4\text{Mn(III)}$ 离子产生姜-泰勒效应所致。

α - Mn_2O_3 的 Néel 温度约为 80K

将 Mn_2O_3 和 CuO 在真空石英球管中加热,在 950℃生成立方 CuMn_2O_4 , 800℃为四方晶相。热分解生成 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

将 MnO 与 K_2O ($\text{K}:\text{Mn} = 3.5:1$) 在镍弹中于 610℃作用 10d 后,产生 $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$, 它含有结构为 $\text{O}_2\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{MnO}_2$ 的阴离子。

饱和 KMnO_4 溶液与 KCN 饱和溶液反应生成金褐色 $\text{K}_3[(\text{CN})_5\text{MnOMn}(\text{CN})_5](\text{CN})$, 室温下它具抗磁性。结构中 $\text{Mn}-\text{O}$ 键长很短,只有 172.3pm。

以 MnMoO_4 催化 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ 反应,经放射性同位素证实在 MnMoO_4 与氧化锰之间有原子交换作用。

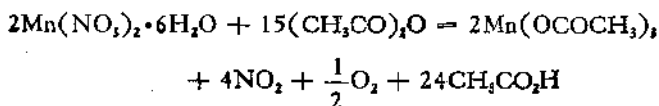
2.4.3 氢氧化物

在碱性溶液中用空气氧化 Mn(II) 离子一般生成 MnOOH 。 γ - MnOOH 的制法与制备 γ - Mn_2O_3 一样,只是当过氧化氢存在下加 NH_3 水于硫酸锰溶液得到的沉淀是在 50℃干燥的。 γ - MnOOH 呈黑色,为单斜晶胞。 α - MnOOH 具斜方晶胞。

2.4.4 Mn(III) 乙酸盐

水合乙酸盐 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 很容易由 KMnO_4 在冰醋酸中氧化乙酸锰(II)来制备。此化合物是肉桂褐色晶体,能被冷

水所分解。乙酐与水合硝酸锰(II)反应可得无水盐 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3$ 。在此反应中生成的硝酸是氧化剂:



$\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3$ 是褐色晶体粉末,可作为制取其它 $\text{Mn}(\text{III})$ 化合物的原料。

$\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的磁性质在 14—293K 间遵守 Curie-Weiss 定律, θ 值为 28° 。室温下磁矩为 4.94BM。

2.4.5 磷酸盐、碘酸盐和硫酸盐

合成 $\text{Mn}(\text{III})$ 磷酸盐 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可有许多方法,包括 $\text{Mn}(\text{III})$ 乙酸盐与磷酸反应;加 $\text{Mn}(\text{II})$ 硝酸盐在硝酸中的溶液于热磷酸;二氧化锰与磷酸反应。通常用浓磷酸溶液加于紫色 $\text{Mn}(\text{III})$ 溶液中沉淀出 $\text{Mn}(\text{III})$ 磷酸盐,它是橄榄绿色的。 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 很稳定,在 300—400°C 缓慢失水,赤热时失氧生成焦磷酸锰(II) $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

$\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 不溶于水,稀硝酸和稀硫酸不与它作用,加热时与浓盐酸反应放出氯气。在浓硫酸中 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 产生紫色溶液。

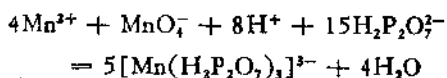
将 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3$ 溶解于浓磷酸中得到 $\text{Mn}(\text{III})$ 酸式磷酸盐的紫色溶液,组成可写为 $\text{H}_3[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 只有一个氢能被金属离子取代,生成 $\text{MH}_2[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+$, 或 Na^+)。因此,其组成似应为 $\text{M}[\text{Mn}(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。经稀释后,络合物被破坏,沉淀出 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{Mn}(\text{III})$ 焦磷酸盐

使 MnO_2 , Mn_2O_3 或 KMnO_4 与磷酸在高温下加热,可制得水合焦磷酸锰(III), $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{Mn}(\text{III})$ 与焦磷酸盐形成稳定的络合物。紫色络合离子具有

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ 组成, 在分析化学中得到广泛应用。例如, 在中性焦磷酸溶液中, Mn(II) 离子容易被高锰酸根所氧化, 然后再被还原成 Mn(III) :



反应 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{HP}_2\text{O}_7)_2^{2-} + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的 pK 为 4.25 (25°C)。

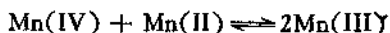
反应 $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-} + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-} + 2\text{H}^+ + e$ 的氧化电位是 1.15V, 在有机化合物的氧化中常用焦磷酸锰(II)为氧化剂。

$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ 是一个很好的粉末状紫色颜料, 在 300K 时磁矩为 4.88BM, θ 值在 93—473K 温度范围内为 10° 。

焦磷酸锰(III)络合物还有 $\text{NaMnP}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KMnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等。

碘酸锰 (III)

把新制备的 MnO_2 溶解在有碘酸锰(II)的碘酸溶液中, 生成碘酸锰 (III) $\text{Mn}(\text{IO}_3)_3$ 。 $\text{M}_2\text{Mn}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 或 NH_4) 络合物, 可以用相应的碘酸盐与 Mn(III) 的化合物 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HIO}_3$ 作用而制得。 Mn(III) 在各种碘酸(盐)水溶液中迅速建立如下歧化平衡反应:



硫酸锰 (III)

用比重为 (1.84) 的浓硫酸与高锰酸钾在严格条件下反应可制得硫酸锰 (III) $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 。由于此反应中生成 Mn_2O_7 , 故必须小心。 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 是暗绿色晶体, 易潮解, 在 300°C 时分解。在浓 H_2SO_4 中溶解而不发生反应, 但在 70% H_2SO_4 中析出 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 褐色晶体。 H_2SO_4 浓度若低于 52% 便发生水解。硫酸锰(III)是一种氧化剂, 在有机反应中应用,

Mn(III) 的矾类有多种, 最为大家熟知的是铯 锰 矾, $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。把 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液与 Cs_2SO_4 在硫酸中的溶液相混合, 即可制得。它是粉红色粉末晶体, 40°C 熔化于其结晶水中。

经晶体光谱分析证实 Mn(III) 离子是由规则的水分子八面体所包围。290K 时磁矩为 4.81BM。

在低温下, 可以制得 Rb, K, 和 Na 的锰矾。铷锰矾在室温即熔化。

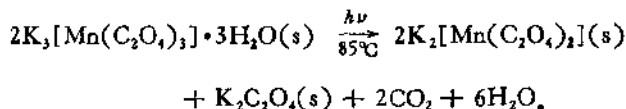
2.4.6 三价锰络合物

大多数 Mn(III) 络合物都是高自旋的八面体, 磁矩为 4.90 BM, 与 4 个成单电子相符。最重要的低自旋八面体 Mn(III) 络合物是黑红色的含氰络合物。在 $[\text{diPyH}_2][\text{MnCl}_3]$ 盐中 MnCl_3^- 阴离子具有五配位的四方锥结构。

Mn(III) 的草酸根络合物 $\text{K}_3\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 可加 KMnO_4 于热的草酸溶液, 再加碳酸钾来制备。在无光和空气条件下, 此络合物可保存较长时间(室温下)。在 -6°C 下能长期稳定存在。 $\text{K}_3\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 易溶于水, 浓溶液呈深红棕色, 稀释或酸化, 溶液颜色由于水解反应

$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
而变成黄褐色。

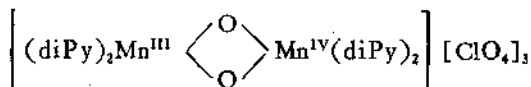
$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 离子具光化学不稳定性, 其光化学及热分解反应如下:



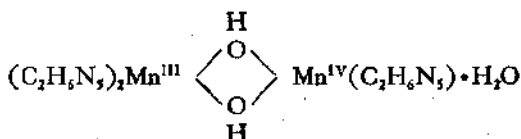
虽然 Mn(III) 的丙二酸络合物不如草酸络合物稳定, 但它较易制备, 因为该酸不容易被氧化, 能生成 $[\text{Mn}(\text{malonate})_3]^{3-}$ 和 $[\text{Mn}(\text{malonate})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ 类型的盐类, (malonate = 丙二酸根)。

含氮配体的配合物

Mn(III) 的氯化物与胺类或其它相似配体络合生成对水气非常敏感的加合物, 如 $\text{MnCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{MnCl}_3 \cdot 3\text{RNH}_2$, $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{MnCl}_3 \cdot \text{Py}$ 和 $\text{MnCl}_3 \cdot 3\text{Py}$. 2, 2'-联吡啶和邻二氮菲生成水溶性加合物 $\text{MnCl}_3 \cdot \text{diPy}$ 和 $\text{MnCl}_3 \cdot (o)\text{-Phen}$, 它们都可能是双聚体, 因为它们具有低磁矩. 其制备方法是把上述配体加于 MnO_2 在四氯化碳和氯化氢气的悬浮液中. 把邻二氮菲加于 Mn_2O_3 在 40% HF 溶液中, 即生成 $\text{MnF}_3\{(o)\text{-Phen}\}$ 络合物. 用过硫酸氧化 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{diPy})_3][\text{ClO}_4]_2$ 生成含有 Mn(III) 和 Mn(IV) 的双核络合物



当把 MnSO_4 和硫酸二胍盐的强碱溶液混合物用空气流氧化, 可以制得



它是以羟桥键合 2 个 Mn(III) 离子而形成的.

含氧配体的络合物

Mn(III) 的水合离子与 Mn(II) 和 Mn(IV) 相比不稳定, 很容易被氧化.

DMSO 或 DMF 与 $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作用生成八面体络合 $\text{Mn}(\text{DMSO})_3^{2+}$ 离子和 $\text{Mn}(\text{DMF})_3^{2+}$ 离子.

在乙酰丙酮中用 KMnO_4 氧化 Mn(II) 容易制得 $\text{Mn}(\text{acac})_3$, 此化合物呈深黑棕色, 热稳定性较相应的 Cr(III), Fe(III), Co(III) 络合物差些. X 射线分析证实, 在 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 中所有 Mn—O 键长都相等, 这可能是由于角扭曲导致的结果. $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 中的

一个双齿配体 acac , 可以可逆地被 2 个水分子取代, 因此, 在水溶液中分离出 $\text{MnCl}(\text{acac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Mn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 两个化合物。

将四氢呋喃加于 MnCl_2 中, 可生成在室温下不稳定的加合物 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{THF}$ 和 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 。

二齿 O—N 配体的络合物

皮考啉酸和 8-羟基喹啉可从 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 中取代出乙酰丙酮而生成 $\text{Mn}(\text{oxine})_3$ 和 $\text{Mn}(\text{Pic})_3$ 络合物。

EDTA, HEDTA 和 CyDTA 可与 Mn(III) 配位而生成 $\text{KMn}(\text{EDTA}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KMn}(\text{HEDTA}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KMn}(\text{CyDTA}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 这些络合物在晶态时稳定, 而在水溶液中缓慢分解。它们都是较好的氧化剂。

叠氮化物与 $\text{KMn}(\text{EDTA}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 反应生成七配位的 $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{EDTA})(\text{N}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。水溶液中, 它通过传递电子给 N_2 和 $[\text{Mn}^{II}(\text{EDTA})(\text{OH}_2)]$ 而分解。

2.5 氧化数为 IV 的锰化合物

2.5.1 卤化物

Mn(IV) 氟化物

三氟化锰在 550°C , 金属锰在 $600-700^\circ\text{C}$, 或 Li_2MnF_6 在 550°C 氟化, 都能制得四氟化锰。四氟化锰是极易潮解的蓝色固体, 在常温下缓慢分解成三氟化锰和氟。

Mn(IV) 的氟络合物

已制得六氟锰酸盐, 五氟锰酸盐。前者可在 $300-500^\circ\text{C}$ 下使锰盐与碱金属和碱土金属盐混合物氟化而制得。也可在 40% HF 中电解氧化二氟化锰和碱金属氟化物的混合物而制得。也可用过氧化氢或乙醚还原高锰酸钾与 KHF_2 在 40% HF 中的混合物来

制备。也可使高锰酸钾和氯化钾在三氟化溴中回流氟化而制得。

A_2MnF_6 ($A = Li, Na, K$; $A_2 = Ca, Sr, Ba$) 盐都是六方晶体, Cs_2MnF_6 是立方晶体, 而 Rb_2MnF_6 则有三方, 立方和六方 3 种晶型。 K_2MnF_6 中 $Mn-F$ 伸缩频率为 $625cm^{-1}$ 。

五氟锰酸 (IV) 盐 $AMnF_5$ 是在 $450-500^{\circ}C$ 下氟化三氟锰酸盐而制得。 $KMnF_5$ 是用高锰酸钾在四氟化硒中回流的方法来制备的。

Mn(IV) 的氟络合物

六氯锰酸 (IV) 盐 $MnCl_6^{2-}$ 是在饱和氯化氢气的盐酸溶液中由高锰酸盐与适当的氯化物作用而制得。在过量的氯乙酰中, 由 $Mn(III)$ 的乙酸盐和乙酸钾反应可制得 K_2MnCl_6 , K_2MnCl_6 , Rb_2MnCl_6 , Cs_2MnCl_6 , $(NH_4)_2MnCl_6$ 和 $(Me_4N)_2MnCl_6$ 具有 K_2PtCl_6 型的面心立方晶格, 它们的晶胞参数分别为 964.5, 982, 1017, 980 和 1270pm。

在 K_2MnCl_6 中 $Mn-Cl$ 间距为 228pm, $Mn-Cl$ 伸缩频率在 358 和 $200cm^{-1}$ 处。磁矩为 3.90BM。

Mn(IV) 的氯化物

用 $NOCl$ 氧化 $K_3Mn(CN)_6$ 可制得翠黄色 $K_2Mn(CN)_6$ 。电解氧化 $K_3Mn(CN)_6$ 或用 KCN 与 K_2MnF_6 作用可得到 $Mn(IV)$ 的氰络合物。

2.5.2 卤氧化物

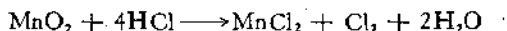
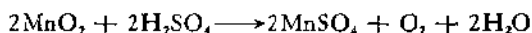
锰的卤氧化物都是绿色液体 ($MnOCl_2$ 例外, 是褐色), 不稳定而有爆炸性。

2.5.3 氧化物

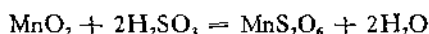
二氧化锰 MnO_2 呈灰色或灰黑色, 是软锰矿的主要成分。在空气中加热到高于 $530^{\circ}C$ 时, 开始放出氧气, 生成 Mn_2O_3 , 因而是

一个好氧化剂。如在真空下或有还原剂存在时，失氧的温度要低得多。

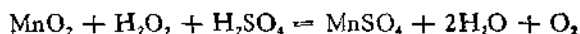
二氧化锰不溶于水，热浓 H_2SO_4 和盐酸使它还原成 Mn(II) 。



它与亚硫酸反应生成连二硫酸锰 (II)， MnS_2O_6 。



与 H_2O_2 及 H_2SO_4 反应，生成硫酸锰 (II)：



$\beta\text{-MnO}_2$ 具有金红石 (TiO_2) 结构，可由小心加热分解硝酸锰 (II) 来制备。

2 价锰盐在碱性溶液中容易被空气所氧化，形成棕黑色的水合二氧化锰。锰酸盐或高锰酸盐在碱性溶液中被还原，也生成水合二氧化锰。二氧化锰水合物的化学性质比无水的二氧化锰活泼，是有用的氧化剂。

2.5.4 络合物

大多数 Mn(IV) 络合物具有八面体的构型。9-钼锰 (IV) 酸根离子 $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{4-}$ 含有一个变形的 MnO_6 八面体。四面体的 Mn(IV) 可能存在于 12-钨锰 (IV) 酸及其盐如 $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 中。

Mn(IV) 草酸根配合物可以用 KMnO_4 和草酸反应来制备，其组成化学式为 $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，它在 303K 时磁矩为 2.79BM。这种低磁矩据认为是此化合物的结构中应有 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键取代 OH 基。当新制备时，此盐是绿色和橙色，但在室温下，尤其是暴露在光线之下会发生快速分解。但在 -6°C 隔绝光线，可保存数周。此盐的溶液呈绿色，但很快转褐色变浑浊。在有草酸存在下它较稳定。

Mn(IV) 碘酸根络合物可由次氯酸钠(或钾)，碘酸盐与氯化锰 (II) 溶液反应来制备。具有化学式 $\text{Na}_2\text{H}_4\text{Mn(IO}_6)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 和

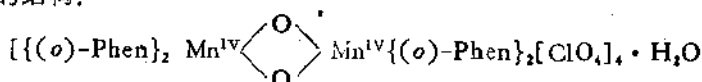
$K_7H_4Mn(IO_6)_3 \cdot 8H_2O$ 由氧化还原性质及磁矩证明它们是 $Mn(IV)$ 的配合物。

X 射线结构分析证实, $Na_7H_4Mn(IO_6)_3 \cdot 17H_2O$ 中 $Mn(IV)$ 原子位于由 3 个双齿高碘酸根八面体构成的规则八面体的中心。

络合物 $Na_2Mn_2I_2O_{11}$ 和 $K_2Mn_2I_2O_{11}$ 现已确认它们分别是 $Mn(IV)$ 的高碘酸根络合物 $NaMnIO_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ 和 $KMnIO_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ 。

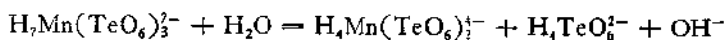
将联吡啶加于 $KMnO_4$ 和盐酸的溶液中, 生成高自旋络合物 $MnCl_4 \cdot diPy$ 。室温下缓慢放出氯气, 加热到 $150-155^\circ C$ 得到 $Mn(III)$ 络合物 $MnCl_3 \cdot diPy$, 在更高温度下生成淡黄色 $MnCl_2 \cdot diPy$ 。

高氯酸和 $MnCl_3(H_2O)\{(o)-Phen\}$ 反应, 生成络合物 $[Mn-O\{(o)-Phen\}_2][ClO_4]_2 \cdot 0.5H_2O$ 。此络合物具反磁性, 预计它有如下的结构:



$Mn(II)$ 的甲醛肟络合物 $[Mn(CH_2NO)_6]^{2+}$ 可被空气氧化成 $Mn(IV)$ 络合物 $Mn(R_3)_2^{2+}$, R_3 是甲醛肟的三聚体。

在络合物 $Na_7H_7Mn(TeO_6)_3 \cdot 5H_2O$ 和 $K_6H_8Mn(TeO_6)_3 \cdot 5H_2O$ 中碲酸配体能使 $Mn(IV)$ 稳定, 但在溶液中则按下式分解:



以 $Mn(dtC)_3(dtC = Et_2NCS_2)$ 与 $MnX_2 \cdot 6H_2O$ ($X = ClO_4$ 或 BF_4) 在溶剂苯中反应, 生成 $[Mn(dtC)_3]X$ 。光谱及 X 射线结构分析, 证实有 $Mn(IV)$ 存在。

2.6 氧化数为 V 的锰化合物

典型的氧化数为 V 的锰化合物是 M_3MnO_4 类化合物。在 1946 年第一次分离得到纯的化合物, 其组成为 $Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O$, 但根据后来很多工作的结果, 表明它是按 $Na_3MnO_4 \cdot 0.25NaOH \cdot$

12H₂O 的化学配比组成的。最好用亚硫酸钠和碱性 KMnO₄ 作用来制备。在无水和无 CO₂ 环境中,它在 0℃ 下能稳定存在,在真空中即脱水。在 KOH(<8M) 溶液中,能迅速歧化为 Mn(IV) 和 Mn(VI)。



在歧化过程中,可能有 HMnO₄⁻ 离子产生。

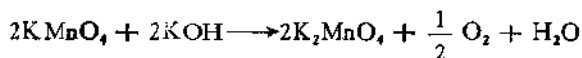
其它的 Mn(V) 盐还有: Li₃MnO₄, K₃MnO₄, Ba₃(MnO₄)₂ 和 Ba₃(MnO₄)₃OH。K₃MnO₄ 在 800℃ 下是稳定的。近年来还合成了 Ba₃(MnO₄)₃Cl。

当用 KMnO₄ 或 K₂MnO₄ 氧化一些有机化合物时, Mn(V) 离子常常是一个活泼的中间产物。

2.7 氧化数为 VI 的锰化合物

2.7.1 锰酸盐

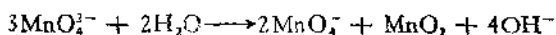
锰(VI)酸钾可通过熔融 KOH 与 MnO₂ 和 KNO₃ 的反应来制备,也可以令 KMnO₄ 在 KOH 中分解来制备。纯净的 K₂MnO₄ 可用 KMnO₄ 和 KOH 在没有 CO₂ 存在的水溶液中制备:



这是因为碳酸的酸度足以使 MnO₄⁻ 离子发生歧化,故制备时必须除去水中的 CO₂。

把 KMnO₄ 溶液加到含有碘离子和过量 Ba(OH)₂ 的溶液中可生成 BaMnO₄。BaMnO₄ 不溶于水,但与水或酸作用则歧化为 MnO₂ 和 Ba(MnO₄)₂。室温下 BaMnO₄ 的磁矩为 1.80BM。

K₂MnO₄ 是最重要的 Mn(VI) 盐,为暗绿色晶体,并在 640—680℃ 下分解。K₂MnO₄ 在碱性介质中慢慢歧化,在酸中则快速歧化:



X 射线分析表明, K₂MnO₄ 是斜方晶系,与 K₂SO₄, K₂CrO₄ 同晶

型。Mn 为四面体配位, Mn—O 平均键长 165.9pm, OMnO 角 109.5°, K_2MnO_4 和 Na_2MnO_4 的生成热 ΔH_f° 分别为 -1184 和 -1146.4 kJ · mol⁻¹。

2.7.2 卤氧化物

氟氧化物

$KMnO_4$ 与无水 HF 和五氟化碘在 40℃ 反应生成三氧氟化锰 MnO_3F , 或以 $KMnO_4$ 与氟磺酸 HSO_3F 反应也可生成, 产品在真空中蒸馏纯化后得到黑绿色固体。三氧氟化锰在 -78℃ 熔化, 外推法得沸点为 60℃, 蒸发热为 33.9 kJ · mol⁻¹, MnO_3F 对湿气很敏感, 在室温下爆炸分解产生氧气, 二氧化锰和氟化锰。微波光谱表明其分子接近四面体结构, Mn—F 距长 172.4pm, Mn—O 158.6 pm, OMnF 角为 108.45°。

氯氧化物

三氧氯化锰 MnO_3Cl 可将干燥的 HCl 气通入于含浓硫酸的高锰酸钾溶液而制得。氯磺酸与 Mn_2O_7 作用, 也生成 MnO_3Cl , 但同时也生成 MnO_2Cl_2 和 $MnOCl_2$ 。上述 3 种氯氧化物在 0℃ 都是挥发性液体, -68℃ 凝固。室温下都不稳定易爆炸性分解, 但若溶解在 CCl_4 中, 则较安全。

2.8 氧化数为 VII 的锰化合物

2.8.1 氧化物

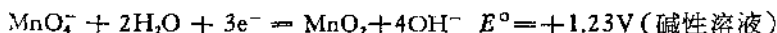
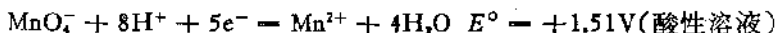
将浓硫酸与纯 $KMnO_4$ 反应, 得到绿色油状化合物 Mn_2O_7 , 它有很强的爆炸性, 在制备和使用时务须小心。它约在 55℃ 分解, 95℃ 爆炸, 在真空中, 高于 10℃ 时即发生爆炸而分解, 生成 α - Mn_2O_3 , 缓慢分解生成 γ - MnO_2 。

Mn_2O_7 有吸湿性, 在潮湿空气中分解成 MnO_2 , 氧和臭氧混合物。在无水及 -10℃ 条件下, Mn_2O_7 可稳定存在, Mn_2O_7 与大多

数有机化合物发生爆炸反应,室温下能与 CCl_4 反应。

2.8.2 高锰酸盐

最重要的锰(VII)化合物是 KMnO_4 , 它是一个重要的氧化剂,常在分析化学中使用:



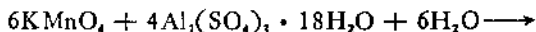
它也是工业生产糖精和苯甲酸用的氧化剂,在医药中用作消毒剂。

KMnO_4 可以用 PbO_2 或 NaBiO_3 在碱性条件下氧化 Mn(II) 盐来制取。低浓度碱有利于 Mn(VII) 的形成,而高浓度碱则有利于形成 Mn(VI) 。用铂作阴极电解氧化 K_2MnO_4 是制备 KMnO_4 的较为方便的工业方法,以含 60% MnO_2 的矿石为原料,用 KOH 使其转化为 K_2MnO_4 ,再电解氧化:



以 Na_2SO_3 还原 KMnO_4 可生成亮蓝色 Mn(V) 盐 MnO_4^{3-} , 它不稳定,有强烈歧化倾向,在一些有机氧化反应中以中间体存在。

$\text{Al(MnO}_4)_3$ 是另一个重要的化合物,它可由 KMnO_4 制备

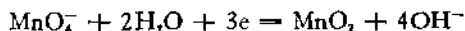


以 $\text{Al(MnO}_4)_3$ 为原料,通过复分解反应可以制得其它金属的高锰酸盐,例如它能与碱金属,钙,锶,钡,锌和铵离子的氢氧化物或碳酸盐反应。

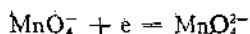
KMnO_4 是亮紫色晶体,由于表面受还原常显紫色而无光亮,水溶液为深紫色。20℃时溶解度 6.34g/100g H_2O 。在甲醇,冰醋酸,丙酮和吡啶中也有一定溶解度。

MnO_4^- 作为氧化剂,受 pH 影响很大:

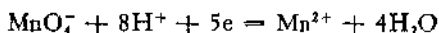
在碱性溶液中,反应为



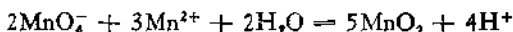
强碱与过量 MnO_4^- 反应生成 Mn(VI) ,



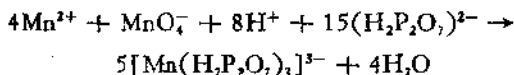
酸性溶液中, MnO_4^- 被还原成 Mn^{2+} ,



但在微酸性或中性溶液中, Mn^{2+} 被过量 MnO_4^- 氧化为 MnO_2 ,



若有焦磷酸存在, Mn^{2+} 可用 MnO_4^- 定量地测定:



把 KMnO_4 加到浓 H_2SO_4 中得到绿色透明溶液, 有人认为含有 MnO_3^+ 离子, 或 $\text{O}_3\text{MnOSO}_3\text{H}$ 。将大量 KMnO_4 或少量水加于上述绿色溶液中, 生成七氧化二锰油状沉淀物。

X 射线结构分析表明, KMnO_4 中 Mn 位于规则四面体中心, $\text{Mn}-\text{O}$ 键长 162.9pm。所有 $[\text{MnO}_4]^{3-}$ 离子都是四面体构型, K_2MnO_4 中 $\text{Mn}-\text{O}$ 键长 165.9pm。 K_2MnO_4 与 K_2SO_4 , K_2CrO_4 同晶型, KMnO_4 是斜方晶型, $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为六方晶型, $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ 为斜方晶型。

KMnO_4 的标准生成热 ΔH_f° 是 $-839.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ - 739.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ 172.8\text{J} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{deg})$ 。

2.8.3 高锰酸 (HMnO_4)

高锰酸 HMnO_4 是晶状固体, 在低于 1°C 温度下, 将 H_2SO_4 加于 $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ 溶液中, 真空蒸发冰冻的水溶液可制得晶体。还可得到 $\text{HMnO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水合物。

HMnO_4 是紫色晶体, 能跟除 CCl_4 , CHCl_3 和 CH_2Cl_2 之外的大多数有机物发生燃烧和爆炸。 HMnO_4 易吸湿, 极易溶解于水, 略溶于 CCl_3CF_3 中, 不溶于 CCl_4 或 CHCl_3 , 温度高于 3°C , 能剧烈分解, 水合物反应较缓和。 HMnO_4 和 HClO_4 在许多方面很相似。

2.9 锰化合物作为氧化剂在有机化学中的应用

高锰酸钾,二氧化锰,焦磷酸锰(III),在有机化学中都是有用的氧化剂。高锰酸钾是最强的氧化剂之一,对很多有机化合物,如烯烃,醇类,醛类和酚类的氧化都是很有效的氧化剂。其它含氧酸根的氧化能力按以下顺序而递减:



MnO_2 是一个多相性质的氧化剂,它能把不饱和醇类氧化为相应的羰基化合物及其它化合物。

3 价锰离子在中性溶液中能用焦磷酸使它生成 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}$ 络离子而呈稳定,它是一个氧化剂,它能使醛和酮发生氧化, α -乙二醇发生氧化,但不能氧化醇和烯烃。

2.10 锰的过氧络合物

分子氧与 Mn(II) 卟吩化合物反应可生成锰的过氧络合物,据报道,用过氧化氢在低于 0°C 温度下与 KMnO_4 溶液反应能生成 $\text{K}_2\text{H}_2[\text{Mn}(\text{O})(\text{O}_2)_3]$, $\text{K}_3\text{H}[\text{Mn}(\text{O})(\text{O}_2)_3]$ 和 $\text{K}_2\text{H}_2[\text{Mn}(\text{O}_2)_4]$ 等几种化合物,但到目前为止还没有关于它们结构的报道。

2.11 锰的金属有机化合物

在锰的金属有机化合物中,羰基锰、环戊二烯基锰及其衍生物是重要的。

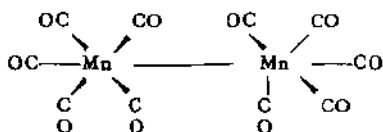
2.11.1 羰基锰 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 是 1949 年用格氏试剂在 CO 压力下还原碘化锰(II)第一次制得的锰羰基化合物。1954 年用镁在 CO 压力下与碘

化锰(II)反应也制得了此化合物。随着制备方法的改进,人们使用金属钠、氢化钠、氢化铝锂 LiAlH_4 代替格氏试剂作还原剂。在高压装置中用烷基铝或二乙基锌作还原剂还可得到高产量的羰基锰。

十羰合二锰是金黄色晶体,熔点 154°C ,能升华,升华热为 $62.76\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在室温下能在空气中稳定存在,加热高于 110°C 则分解成 CO 和金属锰。 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 晶体的标准生成热是 $-1677.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,气体化合物的标准生成热是 $-1614.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

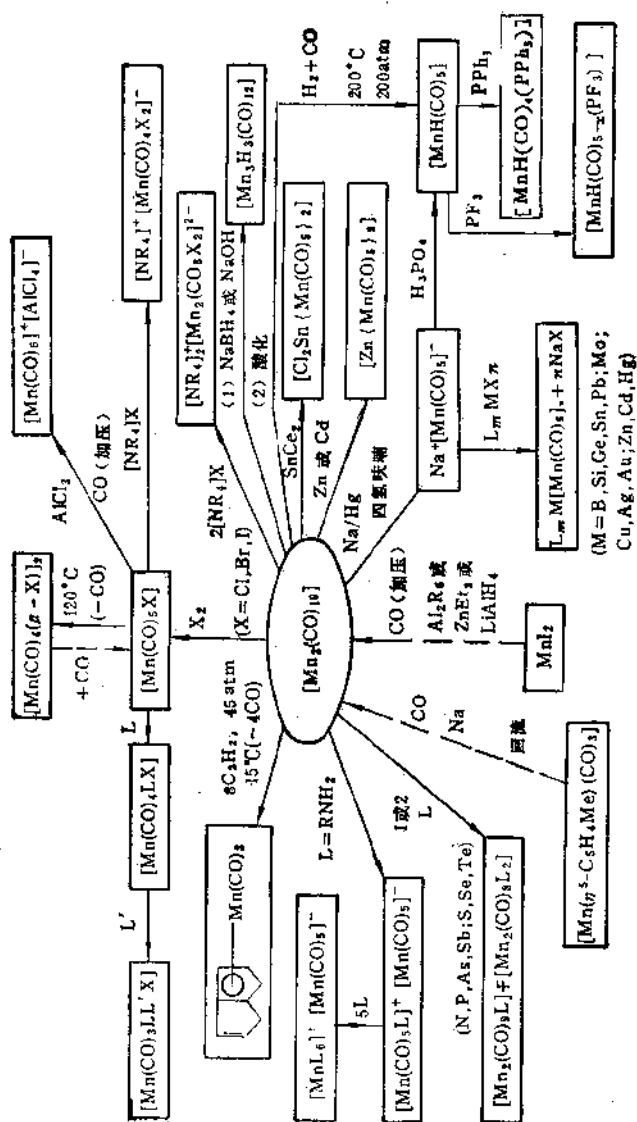
十羰合二锰不溶于水,但在许多有机溶剂中都可溶解,溶液在空气中于室温下分解。经验的化学计量式 $\text{Mn}(\text{CO})_5$ 应有顺磁性和 17 个价电子,而实际上它是反磁性的,故推测它是双聚体 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 。X 射线分析表明,羰基锰是由两个锥体 $\text{Mn}(\text{CO})_5$ 通过 $\text{Mn}-\text{Mn}$ 键连接起来的,两个 $\text{Mn}(\text{CO})_5$ 锥体相互错开,以减少分子内的排斥作用, $\text{Mn}-\text{Mn}$ 键长 293pm ,如图:



羰基锰有许多衍生物,最重要的有羰基锰酸根阴离子,羰基阳离子和羰基氢化物。羰基锰的典型反应总结于图 2.5。

用钠汞齐还原 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 生成 $\text{Na}^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$,进一步还原得 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{2-}$,其中锰的氧化态已是它的最低氧化态 -3 了。用 $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ 与 AlCl_3 和 CO 在压力下反应生成 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+[\text{AlCl}_4]^-$,由它还可制得其它盐类。酸化 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 生成八面体的单体 $[\text{MnH}(\text{CO})_5]$ 。还原 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 得到氢桥络合物,如 $[\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]$ 的多聚羰基化合物。

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10-x}\text{L}_x$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $x = 1$ 或 2), $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ 等锰的羰基化合物,都能在 CCl_4 中于 366nm 光作用下,发生光解而产生 $\text{M}(\text{CO})_{5-x}(\text{PPh}_3)_x\text{Cl}$,发生金属-金属键的均裂。 $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ 或 Re) 跟 PhCH_2Cl 或 Ph_3CCl 光解后可分别产生 $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ 和 $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ 自由基。

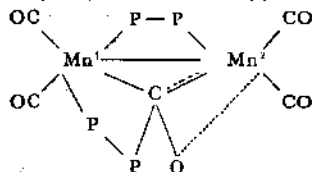


2.11.2 其它羰基化合物

$V(CO)_6^-$ 与 diars (原亚苯基双二甲基肼) 发生光解反应生成 $[V(CO)_4(diars)]^-$, 它与 $Mn(CO)_5Br$ 反应形成 $[(CO)_5MnV(CO)_4(diars)]$.

$MeMn(CO)_5$ 跟 $(\eta^5-Cp)M(CO)PPh_3$ ($M=Rh$ 或 Ir) 反应生成两种杂双核配合物: $(\eta^5-Cp)M(\mu-CPhO)(\mu-C-MeO)(\mu-PPh_3)Mn(CO)_5$ 和 $(\eta^5-Cp)M(\mu-PPh_3)Mn(CO)_5$. 与钴的类似物作用, 得到 $(\eta^5-Cp)Co(CO)_2$ 和 $MeMn(CO)_5PPh_3$. 已测定了化合物 $(\eta^5-Cp)Ir(\mu-CPhO)(\mu-CMeO)(\mu-PPh_3)Mn(CO)_5$ 的结构, $Ir-Mn$ 的距离是 354.3pm, $Ir-P-Mn$ 键角 99.1° , 不存在金属-金属键.

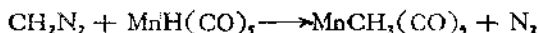
$Mn_2(CO)_{10}$ 与 $Ph_2PCH_2PPh_2$ 按摩尔比 1:2, 在正癸烷中和氮气气氛下生成 $Mn_2(CO)_8(Ph_2PCH_2PPh_2)_2$, 在 1942, 1903, 1860, 1835 和 $1645cm^{-1}$ 处有红外吸收. X 射线分析表明, 该络合物具有两个桥式双膦配体和一个桥式羰基配体, 键合结构如下:



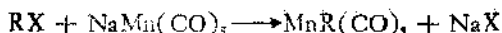
$Mn-Mn$ 间距 293.4pm, Mn^2-C 和 Mn^2-O 与同一羰基间键长分别为 201 和 229pm, 此物具有顺磁性, 说明羰基是四电子配体. 这是第一个具有 $\sigma-\pi$ 键合的羰基实例.

2.11.3 羰基锰衍生物

最重要的锰-碳 σ -键合化合物是羰基衍生物 $MnR(CO)_5$. 最简单的衍生物 $MnCH_3(CO)_5$ 是由 $MnH(CO)_5$ 与偶氮甲烷反应而制得:



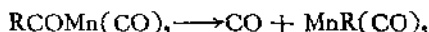
而较复杂的芳基衍生物是由芳基卤化物与 $NaMn(CO)_5$ 作用来制备的:



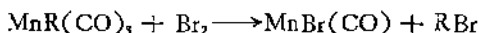
酰基氯化物与 $NaMn(CO)_5$ 按下述反应进行, 生成酰基锰化合物:



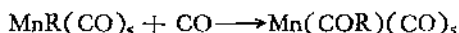
酰基锰化合物受热分解放出 CO 后, 生成有机锰衍生物.



甲基络合物 $MnMe(CO)_5$ 对空气和水都很稳定, 但乙基, 正丙基络合物却较活泼. 与卤素或卤酸作用, $Mn-C$ 键断裂,



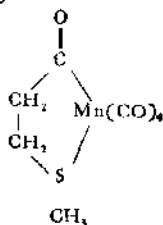
烷基和芳基锰化合物 $MnR(CO)_5$ 与 CO 进行羰基化反应:



由标记 CO 反应得知, 此 CO 是原先已和锰配位的 CO 中的一个. 碘化物, 胺和膦等与 $MnMe(CO)_5$ 反应, 也能生成酰基化合物 $Mn(COMe)(CO)_4L$, 而和某些配体反应则生成顺式取代酰基化合物. 机理研究表明羰基化作用是由于甲基迁移, 而不是 CO 的插入过程, 速率决定步骤是 $Mn-Me$ 键断裂. 羰基化速率按以下顺序而降低:

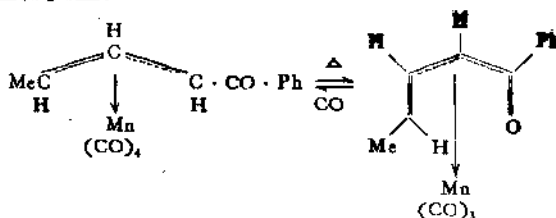


$Br(CH_2)_3Br$ 和 $ClCH_2CH_2SCH_3$ 与 $NaMn(CO)_5$ 反应能生成一些有趣的化合物, 前者生成 $(CO)_5MnCH_2CH_2-CH_2Mn(CO)_5$, ^1H 核磁共振谱表明, 有三条相对强度 1:1:1 的线, 并有锰与氢之间的作用. 后者生成化合物

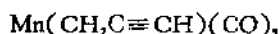


五羰基甲基锰与 C_2F_4 和 C_2F_3Cl 发生插入反应而生成 $MeCFXCF_2Mn(CO)_5$, $X=F$ 或 Cl . $MnR(CO)_5$, $R=Me$ 或 Ph 也与共轭烯烃如丁二烯, 生成 π -烯丙基络合物, 而苯基化合物则进行

新的重排反应:



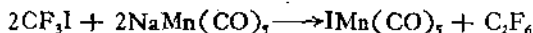
二氧化硫与 $\text{MnR}(\text{CO})_5$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ 或苄基) 反应生成 $\text{Mn}(\text{SO}_2\text{R})(\text{CO})_5$ ($-\text{SO}_2\text{R}=\text{S-sulphinate}$). 有趣的插入化合物也可从 SO_2 和 σ -丙烯基羰基锰化合物制得: 反应如下:



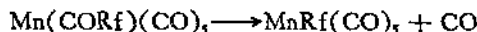
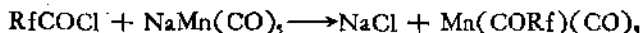
与 SO_2 反应生成 $\text{MnS}(\text{O})\text{OCH}=\text{C}=\text{CH}_2(\text{CO})_4$.

2.11.4 全氟烷基和芳基化合物

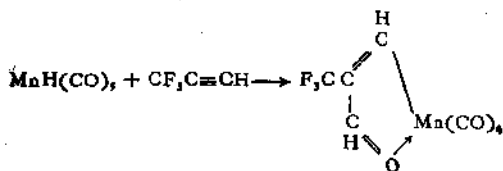
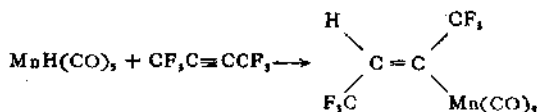
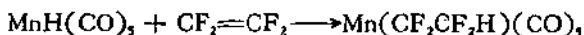
全氟烷基化合物 $\text{MnRf}(\text{CO})_5$ ($\text{Rf} = \text{CF}_3, \text{CF}_3\text{CO}$ 和 HCF_2CF_2) 不能由烷基卤化物与 $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ 来制备, 因为要生成羰基卤化物:



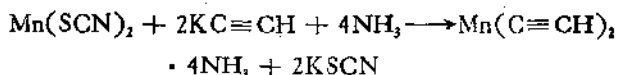
可是选用酰基化合物却可容易生成, 并能脱羰基生成全氟烷基和五氟苯基五羰基锰:



从 $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ 或 $\text{MnH}(\text{CO})_5$ 与氟化烯烃和炔烃反应可生成很多种锰氟碳化物, 如:

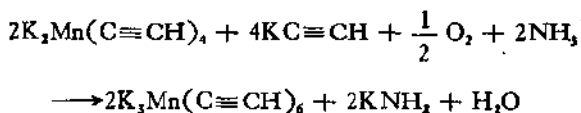


红色的 2 价锰络合物 $M_2Mn(C\equiv CR)_4$, ($M=K, Na$ 或 Ba) ($R=H, Me$ 或 Ph).



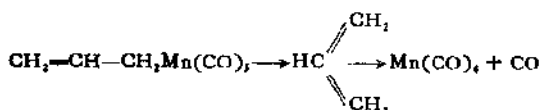
在室温及真空条件下, 失去氮而生成黑色具有猛烈爆炸性的 $Mn(C\equiv CH)_2$.

由下述反应可生成暗棕色, 猛烈爆炸的 $Mn(III)$ 乙炔络合物:



2.11.6 烯丙基络合物

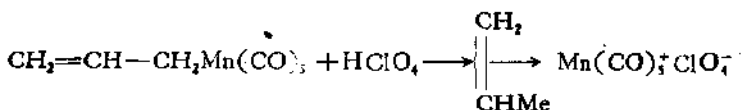
从烯丙基卤化物和 $NaMn(CO)_5$ 或丁二烯和 $MnH(CO)_3$ 可以制得 π -烯丙基锰四羰合物 $Mn(\pi\text{-烯丙基})(CO)_4$. 这两种反应的发生都经历了 σ -烯丙基锰五羰合物中间体. 当此 σ -烯丙基锰五羰合物加热至 $70-100^\circ C$ 时, 放出 CO 而生成 π -烯丙基化合物,



C_3H_5 , $1-CH_3C_3H_4$, $2-CH_3C_3H_4$, $1-ClC_3H_4$ 和 $1, 1-(CH_3)_2C_3H_3$ 等烯丙基化合物都是能生成 σ -和 π -烯丙基锰化合物的配位体.

丁二烯与 $MnMe(CO)_5$ 和 $MnPh(CO)_5$ 反应, 也生成 π -烯丙基化合物.

当 σ -烯丙基化合物 $CH_2=CH-CH_2Mn(CO)_5$ 与高氯酸反应, 发生一个新奇的重排反应:



氯甲基硫醚与 NaMn(CO)_5 作用生成黄色液体 $\pi\text{-CH}_3\text{SCH}_2\text{-Mn(CO)}_5$ 。如同 π -烯丙基一样, $\pi\text{-CH}_3\text{SCH}_2$ 也是一个 3 电子配位体。

$\text{CF}_3=\text{CFCF}_2\text{Cl}$ 与 NaMn(CO)_5 作用, 并不生成 σ -或 π -烯丙基化合物, 而是生成 σ 键合的全氟烯丙基化合物:

$\text{CF}_3=\text{CFCF}_2\text{Cl} + \text{NaMn(CO)}_5 \longrightarrow \text{CF}_3\text{CF}=\text{CFMn(CO)}_5 + \text{NaCl}$
 $\text{CF}_3=\text{CClCF}_2\text{Cl}$ 与 NaMn(CO)_5 反应生成的中间物 σ -烯丙基化合物 $\text{CF}_3=\text{CClCF}_2\text{Mn(CO)}_5$, 它与 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CFMn(CO)}_5$ 是同分异构体。

2.11.7 环戊二烯基络合物

双环戊二烯基锰(二茂锰), MnCp_2 可由 NaCp 在四氢呋喃中与无水 MnCl_2 反应而制得。 MnCp_2 是琥珀色晶体, 熔点 $172\text{--}173^\circ\text{C}$, 溶于乙醚及其有机试剂中, 易挥发, 升华热为 $72.38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

X 射线分析表明, 双环戊二烯基锰具有夹心结构, 具顺磁性, 磁矩 $5.86 \pm 0.05\text{BM}$ 。这符合 Mn(II) 离子的有 5 个成单电子。低温下 MnCp_2 有正交结构和抗铁磁性。这些性质说明在二茂锰中, 金属与环间的键具有离子性, 而其它 d 区金属 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ 化合物的金属与环间的键都有共价的性质。在低温下, 电子自旋共振研究结果, 也与 MnCp_2 中之有离子键相一致。

MnCp_2 容易水解成 Mn(OH)_2 和环戊二烯。在乙醚中, MnCp_2 与 FeCl_3 反应生成二茂铁。

二茂锰与 CO 反应生成黄色固体环戊二烯三羰基锰 CpMn(CO)_3 , 它颇稳定, 但在紫外线作用下能制成多种取代衍生物, 有胺、膦、腈、烯烃和炔烃络合物如 $\text{CpMn(CO)}_2\text{L}$ 。在甲醇中光解 CpMn(CO)_3 与 NaCN 得到 $\text{Na}^+[\text{CpMn(CO)}_2\text{CN}]^-$, 用磷酸酸化得到异氰酸衍生物 $\text{CpMn(CO)}_2\text{CNH}$ 。

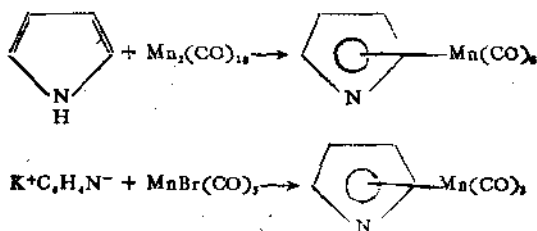
与六羰基铬相似, CpMn(CO)_3 与烷基锂反应生成 $\text{Li}[\text{CpMn(CO)}_2\text{COR}]$ 盐 ($\text{R}=\text{Me}$ 或 Ph)。此盐与偶氮甲烷作用生成卡宾

络合物 $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}\{(\text{OMe})\text{R}\}$ 。

在室温下,溴化 $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ 生成 $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2$, 而没有羰基化合物生成, 但 $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ 与 SbCl_5 反应却得到一个不稳定的红色沉淀物, 有顺磁性, 可能有 $\text{CpMn}(\text{CO})_2^+$ 离子存在。

$\text{CpMn}(\text{CO})_3$ 中的环戊二烯基环容易受亲电基团的进攻, 而生成许多有机衍生物, 但在 Friedel-Crafts 的酰化作用中, 它的活泼性不如二茂铁。

锰的 π -吡咯络合物, 可由以下反应制得:



2.11.8 芳烃络合物

MnPh_2 与二甲基乙炔作用生成粉红色双 π -芳烃锰(1)络合物 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2^+$ 。从这个反应可分离得到苯的络合物 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$ 。它与 LiAlH_4 反应生成 π -环己二烯络合物 $\pi\text{-C}_6\text{Me}_6\text{Mn}$ $\pi\text{-C}_6\text{H}_7$ 。

$\text{Mn}(\pi\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2$ 与苯基溴化锰反应生成络合物 $\pi\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Mn}$ $\pi\text{-C}_6\text{H}_5$ 和 CpMn $\pi\text{-C}_6\text{H}_5$ 的混合物。 CpMnC_6H_5 乙酰化得到 π -环庚三烯络合物 $[\text{CpMn}\pi\text{-C}_7\text{H}_5\text{R}]^+(\text{R}=\text{Me}$ 或 $\text{Ph})$ 。

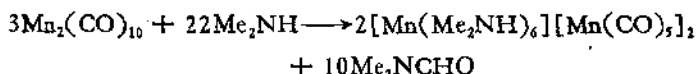
苯、甲苯、苯(1,3,5-三甲基苯 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$), 六甲基苯和萘与 $\text{MnCl}(\text{CO})_3$ 和 AlCl_3 作用, 生成 π -芳烃络合离子 $[\text{Arene Mn}(\text{CO})_3]^+$ 。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2^+$ 离子与硼氢化钠反应, 生成环己二烯络合物 $\text{C}_6\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$ 。而后者从 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 与环己-1,3-二烯反应, 仅能得到少量产物。烷基锂与 $\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2^+$ 反应生成外一取代的环己二烯络合物 $\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{RMn}(\text{CO})_3$ 。

噻吩及其取代衍生物与 $\text{MnCl}(\text{CO})_3$ 在 AlCl_3 存在下, 生成杂

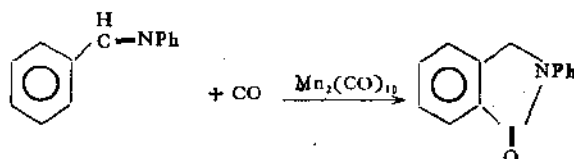
环络合离子 (π -噻吩) $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$ 。

2.11.9 羰基锰及其衍生物的应用

羰基锰及其衍生物是羰基化反应中 CO 的来源,例如二甲胺的羰基化反应:



在高温和 CO 高压下进行羰基化反应,可用 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 作催化剂;例如:



$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 和 $\text{MnMe}(\text{CO})_5$ 都能催化脂肪伯胺进行羰基化反应,使之生成 1,3-二烷基脲。羰基锰也是异构化反应及聚合反应的催化剂;例如 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 可使环-辛 1,4-(和 1,5)二烯异构为环-辛 1,3-二烯。 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 和 CCl_4 能使乙烯基化合物如甲基丙烯酸发生自由基聚合。

三羰基甲基环戊二烯锰,具有汽油抗噍震的性质,能和四乙基铅混合使用。抗噍震的原因是由于它能阻止那些能引起发生爆炸反应的支链的形成。

2.11.10 羰基锰的取代反应

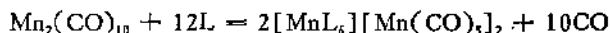
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 中羰基能被许多配位基如 V 族中的 N, P, As, Sb 和 VI 族中的 S, Se, Te 取代。一般取代一个或两个羰基,生成 $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{L}$ 及 $\text{Mn}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ 型的化合物。与碱性较强的氮配体作用, Mn—Mn 键将被拆开,生成离子化合物 $[\text{MnL}_6][\text{Mn}(\text{CO})_5]$, 其机理可认为是先形成中间络合物,并发生 Mn—Mn 键的极化: $(\text{CO})_5\text{Mn}^{\sigma-}-\text{Mn}^{\sigma+}(\text{CO})_5\text{L}$, 在极性溶剂作用下使 Mn—Mn 键断开,当 $n\text{-BuNH}_2$ 与 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 反应,红外光谱证实有 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ 。

$(C_4H_9NH_2)[Mn(CO)_5]$ 生成。与碱性较弱的磷和砷配体作用,一般只发生简单的取代反应,而 $Mn-Mn$ 键不受影响。但某些膦和砷配体作用, $Mn-Mn$ 键能均裂地生成顺磁性单体 $Mn(CO)_5L$ 。 $[Mn(CO)_5L]_2$ 有顺,反构型。化合物具有 D_{4h} 或 D_{4d} 的对称性,即它们有反式构型,但在某些情况下,例如 $[Mn(CO)_5NCR]_2$ 有顺式构型。这是由于电子和空间效应所致。

2.11.11 含氮配体的反应

含N碱性配体与 $Mn_2(CO)_{10}$ 作用,既能生成含 $Mn-Mn$ 键的简单取代物,也可使 $Mn-Mn$ 键拆开生成含有 $Mn(I)$ 阳离子和 $Mn(CO)_5^-$ 阴离子的盐。吡啶和膦在惰性溶剂中,紫外光照射下与 $Mn_2(CO)_{10}$ 作用,可生成络合物 $Mn_2(CO)_9Py$ 和 $Mn_2(CO)_9(NCR)$, R 代表 Me, Et, Ph 和乙烯基。这些化合物因羰基取代时的方位不同(有直立的和平伏的两种)而有两种结构,但红外光谱证实,在任何情况下都是发生平伏位的取代反应。 $Mn(CO)_5^-$ 与 NH_2OSO_3H 在碱性溶液中作用,生成桔红色 $Mn_2(CO)_9NH_3$, 它不如 $Mn_2(CO)_9Py$ 稳定,在 $30^\circ C$ 分解。在惰性溶剂中的 α, α' -联吡啶和在吡啶中的邻二氮菲(Phen)与 $Mn(CO)_5^-$ 作用,分别生成暗红色抗磁性的 $Mn_2(CO)_8(diPy)$ 和 $Mn_2(CO)_8(o-phen)$ 。在可见光的辐照下,这些络合物进一步反应生成 $[Mn(CO)_3diPy]_2$, $[Mn(CO)_3\{(o-phen)\}]_2$ 和 $Mn_2(CO)_{10}$ 的黑色沉淀。

氮或含N配体L(如吡啶, γ -甲基吡啶,二乙醇胺,对氧氮六环,二乙烯三胺或哌啶(氮己环 $\underline{CH_2(CH_2)_4NH}$) 与 $Mn_2(CO)_{10}$ 作用,可引起 $Mn-Mn$ 键的断裂:



2.11.12 与磷、砷、锑配体的反应

三取代膦,砷或锑配体在反应中,通常生成取代化合物 $Mn_2(CO)_8L$ ($L = PPh_3, PBu_3, P(OPh)_3$ 和 $AsPh_3$) 或生成二取代化合

物 $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PF}_3, \text{PCl}_3, \text{PEt}_3, \text{P}^i\text{Bu}_3, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3, \text{AsPh}_3, \text{P}(\text{cyclohexyl})_3, \text{L}_2 = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)。在激烈条件下 AsPh_3 与 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 反应,生成双聚桥桥化合物 $[\text{MnAsPh}_3(\text{CO})_4]_2$, 联膦和联膦与 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 反应生成相同桥键化合物。随条件不同, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2(\text{L}-\text{L})$ 能生成 $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{L}-\text{L}), \text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}-\text{L})_2, [\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{L}-\text{L})_2]^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 或 $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{L}-\text{L})_2$ 等各类络合物。

$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{L}_2$ 的红外光谱证实,它们都具有直立取代的 D_{4d} 或 D_{4h} 对称性。X 射线结构分析证实, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{PF}_3)_2$ 和 $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{PEt}_3)_2$ 都是直立取代反应, $\text{Mn}-\text{Mn}$ 键长前者为 292pm,后者为 291pm。

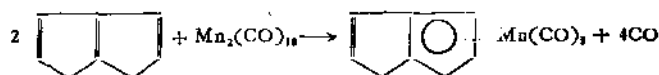
PF_3 与 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 反应,生成 $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{PF}_3, \text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{PF}_3)_2$ 和 $\text{Mn}_2(\text{CO})_7(\text{PF}_3)_3$ 。这些化合物在空气中稳定,但能迅速与醇反应生成醇解产物 $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{OMe})_3$ 。

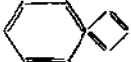
2.11.13 与烯烃和炔烃的反应

丁二烯与羰基锰反应,生成螯合物 $\text{Mn}_2(\text{CO})_6\text{C}_4\text{H}_6$, 红外光谱证实,它有不对称结构。在 150°C 和乙炔气 40—50atm 下与羰基锰反应生成 π -二氢并环戊二烯基羰基锰,是一个很有趣的反应:

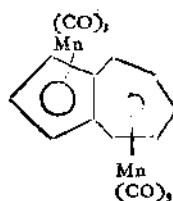


用 $(\pi\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ 代替 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 也可得到相同的产物。该产物也可由二氢并环戊二烯基与 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 直接反应而制得:

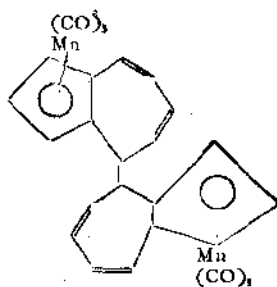


萘 (azulene) (甘菊环) 结构式为: , 又称环戊二烯

并环庚三烯和 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 反应,生成反式 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Mn}_2(\text{CO})_6$ (I) 和 $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ (II),它们的结构为:

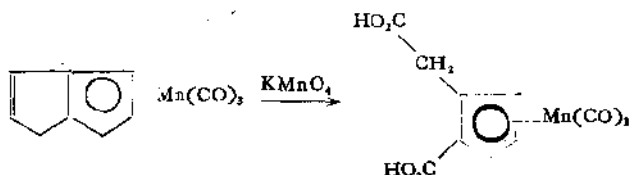


(I)

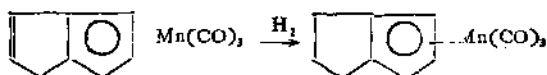


(II)

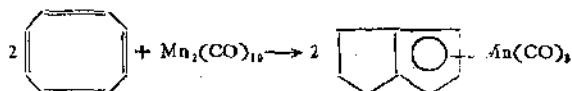
π -二氢并环戊二烯基羰基锰与 KMnO_4 反应如下:



用雷尼镍还原 π -二氢并环戊二烯基羰基锰, 生成 π -四氢并环戊二烯基羰基锰:

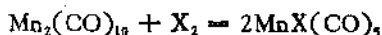


此络合物也可由 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 与环-辛四烯直接反应生成:



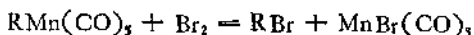
2.11.14 与卤化羰基锰的反应

羰基锰直接与卤素反应生成五羰基锰卤化物:



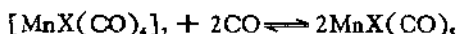
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{和 I}.$

其它的制备方法有 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 与 CCl_4 , CHCl_3 或其它卤代羰基化合物, 在紫外光作用下与卤素加热:

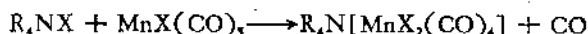




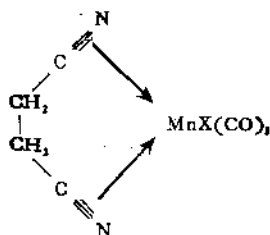
五羰基锰卤化物在空气及水中都稳定,随 $\text{Cl} \rightarrow \text{I}$, 稳定性增大。受热时, 逸去 CO , 形成卤桥二聚化合物 $[\text{MnX}(\text{CO})_4]_2$, 反应在 120°C 惰性溶剂中发生。在 CO 存在下, 反应可逆地进行:



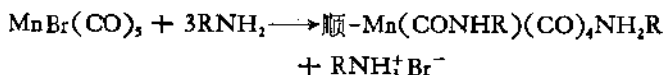
四烷基氨基卤化物分别与 $\text{MnX}(\text{CO})_5$ 和 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 作用, 可制得顺式- $[\text{MnX}_2(\text{CO})_4]^-$ 和反式- $[\text{Mn}_2\text{X}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ 。



卤化物 $\text{MnX}(\text{CO})_5$ 与丁二腈反应生成含腈基三键与 Mn 配位的络合物:



伯胺 RNH_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ 或 $i\text{-Pr}$) 与 $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ 通过插入反应生成酰基型化合物:



是一个很有趣的反应。

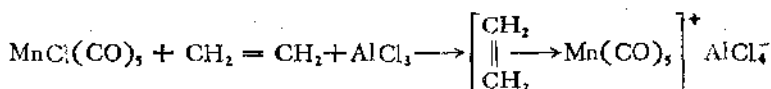
这种曾被称为七配位的酰基衍生物 $\text{Mn}(\text{NHR})(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{R}$ 与 HCl 气反应生成 $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NH}_2\text{R})]^+$ 离子顺- $\text{Mn}(\text{CONHR})(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{R}) + 2\text{HCl} \longrightarrow [\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NH}_2\text{R})]^+\text{Cl}^- + \text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$, 再与 RNH_2 反应生成顺式- $\text{Mn}(\text{CONHR})(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{R})$ 。

2.11.15 羰基锰阳离子的反应

羰基氯化锰 $\text{MnCl}(\text{CO})_5$ 与 AlCl_3 在 CO 气压下反应可制得六羰基锰 (I) 阳离子:

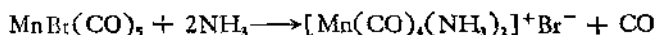


用乙烯代替 CO, 可得如下取代衍生物:



σ -烯丙基五羰基锰与高氯酸反应, 或由 $\text{MnEt}(\text{CO})_5$ 消去 H^- 离子也可制得这个烯络合物。

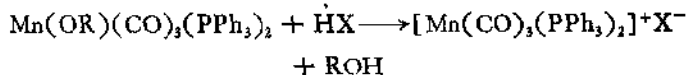
氨与羰基锰, 或五羰基锰卤化物反应, 皆可生成羰基锰阳离子:



$\text{MnCl}(\text{CO})_4\text{L}$ 或 $\text{MnCl}(\text{CO})_3\text{L}_2$ 与 AlCl_3 (或其它卤素离子吸收体) 和 CO 在高压和高温下反应, 能制得取代羰基锰阳离子, 比制备 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$ 更容易。

在苯中 $\text{MnCl}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ 与 AlCl_3 反应可制得 $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+ \text{AlCl}_4^-$ 。在含 $\text{MnCl}(\text{CO})_3\text{L}_2$ 的苯溶液中, 在 AlCl_3 存在下, 通 CO 气可制得 $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}_2]^+$ 阳离子, 其中 L 为 PPh_3 , P(OPh)_3 和 TePh_2 等。

二取代阳离子 $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]^+$ 与烷氧化物反应得到烃氧基羰基化合物 $\text{Mn}(\text{OR})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$, 它含有反式膦基。这些衍生物与酸反应, 可再生成阳离子:



这种类型的反应可用来生成 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+ \text{BF}_4^-$ 。

2.11.16 羰基锰阴离子的反应

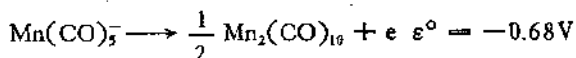
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 在四氢呋喃中与 Na-Hg 齐作用, 生成五羰基锰 (-1) 钠盐 $\text{Na}^+ \text{Mn}(\text{CO})_5^-$ 。用 Li-Hg 齐反应可制得 $\text{LiMn}(\text{CO})_5^-$, 如前所述, 某些胺与 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 反应可制得 $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ 阴离子。

KOH 醇溶液与 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 作用生成含有 $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ 离子的

溶液,但未能分离出该阴离子的络合物;相反,将 KOH 醇溶液与 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 作用后的溶液酸化,却得到多核氢化物 $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{11}$,表明上述反应的复杂性。

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 与硼氢化钠在四氢呋喃中反应,生成双核化合物 $\text{Na}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_8$,但将此物酸化后生成氢化物 $\text{H}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_8$ 和 $\text{H}_3\text{Mn}_2(\text{CO})_{11}$,所以阴离子 $\text{Mn}_2(\text{CO})_9^-$ 的存在还有待进一步确证。

$\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ 的溶液对空气很敏感,其电位为



在六甲基胂胺中用碱金属还原 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 生成 $\text{Mn}(\text{CO})_5^{2-}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5^{2-}$ 与 Ph_3ECl 反应生成 $(\text{Ph}_3\text{E})_2\text{Mn}(\text{CO})_4^-$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ 或 Pb) 与 Ph_3AuCl 反应生成 $[\text{Ph}_3\text{Au}]_3\text{Mn}(\text{CO})_4$ 。

$\text{Mn}(\text{CO})_{5-x}(\text{CNMe})_x^-$ 阴离子是合成 $\text{RMn}(\text{CO})_4(\text{CNMe})$ $\text{PR} = \text{CH}_2\text{CN}, \text{Ph}_3\text{Ge}, \text{Me}_3\text{Sn}, \text{Ph}_3\text{Pb}, \text{H}, \text{I}$ 或 HgI), $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNMe})]_2$, $\text{RMn}(\text{CO})_3(\text{CNMe})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CN}, \text{Ph}_3\text{Ge}, \text{Ph}_3\text{Sn}, (\text{h}_3\text{Pb} \text{ 或 } \text{I}), \text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CNMe})_2]_2$ 和 $\text{RMn}(\text{CO})_2(\text{CNMe})_3$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CN}, \text{Ph}_3\text{Sn}, \text{Ph}_3\text{Pb}$ 或 I) 等类络合物的试剂。

虽然不能用 $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ 来制备膦取代衍生物,但阴离子 $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)]^-$ 能在四氢呋喃中由 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}(\text{PR}_3)_2$ 和 Na-Hg 齐反应制取。用相应的汞齐还可制得 $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]^-$ 的锂盐和镁盐。

$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]^-$ 的碱性比 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 强。

羰基锰阴离子是在有机化合物合成中很有用的中间体。

2.11.17 羰基锰氢化物的反应

酸化 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 生成八面体构型 $\text{MnH}(\text{CO})_5$ 羰基锰氢化物。用磷酸酸化 $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ 可以制备 $\text{MnH}(\text{CO})_5$ 。 $\text{MnH}(\text{CO})_5$ 熔点 -24.6°C , 是对空气敏感的无色液体, 是一个弱酸 $K_a = 0.8 \times 10^{-7}$ 。

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 与 H_2 和 CO 在 250atm 和 200°C 下反应可生成

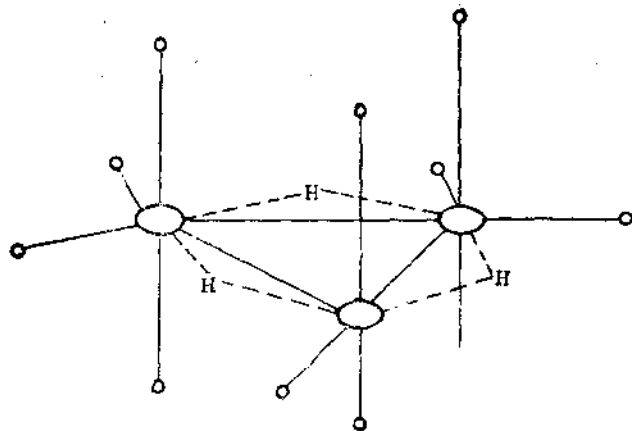
$\text{MnH}(\text{CO})_5$, 也可用 Mg 在甲醇中还原 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 制备.

$\text{MnH}(\text{CO})_5$ 是强还原剂, 与碘和氧一起反应生成 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. 各种氟-烯烃与 $\text{MnH}(\text{CO})_5$ 反应生成氟-有机锰化合物.

$\text{MnH}(\text{CO})_5$ 与三苯基膦反应生成 $\text{MnH}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$, 后者与膦和亚膦酸盐生成二取代化合物 $\text{MnH}(\text{CO})_3\text{L}_2$, 这些氢化物的酸性远比起其母酸 $\text{MnH}(\text{CO})_5$ 的酸性小.

$\text{MnH}(\text{CO})_5$ 与 PF_3 在紫外线作用下反应, 能生成所有的取代产物 $\text{MnH}(\text{PF}_3)_x(\text{CO})_{5-x}$.

将 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 与 KOH 溶液反应得绿色溶液, 酸化得到红色挥发性氢化物 $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$, 它具有如下结构:



$\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$ 的空间构型

○ = Mn 原子; Mn—Mn 311pm;

○ = CO 基中的C原子.

NaBH_4 与 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 作用后, 再经酸化也可制成 $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$. $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$ 与三苯基膦和三苯基膦腈反应, 生成二聚体 $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{MPh}_3]_2$. 酸化 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ - KOH 混合物, 得到四核绿色氢化物.

$\text{Mn}_3(\text{CO})_{10}(\text{BH}_3)_2\text{H}$ 可从 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 和 NaBH_4 反应制成, 晶体结构分析证实它存在有 $\text{Mn}-\text{H}-\text{Mn}$ 键, 硼原子通过 H 桥与 Mn 原子相连。此物也可由 $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ 和 $\text{Al}(\text{BH}_3)_3$ 反应生成。

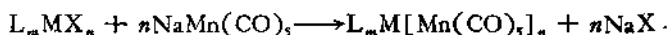
Ph_2PCl 与 $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ 生成氢化物 $(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{H})\text{PPh}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$, X 射线分析证实, 它是一个由配体围绕 Mn 而形成的变形八面体。

$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ 质子化后生成 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]^+$ 离子, 红外光谱证实它有金属—氢键生成。

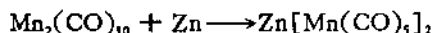
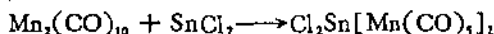
从 $\text{MnBr}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 和硼氢化钠反应, 可生成亚硝酰氢化物 $\text{MnH}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 。

2.11.18 形成异核羰基化合物的反应

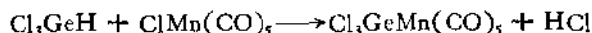
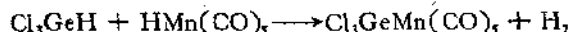
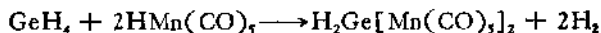
$\text{Mn}(\text{CO})_5$ 可与别的金属键合形成化合物, 一般可由五羰基锰(—I)钠与各种金属卤化物反应而制得, 反应如下:



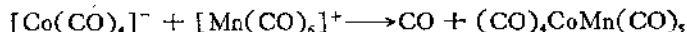
由上述反应已制得 B, Si, Ge, Sn, Pb, Mo, Fe, Co, Cu, Ag, Au, Zn, Cd 和 Hg 的衍生物。由 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 的插入反应也可制得, 例如:



锗的化合物可由下列方法制得:



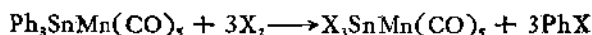
$(\text{CO})_4\text{CoMn}(\text{CO})_5$ 可由以下二反应制得:



后一反应可制取 $(\text{CO})_5\text{ReMn}(\text{CO})_5$ 。上述反应说明羰基阴离子能作为接近羰基阳离子的亲核试剂(即给电子剂)。

此类金属—锰键合化合物 $M-Mn(CO)_5$ 的取代反应,能导致顺式或反式异构体 $M-Mn(CO)_5L$ 。因此 $Ph_3SnMn(CO)_5PPh_3$ 具反式构型,而 $LAuMn(CO)_5$ 则具有顺式构型。这种差别是由于电子及空间效应造成的。

在氯和溴与化合物 $Ph_3SnMn(CO)_5$ 反应,使 $Ph-Sn$ 键断裂是一个很有趣的反应:

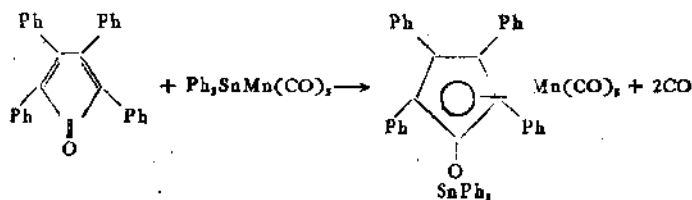


与无水氯化氢反应, $Ph-Sn$ 键发生部分断裂:

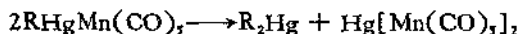


可是, $0^\circ C$ 下在 CCl_4 中用 Br_2 与 $Me_3SnMn(CO)_5$ 反应却导致 $Sn-Mn$ 键断裂而生成 $MnBr(CO)_5$ 和 Me_3SnBr 。

在某些试剂作用下,也发生一些有趣的金属—金属键断裂反应,例如,四环酮与 $Ph_3SnMn(CO)_5$ 反应,发生了 $Sn-Mn$ 键的断裂:



在 $NaMn(CO)_5$ 的碱性溶液中,与 $Hg(CN)_2$, $HgSO_4$, 或 $RHgOH$ 作用,可制得 $Hg[Mn(CO)_5]_2$ 。当 $RHgOH$ 反应时,可能先生成中间产物 $RHgMn(CO)_5$,再歧化:



$Hg[Mn(CO)_5]_2$ 对空气,水,非氧化性浓酸都稳定,但 $Hg-Mn$ 键能被 I_2 和 H_2S 所断裂。

2.12 锰的其它二元化合物

锰与主族元素和副族元素间形成众多化合物,列表如下:

II 族	Mn ₂ Ge ₃
III 族	B: MnB ₂ , Mn ₂ B ₃ , Mn ₃ B ₂ , Mn ₂ B ₃ , Mn ₃ B ₄ Al: Al ₂ Mn ₃ , Al ₄ Mn ₃ , Al ₃ Mn ₄ , Al ₃ Mn In: InMn
IV 族	C: Mn ₂ C ₃ , Mn ₃ C ₂ , Mn ₃ C ₃ , Mn ₃ C ₄ , Mn ₁₁ C ₄ Si: Mn ₃ Si ₂ , Mn ₃ Si ₃ , Mn ₂ Si ₃ , Mn ₂ Si ₄ Ge: Mn ₃ Ge ₄ , Mn ₃ Ge ₅ , Mn ₂ Ge ₅ , Mn ₃ Ge ₂ Sn: Mn ₂ Sn ₃ , Mn ₃ Sn ₂ , Mn ₂ Sn
V 族	N: Mn ₂ N ₃ , Mn ₃ N ₂ , Mn ₃ N ₃ , MnN, Mn ₂ N ₂ , Mn ₃ N P: Mn ₃ P ₂ , Mn ₂ P ₃ , Mn ₂ P ₃ , Mn ₂ P ₃ As: Mn ₂ As ₃ , Mn ₃ As ₂ , Mn ₃ As ₃ , MnAs ₃ Sb: Mn ₂ Sb ₃ , Mn ₃ Sb ₂ , Mn ₂ Sb Bi: MnBi(?)
VI 族	O: 见 2.2 节 S: MnS ₂ , MnS ₂ , MnS ₃ (?) Se: MnSe ₂ , MnSe ₂ Te: MnTe ₂ , MnTe ₂
VIII 族	Mn ₂ Pd ₃ , MnPd
IB	Au: Mn ₃ Au, MnAu, MnAu ₂ , MnAu ₃
IIB	Zn: ZnMn, Zn ₂ Mn

有(?)者表示可能存在,但未被确认。

2.12.1 与硫、硒、碲、磷、砷、锑的二元化合物

硫化锰

锰的硫化物有:一硫化锰MnS和二硫化锰MnS₂,可能还有三硫化锰MnS₃。由于在MnS和MnS₂中有 d^5 高自旋Mn²⁺离子的球形对称,通常 Mn-S 体系的结构和相关关系,与 ZnS 和 CdS 在高压下相似。

MnS 有三种晶型。稳定的绿色晶型,称为 α -MnS,具石盐(Rocksalt)结构,有八面体配位的 Mn²⁺和 S²⁻离子。另外的二种红色晶型叫 β -MnS 和 γ -MnS,分别具有闪锌矿立方结构和六方结构, M²⁺和 S²⁻呈四面体配位。红色晶型是不稳定的,加热至 200℃转化为绿色的稳定态。这三种晶型都能从 Mn(II)水溶液中使用 H₂S 沉淀得到,但只有 α -MnS 能直接由元素反应得到。MnS 熔点 $1600 \pm 10^\circ\text{C}$, ΔH_f° , ΔG_f° 和 S° 分别是 $-206.91\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$-211.09\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $78.17\text{J}(\text{mol}^{-1}\cdot\text{deg}^{-1})$ 。

MnS_2 存在于天然矿石中,也可通过化学反应来合成,它具有由 Mn^{2+} 和 S_2^{2-} 离子形成的黄铁矿型结构,每个 Mn^{2+} 离子是八面体配位的。在加热情况下, MnS_2 分解为 MnS 和 S 。 $\alpha\text{-MnS}$ 在加热下和氧反应生成氧硫化物 MnOS 。

MnS 与卤素反应生成 MnSCl_2 , MnSBr 和 MnSI 等,它们都是特征的 Mn(IV) 和 Mn(III) 化合物。

三元锰硫化物有 $\text{A}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ 和 Cs), 含四面体配位的 Mn^{2+} , 具反铁磁性。 MnNd_3S_4 在低温下有铁磁性。 MnAl_3S_4 具有正交层状结构。

硒化锰

有一硒化锰 MnSe 和二硒化锰 MnSe_2 。 Mn(II) 硒化物有三种晶型, $\alpha\text{-MnSe}$ 有 NaCl 结构,可由硫酸锰(II),氯化锰(II)或醋酸锰,在醋酸铵存在下与 $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$ 反应生成 MnSe 沉淀再经陈化而得到。 $\beta\text{-MnSe}$,具闪锌矿结构,可将乙酸锰溶液在 H_2Se 气氛中暴露数小时而制得。 $\gamma\text{-MnSe}$ 具纤锌矿型结构,在沸腾的 MnCl_2 或 MnSO_4 溶液中,由 H_2Se 和 NH_3 反应而制得。 β 和 γ 两种晶型都不是稳定的,很容易转变为稳定的 α -晶型。但是,在低温下 $\alpha\text{-MnSe}$ 却转化为 $\beta\text{-MnSe}$ 。

在 550°C 密封管中,加热化学计量的组成元素,可合成二硒化锰,它具有由 Mn^{2+} 和 Se_2^{2-} 离子组成的黄铁矿型结构。 MnSe 的生成热是 $-157.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, MnSe_2 的生成热由计算得到为 $-401.6 \pm 30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

MnSe 在干燥的氯气作用下,可转化为 MnSeCl ,它可被空气,水和有机溶剂所分解,但在真空中加热至 $80\text{--}90^\circ\text{C}$,失去氯而生成 $\text{Mn}_2\text{Se}_2\text{Cl}$ 。现已知有 MnSeBr_2 , Mn_2SeBr_2 和 MnSeI_2 ,但其结构尚未被表征。

碲化锰

有 MnTe 和 MnTe_2 。它们都可方便地在真空密闭管中,由化

学计量的组成元素加热合成。MnTe 有 NiAs 结构, MnTe₂ 有黄铁矿结构, 它由 Mn²⁺ 和 Te₂²⁻ 离子构成。MnTe 的生成热是 $-111.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

锰的磷、砷、锑化合物

被确认的化合物见上表。它们和硫、硒、碲的化合物一样, 都具有半导体的性质。由于磷和砷原子体积较大, 一般不大可能有间充结构, 因此它们和氮化锰之间很少相似性。磷化锰在水中不容易水解, 但在长时间作用下生成磷和氢氧化物。

2.12.2 锰的氮、硅、碳、硼二元化合物

氮化锰

制备氮化锰的最主要方法可能是由氮和锰的直接反应, 因为可以较方便地获得高纯度的锰。另外, 用锰汞齐与氮反应, 随温度上升, 汞齐分解而得到很细的锰, 它能容易地被氮所氮化。氮化锰能慢慢地被水分解, 溶解于非氧化性的稀酸中并形成铵盐。经 X 射线测定 Mn₄N 中氮的原子参数, 表明氮是以 N⁰ 或 N⁻¹ 而存在, 不是 N³⁺, 即 N 不是电子给予体。MnN_{0.41}, MnN_{0.48} 和 MnN_{0.65} 是顺磁性的, 而 Mn₄N 有铁磁性。

锰还可形成 Ta₃MnN₄, Mn₃MeN (Me = Cu, Ag, Zn, Ga, 或 I_n) 和 Li₃MnN₄ 三元体系。Mn₄N 中 N 可被 C 取代, 达到组成为 Mn₄N_{0.2}C_{0.8} 的化合物。

在炼钢过程中, 氮化锰是形成的含氮中间合金。

叠氮化锰

Mn(II)叠氮化合物 Mn(N₃)₂ 可由叠氮烷基铵与 2 价锰盐在非水溶剂中反应而成。蒸发 Mn(N₃)₂ 水溶液, 得到不溶性的碱式盐。

叠氮银与 (Et₄N)₂MnBr₄ 作用, 生成络合叠氮化合物 (Et₄N)₂Mn(N₃)₄。Mn²⁺ 和氢叠氮酸的混合物在有高氯酸盐存在下并在无氧条件下能引发丙烯腈聚合反应。

碳化锰

碳化物的种类较多,如上表所示。对碳化锰的研究,早期是在生铁或钢中用酸或电解来实现的。近期的工作是用蒸馏的锰和石墨或蔗糖焦炭反应。

Mn_3C 被水解生成复杂的气体产物。主要有 75% H_2 , 12—15% CH_4 , 和 6—8% C_2H_6 , 固相是 $Mn(OH)_2$ 。酸水解能促进碳、氢和液态碳氢化合物的形成。

对单独的碳化锰,人们尚未了解其用途,但是作为锰和碳的化合物,或更复杂金属合金的组成部分,在钢铁及其它铁合金工业中是很重要的。

锰能形成 Fe—Mn—C 三元体系,和 Mn_3M_3C 相 ($M = Nb, Ta, Mo$ 和 W)。

硅化锰

硅化锰具有抗热性能。

硅锰体系中,已知相的结构常数如下:

	熔点(°C)	结构类型	晶格常数 (pm)		
Mn_3Si	—	体心立方	a	571.4	
Mn_2Si_3	1280	四方	a	691.2	c 481.2
$MnSi$	1275	FeSi 型	a	455.7	
$MnSi_{1.7}$	—	四方	a	549	c 1124.2

硼化锰

物种如上表所示。它们的结构常数如下:

	结构类型	晶 格 常 数 (pm)		
Mn_4B	斜方	a	1453	b 729.2 c 420.9
Mn_2B	四方	a	514.8	c 420.8
MnB	斜方	a	556.0	b 297.7 c 414.5
Mn_3B_4	斜方	a	303.2	b 1286 c 296.0
MnB_2	四方	a	300.9	c 303.9

26.3 锝 和 铼

3.1 一般叙述

3.1.1 锝和铼的发现史

锝和铼的发现过程是完全不同的,而且很有意义。铼是用通常的物理学和化学方法最晚发现的一种稳定的化学元素,而锝是用“人工制造”的方法发现的第一种“人工合成”的放射性元素。

虽然早就从周期表上预言锝和铼的存在,但是直到1925年,Noddack, Tacke 和 Berg 从硅铈钼矿、砷铂矿和铌铁矿富集物的X射线谱中,证实了第75号元素“类锰”的存在。Noddack 用德国的省名 Rhineland 将它命名为铼 (Rhenium)。1928年在实验室里从辉钼矿中分离得到了最初的1g铼。1933年开始用铜片岩中回收的钼渣为原料生产高铼酸铵。

在锝发现以前曾作了大量的努力来验证自然界中是否存在第43号元素。Noddack 等在1925年发现铼的同时,也宣称发现了第43号元素“准锰”,并命名为钼 (Masurium)。但是后来一直没有得到钼的富集物和它的X射线的特征谱线,所以这个新元素发现的权利没有得到承认。直到1937 Perrier 和 Segré 在用氘核轰击过的铝片中检出一些属于第43号元素的辐射物质,这是用人工方法制造出来的第一种新元素。这两位发现者在1947年建议用希腊文“人造”的意将它命名为锝 (Technetium)。他们最先分离得到的是半衰期分别为60 d 和 90 d 的 ^{95m}Tc 和 ^{97m}Tc ,主要是由核反应 $^{98}\text{Mo}(d, n)^{99m}\text{Tc}$ 和 $^{96}\text{Mo}(d, n)^{97m}\text{Tc}$ 产生的。他们用共沉淀等步骤得到这两种核素的浓缩物,并测定了这种新元素的一些化学性质。后来在铀裂变产物中分离出锝的长寿同位素 ^{99}Tc 。才使较大量地制备锝成为可能, ^{99}Tc 是研究锝化学的基础。

3.1.2 锝和铼的存在、来源和提取分离

关于是否存在原生锝的问题几经反复,现在已经确认不大可能存在原生锝。因为半衰期最长的同位素是 ^{98}Tc ,其半衰期为 $4.2 \times 10^6 \text{ a}$,而地球的最低寿命为 $4.6 \times 10^9 \text{ a}$ 。但是,由铀的自发裂变产生的 ^{99}Tc 肯定存在于地壳之中,它的半衰期为 $2.12 \times 10^5 \text{ a}$ 。1961年 Kenna 和 Kuroda 终于从 5.3 kg 的沥青铀矿中分离出约 $10^{-3} \mu\text{g}$ 的 ^{99}Tc ,从而宣告在地壳中存在天然的 ^{99}Tc 。

在恒星的光谱线中也发现了锝的吸收线。Moore 于 1951 年宣称,太阳光谱中 3195.230 Å 处的吸收线可能是 3195 Å 的 Tc-II 线。但后来在鉴别该谱线时发现其级别有严重的问题,将会导致太阳表面锝的组分是大量的错误结论。Merrill 于 1952 年研究了属于红巨星的恒星光谱,认为位于 4031, 4238, 4268 和 4297 Å 的谱线为 Tc-I 线。他于 1956 年又从温度较低的 N 型恒星的光谱中确定了 Tc-I 线。在恒星光谱中发现锝的工作极大地充实了星球演化和星球中元素合成的理论,对宇宙学的研究很有意义。

锝的主要来源是核反应堆中 ^{235}U 和 ^{239}Pu 的裂变产物。有趣的是虽然锝在自然界中只能以 ^{99}Tc 的形式微量地存在,但是锝的供应量将可以超过铼,这是因为铼在地壳中的丰度极低而反应堆的数量又不断地增多的缘故。功率为 100 MW 的反应堆每天能生产 2.5 g ^{99}Tc , ^{99}Tc 在 ^{235}U 热中子裂变反应堆中是以 6% 的高产率从裂变产物中产出的,现在已从铀和钚的裂变产物中以公斤级的数量回收 ^{99}Tc 。在锝的长寿命同位素中只有 ^{99}Tc 能达到可称重的量。虽然第一次获得的可称量的 ^{99}Tc 是在反应堆中用中子辐照 5.7 kg 钼粉的方法制得的,但是该法对于扩大生产是不适宜的。大批生产只有从裂变产物中分离提取。但是对于不能用核裂变方法获得的 ^{97}Tc 和 ^{100}Tc ,就可以通过长时间用中子辐照高纯钼的方法来制备,得率很低。锝的价格昂贵,近年来已降低到 60 000 美元/公斤以下,至于诊断核医学上使用的短寿命 $^{99\text{m}}\text{Tc}$,则是用 ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器产生的。

锝的提取分离属于裂变产物处理工艺流程。在辐照核燃料的再循环中锝与其它裂变产物一起进入高放射性的酸性废液中，放置数年后，短寿命裂变产物蜕变殆尽，其放射性已降至适当程度，即可按工艺分离包括锝在内的长寿裂变产物。用烧碱中和生成氢氧化铁沉淀载带除去大部分放射性核素是一种方法，锝以 TcO_4^- 形式存在于上清液中，再用溶剂萃取或离子交换法分离提纯。对锝的溶剂萃取进行过广泛的研究，萃取剂包括醇、酮、醚、酯、胺类。发现锝在水相和有机相中的分配形式都是 TcO_4^- ，因为它们 在 287.5 nm 处都有特征吸收峰出现，而萃取剂中存在的电子给予体氧原子或氮原子是萃取 TcO_4^- 的官能团。当 TcO_4^- 的浓度低于 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，萃取率与萃取剂的浓度无关。高锝酸盐的吡啶萃取工艺流程如图 3.1 所示。吡啶能在 NaNO_3 的碱性介质中有效地萃取得，分配系数与料液中的 NaNO_3 含量有关：不含 NaNO_3 时， $\alpha_{\text{Tc}} = 740$ ； NaNO_3 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时， $\alpha_{\text{Tc}} = 58$ 。其它还有多种流程，不能一一介绍。例如用三辛胺等叔胺为萃取剂的流程，可直接从酸性废液中萃取铀、钼和锝 3 种元素入有机相，再以不同反萃剂反萃，可以同时制得 3 种产品。离子交换法主要是用强碱性阴离子交换树脂从微酸性、中性或碱性溶液中有效地吸附 TcO_4^- ，再经过解吸和进一步除杂，锝的回收率可达 95%。

铼的资源很贫乏，它是自然界中丰度最低的元素之一。铼在池壳中的含量，以 SiO_2 为 10^6 ，铼的平均丰度为 5.1×10^{-4} ，而且极为分散，在自然界中没有独立的矿藏，它以很低的比例伴生于钼、铜、铅、铂和铌等矿物中。马铼丰度相近的汞却有砷砂等矿物资源。 Re^{4+} 和 Mo^{4+} 的半径分别为 740 pm 和 700 pm，由于半径相近常常共生在一起， ReS_2 和 MoS_2 的晶格常数也几乎相同，铼在 MoS_2 晶格中取代钼成为 ReS_2 和 MoS_2 的固溶体，所以在辉钼矿中的铼含量可从小于 0.1 ppm 到大于 0.2%。一般以斑岩铜矿床中的辉钼矿含铼量为最高，其中个别样品，例如前苏联的亚美尼亚矿中铼含量竟高达 1.88%，不仅在地壳中丰度很低，各方

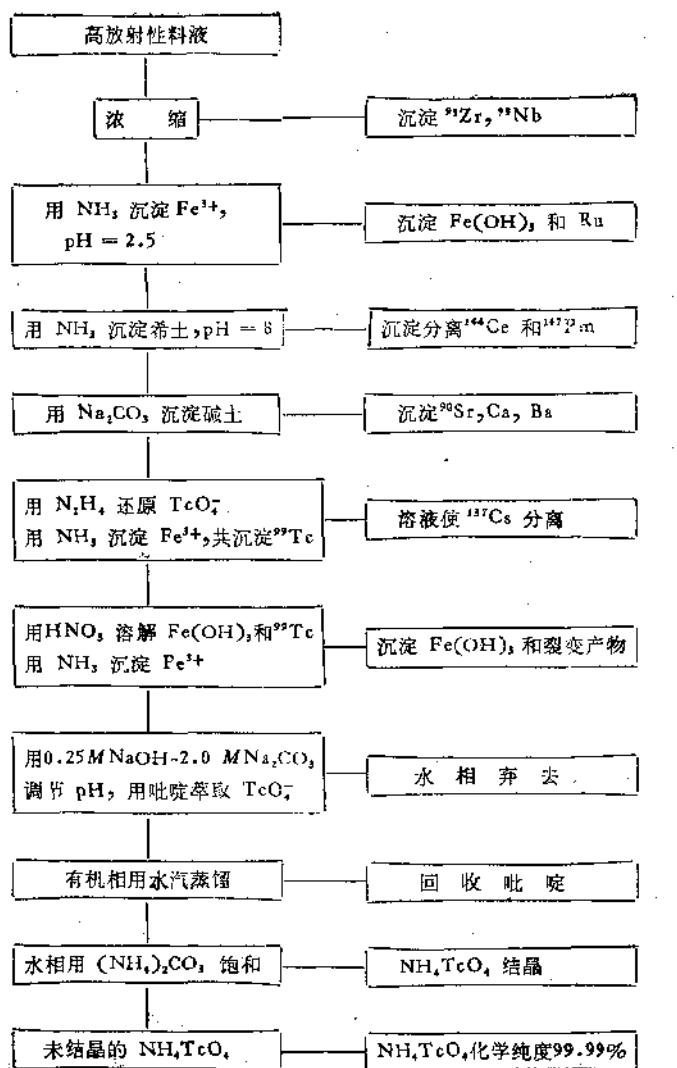


图 3.1 制取高锡酸铯的吡啶萃取工艺流程

面的研究证实铯是名副其实的稀有元素。在海水中铯的浓度极低（可能以 ReO_4^- 形式存在）；对太阳光谱黑线（fraunhofer 谱线）的仔细寻找没有发现铯的谱线，即使有铯的话，以氢原子为 10^8 ，铯

也不会超过 0.5;其它恒星的光谱中也没有发现铼;对各种陨石样品的分析含铼量均极低;月球火山岩中含铼量更低。

铼的主要来源是辉钼矿等伴生矿物。在焙烧辉钼矿精矿时,钼转变为 MoO_3 , 而挥发性的 Re_2O_7 则进入烟尘和烟道气中,可用湿法流程用水吸收并提取。还有低品位钼矿砂生产钼酸钙的废液以及铜矿冶炼中的烟尘烟道气等都可作为提取铼的资源。铼的自然资源估计总量约为 1000 t, 其中 70% 在美国, 20—25% 在智利。我国拥有的世界上最大的铜矿中也含有铼, 我国又是钼蕴藏量很丰富的国家(居世界第三位), 所以也有一定的铼藏量。其它主要资源国是前苏联、加拿大、秘鲁、刚果、墨西哥等。但是提炼铼的主要国家是美国和德国。全球的铼产量, 1970 年为 3.75 t, 1978 年为 7.1, 1979 年为 7.3t。因为供应量有限, 铼的价格随着需求量而波动, 约在 660—4400 美元/kg。

铼的提取分离流程最好的工艺是湿法流程。在湿法流程诞生以前,大部分的铼都成为挥发性的 Re_2O_7 而损失了, 只有一小部分(约 10%)留在烟尘中被回收。在早期的工艺流程中,常在富集的 ReO_4^- 溶液中加入 KCl 或 K_2SO_4 使难溶的 KReO_4 结晶析出,虽然简便可行,但是 KReO_4 用氢还原后的铼总含有 0.4% 的钾难以除去,不合应用要求。所以现代的湿法流程总是制取 NH_4ReO_4 或 Re_2O_7 而避免这个问题的发生。湿法流程用吸收、加碱中和、浓缩的步骤避免了铼的失散,再用离子交换或溶剂萃取法分离提纯铼。常用的萃取剂有叔胺、磷酸三丁酯、异戊醇和吡啶等。离子交换法分离铼的效果也很好。在纯化后的 ReO_4^- 盐酸溶液中通入硫化氢气体则产生黑色硫化物沉淀分离出来,以 H_2O_2 和 NH_4OH 处理则可生成 NH_4ReO_4 溶液,蒸发后即得 NH_4ReO_4 晶体,可直接出售或用氢还原为金属铼。

3.1.3 钨和铼的用途

钨的用途较少,虽然它的价格近年来已低于 60 美元/g,但是它的放射性显然限制了它在工业中的应用。

^{99}Tc 在辐射计中可作为 β 射线标准源, 它的 β 射线的最大能量为 0.292 MeV, 又有足够强的比放射性和极长的半衰期, 其放射性强度随时间的变化实际上可忽略不计。此外它只放射纯的 β 射线而没有 γ 射线。

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ 在核医学诊断中有着特别重要的地位。它的半衰期为 6.0 h, γ 射线能量为 140 keV, 不放射 α 和 β 射线, 所以不会增加病人的放射性剂量。 ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器已广泛地用于脑、心脏、肝、胆、肺、脾、肾、骨骼和甲状腺等的扫描诊断技术中。锝可在适当的络合剂, 如羟基乙叉膦酸等存在下, 用 Sn(II) 还原 TcO_4^- 成为 Tc(IV) 的水溶性络合物而进入体内。这方面的研究报道相当多。

引人注目的是微量高锝酸盐对钢铁和铜的优良抗蚀作用。浓度很低的锝($5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KTcO}_4$) 在有空气的水中, 直至 250°C 的试验温度下能有效地阻止钢铁的腐蚀作用达数年之久。惟此种性质尚无商业上的应用价值。 TcO_4^- 可用于核反应堆的防腐蚀材料, 已应用于沸水反应堆的密封系统中。

由于铼具有优越的催化性能, 可以期望锝及其化合物也成为特种催化剂。锝的氧化物已作为催化剂的少量添加剂用于脂肪族醇的脱氢反应和石油的精炼。

金属锝、合金及金属间化合物具有高的超导跃迁温度, 可用于超导技术中。例如 Tc-Mo 合金具有良好的超导性质, 其临界温度为 13.4 K。

铼的用途也不太多, 它在工业上的应用都是小规模, 其应用不能不受到价格昂贵的限制。

铼的最主要用途在电工和电子技术上。含铼 40—50 重量百分比的铼钼合金, 大约在 10 K 时就具有超导性, 可用作超导材料。由于铼的高熔点和低蒸气压, 它可作为灯泡、电子管及闪光灯的加热丝; 由于它在质谱仪中对许多物质是惰性的, 它可用作质谱仪的灼热灯丝; 铼及其合金可用作电阻加热炉的加热元件, 在真空或惰性气体保护下, 加热不会发生脆变, 铼的电阻率在 20°C 时为

钨的 3.5 倍,但在 2500℃ 时只比钨大 20%,具有比钨低的温度系数,这种优良的电热性能使灯丝的加热更快。铼在电接触点材料中起着很重要的作用,这与它的优异的耐磨性和抗电弧腐蚀能力是分不开的,用铼做的开关接触点比铂-钨触头的使用寿命长 20 倍。铼还可制作热电偶用于热传感器中,铼钨重量比为 1:3 的合金制成的热电偶可以测定和控制高达 2500℃ 的高温,而且电动势高,可靠性和重现性都很好。

铼在催化方面也有重要用途,不论是胶体铼、铼化合物或铼合金,都能成为很有效的催化剂。一种用于脱氢、加氢和促进氨分解等反应的催化剂是用高铼酸溶液浸渍过的硅胶于 500℃ 时用氢还原制得的。 Re_2S_7 和 Re_2Se_7 能催化双键的加氢反应,铼的卤化物也有催化性能。含 0.3% 重量铂和 0.3% 重量铼的催化剂在重整石油制备无铅汽油或低铅汽油中起重要作用,在更新的催化体系中铼的含量更高些,这些催化剂比只含铂的催化剂更为优越。 Pt-Re 催化剂还用于合成苯、甲苯和二甲苯。硝基苯液相还原中的铼催化剂也曾广泛地研究过。

铼在其它方面的应用还有:铼及铼合金的高密度、耐腐蚀、较大的中子吸收截面以及高温性能使它们适用于核技术的辐射屏蔽;铼可用作钢笔尖的合金组分;航空工业上应用的反射能力很强的铼镜可用高铼酸铵还原制得。

3.1.4 锡和铼的同位素

锡没有稳定的天然同位素存在。用人工方法已经制得质量数从 90 至 110 的许多种同位素。实用上重要的锡的短寿命同位素是 ^{95m}Sn , ^{97m}Sn 和 ^{99m}Sn , 它们的半衰期分别为 60 d, 90d 和 6.0h。最重要的也是最大量制得的锡的长寿命同位素是 ^{119}Sn , 它的半衰期为 2.12×10^3 a, 它辐射 β 射线转变成稳定的 ^{119}Ru , 辐射的最大能量为 0.292 MeV, 蜕变后不放射 γ 射线。 ^{119}Sn 的比放射性为 3.78×10^{10} 次蜕变 $\cdot \text{分}^{-1} \cdot \text{克}^{-1}$, 约相当于 16.8 毫居里 $\cdot \text{克}^{-1}$ ($\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1}$)。 ^{119}Sn 的质谱分析质量值为 98.913, 由 ^{119}Ru 的质量和 ^{99}Tc 的

表 3.1 钨和铼的同位素

同位素	半衰期	蜕变类型	主要生产方式
^{90}Tc	7.9s	β^+ , EC, γ	
^{91}Tc	50s	γ	
^{91}Tc	3.2min	β^+ , EC, γ	
^{92}Tc	4.4min	β^+ , EC, γ	$^{92}\text{Mo}(d, 2n)$
^{93}Tc	2.7h	β^+ , EC, γ	$^{92}\text{Mo}(d, n)$, $^{92}\text{Mo}(p, \gamma)$
^{93m}Tc	43.5min	EC, IT, γ	$^{92}\text{Mo}(d, n)$, $^{92}\text{Mo}(p, \gamma)$, $^{93}\text{Nb}(\alpha, 4n)$
^{94}Tc	293min	β^+ , EC, γ	$^{94}\text{Mo}(d, 2n)$, $^{93}\text{Nb}(\alpha, 3n)$
^{94m}Tc	52.5min	β^+ , EC, IT, γ	$^{94}\text{Mo}(d, 2n)$, $^{93}\text{Nb}(d, 3n)$, $^{94}\text{Mo}(p, n)$
^{95}Tc	20.0h	EC, γ	$^{95}\text{Mo}(p, n)$, $^{95}\text{Mo}(d, n)$, $^{95}\text{Mo}(d, 2n)$
^{95m}Tc	60d	β^+ , EC, IT, γ	$^{95}\text{Mo}(p, n)$, $^{95}\text{Mo}(d, n)$, $^{95}\text{Mo}(d, 2n)$
^{96}Tc	4.3d	EC, γ	$^{93}\text{Nb}(\alpha, n)$, $^{96}\text{Mo}(p, n)$
^{96m}Tc	52min	β^+ , EC, IT, γ	$^{93}\text{Nb}(\alpha, n)$
^{97}Tc	$2.6 \times 10^6\text{s}$	EC, γ	$^{97}\text{Mo}(d, 2n)$, $^{96}\text{Ru}(n, \gamma) \rightarrow ^{97}\text{Ru}(\beta)$
^{97m}Tc	90.5d	IT, γ	$^{97}\text{Mo}(d, 2n)$, $^{96}\text{Ru}(n, \gamma) \rightarrow ^{97}\text{Ru}(\beta)$, $^{96}\text{Mo}(d, n)$, $^{97}\text{Mo}(p, n)$
^{98}Tc	$1.5 \times 10^4\text{s}$	β^- , γ	$^{98}\text{Mo}(p, n)$, $^{97}\text{Tc}(n, \gamma)$
^{99}Tc	$2.12 \times 10^5\text{a}$	β^-	裂变, $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)$, $^{99}\text{Mo}(\beta)$
^{99m}Tc	6.0h	IT, γ	裂变, $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)$, $^{99}\text{Mo}(\beta)$
^{100}Tc	15.8s	β^- , γ	$^{99}\text{Tc}(n, \gamma)$, $^{100}\text{Mo}(p, n)$, $^{103}\text{Rh}(n, \alpha)$
^{101}Tc	14.3min	β^- , γ	$^{100}\text{Mo}(n, \gamma)$, $^{101}\text{Mo}(\beta)$, $^{101}\text{Ru}(n, p)$
^{102}Tc	6.3min	β^- , γ	裂变, $^{102}\text{Ru}(n, p)$
^{102m}Tc	4.3min	β^- , γ	^{102}Mo 的子体
^{103}Tc	50s	β^- , γ	裂变, $^{104}\text{Ru}(n, np)$
^{104}Tc	18.0min	β^- , γ	裂变, $^{104}\text{Ru}(n, p)$
^{105}Tc	7.7min	β^- , γ	裂变
^{106}Tc	36s	β^- , γ	裂变
^{107}Tc	21s	β^- , γ	裂变
^{108}Tc	5.0s	β^- , γ	
^{109}Tc	1s	β^- , γ	
^{110}Tc	0.83s	β^- , γ	
^{149}Re		α	
^{150}Re		α	
^{161}Re	0.01s	α	^{60}Ni 轰击 Ag
^{162}Re	0.1s	α	^{60}Ni 轰击 Ag
^{163}Re	0.26s	α	^{60}Ni 轰击 Ag

续表 3.1

同位素	半衰期	蜕变类型	主要生产方式
^{164}Re	0.9s	α	^{58}Ni 轰击 Ag
^{165}Re	2.4s	α	^{58}Ni 轰击 Ag
^{166}Re	2.2s	α	$^{93}\text{Nb}(^{84}\text{Kr}, \alpha 7n), ^{89}\text{Y}(^{84}\text{Kr}, 7n)$
^{167}Re	2.0s	α	$^{93}\text{Nb}(^{84}\text{Kr}, \alpha 6n), ^{89}\text{Y}(^{84}\text{Kr}, 6n)$
^{168}Re	5.5s	α	$\{^{108}\text{Cd}(^{63}\text{Cu}, 2pn), ^{117}\text{Ag}(^{63}\text{Cu}, pn)$ $^{109}\text{Ag}(^{63}\text{Cu}, p3n), ^{116}\text{Pd}(^{63}\text{Cu}, 5n)$
^{169}Re		α	$^{108}\text{Cd}(^{63}\text{Cu}, 2p), ^{109}\text{Ag}(^{63}\text{Cu}, p2n),$ $^{110}\text{Pd}(^{63}\text{Cu}, 4n)$
^{170}Re	9s	$\beta^+, \text{EC}, \gamma$	$^{159}\text{Tb}(^{16}\text{Ne}, 9n)$
^{172}Re	30s	$\beta^+, \text{EC}, \gamma$	$^{159}\text{Tb}(^{16}\text{Ne}, 7n)$
^{173}Re	36s		
^{174}Re	2.2 min	γ	^{16}O 轰击 Ho , ^{22}Ne 轰击 Tb
^{175}Re	5min		^{16}O 轰击 Ho , ^{22}Ne 轰击 Tb
^{176}Re		EC, γ	^{16}O 轰击 Ho , ^{22}Ne 轰击 Tb
^{177}Re	17min	$\beta^+, \text{EC}, \gamma$	质子轰击 W, Au, Hg
^{178}Re	15min	$\beta^+, \text{EC}, \gamma$	质子轰击 W, Au, Hg
$^{178\text{m}}\text{Re}$	50min	β^+	
^{179}Re	20min	EC, γ	质子轰击 W, Au, Hg, $^{180}\text{W}(p, 2n)$
^{180}Re	2.4min	$\beta^+, \text{EC}, \gamma$	$^{182}\text{W}(p, 3n)$
	20h	$\beta^+, \text{EC}, \gamma$	质子轰击 W, Re
	18min		质子轰击 Re
^{181}Re	18h	β^+, γ	$^{181}\text{Ta}(\alpha, 4n)$
	19h	EC, γ	$^{182}\text{W}(p, 2n)$
^{182}Re	12.7h	$\beta^+, \text{EC}, \gamma$	$^{181}\text{Ta}(\alpha, 3n), ^{182}\text{W}(p, n), ^{182}\text{Os}$ 子体
	64.0h	EC, γ	$^{181}\text{Ta}(\alpha, 3n), ^{182}\text{W}(p, n)$
^{183}Re	68d	EC, γ	$^{181}\text{Ta}(\alpha, 2n)$
	71d	EC, γ	$^{181}\text{Ta}(\alpha, 2n)$
^{184}Re	38d	EC, γ	$^{181}\text{Ta}(\alpha, n), ^{184}\text{Re}(n, 2n)$
			氘, 质子轰击 W
$^{184\text{m}}\text{Re}$	166d	EC, γ	同 ^{184}Re
	169d	IT, γ	
$^{184\text{m}}\text{Re}$	2.2d	EC 或 IT, γ	$^{181}\text{Ta}(\alpha, n), ^{184}\text{W}(p, n)$
^{185}Re	丰度 37.500%	稳定	
^{186}Re	1h		质子轰击 W, Re
^{187}Re	90.64h	$\beta^-, \text{EC}, \gamma$	$^{187}\text{Re}(n, \gamma)$

续表 3.1

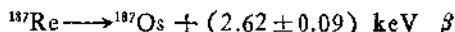
同位素	半衰期	蜕变类型	主要生产方式
^{187}Re	$4.3 \times 10^{10}\text{a}$ 丰度 62.500%	β^-	
^{188}Re	16.9h	β^-, γ	$^{187}\text{Re}(n, \gamma)$
$^{188\text{m}}\text{Re}$	18.7min	IT, γ	$^{187}\text{Re}(n, \gamma)$
^{189}Re	24.3h	β^-	$^{186}\text{W}(\alpha, p), ^{181}\text{Os}(n, p),$ $^{190}\text{Os}(n, pn), ^{192}\text{Os}(d, \alpha n)$
$^{189\text{m}}\text{Re}$	140d	$\beta^-, \text{IT}, \gamma$	$^{186}\text{W}(\alpha, p)$
$^{189\text{m}_2}\text{Re}$	43d	β^-, γ	
$^{189\text{m}_1}\text{Re}$	$\geq 5\text{a}$	β^-	中子轰击 Re
^{190}Re	2.8min	β^-, γ	$^{192}\text{Os}(d, \alpha), ^{190}\text{Os}(n, p)$
$^{190\text{m}}\text{Re}$	2.8h	$\beta^-, \text{IT}, \gamma$	$^{192}\text{Os}(d, \alpha), ^{190}\text{Os}(n, p), ^{193}\text{Ir}(n, \alpha)$
^{191}Re	9.8min	β^-	$^{192}\text{Os}(n, np)$
^{192}Re	6s	β^-, γ	$^{192}\text{Os}(n, p)$

注: EC(electron capture) 表示电子俘获;

IT (isomeric transition) 表示同质异能跃迁。

β 蜕变能而求出的计算值为 98.911, 两者结果非常符合。 ^{99}Tc 的核转动量子数 $I = \frac{9}{2}$, 核磁矩 $\mu = +5.657\mu_k$, 四极矩为 0.3 靶 (靶 = 10^{-24} 厘米² · 核⁻¹, 是核反应的截面单位)。铇的同位素列于表 3.1。

铼虽然也有许多同位素存在, 但是自然界中只以 ^{185}Re 和 ^{187}Re 两种同位素形式存在。 ^{185}Re 的丰度为 37.500%, 质量数为 184.9530; ^{187}Re 的丰度为 62.500%, 质量数为 186.9560。在化学上只有两种天然同位素才是有意义的。 ^{185}Re 是稳定的同位素, ^{187}Re 是一种微弱的 β 放射源, 其半衰期为 $(4.3 \pm 0.5) \times 10^{10}\text{a}$, 其 β 射线的能量很小以致只有用很复杂的仪器方能探测到:



除了这两种天然同位素外, 用人工方法已经制得质量数从 159 至 192 的多种铼的同位素。兹将铼的同位素列于表 3.1,

3.1.5 锝和铼的分析测定

1. 锝的分离和测定

锝能以硫化物的形式从盐酸溶液中沉淀出来, 早期曾用硫化铼作为载体使其共沉淀出来。后来又发现在氯化氢气流中蒸馏高价锝和铼的硫酸溶液, 铼可蒸出(可能以 ReO_3Cl 的形式), 而锝由于还原作用而不能蒸出, 可达到分离目的。若有氧化剂存在时则锝也可蒸出。其它分离锝的手段还有: TcO_4^- 可在 $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的强碱性溶液中用吡啶有效地萃取出来; 在 K_2CO_3 溶液中用丁酮也能有效地萃取 TcO_4^- ; $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$ 可用氯仿从碱性溶液中萃取出来; TcO_4^- 的酸性溶液可用醇、酮、醚、酯、胺等萃取; 低价锝如 TcCl_2^{2-} 可用三辛基磷氧化物的环己酮溶液从 6 M 盐酸溶液中有效地萃取出来; 控制电解电位可以把锝从铼、钼中分离出来; 纸上电泳技术也已用来分离锝、铼、钼三种元素。

锝的测定方法有重量、比色、分光光度、极谱、质谱、中子活化、X 射线荧光等方法, 由于锝是放射性元素, 还可用放射性测量法测定。

早期测定锝的方法是测量 ^{99}Tc 的 β 放射性, 方法是灵敏的, 但因 β 粒子能量较低, 自吸收和基质反射等因素使误差增大, 因此现在用此测量技术只是为了半定量的目的。采用窗口很薄的钟形计数器, ^{99}Tc 的检出极限为 $0.1 \mu\text{g}$ 。对于锝的短寿同位素 $^{99\text{m}}\text{Tc}$, $^{97\text{m}}\text{Tc}$ 和 $^{95\text{m}}\text{Tc}$, 情况就不同了, 它们放射 γ 射线, 探测的灵敏度很高, 可达 10^{-16} g 。

锝的重量分析, 可在微量天平上称量高锝酸四苯砷或高锝酸硝酸灵等(硝酸灵为 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, 英文名 nitron), 这两个盐的溶解度略大于相应的铼化合物。 Tc_2S_7 较难达到定量分析的要求。

分光光度法测定锝, 最简单的方法是测定高锝酸根离子在 246.0 nm 和 189.0 nm 处的特征峰值, 消光系数分别为 6220 和 2360。由于高铼酸根离子在 235.0 nm 处的吸收峰是不干扰的, 该法可同时测定锝和铼两种元素。

另一种铈的分光光度法测定通常采用低价状态的铈与适当试剂生成有色络合物的技术。试剂为硫氰酸盐、3,4-二巯基甲苯、硫脲、巯基乙酸 (thioglycolic acid $\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$)、甲苯硫酚、 α -糠偶酰二肼 (α -furildioxime)、铁氰化钾、磺基水杨酸、 α -皮考啉酸 (α -picolinic acid)、二苯卡巴腓等。

此外,由于铈具有多种价态,故可用极谱法进行定量分析。用质谱分析可以测定 ^{140}Ce 、 ^{142}Ce 和 ^{144}Ce 。中子活化分析曾经用于探测是否存在天然的 ^{140}Ce 。X射线荧光分析也已应用于铈的测定,检出极限为 $4\mu\text{g}$ 。

2. 铈的分离和测定

4价或7价的铈都能以硫化物的形式从盐酸溶液中沉淀出来。这些硫化物用稀的 H_2O_2 溶液处理,很容易转变为高铈酸。因为高铈酸可以从80%的硫酸溶液中于 $270-290^\circ\text{C}$ 蒸馏出来,所以与硫化物组的其它元素的分离是相当容易的。由于铈的主要来源是钼矿,通常是钼冶炼厂的副产物,因此铈钼分离是必然遇到的问题。除了上述的传统方法外,铈钼分离可采用溶剂萃取、离子交换及色谱技术等方法。其中溶剂萃取和离子交换法不再赘述。吸附色谱技术是将含有铈和钼的 $0.98\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液流经活性炭色谱柱,然后再用一份 $0.98\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液淋洗色谱柱,除去吸附能力较低的钼,最后用沸腾的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaOH}$ 溶液将铈定量地转移下来。

铈的测定方法有重量、容量、比色、分光光度、极谱、安培滴定及中子活化等方法。

重量法中早期曾用过称重 Re_2S_7 的方法,但现在 Re_2O_7 已不再被认为是合适的称重形式,但仍不失为一种有用的定量分离手段。目前常采用的称重形式是难溶的高铈酸四苯肼或高铈酸硝酸灵。但要注意的是一些常见的离子,特别是高氯酸根和卤素离子是有干扰的,对于硝酸灵,硝酸根也干扰。

铈的容量分析可以利用高铈酸的强酸性用标准碱直接滴定,

也可利用二氧化铼的还原性质在稀硫酸溶液中用硫酸铁(III)、重铬酸钾或硫酸铈(IV)等方法进行氧化还原滴定。

分光光度法和比色法测定铼,除了利用 ReO_4^- 本身在235.0nm处的特征吸收峰的直接测定以外,大多数方法都是用氯化亚锡等还原剂在酸性溶液中将 ReO_4^- 还原到 Re(IV) 或 Re(V) 的低价状态与各种显色试剂生成有色络合物进行测定的,显色试剂的种类很多,与铈的测定试剂类似。例如与 NCS^- 形成的红色络合物多年来一直是比色法测定铼的基础,但对络合物的组成直到近年来才证实为 Re(NCS)_6^- 和 Re(NCS)_5^{2-} 。

此外,铼的极谱法测定是利用 ReO_4^- 在 $4\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 或 HClO_4 溶液中的三电子还原波为基础的。安培滴定是用2价铬盐还原 ReO_4^- 进行的。铼的中子活化分析,是将含铼的岩石样品置入反应堆中用中子照射,通过 (n, γ) 反应生成 ^{186}Re 和 ^{187}Re , 让半衰期短的 ^{186}Re 衰变完后将 Re 从岩石样品中萃取出来,加载体铼以分离出样品中的 ^{186}Re , 然后测定其放射性。

3.1.6 铈和铼的生物活性

铈的生理效应研究尚少,铈化合物的化学毒性数据也未见报道。动物试验的结果认为大部分引入体内的铈会被多数器官很快地排除,只有甲状腺内的浓度较高,约占所引入放射性的13—24%,有可能导致 β 辐射损伤。铈及其化合物的操作必须遵循操作放射性物质的一般注意事项。在实验室里操作50mg以下的 ^{90}Tc 时,不需要特别的屏蔽设施,这是因为它不放射 γ 射线,实验器皿的器壁已足够阻挡其 β 射线。但当操作较大数量时,由于二次X射线变为主要因素,就应该考虑阻挡辐射的问题,还要有严格的防止铈及其化合物的粉尘的蒸汽泄漏的措施和检测的手段。制备实验应该在通风良好的通风柜中进行,处理气态或有较高蒸汽压的化合物时,要格外小心避免污染。如果不能在封闭的系统中进行反应,则必须尽可能将生成的气态副产物或随气流带出的放射性颗粒吸收到盛有氧化剂的碱性溶液的洗气瓶中,以免逸入空

气之中。

铼的生物活性研究也很少。动物试验表明由高铼酸铵载带的放射性同位素 ^{186}Re 只有很小一部分能留在甲状腺等器官中。由于铼的丰度十分小，铼的天然同位素 ^{187}Re 的放射性也微不足道，所以铼的操作不需要任何屏蔽措施。

3.2 金属铟和铼及其合金

3.2.1 金属铟和铼的制备

金属铟的制备可在具备严格的安全条件下进行。可用氢气在 $700\text{--}900^\circ\text{C}$ 下还原高铟酸铵得到银灰色的纯铟粉，也可用氢气在 1100°C 时还原七硫化二铟制取。 NH_4TcO_4 在 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液中电解，在铜阴极上可得到光亮的纯铟镀层。还可在赤热条件下分解 $(\text{NH}_4)_2\text{TcCl}_6$ 得到纯铟粉。

金属铼的制备，现在采用高铼酸铵在高温下用氢气还原的方法，这样制得的纯铼粉能满足近代质谱仪中无钾铼灯丝的要求。过去也常用氢气还原高纯 KReO_4 来制取铼。先于 520°C ，再于 1000°C ，还原制得的铼粉，虽用水及稀酸反复洗涤，但总有 0.4% 的钾难以除去而影响其加工及产品性能，所以已逐渐趋于淘汰。在实验室中还可多种方法制备高纯金属铼。铼的卤化物、铼的羰基化合物或六氯铼(IV)酸铵的热分解可制得铼镜。广泛地研究过铼的电解，最好的方法是电解 NH_4ReO_4 的 H_2SO_4 溶液，在阴极上得到光亮的纯铼镀层。含有微量钾的铼粉，可通氯气加热氯化，制得低沸点(330°C)的 ReCl_5 ，然后在不高于 10°C 的水中水解歧化生成水合二氧化铼，滤出真空干燥后，用氢气高温还原为纯铼。

3.2.2 金属铟和铼的物理性质

铟和铼都是银灰色有光泽的金属，在潮湿的空气中表面会逐渐失去光泽。纯铼片的金属光泽可以保持数年之久。铟和铼的金

属晶体都属六方晶系,由 12 配位的金属原子按六方密堆积排列而成,空间群为 $P6/mmc$ 。它们的物理性质列于表 3.2。铈的熔点低于同周期相邻元素(钼 2620°C , 钨 2450°C), 铈的熔点在同周期相邻元素之间(钨 3400°C , 钼 2700°C)。铈的熔点在所有金属元素中仅次于钨, 在所有元素中仅次于碳(3550°C)和钨。铈和铈都具有

表 3.2 金属铈和铈的物理性质

性 质	铈	铈
原子序数	43	75
熔点($^{\circ}\text{C}$)	2250 ± 50	3180
沸点($^{\circ}\text{C}$)(估算值)	4700	5926
比重($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	11.50	21.04
原子量	98.9062	186.207
晶格常数 (pm)	$a = 274.3, c = 440.0$	$a = 276.0, c = 445.8$
第一电离势 (eV)	7.28	7.87
晶体熵 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	31.0 ± 0.8	37.2 ± 1.2
磁化率 (cgs)	2.70×10^{-4}	0.69×10^{-4}
金属半径(12配位)(pm)	135.8	137.3
超导跃变温度 (K)	7.7	2.42
基态电子排布	$[\text{Kr}]4d^35s^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^36s^2$
热导率($0-100^{\circ}\text{C}$)($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)		0.400
电阻率(20°C) ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)		19.3
电阻率温度系数($^{\circ}\text{C}^{-1}$)		3.95×10^3
比热(20°C)($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)		25.1
弹性模数 (Pa)		0.46

弱的顺磁性。它们的原子半径分别和钨、钼相接近,而与铈相差甚远(钨 133.6 pm, 钼 138.6 pm, 铈 126.8 pm)。金属铈具有令人瞩目的高超导跃迁温度。光谱数据指出, 铈的外层价电子构型为 $5d^36s^2$, 与铈相似,而与铈不同。

3.2.3 金属铈和铈的化学性质

金属铈和铈的化学性质很相似。块状的铈和铈在空气中是稳定的, 海绵状或粉状的金属则比较活泼。在空气或氧中, 铈加热到 500°C 时燃烧生成 Tc_2O_7 , 铈加热到 $350-400^{\circ}\text{C}$ 时燃烧生成

Re_2O_7 而升华。铼在氟中燃烧生成 TcF_5 和 TcF_6 的混合物, 铌则生成 ReF_5 和 ReF_6 的混合物。铼与氯气反应生成 TcCl_4 和其它含氯化物的混合物, 铌于 $400-500^\circ\text{C}$ 与氯反应时 $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$ 为主要产物。铌还能和溴化合生成 $\text{Re}_2\text{Br}_{10}$ 。但不能和碘反应。在升温条件下, 铼和铌都能和硫反应生成二硫化物。铼和铌都不能与氮气反应。铼在 910°C 时晶格扩张吸收大约 1% 的碳, 也能与碳反应生成六方面心晶格的 TcC , 铌不能生成稳定的碳化物, 但可溶解 0.8% 的碳成为固溶体, 当含碳 1.3% 时形成低共熔体。在潮湿的空气中, 海绵状的铼和铌均可缓慢地被氧化成含氧酸。铼和铌都能溶解于稀硝酸、浓硝酸、浓硫酸、王水及溴水中, 反应速度取决于颗粒大小和样品的性质, 但是它们不溶于氢卤酸中。铼和铌均可溶于中性或酸性的 H_2O_2 溶液中, 铌还可溶于碱性的 H_2O_2 中, 但铼却不能, 在强碱性的 H_2O_2 中铼也有明显的溶解。铌在有氧化剂如 KNO_3 , Na_2O_2 等存在时与 NaOH 共熔, 也生成高铌酸盐。铼的电化学性质介于铌和锰之间, 而更接近于铌, $\text{MO}_4^-/\text{MO}_2$ 的氧化还原电位从锰到铼跳跃般地下降, 使 TcO_4^- 成为铼最稳定的离子之一, ReO_4^- 则更是铌的最稳定的离子。

3.2.4 铼和铌的合金

铼比铌更耐腐蚀, 在放射性不形成危害的条件下, 铼的合金是很有前途的。铼与锆、铌、钼的合金 ZrTc_6 , NbTc_3 , MoTc 具有良好的超导性质。铼与铌、钨、钽能形成固溶体。铼和其它过渡金属如钪、钛、锆、钪、钒、铌、钽、锆、钨、钼、铁、钴、镍、铈、钡、铂、铪、铌等均能形成合金, 在与钪、钛、锆、钪、钽的合金中发现了与 $\alpha\text{-Mn}$ 同构的相。与许多稀土金属形成 RETC_2 型金属间化合物。与铀、钍等也可形成合金。与汞能形成汞齐。与铝组成的金属间化合物已被仔细地研究过。此外一些三元合金如 U-C-Tc , V-Al-Tc , Mo-Nb-Tc , Be-Re-Tc 等也已有报道, 更有多元合金也有研究, 例如 Ru-Mo-Rh-Pd-Tc 。铼与铜的合金也于 1985 年有报道。

大多数铼合金都保持铼的耐腐蚀性，特别是加入少量的硼、硅、钼等元素后，产生非常坚硬的性质。铼与许多金属都可形成合金。近年来仔细地研究了铼与铝、钨、铁、钴、镍、钨、钼、钨、钼系元素的二元体系的相图，以及铼与铋、铀、稀土元素的金属间化合物。铼的二元、三元和多元合金研究极多，简直达到了难以计数的地步。研究最多的是 Re-Mo、Re-W 合金。Re 在 Mo 中的溶解度极限约 47%（重量百分比），小于 47% 的 Re-Mo 合金为体心立方（bcc）固溶体。刚刚超过此极限时，合金的延展性突然增加。与钨不同，50% 的 Re-Mo 合金具有优良的延展性，即使在低于液氮的温度下仍如此，因此它可以冷加工也可以热加工，还可以焊接。铼加入钨中也改善了钨的性质，25% 的 Re-W 合金是体心立方固溶体，它也有延展性，而且具有很低的从延展到发脆的转变温度。有两种 Re-W 合金已经商品化：一种是 3% Re-W 合金，可以用作加热灯丝；另一种是 25% 的 Re-W 合金，它被制成片、棒、丝等以供各种需求之用。铼和铼钨、铼钼合金可用粉末冶金法冶炼。经过筛分、粉末混合后，在 210—340 MPa 的压力下压成合金棒，然后必须在氢气中或真空下于 1200℃ 烧结。对于铼钨合金因扩散速度较慢烧结温度必须尽可能地提高，以防止形成富铼的脆性 σ 相。采用预合金颗粒效果较好，这样可使 Re-W 合金的烧结温度降低到 2200℃。Re-Mo 和 Re-W 合金也可以用电子束或电弧熔融法来冶炼。

3.3 氧化数为 0 的铼和铼的化合物

羰基铼 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 和羰基铼 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 在铼和铼的金属有机化合物一节中介绍。

其它零价化合物几乎没有。曾有零价羰基络合物 $\text{K}_4\text{Re}(\text{CN})_6$ 的报道，但是证据尚不足。

3.4 氧化数为 $\pm I$ 的锝和铼的化合物

氧化数为 $-I$ 的锝和铼化合物只有 $[\text{Tc}(\text{CO})_5]^-$ 或 $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ 的碱金属盐类。它们在锝和铼的金属有机化合物一节中介绍。

氧化数为 $+I$ 的铼化合物极大多数是羰基络合物，近年来发展很迅速，也归入金属有机化合物一节中介绍。

本节中介绍氰络合物、异氰络合物和氮络合物。

3.4.1 氰络合物

$\text{K}_3\text{Tc}(\text{CN})_6$ 可用钾汞齐在隔绝空气和有过量氰化钾存在条件下还原高锝酸钾溶液制得，再将灰绿色的残渣在水中重结晶纯化。 $\text{K}_3\text{Tc}(\text{CN})_6$ 为淡绿色晶体，属面心立方晶格， $a_0 = 1216.0\text{pm}$ 。曝露于空气中晶体绿色会加深。在溶液中被空气氧化为 $[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$ 离子。

$\text{K}_3\text{Re}(\text{CN})_6$ 可用钾汞齐在隔绝空气和有过量氰化钾存在条件下还原高铼酸钾或六铼铼(IV)酸钾溶液制得。它为绿色晶体，可以无结晶水也可带 3 个结晶水分子，属面心立方晶格， $a_0 = 1203.3\text{pm}$ ， $z = 4$ 。极谱研究也证实了 $\text{Re}(I)$ 价态可被 CN^- 所稳定。另有报道用 KBH_4 在过量 KCN 存在时还原 $\text{K}_2\text{ReO}_2(\text{CN})_4$ ，或 K_2ReCl_6 也可制备 $\text{K}_3\text{Re}(\text{CN})_6$ ，但证据尚不充分。

3.4.2 异氰络合物

$[\text{Tc}(\text{CNR})_6]^+$ 可用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 在相应配体存在下还原 $[\text{TcO}_4]^-$ 制得。R 可以是甲基、特丁基、环己基和苯基。 $[\text{Tc}(\text{CNR})_6]^+$ 对空气和水是稳定的。循环伏安测量显示，烷基衍生物在 0.85V 被氧化，苯基衍生物在 1.18V 被氧化（参比电极为饱和甘汞电极）。

$[\text{Re}(\text{CNR})_6]^+$ 也能用相似方法制得，性质相似。

3.4.3 氮络合物

钨的 I 价氮络合物尚未见报道。铼则可形成一系列典型的氮络合物 $\text{ReX}(\text{N}_2)(\text{L})$ ，其中 $\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br ， $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ 等或 $\frac{1}{2}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ 等，它们是土黄色的。在氯仿溶液用氯气氧化，一般地得到 $\text{Re}(\text{III})$ 或 $\text{Re}(\text{V})$ 衍生物。但是 $\text{ReCl}(\text{N}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ 的氧化却得到一种紫色顺磁性的化合物 $[\text{ReCl}(\text{N}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\text{Cl}$ ，这是一种不太稳定的 $\text{Re}(\text{II})$ 络合物。有报道称，从分子 N_2 可以直接制备 $[\text{ReCl}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ 。

3.5 氧化数为 III/2 的铼的化合物

跟钨不同，铼出现了一个氧化数为 $\frac{\text{III}}{2}$ 的化合物。

$\text{Re}_2\text{Cl}_3(\text{Ph}_2\text{PPy})_3$ 能在甲醇中用 $\text{Re}_2\text{Cl}_6(\text{PBu}^t_3)_2$ 和 Ph_2PPy 反应制得，它是一种紫红色晶体。X 射线结构分析指出，6 个苯环之一的邻位与铼原子有键合作用，使结构显得更有特色。两个氯原子位于稍微偏离的 $\text{Re}-\text{Re}$ 连线上， $\text{Re}-\text{Re}$ 键距为 223.6 pm，相应于三重键。图 3.2 为其沿 $\text{Re}-\text{Re}$ 键轴方向的结构视图。

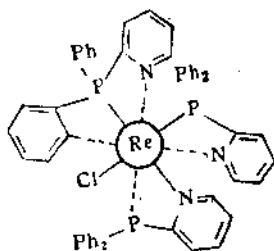


图 3.2 $\text{Re}_2\text{Cl}_3(\text{Ph}_2\text{PPy})_3$ 的结构视图

3.6 氧化数为 II 的钨和铼的化合物

被确证的氧化数为 II 的钨和铼的化合物至今为数较少。主要是少数单核的 ReX_2L_4 ， ReXL_5^+ 及不太稳定的双核和三核化合

物。但是相邻元素的 d^5 价态如 Mn^{II} , W^I , Os^{III} 却是相当稳定的,从这个观点来预测,有可能在将来会合成出更多 Tc^{II} 和 Re^{II} 的化合物。

3.6.1 卤化物

铼丝于五氟化磷中爆炸,据认为生成了二氟化铼。 ReI_3 失去 I_2 可形成 ReI_2 。这些卤化物的存在证据尚不充足。

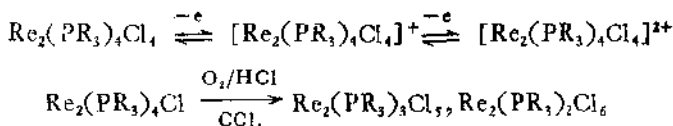
3.6.2 络合物

锝的 II 价络合物更少。 $TcCl_3(NO)(PMe_2Ph)_2$ 能容易地从 $TcCl_3(PMe_2Ph)$ 制得。 $Tc(diars)_2X_2$ 可以相应的 III 价化合物 $[Tc(diars)_2X_2]ClO_4$ 用次磷酸盐还原制得, $X = Cl, Br, I$, diars 为邻苯撑二(二甲基膦)。 $O-C_6H_4(ArMe_2)_2$ $Tc(diphos)_2X_2$ 也可从相应的 III 价化合物 $[Tc(diphos)_2Cl_2]Cl$ 还原制得, $X = Cl, Br$, diphos 为 1,2-二(二苯基膦)乙烷。这些化合物的颜色与磁矩列于表 3.3 $Tc(II)$ 的亚磷酸酯络合物也已制得, $Tc[PhP(OEt)_2]_2Cl_2$ 属单斜晶系, $Tc-P$ 距离为 241 pm。

表 3.3 一些锝 (II) 配合物的性质

化 合 物	颜色	磁矩 (BM) 20°C
$Tc^{II}(diphos)_2Cl_2$	黄绿	2.05
$Tc^{II}(diphos)_2Br_2$	黄	2.28
$Tc^{II}(diars)_2Cl_2$	黄	1.9—2.1
$Tc^{II}(diars)_2Br_2$		1.9—2.1
$Tc^{II}(diars)_2I_2$	棕	1.9—2.1

铼的 II 价络合物相对稍多些。 $Re_2(PR_3)_4Cl_2$ 可从 $Re_2Cl_8^{2-}$ 在相应配体存在下用 $NaBH_4$ 还原制得,反应时间只需 1 h, 产率也较高 [同时还有 $Re(IV)$ 氢络合物 $Re_2H_8(PR_3)_4$ 生成]。这类络合物可以发生下述氧化还原反应而不影响到 $Re-Re$ 键:



铼的三核化合物 Re_3Cl_9 ，也能被含氮配体 (L) 还原而不破坏 $\text{Re}-\text{Re}$ 键，生成一种反磁性的 $(\text{ReLCl}_2)_3$ 化合物，它的电子光谱类似于三核化合物，并且可被氧化为 $\text{Re}_3\text{Cl}_9^{2+}$ ，因此被认为含有由成桥氯原子相联结的 $\text{Re}_3\text{L}_3\text{Cl}_6$ 单位。

Re(II) 的离子 $\text{Re}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2\text{Cl}^+$ ， $\text{Re}(\text{N}_2)(\text{PR}_3)_4\text{Cl}^+$ 和 $\text{Re}(\text{CO})(\text{dppe})_2\text{Cl}^+$ 可以分别通过温和的氧化反应从 $\text{Re}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2\text{Cl}$ ， $\text{Re}(\text{N}_2)(\text{PR}_3)_4\text{Cl}$ 和 $\text{Re}(\text{CO})(\text{dppe})_2\text{Cl}$ 制得， dppe 即为 diphos 。

黄棕色的 $\text{Re}(\text{diars})_2\text{Cl}_2$ 、绿色的 $\text{Re}(\text{diars})_2\text{Br}_2$ 和绿色的 $\text{Re}(\text{diars})_2\text{I}_2$ 可用亚锡酸钠分别还原相应的 3 价化合物 $[\text{Re}(\text{diars})_2\text{X}_2]\text{ClO}_4$ 制得。

$[\text{Re}(\text{dth})\text{Br}_2]_2$ 可由 $\text{Re}_2\text{Br}_8^{2-}$ 与 dth 反应制得， dth 为 2,5-二硫代己烷。该 II 价络合物的结构尚属未知。同样的配体 dth 和 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 反应，得到的却是 Re(III) 的单核络合物 $\text{Re}(\text{dth})_2\text{Cl}_3$ 和混合价态的双核络合物 $\text{Re}_2(\text{dth})_2\text{Cl}_5$ 的混合物。

此外，还有一些 Re(II) 的金属有机化合物。 $\text{Re}_2^{\text{II}}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ 可由 ReCl_5 与 $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgX}$ 反应制得， $\text{Li}_2[\text{Re}_2^{\text{II}}(\text{CH}_3)_6]$ 可由 ReCl_5 与 LiCH_3 作用制得， $\text{ReI}_4(\text{CO})_2^-$ 可用乙醇钾在丙酮中与 $\text{ReI}_4(\text{CO})_2^-$ 反应制得， $\text{ReI}_2(\text{CO})_4$ 可用 $\text{ReI}_4(\text{CO})_2^-$ 在热的乙醇中与 CO 反应制得， CO 也可使双核络合物 $\text{Re}_2(\text{PR}_3)_4\text{X}_4$ 中的 $\text{Re}-\text{Re}$ 键断裂而生成顺磁性的 Re(II) 羰基络合物——反式 $\text{Re}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$ 。

3.7 氧化数为 III 的铼和铱的化合物

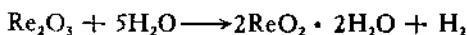
为数众多的 Tc(III) Re(III) 化合物绝大部分是络合物，即

使是 Re(III) 的卤化物也被证明为三核的簇状化合物。

3.7.1 氧化物

铼没有出现 3 价氧化物。

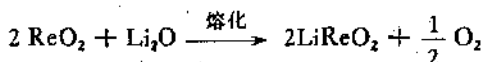
Re_2O_3 的水合物有两种制法。三氯化铼在隔绝空气条件下用碱液水解或用硼氢化钠还原高铼酸铵水溶液都可制得黑色的 $\text{Re}_7\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。干燥后组成符合于 $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。该化合物在隔绝空气条件下于 200°C 失去 1 分子水, 500°C 完全水解为 Re 和 ReO_2 。文献还报道了该化合物的热力学参数。水溶液中还有另一种分解反应也可自发进行:



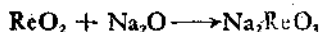
3.7.2 三元氧化物

深紫色的 Tc(III) 三元氧化物 NaTcO_2 可由 TcO_2 , Tc 和 Na_2O 或者 NaTcO_4 , TcO_2 , Tc 和 Na_2O 以适当比例混合后, 在 600°C 下加热 10 h 而制得。但是它不能由 TcO_2 与 Na_2O 反应直接制取。

LiReO_2 则是由 ReO_2 与 Li_2O 共熔制得的, 它与 LiWO_2 结构相同。熔融反应中发生了歧化:



奇怪的是 NaReO_2 未能制得, 却生成了 Re(IV) 三元氧化物:



3.7.3 卤化物

相当令人惊奇的是, Tc(III) 的卤化物至今一个也没有得到过。 Re(III) 的卤化物有氯、溴、碘 3 种, 虽然三氯化铼和三溴化铼早在本世纪 30 年代就已制得, 但是又过了 30 多年人们才弄清了它们的结构。

ReCl_3 的最佳制备方法是用 ReCl_5 在氮气中热分解生成 Cl_2 和 ReCl_3 :



少量 ReCl_3 的制备可用硫酸氯与铼粉反应等方法合成。 ReCl_3 最初是由 Ag_2ReCl_6 热分解制得的, 该反应并不生成预期的 ReCl_3 :



ReCl_3 是深红色的晶体, 在惰性气体中加强热转为绿色蒸汽, 在真空中于 500°C 升华。一般认为 ReCl_3 在 360°C 时开始分解成金属铼和氯气。仔细地测定了升华过的 ReCl_3 的晶体结构, 如图 3.3 所示, 它是三聚体 $\text{Re}_3(\text{Cl})_3\text{Cl}_6$, 内部的成桥氯原子 Cl_3 是

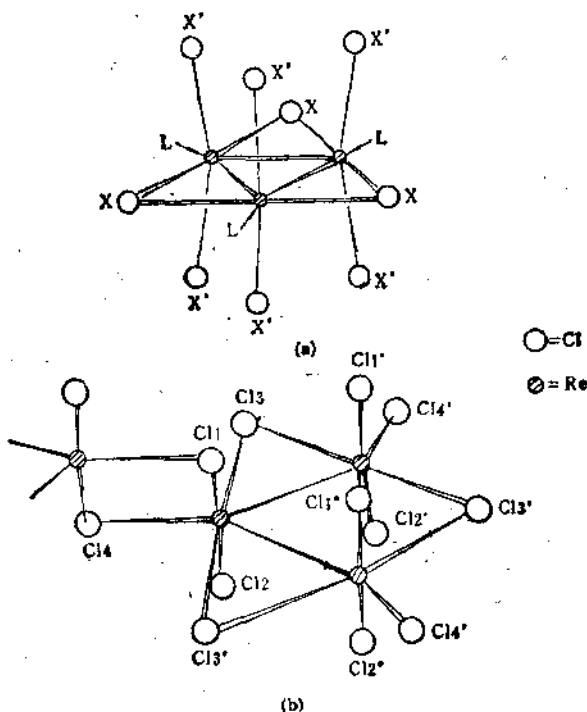


图 3.3 (a) 孤立的 Re_3X_3 , 具有 D_{3h} 对称性, Re_3X_3 平面上的桥卤原子为 X , 端基卤原子为 X' , 每个 Re 原子上标 $\text{L} \rightarrow$ 处为附加配体配位位置;
(b) 三氯化铼中 Re_3Cl_3 簇状物的结构。

和3个铼原子所构成三角形共平面的。 Re_3Cl_9 是通过该平面内的Cl4及平面外的Cl1而与另一簇相桥连。这一簇中的Cl1原子相当于下一簇中的Cl4原子。在三角形平面向下的Cl2原子是位于端点的非桥联氯原子。所以，每一簇中有3个内部桥氯原子，3个平面外端基氯原子，3个平面内的外部桥氯原子以及3个平面外的外部桥氯原子。 Re_3Cl_9 簇合物的热稳定性很好，在大约650℃时， Re_3Cl_9 占气态化合物的90%以上。 ReCl_3 在250—300℃时能被氢气还原成金属铼。在氧气中加热生成 ReOCl_4 和 ReO_2Cl_2 。 ReCl_3 溶于水生成红色溶液并缓慢地水解，最终产物为 $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。它还溶于丙酮、甲醇和乙酸。在四氢噻吩中测得其分子量为885， ReCl_3 的计算值为887。它溶于液氨，蒸汽压等温线表明存在氨合物，组成为 $\text{ReCl}_3 \cdot 14\text{NH}_3$ ， $\text{ReCl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$ 和 $\text{ReCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。它溶于盐酸中成为不易被氧化的稳定的红色溶液，加入适当的阳离子可得到氯络合物，但不是简单的 ReCl_4^- 离子而是同 ReCl_3 本身一样的多聚物。它与膦类加合生成 $\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{PR}_3)_3$ 。

ReBr_3 可用 ReBr_5 或 Ag_2ReBr_6 热分解而制得。也可在500℃时将液溴与铼作用，然后在室温下将生成的溴化物的混合物溶于苯，在80℃蒸发至干而得。 ReBr_3 是红褐色晶体，与 ReCl_3 一样也是三核的。溶于丙酮、乙醇和乙醚，溶解后成为稳定的溶液。但它在水中比 ReCl_3 更易水解。溶于液氨生成氨合物 $\text{ReBr}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 。

ReI_3 不能直接从单质直接合成。它制备是将 ReI_4 置于封闭管中在350℃热分解或将 $(\text{NH}_4)_2\text{ReI}_6$ 在真空中于325℃热分解，冷却后将分解物和碘在封闭管中于200℃使其完全碘化。一种较新的合成方法是用氢碘酸和乙醇使高铼酸在升温条件下还原，然后用乙醇和四氯化碳洗涤得到的 ReI_3 晶体。 ReI_3 是有光泽的黑色固体，温热即分解失去碘，特别是在真空中更是如此。 ReI_3 微溶于水和稀酸中，几乎不溶于乙醇和乙醚。其晶体结构和 ReCl_3 、 ReBr_3 相似，也是三核的。所不同的一点， Re_3Cl_9 是

$\text{Re}_3(\text{Cl}_3)\text{Cl}_3\text{Cl}_{6/2}$ 而 Re_3I , 桥联不完全, 三个铼原子中只有两个参加桥联, 为 $\text{Re}_3(\text{I}_3)\text{I}_4\text{I}_{4/2}$ 。因为其中一个铼原子与另两个是不等价的, 所以每个单元中有着两种金属-金属距离是不足为奇的。

3.7.4 络合物

1. 氢络合物

铼的氢络合物尚无报道, $\text{Re}(\text{III})$ 的氢络合物种类较多, 主要有 $\text{ReH}_3(\text{PPh}_3)_2$, $\text{ReH}_3(\text{PPh}_3)_4$, $\text{ReH}_3(\text{PPh}_3)_2\text{L}_2$, $\text{ReH}_3(\text{dppe})_2$, $\text{ReH}_2\text{X}(\text{dppe})_2$, $\text{ReH}_2\text{X}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, $\text{ReH}_2(\text{acac})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{ReHX}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_3$ 等, X 为卤素, acac 为乙酰丙酮基, L 为 $\text{P}(\text{OPh})_3$ 。经 X 射线衍射测定了七配位的 $\text{ReH}_3(\text{dppe})_2$ 和 $\text{ReH}_3(\text{dppe})(\text{PPh}_3)_2$ 的晶体结构, 它们都是接近于五角双锥的分子, 磷原子位于轴向位置。另外还有 π 配体络合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}^+$ 和 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}(\text{BF}_4^-)$ 等, 在金属有机化合物一节中介绍。

2. 卤素络合物

双核的铼和铱的八氯合络合物是非常引人注目的。用铈还原六氯合铼(IV)酸铵的盐酸溶液得到的是 $\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{3-}$, 制得了铼盐 $(\text{NH}_4)_3\text{Tc}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和铱盐 YTc_2Cl_8 。铼盐的晶体结构已经仔细测定, $\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{3-}$ 离子具有 D_{4h} 对称性, $\text{Tc}-\text{Tc}$ 距离为 213pm, $\text{Tc}-\text{Cl}$ 距离为 234—236(3)pm, 观察到的顺磁性表明有一个未成对电子, Tc 的平均氧化态为 2.5。但是铱的对应化合物是 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{3-}$, 鉴于铼和铱如此接近的亲缘关系, 很难理解为什么 $\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{3-}$ 和 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{3-}$ 两个络合离子的电荷是不同的。1977 年才成功地用 H_3PO_2 还原盐酸溶液中的 NH_4TcO_4 , 制得了 $\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{3-}$, 并以四丁基铼盐的形式分离出来。橄榄绿色的 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Tc}_2\text{Cl}_8$ 经多次重结晶后测定为反磁性的, 并被证明与 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{3-}$ 是同结构的。

$\text{Re}(\text{III})$ 的氟化物未能制得, $\text{Re}(\text{III})$ 的氟络合物也至今未

能合成出来。有趣的是虽然 ReI_3 的结构与 ReCl_3 和 ReBr_3 相似,但是三核的碘络合物至今尚未分离出来。因此, Re(III) 的卤络合物只有氯与溴两种。

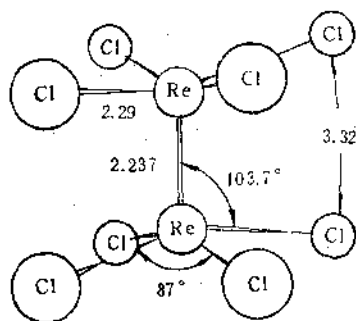


图 3.4 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{3-}$ 的结构

Re(III) 的双核络合卤化物是用次磷酸盐还原高铼酸盐的氢卤酸溶液制得,也可由高铼酸盐或六卤铼(IV)酸盐在浓的氢卤酸中用氢在加压下还原而成。 $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是蓝色晶体。对 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{3-}$ 离子进行了仔细的结构测定, Re-Re 键距很短,为

224 pm, Re-Cl 键距为 229 pm, 也比 ReCl_4^- 中 Re-Cl 距离 237 pm 为短, $\angle\text{ClReCl}$ 87° , $\angle\text{ReReCl}$ 104° , 如图 3.4 所示。认为 Re-Re 间存在着四重键: 一个 σ 键(由 p_z 和 d_{z^2} 杂化而成), 两个 π 键(由 π 对称的 d_{xz} 和 d_{yz} 分别形成), 以及一个 δ 键(由 δ 对称的 d_{xy} 形成), 这与 Re-Re 间距离很短的事实相符。此外, 每个 Re 原子使用 S , P_xP_y 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道和 4 个氯原子形成 σ 键, 另有一个非键 σ 轨道指向 Re-Re 连线的另一侧。 δ 键的形成还解释了 8 个氯原子重叠式的结构, 它们不能绕 Re 原子自由旋转, 但可略微向 Re-Re 连线两侧翘起, 使重叠式结构体系的能量处于最低状态。 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{3-}$ 在甲醇中与 HBr 作用生成 $\text{Re}_2\text{Br}_8^{3-}$ 。络合溴化物 $(\text{PyH})_2\text{Re}_2\text{Br}_8$ 的分子结构也已测定过, Py 为吡啶, Re-Re 之键距也是同样的短。 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{3-}$ 与羧酸反应, 生成二聚的羧基加合物 $[\text{ReCl}(\text{O}_2\text{CR})_2]_2$; 与 2,5-二硫代己烷作用生成混合价态加合物 $[\text{Re}_2\text{Cl}_5(\text{dth})_2]$; 与硫氰酸钠作用生成 $\text{Re}_2(\text{NCS})_8^{3-}$ 。 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{3-}$ 的极谱还原反应得到二波还原极谱图, 它可逆地被还原成 $\text{Re}_2\text{Cl}_7^{2-}$ 和另一个较复杂的还原产物 $\text{Re}_3\text{Cl}_7^{2-}$ 。 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{3-}$ 被氯气氧化成 Re_2Cl_9^+ 。

Re(III) 的三核络合卤化物是将三氯化铼溶于盐酸, 加入适当的碱金属氯化物, 就很容易地结晶出红色的 $M_3Re_3Cl_{12}$ ($M = Rb, Cs$)。它们是稳定的反磁性盐类, 热分解生成三氯化铼、金属铼和六氯铼(IV)酸盐。结构研究指出, 它们是三聚的, 3个铼原子强烈地键合成等边三角形, 参见图 3.2 有 3 个位于 Re 三角形平面内的成桥氯原子、3 个该平面内的端基氯原子和 6 个平面外的端基氯原子。 Re_3Cl_{12} 中的 Re—Re 键距比 $Re_3Cl_9^{3-}$ 中的要长些, 其它角度和键长在空间斥力下处于合理的位置上。此外, $Re_3Cl_{12}^{3-}$ 可以 Ph_4As^+ 盐的形式分离出来, 具有相似的结构, 因为缺少了一个端基氯原子而使 Re—Re 键距不再相等。相应的 Re_3X_{10} ($X = Cl, Br$) 和 $Re_3Cl_9(PEt_2Ph)_3$ 也已被合成, 它们都具有相似的结构。Re(III) 的三核溴络合物的性质相似。Re(III)—Re(IV) 的混合络合物 $M_2Re_4Br_{12}$ 中含有 Re_3Br_9 和 $ReBr_4^{2-}$ 。还可制得 Re(III) 氯和溴的混合型络合物, 如 $Cs_3[Re_3Cl_6Br_6]$, $[Re_3Br_{10}(py)_2]^-$ 的盐类也已制得。

3. 氧络合物

Tc(III) 的氧络合物直到 1980 年才有报道制得了 $K_4Tc(CN)_7 \cdot 2H_2O$, 它是在氮气中用 KCN 处理 $(NH_4)_2TcI_6$ 而制得的, 阴离子具有 D_{3h} 对称性。它的水溶液在空气中将被氧化为 $K_2[Tc^VO(CN)_6]$ 和 $K_3[Tc^VO_2(CN)_4]$ 。

Re(III) 的氧络合物则早在 60 年代初即有报道: 绿色的 $K_3Re(CN)_6$ 和深蓝色的 $K_3[Re(OH)_3(CN)_3]$ 。早就注意到在水溶液中 $ReCl_3$ 和 KCN 反应时出现的一系列颜色变化, 从红色到蓝色又到绿色, 最终在数天之后转为棕色。最终的棕黄色溶液被证明含有 $Re(CN)_6^{3-}$ 。而 $K_3Re(CN)_6$ 则可用 KBH_4 还原 $K_3Re(CN)_6$ 制得, 还可以沉淀出不溶性的 $Co(NH_3)_6[Re(CN)_6]$ 。该盐在 298 K 时测得磁矩为 2.6 BM, 这与所预料的具有两个未成对电子的阴离子相符合。另一个化合物 $K_3[Re(OH)_3(CN)_3]$ 可用 KBH_4 还原 $K_4[ReO_4(CN)_4]$ 制得, 为深蓝色细晶粉末, 它还

未被很好地研究过。1980 年又报道制得了 $K_4\text{Re}(\text{CN})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，并测定了它的晶体结构，阴离子为五角双锥结构，轴向配体间的夹角为 173.4° 。

4. 氧族元素配体的络合物

1979 年报道了 $[\text{TcX}_2(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{TcX}(\text{acac})_2(\text{PPh}_3)]$ 和 $[\text{Tc}(\text{acac})_3]$ ，它们是用 $[\text{TcX}_4(\text{PPh}_3)_2]$ 和 acacH 反应制得的，随反应条件的不同而得不同的产物。 $\text{Tc}(\text{III})$ 的硫配体络合物也相继被合成。1981 年报道了 $\text{Tc}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\text{CO})$ ，1984 年报道了 $\text{Tc}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})$ 和 $\text{Tc}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3\text{Cl}_2(\text{NS})$ 。经 X 射线衍射测定了它们的晶体结构，都是七配位的五角双锥构型。图 3.5 为 $\text{Tc}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\text{CO})$ 的分子结构示意图，两个 $\text{S}_2\text{CNEt}_2^-$ 占据了赤道位置，另一个 $\text{S}_2\text{CNEt}_2^-$ 既占据赤道位置又占据轴向位

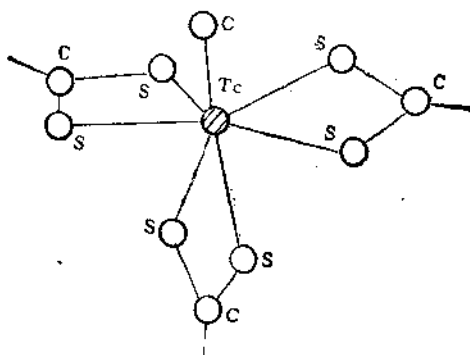
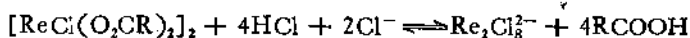


图 3.5 $\text{Tc}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3\text{CO}$ 结构示意图

置，剩下的一个轴向位置被羰基占据。

$\text{Re}(\text{III})$ 的络合物早就为人所知，数量也较多。 $\text{Re}(\text{acac})_3$ 是用 $\text{Re}(\text{III})$ 或 $\text{Re}(\text{IV})$ 的氧化物与乙酰丙酮长时间回流加热后分离得到的棕色晶体。在溶液中它是单核的，磁化率服从 Curie-Weiss 定律， μ_{eff} 为 2.80 BM， $\theta = 160^\circ$ 。红外光谱 1550 cm^{-1} 处的强吸收带归因于整合的羰基。 $\text{ReX}(\text{acac})_2(\text{PPh}_3)$ 和 $\text{ReX}_2(\text{acac})$

(PPh₃)₂ 都是已知的。1979 年又报道制得了 M[Re(acac)₂Cl₂], M = Na, K, Tl, 它们是绿色晶体, 对空气十分敏感。有趣的是产物总是反式的, 不论用顺式或反式的原料 Re(acac)₂Cl₂ 与金属钠、钾或 Tl(acac) 反应, 产物都是一样的。Re(III) 的羧基加合物, 是继 M₂(O₂CR)₄, M = Cr 或 Mo 引起人们很大兴趣之后的又一个得到广泛研究的课题。早期的研究是将三氯化铼与碳链较短的羧酸反应, 得到棕色的单核络合物 [ReCl₃·(RCO₂H)₂] 和橙色的双核络合物 [ReCl(O₂CR)₂]₂, 前者被认为是五配位的, 后者用酸处理则可逆地产生 Re₂Cl₈²⁻:



用 X 射线分析了 [ReCl(O₂CC₆H₅)₂]₂·2CHCl₃ 的晶体结构, 表明它具有 Re—Re 键, 键长 223.5 pm, 与 Re₂Cl₈²⁻ 中的 224 pm 相似。在有空气存在时, [ReCl(O₂CR)₂]₂ 可被氧化为 [ReOCl(O₂CR)₂]₂ 和 [ReO₄(O₂CR)₂]₂, 它们都是反磁性的。近年来广泛的研究指出: [Re₂X₄(O₂CR)₂L₂] 和 [Re₂X₂(O₂CR)₄] 都可在 HX—RCO₂H 混合液中还原 KReO₄ 制得, 有 L 存在时得前者, 无 L 存在时得后者, X = Cl 或 Br, R = Me, Et, Pr, Bu, CHMe₂, CMe₃ 或 Ph, L = H₂O, dmf, Me₂SO, dma, Ph₃PO 或 Py。[Re₂L₂·(O₂CMe)₄] 也已制得。另外一些新类型的羧基加合物也已有报道。Re₂Me₂(O₂CMe)₄ 可由 Li₂[Re₂Me₈]·2Et₂O 与乙酸反应制得, 其结构比较奇特, 有两个羧基不是桥式配合而是螯合的, Re—Re 键距特别短为 21.77 pm。Re₃Me₉ 或 Re₃Cl(CH₂SiMe₃)₆ 与羧酸或 β-二酮反应, 可制得三核或六核的加合物, 三核物维持原来 Re₃ 三角形结构, 六核物由两个 Re₃ 三角形重叠式或交错式排列, 三角形之间由羧基桥连。三核物如 Re₃Cl₃(O₂CPh)₆, Re₃Me₆(dik)₃ 等, 六核物如 Re₆(μ-Cl)₆(CH₂SiMe₃)₆(μ-O₂CMe)₆, Re₆(μ-Me)₆·Me₆(μ-O₂CMe)₆ 等。羧基加合物的结构见图 3.6。

Re(III) 的硫配体络合物 ReCl₃(dth)₃ 可由 Re₂Cl₈²⁻ 与 2,5-二硫代己烷反应制得, 同时还得到混合价态的双核配合物 Re₂Cl₃(dth)₂。Re₂Cl₈²⁻ 与硫脲 (tu) 反应, 导致 Re—Re 键的断

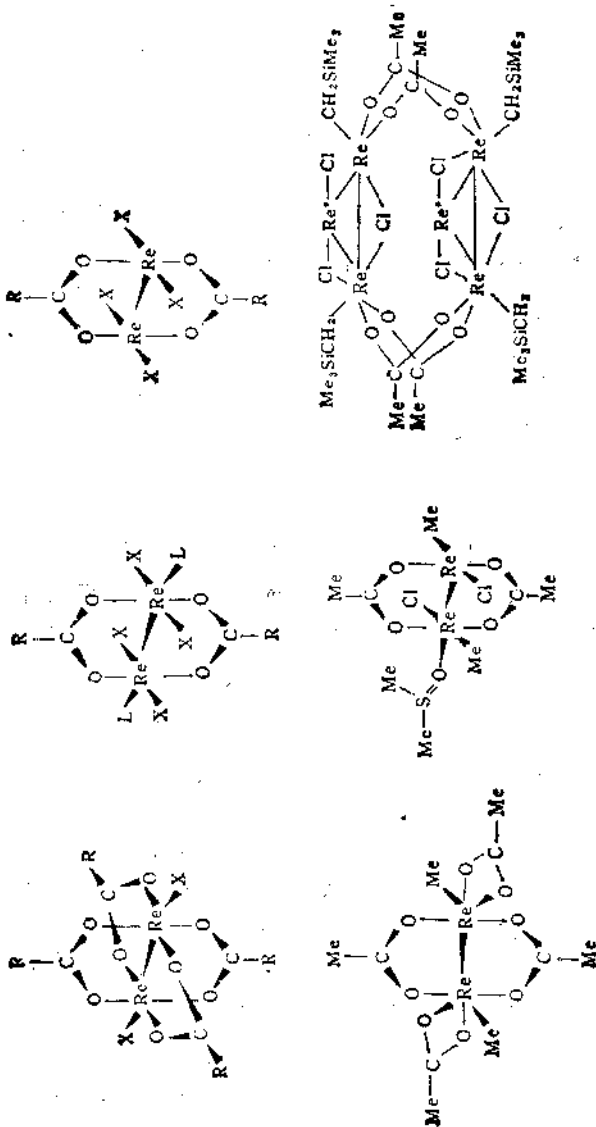


图 3.6 Re(III) 的各种羰基加合物

裂,生成 $\text{ReCl}_5(\text{tu})_3$ 。一个有趣的 Re(III) 硫配体络合物是顺磁性的绿色晶体 $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$, 它是混合五氯化铼的乙醇溶液和苯甲酸及 P_4S_{10} 的二甲苯溶液而制得, 结构研究指出 6 个硫原子位于 1 个相当准确的三棱柱的 6 个顶点位置上。

1981 年报道了 Re(III) 的硒配体络合物 $\text{Re}(\text{CO})(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_3$, 它是七配位化合物。

5. 氮族元素配体的络合物

$[\text{Tc}^{\text{III}}(\text{diphos})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 可由四氯化锝和 diphos 在乙醇中反应制得, 它与相应的 Re 化合物同结构。相应溴化合物也已制得, $[\text{Tc}^{\text{III}}(\text{diars})_2\text{X}_2]\text{X}$ 可由 diars 和 HTcO_4 在相应氢卤酸的醇溶液中反应制得, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 。用次磷酸盐还原可制取相应 Tc(II) 化合物 $\text{Tc}(\text{diars})_2\text{X}_2$, 用卤素氧化则可制取相应的 Tc(V) 化合物。上述 Tc(III) 化合物的颜色和磁矩列于表 3.5 中。 $\text{TcX}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})$

表 3.5 一些锝 (III) 化合物的性质

化 合 物	颜色	磁矩 (BM)(20°C)
$[\text{Tc}^{\text{III}}(\text{diphos})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	橙红	2.74
$[\text{Tc}^{\text{III}}(\text{diphos})_2\text{Br}_2]\text{Br}$	橙红	3.04
$[\text{Tc}^{\text{III}}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	橙	2.7
$[\text{Tc}^{\text{III}}(\text{diars})_2\text{Br}_2]\text{Br}$	红	3.2
$[\text{Tc}^{\text{III}}(\text{diars})_2\text{I}_2]\text{I} \cdot \text{I}_2$	暗红	3.4

可用过量的二甲基苯基膦和高锝酸铵在相应氢卤酸的醇溶液中反应制得, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 。 $\text{TcX}_3(\text{PEt}_2\text{Ph})$ 和 $\text{TcX}_3(\text{PPh}_3)$ 也可以同法制取。 Tc(III) 的亚磷酸酯络合物也已得到证实, $\text{TcCl}_2[\text{PhP}(\text{OEt})_2]_2$ 是六氯锝 (IV) 酸铵与苯基亚磷酸二乙酯反应制得的, 相应的 Tc(II) 亚磷酸酯络合物也可得到。 1978 年制得了又一个七配位的化合物 $[\text{TcCl}_3(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 结构分析指出它属于戴帽八面体的另一种构型。

三氯化铼能与多种胺类化合，它与吡啶或苯胺形成红色的络合物 $\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{L}_3$ 。相应的溴络合物 $\text{Re}_3\text{Br}_9\text{L}_3$ 也已制得。具有双齿的 2,2'-联吡啶或邻二氮杂菲可与三卤化铼直接反应，生成组成为 $\text{Re}_3\text{X}_9(\text{BD})_{1.5}$ 的络合物，它们是多聚的。 $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_2$ 用 2-羟基吡啶处理可制得 $\text{Re}_2(\text{Py-2-O})_4\text{Cl}_2$ ，结构分析指出，Re—Re 键距

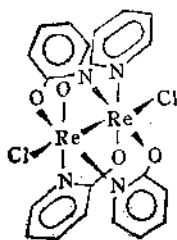


图 3.7 $\text{Re}_2(\text{Py-2-O})_4\text{Cl}_2$ 的结构

为 22.06 pm，比羧基加合物的更短。与通常的反式排列不同，对每一个 Re 原子来说，N 原子互为顺式排列，见图 3.7。还有一种七配位的 $\text{ReX}_5(\text{CO})_2(\text{bipy})$ 是用 X_2 氧化 $\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{bipy})$ 制得的， $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ，结构分析指出，它属于戴帽八面体构型。

高铼酸盐或 Re_2O_7 在乙醇的盐酸溶液中与三苯基膦作用，只能使 Re 还原到五价。但与烷基膦或烷基芳基膦作用可以进一步还原成 $\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ ，它是橙黄色化合物，不是多聚的。但是三聚的 Re_3Cl_9 在丙酮中与三苯基膦反应，却生成三聚的 $\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{PPh}_3)_3$ ，与上述单核化合物非常不同。 $\beta\text{-ReCl}_4$ 在丙酮中被三苯基膦还原生成多聚的 $[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)]_n$ 。膦和腈类络合物 ($\text{L} = \text{R}_3\text{As}, \text{R}_3\text{Sb}$) 均已制得，合成方法和膦类络合物相似。 $\text{Re}(\text{III})$ 的联膦络合物曾被仔细地研究过，可由高铼酸和 diars、次磷酸在相应的氢卤酸醇溶液中回流制得，它们的颜色和磁矩列于表 3.6 中。这些化合物用亚锡酸钠还原生成 $\text{Re}(\text{II})$ 化合物，用卤素氧化生成 $\text{Re}(\text{V})$ 化合物。

表 3.6 $\text{Re}(\text{III})$ 的联膦络合物

化 合 物	颜色	磁矩 (BM) 20℃
$[\text{Re}^{\text{III}}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$	金黄	2.1
$[\text{Re}^{\text{III}}(\text{diars})_2\text{Br}_2]\text{ClO}_4$	橙	2.0
$[\text{Re}^{\text{III}}(\text{diars})_2\text{I}_2]\text{ClO}_4$	红	1.8

3.8 氧化数为 VII/2 的铼化合物

跟锇不同,铼出现了两种氧化数为 VII/2 的化合物。

3.8.1 卤素络合物

$M_2Re_2X_9$ 已被分离出来, $X = Cl, Br$, M只能是大的有机阳离子如 $[(n-C_4H_9)_4N]^+$, $[Ph_4As]^+$ 等。它们具有所预料的顺磁性。 $M_2Re_2Cl_9$ 是紫色的,磁矩 1.5 BM; $M_2Re_2Br_9$ 是铁锈色的,磁矩为 1.7 BM。

3.8.2 硫氰络合物

1979 年报道了一个含有新式桥基硫氰根的混合价态化合物 $[Bu_4N]_3[Re_2(NCS)_{10}]$, 其阴离子结构见图 3.8。它是顺磁性的; $Re-N$ 键距为 261.3 pm。

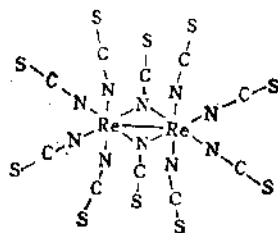


图 3.8 $Re_2(NCS)_{10}^{3-}$ 的结构

3.9 氧化数为 IV 的锝和铼的化合物

3.9.1 氧化物和硫化物

锝和铼都有稳定的二氧化物和二硫化物。水合的二氧化物广泛地存在于各种 pH 的平衡体系中。锝和铼的 4 价状态与相邻价态相比较难发生氧化还原反应。

高锝酸盐溶液用锌和浓盐酸还原或 $TcCl_4^-$ 离子的热溶液用 $NaHCO_3$ 或 $(NH_4)_2CO_3$ 水解, 都很容易沉淀出水合二氧化锝沉淀。 $TcO_2 \cdot 2H_2O$ 在真空中加热到 $300^\circ C$ 脱水生成无水 TcO_2 。 NH_4TcO_4 在氮气流中加热至 $700-750^\circ C$ 热分解生成无水二氧化锝。二氧化锝在 $900^\circ C$ 时开始升华, 直至 $1100^\circ C$ 时也不分解, 超过 $1100^\circ C$ 时发生歧化反应生成 Tc 和 Tc_2O_7 。 $TcO_2 \cdot 2H_2O$ 的生

成热为 $-433.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，但这数据是根据早期测量 TcO_2 — TcO_2^+ 电对的电位 0.782 V 求得的。无水二氧化锝具有二氧化钼的结构。 $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 具有两性的特征，它既能溶于酸也能溶于浓碱溶液。在水溶液中悬浮的 $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，可用 H_2O_2 和碱，4 价锝化合物氧化成高锝酸盐，也可用硝酸或溴使它氧化成高锝酸。二氧化锝在 500°C 时可被氢气还原成金属锝，在氧气中加热得到 Tc_2O_7 ，与氟、氯或溴作用可得卤氧化物。

水合二氧化铼 $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是 ReX_6^{3-} 离子的盐类水解的最终产物，为棕色到黑色的无定形物质，从水溶液中沉淀出来。它也是 5 价和 6 价铼的卤化物及卤氧化物歧化反应的产物之一。当不存在强络合剂时，高铼酸盐在硫酸溶液中可被 2 价铈等还原剂还原生成水合二氧化铼，也可用铂电极电解还原高铼酸盐制得。无水的二氧化铼是暗蓝色或黑色粉末，它有多种制备方法：可用水合二氧化铼在真空中加热到 $250\text{--}500^\circ\text{C}$ 脱水，或由 NH_4ReO_4 在氮气中热分解， Re_2O_7 在 300°C 时用氢气还原， Re_2O_7 和金属铼在 600°C 时反应， ReO_3 在 300°C 时真空热分解等方法。 ReO_2 有两种物相。单斜的 $\alpha\text{-ReO}_2$ ，是在 300°C 以下形成的；是一种微晶粉末，与 MoO_2 和 WO_2 同结构。 Re—Re 平均键距为 261 pm 显示有 M—M 键存在。正交的 $\beta\text{-ReO}_2$ ，是在温度高于 300°C （近来研究为 460°C ）不可逆地形成的， $\beta\text{-ReO}_2$ 的大单晶可以在碘存在时用气相输运法得到。水合二氧化铼 $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 具有白钨矿的结构。水合二氧化铼是一种绝缘体，但是 $\alpha\text{-ReO}_2$ 和 $\beta\text{-ReO}_2$ 都表现出金属的导电性。在烧结粉末状态， α 相的导电性是 β 相的三分之一。 $\beta\text{-ReO}_2$ 单晶在 300 K 时的电阻率是 $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。二氧化铼具有微弱的顺磁性，无水二氧化铼的磁化率为 $43.6 \times 10^{-6} \text{ cgs}$ ，水合物为 $139 \times 10^{-6} \text{ cgs}$ 。无水二氧化铼在氧气中加热，迅速地被氧化成七氧化二铼。在无氧的情况下，在 700°C 以上分解为金属铼和七氧化铼。在密封体系中，在更高的温度下，能生长出单晶。无水的二氧化铼不被水、碱所侵蚀，也不被除氢卤酸以外的非氧化性酸所侵蚀。水合二氧化铼的化学行为取决于它先前

的历史。水合二氧化铼易溶于氢卤酸，无水 ReO_2 的溶解速度很慢。溶于浓的氢卤酸可得深色溶液，据说最终生成 ReX_6^- 。水合二氧化铼溶于碱液中形成易被氧化的棕色溶液。据说此棕色溶液中含有铼(IV)酸盐，但实际上铼(IV)酸盐只能用二氧化铼(水合的或无水的)与碱熔融的干法反应才能制得。过氧化氢、硝酸等水溶液氧化剂能将二氧化铼氧化成高铼酸盐。 ReO_2 和稀土氧化物混合加热可制得三元氧化物 Ln_2ReO_7 和 $\text{Ln}_2\text{Re}_3\text{O}_{12}$ 。

将 Tc_2S_7 加热分解生成无定形的 TcS_2 。为了制备结晶状的 TcS_2 ，可将 Tc_2S_7 和硫的混合物在高压釜中于 1000°C 时加热 24h，过量的硫可在真空中升华除去。 TcS_2 是一种黑色晶状粉末，与 MoS_2 是同结构的。

二硫化铼可用干法制备，将铼和硫两种单质按一定配比加热熔融或用七硫化铼在氮气中加热到 750°C ，或用 ReO_2 和硫在氮气中加热制得。也可用湿法制备，将 4 价铼的化合物(例如六氯铼酸盐)的溶液与 H_2S 作用制得无定形二硫化铼。干法可以制得结晶状的二硫化铼。它在 -180°C 至 1150°C 之间只有一种晶形，属单斜晶系，与二硫化钼同结构。它与二硫化钼一样是一种黑色柔软的物质，具有微弱的顺磁性，在 28°C 时有效磁矩为 0.38BM。在 $\text{Re}-\text{S}$ 体系中，它是最稳定的相。 KReO_4 、 ReO_2 或 ReO_3 和 S 一起加热都可得到 ReS_2 。它可以作为润滑剂和多方面的催化剂，例如作为醇脱氢到醛或酮的催化剂等。它不溶于碱金属的氢氧化物或硫化物溶液，也不溶于盐酸或稀盐酸，但能被次氯酸或硝酸等氧化成高铼酸。

3.9.2 三元氧化物

黑色的 Li_2TcO_3 与 Li_2SnO_3 同结构，橄榄绿色的 Na_2TcO_3 具有 Na_2ReO_3 结构，它们是由 MTcO_4 、Tc 和 M_2O 混合加热制得的，对水都很稳定。铁锈色的 Na_4TcO_4 与 Na_4SnO_4 同结构，虽由同法制得，但极易吸潮。钠盐在高温下会发生歧化。对于 Li_2XO_3 和 Na_2XO_3 类型的化合物(X 为本分族元素)，Mn 有相应的化合

物存在, 而 Re 却没有制得。广泛地研究了 TcO_2 与 MO 的反应, M 为 2 价金属。发现可以生成多种结构的三元氧化物: M 为 Mg, Co, Mn, Co—Mn, Co—Ni, Ni—Mn, Ni—Zn, Ni—Cd 等时, 生成尖晶石型三元氧化物; M 为 Ti 时生成变型的金红石型三元氧化物, 其组成为 $\text{Ti}_{0.6}\text{Tc}_{0.4}\text{O}_2$, 晶胞参数 $a = 463.6$, $c = 297.4\text{pm}$; M 为 Sr 时生成略有变形的钙钛矿型的 SrTcO_3 , 晶胞参数为 $a = 395\text{pm}$; M 为 Ba 时生成六方 BaTiO_3 结构的 BaTcO_3 , 晶胞参数为 $a = 575.8$, $c = 1404.6\text{pm}$; M 为 Pb 时生成烧绿石型的 PbTcO_3 , 晶胞参数为 $a = 1036.1\text{pm}$ 。稀土元素的烧绿石型三元氧化物也已制得, 组成为 $\text{M}^{\text{III}}\text{Tc}_2\text{O}_7$, M^{IV} 为 Sm, Dy, Er。

Na_2ReO_3 可由 ReO_2 与 Na_2O 加热制得, 它在足够高的温度下将歧化为 ReO_3^- 的盐和 Re。 ReO_2 与 2 价金属氧化物 MO 的反应均告失败, 未能制得尖晶石型、烧绿石型的三元氧化物。

3.9.3 卤化物

锝 (IV) 的卤化物只有氯和溴两种, 后者很不稳定。铼 (IV) 的 4 种卤化物都已合成并研究, 四碘化铼不稳定。现分述如下:

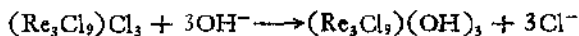
TcCl_4 是唯一稳定的锝的氯化物。它是由金属锝与氯气直接氯化或由 Tc_2O_7 和 CCl_4 在封闭管中大约在 400°C 时互相作用而制得的。它是红色晶体, 可以很容易地在氮气或氯气中于 300°C 左右以升华法提纯。它的结构与 $\beta\text{-ReCl}_4$ 有很大差异, 而且没有金属—金属键 (见图 3.9)。每个 Tc 原子由 6 个氯原子配位, 略有扭曲的 TcCl_6 八面体相互联结组成多聚链。Tc 原子和 Cl 原子之间有 3 种不同的距离。Tc 原子到非桥连的 Cl 原子 (4 和 5) 的距离为 224pm , 到排列在链长的垂线上的桥连氯原子 (2 和 3) 的距离为 249pm , 到排列在链长平行线的其余桥连氯原子 (2' 和 3') 的距离为 238pm 。两短键之间的键角为 94° , 而长键之间为 86.5° , 磁矩 $\mu = 3.14\text{BM}$, $\theta = 57^\circ$ 。 TcCl_4 溶于水部分水解。在盐酸中生成黄色的 TcCl_3^+ 离子。

TcBr_4 是用浓氢溴酸处理高锝酸然后蒸发至近干, 生成一种不稳定的红棕色化合物, 其组成接近 TcBr_4 。 TcBr_4 在潮湿空气中迅速水解, 即使在干燥的惰性气氛中也会失去溴, 它易与三苯基膦反应得到亮橙红色的化合物 $\text{TcBr}_4(\text{PPh}_3)_2$ 。

金属铼在 550°C 时还原 ReF_6 或使 ReF_5 发生歧化等可制得 ReF_4 。 ReF_4 约在 300°C 时可以进行真空升华, 它是蓝色晶体, 属四方晶系, 晶胞参数为 $a_0 = 1012$, $c_0 = 1595\text{pm}$ 。能溶于水或甲醇, 形成短暂的蓝色溶液; 然后水解成水合二氧化铼和氢氟酸。

ReCl_4 有 α 和 β 两种形态, 其中 β 形态研究得详细得多。 $\alpha\text{-ReCl}_4$ 是由新鲜制备的二氧化铼与亚硫酸(二)氯作用生成的黑色物质, 它的 X 射线粉末衍射图很差, 所以尚未能仔细研究其结构。它易受潮湿空气侵蚀, 水解后产生一些二氧化铼。 $\alpha\text{-ReCl}_4$ 具有 $230 \times 10^{-6} \text{ cgs}$ 单位

的顺磁性, 每个铼原子的磁矩为 1 BM。它在稀碱溶液中水解后释放出 25% 的氯离子, 并符合于下面的反应式:



有假设 $\alpha\text{-ReCl}_4$ 是由三聚的 $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$ 组成, 但其结构尚有争论。 $\beta\text{-ReCl}_4$ 的制备, 可用 SbCl_5 与铼作用, 或用 ReCl_5 和 SbCl_5 进行反应等方法制成。它是黑色或深紫色的晶体, 在室温和真空中是长期稳定的, 但在真空中 300°C 时分解成 ReCl_5 和 ReCl_3 。 $\beta\text{-ReCl}_4$ 具有 $580 \times 10^{-6} \text{ cgs}$ 单位的顺磁性, 也有报道为 $1010 \times 10^{-6} \text{ cgs}$ 单位的。 $\beta\text{-ReCl}_4$ 是二聚体 Re_2Cl_8 , 从结构上考虑可写成 $\text{Re}_2(\text{Cl}_3)_2\text{Cl}_4\text{Cl}_{1/2}$, 两个 Re 原子由 3 个成桥氯原子相连, 且有

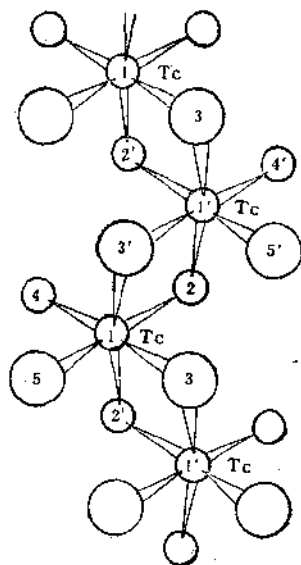


图 3.9 TcCl_4 的结构

Re—Re 键存在,键距为 273 ± 3 pm, 每个 Re_2Cl_8 单元由一个氯桥与下一个单元相联,从而形成了 Re_2Cl_8 为单元的键。它与 $\text{W}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 的结构很相似。值得注意的是 $\beta\text{-ReCl}_4$ 在结构上和性质上和相应的 TcCl_4 相当不同。特别有趣的是 ReCl_4^{2-} 不是由 $\beta\text{-ReCl}_4$ 加到 HCl 溶液中制备的。

ReBr_4 的制备可用氢溴酸还原高铼酸; ReO_2 溶于氢溴酸中; 用氢溴酸多次处理 ReI_4 , 每次加入氢溴酸后都应蒸发成小体积, 放在装有 KOH 和 P_2O_{10} 的干燥器中进行干燥。也可用 ReCl_4 与 BBr_3 反应制备, 它的化学性质和结构尚待研究。

ReI_4 可用氢碘酸在室温下还原高铼酸来制备, 首先形成的是—种中间体(可能是 $\text{H}_2\text{ReI}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)。将这种中间体置于一个装有 KOH 和 P_2O_{10} 的干燥器中脱水 and 氢碘酸生成 ReI_4 。过去曾经提出的将碘蒸汽通过金属铼来制备 ReI_4 的方法没有得到充分证实。 ReI_4 在真空中, 在室温下就会慢慢地失去碘, 加热则碘失去得更快。它是吸湿性的, 易溶于水生成棕色溶液, 不稳定会迅速水解。溶于丙酮和乙醚可得到较稳定的棕色溶液。它的磁矩为 0.9 BM。

3.9.4 卤素络合物和卤氧络合物

1. 铼的单核卤络合物 TcX_4^{2-}

已知的 TcX_4^{2-} 有 $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 。

K_2TcF_6 的制备: 是由 K_2TcCl_6 或 K_2TcBr_6 与 KHF_2 共熔, 产生黄色熔体, 冷却后用水萃取, 可分离出粉红色的 K_2TcF_6 , 可用水重结晶。用离子交换法可得到游离酸和其它盐类。与 ReF_6^{2-} , IrF_6^{2-} , OsF_6^{2-} 及 PtF_6^{2-} 的钠盐和铍盐相似, 都是易溶于水的。 TcF_6^{2-} 阴离子的抗水解的能力是引人注目的, 甚至比 ReF_6^{2-} 还要强, $[\text{TcF}_6]^{2-}$ 与 $[\text{TcCl}_6]^{2-}$, $[\text{TcBr}_6]^{2-}$, $[\text{TcI}_6]^{2-}$ 不同, 这些离子在酸性溶液中已经水解了; 它们比相似的卤铼酸盐要容易水解得多, 而 $[\text{TcF}_6]^{2-}$ 只能在热的浓碱中才能水解。 $(\text{NH}_4)_2\text{TcF}_6$ 热分解可生成 TcNF 。 $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$ 在 Neel 温度为 7.0 K 时, 由顺

磁性转变为整齐排列的反磁性状态。 $K_2[ReCl_6]$ 的 Néel 温度为 11.9 K, 碱金属及铼的六氟铼 (IV) 酸盐 (除 Na_2TcF_6 外) 是三角形的 K_2GeF_6 结构。 K_2TcF_6 的磁矩和其它卤铼酸盐相同。 K 盐的红外光谱在 574 cm^{-1} 处有一吸收峰, 被归属为 $Tc-F$ 的伸缩频率, 其配位场稳定能力 $407.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

TcF_5 或 $KTcF_6$ 用水处理, 水解后也能生成 TcF_6^{2-} 离子, TcF_5 离子的存在已被证实, 但其结构尚未知道。

六氯铼 (IV) 酸盐的制法与铼相同, 它是高铼酸盐被浓盐酸还原的最终产物。碘离子可促进还原反应的进行。还原的初期会形成一种红色的晶体 $K_2TcCl_5(OH)$ (Re 的情况下形成 $K_4Re_2OCl_{10}$), 此晶体再溶于浓 HCl 可生成 K_2TcCl_6 , 但溶解有一定困难。单用浓 HCl 作还原剂时, 不会生成该红色晶体。 K_2TcCl_6 为黄色晶体, 为立方 K_2PtCl_6 结构, $Tc-Cl$ 距离为 235 pm。

六氯铼 (IV) 酸盐比相应的六卤铼 (IV) 酸盐易溶于水和更不稳定。六氯铼 (IV) 酸盐在 1 M HCl 中就会水解, 不能用沉淀反应制备银盐 (对比 Ag_3ReCl_6 很易制得)。在溶液中定量测定结果表明 $TcCl_6^{2-}$ 比 $ReCl_6^{2-}$ 在热力学上不稳定得多, 动力学上活性也更大, 与 TcF_6^{2-} 相比较, $TcCl_6^{2-}$ 迅速地被水或碱水解成水合二氧化铼 $TcO_2\cdot 2H_2O$ 。 $TcCl_6^{2-}$ 离子在 242 nm 和 240 nm 处的吸收峰, 是建立分光光度法测定铼的基础。

六溴铼 (IV) 酸盐可由 K_2TcCl_6 与 HBr 反应制得, 为红色晶体。它们不如相应的六溴合铼 (IV) 酸盐稳定, 被水或碱迅速水解为水合 TcO_2 。

六碘铼 (IV) 酸盐可由 K_2TcCl_6 与 HI 反应制得, 为深紫色晶体。比相应的六碘合铼 (IV) 酸盐更不稳定。

2. 铼的单核卤络合物 ReX_6^{2-}

六氟铼 (IV) 酸盐: K_4ReF_6 是由 K_2ReCl_6 或 K_2ReI_6 与 KHF_2 加热到 $250-400^\circ\text{C}$ 制成的 (KHF_2 最好是用 $KHCO_3$ 与

过量的氢氟酸加热蒸发制得),或者用氟化氢通过 450°C 的 K_2ReBr_6 作用制得。 K_2ReF_6 可在水中重结晶纯化。其它阳离子(Na^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$)的盐和水合的酸,可用沉淀法或离子交换法制得。 NO^+ 阳离子的盐也已制成。这些盐除了钠盐带蓝色外,大都是暗粉红色。

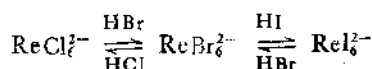
M_2ReF_6 ($\text{M} = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+) 具有 K_2GeF_6 的结构, 在 ReF_6^{2-} 中 $\text{Re}-\text{F}$ 的距离为 $2.00-2.05 \text{ \AA}$ 。它在 300 K 时的磁矩为 3.3 BM , 在水溶液中的磁矩为 3.47 BM , 都是比较低的。

M_2ReF_6 是抗水解的, 可以在水中重结晶。溶解度从钠盐到铯盐顺序降低。铵盐是易溶于水的, 与 $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ 对比, 将 BaCl_2 溶液加到 K_2ReF_6 水溶液中, 并不立即沉淀出 BaReF_6 , 但加入一滴乙醇就会发生诱导沉淀的作用。陈化的 BaReF_6 的溶解度显著降低。碱能诱导 ReF_6^{2-} 离子缓慢地分解成二氧化铼, 不过只有经过碱熔才能使它完全分解。文献报道, $(\text{NH}_4)_2\text{ReF}_6$ 热分解可生成黑色的 ReNF_6 。

K_2ReCl_6 的制备通常是将高铼酸钾溶于 6 M HCl 溶液中, 用碘化钾、次磷酸钾、氯化亚铬或三氯化钛等还原剂作用而制取的。新鲜制备的 ReO_2 溶于浓盐酸, 可得一棕色溶液, 煮沸可得六氯铼酸溶液, 但该法并不常用。用碘化钾还原高铼酸钾的第一个稳定的产物是 $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10}$, 可将它分离出来, 再重新溶解于热的浓盐酸中, 作用生成 K_2ReCl_6 。这些还原反应无疑是复杂的并已分离出其他氧络盐。用沉淀法或用离子交换法可以制备出其它阳离子的盐类, 如银盐和铊 (I) 盐可以从 K_2ReCl_6 的冷溶液中沉淀出来。水合的游离酸 $(\text{H}_3\text{O})_2\text{ReCl}_6$ 可以将它的水溶液在真空中缓慢地蒸发而制得。 K_2ReCl_6 也可用干法制备: 例如用五氯化铼与氯化钾在 300°C 反应生成 K_2ReCl_6 , 高铼酸盐与 CCl_4 在 400°C 的高压弹筒内反应得到六氯铼 (IV) 酸盐, 在亚硫酸 (二) 氯溶液中, ReOCl_4 与烷基铵的盐酸盐作用可以制备相应的有机铵盐。

K_2ReCl_6 是绿色的晶体, 在空气中稳定, 能微溶于冷水。它的碱金属盐类的溶解度, 从钠盐到铯盐顺序降低。银盐和铊 (I) 盐

实际上是不溶于水的。铼盐的溶解度与钾盐大致相同。有机大阳离子的盐几乎是不溶性的。碱金属的六氯铼酸盐与 K_2PtCl_6 同结构。 K_2ReCl_6 是反磁性的,它在 300 K 时的 $\mu = 3.25$, $\theta = 88^\circ$, $CsReCl_6$ $\mu = 3.35$, $\theta = 45^\circ$, K_2ReCl_6 中 $Re-Cl$ 键距为 235 pm, $ReCl_6^{2-}$ 离子在冷水中是稳定的,将它的溶液加热或用碱处理就会迅速水解。在溶液中的 $ReCl_6^{2-}$ 离子用氢溴酸或氢碘酸处理,可以分别生成 $ReBr_6^{2-}$ 离子或 ReI_6^{2-} 离子。存在下面的可逆平衡:



这系列平衡中每一箭头都是可行的,然而平衡向右的倾向比较大。

高铼酸根离子能被氢溴酸缓慢地还原,但是在制备六溴铼(IV)酸盐时,最好是用碘离子或次磷酸根离子作还原剂。它的碱金属盐是红色晶体。 K, Rb, Cs 和 NH_4 盐具有 K_2PtCl_6 立方晶格的结构。 $Re-Br$ 的键长为 248 pm。钾盐和铯盐的振动光谱与 $ReBr_6^{2-}$ 阴离子的八面体对称性相符合。

K_2ReBr_6 在 300 K 时有效磁矩为 3.20 BM, $\theta = 105^\circ$ 。 K_2ReBr_6 冷却到低于 $150^\circ C$ 时,自发地放出异常的热,并且发生颜色变化,从红紫色变成橙色,所以它在这温度下可能有结构的变化。

K_2ReBr_6 在水中迅速水解,溶于氢溴酸成红色或深黄色的溶液。它在硝酸溶液中, $ReBr_6^{2-}$ 离子是稳定的可用银离子沉淀出来。

K_2ReI_6 的制备是用高铼酸钾在有碘化钾或次磷酸盐存在时,用氢碘酸还原而成。或用 K_2ReCl_6 同一份又一份的氢碘酸一起加热蒸发而成。 NH_4^+ 盐及其他碱金属的盐类可用类似的方法制备。碱金属的六碘铼(IV)酸盐是近乎黑色的晶体。铷盐和铯盐具有 K_2PtCl_6 的立方结构。但钾盐的对称性较低,可能是单斜的。核四极共振谱测量指出, K_2ReCl_6 晶体中存在 3 种结晶学上不等价的碘原子,它们的磁矩 3.2—3.6 BM, 在 ReX_6^{2-} 系列中的反铁

磁性的顺序为 $F < Cl < Br < I$ ，与金属—卤素的共价键性质增强的顺序相一致。

K_2ReI_6 能溶于氢碘酸，也能溶于丙酮和甲醇，形成中等稳定程度的深紫色的溶液，它在稀酸，中性或碱性的水溶液中都能被水解。

3. 铼的双核卤络合物

在 CH_2Cl_2 溶液中用卤素氧化 $Re_2X_8^{2-}$ 可制得深绿色的 $[N(n-Bu)_4]_2Re_2Cl_4$ 和深红色的 $[N(n-Bu)_4]_2Re_2Br_4$ 。它们在丙酮溶液中被锡、铜或汞迅速还原，甚至在甲醇溶液中“自发地”还原成 $[N(n-Bu)_4]_2Re_2X_8$ ($X = Cl$ ，紫色， $\mu = 1.5BM$ ； $X = Br$ ，棕色， $\mu = 1.7BM$)，铁可进一步还原到蓝色的 $[N(n-Bu)_4]_2Re_2X_8$ 。 $Re_2Cl_9^{3-}$ 的结构与 $W_2Cl_9^{3-}$ 非常相似，可写作 $[Cl_3Re(Cl_{6/2})ReCl_3]$ ，两个 Re 原子由金属—金属键和三个成桥氯原子相联， $Re-Re$ 键距约为 271 pm。

4. 铼的卤氧络合物

$K_4[Re_2OCl_{10}] \cdot H_2O$ 是用碘化钾在盐酸溶液中还原高铼酸钾的第一个稳定产物。它是黄棕色晶体，具有很弱的不随温度改变的顺磁性。X 射线结构分析指出，它的阴离子是由两个通过氧原子相连的八面体组成的， $Re-O-Re$ 原子在一条直线上， $Re-O$ 键距为 186 pm， $Re-Cl$ 键距为 238 pm。(K_2ReCl_6 中 $Re-Cl$ 为 237 pm)。在水溶液中， $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$ 和绿色的 $[ReCl_5(OH)]^{2-}$ 达成下列平衡：



$K_2[ReCl_5(OH)]$ 在 18℃ 以下更稳定些，它的磁矩 3.3 BM，与 K_2ReCl_6 接近，这很可能是 $K_4[Re_2OCl_{10}]$ 中的电子自旋成对作用完全消失了的缘故。

还有报道制得一种黄色的反磁性的化合物 $C_8H_8Na_2[Re_2O(OH)Cl_{10}]$ ，它是将 $K_4[Re_2OCl_{10}]$ 用 H_2O_2 处理，先得一种

红色的过氧络合物,再溶于 NaOH 得到黄色溶液,最后加入 CaCl 制得的。

有报道分离制得了 $[\text{ReBr}_2(\text{OH})]^{2-}$, 它是 KReO_4 在氢溴酸中电解制得的。

有报道制得了 $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{ReI}_2(\text{OH})]$, 它是将 K_2ReI_6 溶于 20% H_2SO_4 得一紫色溶液,用乙醚萃取出全部紫色物(内容所有的 Re 与六分之五的碘)再在醚溶液中加入 $(\text{Me}_4\text{N})\text{Cl}$ 的醇溶液而制得。

3.9.5 氰络合物

$\text{K}_2\text{Tc}(\text{CN})_6$ 的存在证据尚不足,但是 $\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_3^{2-}$ 的盐类曾被很好地鉴定。其制法有二:热的 KCN 溶液作用于新鲜制备的 TcO_2 沉淀,可生成一种棕黄色的溶液,微溶的 Ti 盐能从该溶液中析出。 $\text{Ti}_3[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_3]$ 晶体的对称性较低。空气存在下使溶液中的 $\text{K}_2\text{Tc}(\text{CN})_6$ 氧化也可制取 $\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_3^{2-}$ 。 $\text{K}_2\text{Tc}(\text{CN})_6$ 是用 K-Hg 齐在有过量 KCN 存在和隔绝空气条件下还原 KTcO_4 而制得。

$\text{K}_4[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ 尚未进行过结构研究。 KCN 水溶液作用于 K_2ReCl_6 , 先出现白色沉淀,但很快消失,溶液转为黑色,加入乙醇可析出灰黑色沉淀,沉淀以甲醇萃取除去 KCN 后,具有 $\text{K}_4[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ 的组成。

3.9.6 硫氰酸根络合物

$[\text{Tc}(\text{NCS})_6]^{2-}$ 离子的盐类可用 TcO_2 水合物在隔绝空气时在 1 MH_2SO_4 溶液中与硫氰酸盐反应制得,可用四甲基铵盐沉淀出棕色的 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Tc}(\text{NCS})_6]$ 。它的晶体具有立方晶格。它的溶液在 403 nm 处有吸收峰。

$[\text{Re}(\text{NCS})_6]^{2-}$ 离子的盐类有两种制法。一种是用 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 离子的钾盐或钠盐在丙酮溶液中与 NaSCN 反应并氧化,生成的 $\text{Re}(\text{NCS})_6^{2-}$ 可用适当的阳离子使它沉淀出来,例如可析出红棕

色的 $(n-C_4H_9)_4N^+$ 或 $(C_6H_5)_4As^+$ 的盐类。还可得到一种奇特的盐 $[(n-C_4H_9)_4N]_3[Re_2(NCS)_8(CO)_2]$ 。另一种制法是用 K_2ReCl_6 与熔融的 $KSCN$ 在 $225^\circ C$ 作用得到几乎是黑色的混合物，冷却后用无水乙醇萃取分离，除去固体氯化钾，再加入氯化铼溶液可析出 $Cs_3Re(NCS)_6$ 。它的铼 (I) 盐也已制得。 $CsRe(NCS)_6$ 和 $Tl_3Re(NCS)_6$ 呈红棕色或深棕色。铼盐溶于水、乙醇、乙醚、稀酸或碱溶液中，而不溶于氯仿或石油醚 ($bp 60-90^\circ C$)。铼 (I) 盐仅微溶于水和乙醇。 $(n-C_4H_9)_4N^+$ 和 $(C_6H_5)_4As^+$ 等大阳离子的盐溶于四氢呋喃。红外光谱分析结果认为硫氰酸根离子是由氮原子与铼原子键合的，虽然这一观点曾受到怀疑。 $Re(NCS)_2^-$ 离子的化合物的磁矩随着阳离子的不同而稍有变化， $[\mu(298K)]$ 为 $3.3-3.5 BM$ 。有机的大阳离子的盐的 θ 值与 K^+ 、 Ag^+ 或 Tl^+ 离子的盐相比较要低得多。 $Re(IV)$ 的硫氰酸根络合物还有 $ReO(NCS)_2(Py)_3$ 等。

3.9.7 铼的腈络合物

$ReCl_5$ 在适当的无水腈溶液中加入，可得到绿棕色的 Re^{IV} 中性络合物 $ReCl_4L(L = CH_3CN, n-C_3H_7CN, PhCN)$ ，它们都是顺磁性的晶体。用这些腈络合物可制备 Re^{IV} 的膦、砷、胂络合物 $ReCl_4L_2(L = PPh_3, AsPh_3, SbPh_3)$ 。

3.9.8 氧族元素配体的络合物

1980 年报道了 $Tc(IV)$ 的甲撑双膦酸 (mdp) 络合物 $[Li(H_2O)_3][Tc(mdp)(OH)] \cdot \frac{1}{3} H_2O$ ，结构分析指出，它由无限长的多聚阴离子链组成，如图 3.10 所示。每个 mdp 桥联了两个 Tc 原子，而每个 Tc 原子又与两个 mdp 配体相连。

$Re(IV)$ 的乙酰丙酮络合物 $Re_2Cl_4(acac)_4$ 是乙酰丙酮与膦络合物 $[ReOCl_2(OEt)(PPh_3)_2]$ 作用的最终产物，其中的膦已全部被取代。推测这个络合物必定含有乙酰丙酮桥连基团。具有 $Re-$

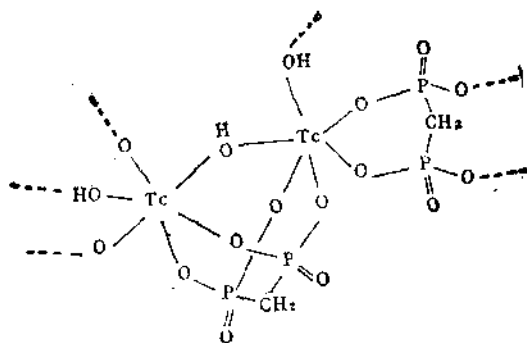


图 3.10 $[\text{Tc}(\text{mdp})(\text{OH})]^{3+}$ 结构示意图

Re 多重键的羧基化合物还有两类, 它们的结构见图 3.11。一类是深绿色反磁性的羧基化合物 $\text{Re}_2\text{OX}_5(\text{O}_2\text{CR})(\text{PPh}_3)_2$, 其中 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{R} = i\text{-Bu}, \text{S-Bu}, \text{Bz}, \text{Ph}$, 或 $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 1, 2, 5, 7, 9, 11, 15$ 。测定了 $\text{Re}_2\text{OCl}_5(\text{O}_2\text{CEt})(\text{PPh}_3)_2$ 的晶体结构, $\text{Re}-\text{Re}$ 键距为 252.2 pm, 这比 $\beta\text{-ReCl}_4$ 中的要短得多而与三核簇 $\text{Re}(\text{III})$ 中的键距相似。这类化合物是用反式的 $\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2$ 和羧酸在空气中 120°C 下反应制得的。它们最引人注目的特点是非常稳定。在非质子溶剂中不与 $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{SCl}_2$ 作用, 与沸腾的乙酸不发生反应, 浓 HNO_3 或 HClO_4 能可逆地将它的成桥氧原子质子化, 过量的甲醇钠能取代一个氯原子生成紫色的 $\text{Re}_2\text{OCl}_4(\text{OMe})(\text{O}_2\text{CR})(\text{PPh}_3)_2$, 其中 MeO 可能是桥联的, 其它结构均不发生变

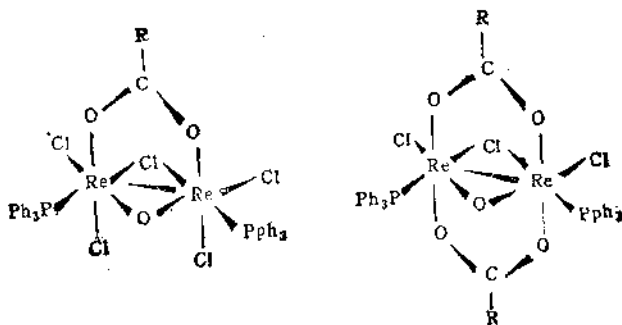


图 3.11 $\text{Re}(\text{IV})$ 羧基络合物的结构

化。另一类是紫色的 $\text{Re}_2\text{OCl}_3(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{PPh}_3)_2$, 其中 $\text{R} = i\text{-Bu}$, S-Bu , $t\text{-Bu}$, Bz 或 $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 2, 3, 5, 7, 11$ 。它们实际上是 3.5 价的化合物。测定了 $\text{Re}_2\text{OCl}_3(\text{OCeEt})_2(\text{PPh}_3)_2$ 的分子结构, $\text{Re}-\text{Re}^*$ 键距为 251.4 pm, 磁矩为 2.0 BM, 相当于每个分子中有一个未成对电子。与第一类化合物相比, 它们非常活泼, I_2 和冷 HNO_3 能把它们氧化, 它们的固体也会缓慢地分解。

3.9.9 钨族元素配体的络合物

$[\text{TcCl}_2(\text{dipy})_2]\text{Cl}_2$ 和 $\text{TcCl}_4(\text{dipy})$ 可在乙醇中用 TcCl_4 和 dipy 反应制得。 $\text{TcCl}_4(\text{PPh}_3)_2$ 可用 TcCl_4 与 PPh_3 反应制得, 同类和同结构的 $\text{TcCl}_4(\text{AsPh}_3)_2$ 也已制得。 NH_4TcO_4 与 PMe_2Ph 在相应氢卤酸的醇溶液中反应, 可得 $\text{TcX}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$, 当磷过量时容易继续还原为 $\text{TcX}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ 。 $\text{TcX}_4(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ 和 $\text{TcX}_4(\text{PPh}_3)_2$ 也能用相同方法制备, 通过铜钨青化合物与钨的混合物的 (α, n) 反应, 用反冲注入的方法成功地制得了钨钨青化合物, 该化合物中的 Tc 的可能氧化数为 4。混合 HTcO_4 与 $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{edta})$ 再加入 NaHSO_3 可制得 $[(\text{H}_2\text{edta})\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}(\text{H}_2\text{edta})]$, 晶体结构分析指出 $\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}$ 环几乎在同一平面上, $\text{Tc}-\text{Tc}$ 键距为 233 pm, 其结构见图 3.12。

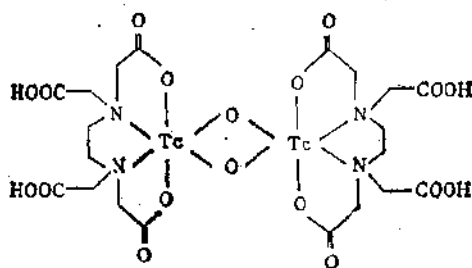
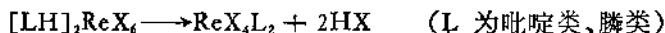


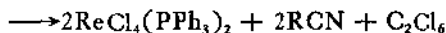
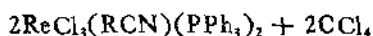
图 3.12 $[(\text{H}_2\text{edta})\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}(\text{H}_2\text{edta})]$ 的结构示意图

Re(IV) 的胺络合物不能从 ReCl_4 或 ReBr_4 直接制得, 但奇

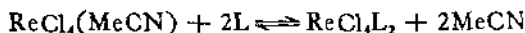
怪的是 ReI_4 曾与胺制得 Re(IV) 的胺络合物。氯和溴的胺络合物可用适当阳离子的六卤铼(IV)酸盐热分解制得:



阴离子 $[\text{ReX}_5(\text{Py})]^-$ 的化合物可用吡啶在高温下处理吡啶盐而得。 ReX_4L_2 型的络合物数量很多, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I , $\text{L} = \text{RCN}$, Py , $\frac{1}{2} \text{bipy}$, PPh_3 , AsPh_3 , SbPh_3 , $\frac{1}{2} \text{dppe}$, $\frac{1}{2} \text{diars}$, $\text{NH} = \text{C}(\text{NHR}')\text{R}$, $\text{NH} = \text{C}(\text{OR}')\text{R}$ 。它们的制备方法也多种多样, 比较重要的有: 从 ReO_4^- 还原、从 Re(V) 化合物温和地还原、从 Re(IV) 络合物用配体取代、从 Re(III) 化合物温和地氧化、从其它化合物氧化。卤素混合型的络合物 $\text{ReX}_n\text{X}'_{4-n}\text{L}_2$ 也已制得, 可用 $\text{ReX}_3(\text{RCN})\text{L}_2$ 与 CX'_4 加热制得, $\text{X}, \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}$, $\text{L} = \text{PPh}_3$, AsPh_3 或 SbPh_3 。所有已知的膦络合物 $\text{ReX}_4(\text{PR}_3)_2$ 都是反式构型的, $\text{Re}-\text{Cl}$ 在远红外范围的伸缩振动频率在 $320 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, 几乎与 PR_3 无关, 比在 $\text{ReCl}_3(\text{PR}_3)_3$ 中的 $\text{Re}-\text{Cl}$ 约高 20 cm^{-1} 。单核的 Re(III) 反式络合物 $\text{ReCl}_3(\text{RCN})(\text{PPh}_3)_2$ 与热的 CCl_4 作用几乎定量地被氧化成反式的 Re(IV) 络合物 $\text{ReCl}_4(\text{PPh}_3)_2$:



从膦络合物的配体取代反应很容易制得膦、膦、膦的络合物:



从上述平衡上移去 MeCN , 可迅速得到 ReCl_4L_2 。1981 年报道了膦配体的氢合物 $\text{Re}_2\text{H}_4\text{L}_4$, $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{PPh}_3$ 。它可由 H_2ReL_2 光解制得。 $\text{Re}_2\text{H}_4(\text{PEt}_2\text{Ph})_4$ 的晶体结构分析指出, 8 个氢中 4 个是桥氢, 另 4 个是端基氢, $\text{Re}-\text{Re}$ 键距为 235.0 pm , 见图 3.13。

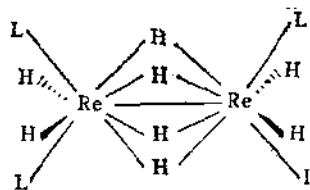


图 3.13 $[\text{Re}_2\text{H}_4\text{L}_4]$ 的结构

3.10 氧化数为XIII/3的铼的三元氧化物

$\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{23}$ 是由 La_2O_3 , ReO_3 和 Re 在真空中于 1000°C 时加热制得的。它的结构已经测定,由三维 ReO_6 八面体组成,两个 ReO_6 共边相联为一对,之间的 $\text{Re}-\text{Re}$ 键距为 242 pm , 证明有金属-金属键存在,每对八面体通过共用角顶方式与其它各对相连而成网状结构, $\text{Re}-\text{O}$ 平均键距为 $198-201\text{ pm}$, 该化合物中铼的氧化数为 $4\frac{1}{3}$ 。

3.11 氧化数为V的锝和铼化合物

3.11.1 三元氧化物

Li_3TcO_4 和 NaTcO_3 可由适当比例的 MTcO_4 , Tc 和 M_2O 混合加热制得, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ 。它们在足够高的温度下也发生歧化,与 Tc(IV) 三元氧化物相似, Mn 和 Re 尚未能制得 NaTcO_3 类型的化合物。

虽然 Re_2O_5 不存在,但是 Re(V) 的三元氧化物却能制得。 Li_3ReO_4 , $\text{Ca}_2\text{Re}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 都已有报道,含有稀土的四元氧化物 $\text{Ba}_2(\text{RE})\text{ReO}_6$ 也已制得。

3.11.2 卤化物

五卤化锝只有 TcF_5 一种。金属锝在氟中燃烧时, TcF_5 是反应中较次要的产物之一。它是黄色固体, 50°C 就熔化为黄色粘液,在玻璃器皿中 60°C 发生分解,可能发生了歧化反应,因为产物之一是 TcOF_4 。 TcF_5 与 VF_5 同结构,其中 TcF_6 单元通过顺式的氟桥连成无限长链,不存在金属-金属键。 TcF_5 对潮湿敏感并容易水解,水解反应不是简单的,在水溶液中除了生成预期的 TcO_4^- 和 TcO_2 外,还生成 TcF_6^- 。

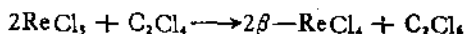
五卤化铼有 ReF_5 , ReCl_5 和 ReBr_5 , 而无 ReI_5 . ReF_5 的最佳制法是用 PF_5 还原 ReF_6 . 也可在 600°C 用钨丝还原 ReF_6 形成 ReF_5 , 然后收集在 -75°C 的冷表面上. 用稍为过量的 ReF_5 处理 $\text{W}(\text{CO})_6$ 时, ReF_5 与 ReOF_4 , ReF_4 一起形成 (ReF_5 可以单独使用, 最好将 ReF_5 加在 WF_6 溶液中使用). ReF_5 为绿色或黄绿色固体, 48°C 即熔化为容易过冷的黄色粘液. 它的热稳定性较差, 高于 140°C 时发生歧化反应, 不可逆地生成 ReF_4 和 ReF_6 . ReF_5 的结构尚未仔细地测定过, 它很可能是由 ReF_6 八面体相连而成的链状结构. ReF_5 是很活泼的化合物, 遇水易水解, 水解反应是复杂的, 出现了 ReF_6^- 和预期的 ReO_4^- , ReO_2 .

ReCl_5 的化学反应研究得相当仔细. ReCl_5 是海绵状铼与氯气于 $400-500^\circ\text{C}$ 反应的主要产物. 它也可由 CCl_4 和 Re_2O_7 在封闭管中于 400°C 反应而成. 在氯气中可以无变化地把它蒸馏出来, 或者可在真空中升华精制. ReCl_5 为深棕色或黑色晶体, 220°C 熔化, 易挥发成红棕色的蒸汽, 但沸点尚未测定. 其磁性曾多次研究但未得一致结果, 可能是由于存在杂质的缘故. 后来测得 302 K 时顺磁磁化率为 1457×10^{-6} cgs 单位, θ 值为 266° . 在低温时它的顺磁性偏离了 Curie-Weiss 定律. X 射线单晶结构测定表明存在二聚的 $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$ 单位 ($\text{Cl}_4\text{Re}(\text{Cl})_2\text{ReCl}_4$), 通过氯桥原子结成二聚分子, $\text{Re}-\text{Re}$ 键距 374 pm , 表明不存在金属—金属键, $\text{Re}-\text{Cl}_t$ 键长 224.4 pm , $\text{Re}-\text{Cl}_e$ 键长 246.5 pm . ReCl_5 是很活泼的, 在 Cl_2 气中可以加热蒸馏, 但在惰性气体中加热就分解为 ReCl_4 和 Cl_2 . ReCl_5 遇水即水解, 歧化为 $\text{Re}(\text{IV})$ 和 $\text{Re}(\text{VI})$ 的化合物:



在碱溶液中的分解类似. 若在 $\text{pH} < 7$ 的溶液中, 也会水解为 $\text{Re}(\text{V})$ 的含氧络合物, 与上述歧化反应相竞争. 例如在浓盐酸中可用大阳离子分离出 ReOCl_4^- 的盐类, 在潮湿的丙酮中与 PPh_3 生成 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$, 与 Py 生成 $[\text{ReOCl}_2(\text{Py})_2]_2\text{O}$, 与 dipy 生成 $[\text{ReOCl}_2(\text{diPy})]_2\text{O}$. 在无水的条件下, ReCl_5 可以发生各

种各样的配体取代、氧化还原和络合反应。如与 PCl_5 在 300°C 时生成 $[\text{PCl}_4]\text{ReCl}_6$ ，与熔融 KCNS 生成 $\text{KRe}(\text{SCN})_6$ ，与 KCNO 在二甲(基)砜(dimethyl sulfone)中生成 $\text{KRe}(\text{OCN})_6$ 。在静态体系中， ReCl_5 与 ReCl_3 反应生成 $\beta\text{-ReCl}_4$ 。 ReCl_5 被 SbCl_3 定量地还原成 $\beta\text{-ReCl}_4$ ，被 SnCl_4 定量地还原成 ReCl_3 。与四氯乙烯反应也生成 $\beta\text{-ReCl}_4$ ：



ReCl_5 与 As_2O_3 或 SO_2 作用得到 ReOCl_3 和 ReCl_3 的混合物，而并无 ReOCl_3 生成。在无水条件下与配体 L 作用，常被还原生成 ReCl_4L_2 或 ReCl_3L^- 配合物， L 可为 RCN , dipy , thf ，二氧六环、硫氧六环等。 ReCl_5 与 PPh_3 的反应比较复杂。另外值得一提的是 ReCl_5 作为一种温和而有效的 Friedel-Crafts 催化剂，能促进芳香环的烷基化和酰基化。它还能催化烯烃和乙炔的齐聚作用、催化丙酮缩合为苯基氧化物、以及催化苯乙烯的聚合。 ReCl_5 和 SnBu_4 的混合物，在室温下可使戊烯-2 催化歧化到丁烯-2 和己烯-2，因为 SnBu_4 能抑制烯烃的聚合。

ReBr_5 的较好的制法是用 ReF_5 和 BBr_3 或 PBr_3 反应，或用 ReBr_5 和 Br_2 反应。 650°C 时用氮气载带溴蒸汽与铼反应的主要产物是 ReBr_5 。最初的报道是深蓝色固体，稍高于室温时，即熔化为蓝绿色液体，它的蒸汽也是蓝色的。但后来的报道说 ReBr_5 为深褐色的固体。在真空中于 110°C 就开始分解为 ReBr_3 。295 K 时的磁矩为 1.28 BM，105 K 时为 1.00 BM，没有遵守 Curie-Weiss 定律。 ReBr_5 易水解为 ReO_2 , HReO_4 和 HBr 。

3.11.3 卤氧化物

TcO_2 在氯气中加热有两种氯氧化铼生成，一种是在 $80\text{--}90^\circ\text{C}$ 升华得到的蓝色的 TcOCl_4 ，另一种是在 500°C 升华的褐色的 TcOCl_3 。溴与 TcO_2 在 350°C 时反应可得一种黑色升华物 TcOBr_3 。

Re(V) 的卤氧化物一个也没有被确证。 ReOF_4 在硬质玻璃

器皿中于 250℃ 时热分解可得 ReOF_3 ，它是不挥发的黑色固体，很易受潮，溶于水成蓝色溶液。关于 ReOF_3 的研究尚不充分，企图制备 ReOCl_3 的尝试均未成功。有报道称制得了 ReOBr_3 ，但存在的证据尚不充分。

3.11.4 氢络合物

Re(V) 的氢络合物都依赖 π 键配体的存在而得到稳定。所有已知的八配位的 Re(V) 氢络合物都是反磁性的。氢络合物的最好的制法是在四氢呋喃溶剂中用 LiAlH_4 处理 $\text{ReCl}_3(\text{PR}_3)_3$ 。从 $\text{ReH}_7(\text{PR}_3)_2$ 或 $\text{ReOCl}_3(\text{PR}_3)_2$ 也可制取。已制得的氢络合物有 $\text{ReH}_5(\text{PPh}_3)_3$, $\text{ReH}_5(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$, $\text{ReH}_5(\text{PEtPh}_2)_3$, $\text{ReH}_5(\text{PPh}_3)(\text{dppe})$, $\text{ReH}_5(\text{dppe})_2$, $\text{ReH}_5(\text{PPh}_3)_2\text{L}$; $\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{AsPh}_3, \text{Py}$ 等。后者可在沸腾的四氢呋喃中以 L 与 $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$ 作用制得，值得注意的是 PPh_3 并不被 L 所取代。 $\text{ReH}_5(\text{dppe})_2$ 中的一个 dppe 是单齿配体。 $\text{ReH}_5(\text{PPh}_3)_3$ 可以定量地与卤素 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) 反应，放出氢气，生成 $\text{ReH}_4\text{X}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{ReH}_4\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3$ 与 SnCl_2 反应生成 $\text{ReH}_4(\text{SnCl}_2)(\text{PPh}_3)_3$ 。

3.11.5 卤络合物

5 价铼的卤络合物至今只知道 TcF_6^- 。制法是 TcF_6 在 IF_5 溶液中用 MCl 还原，可得到亮黄色的对空气敏感的 MTcF_6 ， $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 。它们属三方晶系，与相应的钨和铪的化合物构型相同，而与铼的相应化合物构型不同。 NaTcF_6 在 25℃ 时有效磁矩为 2.25 BM., $\theta = 130^\circ$ 。 MTcF_6 的水解与 MReF_6 相似，生成 TcO_4^- , $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 TcF_6^{2-} 。

5 价铼的卤络合物除 ReF_6^- 外，氯络合物也有报道，但 $[\text{PCl}_4]\text{ReCl}_6$ 是 ReCl_5 在无水条件下与 PCl_5 在 300℃ 时反应制得的。 ReCl_6^- 的盐类只得到这一个，磁矩为 2.47 BM。若以 MCl 和它进行复分解反应，只能得到 ReCl_6^{2-} 。将 ReF_6 在 SO_2 或 IF_5 溶液中，用 MI 还原，可从溶液中析出亮黄色的 MReF_6 ($\text{M} = \text{Na},$

K, Rb, Cs)。KReF₆ 的红外光谱在 627 cm⁻¹ 处有一吸收峰，它是由 Re—F 伸缩所贡献的。碱金属的盐类 MReF₆ 对潮湿是敏感的，遇水就水解成水合二氧化铼，氢氟酸，ReO₄⁻ 和 ReF₆²⁻，但水解不完全，只能用碱熔的方法才能使它完全分解。

Re(V) 的卤氧络合物主要有 [ReOX₃L]⁻，[ReOX₄L]⁻，[ReOX₅]²⁻ 三种类型，X = Cl, Br, I，L = H₂O，MeCN，PPh₃，[ReOX₄L]⁻ 型络合物可用多种方法制备：Re₂Br₉ 在 HBr 溶液中用 O₂ 氧化，ReO₄⁻ 在 HX 的醇溶液中用 Zn 还原。[ReOX₃L]⁻ 型络合物可用 ReOX₃⁻ 与 L 直接加合制得。这两类络合物的红外光谱在 950—1000 cm⁻¹ 都有一个 Re—O 强吸收峰。晶体结构分析指出，ReOX₃ 具有四方锥结构，氧原子处于轴向位置，配体 H₂O 或 MeCN 在氧原子的对面微弱地与铼原子成键。[ReOX₅]²⁻ 络合物可从新鲜制备的 ReCl₅ 的 12 M HCl 溶液制取，加入 Rb⁺，Cs⁺，PPh₃H⁺ 等即可分离出相应的盐类。它们大部分是黄色的，但 PPh₃H⁺ 的盐据称是粉红色的。

3.11.6 氟络合物

Tc 的氟络合物在价态和组成两方面都和铼有不同，极谱研究结果表明在含水的氟化钾溶液中不存在稳定的 5 价铼。

5 价铼通常是不稳定的，而氟离子配位基能使它显著地稳定起来。K₃Re(CN)₈ · H₂O 是棕色的反磁性化合物，是由 K₂ReI₆ 和 KCN 在甲醇溶液中加热反应而成的。铼从 4 价氧化到 5 价反应是从高层轨道上失去一个电子的好例子。用沉淀法可以从 K₃Re(CN)₈ 制得 Zn₃[Re(CN)₈]₂ 和 [Co(NH₃)₆] · [Re(CN)₈]。用离子交换法可制得 Na⁺，Ca²⁺，Sr²⁺ 和 Ba²⁺ 盐。K₃Re(CN)₈ 在碱性溶液中是稳定的。但是其酸性溶液在空气中不稳定。它与硝酸作用生成亚硝基络合物。它的固体红外光谱显示 3 个氰基伸展频率为：2140, 2100 和 2050 cm⁻¹，但在水溶液中只有 2100 cm⁻¹。这些行为与 Mo(CN)₈⁴⁻，W(CN)₈⁴⁻ 十分相象，固体光谱中的红外频率分裂可能是由于晶体相互作用所致。因此，Re(CN)₈³⁻ 很可

能具有 $\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$ 的十二面体结构。

$\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ 是最早取得的铼的氰络合物。 K_2ReCl_6 和过量的 KCN 用 H_2O_2 氧化后,将此溶液用醇萃取除去过量的氰化物,将水层在冷却下蒸发,剩余物用水重结晶而得。另一种更好的制法是在氰化钾存在下,用水合肼还原高铼酸钾的水溶液。 $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ 是橙色晶体,易溶于水,与碱不起作用,但酸可使之变为紫色,这是因为形成了另一种 $\text{Re}(\text{V})$ 氰络合物:



加入钡离子或有机大阳离子很容易地制得 $[\text{ReO}(\text{OH})(\text{CN})_4]^{2-}$ 的盐类。X 射线结构分析表明在 $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ 八面体阴离子中的两个氧原子是互成反式的。它的红外光谱在 2000 cm^{-1} 处有一个氰化物的伸缩频率,在 780 cm^{-1} 处有一个 $\text{Re}=\text{O}$ 吸收峰。唯一的微溶盐类是 $\text{Tl}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$,但 Tl 盐的 IR 光谱与 K 盐差别很大,表明它们的结构不同。

$\text{K}_2[\text{ReN}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是在 KCN 存在下,用水合肼还原 KReO_4 制备 $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ 时的副产物。它是桃红色的晶体。X 射线晶体结构分析表明,氰根离子以氮原子与铼原子相联结,其中氮原子和铼原子是交替地处于无限链中,氮原子不对称地位于铼原子之间。 $\text{Re}-\text{N} = 153$ 和 244 pm 。红外光谱研究结果指出它在溶液中的组成为 $[\text{ReN}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 。 $\text{ReNBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 和不过量的 KCN 在甲醇中反应可得到桃红色的 $\text{K}_2[\text{ReN}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$; 如果 KCN 过量可得到黄色的 $\text{K}_3[\text{ReN}(\text{CN})_5]$ 。

3.11.7 硫氰酸根络合物

高铼酸盐被硫氰酸根离子还原,或水合二氧化铼在空气中的氧存在下与碱金属的硫氰酸盐作用,生成 $\text{Tc}(\text{NCS})_6$ 和 $\text{Tc}(\text{NCS})_6^{2-}$ 等离子的混合物,可用四甲基铵离子沉淀出络合物固体。该固体以 TcO_2 氧化可分离出紫色的 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Tc}(\text{NCS})_6]$,属三方晶系,它难溶于稀硫酸或高氯酸,而易溶于丙酮或乙腈成紫色溶液,在 $495\text{ }\mu\text{m}$ 处有一个强的吸收峰。 $\text{Tc}(\text{NCS})_6$ 离子和

$\text{Tc}(\text{NCS})_6^{2-}$ 离子在溶液中构成氧化-还原电对，它在 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 中，电位 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = +0.53\text{V}$ 。红外光谱表明，硫氰根是以氮原子与锝原子配位的。高锝酸根和硫氰酸根相互作用产生的颜色是比色法测定锝的基础。

高铼酸盐的酸性溶液，当有还原剂存在时，加入硫氰酸盐，溶液产生红色的发色反应，这一性质多年来一直是作为分析铼的比色方法的基础，但其本质一直不十分清楚。通过近年来的深入研究，这是由于生成了 $\text{Re}(\text{NCS})_6^0$ 和 $\text{Re}(\text{NCS})_6^{2-}$ 阴离子的缘故。

$\text{Cs}[\text{Re}(\text{NCS})_6]$ 的制备是用 ReCl_5 和 KSCN 在一起熔融，冷却后用无水乙醇萃取（以除去 KCl ），加入 CsCl 溶液，析出 $\text{Cs}[\text{Re}(\text{NCS})_6]$ 。它在乙醇中的溶解度比 $\text{Cs}_2[\text{Re}(\text{NCS})_6]$ 更低，更显示出该法的优越性。它是棕色粉末。红外光谱数据表明硫氰根基团是通过硫原子与铼原子相联结的。而在 $\text{Cs}_2[\text{Re}(\text{NCS})_6]$ 中，则是通过氮原子与铼原子相联结的。

$\text{Re}(\text{V})$ 的硫氰合络合物还有 $\text{ReO}(\text{NCS})_3\text{L}_2$ 等，其中 L 为 PPh_3 或 PEt_3 等。

1981 年报道了 $(\text{AsPh}_4)_2[\text{ReO}(\text{NCS})_3]$ ，它有三种制备方法：一是 NaReO_4 和 NH_4SCN 在酸性溶液中用 SnCl_2 为还原剂，二是 $(\text{AsPh}_4)[\text{ReOBr}_4(\text{CH}_3\text{CN})]$ 和 NH_4SCN 反应，三是 $\text{K}_2[\text{ReOCl}_6]$ 悬浮于 CH_3CN 中和 NH_4SCN 反应。所有情况下都是加入 AsPh_4Cl 使之沉淀的。

3.11.8 氧族元素配体的络合物

$\text{Tc}(\text{V})$ 的氧配体络合物报道甚少。1981 年报道制得了好几种类型的硫配体络合物和硫氧混配体络合物。 $(\text{AsPh}_4)[\text{TcO}(\text{S}-\text{Y}-\text{S})_2]$ 是用 NaBH_4 还原 NH_4TcO_4 和 $\text{HS}-\text{Y}-\text{SH}$ 的乙醇溶液制得， $\text{Y} = \text{CH}_2\text{CH}_2$, CH_2CHCH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ，它们是橙色晶体。 $(\text{AsPh}_4)[\text{TcO}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ 的单晶结构已经测定，阴离子是四方锥结构的。 $(\text{AsPh}_4)[\text{TcO}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]$ 是用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的 2M NaOH 溶液滴加还原 NH_4TcO_4 的 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 溶液制得

的,它是粉红色晶体,阴离子也是四方锥结构的。 $\text{TcN}(\text{S}_2\text{CNET}_2)^+$ 是用 N_2H_4 还原 NH_4TcO_4 的盐酸溶液,然后将 pH 调为 7.0,加入 $\text{NaS}_2\text{CNET}_2$ 的水溶液而制得,它是黄色晶体,具四方锥结构,N 原子在轴向位置上。

$\text{Re}(\text{V})$ 的纯氧配体络合物几乎没有。一些制得的氧卤、氧膦混合配体络合物也不太重要。它们有 ReOX_3L_2 , L 为二氧六环或硫代二氧六环, $\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)(\text{dmSO})$, $\text{ReOX}_3(\text{acac})\text{PPh}_3$ 等。

1981 年报道了 $\text{Cs}[\text{ReO}(\text{dtox})_2]$ 的结构, dtox 为 1,2-二硫代草酸, Re 原子与四个硫原子和一个氧原子配位, Re 原子到四个 S 组成的平面距离是 75.2 pm。

3.11.9 氮族元素配体的络合物

$\text{Tc}(\text{V})$ 的氮配体化合物一向无报道。1976 年报道了 $[\text{Tc}(\text{dmg})_3(\text{SnCl}_3)(\text{OH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 它是用 TcO_4^- 、 $\text{Sn}(\text{II})$ 和 dmg 反应制得的, dmg 为丁二脒。晶体结构分析指出,它是七配位的 $\text{Tc}(\text{V})$ 络合物,属于戴帽三棱柱结构。Sn 和 Tc 原子由三个桥相

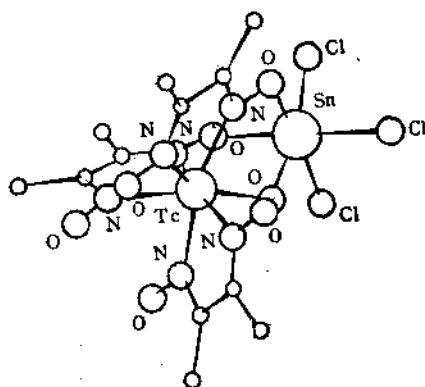


图 3.14 $\text{Tc}(\text{dmg})_3(\text{SnCl}_3)(\text{OH})$ 的结构

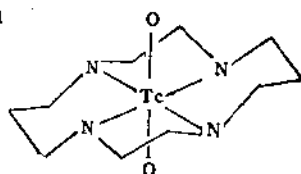


图 3.15 $\text{TcO}_2(\text{cyclam})^+$ 结构示意图

连。Sn—Tc 距离为 347 pm, 一个桥为单个氧原子, 另二个桥为不同 dmg 配体上的 N—O 两原子桥。晶体结构见图 3.14。鉴于

通常用 Sn(II) 来还原 TcO_4^- 以制备 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 核医药辐射试剂, 所以 $\text{Tc}-\text{O}-\text{Sn}$ 桥的证实有着特别重要的意义。1981 年报道合成了 $[\text{TcO}_2(\text{cyclam})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 它是用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 在 pH 为 11 的 NaHCO_3 缓冲溶液中还原 NH_4TcO_4 和 cyclam 混合液制得的, cyclam 是 1, 4, 8, 11-四氮环十六烷。晶体结构分析指出其阳离子为反式两氧构型, 如图 3.15 所示。Tc—N 键距为 212.5 pm, 这是所有 cyclam 配合物中最短的 M—N 键距。1980 年报道了铊的唯一的八配位化合物 $[\text{Tc}(\text{diars})_2\text{Cl}_4] \cdot \text{PF}_6$ 的晶体结构。它是深棕色晶体, 属正交晶系, 空间群 $Fddd$, Tc 原子处于八配位 D_{2d} 十二面体结构之中, 四个氯原子组成一个变形四面体, 四个砷原子构成另一个变形四面体, 晶体结构见图 3.16。Tc(V) 的联膦络合物可用卤素氧化 $[\text{Tc}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 制得。

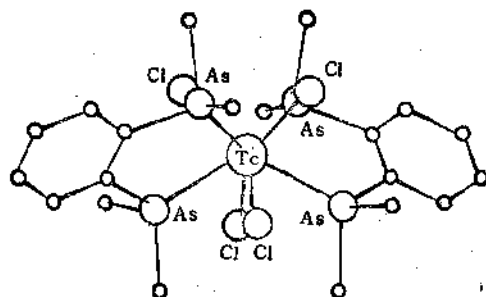
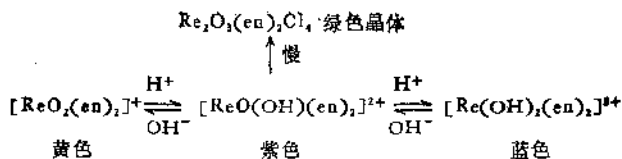


图 3.16 $[\text{Tc}(\text{diars})_2\text{Cl}_4]^+$ 的结构

Re(V) 的胺络合物分两大类。一类是 ReOX_3L_2 , X 为 Cl, Br, L 为 Py, $\frac{1}{2} \text{diPy}$; 另一类是 $[\text{ReO}_2\text{L}_4]^+$, L 为 Py, $\frac{1}{2} \text{en}$ 。已制得了大量的化合物, 特别是吡啶的络合物。乙二胺的二氧络合物是用 K_2ReCl_6 溶于 90% 乙二胺中加热到 50°C 制得的, $[\text{ReO}_4(\text{en})_2]^+$ 可以碘化物的形式分离出来。该络合物在水溶液中有下列平衡:



控制酸度可以分别制得右面两个络合物。紫色的 $[\text{ReO}(\text{OH})(\text{en})_2]^{2+}$ 在溶液中还能慢慢聚合为二核桥氧络合物的绿色晶体。进一步的酸化可发生配体取代，生成 $\text{ReO}(\text{OH})(\text{en})\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Re}(\text{OH})_2(\text{en})\text{Cl}_2]^+$ ，最终另一个 en 也被取代。Re(V) 的膦配体络合物有 $\text{ReOX}_3(\text{PR}_3)_2$ ， $\text{ReO}(\text{OEt})\text{X}_2(\text{PR}_3)_2$ 和 $\text{ReNCl}_2(\text{PR}_3)_2$ 等。 ReO_4^- 的氢卤酸醇溶液用膦化合物还原，首先生成的是 Re(V) 络合物，若膦过量（而且必须采用烷基膦）才可能进一步还原为 Re(III) 络合物。 $\text{ReOCl}_3(\text{PR}_3)_2$ 有明显的几何异构现象， $\nu(\text{Re}-\text{O})$ 为 969 cm^{-1} 的 $\text{ReOCl}_3(\text{PR}_3)_2$ 与 EtOH 反应生成 $\text{ReO}(\text{OEt})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2$ ，但后者用 HCl 处理，得到的却是不同构型的 $\text{ReOCl}_3(\text{PR}_3)_2$ ，其 $\nu(\text{Re}-\text{O})$ 为 986 cm^{-1} 。 $\text{ReNCl}_2(\text{PR}_3)_2$ 可用 $\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 在乙醇或四氢呋喃中处理 $\text{ReO}(\text{OEt})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2$ 制得。Re(V) 的联络合物有紫色的 $[\text{Re}(\text{diars})_2\text{Cl}_4]\text{ClO}_4$ 和绿色的 $[\text{Re}(\text{diars})_2\text{Br}_4]\text{Br}_3$ ，它们可用卤素氧化 $[\text{Re}(\text{diars})_2\text{X}_2]\text{ClO}_4$ 制得。

3.12 氧化数为 VI 的锇和铼的化合物

Tc(VI) 是锇的不稳定价态之一，它的氧化物还不能确证，硫化物不存在，卤化物和卤氧化物与 Re(VI) 类似。络合物的数量也很少，但对三元氧化物却作了研究。Re(VI) 是铼的不稳定价态之一，它有二元、三元、四元氧化物，硫化物尚未很好研究，卤化物有 ReF_6 ， ReF_5Cl 和 ReCl_6 ，卤氧化物 ReOX_4 (X 为 F, Cl, Br)，还有一些络合物 ReOCl_4L 等。配位数从 4 到 8，多数是六配位的八面体构型。 ReO_4^- 被还原时形成的暂时的颜色变化与 Re(VI) 有密切关系。

3.12.1 氧化物

TcO_3 尚未被证实。金属铼粉燃烧制备 Tc_2O_7 时, 常常产生一种红色薄膜。400—1000℃ 时金属铼粉与氧反应或 TcO_3Cl 加热时分解都生成一些红色固体。这些产物可能是 TcO_3 。

ReO_3 的较好制法是分解 Re_2O_7 的二氧六环加合物, 或者是 Re_2O_7 和 CO 在 300℃ 反应。 ReO_3 的原始制法是 Re_2O_7 与粉状的金属铼或与 ReO_2 在 300℃ 时反应, 稍为过量的 Re_2O_7 用水洗或升华法除去。 ReO_3 为红色晶体, 其颜色与分散状态有关, 也曾报道过有蓝色或紫色的样品。用化学输运法在有过量碘的存在下

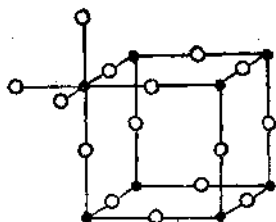


图 3.17 ReO_3 的结构

于 370℃ 左右可以制得化学配比为 ReO_3 的纯的单晶。单晶 ReO_3 的表面有红色的金属光泽, 具有金属性质, 其电阻率随温度线性地增加, 在室温时它的电阻率为 $18\mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 仅仅是铜的电阻率 $1.72\mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 10 倍。晶体结构如图 3.17 所示, 非常接近钙钛矿(CaTiO_3) 型, 与钨

青铜(Na_2WO_3) 也非常接近, 与 CrO_3 , WO_3 同结构, 此种构型通常被称为 ReO_3 结构。在其立方体中心插入一个大的阳离子, 便构成钙钛矿型结构。铼原子处于氧八面体的中心, $a = 373.4(6)$ pm, $\text{Re}-\text{O}$ 键距 187 pm, ReO_3 的化学性质不活泼。不溶于水, 也不溶于热的盐酸和稀的氢氧化钠, 但溶于浓硝酸而被氧化为高铼酸。真空中加热到 300℃ 以上歧化为 Re_2O_7 和 ReO_2 。与酸化过的 KI 作用被还原成 ReO_2 。被浓碱诱导歧化为高铼酸盐和 ReO_2 , 所以不可能在水溶液中制备铼(VI)酸盐, 只有在无空气存在情况下用碱熔法才能制备。 ReO_3 与非氧化性的强氟化剂 SeF_6 不起作用, 但能与 ReF_4 作用生成 ReOF_4 。

3.12.2 硫化物

Tc 没有 6 价的硫化物。ReS₃ 可在 25°C 时用 H₂ 还原 Re₂S₇ 制得。它也是 Re₂S₇ 在 N₂ 气中热分解时的中间产物(见 3.7.1)。

3.12.3 三元、四元氧化物和非整比氧化物

已经分离得到 Tc(VI) 的三元锂氧化物 $\alpha + \beta$ -Li₆TcO₆, 相应的钠化合物尚未制得。它呈蓝黑色或深绿色, 与铼的相应化合物同结构, 性质也相似。能溶于水, 起初为玫瑰红色的水溶液, 很快就定量地歧化为 TcO₄⁻, TcO₂ 和 OH⁻ 等。一向认为水溶液中不存在 TcO₄²⁻。但是 1978 年首次报道在水溶液中鉴定了 TcO₄²⁻, 它是 TcO₄⁻ 在碱性溶液中用脉冲辐射分解产生的, 其半衰期为毫秒数量级, 用快速循环伏安扫描作了鉴定。还报道了它的电子光谱。

已合成的 Re(VI) 多元氧化物有 Li₄ReO₆, Li₆ReO₆, M₃ReO₆, (M', M'')₃ReO₆, M₂Re₂O₉, M₃Re₂O₁₁ (M, M', M'' 为碱土金属), 还有 A₂(M^{III}Re^{VI})O₆ 和 A₃(M^{III}Re^{VI})O₉ (M 为过渡金属, A 为 Sr 或 Ba)。Li₆ReO₆ 有两种晶态。 α -Li₆ReO₆ 呈蓝黑色, 属正交晶系, 是在 620°C 以上获得的, 与 α -Li₆TcO₆ 和 Li₆MO₆ (M=W, Te) 同结构。 β -Li₆ReO₆ 为六方晶系, 是低温下获得的, 与 β -Li₆TcO₆, Li₆MO₆ (M=Os, Np, Pu, Am) 同结构, 也与 Li₆ReO₆ 同结构。Li₄ReO₆ 也有 α, β 两种晶态存在。M₃ReO₆, (M', M'')₃ReO₆ 和 M₂Re₂O₉, M₃Re₂O₁₁ 都属钙钛矿晶格。虽然它们可认为是 ReO₄²⁻ 的盐, 但是在溶液中不存在 ReO₄²⁻ 及任何其它氧络离子。A₂(M^{III}Re^{VI})O₆ 及 A₃(M^{III}Re^{VI})O₉ 是用 ReO₃ 和碱土金属氧化物或碳酸盐在高温下合成的。为数众多的 A₂M^{III}Re^{VI}O₆ 型四元氧化物 (A=Ca, Sr, Ba; M=Ca, Sr, Ba, Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Cr) 是由加热二元氧化物的混合物等方法合成的。用水热法可培养它们的黑色单晶, 它们属钙钛矿晶格。除了 Ba₂FeReO₆ (370K 时电阻率为 1.6 mΩ·cm⁻¹) 具有金属的导电性以外, 其余都是半导体。Ba₂MReO₆,

($M=Mn, Fe$ 和 Ni) 是铁磁性的, 而 Ba_2CoReO_6 是反铁磁性的。 $A_3M_2^{III}Re^{VI}O_9$ ($M=Cr$ 或 Fe) 具有六角形的钛酸钡晶格。这两类氧化物的色泽都很深, 与 ReO_3 本身一样, 都不与水和稀酸作用, 而溶于硝酸和酸化的 30% H_2O_2 生成高铼酸盐。

类似于人们熟知的钨青铜, 铼青铜 M_xReO_3 ($M=Na$ 和 K , $x < 1$), 是由 ReO_3 和碱金属的叠氮化合物加热而成, 也可用 $MReO_4$ 与金属铼加热制得。它的晶体有立方和六方两种晶形。固溶体 $W_{1-x}Re_xO_3$ ($0 < x < 1$), 当 $x > 0.25$ 是立方晶体。六方晶体的非整比氧化物 $Re_{1-x}O_3$ ($0.14 < x < 0.21$) 是由 ReO_3 和 ReO_2 的混合物在 65 kPa 压力和 700—1400℃ 下合成的。而 ReO_3 和 Re 在压力下加热, 没有得到新的物相, 试图用 ReO_3 和 Cu 制备铼青铜 Cu_xReO_3 , 结果得到的是整比的 $CuRe_4O_{12}$ 。亮金黄色的铼青铜 M_xReO_3 对非氧化性酸有很强的抗蚀作用, 与钨青铜一样也具有金属的性质。

3.12.4 含氧酸盐

电化学研究指出, 在滴汞阴极上有 TcO_4^{2-} 形成。在乙腈溶液中阴极还原 $[(CH_3)_4N]TcO_4$ 和 $[(CH_3)_4N]ReO_4$ 成功地制得了紫色的 $[(CH_3)_4N]_2TcO_4$ 和橄榄绿色的 $[(CH_3)_4N]_2ReO_4$ 。由于迅速的氧化和歧化作用, 它们对氧气和潮湿空气是十分敏感的。它们与 $[(CH_3)_4N]_2MnO_4$ 同结构, 与反氟化钙晶格很相似。水溶液中 TcO_4^{2-} 的研究见上节。

3.12.5 卤化物

$Tc(VI)$ 和 $Re(VI)$ 的卤化物中, 只有氟化物可稳定地存在。氯化物的存在尚有疑问。

TcF_6 : 金属得粉与氟在 400℃ 的静置系统或 350℃ 的流动体系中反应生成 TcF_6 , 同时会生成一些 TcF_5 和 $TcOF_4$ 。 TcF_6 是铼的最高价氟化物。它在室温下是金黄色固体, 熔化后为黄色液体, 但蒸汽是无色的。它的熔点 37.4℃, 沸点 55.3℃。它的固体

与 ReF_6 相似, 有从低温的正交晶形到高温的立方晶形的物相转变, 固相相转变温度为 -4.54°C 。红外光谱显示其分子为八面体构型, 主要吸收峰位置为: $712, 639, 748, 265, 297, 174\text{cm}^{-1}$ 。 TcF_6 在 -19°C 时晶胞常数 $a_0 = 955$, $b_0 = 874$, $c_0 = 502\text{ pm}$ 。而立方体的 TcF_6 在 10°C 时的晶胞边长为 616 pm 。在 300 K 时具有 0.45 BM 的低磁矩。与 ReF_6 相似, TcF_6 对潮气是非常敏感的, 微量的潮气即可引起水解, 首先生成的大概是 TcOF_4 , 虽然还没有用该法直接制备 TcOF_4 。 TcF_6 与过量的水起初生成红棕色的溶液, 最后完全水解成水合二氧化锝沉淀, 高锝酸和氢氟酸的无色溶液。 TcF_6 比 ReF_6 更易被还原, 在五氟化碘溶液中和 KCl 作用生成 KTcF_6 , 而和 KI 作用生成 K_2TcF_6 。 TcF_6 能溶于液态氟化氢中, 在室温时 1000 g 氟化氢估计能溶解 0.89 mol 。它在液态氟化氢中能用氟化铈还原生成 TcF_5^- 和 TcF_6^{2-} 离子的铈盐。 TcF_6 与 NOF 和 NO_2F 作用, 分别生成络盐 $(\text{NO})_2\text{TcF}_6$ 和 NO_2TcF_7 。

TcCl_4 : 金属锝粉与氯气在 400°C 的静置系统或流动系统中反应, 结果生成挥发性小的 TcCl_4 和挥发性的 TcCl_6 , 它是一种绿色物质, 25°C 熔化。很不稳定, 必须很小心地把它从 Cl_2 中分离出来, 加热时即分解成 TcCl_4 。密封于氯气中的 TcCl_6 样品在 24 小时内完全分解为 TcCl_4 。遗憾的是这种物质尚未被证实是不含氧的, 也没有用其他方法鉴定过。和 ReCl_6 一样, TcCl_6 是否存在也是有疑问的。

ReF_6 : 铼粉在氟气中加热生成 ReF_5 和 ReF_6 的混合物, 然后将该混合物与过量的金属铼在 400°C 左右加热可制得纯的 ReF_6 。早期的关于 ReF_6 的报道大多是 ReF_5 和 ReF_7 的混合物。也可以氟化铼的其他化合物如 Re_2S_7 来制取。制备 ReF_6 最好的方法是用三氟化氯与金属铼在 300°C 时进行反应。它的固体和液体呈黄色, 气体是无色的。熔点 18.5°C , 沸点 33.7°C , 固相相转变温度 -3.45°C 。(低温正交晶形 $\rightarrow$ 高温立方晶形) 后者晶胞参数为 $a = 626\text{ pm}$ 。红外光谱显示其分子为八面体构型, 主

要吸收峰位置在 775, 715, 671, 257, 295, 193 cm^{-1} 。它是能在气相中进行理论研究的为数不多的八面体分子。它易溶于液态 HF, 室温时 1000 g HF 能溶解 1.75 mol。它与 WF_6 及 OsF_6 一样, 在液态氟化氢中都是不导电的溶液。它在 300 K 时的有效磁矩为 0.25 BM。它的化学性质很活泼, 在大气中会发生水解生成二氧化铼的黑色烟雾, 也会生成 ReOF_4 。在水中定量分解成高铼酸、水合二氧化铼和氢氟酸:



在实验中有时可观察到一种不稳定的绿色溶液生成, 它的颜色迅速变深且成为不透明, 尚未确证此种 Re 的化合物。 ReF_6 的氧化性比 WF_6 强, 但比 OsF_6 弱。 ReF_6 能被 NO 还原生成 $(\text{NO})\text{ReF}_6$, 但 WF_6 却不能。 ReF_6 能与 NOF 反应生成 $(\text{NO})_2\text{ReF}_6$, 但 OsF_6 却生成 $(\text{NO})_2\text{OsF}_6$ 和 $(\text{NO})\text{OsF}_6$ 的混合物。 ReF_6 能被 PF_3 (而不是 AsF_3) 平稳地还原成 ReF_5 , 能被 BCl_3 还原成 ReCl_5 , 也能被 BBr_3 和 PBr_3 还原生成 ReBr_5 。 ReF_6 溶于液态氟化氢中能被氟化铈 ($\text{N}_2\text{H}_4\text{F}_2$) 还原生成 ReF_6^{2-} 或 ReF_6^- 离子的铈盐 $\text{N}_2\text{H}_4\text{ReF}_6$ 或 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{ReF}_6)_2$ 。随试剂的用量不同产物也不同。 ReF_6 在液态二氧化硫中能被碱金属的碘化物还原生成络盐 MReF_6 ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ 和 Cs)。 ReF_6 与 KF 作用生成 K_2ReF_8 。

ReF_5Cl 是混合卤化物, 它不稳定, 在室温下也会分解。 ReCl_5 和 F_2 反应时, 同时生成 ReF_6 和 ReF_5Cl 。

ReCl_6 : 早期的制法及样品实际上存在严重的疑问。氯氮混合气作用于被分散在多孔性素烧瓷砖上的金属铼所制得的不是曾经被认为的 ReCl_6 , 而是不纯的 ReOCl_4 。其中氧是从素烧瓷砖中取得的(先将素烧瓷砖吸附高铼酸铵后, 通氢逐步升温到 600°C 还原成金属铼)。因为金属铼直接氯化的结果形成的最高价态的氯化物是五氯化铼, 这是肯定的。而且 ReCl_5 本身不能与氯气或液氯反应, 甚至在紫外线辐照下也是如此。 ReF_6 和 BCl_3 或 PCl_3 反应, 产生一种挥发性很强的物质, 它很快会失去部分氟, 据说是

ReCl_6 。据报道用这种方法一次可制得 5 g。但后来发现 ReF_6 与 BCl_3 反应只能得到 ReCl_5 和硼的氟氯化物。而且真正的 ReCl_6 不可能有这样强的挥发性。尽管如此, 仍将它的一些物理常数列于下面以供参考, 早期的制备者报道的一些性质如下: ReCl_6 双色针状结晶, 通过透射光可见到红褐色, 而通过反射光可见到深绿色。晶体在 29°C 时熔化成深褐色的熔体(从蒸汽压测量熔化温度为 $29.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$)。它在和缓地加热时可挥发成绿色的蒸汽。它在 1 atm 的 N_2 或 Cl_2 中蒸馏而没有明显的分解。在 297 K 时测得其磁矩为 1.88 BM。水解生成水合二氧化铼, 高铼酸和盐酸, 经测定水解后的产物中, 高铼酸与二氧化铼之比为 2:1, 和氧反应的产物为 ReO_3Cl 。 ReCl_6 的结构还有待证实。

3.12.6 卤氧化物和卤硫化物

Tc(VI) 的卤氧化物有 TcOF_4 和 TcOCl_4 , 后者尚未确证。 Re(VI) 的卤氧化物有 ReOF_4 , ReOCl_4 和 ReOBr_4 。 Tc 和 Re 的碘氧化物至今没有制得, 值得注意的是: 卤氧化物中, Tc 和 Re 的价态不低于 V 价。

TcOF_4 : 当金属铼在一流动系统中用氟处理时, 生成 TcF_6 和少量的 TcOF_4 , 可用真空分级升华方法进行分离。 TcOF_4 有两种形式的结晶变体, 固态相变温度为 84.5°C , 室温时亚稳态的绿色晶体, 是一种挥发性的固体, 转变成较稳定的蓝灰色晶体, 后者熔点为 133°C , 在 134°C 时完全熔化成蓝色液体。蓝灰色的 TcOF_4 与 ReOF_4 和 MoOF_4 同结构, 故其结构类似于五氟化物, 由变形八面体联成平行于 C 轴的无限长链组成。绿色的亚稳态的 TcOF_4 的结构是以联有顺式的成桥氟原子的三聚的 $[\text{TcOF}_3\text{F}_{2/2}]$ 单位为基础的, $\text{Tc}-\text{F}-\text{Tc}$ 的角度为 161° , 这与稳定的灰蓝色晶体中成桥氟原子角度相同。看来无限长链或三聚单元都由 MOF_4 单位构成, 而不致影响金属原子周围的几何构型。两种形态的 TcOF_4 对潮气都很敏感, 遇水完全水解成为高铼酸、二氧化铼和氢氟酸。

TcOCl_4 : 金属铼粉在 $300-550^\circ\text{C}$ 时与氯反应生成 TcCl_4 , 如

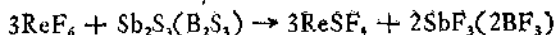
有少量氧气存在时,除了生成 TcCl_4 外还生成一种红色晶体 TcOCl_4 。 TcO_2 和氯气反应时有两种产物,一种是在 $80-90^\circ\text{C}$ 升华的蓝色化合物,暂时被鉴定为 TcOCl_4 。另一种是在 500°C 时升华的棕色化合物,已证实它是 TcOCl_3 。

ReOF_4 : 它是羰基铼或羰基钨与 ReF_6 反应的一种主要产物,也可由 ReO_3 与 ReF_6 作用或将 ReF_6 在硬质玻璃器皿中缓慢地水解等方法来制备。 ReOF_4 是一种深蓝色晶体,可转变为蓝色液体,但它的蒸汽是无色的,熔点 108°C , 沸点 171°C , 其磁矩与所预料的六价 Re 化合物数值相吻合。单晶 X 射线衍射分析证明它与 TcOF_4 和 MoOF_4 同结构,而与四聚的 WOF_4 很不相同。单位晶胞可写成 $\text{ReOF}_3\text{F}_{2/2}$, 铼原子是通过顺式的氟桥形成无限链。 $\text{Re}-\text{F}-\text{Re}$ 桥联角为 139° 。和 ReF_6 一样 ReOF_4 很容易水解成高铼酸,二氧化铼和氢氟酸。 ReOF_4 还有一种三聚的亚稳态固体,铼原子位于三角形的三个顶点,通过成桥氟原子相联。

ReOCl_4 : ReOCl_4 的制法较多。一种较好的制备方法是用过量的氯化硫酰在 300°C 时作用于金属铼。 ReCl_3 与氧气和氢气的混合物加热, ReO_3 与 ReCl_3 , MoCl_3 等反应都可制得 ReOCl_4 。 Re_2O_7 与氯化铼反应或用氧处理 ReCl_3 时, ReOCl_4 与 ReO_3Cl 一起形成,可用分馏法使它从 ReO_3Cl 分离出来。 ReOCl_4 是褐色的晶体,熔点 $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 熔化后成褐色的液体。沸点约 228°C 。它的蒸汽为绿褐色。 ReOCl_4 溶于浓盐酸可生成一种褐色溶液,从该溶液可分离出一种红色络合物,经鉴定为 K_2ReOCl_5 。 ReOCl_4 与吡啶反应生成 $\text{ReOCl}_3(\text{Py})_2$ 与氯化亚砷作用生成 ReCl_4^- , 与氨反应生成 $\text{ReO}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$, 容易水解成二氧化铼,高铼酸和盐酸。

有多种方法可制得 ReOBr_4 : 将铼在用氧载带的溴气流中加热,也可在溴蒸汽中加热 Re_2O_7 或 ReO_3 。它是一种低熔点的蓝色固体,据说加热后分解成 ReOBr_3 , 但尚未深入研究。

1982 年报道了 $\text{Re}(\text{VI})$ 的卤硫化物 ReSF_4 , 它是用 ReF_6 与 Sb_2S_3 或 B_2S_3 反应制得的;



单晶结构尚未测定,很可能与 ReOF_4 同结构(通过氟桥相连的无限长链)。

3.12.7 卤络合物和卤氧络合物

Tc(VI) 的卤络合物证据尚不足。有其它配体的卤络合物见 3.10.8 节。

Re(VI) 的卤络合物有 ReF_7^- , ReF_8^{2-} , 卤氧络合物有 ReOX_5^- 和 ReOCl_4^- 。过量的 ReF_6 和 KF 于 0°C 在聚四氟乙烯管中反应,会放出热量, KF 全溶后,在 20°C 放置几小时使反应充分,抽去过量的 ReF_6 后可得橙色或粉红色 K_2ReF_8 。Rb 盐和 Cs 盐也易制得。它们的磁矩在 1.6—1.71 BM 范围内, K_2ReF_8 属正交晶系, X 射线结构分析表明它的阴离子为反位四方棱柱构型, Re—F 键长 187—193 pm。更多的 ReF_6 和 ReF_8^{2-} 反应可得到组成为 MReF_7 , $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 的黄色盐。热稳定性顺序为 $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K}$, 它们只有很弱的顺磁性,磁矩为 0.6—0.7 BM。

MReOF_5 可以从 M_2ReF_8 水解制得, ReF_8^{2-} 在空气中水中能变为蓝色,经适当处理可分离出蓝色的 MReOF_5 ,可在甲基乙基酮中重结晶,它的颜色与 ReOF_4 一样。Cs 盐的磁矩为 1.48 BM。 MReOCl_4 的大阳离子盐也已从 ReOCl_4 和 MCl 在氯仿的溶液中制得,它们的磁矩为 1.5—1.6 BM。

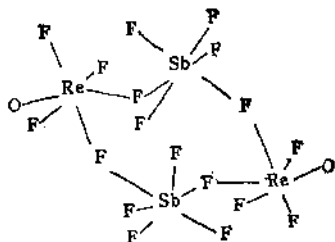


图 3.18 $\text{ReOF}_4 \cdot \text{SbF}_5$ 的结构

K_2ReOCl_4 可用两种方法制得, ReCl_5 和 HCl 溶液在空气中氧化,然后加入 KCl ,沉淀出该络合物,也可将 ReCl_5 溶于 SOCl_2 和 ICl 的混合物而制得。

1981 年报道了制得蓝色的 $\text{ReOF}_4 \cdot \text{SbF}_5$ 晶体,它是把 ReOF_4 溶于 12 倍过量的 SbF_5 中制得的。单晶分析表明它是二聚的,二

个络合物分子通过成桥氟原子连成一个变形的八元环,见图 3.18.

3.12.8 氟络合物

Tc(VI) 的氟络合物尚无报道.

在酸性溶液中空气可把棕色的 $\text{Re}(\text{CN})_5^-$ 氧化为紫色的 $\text{Re}(\text{CN})_6^-$, 这种颜色变化只在 $\text{pH} < 5$ 的酸性溶液中发生. 钾盐未能分离出来, 但是不溶性的紫色盐 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Re}(\text{CN})_6]$, 很易制得. 它是顺磁性的, 磁矩为 2.0 BM.

3.12.9 其它络合物

ReOX_4 可和一些惰性配体 L 生成 ReOX_4L 型络合物, 因为 ReOX_4 四方锥构型中氧原子的对位空缺着, 在固体 ReOX_4 中这个位置由相邻 ReOX_4 分子的卤原子占据. 等摩尔的 ReOCl_4 和 H_2O 反应生成亮红色晶体 $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, X 射线结构分析指出, $\text{Re}-\text{O}$ 键长基本未变, 为 163 pm, 但对位的 $\text{Re}-\text{OH}_2$ 键长相当长, 为 227 pm, 4 个 $\text{Re}-\text{Cl}$ 键等长, 为 229 pm, 它们都朝 H_2O 配体方向弯曲. $\text{ReOCl}_4(\text{MeCN})$ 和 $\text{ReOCl}_4(\text{POCl}_3)$ 也可制得, 但在真空中加热时即分解. 在惰性溶剂中, 丙酮和乙醚也可类似地和 ReOX_4 络合.

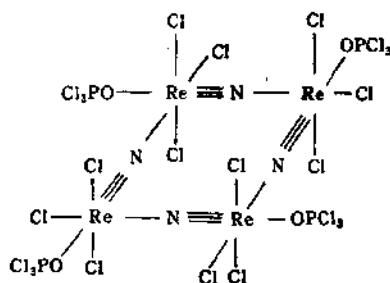


图 3.19 $[\text{ReNCl}_3(\text{POCl}_3)]_4$ 的结构

1980 年报道了一个四聚的混配体络合物 $[\text{ReNCl}_3(\text{POCl}_3)]_4 \cdot 2\text{POCl}_3$, 其结构如图 3.19, 与 W 的相应化合物同结构.

Tc(VI) 的络合物报道甚少, 1984 年报道了 $[\text{TcNCl}_4]^-$, 它是用 NaN_3 和 NH_4TcO_4 反应制得的, AsPh_4^+ 和 $(\pi\text{-Bu})_4\text{N}^+$ 盐已分离得到. 晶体结构分析指出, 阴离子具有 C_4 对称性, 与 Mo, W, Re 相应化合物同结构.

3.13 氧化数为 VII 的锝和铼的化合物

3.13.1 氧化物

金属锝在过量氧中加热至 400°C 时燃烧生成七氧化二锝。它是浅黄色至土黄色固体，在 119.5°C 时熔化成粘性的黄色液体。它的沸点从蒸汽压测量计算值是 $311 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，直接测定值是 310.6°C 。 Tc_2O_7 的液体范围比 Re_2O_7 大得多。由此可见，它们极可能具有不同的固体结构。有趣的是 Tc_2O_7 固体导电，液体不导电，而 Re_2O_7 恰巧相反。 Tc_2O_7 具有弱的顺磁性。它的化学性质比 Re_2O_7 活泼，是较强的氧化剂。它对潮湿是敏感的，并易溶于水生成高锝酸溶液。它也能溶于二氧化六环中，可能形成了一种络合物。

经 X 射线结构分析，证实 Tc_2O_7 中的 Tc 原子是处于四面体配位的氧原子环境中。Tc 与端基氧的平均键长为 167.3 pm ，相应于四面体铼配合物的 $\text{Re}-\text{O}$ 键长： ReO_3Cl (170.2 pm)， Re_2O_7 (170 pm) 和 $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_4$ (173 pm)。Tc 与成桥氧原子的键长为 $184.0(1)\text{ pm}$ ，这与 4 价 Re 和 4 价 Ru 化合物 $[\text{Cl}_4\text{Re}-\text{O}-\text{ReCl}_4]^{4-}$ $[\text{Cl}_4\text{Ru}-\text{O}-\text{RuCl}_4]^{4-}$ 中的 Re 桥氧键长 (186 pm) Ru 桥氧键长 (180 pm) 相近。

金属铼于 150°C 以上在空气中或氧气中燃烧，或 ReO_2 在空气中强热都能生成七氧化二铼。为氧的分压较低时，可以观察到氧化生成红色的三氧化铼 ReO_3 的中间过程。也可将金属铼与过氧化氢作用制得高铼酸溶液，再与 P_2O_5 在真空下共热， Re_2O_7 即从混合物中升华出来。 Re_2O_7 能够很方便地用真空升华法进行纯化，制得黄色的大的角状晶体。晶体结构见图 3.20。

X 射线单晶衍射证实， Re_2O_7 晶体中一个 Re 原子是被氧原子四面体配位的，而另一个 Re 原子周围有 6 个氧配位，形成了扭曲的八面体，四面体和八面体之间通过一个共用顶点相连。八面体还和另一个八面体共边相连。发现成桥氧原子的一个 $\text{Re}-\text{O}$ 键较短 ($170-180\text{ pm}$)，而另一个键较长 ($>200\text{ pm}$)。从极端

状态来看, Re_2O_7 的晶格也可看作为由 ReO_4^- 和 ReO_3^+ 组成。它和 Tc_2O_7 的晶体结构是完全不同的。但气态 Re_2O_7 具有单体

结构, Re 原子为四面体配位。 Re_2O_7 的熔化焓和汽化焓数值相当大, 这说明了相之间的结构变化。

Re_2O_7 的熔点为 300°C , 沸点为 360.3°C , 它熔化为无色的有高蒸汽压的液体。它对潮气是很敏感的, 溶于水生成高铼酸溶液。用 H_2 还原 Re_2O_7 , 300°C 时生成 ReO_2 , 800°C 时生成金属铼。在高温下 CO

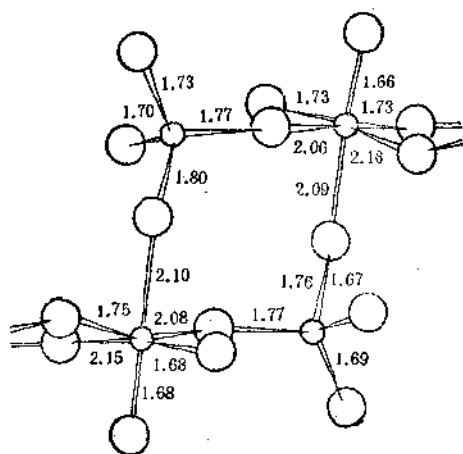


图 3.20 Re_2O_7 晶体结构

和 SO_2 也能还原 Re_2O_7 。干燥的 H_2S 与它作用生成 Re_2S_7 。早期的报道称 Re_2O_7 可溶于醚、醇和胺中而不被还原。但是经仔细的研究, 纯的 Re_2O_7 在无水的有机溶剂中是不溶解的, 除非它被该溶剂还原。潮湿的有机溶剂可使它转变成高铼酸而溶解。例如它只有当水存在时才能溶于二氧六环, 并可得到化学组成为 $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 的无色正交晶体, 可定量地热分解生成纯粹的 ReO_3 。 Re_2O_7 可将烯烃氧化为环氧化物。

3.13.2 硫化物和硒化物

Tc_2S_7 可在 $2-4\text{N}^D$ 的盐酸或硫酸酸化的高铽酸盐溶液中, 用 H_2S 析出, 它是棕黑色的沉淀。共同沉淀的硫可用 CS_2 洗涤除去。 Tc_2S_7 不溶于碱金属的多硫化物溶液。它加热分解可得 TcS_2 。

1) 按法定计量单位规定, N 为非许用单位, $1\text{N} \triangleq (1 \text{ mol/L}) \times \text{离子价数}$, 下同。

Re_2S_7 可用 H_2S 和 4N 盐酸中的 ReO_4^- 反应制得。该沉淀经初步干燥,用 CS_2 洗涤以除去杂质硫,但总有少量水分难以除去。无水的 Re_2S_7 可用干法制备: Re_2O_7 与 H_2S 反应。 Re_2S_7 为深棕色或黑色粉末。在氩气中加热易分解为 ReS_2 和 S 。室温下用 H_2 还原,可得 ReS_2 , 1000℃ 时用 H_2 还原,最终产物为金属铼。在空气中很容易氧化为 Re_2O_7 。它不与 HCl , K_2S 和稀 H_2SO_4 作用,但可溶解于有氧化性的试剂中,如 HNO_3 , Br_2 水和 H_2O_2 溶液。与 F_2 反应生成 ReF_6 , 450—500℃ 与 Cl_2 反应生成氯化物的混合物,但在低温下反应则生成硫氯化物 $\text{Re}_2\text{S}_3\text{Cl}_4$ (120℃) 和 ReSCl_2 (400℃)。

Re_2Se_7 已制得,它受热可分解为 ReS_2 , 但是没有被很仔细地研究过。

3.13.3 含氧酸及其盐类

Tc_2O_7 , Re_2O_7 溶于水,或新鲜沉淀的 TcO_2 , ReO_2 , 金属 Tc , 金属 Re 与 H_2O_2 作用,都生成高锝酸或高铼酸。严格地讲,应称为偏高锝酸和偏高铼酸,但习惯上常称为高锝酸和高铼酸。它们的稀溶液是无色的,蒸发时,高锝酸溶液逐渐从粉红色转为红色,高铼酸则呈黄绿色,用 P_2O_{10} 在真空下干燥,可分别制得暗红色的高锝酸晶体和土黄色易吸潮的高铼酸晶体。无水高铼酸可在 CH_3NO_2 中重结晶,在真空中加热至高于 65℃ 即开始分解为 Re_2O_7 。高锝酸的结构尚未测定,高铼酸单晶结构分析表明其组成为 $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 晶体结构见图 3.21。 $\text{O}_3\text{Re}-\text{O}-\text{ReO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 中的氧桥是直线形的,两个配位水分子互成顺式。与 Re_2O_7 晶体结构基本一致,但氢原子和氢键的位置尚未十分确定。

根据高锝(铼)酸能和其它金属、金属氧化物、氢氧化物及碳酸盐等作用,根据它们溶液的 pH 值及高铼酸的酸离解常数为 40, 表明它们都是强酸,可用甲基红等作指示剂进行酸碱滴定。高铼酸还可被非极性的磷酸三丁酯-有机溶剂从水溶液中萃取出来。高铼酸具有氧化性,高锝酸的氧化性比高铼酸稍强,但比高锰酸要

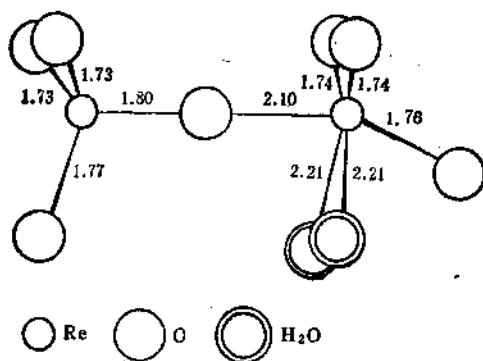


图 3.21 高铈酸分子的结构

弱得多。它们的氧化还原电位见图 3.22。TcO₄⁻ 在酸性溶液中除了可被还原为 Tc(VI), Tc(V), Tc(IV) 的报道外, 还有证据表明有 Tc(III) 状态存在, 但是绿色的 Tc(III) 溶液不稳定, 易被氧化为 Tc(IV)。与高铈酸不同的是, 高铈酸在没有任何其它还原剂存在下可被浓盐酸还原, 此点至关重要。ReO₄⁻ 在酸性溶液中, 大多数情况下只能还原到 Re(IV), 而且常常带有中间产物

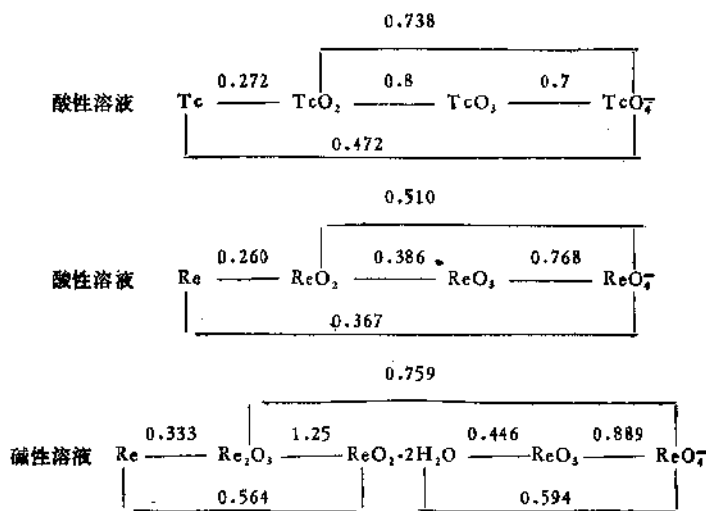


图 3.22 锝和铼的氧化还原电位图(单位: V)

Re(V), 强还原剂可将它还原到更低的价态。在非水溶剂中, ReO_4^- 的还原方式非常不同, 如在 H_2SO_4 中可被 Fe(II) 或 Sn(II) 还原成粉红色的 Re(VI) 或蓝色的 Re(V) 化合物。

一价阳离子的高铽(铼)酸盐除了银盐外都是无色的。一价高铽酸盐的性质列于表 3.7。一价高铽酸盐和相应高铼酸盐的溶解度列于表 3.8。一般地说, 高铽酸盐的溶解度大于相应高铼酸盐而小于相应高铼酸盐。各种碱土和稀土的高铽酸盐也已被制备和鉴定。而 ReO_4^- 几乎能与所有的金属阳离子生成稳定的高铼酸盐。从 KTcO_4 和 KReO_4 的单晶结构研究表明, 它们都属白钨矿构型, 在略有变形的四面体阴离子中, $\text{Tc}-\text{O}$ 键距 171.1 pm, $\text{Re}-\text{O}$ 键距 171.9 pm, 由此计算得的有效离子半径 Tc^{VII} 为 35 pm, Re^{VII} 为 36 pm。

表 3.7 一价高铽酸盐的性质

化学式	颜色	结构及晶胞参数 (pm)	水中溶解度 20°C(g/ml)
NaTcO_4	无	四方 $I4_1/a$, $a = 533.9$, $c = 1186.9$	—
KTcO_4	无	四方 $I4_1/a$, $a = 563.0$, $c = 1286.7$	2.13
NH_4TcO_4	无	四方 $I4_1/a$, $a = 579.0$, $c = 1331.0$	—
ReTcO_4	无	四方 $I4_1/a$, $a = 575.0$, $c = 1354$	1.167
CsTcO_4	无	正交 Pnma , $a = 571.8$, $b = 591.8$, $c = 1430.4$	0.412
AgTcO_4	黄绿	四方 $I4_1/a$, $a = 531.9$, $c = 1187.5$	0.563
TlTcO_4	无	正交 Pnma , $a = 550.1$, $b = 574.7$, $c = 1345$	0.072

碱金属的高铽(铼)酸盐的热力学性质很稳定。例如 KTcO_4 在 500°C 时呈耀眼的黄色, 冷却后又无色, 它于 540°C 熔融, 1 atm 下约 1000°C 时沸腾或升华而不分解。又如 KReO_4 在 555°C 熔融, 1 atm 下约 1370°C 时沸腾而不分解。铽盐的稳定性稍差, 加热分解为以 TcO_2 或 ReO_2 为主体的混合氧化物。其它高铽酸盐的稳定性一般地随着阳离子电荷数的增加而降低。对高铽酸盐的热分解作了比较详细的研究。 NH_4ReO_4 在 230—250°C

时开始分解, 分解速度每小时 3—5%, 在 325°C 时分解速度达每小时 70%, 在 400°C 以上则完全分解, 生成 ReO_2 , H_2O 和 N_2 , 而不是 NH_3 . $\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2$ 和 $\text{UO}_2(\text{ReO}_4)_2$ 加热到赤热时生成 Re_2O_7 , 并分别生成 ZnO , NiO 和 $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{O}_2$, 无水的 $\text{M}^{\text{III}}(\text{ReO}_4)_3$, ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), 在空气中加热, 大约在 300°C 以上就分解成 Re_2O_7 和 M_2O_3 . 无水的 $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ 在高于 700°C 时失去 Re_2O_7 形成新的物相 La_3ReO_8 , 它至少可以稳定到 1100°C. 过去认为镧系元素的高铼酸盐在大约 700°C 时分解成 $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Re}_2\text{O}_7$, 看来这是错误的. 化合物 $\text{M}(\text{ReO}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Th}$ 和 U , $n = 0$ 和 4; $\text{M} = \text{Zr}$ 和 Hf , $n = 6$) 和 $\text{M}_2\text{O}(\text{ReO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zr}$ 和 Hf , $n = 0$ 和 9) 中, 几乎都含有 $\text{M}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Re}^{\text{VII}}$ 桥.

表 3.8 一价高铼酸盐和高锰酸盐的溶解度

	Na^+	K^+	Rb^+	NH_4^+	Ag^+
ReO_4^-	~3.5	0.034	0.031	0.227	0.0089
MnO_4^-	17.28 ¹⁾	0.121	0.055	2.136 ¹⁾	易溶

1) 为 25°C 外; 其余均为 20°C 时在水中的溶解度 (mol/L).

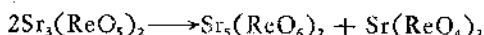
NH_4ReO_4 和 MnCO_3 混匀加热能生成 $\text{Mn}(\text{ReO}_4)_2$. NH_4ReO_4 在氢气中还原可制得纯铼的金属并放出氨气.

3.13.4 新高铼酸盐和原高铼酸盐

除了常见的 $\text{M}^{\text{I}}\text{ReO}_4$ 和 $\text{M}^{\text{II}}(\text{ReO}_4)_2$ 等偏高铼酸盐以外, 还有 $\text{M}^{\text{I}}_2\text{ReO}_5$ 和 $\text{M}^{\text{II}}_2(\text{ReO}_5)_2$ 等新高铼酸盐以及 $\text{M}^{\text{I}}_2\text{ReO}_6$ 和 $\text{M}^{\text{II}}_2(\text{ReO}_6)_2$ 等的原高铼酸盐在固态中作为稳定的晶体化合物存在, M^{I} 为碱金属、 M^{II} 为碱土金属. 一般地说它们都和相应的 $\text{Os}(\text{VII})$ 和 $\text{I}(\text{VII})$ 化合物同结构. 它们都是吸湿性的, 遇水立即水解成偏高铼酸根离子. 铼的类似化合物制备和研究都很少, 而锰没有相应的化合物.

TcO_3^{3-} 未能在水溶液中制得, 但用干法制得了 Na_3TcO_3 , K_3TcO_3 , Li_3TcO_3 和 Na_2TcO_6 , 它们是棕色的, 与铽的相应化合物同结构, 但热稳定性稍差。

新高铽酸盐 $\text{M}_3^{\text{I}}\text{ReO}_3$ 和 $\text{M}_3^{\text{II}}(\text{ReO}_3)_2$ 都是亮黄色的固体, 制法是按化学计量将偏高铽酸盐和 Na_2O_2 , KOH , SrCO_3 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 混匀后, 在干燥的氧气中加热而成。 $\text{M}_3^{\text{I}}\text{ReO}_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 的纯样品的制备可用 ReO_2 与碱金属的超氧化物混匀后在 400°C 下加热 3 h 而成, 但若用碱金属的过氧化物代替超氧化物, 唯一的产物是偏高铽酸盐。新高铽酸盐 $\text{M}_3^{\text{I}}\text{ReO}_3$ 都有一个可逆的物相转变 (K 为 374°C , Rb 为 320°C , Cs 为 304°C), 然后直到 900°C 都无变化, Li 和 Ca 的盐似乎不稳定, 多次制备的结果都是原高铽酸盐和偏高铽酸盐的混合物。 Sr 盐在高于 750°C 时转变为原高铽酸铽和偏高铽酸铽:



Ba 盐更加稳定, 至少 1200°C 还不分解。因为 Ba 盐难溶于水, 故可在 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的强碱性溶液中制得组成为 $\text{Ba}_3(\text{ReO}_3)_2 \cdot \frac{1}{3}\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的晶体, X 射线衍射分析展示出分立的羟基和略微扭曲的四方锥形的 ReO_3^{2-} 的几何构型, 其中轴向 $\text{Re}-\text{O}$ 键长 169 pm 比底座的 $\text{Re}-\text{O}$ 键长 180 pm 和 185 pm 短一些。可见新高铽酸盐是 ReO_3^{2-} 的简单盐类, 它们在浓碱中是黄色的溶液。新高铽酸钡和原高铽酸钡能溶于无水甲醇中而不被溶剂分解。

原高铽酸盐 $\text{M}_3^{\text{I}}\text{ReO}_6$ 和 $\text{M}_3^{\text{II}}(\text{ReO}_6)_2$ 是深橙色或绿色固体, M^{I} 为 Li , Na , M^{II} 为 Ca , Sr , Ba 。制法是将偏高铽酸盐与按化学配比的氧化物、碳酸盐或碱混匀加热, 碱过量时也无其它物种生成。与新高铽酸盐相比, 制备温度更高些、反应时间更长些。 Li 盐是六角形叶片状黄色晶体, 加热时呈红棕色, 它是 $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiReO}_3$ 体系中唯一的新相。其结构为孤立的 ReO_6 八面体, $\text{Re}-\text{O}$ 键长 $2.05\text{ \AA}$ 。 Na 盐与 Li 盐同结构, 铽的三元钨氧化物的性质比较列于表 3.9。

表 3.9 偏高铼酸钡、新高铼酸钡和原高铼酸钡的性质

化合物	颜色	熔点	反应条件	甲醇中溶解度 (8g/100 ml)
$\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$	无色	799℃		0.37
$\text{Ba}_2(\text{ReO}_5)_2$	柠檬黄	1200℃	BaCO_3 , 700℃, 2h	0.03
$\text{Ba}_3(\text{ReO}_6)_2$	橙	1200℃	BaCO_3 , 850℃, 20h	5.3

已制得四元氧化物 $\text{Ba}(\text{M}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ 和 $\text{Sr}(\text{M}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$, M 为 Li 或 Na, 它们是用 NaReO_4 或 LiReO_4 与 BaCO_3 或 SrCO_3 共熔制得的, 冷时黄色热时为红色, 与钛酸钙同结构。

3.13.5 硫代和氮代高铼酸盐

铼的相应化合物研究很少。硫代高铼酸盐 $\text{ReO}_{4-n}\text{S}_n^-$ ($n=1-4$) 是偏高铼酸盐的水溶液在不同 pH 条件下与 H_2S 气体作用的产物。其中 ReO_3S^- 和 ReS_4^- 可以制得结晶盐, ReOS_3^- 和 ReO_2S_2^- 则存在于溶液中。因为硫代高铼酸盐溶液容易分解成 ReO_4^- 和 Re_2S_7 , 所以研究比较困难。但许多硫代高铼酸盐极易溶解于有机溶剂中, 因此可在非水体系中加以研究。等电子体的硫代钨酸盐 $\text{WO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$ 和硫代钼酸盐 $\text{MoO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$ 是人们所熟知的, 但是 Mn^{VII} 和 Os^{VII} 都不形成类似的化合物。 ReO_3S^- 是黄色的, 在中性溶液中获得; ReS_4^- 是紫色的, 在 25% 氨溶液中制得。Cs 和 Tl 的盐属 BaSO_4 结构, 而 K 和 Rb 的盐属与白钨矿有关的一种新的构型。 AReS_4 ($\text{A}=\text{AsPh}_4, \text{PPh}_4, \text{NMe}_4$) 都是紫黑色晶体, 能溶于有机溶剂, 但所得溶液不稳定, 在几小时内分解。硫代高铼酸盐的红外特征是 938 (m), 891 (s, br), 504 (m), 330 (m), 310 (s), 240 (m) cm^{-1} , 其中 504 cm^{-1} 被指认为 $\text{Re}-\text{S}$ 伸缩振动频率。

将钾酰胺与在液氨中的 Re_2O_7 反应, 可得到 $\text{ReO}_3\text{N}^{3-}$ 的钾盐。它与已知的 $\text{OsO}_3\text{N}^{3-}$ 和 $\text{MoO}_3\text{N}^{3-}$ 是等电子体, 性质属于两者之间。对大气是稳定的, 但可被水分解。氮代高铼酸盐的红外

光谱特征为 $909, 936\text{ cm}^{-1}$ (Re—O 键贡献) 和 1025 cm^{-1} (Re—N 键贡献)。

3.13.6 卤化物

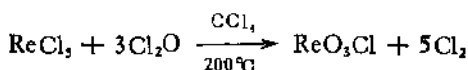
Tc 不能形成七卤化物。已知元素的七氟化物只有 ReF_7 , IF_7 , 和很不稳定的 OsF_7 3 种。Re(VII) 的卤化物只有 ReF_7 一种。金属铼在氟气流 (N_2 或 Ar 稀释) 中燃烧生成 ReF_7 和 ReF_6 的混合物, 该混合物在 400°C 和 3 atm 的氟中氟化几小时, ReF_6 可以定量地转变成 ReF_7 。也可在一定条件下将铼丝在 SF_6 中发生爆炸性反应生成 ReF_7 。 ReF_7 的三相点为 48.3°C , 沸点为 73.7°C , 挥发性比 ReF_6 低(熔点 18.5°C , 沸点 33.7°C)。与 IF_7 一样, ReF_7 在室温下是体心立方单元晶胞, 在约 -120°C 时转变为较低的对称性, 它的晶体结构尚未测定。 ReF_7 能溶于无水氢氟酸中得到一种基本上不导电的溶液。它在干燥情况下相当稳定, 可长期在硬质玻璃管中保存, 在镍器皿中至少可以稳定到 400°C , 在干燥的氧气中升温到 500°C 时也不发生反应。与 ReF_6 不同, 即使在压力下也不与 MF 化合 (M 为碱金属)。比 OsF_7 稳定得多, 氧化性比 PtF_6 差, 不能与 AsF_5 作用, 但可使 PF_3 氧化为 PF_5 。 ReF_6 能立即被水分解生成 HReO_4 和 HF 。 ReF_7 与 NO_2F 或 NOF 反应生成 NO_2ReF_6 或 NOReF_6 , ReF_7 被认为具有反四方棱柱结构。

3.13.7 卤氧化物、卤硫化物和卤氮化物

Tc(VII) 的卤氧化物只有 TcO_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)。 TcO_3F 是由 TcO_2 与氟在 150°C 时反应制得的, 它是黄色晶体, 在 18.3°C 时熔化为黄色液体。振动光谱表明其分子具有 C_{3v} 对称性。在室温时于镍器皿中和蒙铜合金中是稳定的, 但能腐蚀硬质玻璃。遇水立即完全分解。 TcO_3F 在 400°C 时和 4 atm 下与过量氟反应, 被还原成 TcF_6 。 TcO_3Cl 是用 TcCl_4 在氧气流中加热到 450°C 生成的。它是无色或黄色液体, 沸点为 25°C 。它的振动光谱与

Tc_2O_7 很相似。它比 ReO_3Cl 更不稳定, 加热时部分分解为一种红色固体物, 可能是 TcO_3 。

Re(VII) 的卤氧化物有 $\text{ReO}_3\text{X}(\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br})$, ReO_2F_3 和 ReOF_5 。 ReO_3F 是由 ReO_3Cl 与无水 HF 反应而成, 或者 IF_5 与粉状的 KReO_4 反应而成, 它是深黄色固体, 可在真空中缓慢地升华得到 ReO_3F 晶体。在 147°C 时熔化为很粘的黄色液体, 容易发生过冷现象。 164°C 时沸腾并伴有微量分解。其分子为对称于一角顶的四面体, $\text{Re}-\text{O}$ 键长 169.2 pm , $\text{Re}-\text{F}$ 键长 185.9 pm , $\angle \text{FReO}$ 为 $109^\circ 31'$, 偶极矩的计算值为 0.85 D 。在潮湿空气中即分解, 遇水分解为 HReO_4 和 HF 。 ReO_3Cl 有多种制法, 目前最佳的制法是用 ReCl_5 的 CCl_4 溶液与 Cl_2O 在 200°C 时反应:



另外, 也可用 ReCl_5 与 Re_2O_7 反应; O_2 和 ReCl_5 或 ReOCl_4 作用; Cl_2 和 O_2 的混合气体作用于铼的硫化物; ReO_3 与 Cl_2 在 $160-190^\circ\text{C}$ 时进行反应然后萃出其中溶解的 Cl_2 即可得纯的 ReO_3Cl 等方法, 但是这些方法都不能定量地转变为 ReO_3Cl 。 ReO_3Cl 为无色液体, 熔点 4.5°C , 沸点 131°C 。分子结构与 ReO_3F 类似, 参数为 $\text{Re}-\text{O}$ 键长 176.1 pm , $\text{Re}-\text{Cl}$ 键长 223.0 pm , $\angle \text{ClReO}$ 为 $108^\circ 20'$ 。红外光谱中, 960 cm^{-1} 处有强吸收峰, 被指认为 $\text{Re}=\text{O}$ 振动频率。 ReO_3Cl 能被水立即分解为 HReO_4 和 HClO_4 。 ReO_3Br 可由溴蒸汽与 KReO_4 作用或液溴与 ReO_3 反应制得, 它是无色的。它的热稳定性较差, 受热就分解成 ReO_3 。其化学性质所知甚少。但其红外光谱被测定和指认过, 在 963 cm^{-1} 处有 $\text{Re}=\text{O}$ 振动吸收强峰。 ReO_2F_3 是用 F_2 与 ReO_2 或 KReO_4 作用生成的, 也可用 F_2 和 O_2 混合气体与金属铼反应制得。它是奶黄色的固体和液体, 熔点为 90°C , 沸点为 185.4°C 。其液体容易过冷为玻璃体, 静置下能缓慢地析出晶体。它在玻璃器皿中直到其沸点都是稳定的。但遇水就水解为 HReO_4 和 HF 。 ReOF_5 是在制备 ReO_2F_3 时生成的少量副产物, 利用沸点的差异很容易

将它从 ReO_2F_3 中分离出来。室温时它为奶油色晶体，液体和气体都是无色的。它的晶体转变温度为 30.0°C ，熔点为 43.8°C ，沸点为 73.0°C 。 ^{19}F NMR 谱显示， 159.6 ppm 处有一个弱的四重峰， 361.9 ppm 处有一个强的双重峰，它们分别是一个轴向的氟原子和 4 个赤道氟原子的吸收峰，证实其分子具有 C_{4v} 对称性，与 OsOF_5 和 IOF_5 同结构。 ReOF_5 和硝基和亚硝基的氟化物反应可生成 ReOF_5 的盐类。

Re(VII) 还有卤硫化物和卤氮化物。 ReS_3Cl ， ReS_2Cl_2 和 $\text{Re}_2\text{S}_3\text{Cl}_4$ 可由氯与硫化物反应制得，也可由氯化物与 S_2Cl_2 反应制得。但是这些化合物都没有很好地被鉴定过。 ReNCl_4 是由 ReCl_5 和 NCl_3 反应制得的。其结构类似于 WOCl_4 ，如图 3.23 所示，由含有 ReNCl_4 单位的链组成。 $\text{Re}\equiv\text{N}$ 键长 158 pm ， $\text{Re}-\text{N}$ 键长 248 pm ， $\text{Re}-\text{Cl}$ 键长 227 pm 。 ReNCl_4 加热至 170°C 分解为 ReNCl_3 和 Cl_2 。与 POCl_3 反应，生成 $[\text{ReNCl}_3\cdot\text{POCl}_3]_n\cdot 2\text{POCl}_3$ 。

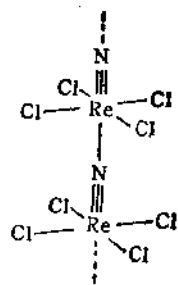


图 3.23 ReNCl_4 的结构

3.13.8 络合物

K_2TcH_3 ，可用金属钾在氮气中还原高铈酸铵的乙二醇和无水酒精溶液制得。它是一种白色晶体，与 K_2ReH_3 同结构，属六方晶系，晶胞参数为 $a = 964\text{ pm}$ ， $c = 556$ 。它能稳定存在于强碱的稀溶液中，浓度大于 0.05% 时将迅速分解。其稀溶液能将 Tl^+ 还原为金属铊。红外及核磁共振谱与 K_2ReH_3 十分相似。

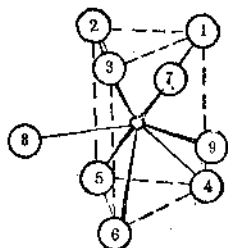


图 3.24 ReH_3^{2-} 的结构

ReH_3^{2-} 可用过量的碱金属在醇中还原高铈酸盐制得，在乙醇中用钠还原 NaReO_4 的产率最高，可得

35% Na_2ReH_9 。仔细地测定过 K_2ReH_9 的晶体结构, 属六方晶系, $a = 960.7\text{pm}$, $c = 550.8\text{pm}$, 铼原子位于由 6 个氢原子组成的三角棱柱的中心, 另外 3 个氢原子分别位于三角棱柱三个矩形面的中央上方, 其结构如图 3.24 所示, 具有 D_{3h} 对称性。它们是无色的化合物。 $^1\text{HNMR}$ 谱显示只有一根单独谱线。9 个 $\text{Re}-\text{H}$ 键键长几乎相等。 ReH_9^{2-} 在碱性溶液中相当稳定, 可以从中重结晶, 但在中性溶液中会分解失去 H_2 。与 CO 在乙醇中反应生成 $[\text{Re}(\text{CO})_3]_2(\mu-\text{H})_3$ 。可以用膦、胂配体取代 ReH_9^{2-} 中 1 个或 2 个氢。它会被氧化剂如次氯酸盐等迅速氧化。与 Ti^+ 作用最初出现一种白色沉淀, 但很快就出现黑色的金属铼。

3.13.9 卤络合物和卤氧络合物

$\text{Tc}(\text{VII})$ 的卤络合物及卤氧络合物尚无报道。已知有 4 种 $\text{Re}(\text{VII})$ 的络合物: ReF_6^- , ReOF_6^- , ReO_2F_4^- 和 $\text{ReO}_3\text{Cl}_4^-$ 。前两种可分别由 ReF_5 或 ReOF_5 与 NO_2F 或 NOF 反应制得, 后者可从高铼酸的浓盐酸溶液中加入 CsCl 而制得铼盐, 它是土黄色的。

MReO_2F_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \frac{1}{2}\text{Ba}$) 可用 BrF_3 和 MReO_4 反应制得, 它们是奶油色的。所有 4 种络合物都能被水完全水解为

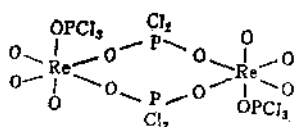


图 3.25 $\text{ReO}_3(\text{O}_2\text{P}(\text{Cl}_2))_2 \cdot \text{POCl}_3$ 的两聚结构

ReO_4^- 。 $\text{ReO}_3\text{F}_3^{2-}$ 未能从高铼酸的水溶液或 HF 溶液中分离出来。此外, ReO_3Cl 可与 AlCl_3 , NbCl_3 或 SbCl_3 反应分别生成加合物: $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3$, $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{NbCl}_3$ 和 $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$, 这些加合物包含了 $\text{Re} =$

$\text{O} \rightarrow \text{E}$ 键 ($\text{E} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Sb}$)。 ReCl_5 和 Cl_2O 在 POCl_3 存在下作用可制得 $\text{ReO}_3(\text{O}_2\text{P}(\text{Cl}_2))_2 \cdot \text{POCl}_3$, 它被假设具有双聚结构, 见图 3.25。

3.13.10 氟族和氮族元素配体的络合物

$\text{Tc}(\text{VII})$ 的络合物尚无报道。 $\text{Re}(\text{VII})$ 的络合物也很少, 且

不稳定。 $\text{ReO}_3\text{Cl}(\text{dmf})_2$ 和 $\text{ReO}_3\text{Cl}(\text{dmsO})_2$ 可由 ReO_3Cl 与化学计量的配体在 CCl_4 溶液中反应制得。 ReO_3ClL_2 $\left[\text{L} = \text{Py}, \frac{1}{2} \text{dipy}, \text{MeCONMe}_2, (\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO} \text{ 和 } \text{PO}(\text{NMe}_2)_3 \right]$ 可由 ReO_3Cl 与过量的 L 作用制得, 但用 CCl_4 洗涤时已分解。 还有一些氢络合物 ReH_7L_2 , ReH_5L^- 等, $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3, \text{P}(n\text{-Bu})_3, \text{AsPh}_3$.

3.14 铼和铱的羰基化合物 和金属有机化合物

这是铼和铱化学发展最迅速的领域之一, 每年都有大量的化合物被合成。

3.14.1 羰基铼和羰基铱

锰分族三个元素的羰基衍生物性质相似, 铼衍生物的性质相对来说更接近于铱的衍生物。

$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ 简称羰基铼, 它是由 Tc_2O_7 和 CO 在 220°C 和 300 atm 下反应 20 h 制得的。以乙醚萃取和重结晶, 然后在 50°C 真空升华提纯。 $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ 为无色晶体, 熔点 $159\text{--}160^\circ\text{C}$, 在空气中会缓慢地分解。振动光谱和 X 射线衍射分析证明, 它与 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 和 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 是同结构的, 它属单斜晶系, 空间群 I^2/a , 晶胞参数 $a = 146.5 \text{ pm}$, $b = 718 \text{ pm}$, $c = 1493 \text{ pm}$, $\beta = 105.6^\circ$, $\text{Tc}\text{--}\text{Tc}$ 键距 303.6 pm 。现将有关羰基铼的反应列于图 3.26。 $\text{Tc}_3(\text{CO})_{12}$ 简称四羰基铼, 它是制备 $\text{HTc}(\text{CO})_5$ 时的副产物。 $\text{Tc}_3(\text{CO})_{12}$ 对空气是稳定的, 在环己烷溶液中测定分子量证实它是三聚体, 其结构可能与 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 类似。 $\text{Tc}_3(\text{CO})_{12}$ 与 CO 作用生成 $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, 与溴作用生成 $[\text{Tc}(\text{CO})_4\text{Br}]$ 。

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 简称羰基铱, 它是由 Re_2O_7 和 CO 在 250°C 和 200 atm 下反应制得。若用 KReO_4 为原料, 则需要 270°C 和 250 atm 。 Re_2S_7 也能发生反应, 但速度更加缓慢。可用真空升华

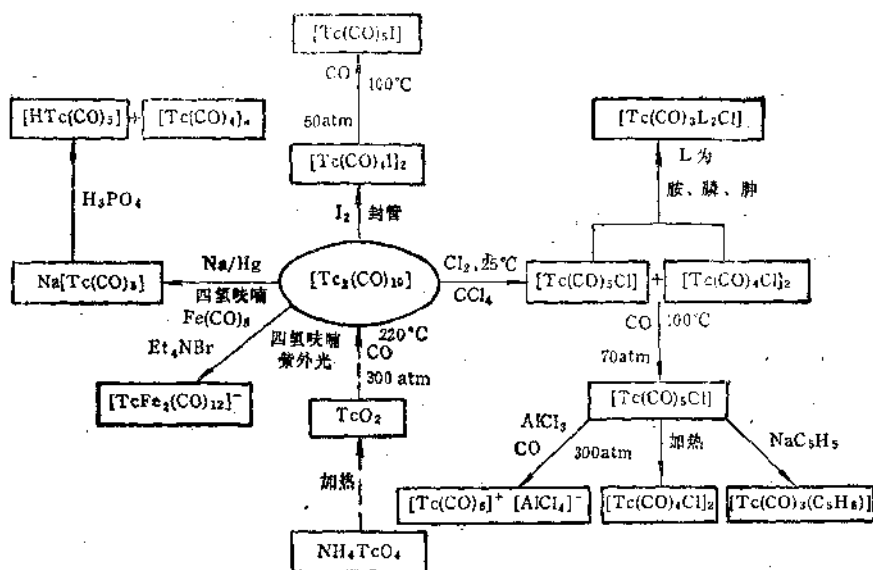


图 3.26 羰基铼的一些反应

法提纯。 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 是略带甜气味的白色晶体，在常温下稳定，在闭管中于 177°C 熔化，在大气压下约在 144°C 气化，在氮气中在高于 140°C 时缓慢地分解为 CO 和 Re，在空气中容易自燃。能溶于苡烯 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) 或环戊酮中，在这些溶剂中测定其分子量符合于 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 。然而它在水和大多数溶剂中都是微溶的。 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 是反磁性的。X 射线衍射分析表明它的二聚分子是通过金属—金属键联结的，其中两个相连的八面体彼此对称地旋转 45° ，Re—Re 键距为 302 pm，比正常的共价半径之和 256 pm 长。在 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ， $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 和 $\text{ReMn}(\text{CO})_{10}$ 3 种羰基化合物中，金属—金属键的解离常数大小的次序是 $\text{Mn—Mn} < \text{Re—Re} < \text{Re—Mn}$ ，从拉曼光谱数据计算的近似力常数也有这样的次序。它的红外和拉曼光谱数据已完全被指认。 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 不和稀酸稀碱作用，但能和热浓硝酸或硫酸起反应。 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 或 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 与 KOH 的醇溶液反应可生成 $\text{K}[\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{O}_2\text{H}]$ 。 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 与 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 反应生成混合型的羰基化合物 $\text{Re}_2\text{Fe}(\text{CO})_{14}$ ，它开辟了合成大量新的

羰基化合物的途径,同样地 NaBH_4 还原 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 的反应也导致产生大量新的“簇状”化合物。许多膦、肟的衍生物也已被合成。现将有关碳基铼的反应列于图 3.27。

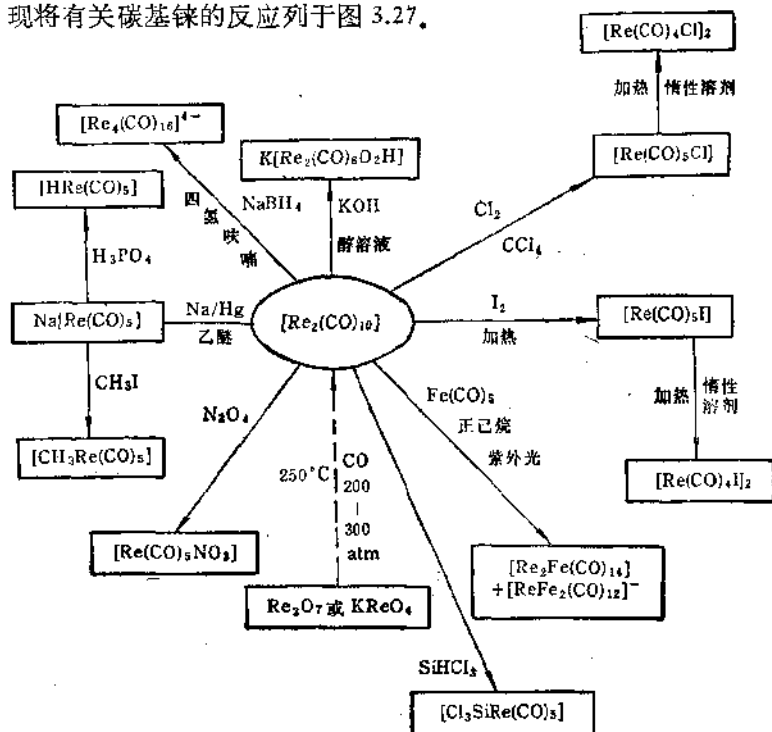


图 3.27 碳基铼的一些反应

3.14.2 铼和铼的羰基化合物阳离子和酸根阴离子

$\text{Tc}(\text{CO})_6^+$ 和 $\text{Tc}(\text{CO})_5^-$ 的性质和制备方法都与 $\text{Re}(\text{CO})_6^+$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ 相似。 $\text{Tc}(\text{CO})_6^+$ 能与大阴离子形成稳定的盐。 $\text{Tc}(\text{CO})_5^-$ 能存在于乙醚溶液中,用光谱技术对 $\text{Tc}(\text{CO})_5^-$ 进行了鉴定,虽然没有对它进行过分析,但是该溶液经历了一切 $\text{Tc}(\text{CO})_5^-$ 所预期的反应。

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 在高温和压力下与 AlCl_3 和 CO 反应生成

$[\text{Re}(\text{CO})_5] [\text{AlCl}_4]$ 。其它大阴离子的稳定盐类可用交换反应制得如高氯酸盐 $[\text{Re}(\text{CO})_5]\text{ClO}_4$ 和四苯硼酸盐 $[\text{Re}(\text{CO})_5][\text{BPh}_4]$ 。八面体的 $\text{Re}(\text{CO})_6^+$ 与 $\text{W}(\text{CO})_6$ 是等电子体。还制得了有其它配体取代的阳离子如 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ 等。

$\text{Re}(\text{CO})_5^-$ 的碱金属盐可由 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 在醚溶液中用碱金属的汞齐还原而成。它们是容易着火的固体,在水溶液中即使 pH 值很高时也不可逆地水解成 $\text{HRe}(\text{CO})_5$, 因此 $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ 只能在醚溶液中存在,在含水体系中不能存在。尽管如此,它们是制备含有 $\text{Re}(\text{CO})_5$ 基团的烷基衍生物和其它衍生物的重要中间体。例如和其它元素的羰基化合物或羰基卤化物作用时,可生成混合型羰基化合物或羰基离子:与 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 作用生成 $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$; 与 $\text{W}(\text{CO})_6$ 作用失去一个 CO 生成 $[\text{WRe}(\text{CO})_{10}]^-$; 与 R_2SnCl_2 反应生成 $\text{R}_2\text{Sn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$, R 为烷基或 Cl, 可以认为是 R_2Sn 插到 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 中的 $\text{Re}-\text{Re}$ 键中间去了。又如和酰氯或全氟酰氯 RCOCl 反应,可生成相应的羰基衍生物 $\text{RCO}\cdot\text{Re}(\text{CO})_5$, R 为 CH_3 , C_6H_5 , C_2F_5 , 等。这些化合物都是挥发性的,而且具有一个奇特性质:当加热到高于熔点时失去一个 CO 而形成 $\text{RRe}(\text{CO})_5$ 。烷基或芳基的一些衍生物,也可由相应的卤化物反应制成,如 $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ 与 CH_3I 反应,生成 $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ 。 $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ 也可与氟化烯烃、脂环族碳氟化合物、多氟芳香族化合物、多氟杂环氮化合物以及其它许多有机衍生物反应,得到含有 $\text{Re}(\text{CO})_5$ 组成的各种各样的衍生物。这些 σ 键合的有机基团占据了八面体配位中的一个位置。此外, $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ 与 $2\text{-B}_3\text{H}_6\text{Br}$ 反应生成硼烷的衍生物 $2\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_5] \text{B}_3\text{H}_6$, 与 $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{BH}_3$ 反应生成阴离子 $[\text{H}_3\text{B}\cdot\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ 。

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 与 NaBH_4 在 THF 中反应可生成四聚的羰合物酸根阴离子 $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{4-}$, 它为深红色溶液,加入 $(n\text{-Bu})_4\text{NI}$ 可以分离出红色晶体 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]$ 。X 射线衍射分析表明,4 个铼原子组成两个缩合在一起的近似等边三角形, $\text{Re}-\text{Re}$

距离在 295.6—302.4 pm 之间, 每个铼原子与 4 个端基 CO 结合。

3.14.3 铼和铼的羰基氢化物

$\text{HTc}(\text{CO})_5$ 可由含有 $\text{Tc}(\text{CO})_5^-$ 的醚溶液加 H_3PO_4 酸化后蒸馏制得。其光谱与 $\text{HMn}(\text{CO})_5$ 和 $\text{HRe}(\text{CO})_5$ 十分相象, 证实了羰基氢化物的存在。

$\text{HRe}(\text{CO})_5$ 可由含有 $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ 的醚溶液用 H_3PO_4 酸化后蒸馏制得, 它是无色液体, 熔点 12.5°C , 对空气敏感。红外光谱中 $\text{Re}-\text{H}$ 的伸缩频率为 1832 cm^{-1} , 而相应氘代化合物的 $\text{Re}-\text{D}$ 伸缩振动频率为 1318 cm^{-1} 。从光谱数据看分子具有低对称性。它不溶于水, 酸性极弱。比相应的铁或钴的羰基氢化物更为稳定, 在 100°C 时分解为 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 和 H_2 。

铼还有多核的羰基氢化物。 $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$ 和 $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}$ 可以从 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 在四氢呋喃中用 NaBH_4 还原生成的深红色溶液加以酸化后分离出来并加以鉴定。改变反应条件和试剂的比例可以使它们的产量达到最大值。 $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}$ 用碱处理可生成 $[\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^-$, 它的结构是以 3 个铼原子组成的三角形为基础的。

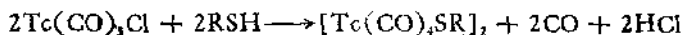
混合型的氢化物 $\text{HMnRe}_2(\text{CO})_{14}$ 和 $\text{HMn}_2\text{Re}(\text{CO})_{14}$ 也已制得。氢化物 $\text{HMnRe}_2(\text{CO})_{14}$ 是有趣的, 结构研究指出, 氢原子位于两个铼原子之间, $\text{Re}-\text{Re}$ 键距 $3.39\text{ \AA}$, $\text{Mn}-\text{Re}$ 键距 $2.96\text{ \AA}$, 金属原子的构型为 L 型。这方面的制备研究和结构研究大有可为, 也很有意义。 $\text{Ph}_2\text{SiH}_2\text{Re}_2(\text{CO})_8$ 可由 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 和 Ph_2SiH_2 的苯溶液经紫外辐照制得, 物理测量和 X 射线衍射分析证实, 两个氢原子桥联 $\text{Re}-\text{Si}$ 键。

除中性氢化物以外, 还有阴离子氢化物 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{H}_2]^-$ 。 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{ReH}_2$ 的乙醇溶液中有 Et_4NOH 存在时, 与 CO 反应可生成 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{H}_2]^-$ 的四乙基铵盐和许多其它化合物, IR 和 NMR 谱证实该化合物中 CO 都是端基配位的, 而两个铼原子由

3 个成桥氢原子联结。

3.14.4 铼和铱的羰基卤化物

铼的羰基卤化物有单核的 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 和二聚的 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{X}]_2$ 两种类型, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 。它们的制法和性质与铱的相应化合物相似, 在大气中也是稳定的。可发生类似的取代反应。当取代配体 L 是胺、膦、氧化膦、肟、腈时, 取代反应的产物是 $\text{Re}(\text{CO})_4\text{L}_2\text{X}$, X 为 $\text{Cl}, \text{I}, \text{RCO}_2$; 但当取代配体是硫给体时, 则生成物是具有成桥硫原子的二聚体 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{L}]_2$, $\text{L} = \text{SPh}, \text{SEt}, \text{SMe}$, 反应式如下:



铱的羰基卤化物有单核的 $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$ 、二聚的 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}]_2$ 和高度活性的多聚的 $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 。 $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$ 为无色、无嗅、反磁性的晶状化合物, 能稳定到 400°C , 它们的晶体结构虽尚未测定, 但 $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}$ 的振动光谱已按 C_{4v} 对称性为基础进行了归属。碘和溴比氯更容易形成 $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$ 。 CO 在常压下通过 K_2IrI_6 或 K_2IrBr_6 , 在 200°C 时可制得 $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}$ 或 $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Br}$, 但反应需要几天时间。在 200 atm 下当有铜粉等卤素接受体存在时, 反应时间可大为缩短。从 IrCl_3 或 K_2IrCl_6 等制备 $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$ 时, CO 的压力是必需的。也可在封闭管中用卤素处理 $\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}$ 来制备 (Cl_2, Br_2 在 CCl_4 中, I_2 单独添加), 产物主要是 $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{X}]_2$, 然后在 100°C 和压力下与 CO 共热, 可得到 $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$ 。 $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$ 在大气中是不活泼的。在 CO 气流中 $90-140^\circ\text{C}$ 迅速升华。与胺类能发生取代反应, 其中两个羰基容易被取代, 但不可能取代更多的羰基。例如它与吡啶反应生成 $[(\text{Py})_2\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ 等, 与苯胺反应生成 $[(\text{PhNH}_2)_2\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ 。在另一些反应中, 卤素与羰基都发生取代。例如 $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Br}$ 和 $\text{Me}_3\text{SiPPh}_2$ 反应, $\text{Si}-\text{P}$ 键断裂, 形成了由成桥磷原子相联结的二聚的 $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{PPh}_2]_2$ 。类似的硫和硒化合物也已制得。

$[\text{Re}(\text{CO})_4\text{X}]_2$ 可将 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 在惰性溶剂中加热回流而制得。 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{Cl}]_2$ 和 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{Br}]_2$ 都是无色的,而 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2$ 是黄色的,它们在空气中都是稳定的。 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{X}]_2$ 的特点是含有非金属的成桥原子,而不是含有 $\text{Re}-\text{Re}$ 键。红外光谱表明有成桥卤原子存在,和 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 一样,也能发生取代反应。例如与三苯基膦或吡啶等,反应几乎完全相同,但反应速度要快得多。

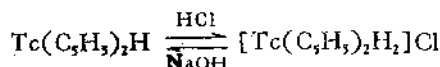
羰基卤化物酸根阴离子 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]^-$, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{IBr}]^-$ 和 $[\text{Re}_2(\text{CO})_7\text{Cl}_3]^-$ 可由羰基卤化物和卤素离子反应制得。

3.14.5 铼和铱的芳香族络合物

1. 铱的芳香族络合物

$\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ 首先是由中子轰击 $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 后生成的 ^{99}Mo 经 β 发射后生成的。现在已由 TcCl_4 在 AlCl_3 和 Al 存在下与 C_6H_6 反应制得,它可与 PF_6^- 结合为稳定的盐 $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ 。用类似的方法可制得 $\{\text{Tc}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_5]_2\}\text{PF}_6$ 。它们和铼的相应化合物 $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ 同结构。在 1,2-二甲氧基乙烷中用 LiAlH_4 还原,可制得黄色反磁性的芳烃——环己二烯络合物 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_7)$ 和 $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_5]\text{Tc}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{H}]$ 。

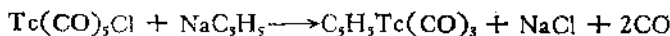
$\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{H}$ 是由四氯化铱与环戊二烯基钠在四氢呋喃中反应制得,在无氧气条件下加热到 50°C 生成紫红色溶液,然后加入硼氢化钠即生成 $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{H}$ 。它是反磁性的黄色晶体,熔点 150°C 。最初以为它是二聚分子 $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_7)_2]_2$, 后来证实与铼一样也是氢化物。与 $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{H}$ 相比,红外光谱中的 $\text{M}-\text{H}$ 伸缩振动频率 1984 cm^{-1} 的峰较弱,早期的化学家可能未观察到该峰及 ^1H NMR 信号。 $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{H}$ 是弱碱性的,能与强酸生成盐:



$[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{H}_2]^+$ 可与 PF_6^- 作用生成相当难溶的白色沉淀 $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{H}_2]\text{PF}_6$ 。

$\pi-\text{C}_5\text{H}_7\text{Tc}(\text{CO})_3$ 开始也是通过 $\pi-\text{C}_5\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的元素变换

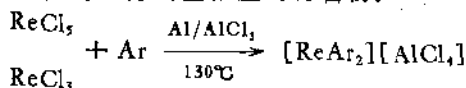
而生成的。现在可用 $\text{Tc}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 与 NaC_2H_5 反应制得：



它是反磁性的，熔点 87°C 。

2. 铼的芳香族络合物

$[\text{ReAr}_2]^+$ 可用 ReCl_5 或 ReCl_3 与 Ar 反应制得，Ar 为 C_6H_5 ，2, 4, 6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$ 或 $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ ，加入适当的大阴离子如 I^- ， PF_6^- ， BPh_4^- 等可分离出相应的化合物：



$[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{I}_3$ ， $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ 在 1, 2-二甲氧基乙烷 中用

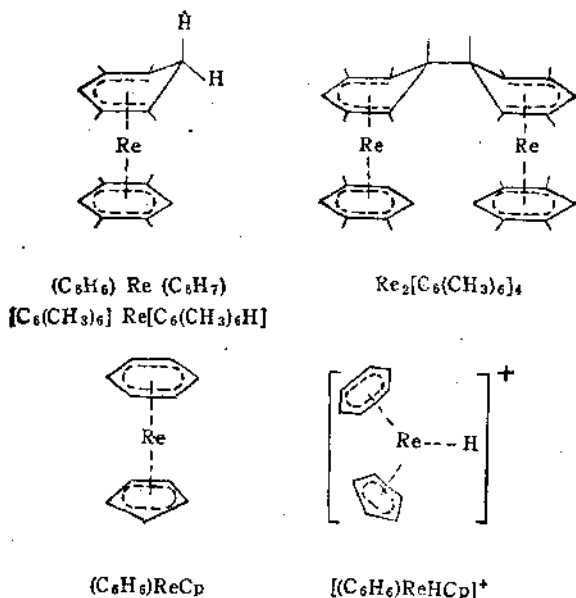


图 3.28 一些铼的芳香族络合物的结构

LiAlH_4 还原，可分别得到橙红色的 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_7)$ 和 $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}]$ 。它们的结构见图 3.27。但是在无溶剂时用熔

融钠还原 $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ 可制得反磁性的二聚体化合物 $\text{Re}_2[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_4$ ，其结构见图 3.27。连结该二聚体分子两半部分的 C—C 键在真空加热时很易断裂，由此制得一种有趣的顺磁性化合物 $\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ ，它只能在极低的温度下稳定存在。ESR 测量表明该分子是一个自由基，加热至室温后又聚合成反磁性的二聚体。 $[\text{ArRe}(\text{CO})_3]^+$ 可由 Ar 与 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 反应制得：



Ar 可为 C_6H_6 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 、2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ 等。类似地可在该化合物中的 Ar 上加氢还原。此外，还制得了中性的 π -苯基 π -茂基铼 $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{ReCp}$ ，将它溶于酸溶液中可得 $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{ReHCP}]^+$ ，它们的结构见图 3.28。

$\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ 是由五氯化铼与环戊二烯基钠在四氢呋喃中反应制得，它是反磁性的黄色晶体，熔点 $161-162^\circ\text{C}$ ，可以稳定到 250°C ，在真空中 80°C 左右能迅速升华。由化学组成分析接近于 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Re}$ ，但无法解释其反磁性，唯一可接受的假设是形成了氢化物，这一假设被核磁共振谱和质谱分析所证实。其分子结构见图 3.29。用交换法制得了相应的氘化物 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReD}$ ，

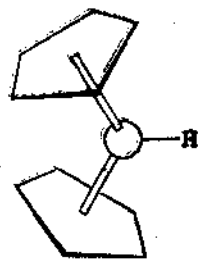
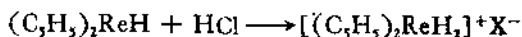


图 3.29 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ 的结构

这样就能与羰基氢化物一样把 Re—H 伸缩振动确凿无疑地鉴别出来。在固体中 Re—D 振动频率为 1458 和 1432 cm^{-1} ，而 Re—H 为 2037 和 2000 cm^{-1} 。 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ 与 CCl_4 作用生成 CHCl_3 ，这个反应是 M—H 键的特征反应。它与碱不起反应，但能溶于稀盐酸或稀硫酸中而不放出氢气，且能吸收氯化氢或溴化氢气体，定量地生成白色易潮解的 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}_2]\text{X}$ ；



当氯化氢气体过量时，白色固体会转为粉红色，这是由于存在

$[\text{HCl}_2]^-$ 的缘故。 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ 是一种强度与氨相近的碱, 在 60% 的二氧六环中, 它的 pK 为 3.5, 而氨的 pK 为 8.85。 它还能与

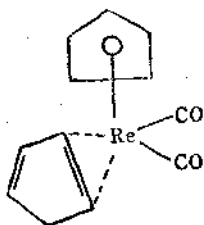
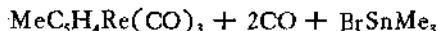
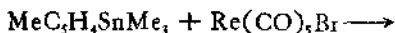
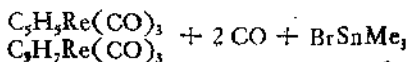
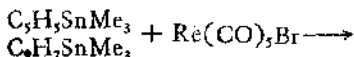


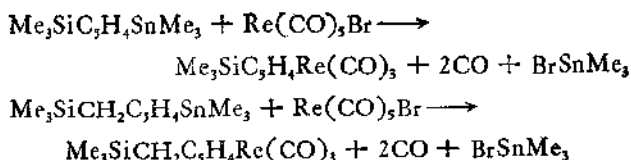
图 3.30 $(\text{C}_{10}\text{H}_{11})\text{Re}(\text{CO})_2$ 的结构

BCl_3 , BF_3 , BF_3 , AlMe_3 等反应生成相应的加合物。 与卤素反应生成 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReX}_2]^+$, 后者用 LiAlH_4 还原仍得到 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ 。 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ 与 $n\text{-BuLi}$ 反应可得 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReLi}$, 后者再与 HgCl_2 作用, Li^+ 被 HgCl^+ 置换生成 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReHgCl}$, 但后者与过量 CH_3I 作用得到的却是两个甲基直接连在铼原子上的 $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Re}(\text{CH}_3)_2$ 。 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ 与 CO 在 100°C 和 250 atm 下反应得到土黄色晶体 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Re}(\text{CO})_2$ 。 红外、核磁研究指出, 它的结构如图 3.30 所示, 具有半个夹心结构另带一个 π -烯键结合。 其中的 C_5H_5 基团还可以被氢化而失去一个双键。 而 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 与环戊二烯反应只能分离出反磁性的 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$, 而不能制得 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Re}(\text{CO})_2$ 。

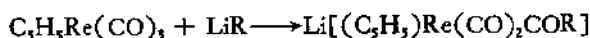
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ 可由 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 和 NaC_5H_5 或 TiCl_3H_5 反应制得, 产率很高。 相应的 π -茚基化合物 $\pi\text{-C}_9\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3$ 也可由 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 和 NaC_9H_7 反应得到, 产率 80%。 类似的制法已制得了环上取代物 $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ 和 $\text{NCC}_5\text{H}_4\text{Re}(\text{CO})_3$ 。 从有机锡化合物可以方便地制得这类环上取代或不取代的化合物:



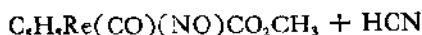
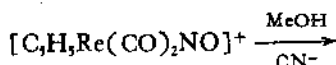
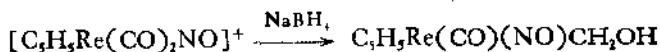
有趣的是许多有机硅锡试剂与 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 反应时只生成有机硅环上取代产物而没有丝毫有机锡环上取代的产物;



$\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ 中的芳香环 C_5H_5 可以经历各种取代反应。有机锂试剂 MeLi , BuLi , PhLi 等与 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ 反应, 随反应条件不同, 有时发生环上取代, 有时则向羰基碳原子进攻。例如在 THF 中, $-70 \sim -40^\circ\text{C}$ 时反应则发生环上取代生成 $\text{LiC}_5\text{H}_4\text{Re}(\text{CO})_3$, 后者又可经历各种各样的反应制得为数众多的环上取代化合物。又如在 Et_2O 中, -30°C 时反应则发生亲核进攻:



$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{NO}]^+$ 可由 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ 与 $[\text{NO}_2]\text{BF}_4$ 或 $[\text{NO}_2]\text{BF}_3$ 或 NOHSO_4 反应制得。亚硝基 NO 的伸缩振动频率在 1815 cm^{-1} 左右。它可发生还原反应或亲核进攻反应:



$[(\text{B}_5\text{C}_2\text{H}_{11})\text{Re}(\text{CO})_3]^-$ 可由 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 与 $[\text{B}_5\text{C}_2\text{H}_{11}]^{2-}$ 反应制得, 以 Cs 盐的形式分离出来。X 射线结构分析证明, 其结构如图 3.31 所示。该阴离子的合成和结构分析表明, 环戊二烯基化合物和碳硼烷衍生物之间的相似性。

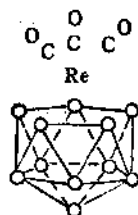


图 3.31 $[(\text{B}_5\text{C}_2\text{H}_{11})\text{Re}(\text{CO})_3]^-$ 的结构

3.15 羰基铼(I)络合物的取代衍生物

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ 能和多种多样的配体发

生反应生成数量极多的取代衍生物。近年来这个领域发展很快,它构成了 Re(I) 化学的主要组成部分。

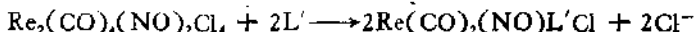
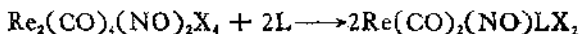
3.15.1 腈和异腈络合物

腈络合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{RCN})_2\text{X}$ 和 $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{RCN})_2\text{X}_2$ 可由 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 和 RCN 反应制得, X 为 $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; R 为 $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Ph}$ 等。二元腈络合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dinitrile})\text{X}$ 也已制得。

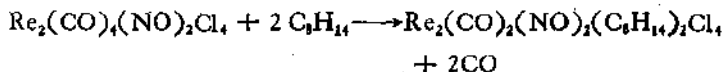
异腈配合物并不多。 $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{RNC})_2]\text{Cl}$ 由 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 和 RNC 反应制得, R 为 $p\text{-MePh}$ 。它和吡啶反应的产物却是 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Py})_2\text{X}$ 。腈和异腈混合络合物 $\text{Re}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{RNC})_2\text{Cl}$ 也已制得。

3.15.2 亚硝基络合物

二聚的 $\text{Re}_2(\text{CO})_4(\text{NO})_2\text{Cl}_4$ 可由 $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{Cl}_2$ 与 NOCl 反应制得, 相应的溴和碘化合物可通过复分解反应制得。NO 伸缩振动频率在 1803 cm^{-1} 左右。晶体结构尚未测定, 铼原子通过成桥卤原子相连。在与含氧、硫、氮、磷配体试剂反应时, 成桥卤原子很易断裂, 生成各种单体衍生物:



L 可为吡啶、取代吡啶、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ 、 Ph_3PO 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ 等, L' 可为 acac 等 β -二酮基。但是与 π 授体环辛烯反应时, 成桥卤原子却不断裂, 生成一种新型的烯络合物:



该烯络合物与吡啶、吡啶衍生物、 Ph_3PO 或 Ph_3As 反应时, 仍然发生成桥卤原子断裂而生成 $\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2\text{Cl}_2$ 单体化合物。

3.15.3 卤素和拟卤素络合物

$[\text{Re}(\text{CO})_4\text{XY}]^-$ 可由卤离子 Y^- 与 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 反应制得,

X, Y 为 Br 或 I. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ 与 I^- 反应 8 h 还可制得 $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}_2]^{2-}$. 二聚的卤素络合物 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{X}_4]^{2-}$ 和 $[\text{Re}_2(\text{CO})_7\text{X}_3]^-$ 都已制得. 近年来又制得了 $\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{thf})_2$, X 射线肯定了两个成桥卤原子的存在, 见图 3.32.

它还是制备混合配体络合物 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{BrL}_2$ 的一种很方便的原料, L 可为 PPh_2Cl , PPh_2H , Me_2NH 等, 不过 L 要过量. 若 $\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{thf})_2$ 过量,

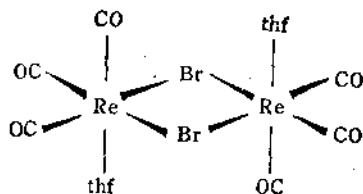


图 3.32 $\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{thf})_2$ 的结构

则生成 $\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2\text{L}_4$. 1981 年报道制得了 $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{F}]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 它的结构如图 3.33 所示.

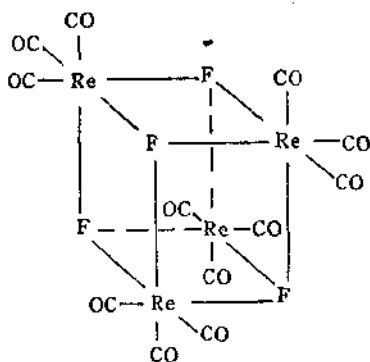
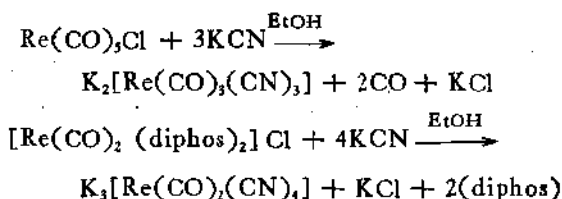


图 3.33 $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{F}]_4$ 的结构

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]^{2-}$ 可由 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 和 KSCN 在甲醇中反应制得. 奇怪的是没有发现有 $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NCS})_2]^-$ 生成, 而锰的相应反应却生成 $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NCS})_2]^-$, 没有发现进一步的取代, 原因尚不清楚. 但是 $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^-$ 却可由 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 与 KCN 或 $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ 与 NaCN 反

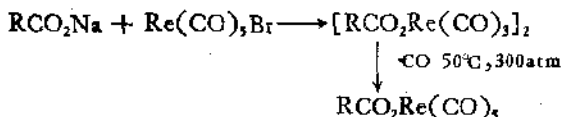
应制得. $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ 与 NaCN 反应不生成 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CN}$ 也是很有趣的. 进一步的 CN 取代也已有报道:



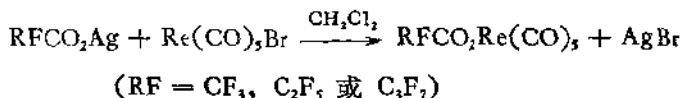
氮取代羰络合物 $\text{Re}(\text{CO})_5(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ 和 $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{NH}_3)(\text{CN})_2]^-$ 均已由 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 和 $\text{KCN} \cdot \text{NH}_3$ 反应制得。

3.15.4 氧族元素配体的络合物

氧配体络合物有单聚的和二聚的两种。它们可由相应的配体和 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ 或 $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}]_2$ 反应制得。单齿的配体有 Ph_3PO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ 、醇、醚、酮类, 双齿的配体有 *acac*、乙二醇、二氧六环、 $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2$ 等。一般地均生成单聚体 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}_2\text{Cl}$, 已知的二聚体 $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{L}_2\text{Cl}_2$ 的配体为异丙醇、异丁醇、异丙醚、环己酮、甲基苯基酮、二苯酮、丁二酮等。羧基加合物也有单聚和二聚的两种。乙酸钠或苯甲酸钠与 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 反应得到二聚体, 二聚体再与 CO 加合则得单聚体:



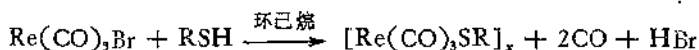
但是全氟羧酸银和 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 反应却直接得到单聚体:



1980 年还报道制得了 $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19})]^{3-}$, 用 ^{18}O NMR 谱测定了它的结构, 这是 $\text{Re}(\text{CO})_5$ 基团加合在氧合杂多酸阴离子表面的产物。

硫、硒、碲配体络合物也有许多报道。单聚的 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{LX}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}_2\text{X}$ 可由配体 L 和 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 或 $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ 反应制得, L 为 Et_2S , Ph_2S , Et_2Se , Ph_2Se , $n\text{-Bu}_2\text{Te}$ 。含有成桥卤原子的二聚体 $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{L}_2\text{X}_2$ 也已制得。硫和硒的有机基团 $\text{RE}(\text{E} = \text{S} \text{ 或 } \text{Se})$ 可形成 $\text{RERe}(\text{CO})_5$, $[\text{RERe}(\text{CO})_5]_2$ 和 $[\text{RERe}(\text{CO})_5]_3$ 类型的络合物。当 R 是吸电子基团时, 常制得单聚物和二聚物。例如 CF_3SAg , $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 或 $\text{HRe}(\text{CO})_5$ 反应, 分别制得 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{SCF}_3$, $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{SCF}_3]_2$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{F}_5$,

$[\text{Re}(\text{CO})_4\text{SC}_6\text{F}_5]_2$ 。当 R 是供电子基团时,常放出 CO 而生成多聚体。例如各种硫醇与 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 的反应:



R 为 Me, Et, π -Bu, Ph。硫代膦酸、硫代羧酸、硫代草酸的络合物均已报道。 $\text{R}_2\text{PSSRe}(\text{CO})_4$ 可由 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 和 R_2PSSNa 反应制得, R 为 C_2H_5 或 C_6H_5 , 它还能可逆地失去 CO 生成二聚体 $[\text{R}_2\text{PSSRe}(\text{CO})_3]_2$ 。 $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{S}_2\text{CSMe})$ 可由 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 和 $\text{Na}[\text{CS}_2(\text{SMe})]$ 反应制得。 $\text{Cs}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{dtox})_3]$ 可由 $\text{Cs}_2(\text{dtox})$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 反应制得, dtox 为二硫代草酸。其结构见图 3.34, 其中两个配体是螯合的, 另一个配体成桥连结两个铼原子。硫代

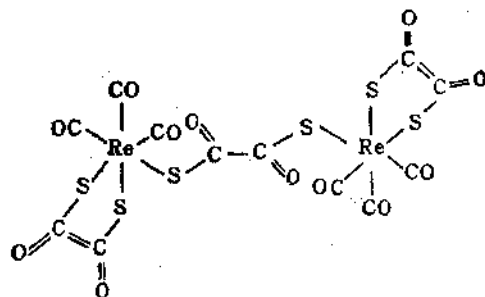


图 3.34 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{dtox})_3]^{4-}$ 的结构

羧酸络合物也已制得, $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Se}_2\text{CNR}_2)$ 加热回流可聚合为 $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{Se}_2\text{CNR}_2)_2$, 其结构如图 3.35 所示。碲配体的二聚体 $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{Te}_2\text{Ph}_2)]$ 是由 TePh_2 和 $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{thf})_2]$ 在甲苯中回流制得的。晶体结构分析指出它的结构比较奇特, 如图 3.36 所示。含有成桥卤原子和 Te_2Ph_2 桥, $\text{Re}-\text{Br}$ 键距为 264 pm, $\text{Re}-\text{Re}$ 距离 394.5 pm, $\text{Te}-\text{Br}$ 距离 367.4 pm, 后二者都是不成键的。

3.15.5 氮族元素配体的络合物

氮和 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 反应随条件的不同产物各异, $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{X}$, $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{X}$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ 都已分离制得。伯

胺和仲胺和 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 的反应情况类似。吡啶、取代吡啶、2,2'-联吡啶、邻二氮杂菲等杂环配体与 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 反应可制得

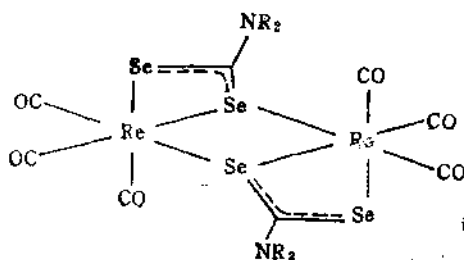


图 3.35 $\text{Re}_2(\text{CO})_4(\text{Se}_2\text{CNR}_2)_2$ 的结构

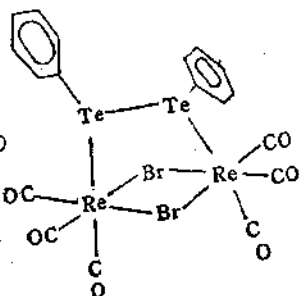


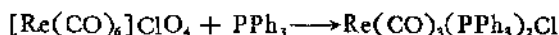
图 3.36 $\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_4(\text{Te}_2\text{Ph}_2)$ 的结构

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}_2\text{X}$ 型络合物，对单齿配体还可制得 $\text{Re}(\text{CO})_4\text{LX}$ 型络合物。

膦、肼配体与 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 或 $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ 反应可制得 $\text{Re}(\text{CO})_4\text{LX}$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}_2\text{X}$ ，L 为 PPh_3 ， PMePh_2 ， PMe_2Ph ， AsPh_3 ，diphos，diars 等。对二齿配体只得到后者。一些膦和吡啶混合络合物 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{LL}'\text{X}$ 也已制得，L' 为吡啶。一般地说，取代两个以上 CO 是困难的，但是也有例外。 $\text{Re}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ 可由过量配体与 $\text{Re}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{I}$ 反应得到。 $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{diphos})_2]^+\text{X}^-$ 可由过量配体与 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 反应制得， $\text{Re}(\text{CO})(\text{diars})_2\text{X}$ 可由过量配体与 $\text{Re}(\text{CO})_5(\text{diars})\text{X}$ 反应制得， $\text{Re}(\text{CO})(\text{diars})_2\text{X}$ 还可被卤素氧化生成七配位的络合物 $[\text{Re}(\text{CO})(\text{diars})_2\text{X}_2]\text{X}_3$ 。由配体桥联的二聚络合物已经制得。 $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{L}_2\text{X}_2$ 可由配体 P_2Ph_4 或 As_2Ph_4 与 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 反应得到， $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2$ 可由 KPPH_2 或 $\text{Me}_3\text{SiPPH}_2$ 与 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 反应得到。

膦、肼配体与 $\text{HRe}(\text{CO})_5$ 反应则制得 $\text{Re}(\text{CO})_4\text{LH}$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}_2\text{H}$ 型络合物，对二齿配体只得到后者。膦、肼配体还能和 $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ 反应，得到 $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{triars})]\text{ClO}_4$ ， $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{diphos})]\text{ClO}_4$ 等，triars 为 1,1,1-tris(dimethylarsinomethyl)ethane，

1,1,1-三(二甲肼甲基)乙烷,但是 PPh_3 的反应比较奇特,产物为熟知的 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$:



用 ^{36}Cl 标记 ClO_4^- 的研究指出,产物中的Cl来自反应物的 ClO_4^- 。

3.15.6 碳族元素配体的络合物

1980年报道了 $(\text{R}_3\text{E})\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}$ 型络合物, E 为 Ge 或 Sn, R 为 Me 或 Ph, L 为联吡啶或邻二氮杂菲。它们是在氩气氛下用钠汞齐还原 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{LCl}$ 然后加入 R_3ECl 制得的。

3.16 锝和铼的高温二元化合物

这些化合物大多是在高温下用干法制得的,特别是由单质直接反应制得。它们介于共价化合物和合金之间,其中许多是半导体。

锝的高温二元化合物研究甚少,近年来才有报道。硼化物有 TcB 和 TcB_2 , 碳化物有 TcC , 硅化物有 Tc_3Si_7 , 晶体结构都未测定。氮化物 TcN 和 Tc_3N_4 已有报道,后者是用 $(\text{NH}_4)_2\text{TcX}_6$ 在氩气氛中于 $300-800^\circ\text{C}$ 下热分解下制得, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, 其组成符合于 $\text{TcN}_{0.75}$ 。磷化物研究较多。 TcP_3 为正交晶系,空间群 Pnma , $z = 4$, 它与 ReP_3 同结构,晶胞参数也几乎相同: TcP_3 , $a = 1535.9\text{pm}$, $b = 309.2\text{pm}$, $c = 514.2\text{pm}$; ReP_3 , $a = 1535.4\text{pm}$, $b = 312.2\text{pm}$, $c = 513.0\text{pm}$ 。 TcP_4 与 ReP_4 同结构,也属正交晶系。 Tc_3P 则与 Mn_3P 和 Fe_3P 同结构,属四方晶系。 Tc_2P_3 也已有报道。砷化物有 Tc_2As_3 , 属三斜晶系,空间群 PT , $z = 4$, 相应的铼化合物尚无报道, Tc_2As_3 的结构与 Mo_2As_3 类似。

铼的高温二元化合物研究较多。硼化物可在密封抽空的石英管中将单质加热到 1200°C 制得,其外貌和性质都和其它过渡金属的硼化物相似。 ReB_2 和第 IV、V、VI 族过渡金属的二硼化物属不同结构, ReB_3 则与 Mo_2B_3 , W_2B_3 同结构, Re_7B_3 和 Th_7Fe_3 和

RuB_3 同结构。 Re_3B_6 和 Cr_3C_6 同结构。 碳化物的组成至今尚未确定, 硅化物也没有硼化物研究得仔细。 ReSi_2 最为重要, 它是一种优良的半导体。 ReSi , Re_3Si , Re_3Si_2 , Re_3Si_3 都已有报道。 氮化物已有 Re_3N 和 Re_2N 两种。 Re_3N 可由 NH_3 与 NH_4ReO_4 反应制得, 但是 Re 与 N_2 或 NH_3 作用并不生成 Re_3N 。 在 300°C 时用 H_2 还原 NH_4ReO_4 可得金属铼和 Re_3N 的混合物, 但是 Re_3N 不溶于过氧化氢溶液因此可以和铼相分离。 Re_2N 可由三氯化铼的氨加合物 $\text{ReCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 加热分解制得。 磷化物种类比较多。 在 $800-1100^\circ\text{C}$ 含磷为 $0-50\%$ 的铼磷体系中只有两种组成的相存在, 它们是 Re_2P 和 ReP , 性质类似于其它过渡金属的磷化物。 Re_3P 属正交晶系, 与相应的 Ru_3P 同结构。 当磷的含量更高时, 有 Re_3P_7 形成, 新近的研究又证实了 Re_3P_4 , Re_6P_{13} 和 ReP_4 的存在。 Re_6P_{13} 的结构已经仔细地加以测定, 发现铼原子是六配位的, 并有 Re_4 簇状基团存在。 砷化物有 Re_3As_7 , $\text{Re}_6\text{As}_{13}$, 另外 $\text{Re}_3\text{As}_3\text{P}$ 和 $\text{Re}_3\text{As}_4\text{P}_3$ 也有报道。

参 考 文 献

- [1] R. D. W. Kemmitt and R. D. Peacock in J. C. Bailar Jr. ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, p. 771-778, p. 877-903, p. 905-978, Pergamon Press, London, 1973.
- [2] Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Ed., 20, 249-258, 1982.
- [3] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th ed., p. 883-901, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1980.
- [4] G. Rouschias, *Chemical Reviews*, 74, 5, 531-566 (1974).
- [5] K. Schwochau, *Chemiker-Zeitung*, 102, 10, 329-337 (1978).
- [6] 马崇智等, 《放射性同位素手册》, 第 570-575 页, 第 744-750 页, 科学出版社, 北京, 1979.
- [7] A. B. P., Lever, C. D. Garner, K. R. Seddon, *Coordination Chemical Reviews*, 37, 199-220 (1981); 44, 191-227 (1982); 45, 281-300 (1982); 52, 241-283 (1983); 73, 1-57 (1986); 77, 275-324 (1987).
- [8] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, p. 1211-1217 (1984).

27. 铁 系

27.1 铁

1.1 铁元素和单质

1.1.1 发展史

古代社会铁器时代大约起始于公元前 2000 年,但最早发现和使用的铁是来自外空的陨铁。陨铁是铁和镍、钴等金属的混合物,含铁量较高。在埃及、西南亚等地一些文明古国所发现的最早的铁器,都是由陨铁加工而成的。1972 年我国河北省藁城县台西村出土了一把商代铁刃青铜钺,制造年代约在公元前 14 世纪。在青铜钺上嵌的铁刃,是将陨铁经加热锻打后,和钺体嵌锻在一起的。我国还曾出土过类似的铁刃铜钺和铁援铜戈各一件,年代相当于商末周初,铁的部分也是由陨铁加工成的。古埃及人把铁叫做“天石”,可见人类最早认识铁是从陨石开始的。天外来的陨石数量很少,因此用陨石制作的器具当然稀少而珍贵,同时还带有神秘的色彩。用陨石作工具是很少的,所以对生产进步没有什么明显影响,但通过陨石的利用,毕竟使人类最早接触并认识到铁。

一般地说,冶铁技术发明于原始社会的末期,也就是恩格斯所指的野蛮时代的高级阶段。这个阶段是“从铁矿的冶炼开始”(《家庭、私有制和国家起源》)。冶铁技术的发明,代表冶金史的一个新阶段的开始。因为铁矿分布较广,铁的性质优于青铜,人类一旦掌握了冶铁技术,能够制造铁器工具,社会生产力便得到重大发展。恩格斯曾对此给予高度评价:“铁已在为人类服务,它是在历史上起过革命作用的各种原料中最后的和最重要的一种原料。所谓最后的,是指直到马铃薯的出现为止。铁使更大面积的农田耕作和开垦广阔的森林地区成为可能;它给手工业工人提供了一种其坚固和锐利非石头或当时所知的其他金属所能抵挡的工具。”

世界上许多古代民族都先后掌握了冶铁技术。居住在亚美尼亚山地的基兹温达部落在公元前 2000 年时,就发明了一种炼铁的有效方法,后来逐步传开了。小亚细亚的赫梯人在公元前 1400 年左右也已掌握了冶铁技术;两河流域北部的亚述人,在公元前 1300 年已进入铁器时代。铁制工具的大量出现,社会生产力显著提高,从而对社会的发展产生巨大影响。有些民族因此而迅速地由原始公社制过渡到奴隶社会。古希腊和罗马的奴隶社会的产生,就是由于铁制工具的广泛使用,促使生产力大大提高的结果。在古代中国、埃及等文明古国,则因有适合农业耕作的冲积平原,有便利的灌溉系统,所以在拥有青铜工具后,便已进入奴隶社会,而一旦铁制工具逐步取代了青铜工具,生产力获得飞速发展,生产关系进一步发生变化,社会便又前进一步向封建制度过渡。

冶铁技术和青铜冶炼技术一样,首先是由于社会生产发展的需要。青铜工具在生产中的作用诱使人们去寻找更多的金属资源,但因铜矿分布不广,锡、铅矿更是稀少,人们很自然地要去找新的金属。另外,在当时已具备了冶铁的物质和技术条件,特别是许多民族已有冶炼青铜的丰富经验,发明冶铁技术是很自然的。

早期的冶铁技术,大多采用“固体还原法”,即冶铁时,将铁矿石和木炭一层夹一层地码放在炉窑中,点火焙烧,在 650—1000℃ 温度下,利用碳的不完全燃烧,产生一氧化碳,使铁矿中的氧化铁被还原成铁。但由于温度不够高,还原出来的铁以块状沉到炉底。人们只能待铁炼成炉窑冷却后将铁块取出。这种铁实际上是海绵铁,表面粗糙,夹杂渣滓,不具有明显金属特征,有的其坚韧性还不如青铜。因此,我国古代人称这种铁为“恶金”。这就造成一种情况,尽管冶铁技术的发明虽比青铜技术只稍晚一些,但在有发达的青铜冶炼业的民族那里,铁器的广泛使用却常较使用青铜器推迟了很多年。

在人们经过一段实践摸索的认识过程后,终于发现,将炼出的铁块反复加热和压延锤打,才能使它柔韧不脆。人们还发现将赤热的锻铁猛淬入冷水,会变成坚韧的好铁。这种好铁的性能远远

超越于青铜之上。当人们能广泛用这种锻铁制造工具时，青铜工具才逐渐被铁器取代。我国的情况便是这样发展的。

1.1.2 中国古代的钢铁冶炼技术

春秋战国时期，是我国奴隶制崩溃和封建制建立的历史变革时期。这个时期，在冶金技术上的突出成就，是冶铁技术的兴起和铁器的广泛使用。铁制工具的使用，促使社会生产力迅猛发展，新的封建制度建立，进一步解放了生产力，为冶铁技术的发展，创造了条件。

我国许多地方都有丰富的铁矿藏，商周时代制陶技术和青铜冶炼铸造技术都有很高的水平，这就为冶铁技术打下了良好基础。特别是在中原地区，既是源远流长的古代青铜技术的故乡，也是新兴冶铁技术的摇篮。根据大量出土铁器的分析和鉴别，可以充分说明，在春秋战国之际，块炼铁和生铁冶铸两种生产工艺几乎同时产生，这两种方法在我国历史上曾长期平行发展，在不同情况下发挥各自的作用。

块炼铁法是“固体还原法”，是铁矿石在较低温度下被木炭还原的产物，质地疏松，还夹杂着来自矿石的各种氧化物杂质，如氧化亚铁和硅酸盐。这种块炼铁若在一定温度下经反复锻打，可将杂质排出并改善机械性能。从江苏六合县程桥西周墓出土的铁条，就是块炼铁的产品。春秋末期和战国初期的一些锻造铁器也是以块炼铁为材料。在反复锻打块炼铁的实践中，人们又总结出块炼铁渗碳成钢的经验。从河北易县武阳台村的燕下都遗址44号墓中曾出土79件铁器，经分析鉴定，它们大部分都是由块炼钢锻成的。这证明至迟在战国后期块炼渗碳钢的技术已在应用。块炼铁质柔不坚，块炼钢虽经渗碳处理，变得较坚硬，但在生产应用上仍嫌不足。人们在生产实践中又摸索出块炼钢的淬火工艺，这就进一步提高了块炼钢的机械性能。上述燕下都出土的锻钢件，大部分是经过淬火处理的，这又表明在当时，人们对淬火工艺也较熟悉了。

生铁的冶铸工艺,在原料和燃料上与块炼法基本相同,它们之间的主要差别在于冶炼的温度不同。块炼铁的炉温约在 1000°C 左右,离纯铁的熔点 (1534°C) 相差很远;而生铁冶炼时,炉温达到了 $1100-1200^{\circ}\text{C}$ 。在冶炼中,被还原生成的固态铁会吸收碳,而且随温度的升高,吸收碳速度加快。另一方面吸收碳后,铁的熔点随之降低。含碳量达到 2.0% 时,熔点降到 1380°C ;含碳量达到 4.3% 时,熔点最低,达到仅 1146°C 。在这种条件下,炉温已可使铁熔化,得到液态生铁。液态生铁可以直接浇铸成器,冶铸过程简化了,这就使铁器的生产有了大发展的可能。江苏六合县程桥东周墓出土的铁丸、洛阳出土的公元前 5 世纪的铁铤、铁铲都是生铁器物,证明在块炼法的同时,我国也已出现生铁冶铸技术。生铁与块炼铁技术同时发展,是我国古代钢铁冶金技术发展的独特途径。世界上许多其它国家,从块炼铁发展到生铁,大约经历了上千年的时间,就以欧洲一些国家而论,虽很早就已有块炼铁,但出现生铁则已到了公元 13 世纪和 14 世纪初期。

生铁的生产效率高,铸造性能又较好,这为广泛使用铁器提供了方便。在冶炼生铁的初期,由于温度还不够高,硅含量也较低,使生铁在冷凝时其中的碳不能呈石墨状态,而是与铁化合成碳化三铁 Fe_3C ,它与奥氏体状态的铁共晶 (1146°C),炼出的生铁性脆而硬,铸造性能虽好,但强度不够。这种生铁人们称之为白口生铁,它只能铸造某些农具。从河北兴隆燕国矿冶遗址出土的大批锄、范等,就是由白口生铁铸成的。为了克服白口生铁的脆性,在战国早期,人们就创造了白口铸铁柔化技术。所谓柔化处理就是将白口生铁长时间加热,使碳化铁分解为铁和石墨,消除大块的渗碳体,这对减少脆性、提高韧性可起良好作用,处理后的白口生铁就变成展性铸铁。长沙出土的战国铁铲,辉县出土的战国中期铁带钩,易县燕下都出土的战国晚期铁铍、锄等都是属于这种展性铸铁。

汉代的钢铁冶炼技术,在战国发展的基础上又有了长足的发展,劳动人民有不少的创造和发明。

西汉时兴起了“百炼钢”技术，使钢的质量较前有所提高。这种初级阶段的百炼钢，是在战国时期块炼渗碳的基础上直接发展起来的，即增加了反复加热锻打的次数，锻打在这里不仅起着加工成型的作用，同时也起着使夹杂物（氧化铁-硅酸铁共晶夹杂物）减少，将铁质细化和均匀化的作用。晶粒细化的作用，显著地提高了钢的质量。

从河北满城一号西汉墓出土的刘胜佩剑、钢剑和错金宝刀，虽与易县燕下都钢剑所用的冶炼原料相同，但金相检查表明，钢的质量却有显著的提高，它正是“百炼钢”技术兴起的产物。

西汉中期以后，又出现炒钢。炒钢的生产，即将生铁炒到成为半液体半固体状态，并进行搅拌，利用铁矿粉或空气中的氧进行脱碳，借以达到需要的含碳量，再反复热锻，打成钢制品。利用这种新工艺炼钢，既省去了烦难的渗碳工序，又能使钢的组成结构更加均匀，消除了由块炼铁带来严重影响的共晶夹杂物，使质量大大提高。1974年在山东苍山县东汉墓出土的东汉永初六年造的环首钢刀，经鉴定就是用炒钢为原料反复锻打而成的。

与此同时，百炼钢的原料也由原来的块炼铁发展到用炒钢或熟铁做原料，经过渗碳锻打而成。这样一来，原料的改变使钢的质量也随之大大提高，从而使百炼钢也发展到成熟阶段。

百炼钢虽然是汉代风行一时的炼钢工艺，但固体渗碳工序费工费时，而在炒钢过程中控制钢中的含碳量则是一个复杂工艺，比较难于掌握。生产的发展必然要求进一步发展工艺简单，保证质量而生产成本较低的炼钢方法。

西晋南北朝时兴起了新的灌钢技术。这种方法是先将生铁炒成熟铁，然后同生铁一起加热，由于生铁的熔点低，易于熔化，熔化的生铁“灌”入熟铁中，使熟铁增碳而变成钢。这样，只要配好生熟铁用量比例，就能比较准确地控制钢中含碳量，再经过反复锻打，就可以得到质地均匀的钢材。这种方法比较容易掌握，工效提高较大，因此从南北朝时代起，此法成为以后的主要炼钢方法。

关于灌钢技术，南北朝齐、梁时期的医学家和炼丹家陶弘景

(约 452—536 年) 就较早地记载说: “钢铁是杂炼生铁作刀镰者” (《重修政和经史证类备用本草》卷四玉石部引), 生指生铁, 炼指熟铁, 这就是灌钢。稍晚一些时候, 北齐的道士葛洪也是较早的灌钢的实践者之一。据说他“造宿铁刀, 其法烧生铁精, 以重柔铤, 数宿则成钢”(《北史·艺术列传》)。制成的钢还要用牲畜尿和油脂进行淬火。尿中含盐, 用以淬火, 冷却能力胜于水, 能获得优越的淬钢件。灌钢技术在南北朝时已相当流行, 这是从炒钢技术的实践过程中逐步发展起来的。

关于钢铁的热处理, 其实早在南北朝以前, 早已应用了由不同冷却方式来求得钢铁的不同硬度的淬火技术。在河北易县燕下都出土的战国时期的钢剑和钢戟就已用淬火处理。我国早期文献已有过记载。《史记·天官书》说, “水与火合为淬”。《汉书·王褒传》中有“清水淬其锋”的记载。《史记·苏秦列传·索隐》引《太康地理记》说: “汝南西平有龙泉水, 可以淬刀剑, 特坚利, 故有龙泉水之剑”。《北堂书钞》卷一二三武功部十一引《蒲元别传》, 记载了三国时蒲元为诸葛亮造刀三千口, 他已知取自不同江河的水而有不同的淬火能力, 说明当时对淬火工艺已有一定规律性的认识。

钢铁业在汉代的大发展, 也从炼炉的形状和冶炼设备上反映出来。西汉时期炼铁的竖炉就已得到发展, 炉型有了扩大, 炼铁已懂得用石灰石作熔剂, 为了适应竖炉加大的需要, 对鼓风设备也进行了改革。早期开始用皮囊人力鼓风, 既笨重效率又低, 后来在长期的生产实践中, 人们不断总结经验和创新, 采用畜力代替人力鼓风, 出现了马排, 但仍不能满足高炉生产的需要。公元 31 年, 东汉后期南阳太守杜诗总结了南阳冶铁工人的经验, 创造了水力鼓风的“水排”。水排应用于钢铁生产, 比用人力和畜力“用力少, 见功多”。我国水排的出现比欧洲早 1200 多年。到魏晋时期, 得到了更广泛的应用。这一创造使竖炉加大, 有利于提高温度, 改善了竖炉的运转条件, 提高了产量和稳定了生铁的质量。随着鼓风量的提高, 风口从一个发展到多个, 从南阳瓦房庄和郑州古荥镇的汉代冶铁遗址中, 曾发掘出陶胎风管。

我国的古代钢铁冶炼技术，在封建社会前期的这些重大创造发明，历经南北朝以后得到普遍推广，并且更趋向成熟。

南北朝时期发明的灌钢技术，宋、元以来不断发展，成了主要炼钢方法之一。宋代的沈括在他的著作《梦溪笔谈》中载有：“世间锻铁所谓钢铁者，用柔铁屈盘之，乃以生铁陷其间，泥封炼之，锻令相入，谓之团钢，亦谓之灌钢。”利用生铁的高含碳量和低熔点先高温熔化，让生铁液灌入四周盘绕的熟铁中，与留存在熟铁中的氧化渣发生氧化还原反应，既除去了熟铁中的渣，又将生铁中的碳部分转移给熟铁，使所含的碳达到适当的份量，而成为品质较纯的钢。

到了明代，灌钢冶炼方法又有所改进。明末宋应星著的《天工开物》(1637年)中载：“凡钢铁炼法，用熟铁打成薄片如指头阔，长半寸许，以铁片束包尖(夹)紧，生铁安置其上，又用破草覆盖其上(原注：粘带泥土者故不速化)，泥涂其低下，烘炉鼓鞴，火力到时，生钢(铁)先化，渗淋熟铁之中，两情投合，取出加锤，再炼再锤，不一而足。俗名团钢，亦曰灌钢者是也。这样的操作过程，已和宋代的过程略有不同了。

明代锻制生产工具时，采用“生铁淋口”方法，《天工开物》中讲：“凡治地生物，用锄、钁之属，熟铁锻成，熔化生铁淋口，入木淬健，即成刚劲。每锄、钁重一斤者，淋生铁三钱为率，少则不坚，多则过刚而折。”很明显，这是利用熔化的生铁作为熟铁的渗碳剂，使熟铁器的刃口炼成钢。这一创造性的技术成就，现在还应用于一些小农具的生产上。

生铁淋口技术进一步发展，就衍生出苏钢的冶炼方法，传说是苏州炼钢二人首先发明的。

在炼铁方面，封建社会后期出现了把炼铁炉流出的铁水，直接流进炒铁炉炒成熟铁的做法，减少了一步再熔化手续。这样在钢铁冶炼史中出现了半连续性系统。这一创造在《天工开物》中有详细记述并附有图解。

在鼓风方面，北宋有一种可移动的炼炉叫做行炉。在北宋《武

经总要》中有“行炉图”，其侧面出现了梯形木风箱，说明至迟在北宋时就已经发明了用盖板开闭来鼓风的简单木风箱，到了明代，则已用上了更先进的活塞式木风箱，《天工开物》中就绘有这种风箱图。在燃料上，宋代炼铁已十分普遍使用煤了。明代方以智的《物理小识》则记载说：“……煤则各处产之，臭者烧熔而闭之成石，再凿而入炉曰礲，可五日不灭火，煎矿煮石，殊为省力。”由此可见，最晚在明代已知用焦炭进行冶炼了。

我国古代钢铁冶炼史上的每一项发明创造，无一不是劳动人民辛勤劳动的成果，凝结着他们的智慧和血汗的结晶。

1.1.3 存在和分布

铁是地壳中第四个丰度最大的元素，人们认为地球的核心主要是由铁构成的。在地壳中存在的单质铁是极为少见的，但广泛以化合态出现，许多矿物由于含有铁化合物而呈显特有的颜色。铁的最重要矿物是氧化物和碳酸盐。铁含量最高的矿物是磁铁矿(Fe_3O_4)，它是一种黑色有铁磁性的矿物，它的一个变种称为“罗底石”(Lodestone)。赤铁矿(Fe_2O_3)为红棕色矿物，含铁量最高可达70%。褐铁矿是氧化铁(III)矿物的一个变种，它含有可变量的水，但其近似组成往往是 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。碳酸铁 FeCO_3 出现为菱铁矿，碳酸盐矿往往与粘土和煤共生，称为铁石。黄铁矿(FeS_2)是一种常见的脉石矿物，但它不直接用为铁矿，因为它有很高含量的硫而被看成是一种重要的非金属化工原料矿。在自然界中还存在着多种多样的硅酸铁矿。

1.1.4 近代的钢铁冶炼工艺简介

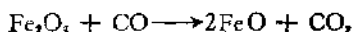
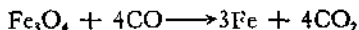
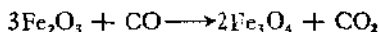
钢铁的冶炼是一项极为复杂的工艺过程，有兴趣的读者可以索读专门著作，为基础知识的全面概括计，本节只作概略性介绍。

1. 生铁的生产

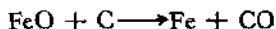
从铁矿提取铁的第一步是在高炉(鼓风炉)中生产生铁或铸

铁。一般的高炉其高度约为 100 英尺¹⁾，直径约为 25 英尺，由耐火砖砌成，外包以钢板。从炉底通过喷嘴吹入预热的压缩空气(或富氧空气和柴油)，从炉顶装入预先烧结的氧化铁和焦炭混合物，并往往掺入了石灰石。焦炭在空气中燃烧供给热量和一氧化碳。这样一来，高炉的下半部分就变得很热，将由氧化铁还原而产生的铁熔化而沉入高炉的底部。矿石和炭混合物继续由炉顶沉入“热区”。每隔一定时间将熔化的铁从炉底排放出来，并从每次排放出来的熔铁表面上除掉炉渣。高炉都是连续操作的，从炉顶排出的多余一氧化碳可用于预热鼓入炉中的压缩空气，使其温度达到 800℃ 左右，高炉渣可用于生产建筑材料和炉渣水泥。

在高炉内部的反应过程大致是：在炉子的顶部温度约维持在 200℃，向下温度升高，到炉子的底部因焦炭在鼓风中猛烈燃烧使温度接近于 2000℃，在炉子的较高层次上，铁矿被一氧化碳还原，因为在低于 700℃ 下一氧化碳的还原本领强于单质碳。在此区内典型的放热反应是：



因而在这一阶段内一部分矿石已被还原成海绵铁。产生的二氧化碳被气流从炉顶带走从而避免可能发生的逆向反应。在低于 700℃ 的低温区，一氧化碳在热力学上是不稳定的，会发生一些分解反应生成碳和二氧化碳，特别是当一氧化碳与新生成的铁相接触时会发生此分解反应，生成的碳便沉积在铁上。在下面较热温区有效地发生碳的还原作用，而一氧化碳也继续表现它的强还原作用：

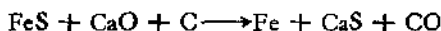


在温度高于 1000℃ 的炉区，铁和碳可以反应生成碳化铁 Fe_3C 。当铁由上而下沉入较热温区，它与更多的碳结合，从而降低了它的熔

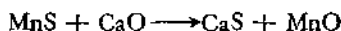
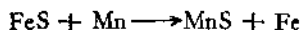
1) 英尺为非许用单位，1 英尺 = 0.3048 m，下同。

点。液态的铁从热的焦炭上流过时当会再与更多的碳结合。

在炉渣中发生着许多化学反应，但其主要成分为硅酸钙 CaSiO_3 。焦炭中的硫分转移给铁生成 FeS ，但在碱性条件下和高温下转入炉渣中而被分离掉：



在有锰的存在下，也有利于除去硫，锰化合物进入炉渣而发生如下反应：



在炉中的高温区 ($>1500^\circ\text{C}$)，铁矿石中的磷酸盐被还原成单质磷并与铁化合成 Fe_3P 。矿石中的二氧化硅被还原成单质硅，而后与铁结合成硅铁。因此，典型的生铁约含有 4% 碳，高达 2.5% 的锰，2.5% 硅，2% 磷和 0.1% 硫，当然这个杂质含量表决定于炼铁的操作条件和所采用的矿石成分。生铁性脆，并有明确的熔点，基本上全部(或约 85%)用于炼钢。

2. 钢的生产

在碱性炼钢法中是在空气或氧气中除去生铁中的可氧化杂质。氧气可以通过不同的方式引入熔化的生铁中。在转炉法中是从转炉底部的气孔中鼓入空气，杂质被氧化产生的高温足以使金属保持熔化。近年来用以水蒸气稀释的氧气来代替空气，这样可使铁不致于掺氮。另一种办法是将空气或氧气通过钢管鼓入熔化的铁中，或只在熔铁表面吹过，或这两种办法联合并用。这种操作能有效地把碳转化成一氧化碳而除去，把硅转化成二氧化硅和锰转化成氧化锰而浮在金属上进入炉渣。但这种方法并不能有效地除去硫和磷，因为它们的氧化物在所用温度下比氧化铁更稳定，必须有碱性炉渣的存在才能有利于它们的除去。磷能溶于含过量的氧离子的炉渣中生成磷酸盐，硫则大部以硫化物的形式转入渣中。按转炉法操作程序，在炉中投入熔化的生铁和废钢铁，并投入石

灰，旋转转炉，同时在熔铁表面上吹入氧气，待完成一次造渣后倾斜转炉倾出熔渣，然后再加入石灰进行第二次吹氧。

用真空脱气的方法除去钢中的气态杂质和非金属杂质。在这一处理过程中将钢在高真空下熔化；此法对于生产高可锻性钢和高合金钢是特别有利的。

在钢中一般含有 0.5—1.5% 的化合态碳。钢的重要性质之一是把钢烧至赤热然后淬入水中骤冷可以使钢质变硬，但同时也产生了脆性。将这种钢在 300℃ 左右短时间加热(退火)可以除去其脆性。可以炼许多种特种钢，含 2.5% 硅的钢硬而有弹性，用于制造弹簧，含 0.4—1.6% Mn 的锰钢也具有弹性，并有高的剪切强度。不锈钢含有 12—15% 铬和一些其它金属，如镍和钼。含钨和钒(以及铬)的钢可在高温下保持高硬度而可用为高速切削工具钢。

3. 纯铁的制备

纯铁实际上是一种实验室材料而无很大的工业用途。纯铁可用氢还原纯氧化铁或氢氧化铁来制备。例如将氢氧化铁在纯氢气流中加热，并将温度从 400℃ 升高至 700℃ 直到还原过程完成。还原铁冷却后吸收的氢量可以忽略不计。在低温(360—530℃)下还原氧化物所得纯铁是粉末状固体，遇空气会着火。

将五羰基合铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 气化并在 250℃ 左右使之分解可得到不含任何杂质的微细粉末状纯铁，将这种纯铁在高真空下煅烧可以除去残留在铁中的痕量碳和氧，它们以一氧化碳的形式被除去。

电解铁(II)盐也可以制备化学纯铁，最好用的电解质是氯化铁(II)或硫酸铁(II)铵，实验室制备方法可参阅 Brauer 的《无机化学制备手册》，第二卷(德文本)，第 1299 页(1962)。

1.1.5 新中国的钢铁工业

在 1949 年 10 月 1 日新中国正式建立之日，钢铁工业是极端落后和贫瘠的。少数几个由旧社会遗留下来的钢铁企业，当年总共才生产出生铁 $25 \times 10^4 \text{t}$ ，钢 $15.8 \times 10^4 \text{t}$ 和钢材 $14 \times 10^4 \text{t}$ 。建

国以来,由于中国共产党的正确领导,政府的重视和全国人民与钢铁工人的努力奋战,钢铁工业获得了长足的发展,到1990年,我国已拥有近40家大中型钢铁联合企业,其中包括宝钢、鞍钢、武钢、首钢、攀钢、包钢、本钢、太钢、马钢等九家大型钢铁企业。1990年的钢产量已突破 $66 \times 10^6 \text{t}$,是建国初期钢产量的400倍。从1949年到1990年我国生铁、钢、钢材产量逐年增长的情况绘示在下面1.1图中。

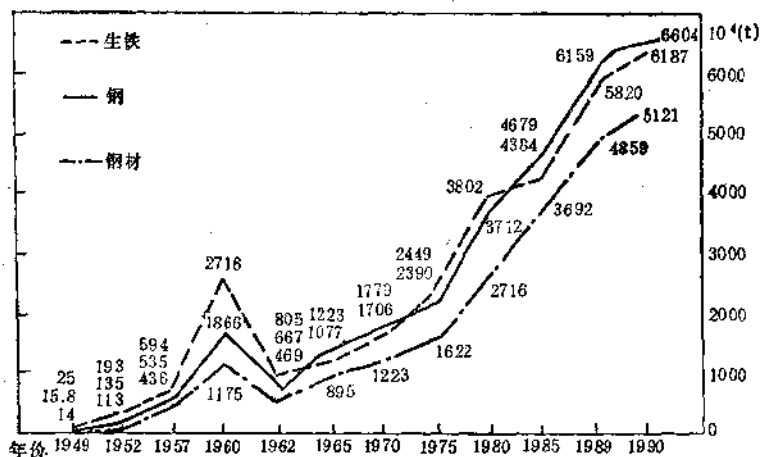


图 1.1 中华人民共和国的生铁、钢、钢材产量增长情况

下面将我国九大钢铁企业当前生产能力列表作一统计对比。

钢铁企业	生产能力 (10^4t)			备 注
	生铁	钢	钢材	
宝山钢铁公司	622	671	355	钒渣 稀土、铌
鞍山钢铁公司	780	800		
武汉钢铁公司	460	460		
首都钢铁公司				
攀枝花钢铁公司	212	191		
包头钢铁稀土公司	250	250		
本溪钢铁公司	300	230		
太原钢铁公司		180		
马鞍山钢铁公司	263	200		

20 世纪 90 年代,将是新中国振兴钢铁工业的关键 10 年。将要依靠科学技术放在重要的战略位置,重点将围绕品种质量、节能降耗、资源开发和综合利用,环保治理等方面努力做出更多成绩,为实现国民生产总值再翻一番作出应有的贡献。

1.1.6 铁的物理性质

1. 同位素与核性质

铁的天然同位素汇列在下面表 1.1 中。

表 1.1 铁的天然同位素

同位素	原子质量	天然丰度(%)
^{54}Fe	53.9396	5.82
^{56}Fe	55.9349	91.66
^{57}Fe	56.9354	2.19
^{58}Fe	57.9333	0.33

铁已有一些人工合成放射性同位素,例如 ^{52}Fe , ^{53}Fe , ^{55}Fe , ^{59}Fe , ^{60}Fe 和 ^{61}Fe 。其中最常用于示踪研究工作的是 ^{55}Fe 和 ^{59}Fe 。 ^{55}Fe 是通过 $^{54}\text{Fe}(n, \gamma)$ 反应合成的,半衰期 2.7d,衰变方式为轨道电子俘获,以其能释放出最高能量为 5.6keV 的软 X 射线和较长半衰期而成为生物学研究中的理想示踪原子。 ^{59}Fe 是通过 $^{58}\text{Fe}(n, \gamma)$ 反应合成的,半衰期 45d,衰变方式释放出 β^- 射线和 γ 射线,可以通过 β^- 和 γ 射线计数而加以检测。

穆斯堡尔谱:在对铁化合物的研究中有一种有用的特别型式的核共振波谱。 ^{57}Co 核因 k 轨道电子俘获而衰变成 ^{57}Fe ,发射出 γ 射线。处于高激发态的 ^{57}Fe 其半衰期为 $1 \times 10^{-7}\text{s}$,其能量比基态高出 14.4keV。如果从 ^{57}Co 源中 ^{57}Fe 核发射出来的 γ 射线射向一种铁化合物,如果化合物中的铁核与钴源中的铁核处于相同的环境的话,就会发生 γ 射线的共振吸收,若源核与吸收核处于不同环境,就不会发生吸收,但可以人为地使之发生 γ 射线的吸收,即给吸收核加以相对于源核的速度变化。这个速度改变了入射光

子的能量,直到速度达一特定值使光子能量相应于发生共振吸收时所需的能量。因此,记录下的吸收峰位置往往用速度($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)来表示而不表示为能量,并用一种标准物,如亚硝基五氰合铁(II)酸钠或一种不锈钢定位为零速度来测定位移。这种“同质异能位移”直接与核的s电子密度成正比。铁(II)化合物比铁(III)化合物给出较大的正向位移,因为 Fe^{2+} 中的4s电子受多余的3d电子更强的屏蔽。这对于高自旋铁络合物来说特别适用,以亚硝基五氰合铁(II)酸钠为基准,典型的同质异能位移如下: Fe^{2+} 络合物, $+0.10$ — $+0.18 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; Fe^{3+} 络合物, $+0.04$ — $+0.09 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

共振峰会发生分裂,这种分裂可为所测化合物提供进一步的结构信息。对于 $\text{Fe}^{2+}(d^6)$ 来说,即使所有的 Fe(II) 核都处于相

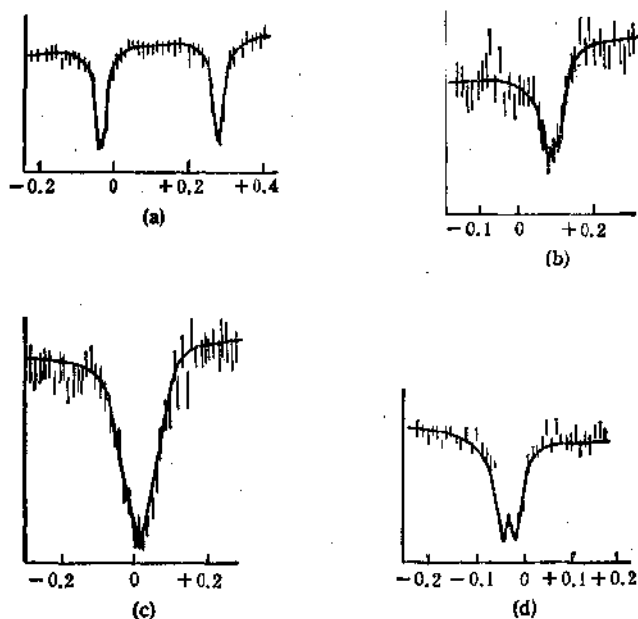


图 1.2 一些铁化合物的穆斯堡尔谱

- a. 自旋成单的 Fe(II) , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; b. 自旋成单的 Fe(III) , FeCl_3 ;
c. 自旋成对的 Fe(II) , $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; d. 自旋成对的 Fe(III) ,
 $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$.

同的环境中，它也会发生核四极分裂，但在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 或对 $\text{Fe}^{3+}(d^5)$ 来说，不会发生吸收峰分裂，所发生的分裂是因为核的电场梯度(决定于电荷分布的对称性)与核的四极之间发生了相互作用。磁偶极的相互作用也会引起吸收峰的分裂，因而穆斯堡尔波谱也是检测铁磁和反铁磁性的一种灵敏工具。图 1.2 提供了几种铁化合物的穆斯堡尔谱图可作为简明示例。

2. 同素异形性

纯铁是一种银白色金属，具有较好的延性和展性。在室温至 910°C 温区间，铁具有体心立方晶态结构(α -铁)，在 $910-1400^\circ\text{C}$ 温区间它转为面心立方结构(γ -铁)，在 $1400-1539^\circ\text{C}$ 区间，它又转回为体心立方结构(δ -铁)。铁的特征性质之一是它的铁磁性，但在温度高于 770°C 时，它变为顺磁性材料，可是晶体结构并未发生变化。在 770°C 至晶型转变的 910°C 区间的铁，常称之为 β -铁，尽管它并不是一种真正的同素异形体。

3. 一般物理性质与物理常数

前已提及，铁是一种银白色颇软的金属，有良好的延展性，但它的性质会因掺杂了痕量的其它元素而发生很大变化，这是许多种钢具有重要用途的基础。表 1.2 为纯度高于 99.9% 的纯铁提供了重要物理性质数据。

铁磁性在极大程度上决定于所含的杂质，并且会因退火的程度而变。铁的纯度越高，它的磁导率越大，且降低了它的滞后损失。以铁和钴为基体的钢或合金用于制造永磁体，常用铁与其它铁磁性金属钴和镍所制的合金，例如 FeNi 和 FeNi_3 ，都有很高的磁导率。铁-钴-镍系的永磁合金和铁氧体磁性材料属于第一代合成的永磁体。近 20 年来发展的第二代永磁合金是稀土钴系合金，如 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 等。近 10 年来则发展了第三代永磁合金 Nd-Fe-B 系合金。最近又发展起来 Sm-Fe-N 系永磁合金，它是以 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 为基质进行渗氮而得到的一种综合性能优越的永

表 1.2 铁的物理性质

原子序数	26
原子量	55.85
电子层结构	Ar, 3d ⁶ 4s ¹
熔点(°C)	1539
密度 (g · cm ⁻³)	热轧, 7.87
熔化热 (kJ · mol ⁻¹)	272
沸点(°C)	3000
气化热 (kJ · mol ⁻¹), (1600°C)	7734.7
电离能 (eV) 第一	7.896
第二	16.18
第三	30.64
热导率 [J · cm ⁻¹ · s ⁻¹ · K ⁻¹ (0°C)]	0.837
电导率 [ms · cm ⁻¹ (20—25°C)]	1 × 10 ⁵
热膨胀系数 [K ⁻¹ (100°C)]	1.26 × 10 ⁻⁵
比热 [J · g ⁻¹ (100°C)]	0.502
电阻率 (mΩ · cm ⁻¹)	9.8
最高磁导率	280 000

磁体, 有可能成为第四代新型永磁合金。对这类新型高技术材料的讨论, 已非本书篇幅所能概括, 有兴趣的读者可索读有关资料。

1.1.7 铁的用途和毒理

纯铁的用途较少, 主要在分析化学中作为一级基准物(往往以纯铁丝的形式)和在高频电子线路中用为线圈的压结铁芯。

铁的最重要用途是冶炼钢和合金, 少部分的铁以铸铁和生铁的形式应用。铁是特种合金钢的重要组成部分, 这些材料的铁含量有时低于 50%, 其它组成物有铬、镍、钴等。在某些镍基合金和钴基合金中铁仅为低含量组成物, 有时低于 10%。

铁和它氧化物的蒸汽和烟气会对人产生一种非致命性的刺激与病痛, 称为金属烟热症。但铁的化合物羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 却是极毒的, 它遇热或在阳光照射下分解产生一氧化碳。还有一些铁化合物是有毒的, 但又有一些少数化合物可作为人的内服药物。例如硫酸亚铁曾用为儿童缺铁性贫血的治疗药剂, 但也有报道说有

儿童误服大量硫酸亚铁而导致死亡的事例。误服有毒铁化合物的治疗一般为内服碳酸氢钠(小苏打)水溶液和致呕吐药剂。

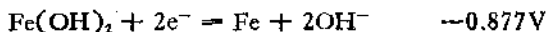
1.1.8 铁的化学性质

同单质的反应

铁能在高温下吸收氢生成固溶体。在温度高于 800°C 时铁能与少量氮反应,但反应速度很慢,在温度超过 400°C 时很容易与氮气反应,生成 Fe_3N 。这是钢铁表面氮化生成硬保护膜层的反应原理。铁容易和大多数非金属在适当高温下反应生成二元化合物。铁与氧的反应决定于反应条件。新还原出来的微细铁粉在空气中室温下就会自燃。块状铁在温度超过 150°C 时在干燥空气中就开始氧化,在过量氧气中生成的主要产物是 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 , 高于 575°C 和低氧空气中则主要氧化产物为 FeO 。铁与硫或磷反应时放出大量热,分别生成 FeS 和 Fe_3P 。卤素则可在较低温度($\sim 200^{\circ}\text{C}$)与铁反应,氟、氯和溴与铁反应生成 Fe(III) 化合物 FeX_3 , 而碘则只生成 Fe(II) 化合物 FeI_2 。

同化合物的反应

铁在水溶液系统中的标准电极电势如下:



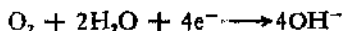
以上电势表明,单质铁在酸性溶液中是一种还原剂,而在碱性溶液中则是一种更强的还原剂。依照铁的电势在电位序中的位置,它可以从稀酸水溶液中置换出氢气,能从铜(II)盐溶液中置换铜,本身则转化成铁(II)盐。当用普通铁与稀硫酸或盐酸反应时,放出的氢气有一种极特别的气味,这是由于氢气中夹杂了铁中杂质元素(如碳、硫、磷、砷等)的氢化物所致。氧化性酸,如硝酸、冷稀酸仍可与铁生成铁(II)盐,但热浓酸只能生成铁(III)盐。当铁

与浓硝酸短时间接触后,便表现有抗御与硝酸进一步反应的作用,称为表面钝化,它不再能溶于稀硝酸,也不再能从铜(II)盐溶液中置换铜,但它能溶于还原性酸,如稀盐酸中。这种钝化作用是由于在铁表面上生成了一层氧化物保护膜。用其它氧化剂,如铬(VI)酸也可以使铁表面钝化。

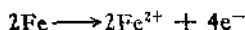
铁在高于 500℃ 时可以快速地同水蒸气反应放出氢气,温度低于 570℃ 时生成的氧化物是 Fe_3O_4 , 而高于此温度时生成的氧化物是 FeO 。二氧化碳也可以同样地与铁反应生成这两种氧化物(决定于温度条件),同时二氧化碳被还原成一氧化碳。铁粉在 100—200℃ 与 200atm 的一氧化碳反应生成挥发性的剧毒化合物五羰合铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 。

铁的锈蚀是铁与空气和水发生作用生成水合氧化物的过程。这是一个特殊的腐蚀问题,因为它有重大的经济重要性而受到广泛重视。铁在室温下的锈蚀现象与水、氧气和一种电解质的存在是不可少的。二氧化碳对铁的锈蚀影响不大,高浓度的二氧化碳气氛其实对铁还有表面保护作用。铁完全浸泡在表面上有空气的淡水或盐水中会发生缓慢的锈蚀作用,但如果此铁是部分浸没的,在铁-水交界面上的氧气会迅速得到补充,便会发生快速的锈蚀。在空气中,如果湿度达到 50% (水蒸气分压约为 6mmHg),铁件会开始发生锈蚀;如果湿度达到 80%,则铁件会发生严重的锈蚀。

锈蚀是一种电化学过程。锈蚀速度主要决定于在铁-水界面所发生的过程。在此界面处氧被一种分步进行的阴极反应所还原,此过程可以归纳为如下反应:



铁则在一阳极反应中进入溶液形成铁(II)阳离子而提供上列反应所需的 4 个电子:



此时溶液中的 Fe^{2+} 和 OH^- 在氧气的作用下便生成了黄棕色的水合氧化铁(III)沉淀物铁锈。

大气锈蚀速度会因尘埃粒子和二氧化硫的存在而大大被加速。在滨海地区,空气尘埃中含有盐分,如果没有其它促锈因素的话,锈蚀速度将随距海的距离而变,距海越远锈蚀速度越慢。在城区和工业区,空气中的二氧化硫将是促锈的主要因素。在空气和水的作用下,二氧化硫转化成硫酸,它将侵蚀铁制器件。当铁或钢的表面上出现了硫酸铁(II)之后,在潮湿空气中,即使不再有二氧化硫,锈蚀过程就继续进行。防止铁器锈蚀的方法之一是在表面涂刷阻锈剂,如氢氧化钠、磷酸钠或铬酸钾溶液。还有一种“磷酸盐化处理”,是将铁器浸置在磷酸锰(II)或磷酸锌(II)溶液中,使铁表面上生成一层磷酸铁(II)盖层。还有一种防锈办法是在铁表面上镀一层其它金属,如镀锌铁(白铁)、镀锡铁(马口铁)等。涂刷红铅漆或油漆也是常用的防锈办法。

1.1.9 铁的生理作用

铁是动物身体组织和血液的极重要的组成物。铁是人体中必需的微量元素中含量最高的一个,约占人体总重量的 0.006%。铁在人体内主要分布于红细胞中,约占人体总铁量的 60—70%。在铁蛋白和肌红蛋白中,铁则分别约占人体总铁量的 7—15% 和 3—5%。铁不仅是人体血液中交换与输送氧气所必需的,而且又是某些酶(如过氧化氢酶、过氧化物酶、苯丙氨酸羟化酶等)和许多氧化还原体系所不可缺少的元素。它在生物催化、在呼吸链上传递电子等方面都起着重要的作用。

血红蛋白是由一种称为珠蛋白的蛋白和含铁的亚铁血红素结合在一起组成的。亚铁血红素是卟啉的铁(II)络合物,在其中铁(II)原子的配位数为 6。铁(II)与卟啉平面上的四个吡咯环氮原子相联结,并与珠蛋白上组氨酸的咪唑氮在垂直于卟啉平面的方向上联结,第六个位置则可能被一个水分子所占据。这个结构允许在此第六个配位位置上可逆地吸放分子氧,使红血球得以把氧分

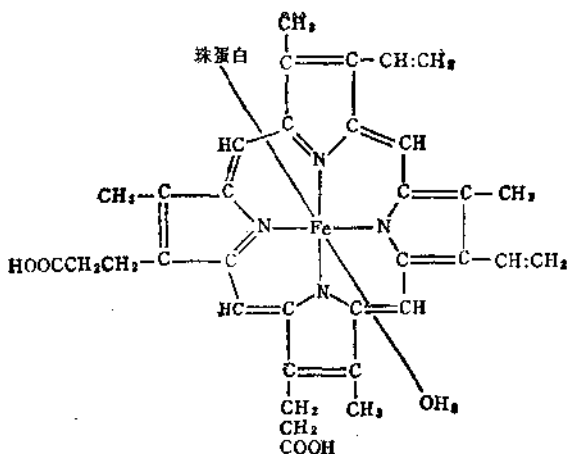


图 1.3 血红蛋白

子输载到身体的各部分，这是动物呼吸作用的机理。血红蛋白对一氧化碳的亲合作用大于对氧分子的亲合作用，生成碳氧血红蛋白的过程是不可逆的，这就导致了一氧化碳的剧毒性。

1.1.10 铁的分析化学

铁(II)盐在水溶液中常呈淡绿色，遇碱时产生氢氧化铁(II)沉淀，在纯态下这个沉淀应该是白色的，但在空气中会迅速氧化而颜色变深。 Fe^{2+} 离子与六氰合铁(III)酸钾 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在水溶液中作用生成深蓝色或沉淀物， Fe^{2+} 离子与硫氰化钾不发生颜色反应。

铁(III)盐在一般情况下呈黄色(如 FeCl_3)或紫色[如铁(III)钾矾]，与碱作用时生成红棕色氢氧化铁(III)沉淀。 Fe^{3+} 在水溶液中与六氰合铁(II)酸钾 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作用产生深蓝色或沉淀物(普鲁士蓝)， Fe^{3+} 与六氰合铁(III)酸钾作用时产生棕或绿色溶液。 Fe^{3+} 与硫氰化钾作用产生血红色的 $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 络合物，这是一种检出 $\text{Fe}(\text{III})$ 的极灵敏方法，1ppm 的 $\text{Fe}(\text{III})$ 都可以被检出。

关于铁的定量分析,在重量法中一般先将铁从溶液中用氨水沉淀的氢氧化铁(III)析出,然后将沉淀物灼烧成 Fe_2O_3 至恒重并称定为氧化铁(III)。有时为了取得易过滤的沉淀物,用8-羟基喹啉或 α -亚硝基- β -萘酚将铁沉淀出来,然后再灼烧并称定为 Fe_2O_3 。在容量法中,一般先用还原剂如二氯化物将样品溶液中的 Fe(III) 还原至 Fe(II) ,然后用氧化剂的标准溶液[如 KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$] 对样品溶液进行滴定。另一种办法是用碘量法测定样品溶液中的 Fe(III) (Fe^{3+} 将碘离子氧化成 I_2),也可以用标准还原剂溶液,如钛(III)溶液来滴定样品溶液中的 Fe^{3+} 。

铁(III)与硫氰根离子或铁(II)与1,10-二氮杂菲反应都发生显色反应,可据此对铁进行快速的比色法测定。对于多金属离子的样品溶液,可以用乙醚从盐酸溶液中把铁以 HFeCl_4 的形式萃取出来,然后可以进行比色测定。

1.2 铁的化合物

铁在一般常见化合物中出现为 Fe(II) 和 Fe(III) 氧化态。但当铁与 π -酸配体,即不仅有可以向金属原子配位的孤电子对,又有空的 π 轨道,可以从富有电子密度的金属原子接受反馈电子而生成 π 键的一些配体(如 CO , NO , 2,2-联吡啶,1,10-二氮杂菲等)相结合时,铁原子可以表现为 0, -I 或甚至 -II 氧化态。这些类化合物的发现发展了原子价理论,并也形成了一大类既有理论意义又有应用价值的新型化合物,统称为 π -酸配体络合物。在正氧化态方面,铁作为过渡 d 电子-充填元素,有可变的正氧化态 +IV, +V 和 +VI,但均属不稳定的高氧化态而表现为氧化剂。

本节讨论铁的化合物,即以氧化态表现为分类,首先讨论低氧化态的铁化合物(-II, -I, 0 和 +I),然后再依序讨论较高正氧化态的化合物。

1.2.1 铁的低氧化态化合物

1. 铁的羰基化合物和衍生物

一氧化碳 CO 分子是一种典型的 π -酸配体, 在碳原子上的 σ 孤电子对可以向过渡金属原子配位生成 σ 键, 而 C—O 原子之间的叁键又可以向过渡金属原子接受电子密度生成金属与中性分子 CO 间的 π 键, 即反馈 π 键, 它是 $M \leftarrow CO$ 孤电子对键的一种补充。这种反馈键的形成有利于金属原子保持高电子密度, 也就是有利于金属原子处于尽可能低的氧化态 (0 或甚至 -I, -II)。在这类羰合物中 $M-CO$ 的成键方式绘示在下面图 1.4 中, 为了简化, CO 的其它轨道未绘出。

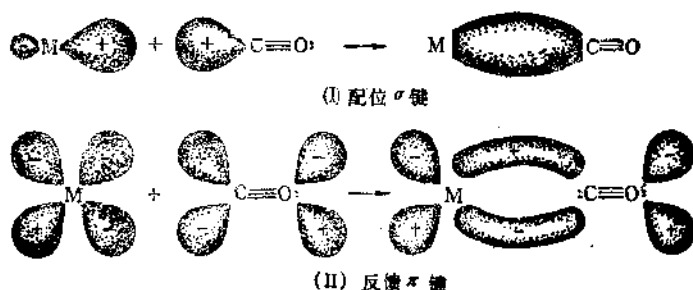


图 1.4 金属羰合物中的 σ -键和 π -键

在过渡金属羰合物中, 金属原子与羰基的配比关系, 经常符合所谓的 18-电子规则, 即金属原子的价层电子数加上由 CO 配体贡献来的 σ 电子对, 总电子数应共为 18 个电子, 也就是说, 当铁原子与 5 个羰基生成 $Fe(CO)_5$ 时, 铁原子的 8 个外层电子加上 5×2 来自羰基的 σ -电子; 共为 $8 + 5 \times 2 = 18$, 使 Fe 原子的价层轨道 $4s$, $4p$ 和 $3d$ 都恰好充满了电子。这个规则对大多数过渡金属羰合物来说, 虽偶有个别例外, 但大体是普遍符合的, 对于推断羰合物的组成与结构是极为适用的。

五羰合铁

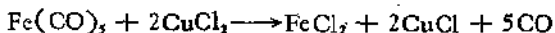
令微细分散的铁粉在 200°C 左右的温度下与高压一氧化碳

(50—200atm) 相作用可得良好产率的五羰合铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 。它在通常情况下是一种黄色液体, 熔点 -20°C , 沸点 103°C , 经 X 射线衍射研究, 在晶体 (-80°C) 中分子结构为三角双锥状, 其轴向 $\text{Fe}-\text{C}$ 键长为 181.0pm , 平伏 $\text{Fe}-\text{C}$ 键长为 183.3pm 。但用电子衍射法对蒸汽的研究发现轴向 $\text{Fe}-\text{C}$ 键为 179.7pm , 平伏 $\text{Fe}-\text{C}$ 键为 184.2pm 。

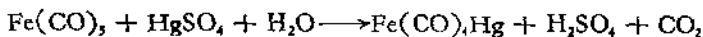
五羰合铁能溶解在有机溶剂, 如苯、石油醚等之中, 但不溶于水。在 250°C 时它分解为纯铁。在阳光或紫外光照射下它释放出一氧化碳并转化成深黄色的九羰合二铁片晶。五羰合铁在乙醚溶液中可被无机酸分解放出一氧化碳而转化成铁 (II) 盐。在液态氯化氢中五羰合铁可加合质子生成 $[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{H}]^+$ 阳离子, 可以在低温下分离出络盐 $[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{H}]^+[\text{PF}_6]^-$, 但在室温下这个络盐迅即分解。水或乙醇的碱溶液可把五羰合铁转化成羧基酸根阴离子, 例如



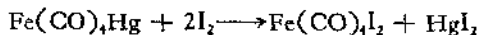
在丙酮中五羰合铁可被氯化铜 (II) 完全氧化:



但它和汞 (II) 盐反应则生成一种在空气中稳定的黄色难溶化合物 $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Hg}$:



这个化合物在 150°C 时分解为铁、汞和一氧化碳, 它与单质碘反应则生成羰基碘化物:

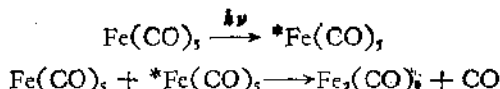


五羰合铁是一种有用的脱卤试剂和羰基化试剂。氯化钨(VI) 与五羰合铁作用生成六羰合钨, 氯化锡(II) 则生成 $\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_5]_4$ 。后一反应为合成杂多核羰合物提供了途径。五羰合铁与 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ 或 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 在 $90-100^\circ\text{C}$ 时作用生成 $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$, $\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ 和 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_3$ 。五羰合铁与锰族金属羰合物的光激发化学反应产生直线形的三核羰合物 $\text{M}_3\text{Fe}(\text{CO})_{14}$ 和三角形的阴离子羰合物 $[\text{MFe}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ 。

羰合物最重要的反应是 CO 基团被其它配体的取代反应。这些配体可以是独立的给体分子，本身又具有不同程度地接受反馈电子的本领，如 PX_3 , PR_3 , $P(OR)_3$, R_2S , NR_3 , R_2O , RNC 等，或是不饱和的有机分子，如 C_6H_6 或环庚四烯等。

虽然羰基被其它 π -酸配体的许多取代反应须在高温下进行，有时需要高达 200°C 的温度，但光化学反应对于合成一些特定羰化物却有其重要性。例如 $Fe(CO)_5$ 与三苯基膦或三苯基胂(用 L 代表)在高温下反应时产物是混合物，而用光化学反应可以十分简单地制得 $Fe_2(CO)_9L$ 和 $Fe_2(CO)_8L$ 。图 1.5 中给出了 $Fe_2(CO)_9$ 的

机理如下:



九羰合二铁的分解开始温度为 100°C , 在 35°C 时可以高真空升华。它能溶于脂肪烃中, 并能同许多有机溶剂反应, 主要生成五羰合铁或其取代衍生物。这些性质限制了对九羰合二铁的结构研究。例如它的红外光谱仅能在固态下进行研究。X 射线晶体结构研究表明, 九羰合二铁有如下的结构:

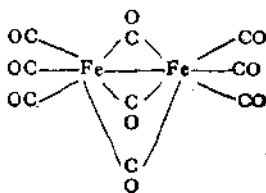
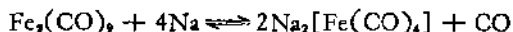


图 1.6 九羰合二铁的结构

在此结构中每个 Fe 原子被 6 个 CO 分子以略变形的八面体所包围。其中 Fe—Fe 距离为 246pm , 而 Fe—C 距离都在 185pm 左右。穆斯堡尔谱也表明每个 Fe 原子是处于八面体环境中的。但由于这个化合物是反磁性的, 它必定含有一个 Fe—Fe 键和 3 个成桥的羰基。

虽然九羰合二铁是一个相当活泼的羰合物, 但在含氮碱或含氧碱中未见到有歧化反应发生。它在氨溶液中与碱金属作用可以得到羰基酸根阴离子:



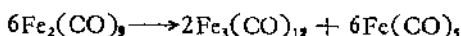
它很容易发生取代反应。它同液态二氧化硫反应可以得到 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9\text{SO}_2$, 人们认为这 SO_2 是在两个 Fe 原子间处于成桥位置的。

在 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 中 Fe 原子仍为零氧化态, 它本身有 8 个电子, 每个 Fe 原子从相连铁原子得来 1 个共用电子, 从 3 个端梢 CO 共得到 3×2 配位电子, 从 3 个成桥 CO 分子各分得 1 个配位电子

(成桥 CO 分子同时向两个铁原子贡献一对电子)。所以在每个 Fe 原子的价层中共有 $8 + 1 + 3 \times 2 + 3 \times 1 = 18$, 这个羰合物是符合 18 电子规则的。

十二羰合三铁

这个化合物最先是由九羰合二铁的非水溶液在 100°C 时热分解而生成的:



但现在它往往是由羧基酸根阴离子的溶液来制备的。一种方法是用二氧化锰来氧化羧基酸根阴离子溶液, 然后酸化并将所求羰合物萃取到石油醚中。另一种方法是用三乙胺水溶液处理五羰合铁生成暗红色的 $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}]$, 然后将此溶液酸化并将十二羰合三铁萃入石油醚中, 十二羰合三铁生成成为深绿色的反磁性晶体, 在 140°C 时分解, 可以真空升华。它能溶在有机溶剂中和五羰合铁中, 在这些溶液中它的分子量相应于 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 。

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 的结构与 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 的结构有关, 可以把它看成是一个三角形的金属原子簇, 在其中 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 的一个 CO 桥被一个 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 基团所代替, 结构形式如下:

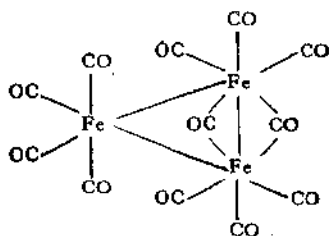
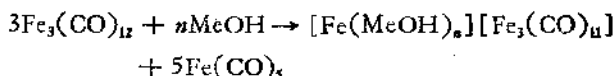


图 1.7 十二羰合三铁的结构

对 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 的 X 射线结构测定与穆斯堡尔谱的结果是一致的。穆斯堡尔谱表明, 在此化合物中有两类铁原子, 其中有两个铁原子表现有不小的 4 极分裂, 其同质异能位移和 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 中的铁原子的位移是一样的。而另一个铁原子与预期的八面体铁原子的极少分裂是一致的。十二羰合三铁与九羰合二铁不同, 它与碱发生

歧化反应,而且它的反应活性高于五羰合铁。在室温下,十二羰合三铁与甲醇反应生成五羰合物:

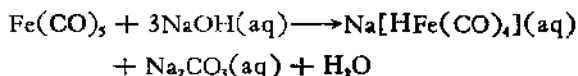


十二羰合三铁与多种含氮碱反应生成 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ 和 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ 阴离子的 $\text{Fe}(\text{II})$ 盐。

羰基铁(—I)酸盐和羰基铁(—II)酸盐

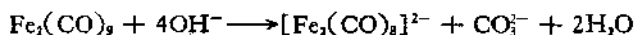
羰基铁与碱作用时,依赖于碱的浓度和采用的条件,可以生成羰合铁酸根阴离子 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ 或 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ 。这些阴离子是可以互相转化的,它们的生成条件决定于 pH 和温度。它们加合质子生成的负1价离子如 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^-$ 等也是已知的。这些离子在溶液中的检出常常是通过它们电子光谱的测量。这些离子的颜色随其复杂性的增大从淡黄色变到深红色。

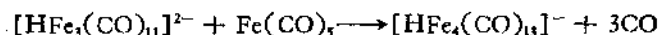
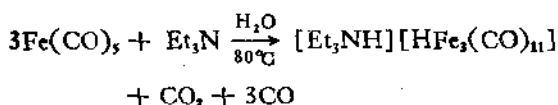
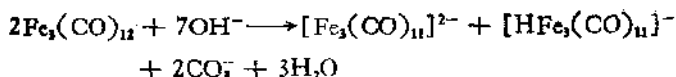
用碱的水溶液处理五羰合铁,它即溶解,最初生成的黄色溶液中含有酸根阴离子 $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ 。这个溶液经酸化生成一种不稳定的气体 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 。羰合物酸根阴离子可以用多种不同的方法来制备:用碱金属氢氧化物的水溶液处理羰合物;用胺类、亚砷或其它路易斯碱处理羰合物;用金属钠裂解多核羰合物中的金属-金属键;或在特定情况中用盐酸在乙醚介质中与羰合物一起回流,等等。举例如下:



铁的羰合物酸根阴离子与二元羰合物一样,遵守18电子规则。它们容易被空气氧化,它们在水溶液中能与大阳离子,如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 或 Ph_4As^+ 结合生成沉淀物析出。

除了单核的羰基铁酸根阴离子之外,还得到了多种多样的多核酸根阴离子。铁的多核酸根阴离子是用碱的水溶液处理二元羰合物或用其它路易斯碱处理来制备的,反应如下:





$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ 有一个直接的 Fe—Fe 键, 但没有羰基桥。
 $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$ 和 $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}^-$ 的结构绘示在图 1.8 中。 $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$

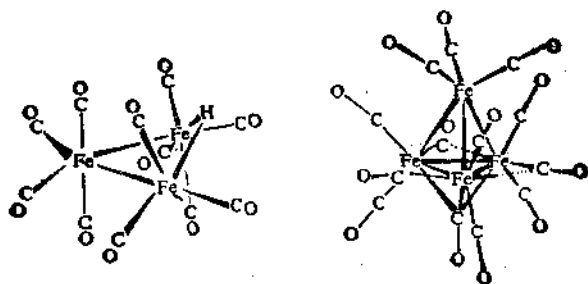


图 1.8 $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$ 和 $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}^-$ 的结构

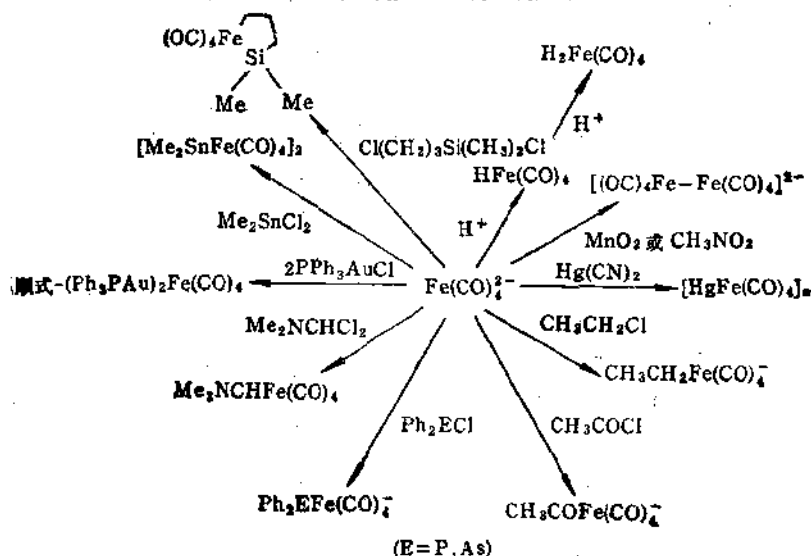
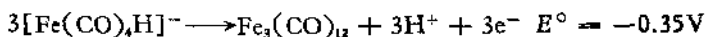
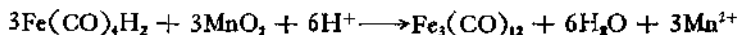


图 1.9 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 的一些典型反应

($K_1 = 4 \times 10^{-3}$; $K_2 = 4 \times 10^{-14}$) 并已制得它的盐型衍生物。它同氢氧化钙或氢氧化镁作用生成 $M^{II}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2$ 型的盐, 它可以同六氨合金属 (II) 离子结合从溶液中形成晶状化合物 $[\text{M}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2$ 沉淀出来, 但会被 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 离子氧化成 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, 其氧化还原半反应的标准电势是:



二氧化锰可以容易地把它氧化成十二羰合三铁:



像负氢离子络合物一样, 羰基氢化物在红外光谱中显有尖锐的 $\text{M}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 质子核磁共振谱在很高 τ 值处有吸收峰 ($\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\tau 21.1$; $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$, $\tau 25$)。在单核羰基氢化物中, 氢原子在结构上是简单的, 都占有明确的端梢配位位置, $\text{M}-\text{H}$ 距离近似地等于共价半径之和 (160—170 pm)。这种端梢配体氢原子在立体化学上和一般负氢离子络合物中的氢原子是一样的, 但在化学性质上它们与负氢离子络合物中的氢又是不同的, 因为它们表现为酸性氢, 这是由于羰合物酸根具有把负电荷离域到整个离子之上的特点。

在双核和多核羰基氢化物中, 氢原子在结构功能上要复杂得多, 现在并没有完全弄清楚。由于近年来发展了中子衍射技术, 可以直接而准确地测定氢原子的位置, 开始可以获得一些有助于了解此结构问题的信息。在多核羰基氢化物中, 氢原子可以是端梢配体, 也可以是成桥配体, $\text{M}-\text{H}-\text{M}$ 桥键常常是弯曲的。在有的情况中, H 原子可以成为三向桥 μ_3 , 例如在 $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_9[\text{P}(\text{OMe})_3]$ 中, FeCo_3 原子簇形成一个四面体, H 原子盖在 Co_3 棱面的上边形成一个三向桥。

在 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 中, 铁原子应该基本上处于一个八面体环境中, 但四个羰基略为向着两个较小的氢原子有所变形。

卤化羰基铁

五羰合铁与卤素的反应产生不稳定化合物 $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{X}_2$, 它在低于 0°C 时分解而放出 CO 生成卤化四羰合铁 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$ 。卤

化铁(II)和加压下的一氧化碳直接反应也生成这类化合物。卤化四羰合铁是非电解质,能溶于惰性有机溶剂中,但与水发生水解反应放出一氧化碳。它们的热稳定性和水解稳定性依 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ 的顺序递增,热分解的产物是卤化低员羰合物 $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}_2$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$; 处于中间态的卤化三羰合物是否存在尚属可疑。碘化四羰合铁 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ 是红色化合物,它有足够高的稳定性而能真空升华,并能在氢气氛中转化成亮红色的 $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2$ 。有时可以直接制备卤化低员羰合物,例如五羰合铁与碘在沸热的苯中直接反应可以得到 $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2$ 。这个碘化物热分解时先得到 $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$, 然后得到不稳定的红色碘化铁(I) FeI 。

大多数的卤化羰合铁的结构未弄清楚,卤化四羰合物已做过红外光谱研究,测得碘化物 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ 的偶极矩为 $3.60 \pm 0.50\text{D}$, 因而它的结构可能是顺式八面体构型。 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}]^-$ 阴离子的结构大概是三角双锥构型,碘原子占据在轴向位置上。碘与十二羰合三铁在四氢呋喃中反应生成 $\text{Fe}_3\text{I}_2(\text{CO})_8$, 它是一种白色固体,熔点 -5°C , 认为它具有错位的 D_{3d} 结构(图 1.11)。

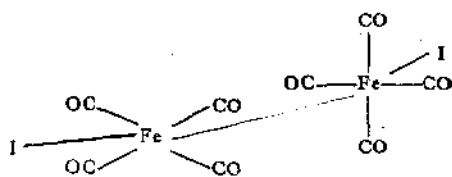


图 1.11 $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{I}_2$ 的结构

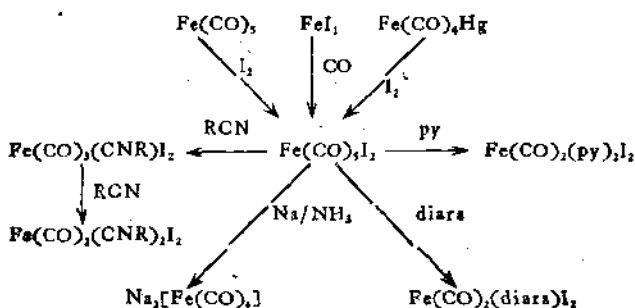


图 1.12 碘化四羰合铁的一些化学反应

卤化四羰合铁与过量碱反应可以进行到完全取代,但如果所用碱并非过量,羰基的取代可以分步进行。取代的卤化羰合铁可依羰基被连续取代的程度而热稳定性增大。碘化四羰合铁的一些反应汇列在图 1.12 中。

2. 铁的亚硝基络合物

一氧化氮分子也是一种 π 酸配体,能生成许多低氧化态过渡金属的络合物。NO 作为配体称为亚硝基(相对于 NO_2 之称为硝基)或亚硝酰(把它看成是亚硝酸的酰基)。铁与亚硝基生成的络合物为数众多并经过较详细研究。

四亚硝基合铁 $\text{Fe}(\text{NO})_4$

当将五羰合铁和一氧化氮放在一只压热釜中加热至 45°C ,就生成了黑色晶体的四亚硝基铁。它是不挥发的和有高反应活性的化合物,在空气中或在酸的水溶液中会被氧化,它的一些反应汇列在图 1.13 中。

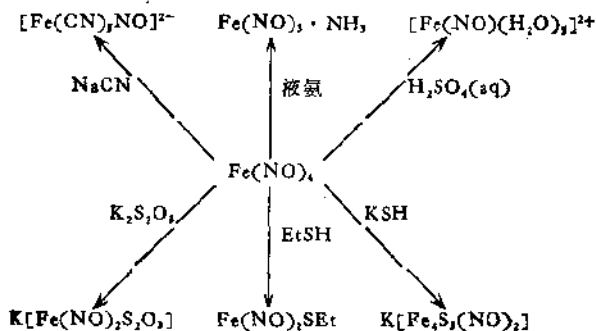


图 1.13 四亚硝基铁的一些反应

四亚硝基铁的结构尚不清楚。它的红外光谱在 $1810, 1730$ 和 1140cm^{-1} 处显有 $\text{N}-\text{O}$ 伸缩频率。

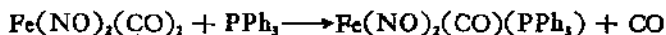
亚硝基羰合铁

五羰合铁、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 或 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 与一氧化氮在 95°C 的反应都生成二亚硝基二羰合铁 $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ 。用亚硝酸钠和乙酸处理 $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]$ 溶液,或令氯化亚硝酰作用于五羰合铁,也

可以得到二亚硝基二羰合铁。它生成深红色晶体,熔点 18.4°C , 能溶于有机溶剂,在空气中会被氧化。

电子衍射研究表明, CO 和 NO 配体是四面体地包围在铁原子周边, 键长 $\text{Fe}-\text{C} = 184 \pm 2\text{pm}$, $\text{Fe}-\text{N} = 177 \pm 2\text{pm}$, $\text{C}-\text{O} = 115 \pm 3\text{pm}$ 和 $\text{N}-\text{O} = 112 \pm 3\text{pm}$ 。在此化合物中 $\text{N}-\text{O}$ 键长略短于自由一氧化氮的键长 (115pm) 和 $\text{C}-\text{O}$ 键长略长于自由一氧化碳分子中的键长 (112.8pm)。它的红外光谱显有两个 $\text{N}-\text{O}$ 伸缩频率 1810 和 1766cm^{-1} 及两个 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩频率 2083 和 2034cm^{-1} , 指出它的对称群为 C_{2v} 。它的偶极矩为 0.95D , 有人指出在其中 $\text{N}-\text{O}$ 存在着两种异构变体: $\text{M}^{2-}=\text{N}=\text{O}^{+}$ 和 $\text{M}^{-}-\text{N}\equiv\text{O}$ 。

$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ 能发生许多取代反应, 取代配体经常是取代羰基, 令 $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ 与取代配体在一种惰性溶剂中直接反应即得到取代衍生物, 例如:



除少数例外, 这些取代衍生物都是稳定的和反磁性的晶状固体。一些取代衍生物汇列在表 1.3 中。

表 1.3 亚硝基铁的一些取代衍生物

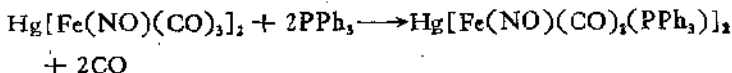
化合物	颜色	熔点($^{\circ}\text{C}$)	$\text{N}-\text{O}$ 振动频率(cm^{-1})
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PF}_6)_2$	红棕	液态	1838 1788
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$	棕	194	1723 1679
$[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{P}_t\text{Me}_3)]_2$	暗红	201—203	1753 1733
$[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{AsMe}_2)]_2$	暗红	227—230	1757 1727
$\text{Fe}(\text{NO})_2(p\text{-Me} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NC})_2$	红	180—182	
$\text{Fe}(\text{NO})_2(p\text{-MeO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NC})_2$	红棕	197—199	
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)$	红	138—140 分解	1766 1721
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})(\text{TePh}_3)$	红	—	1764 1727
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})(\text{SbPh}_3)$	橙红	105—115 分解	1773 1730
$[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{P}_t\text{Me}_3]_2$	暗紫	285	1705 1684 1650

$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ 在甲醇中与碱反应, 或在四氢呋喃中与钠汞

齐反应,都生成 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]^-$ 阴离子。五羰合铁与亚硝酸根离子反应也生成这个阴离子,即:

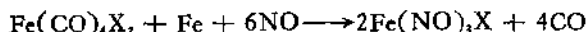


这个阴离子与 $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ 是等电子体和等结构体;它的红外光谱 $\nu(\text{N}-\text{O})$ 出现在 1651cm^{-1} 和 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 出现在 1984 和 1881cm^{-1} 处。与氯化汞(II)水溶液反应时,得到汞盐 $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$, 这个化合物很容易歧化生成 $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ 和 $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ 。但在室温下与三苯基膦作用则仅发生简单取代反应:

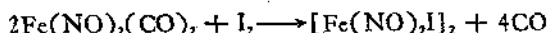


卤化亚硝基铁

在铁粉的存在下,令一氧化氮与氯化铁(II)在 70°C 反应生成一种极不稳定的暗棕色针晶 $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}$ 。它在 110°C 升华并容易放出 NO 。溴化物和碘化物可以方便地通过卤化四羰合铁的如下反应来制备:



卤化二亚硝基铁则比较稳定,它们或许是二聚体。碘化物 $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}]_2$ 是通过一氧化氮与碘化铁(II)在 100°C 的反应或碘与亚硝基羰合铁的反应来制备的:



这些棕黑色的卤化亚硝基铁是非极性物质并能溶于有机溶剂中;它们能同多种多样的配体反应生成 $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{XL}$ 型的黑色顺磁性络合物(大概是四面体型结构)。卤化亚硝基铁的一些性质和一些衍生物提供在表 1.4 中。

亚硝基硫络合物

人们很早就已知道有硫和一氧化氮与铁相结合的化合物。最为人熟知的化学式分别为 $\text{K}[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}]$ 和 $\text{K}[\text{Fe}_2(\text{NO})_7\text{S}_3]$ 的俄罗斯“红盐”与“黑盐”。它们很容易从硫酸铁(II)、亚硝酸钠和硫化铵来制备。“红盐”是反磁性的,大概是一个双聚体。已知这

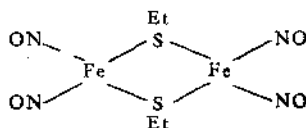
表 1.4 卤化亚硝基铁和它们衍生物的一些性质

化合物	熔点(°C)	偶极矩 (D)	磁矩 (BM)
$\text{Fe}(\text{NO})_3\text{Cl}$	—	—	—
$\text{Fe}(\text{NO})_3\text{Br}$	—	3.7	—
$\text{Fe}(\text{NO})_3\text{I}$	—	3.5	—
$[\text{Fe}(\text{NO})_4]\text{I}_2$	—	—	反磁性
$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Br}(\text{PPh}_3)$	160—163	6.94	1.92
$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}(\text{PPh}_3)$	127—130	7.12	1.90
$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Br}(\text{AsPh}_3)$	140—143	—	1.84
$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}(\text{SbPh}_3)$	74—76	—	1.90
$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})$	—	—	1.82

个盐有许多酯,它们可以从水溶液制备,例如:



也可以从硫醇对亚硝基铁和亚硝基羧合铁的取代反应来制备。这些酯都是暗红色的反磁性化合物,能溶于有机溶剂。分子量测定证明它们具有二聚合的化学式,并曾用单晶X射线结构测定研究了乙基酯的结构,如下图所示:

图 1.14 俄罗斯的“红盐”酯 $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SEt}]_2$

在此结构中每个铁原子四面体地被两个 NO 基和两个 S 原子所包围;两个乙基彼此排成对位。Fe—Fe 键长为 $272 \pm 3\text{pm}$, Fe—S, $227 \pm 4\text{pm}$, 平均键长 Fe—N, 166pm ; N—O, 117pm 。这个酯的偶极矩为 $1.88 \pm 0.05\text{D}$ 。

俄罗斯“黑盐”含有反磁性的单分子阴离子 $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]^-$, 曾用单晶X射线衍射技术测定了它的铯盐结构。它含有一个三角锥状的铁原子簇,每个底座铁原子有两个端梢 NO 基,而轴顶铁原子只有一个端梢 NO, 3 个硫原子则坐在锥体的 3 个直立棱面

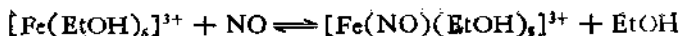
之上。

还有两类化合物，即二硫代氨基甲酸根络合物 $\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ 和硫代硫酸根络合物 $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ ，它们之中的铁原子都同时跟硫和一氧化氮基相键合。二硫代氨基甲酸根络合物 $\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ 具有四方锥状结构，在角顶有一个弯曲的 $\text{Fe}-\text{N}-\text{O}$ 键，4 个硫原子处在四方锥的底座上。上述一亚硝基络合物在氯仿中与一氧化氮反应可得到一个六配位络合物 $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ 。硫代硫酸钾与 $\text{Fe}(\text{NO})_4$ 或 $[\text{Fe}(\text{NO})_4]^-$ 反应可以得到硫代硫酸根络合的 $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ 阴离子，这个化合物是反磁性的，其 $\text{N}-\text{O}$ 伸缩频率出现的位置处在 NO^+ 的频率区，看来此化合物应具有双聚结构有如图 1.13 所示，硫代硫酸根起着单齿成桥基团的作用。

阳离子亚硝基络合物

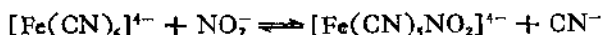
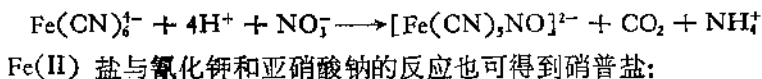
著名的硝酸根离子的棕色环试验，是硝酸根离子与硫酸亚铁和浓硫酸作用生成铁亚硝基阳离子物种的反应，硫酸铁(II)溶液能可逆地吸收一氧化氮直到配比为 $\text{Fe}^{2+}:\text{NO} = 1:1$ 。将含一氧化氮的浓 FeSO_4 水溶液加入于被 NO 饱和的浓硫酸中可以分离出一种水合盐 $2\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ，可以类似地制得硒酸盐和磷酸盐，它们似乎比硫酸盐更稳定些。不过现在还缺乏有关这些固体化合物结构的报道，只是溶液研究为所存在的物种提供了结构信息。吸收光谱研究表明，此具有棕色的物种之存在与阴离子无关，电解实验表明一氧化氮是与阳离子结合在一起的，对 FeSO_4 — NO 络合物溶液的磁化率研究证明，在一定温度范围内该络合物有 3 个成单电子。红外光谱研究表明出现在 $1730-1850\text{cm}^{-1}$ 区间的吸收频率乃是配位 NO^+ 所特有的，因此这个化合物阳离子的化学式可以合适地写成为 $[\text{Fe}^1(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ，在式中 NO 向铁原子授给了 3 个电子。化合物的棕色应来源于电荷转移光谱。

还有人报道了与此同类的五氨络合物 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ，该离子很不稳定；另外 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的溶液并不吸收一氧化氮，三氯化铁在乙醇中的溶液确能吸收一氧化氮气，反应可表示为：



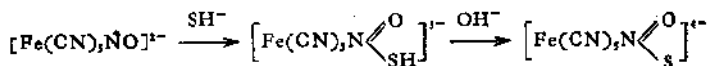
亚硝基氰化物

硝普盐(一亚硝基五氰合铁络合物) $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 是化学中知之已久的化合物,它是硝酸与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 或 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 发生反应时的产物,例如



硝普盐常常是水合盐,例如 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。红色的钠盐是反磁性的, $\nu(\text{N}-\text{O})$ 频率出现在 1944cm^{-1} 处,因此这个化合物应含有 NO^+ 和 Fe^{II} 。这个盐的晶体结构已被测定,对称群为 C_{4v} ,铁原子被 5 个碳原子 ($\text{Fe}-\text{C}190 \pm 5\text{pm}$) 和一个 N 原子 ($\text{Fe}-\text{N}163 \pm 2\text{pm}$) 变形八面体地包围着。离子的 $\text{Fe}-\text{N}-\text{O}$ 和 $\text{Fe}-\text{C}-\text{N}$ 部分是直线形的,但铁原子位于 4 个碳原子组成的平面的上面约 20pm 处。硝普盐溶液和单晶的电子光谱也被研究过,并已为它提出了分子轨道能级图,在其中一个 $\pi^*\text{NO}$ 能级把 e_g 和 t_{2g} 能级分隔开了。虽然 $\text{Fe}(\text{II})$ 对 CN^- 的反馈程度很小,但 $\text{Fe}(\text{II})$ 向 NO^+ 的反馈却认为是程度很大的。穆斯堡尔谱研究表明在铁核上有很高的 s 电子密度,由此可以认为强的 π 成键体系使铁的 t_{2g} 电子离域了。

硝普离子和硫化化合物的反应在分析化学中有一定的重要性。用 Lassaigne 检试法检出有机化合物中的硫利用硝普盐溶液遇到硫化物 S^{2-} 而变为紫色的反应 (Gmelin 反应)。如果使用乙醇溶液,还可以分离出紫色固体 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}(\text{:O})\text{S}]$,人们认为此化合物是通过一个两步反应而生成的:



亚硝基五氰合铁酸钠(硝普钠)与亚硫酸盐反应产生深红色溶液

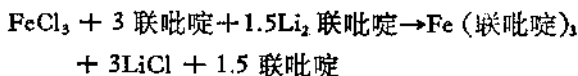
(Bodeker 反应), 因为生成了 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}(\text{O})\text{SO}_3]^{4-}$ 离子。

用碱与硝普钠反应生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ 离子, 而用氮反应则生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{4-}$, 表明在后一化合物中 Fe 为 +1 氧化态。当用硫酸处理硝普钡盐时, 沉淀出硫酸钡后, 可从溶液中析出不稳定的硝普酸 $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 的微小片晶。

3. 铁的其它低氧化态化合物

形式上氧化态为零的铁化合物中还有螯合物和 2, 2'-联吡啶的络合物。五羰合铁与三氯化磷反应得到 5 个(三氯化磷)合铁(O), $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$, 它是羰基铁的取代衍生物之一。它是一种淡黄色固体, 熔点 44°C , 能稳定地溶解在惰性溶剂中, 但会与乙醇和丙酮反应, 它是单分子化合物。

氯化铁(III) 与联吡啶和联吡啶锂盐在四氢呋喃中反应得到黑色的三个联吡啶合铁(O):



这个化合物对空气和水显敏感性, 在稀酸中产生 $[\text{Fe}(\text{联吡啶})_3]^{2+}$ 阳离子。在真空条件下加热至 145°C , 三联吡啶合铁分解成铁和联吡啶。在这个化合物中铁的表观氧化态为 0, 大概是由于联吡啶是一个 π 给电子体, 它向铁原子提供了配位电子, 但同时联吡啶芳香环系统的 π^* 空轨道又反过来从铁原子上的已充满原子轨道上把电子接受回来所致。

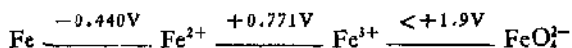
1.2.2 铁(II) 化合物

1. 铁常见氧化态的氧化还原化学

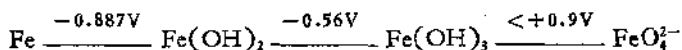
铁在水溶液中的常见氧化态是 +2 和 +3。在没有其它络合剂的存在下, 铁(II) 化合物溶液含有淡绿色的六水合离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 。铁(II) 的水合盐也是淡绿色的, 它们往往与其它过渡金属的 +2 氧化态同类盐是异质同晶的, 铁(II) 盐如卤化物、硝酸盐和硫酸盐的溶解度也与第四周期过渡元素 2 价离子的相应

盐溶解度相类似，它们的氢氧化物、硫化物、磷酸盐和草酸盐也都相对地难溶。大多数铁(II)盐在空气中都不稳定而易被氧化，但它们与碱金属盐和铵盐所生成的复盐却大多数是稳定的。铁的标准电势图汇列在下面：

酸性溶液



碱性溶液



铁化合物在水溶液中的标准电势很受络合剂的影响，现将有配体存在下各不同铁电对的标准电势对比列在表 1.5 中。

表 1.5 一些铁电对的标准电极电势

电 对	电势 (V)
酸性溶液	
Fe^{3+}/Fe	-0.440
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{2-}/\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	+0.02
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.36
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{Fe}(\text{联吡啶})^{3+}/\text{Fe}(\text{联吡啶})^{2+}$	+0.96
$\text{Fe}(\text{二氮菲})^{3+}/\text{Fe}(\text{二氮菲})^{2+}$	+1.1
$\text{FeO}_4^{2-}, 8\text{H}^+/\text{Fe}^{3+}, 4\text{H}_2\text{O}$	+1.9
碱性溶液	
$\text{FeS}(\alpha)/\text{Fe}, \text{S}^{2-}$	-0.95
$\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}, 2\text{OH}^-$	-0.877
$\text{Fe}_2\text{S}_3/2\text{FeS}(\alpha), \text{S}^{2-}$	-0.715
$\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{OH}^-$	-0.56
$\text{FeO}_4^{2-}, 4\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{OH})_3, 5\text{OH}^-$	+0.72

铁溶解在非氧化性酸（包括冷和稀的氧化性酸如硝酸和高氯酸）中即生成水合的 Fe^{2+} 离子。在酸性溶液中这个水合铁(II)阳离子是热力学不稳定的，倾向于被大气氧化，因为 $\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}$ 电对的电势为 +1.229V，但在动力学上氧化反应是缓慢的，Fe(II)溶液很容易被强氧化剂如酸性高锰酸钾、重铬酸钾、过氧二硫酸

钾、过氧化氢和硫酸铈(IV)所氧化。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对标准电势可在不发生水合氧化物沉淀的一定 pH 范围内保持恒定。但当达到了发生水合氧化物沉淀的 pH 时,电对的半反应变为:



此时电势便发生明显的突跃变化。在碱性溶液中,铁(II)的还原性突然增大,这主要是由于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 比 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 有较大的溶解度之故。因而在碱性溶液中 $\text{Fe}(\text{II})$ 很容易被大气氧所氧化,白色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀很快颜色变深而转化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 水合氧化物沉淀,在碱性溶液中 $\text{Fe}(\text{II})$ 还能够把硝酸盐和亚硝酸盐还原成氨,把铜(II)盐还原成金属铜等。

从表 1.5 的数据可见,在铁原子周围的配体对电极电势的数值有很大影响。阴离子配体对 $\text{Fe}(\text{III})$ 比 $\text{Fe}(\text{II})$ 有更大的稳定化作用,阴离子络合物比含中性配体的阳离子络合物更容易被氧化。在 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 系统中那些含 π -受电子配体的阳离子络合物具有最高的电势。 $\text{Fe}(\text{II})$ 离子 (d^6) 是一个好的 π -给电子体,那些具有低能级 π^* 空轨道的配体如 2, 2'-联吡啶(dipy)和 1, 10-邻二氮菲将会对 Fe^{3+} 起稳定化作用。 Fe^{3+} 是一个较差的 π -电子给体,不管所生成的络合物是高自旋的还是低自旋的,因为它是一个高电荷离子。不过在正常情况下,这类 π -酸配体大都生成低自旋的 $\text{Fe}(\text{II})$ 络合物。在阴离子配体中,氰离子产生最高电势而与草酸根离子不同,因为 CN^- 离子是一个 π -受电子体并与 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 生成低自旋络合物。

2. 铁(II)的简单化合物

卤化铁(II)

卤化铁(II)的一些性质对比在表 1.6 中。它们的水合盐是将铁或其碱性化合物溶解在相应氢卤酸中进行结晶而制得的。它们生成的许多络合物将会在下面诸节中予以讨论。

氟化铁(II)

这个化合物是将 HF 通过烧至赤热的铁或令 HF 与 FeCl_2 在

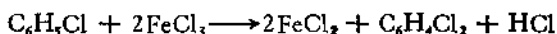
表 1.6 卤化铁 (II)

性 质	FeF_2	FeCl_2	FeBr_2	FeI_2
颜色	白色	淡黄灰色	黄绿色	灰色
熔点($^{\circ}\text{C}$)	1000	670—674	684	赤热
密度	4.09	3.16	4.64	5.32
$-\Delta H_f(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		341	251.1	125.4
水合分子数	4.8	1,2,4,6	2,4,6,9	2,4,6,9
水合热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	743.9	422.6	331	205.1

略高温度的反应来制备的。它微溶于水并略有水解，不溶于乙醇、乙醚和苯中。它的沸点约为 1100°C ，熔点仅略低于此温度。 FeF_2 结晶为金红石结构，铁原子四面体地被 4F^- 所包围， $\text{Fe}-\text{F}$ 距离为 212pm 和 2F^- 距离为 199pm 。在赤热温度下氟化铁 (II) 可被氢气还原成铁，但在 400°C 时对氢气是稳定的，可在此温度下用氢气还原 FeF_3 来制备 FeF_2 。在加热下，它猛烈地同金属如钠或铝反应，但同非金属，如溴、碘或硫不发生明显的反应。它的 4 水合物 $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在不同温度下与气态氨反应可以得到氨合物，如 $\text{FeF}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{FeF}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeF}_2 \cdot 0.5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

氯化铁 (II)

用氯化氢气与加热的铁反应可得氯化铁 (II)，也可以用氢气还原 FeCl_3 或将氯化铁 (II) 水合物脱水来制备。最方便的实验室制备法是将 FeCl_3 与氯苯一起加热回流：



它生成菱形晶系的晶体，具有 CdCl_2 型结构。在 300K 的磁矩为 $\mu_{\text{eff}} = 5.87\text{BM}$ ，在低于 24K 时它大概是反铁磁性的。熔化热为 $43\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和气化热为 $126.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在蒸汽中它主要是单分子的。它在潮湿空气中潮解，它极溶于水（在 20°C 时每升可溶 685g ）和乙醇中。在温度高于 12.3°C 时从水溶液中可以结晶出蓝绿色的 4 水合物 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，低于此温度时则可析出 6 水合物 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。4 水合物 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 含

有独立的 $\text{MX}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 单位,但在 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中则含有反式- $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 单位而没有 6 水合离子。在温度高于 72.6°C 时从水溶液中可结晶出几乎为白色的单斜系晶体 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 在 120°C 时它分解为 1 水合物。

溴化铁 (II)

这个化合物可通过溴或溴化氢与赤热的铁的直接反应来制备,与氯化物不同, FeBr_2 在这些条件下是不稳定的。水合的溴化铁 (II) 可在 400°C 在溴化氢气流中脱水为无水盐。 FeBr_2 生成 CdI_2 型的层状晶格,它的磁矩 (295K) $\mu_{\text{eff}} = 5.71\text{BM}$ 。它极易溶于水,在空气中会潮解,在室温下从水溶液中结晶出淡绿色的 6 水合物,高于 49°C 时析出 4 水合物和高于 83°C 时析出 2 水合物。在低于 -29.3°C 时可析出一种 9 水合物。无水盐也能溶于乙醚、乙醇和乙腈中,表明此化合物的共价性。

碘化铁 (II)

此化合物可以容易地从单质来制备,因为碘化铁 (III) 是不存在的。将铁粉溶解在碘水溶液中并将所得溶液蒸发可以沉积出 4 水合物的绿色晶体。无水盐具有 CdI_2 的层状晶格并且是顺磁性的, $\mu_{\text{eff}}(295\text{K}) = 5.75\text{BM}$ 。它极易溶于水并略有水解,也能溶于乙醚和乙醇中。

氰化铁 (II)

这个化合物不能从水溶液中制得。在 320°C 将六氰合铁 (II) 酸铵热分解,放出氰化铵后生成一种淡绿色的残留物,其最简实验式为 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 。它可能具有 $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的结构,当它与氢氧化钾水溶液反应时生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

硫氰酸铁 (II)

当硫氰酸钡与硫酸铁 (II) 在水溶液中反应时,除去沉淀的滤液蒸发结晶可以得到绿色的 3 水合物 $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。又当细铁丝与硫氰酸汞 (II) 在液氨中反应时可以得到无水硫氰酸铁 (II) 在液氨中的溶液。它在空气中易被氧化,也可以用亚硫酸盐、亚硝酸盐、汞 (I) 或锡 (II) 离子将硫氰酸铁 (III) 还原成铁 (II) 盐。

氧化铁 (II)

将铁放在低分压的氧气中加热至高于 575°C 就生成了 FeO , 但它仅在高温下是稳定的, 缓慢冷却时它即分解成铁和 Fe_3O_4 . 为得到结晶态的 FeO , 可将高温产品迅速骤冷以阻止此歧化作用. 在实验室中可将草酸铁 (II) 真空加热分解来制备能自燃的黑色粉末状 FeO . 氧化铁 (II) 天然矿物称方铁矿, 熔点为 1368°C , 熔化热 $\Delta H = 31.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 25°C 的生成热 $-\Delta H_f = 266.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比重 5.7. 低于 Néel 点 198K 时 FeO 是反铁磁性的. 结晶态 FeO 具有氯化钠结构, 每个单元晶胞含有 4 个 Fe^{2+} 和 4 个 O^{2-} 离子. 但它总是短缺铁原子的, 在 575°C 时它的化学式相当于 $\text{Fe}_{0.93}\text{O}$. 偏离 FeO 理想配比是由于有一部分 Fe^{2+} 离子被 Fe^{3+} 离子所取代. 从电荷上讲, 每 2 个 Fe^{3+} 可以取代 3 个 Fe^{2+} . 为保持晶体的电性中和, 取代越多, 晶格就越缺少铁原子. 继续用 Fe^{3+} 取代 Fe^{2+} (即受氧化作用) 将导致生成 Fe_3O_4 , 最后生成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

氢氧化铁 (II)

在无氧条件下用碱处理铁 (II) 盐水溶液将会生成絮凝状白色沉淀物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$. 在空气中颜色迅速变深成为暗绿色沉淀物, 最后几乎变为黑色, 在此阶段中沉淀中同时有 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$. 遇有过量氧时它转化成红棕色的水合氧化铁 (III). 用氨水不能将 $\text{Fe}(\text{II})$ 完全地沉淀为氢氧化物, 至少部分原因是生成了铁 (II) 的氨络合物.

氢氧化铁 (II) 以 CdI_2 的层状结构而结晶, 在其中每个铁原子被 6 个 OH 根所包围, 它的比重为 3.4 和在 25°C 的生成热为 $-568.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 它的室温磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 5.22 \text{ BM}$. 它比 Fe^{2+} 为更强的还原剂, 它在室温下也是不稳定的, 倾向于分解为 Fe_3O_4 、水和氢气. 氢氧化铁 (II) 的碱性强于它的酸性, 在盐酸和硫酸中会生成 $\text{Fe}(\text{II})$ 盐. 它在浓氢氧化钠中有少许溶解作用, 将微细分散的铁粉溶解在 50% 氢氧化钠中可以生成四氢氧根合铁 (II) 酸钠 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]$, 冷却时它生成为微细的蓝绿色晶体.

硫化铁

硫-铁体系曾被人们详细深入地研究过,但并未完全弄清楚。硫化物 FeS_2 以两种变体出现,即黄铁矿和白铁矿,这两种矿物都具有黄铜状的黄色。黄铁矿是比较稳定的变体在一切温度下都可稳定存在并广泛地存在于自然界中。它具有立方系晶格,在其中 Fe^{2+} 和 S_2^{2-} 离子可以看成是以氯化钠结构排列,每个铁原子是八面体地被硫所包围,而每个硫原子以另一个硫原子和 3 个铁原子作为最近邻。白铁矿具有颇为类似的结构,它属于斜方晶系,以同样的 Fe^{2+} 和 S_2^{2-} 单位采取对称性较低的排布。黄铁矿可以高温合成,而白铁矿只能用水法合成。这两种变体都是反磁性的,表明其中的 Fe^{2+} 离子都是自旋成对的 (t_{2g})。

黄铁矿在室温下有极高的惰性,但在高温下是活泼的。在空气中加热时它生成氧化铁(III)和二氧化硫,它恒定地是硫酸制造业中提供硫的原料,在真空中加热至高于 600°C 时它开始放出硫蒸汽。

单质硫和铁的高温放热反应,或铁(II)盐与碱金属硫化物在水溶液中作用可以得到灰色的一硫化铁 FeS 。它在自然界中出现为磁黄铁矿,它也往往缺少铁原子。它的结构属于 NiAs 型,比重 4.7,熔点 1193°C ,生成热 $-\Delta H_f = 95.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。它是反铁磁性材料,其 Néel 点为 325K 。

一硫化铁不溶于水,但能溶于酸溶液中放出硫化氢,在实验室中用为硫化氢发生剂,在真空中加热时,高于 1100°C 时放出硫蒸汽,到 1600°C 时铁残留下来。在空气中加热时它易被氧化。

略为缺少铁原子的物相为单斜系的磁黄铁矿 Fe_7S_8 (或 $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$)。它有类似于 NiAs 型的结构,但有八分之一的金属位置处于空缺。还有一种是六方系的磁黄铁矿 $\text{Fe}_{0.90-0.94}\text{S}$ 。 Fe_7S_8 相是铁磁性的,但六方系物相的磁性则极为复杂,其磁性随着组成和温度而变。

氮化铁

文献中报道铁有好多种氮化物,但值得讨论的只有两种是确

定的化合物。氮与铁在 400—500℃ 反应生成单斜晶系的氮化二铁 Fe_2N ，将此化合物在真空中加热至 400—550℃ 即放出氮气而留下 Fe_4N （面心立方结构）。以上两种氮化物加热至高于 600℃ 时都放出氮气。 $\text{Fe}-\text{N}$ 相图极为复杂，这两种化合物生成的物相如下：（1）一种固溶体，在 500℃ 时约含 1.1 原子% 的氮（ α -相）；（2）在高于 600℃ 为稳定的 γ -相，组成上近似于 Fe_{10}N ；（3）一个六方密堆物相（ ϵ -相），它的组成随温度而有很大变化，在低温度下由 Fe_3N 伸延至 Fe_2N 。

在铁的磷化物和砷化物物相中， FeP_2 和 FeAs_4 具有白铁矿结构，而 FeP 和 FeAs 具有 NiAs 结构。

碳酸铁 (II)

在自然界中出现的 FeCO_3 为菱铁矿。向铁 (II) 盐溶液中加入碱金属碳酸盐即沉淀出碳酸铁 (II) 白色沉淀。它不溶于水，但能溶解在含二氧化碳的水中生成酸式碳酸盐 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 。这个溶液在空气中很快被氧化而沉积出水合氧化铁 (III)。进行热分解时， FeCO_3 在 200℃ 时开始放出二氧化碳而留下 FeO （隔绝空气）。

羧酸铁 (II)

铁与一元羧酸生成相当简单的羧酸盐。甲酸铁 (II) 结晶成绿色的 2 水合物；乙酸铁 $\text{Fe}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是一种白色晶体，极易溶于水并有一些水解作用，它的溶液在空气中易被氧化。

草酸铁 (II) $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可从含铁 (II) 和草酸根离子的溶液中沉淀出来成为黄色晶体。在有过量碱金属草酸盐存在下，草酸铁 (II) 溶解生成可溶的草酸根络合物 $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ，加入乙醇可将此络盐沉淀出来。草酸铁 (II) 的室温磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 5.2 \text{ BM}$ 。

硅酸铁 (II)

铁的硅酸盐广泛分布于自然界，以岩石矿物出现，它们往往与其它金属的硅酸盐以异质同晶混合物的形式存在，例如橄榄石类 $(\text{Fe}, \text{Mg})_2[\text{SiO}_4]$ 和紫苏辉石 $(\text{Fe}, \text{Mg})_2[\text{SiO}_3]$ 。

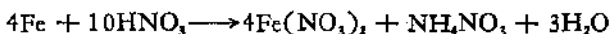
磷酸铁 (II)

水合磷酸铁 (II) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 出现为自然矿物,称为蓝铁矿。在实验室中可以用磷酸钠溶液与硫酸铁 (II) 溶液在 $60-80^\circ\text{C}$ 时的反应进行沉淀而制得它。纯净的此化合物是白色的,但与空气接触时变为蓝色。已知有几种酸式磷酸盐,如 $\text{FeHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

砷酸铁 (II) 也出现为天然矿物砷铁石 $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 可以从水溶液中沉淀制备。

硝酸铁 (II)

令冷稀硝酸与铁作用并从溶液中结晶可得水合盐:



或令硫酸铁 (II) 与硝酸铅溶液反应,滤去硫酸铅沉淀后,从滤液中可结晶得到水合硝酸铁 (II)。在室温下,它结晶为绿色的 6 水合物,在低于 -10°C 时可得一种 9 水合物。硝酸铁 (II) 溶液对热是不稳定的,加热时会放出氧化氮和铁被氧化成铁 (III)。

硫酸铁 (II)

绿矾 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 是古代已知的化合物,可从铁与硫酸反应或碱性铁化合物(碳酸铁 (II) 或氢氧化铁 (II)) 与硫酸反应的溶液中制备它。7 水合硫酸铁 (II) 结晶为绿色单斜系晶体,比重 1.88,极易溶于水 (25°C , $296\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$)。向它的水溶液中加入乙醇进行沉淀,或将 7 水合物在 140°C 真空脱水,或从 50% 硫酸溶液中进行结晶,均可得到白色的 1 水合物 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。将 1 水合物在氢气流中加热至 300°C 可进一步脱水得到非晶态的 FeSO_4 无水盐。烧至赤热时此硫酸盐分解:



在高于 65°C 时可从水溶液中结晶出一种 4 水合物 $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

硫酸铁 (II) 容易生成复盐 $\text{M}^1_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 式中 M^1 为碱金属。当 M^1 为铵时,此复盐常称为硫酸亚铁铵或 Mohr 盐,这个盐在容量分析中得到广泛应用(供给 Fe^{2+} 离子的标准还原试剂)。它的微酸性溶液可保持较长期不变质,因为该复盐在空

气中稳定。它在水中的溶解度可达到在 25°C 时约 350g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4/\text{L}$ 。这些盐的磁性曾经过广泛研究,在用绝热去磁法产生极低温度的技术工作中 Mohr 盐曾被用作顺磁性材料。在 299K 时这类复盐的磁矩分别为: Rb 盐, 5.41BM; Cs 盐, 5.39BM; Tl 盐, 5.46BM 正常的无水硫酸铁 (II) 在 290K 的磁矩为 4.90BM, 而 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在同上温度的磁矩为 5.22BM。在此化合物中含有 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子。

3. 铁的金属有机化合物

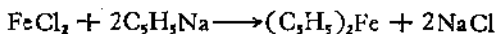
铁在金属有机化学的发展中曾起过特别的作用。早在 1949 年 Reppe 发展了五羰合铁在有机合成工作中的应用¹⁾。在 1951 年发现了二茂铁[双环戊二烯基合铁 (II)], 导致了含有 π -键芳香环系统过渡金属有机化合物化学的广泛领域的发展。由于本丛书第十五卷专题 37 对有机金属化合物有专门的讨论, 故本节对铁的有机化合物只作简略介绍, 有兴趣的读者请参阅专题 37。

在 1949 年两组工作者分别独立地发现了双(环戊二烯基)合铁 (II), 即二茂铁, 工作都有一定的偶然性。Kealy 和 Pausen 用氯化铁 (III) 处理环戊二烯基溴化镁, 试图把环戊二烯基偶联起来²⁾, 而 Miller, Tebboth 和 Tremaine³⁾ 则将环戊二烯与氮混气通过于一种还原铁催化剂之上。在这两种情况中反应产物之一都是双环戊二烯基合铁 (II), $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ——俗称二茂铁, 形象化地把环戊二烯环称为茂环。随后很快人们就认识到在此化合物中铁原子是以过去从未知晓的结合方式与环戊二烯基相连接的, 在 1952 年 Wilkinson 等测定了二茂铁的正确结构, 从此展开了环戊二烯基与过渡金属的 π -键合众多化合物的化学, 也为金属有机化学的发展掀开了新的帷幕。

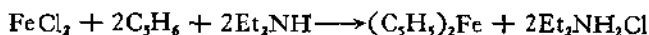
- 1) W. Reppe, *Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds*, Springer Verlag (1949).
- 2) T. J. Kealy and P. L. Pausen, *Nature*, 168 1039 (1951).
- 3) S. A. Miller, J. A. Tebboth and J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, 632 (1952).

双(π -环戊二烯基)合铁(II), 二茂铁, $\text{Fe}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$

制备方法 二茂铁可通过多种途径来制备。比较方便的实验室制备方法是环戊二烯基钠与氯化铁(II)在四氢呋喃中的反应:



另一种实验室制备方法是在一种碱如二乙胺的存在下环戊二烯与氯化铁(II)的反应:



物理性质、结构和成键状况 二茂铁是一种橙红色晶状固体, 不溶于水但能溶于大多数有机溶剂中。它的主要物理性质汇列在表 1.7 中。X 射线衍射研究表明在晶状二茂铁(以及它的取代衍生物)中, 铁原子是夹在两个环戊二烯基环的当中的。两个环平面是平行的正五边形, 所有的 C—C 和 Fe—C 键长都相等。

表 1.7 二茂铁的物理性质

熔点(°C)	173
熔化热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	23
沸点(°C)	230
气化热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	47.3
升华热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	65.2
生成热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), (298K)	141.4
E° , $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}/(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$, (V)	-0.56
偶极矩 (D)	0
密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.49
晶相数据, (空间群 $P2_1/a$)	
a (pm)	1056.1
b (pm)	759.7
c (pm)	595.2
原子间距离	
Fe—C(pm)	204.5 $\pm$ 1
C—C(pm)	140.3 $\pm$ 2
环间距 (pm)	332

在二茂铁中价键的基本定性特征已经完全弄清楚了, 可用它为例来说明所有 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ 型络合物的基本成键原理,

在讨论 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 的价键时,两个 C_5H_5^- 环的旋转取向不论是错位 (D_{3d}) 的还是重叠 (D_{5h}) 的都不关紧要(图 1.14),因为在二茂铁晶体中,两个 C_5H_5^- 环是以不同方向混乱取向的。在二茂铁中配体旋转取向的能垒只有 $8\text{--}20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。重叠构型可能是比较稳定的,但在晶体中分子间作用能在数量级上与旋转能垒差不多大或略大些,所以各种式样的构型都可以存在。

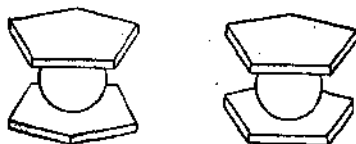


图 1.15 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ 化合物的错位构型和重叠构型

在二茂铁中的键可以用原子轨道线性组合法来处理。在下面图 1.15 中提供了 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 的半定量分子轨道能级图。 C_5H_5^- 作正五边形处理,它有 5 个 π 电子 MO, 其中一个成键 MO (a_1), 两个弱成键的简并 MO(e_1), 和两个反键 MO(e_2)。两个环并到一起共有 10 个 π 轨道,如果采取 D_{3d} 对称,在 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 分子中有一个对称中心,于是就会出现中心对称(g)和反对称(μ)组合。这是图 1.15 中左侧一套轨道符号的由来。图的右侧是铁原子的价层轨道 ($3d$, $4s$, $4p$)。图的当中是金属原子轨道与环的 π 轨道作用生成的分子轨道的能级图。

对于 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 来说,分子轨道应容纳 18 个价电子。从图中可以看到,正好有 9 个成键与非键分子轨道和 10 个反键轨道。18 个电子正好填入成键和非键轨道,形成封闭结构。由于电子填入轨道不是 a 型的(沿着分子的五重轴对称)就是成对的 e_1 和 e_2 型的,它们也都绕着轴而对称,所以对分子内旋转来说不存在本征能垒,测得的很低的能垒可能直接来自环之间的范德华力。

图 1.15 指出,在 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 中的主要成键相互作用来自强成键轨道 e_{1g} 和强反键轨道 e_{1g}^* 。为了具体说明环轨道如何同金

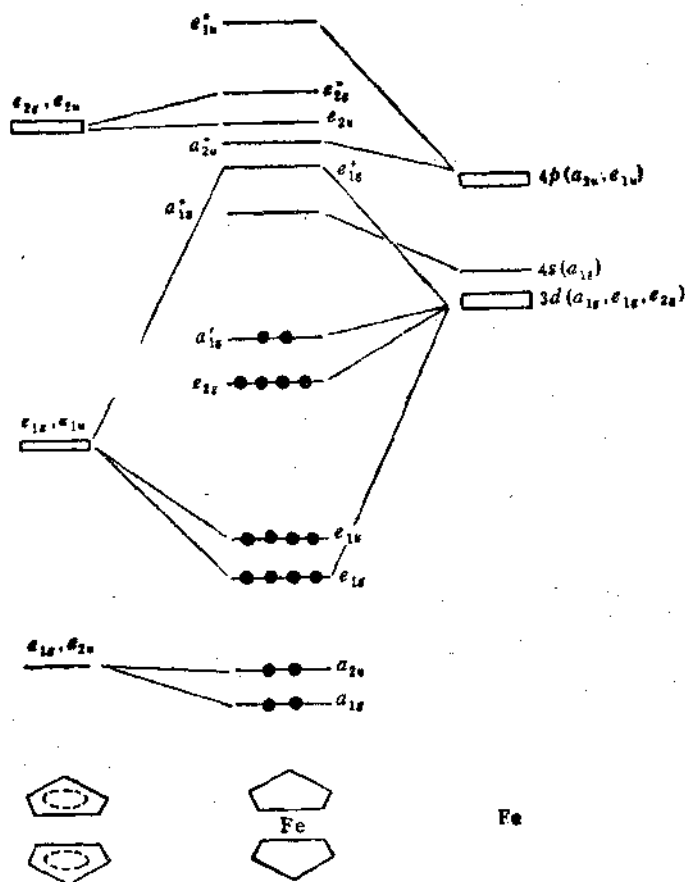


图 1.16 二茂铁的近似分子能级图

原子轨道互相重叠，在图 1.16 中绘示了由 $C_5H_5^-$ 环的一套 $p\pi$ 轨道如何形成 π 分子轨道。这种 πe_1 型环分子轨道特别重要，因为它能与有方向性的 e_1 型 d 轨道 (d_{xz}, d_{yz}) 发生极好的重叠，有如图 1.18 所示。上述二茂铁分子轨道可以定性地应用于其它 $(\pi-C_5H_5)_2M$ 化合物。

二茂铁的化学性质 二茂铁是热稳定化合物，熔化时不会分解。它对水解也是稳定的，但很容易被氧化，它在室温下在空气

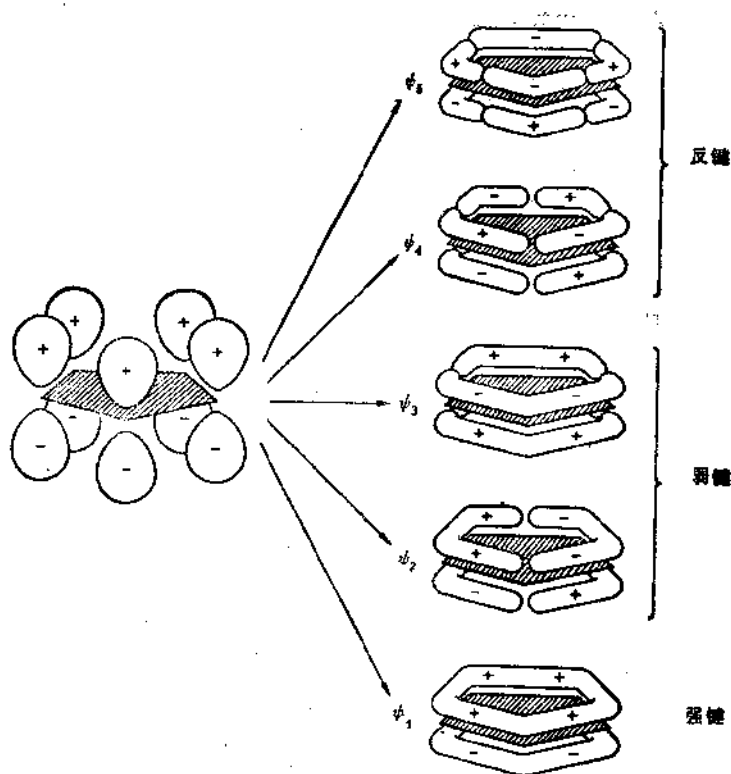


图 1.17 $C_5H_5^-$ 环的一套 $p\pi$ 轨道所生成的 π -分子轨道

中是稳定的，但在酸性溶液中可被氧化产生二茂铁鎓离子 $[(C_5H_5)_2Fe]^+$ 。这个阳离子可以分离为某些阴离子的盐如 $[(C_5H_5)_2Fe][BF_4]$ ，但是不稳定的，在碱性溶液中分解再产生二茂铁。

二茂铁的化学反应主要来自于环戊二烯基环的芳香性，现在二茂铁的化学确实是十分广阔的。二茂铁不适于催化加氢，也不会发生共轭二烯化合物的特征 Diels-Alder 反应。但它可以进行 Friedel-Crafts 酰化反应和烷基化反应，以及可以和丁基锂或乙酸汞(II)发生金属取代反应。这些反应的产物是合成二茂铁其它有机衍生物的极为有用的中间体。不能直接进行二茂铁中茂环的

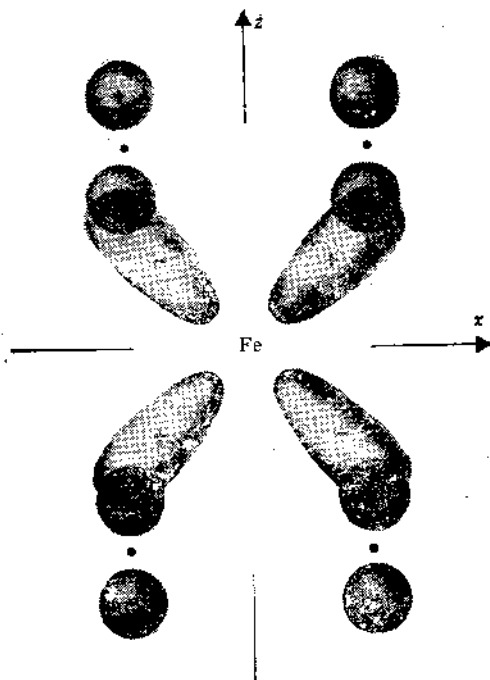
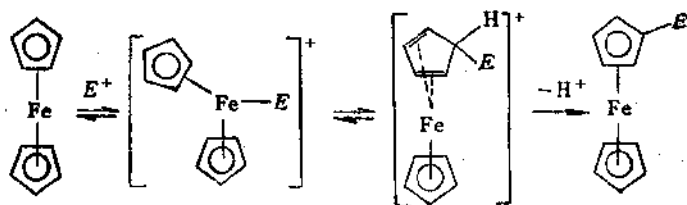
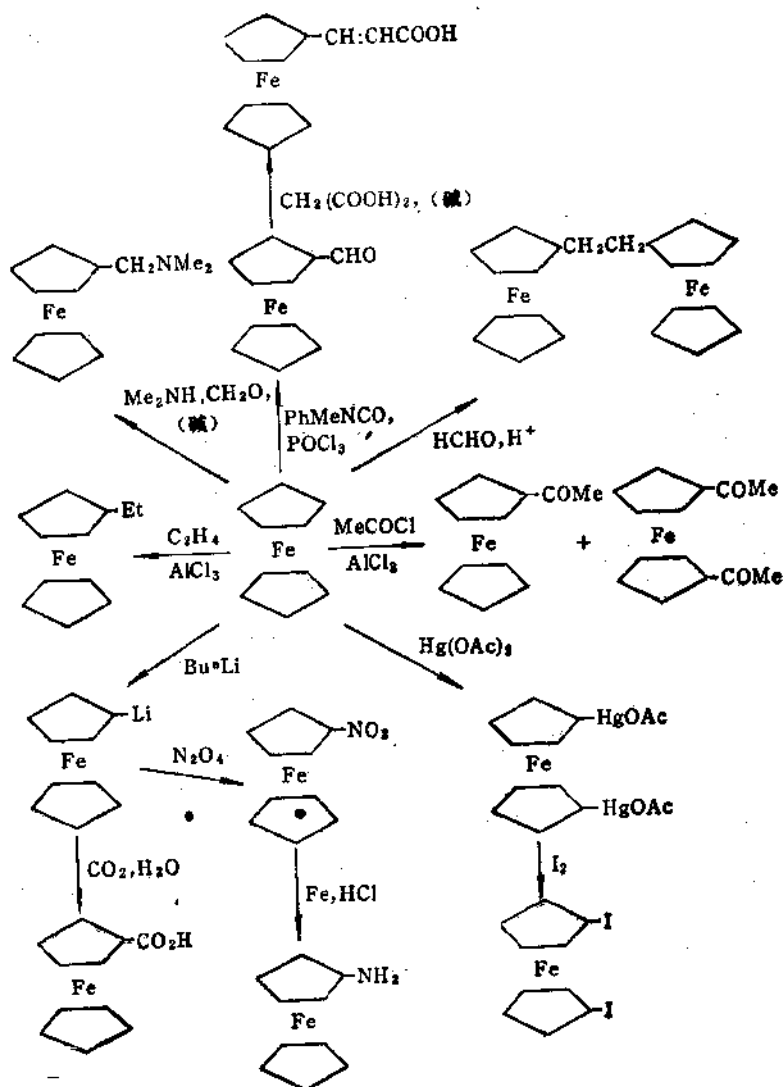


图 1.18 一个 e_1 型 d 轨道 d_{xz} 与一个 e_1 -型 π 轨道重叠产生一个离域的金属-茂环键，在 xz 平面上的截面图

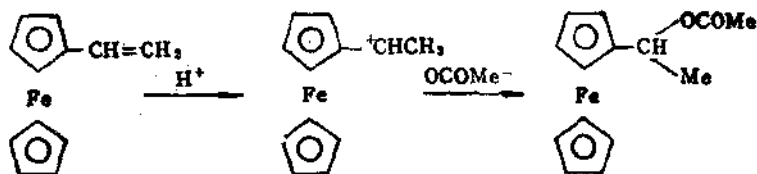
直接硝化和卤化反应，因为会先发生氧化作用，但用浓硫酸却可在乙酸酐中进行二茂铁的直接磺酸化反应。二茂铁的一些有机化学反应汇列在图 1.19 中。虽然一方面取代的二茂铁的许多反应类似于芳香烃的相应反应，但另一方面有一些反应明显地是铁原子在起主要作用。例如在亲电取代反应中，亲电试剂的进攻看来是先与铁原子发生作用的：





还有在 Friedel-Crafts 酰基化反应中, 会发生铁与质子的加合作用, 曾经分离出 $[(C_6H_5)_3FeH]^+AlCl_4^-$ 的加质子化合物。铁原子

起直接作用的另一个反应例子是在二茂铁中生成稳定 α -碳 鎗 离子的作用。在乙烯基二茂铁中的乙烯基有很特殊的反应活性，它很容易与弱酸如乙酸或氢叠氮酸作用而加合质子，与乙酸作用的最最终产物为 α -二茂铁基乙基乙酸酯：



铁原子如何使这个碳鎗离子获得稳定性的，现在还没有完全弄清楚。

环戊二烯基羰基铁 五羰合铁与环戊二烯在高压釜中于 $135^\circ C$ 反应得到一种深红紫色晶体的双核络合物 $[(\pi-C_5H_5)_2Fe(CO)_2]_2$ ，它对空气和水都是稳定的。结构测定表明这个化合物有两个中心对称的成桥羰基，并与两个铁原子形成一个平面(图 1.20)。两个铁原子间的距离颇短， $Fe-Fe = 249pm$ ，及该化合物是反磁性的，这表明在此化合物中有 $Fe-Fe$ 键。不过在溶液中它异构化成图 1.20(b) 的结构形式，两个茂环迁移到平面的同一侧，而两个端梢羰基跑到对面的一侧去了。

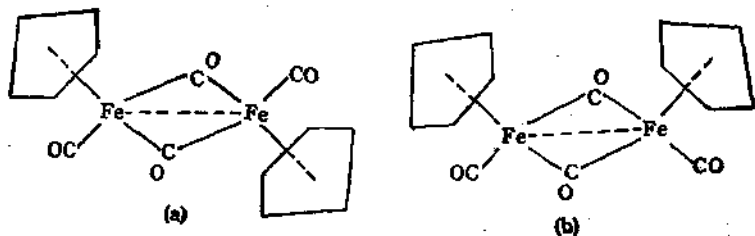


图 1.20 $[(\pi-C_5H_5)_2Fe(CO)_2]_2$ 的结构

由于这个二环戊二烯基二羰合二铁很容易制备，它的化学反应范围较广，被充分应用于金属有机合成反应中。它的一些化学反应汇列在图 1.21 中。

$[(\pi-C_5H_5)_2Fe(CO)_2]_2$ 在苯中长时间回流沸腾时，它转化成化合

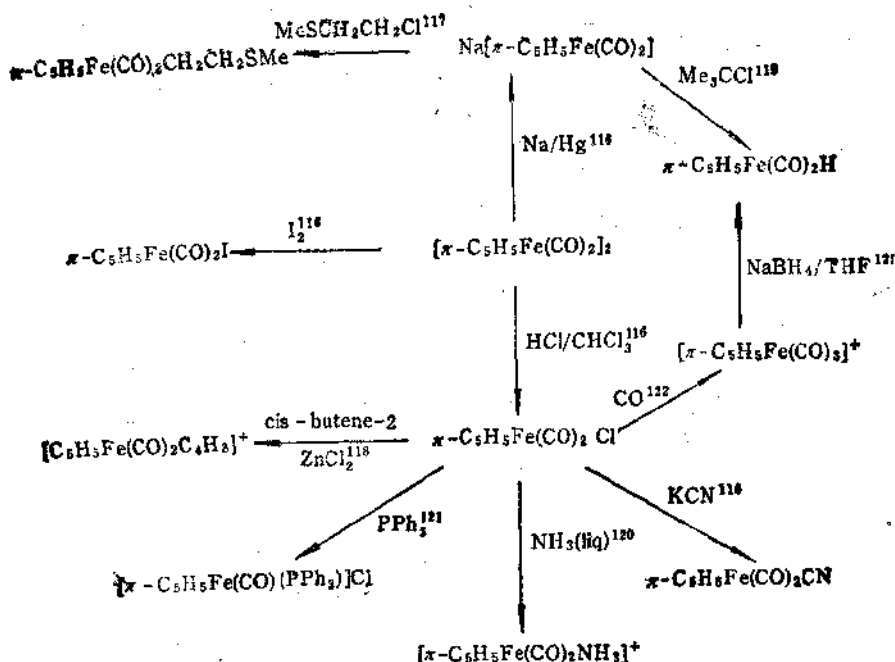
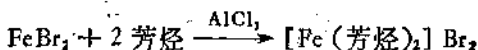


图 1.21 π -环戊二烯基羰基铁络合物的一些反应

物 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeCO}]_4$, 据信在这个化合物中有 4 个铁原子形成四面体排布, 在每个三角面上有一个成桥的羰基。 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ 与硫或硫代环己烷反应时生成一个类似的簇状化合物 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeS}]_4$ 。 它的晶体属单斜晶系。 上述两种化合物的晶体结构都已被测定过。

铁与其它环形 π 键配体的络合物

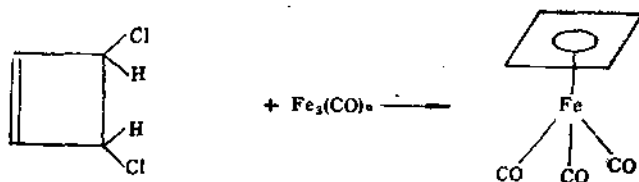
芳烃化合物 二茂铁有一个等电子体——双苯合铁(II)阳离子 $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{2+}$ 。 人们曾设想这个离子会像二茂铁一样有较高的稳定性, 其实不然, 双苯合铁(II)与双(甲苯)合铁(II)阳离子是很容易水解的。 但当配体增大其烷基取代时, 该芳烃络合物便会变得稳定了。 已经制得了二甲苯、三甲苯和六甲苯的双芳烃合铁(II)络合物, 它们可以容易地直接从卤化铁(II)来制备:



这些 Fe(II) 衍生物可被强还原剂如连二亚硫酸盐还原至 Fe(I) 和 Fe(0) 化合物, 反应介质为缓冲的碱性溶液。双(六甲苯)合铁(I) 阳离子是深紫色的, 而双(六甲苯)合铁(0) 却是黑色的。这些化合物都是像双苯铬(0) $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 和双六甲苯铬(0) $\text{Cr}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2$ 一样的夹心式化合物。二茂铁在铝粉和三氯化铝存在下可以同苯反应而得到混合配体阳离子 $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$, 可以分离得到黄色的六氟磷酸盐。用 LiAlH_4 还原这个阳离子可以得到橙红色的电中性化合物 $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$, 在这个化合物中苯是与铁原子以 π -键结合的, 而环戊二烯分子是以二烯的形式而与铁原子结合的。

不像环戊二烯基铁羰合物那样, 芳烃铁羰合物是不容易制备的, 例如十二羰合三铁与烷基苯反应得不到 π -络合物。但邻位或间位二乙烯苯与十二羰合三铁反应却可以得到一芳烃六羰合二铁络合物。还有一些类似的芳烃络合物, 例如蒽三羰合铁最好可看成是蒽以离域二烯的形式而与铁原子配位的。

环丁二烯络合物 环丁二烯本身是不稳定的, 但它能生成稳定的金属络合物并有丰富的金属有机化学, 最典型的例子是环丁二烯三羰合铁。顺式-或反式-3,4-二氯环丁烯与九羰合二铁反应得到的产物是一种淡黄色晶状固体环丁二烯三羰合铁(熔点 26°C):



对结构的电子衍射研究得出如下的键长数据: $\text{Fe}-\text{C}(\text{环}) = 207$

pm; Fe—C(CO) = 182pm; C—C(环) = 146pm; C—O = 113 pm。这个化合物表现出较强的芳香性, 容易发生亲电取代反应产生取代的环丁二烯三羰合铁络合物。例如在 Friedel Crafts 酰化反应中, 环丁二烯三羰合铁几乎像二茂铁一样活泼和比苯活泼得多。它的一些有机化学举例图示在图 1.21 中。

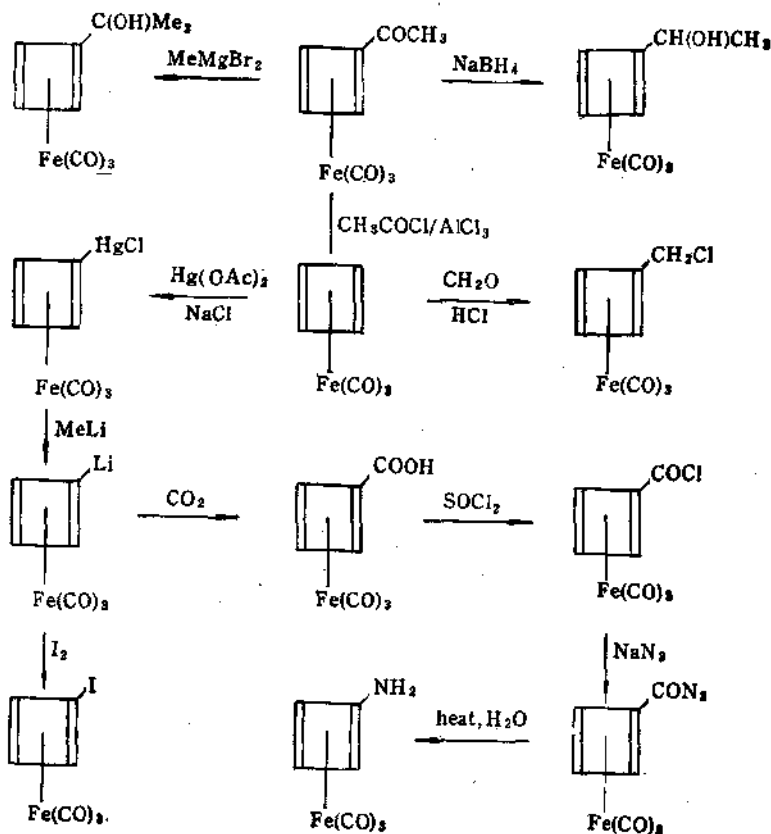
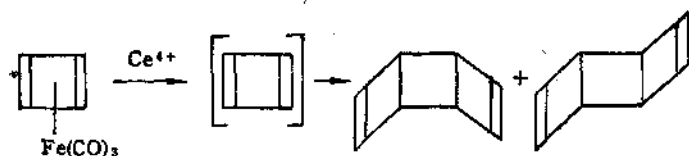


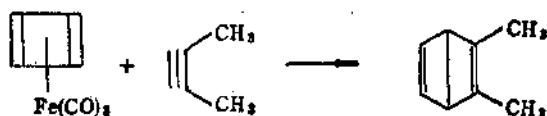
图 1.22 环丁二烯三羰合铁的一些化学反应

用温和的氧化剂如 Fe^{3+} 或 Ce^{4+} 对环丁二烯三羰合铁进行氧化时, 由于中间释出的自由配体环丁二烯发生了 Diels-Alder

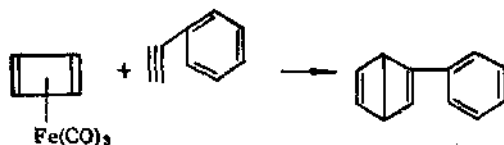
型二聚合反应而生成顺-或反-三环辛二烯（丁二烯三羰合铁进行如上氧化反应时只能得到自由配体丁二烯）：



在进攻二烯试剂的存在下，释放出来的环丁二烯与之反应生成 Dewar 型苯的衍生物，这个反应颇具有一般通用性，例如：



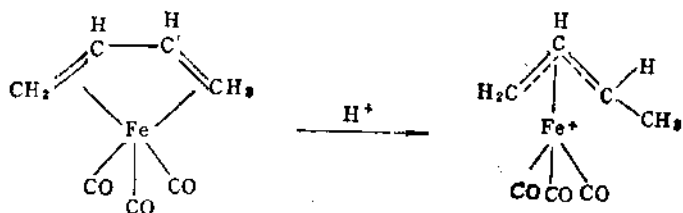
如以苯乙炔为进攻试剂，则有趣的是，产物分子含有一个 Dewar 苯环和一个 Kekule 苯环。



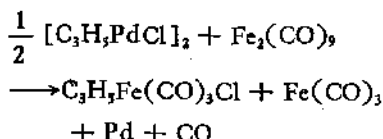
苯并环丁二烯三羰合铁也有类似引人入胜的有机化学，限于篇幅而只好从略。

烯烃、炔烃和 π -烯丙基络合物 大部分烯烃铁络合物含有一个或两个烯烃与 Fe(CO)_3 基团相结合，其中的一些化合物在讨论铁的羰合物一节中已有所涉及，也限于篇幅，不作更多讨论，有兴趣的读者可查索有关专门著作。

π -烯丙基铁络合的发现是本世纪 60 年代末期的工作，例如丁二烯三羰合铁加合质子时即生成 π -烯丙基络合物：



在这个例子中的 π -烯丙基络合物在室温下会被水解产生甲基乙基酮、一氧化碳和氢氧化铁。另一种制备方法是五羰基铁与烯丙基卤化物的反应。用这个方法曾已制得 $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}$ ，这个化合物与四烷基铵盐作用可以获得相应的氯化物和溴化物，也可以用下述反应制备氯化物：



碘化三羰基烯丙基铁的 X 射线晶体结构绘示在下面图 1.22 中。在溶液中的核磁共振谱表明，此化合物存在着旋转异构体，烯丙基相对于碘原子有不同的取向。

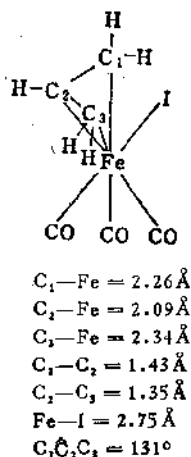
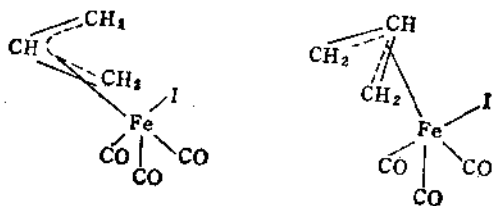


图 1.23 碘化三羰基 π -烯丙基铁的结构



用钠汞齐还原 $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}$ 得到羧基酸根阴离子 $\text{Na}[\text{Fe}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ ，向这个产物加入烯丙基溴得到双 $(\pi$ -烯丙基)化合物 $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ 。有报道说，已合成得到一种金黄色在

--40℃ 分解的三烯丙基铁 $\text{Fe}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ ，它是由格氏试剂氯化烯丙基镁与卤化铁在低温下反应制得的。

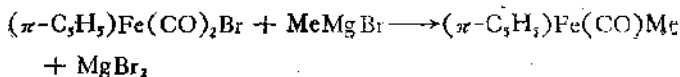
羰基铁与炔烃反应可以生成多种多样的有机化合物和金属有机化合物。十二羰合三铁与炔烃在 60—100℃ 时的反应可以生成极多的络合物；九羰合二铁可在低至室温下与炔烃反应，而五羰合铁与炔烃的反应则需要用紫外光辐照引发或加热至温度高于 100℃。在这些反应中产生的大多数化合物不含金属与炔烃的键合，但往往含有与铁结合的成环系统。一些典型的反应与产物示例于图 1.23 中。如果在炔烃上载有庞大的取代基（如 Ph , Me_3C ，见上图），则可分离得到较不稳定的炔烃络合物中间体。十二羰合三铁与二苯基乙炔在石油醚中在 90℃ 的反应至少可以分得 6 个不同铁络合物，在图 1.23 中仅绘示出其中的 3 个。在生成这些化合物的过程中，产物的有机配体是通过若干个炔烃（加或不加上 CO）在反应中连接起来而形成的，大概大多是通过多中心机理而实现的。产物的性质不仅决定于起始物羰合物，也决定于反应条件，在反应混合物中也能分离出成环的有机化合物如环戊二烯酮、苯醌和氢醌等。

含有 σ -键的铁有机化合物

铁的 σ -键有机化合物（在其中铁原子以 σ -键与特定的碳原子相结合）比 π -络合物要少得多。铁的简单烷基或芳基化合物因过于不稳定而不能独立存在，但却存在着许多含 σ -键配体如羰基、三取代膦或 π -环戊二烯基的含 $\text{Fe}-\text{C}$ 键的化合物。已经发现，当烷基或芳基的电负性越大， $\text{Fe}-\text{C}\sigma$ 键化合物的稳定性越高，但这些化合物往往仍需要含有 CO 或其他 π -键配体。下面将讨论这些化合物的一般制备方法和它们的一些性质。

制备方法

(1) 格氏反应 格氏试剂与环戊二烯基或羰基铁卤化物的反应大概是最为通用的制备方法，例如：



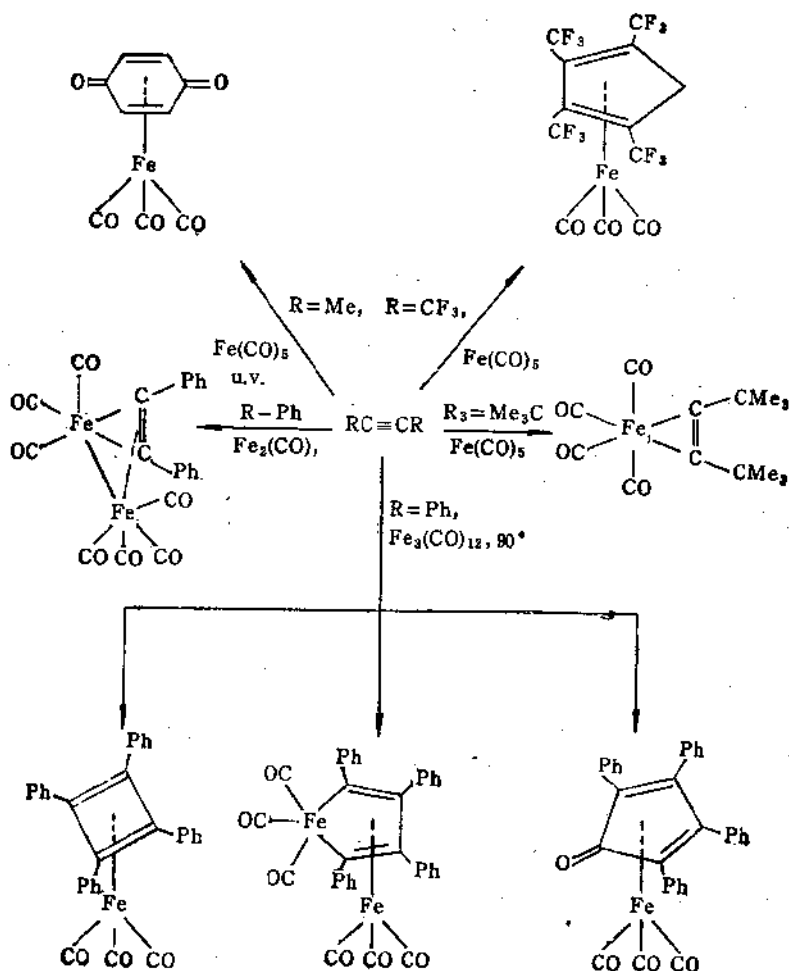
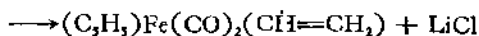
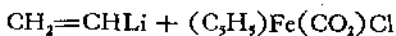
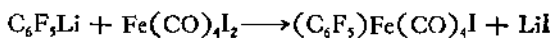


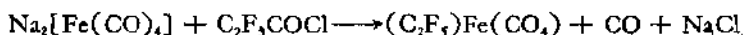
图 1.24 炔烃与羰基铁的一些反应

烷基锂或芳基锂也可以同样地用于制备此类化合物，例如碘化四羰基五氟苯基铁和乙烯基二羰基 (π -环戊二烯基)铁:

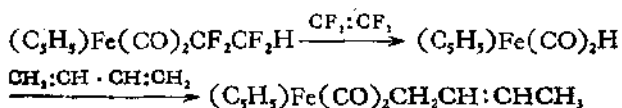


(2) 从羰基铁酸盐制备 用钠汞齐处理羰基铁或环戊二烯基羰基铁所得到的羰基铁酸盐可以就原位与烷基卤或芳基卤反应生成 $\text{Fe}-\text{C}$ 键, 例如:

$\text{Na}[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2] + \text{RX} \longrightarrow (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})\text{R} + \text{NaX}$
与酰卤的同上反应生成的酰基衍生物通过分解反应也可得到烷基化合物, 例如:

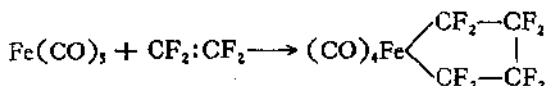
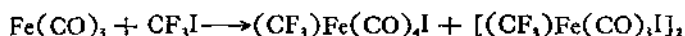


(3) 烯烃向铁负氢离子络合物的加成反应 二羰基环戊二烯基铁氢化物容易与烯烃如全氟乙烯和丁二烯发生加成反应:

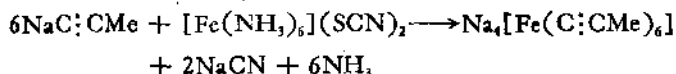


四羰基氢化铁可以同样地与全氟乙烯加成生成顺式八面体型的 $(\text{HCF}_2\text{CF}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$.

(4) 其它合成方法 还有许多种制备含 $\text{Fe}-\text{C}$ σ -键化合物的其他方法, 例如前已提及的烯烃与羰基铁的反应. 在其它方法中还包括全氟烷基碘和全氟烯烃与羰基铁的反应, 例如:

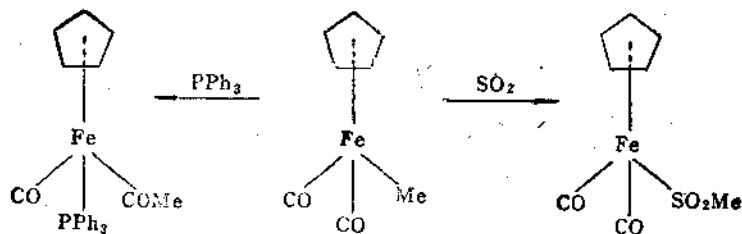


氯化钠与铁(II)盐的液氨溶液的反应产生有爆炸性的含 σ -键的炔络合物:

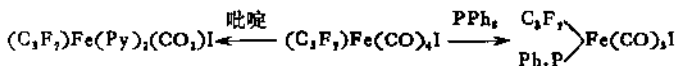


性质 这些 σ -键衍生物的热稳定性、对氧化稳定性和水解稳定性在很大程度上依赖于同铁原子相联结的 π -键配体的本性和数目, 因而不能做出一般性结论. 二羰基 π -环戊二烯基铁衍生物 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ 大概是研究得最广泛的 σ -键铁有机化合物, 因为它们最容易制备和最容易处置的化合物. 它们的烷基化合物对水解和对稀酸都呈稳定; 它们的热稳定性随烷基的变大而降低, 其

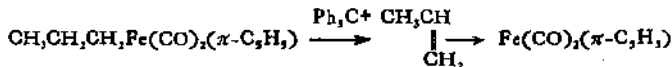
丙基化合物在真空中于 60°C 分解。Fe—C σ -键容易发生羰基化反应,甚至可以发生 SO_2 插入反应。



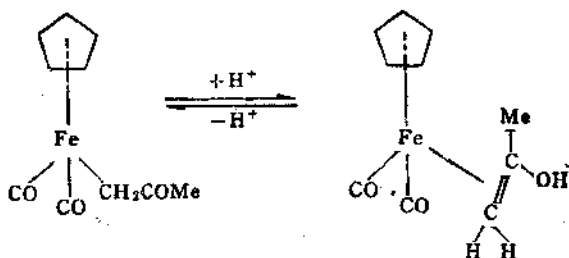
但对于全氟烷基衍生物而言,这种插入反应并不容易,而是用路易斯碱处理羰基全氟烷基铁和羰基卤化物时会发生羰基的取代反应:



一些这类 σ -烷基化合物可发生氢消去反应而转化成烯烃配位的 π -络合物



或在有官能基取代的烷基化合物的情况中会发生配体的可逆加合质子的反应:



被三取代膦稳定化的烷基化合物(即含有一个三取代膦作为 π -键配体的化合物)其稳定性要远低于羰基或 π -环戊二烯基铁化合物。五氯苯基络合物 $\text{Fe}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ 是一种金黄色化合

物,它在苯溶液中于 25℃ 时即分解。它的磁矩为 3.6BM,因而人们认为其中所含铁原子处于反式一平面正方形结构。

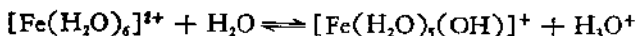
4. 铁(II)的配位化合物

为了便于讨论铁(II)络合物的制备和性质,暂先按络阳离子、电中性(不带电荷)物种和络阴离子来给它们分类。在下文论及络合物的电子结构时,再按它们的结构类型予以分类。

铁(II)的络阳离子

6 水合 Fe(II) 离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 在许多 Fe(II) 的水合盐晶体中都含有这个离子。在硫酸亚铁铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中,八面体 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子有明显的四方和略斜方变形,其中的 $\text{Fe}-\text{O}$ 键分别为 214, 188 和 185pm。在 $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子却发生三角变形。在 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及在不合其他给电子体的 Fe^{2+} 水溶液中都含有这个 6 水合离子(但并不存在于 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中)。含有这个离子的络合物具有淡蓝绿色;它们的氧化还原性已在 1.2.2 节中讨论过。

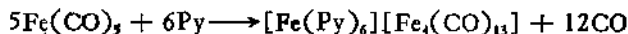
6 水合铁(II)离子的水溶液只有微弱的酸性,因为下列水解平衡的 $K = 10^{-1.5}$



因此,向此水溶液中加入碳酸钠即产生碳酸亚铁沉淀而不会放出二氧化碳(与 6 水合 Fe(III) 离子的反应不同)。与强碱反应时即产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀。

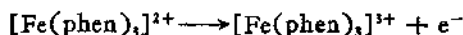
含有其它碱的阳离子 大多数的其它铁(II)络阳离子是含氮给电子体的一齿体或二齿体分子的络合物。氨和卤化铁(II)的反应可以产生每离子含高达 10 个氨分子的物种。不过在室温下热稳定性最高的氨合物是六氨合物,例如 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 和 $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 。这些化合物的晶体结构表明它们含有 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 离子。在实验室中可以方便地用氨饱和铁在氢溴酸中的溶液来制备溴化铁(II)六氨合物;它生成为浅蓝灰色晶体,曝置在大气中会分解。

铁(II)在水溶液中不容易与非氮的氮给体原子的其它一齿体生成 FeL_3^{2+} 阳离子。不过可以通过铁羰合物歧化反应的通用方法来制备这类阳离子。例如五羰合铁与吡啶在 85°C 和紫外光照下可以发生如下反应 (Py = 吡啶)。



利用这一反应可以在苯溶液中制得含多种多样氮碱的铁(II)阳离子络合物和一些含氧碱的阳离子络合物, 例如含二甲基亚砷的络离子 $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ 。不过这个绿色的二甲基亚砷阳离子以及黄绿色的吡啶 *N*-氧络合物 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_6]^{2+}$ 也可以用 $\text{Fe}(\text{II})$ 盐为起始物来制备。

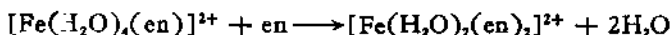
螯合试剂 1, 10-二氮菲、2, 2'-联吡啶和二胺等能在水溶液和惰性溶剂(羰合物歧化反应)中生成 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ 型的八面体阳离子。联吡啶和二氮菲络合物可以分离得到它们的盐如 $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 它们的溶液在容量分析中用为氧化还原指示剂(见 1.2.2 节中的氧化还原电势和表 1.5)。三(1, 10-邻二氮菲)铁(II)硫酸盐广泛被使用为铁试剂(ferroin); 在强氧化剂作用下发生极为显著的颜色变化:



深红色

淡蓝色

从 6 水合铁(II)阳离子逐步取代水分子可以得到此取代系列中的所有物种, 例如用乙二胺取代水分子时的逐级稳定常数如下 (en = 乙二胺):

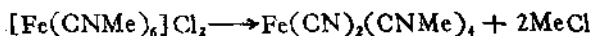


$$K_2 = 10^{3.31}$$



多齿含氮配体显有更大的稳定常数。Fe(II)与二乙三胺($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)的络合物逐级稳定常数为 $K_1 = 1.7 \times 10^6$ 和 $K_2 = 10^6$ 。三乙四胺(为四齿体)的络合物稳定常数为 $K_1 = 10^8$ 。

Fe(II) 可以同腈类和异腈类配体生成络合物。当铁和氯或溴在乙腈中反应,生成的络合物含有八面体 Fe(II) 阳离子和四面体 Fe(III) 阴离子;例如 $[\text{Fe}(\text{MeCN})_6][\text{FeBr}_4]_2$ 。在乙酸乙酯和硝基甲烷中的类似反应所得产物的化学式分别为 $[\text{Fe}(\text{EtAc})_6][\text{FeX}_4]_2$ 和 $[\text{Fe}(\text{MeNO}_2)_6][\text{FeX}_4]_2$ 。异腈也可同 Fe(II) 生成八面体阳离子;六氰合铁(II)酸钾与硫酸二甲酯在回流温度反应,冷却对可得到 $[\text{Fe}(\text{CNMe})_6][\text{HSO}_4]_2$ 晶体。在氯化物 $[\text{Fe}(\text{CNMe})_6]\text{Cl}_2$ 中, Fe—C 键长为 185pm, 极类似于羰基铁中的键长。Fe—C—N—C 原子链不是直线形的, C—N—C 键角为 173° 。此化合物在减压下在 $130-150^\circ\text{C}$ 热分解则生成二氰四异乙腈合铁(II)络合物:



电中性铁(II)络合物

负氢离子络合物 铁虽没有简单的分子氢化物,却有许多含 Fe—H 键的络合物。表 1.8 中汇列了一些为三取代膦稳定化的一些氢络合物的性质。这些氢络合物是通过氢化铝锂与卤化联膦合铁(II)在四氢呋喃中的反应制备的,二氢络合物 $\text{FeH}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2]_2$

表 1.8 一些被三取代膦稳定化的铁氢络合物

氢络合物	颜色	熔点($^\circ\text{C}$)	$\nu(\text{M}-\text{H})$ (cm^{-1})	M—H 质子 共振(ppm)
<i>trans</i> - $\text{FeH}_2(\text{diphos I})_2^a$	橙	248—249.5	1726	23.1
<i>trans</i> - $\text{FeHCl}(\text{diphos I})_2^b$	红	230.5—231.5	1870	40.5
<i>trans</i> - $\text{FeHCl}(\text{diphos II})_2^b$	红	180	1810	
<i>trans</i> - $\text{FeHCl}(\text{diphos III})_2^b$	红	154.5—155.5	1849	
<i>trans</i> - $\text{FeHI}(\text{diphos III})_2^b$	红棕	173	1872	
$\text{Fe}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-PMe}_2)^c$	深棕	137—140		28.73
$\text{Fe}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-PPh}_2)^c$	深棕	153—157		28.67

diphos I = $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2$; diphos II = $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$; diphos III = $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2$; *trans* = 反式。

a. J. Chatt, F. A. Hart and D. T. Rosevear, *J. Chem. Soc.*, 5504(1961).

b. J. Chatt and R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, 5507 (1961); *ibid.*, 6017 (1963).

c. R. G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3120(1963).

是唯一稳定的氢络合物，它也可以通过微细分散的铁在氢气氛下直接与联膦的反应来制备，这些氢络合物对氧化作用是敏感的，特别是在溶液中更易被氧化，有些表现有很高的热稳定性，要到熔点温度才分解（表 1.8）。偶极矩测量证明该类八面体络合物具有反式结构。

氮、磷和砷配体 卤化铁(II)与这些配体主要生成两类络合物： FeX_2L_4 和 FeX_2L_2 。有些配体，这两类络合物都能生成。将饱和氯化铁(II)溶液加到过量的吡啶中可以制得氯化四(吡啶)合铁(II)黄色晶体，它在空气中比简单铁(II)盐更为稳定，可用作合成工作的原料。三取代芳香胺也可以生成这类化合物，例如 $\text{FeBr}_2(\text{异喹啉})_4$ 、 $\text{FeI}_2(\gamma\text{-皮考啉})_4$ ，异腈类可以生成如 $\text{FeI}_2(\text{CNCH}_3)_4$ 等。伯胺可以生成 $[\text{FeL}_4]\text{Cl}_2$ 和 FeCl_2L_2 型的化合物。例如 $\text{FeCl}_2(\text{NH}_3)_2$ ， $\text{FeCl}_2(\text{MeNH}_2)_2$ 是相应六胺(氮)络合物的热分解产物。芳香胺在室温或近于室温的温度下生成双配络合物，例如黄色的 $\text{FeCl}_2(\text{PhNH}_2)_2$ 。联氨生成 $\text{FeX}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 型的四方系络合物，其中含有成桥和双齿的联氨配体。其它铁(II)盐也都可以生成类似的络合物。

三取代膦能生成化学式为 $\text{FeX}_2(\text{PR}_3)_2$ 的络合物，但它们在溶液中倾向于分解，在含羟基的溶剂中特别不稳定。用苯为溶剂可以制备自旋成对四面体络合物 FeCl_2L_2 ($\text{L}=\text{PEt}_3, \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{PEtPh}_2$ 和 PPh_3)。伯膦和仲膦能生成多种多样的不同类型的络合物。二环己基膦生成无色的四面体 FeCl_2L_2 型络合物，而二乙基膦则生成红色的平面四边形的络合物 $\text{FeCl}_2(\text{PHEt}_2)_2$ 。一苯基膦则生成 $[\text{Fe}(\text{PH}_2\text{Ph})_4]\text{X}_2$ 型的阳离子络合物。螯合的联膦和联胂生成 FeX_2 (螯合剂) $_2$ 型的具有反式八面体构型的反磁性络合物。三(二苯基膦基)膦(代表符号 QP)生成反磁性六配位络合物 $\text{FeX}_2(\text{QP})$ ($\text{X}=\text{NCS}^-$ 和 CN^-)和三角双锥形阳离子 $[\text{FeX}(\text{QP})]^{1+}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- 和 I^-)，它的有效磁矩 μ_{eff} 约为 3BM。

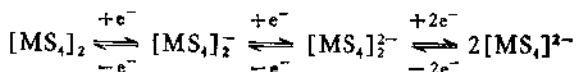
氧和硫配体 氯化铁(II)与醇类和有机酯类的络合物含有 1 个、2 个或 4 个配体分子，例如 $\text{FeCl}_2(\text{EtOH})$ ， $\text{FeCl}_2(\text{MeCOOMe})_2$ 。

$\text{FeCl}_2(\text{MeOH})_2$ 和 $\text{FeCl}_2(\text{MeOH})_4$ 。它们生成无色晶体,但在空气氧化作用下很快变黄。三取代膦氧和肟氧与 Fe(II) 生成四面体络合物,它们的络合型式 $\text{FeX}_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2$, $\text{FeX}_2[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}]_2$ 和 $\text{FeX}_2(\text{Ph}_3\text{AsO})_2$ 。皮考啉酸和皮考啉 N -氧 [$\text{pico} = \text{C}_5\text{H}_4(\text{COO}-)\text{NO}$] 却与 Fe(II) 盐生成深色(品红)八面体络合物 $\text{Fe}(\text{pico})_2(\text{H}_2\text{O})_2$,吡啶 N -氧则生成阳离子物种 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_6]^{2+}$ 。

螯合的氧配体,例如二酮很容易在水溶液中与 Fe(II) 生成络合物,特别是当溶液中有三取代氮碱而能中和释放出来的质子时更容易导致络合物生成。乙酰丙酮生成仅有两个螯环的六配位络合物,例如 $\text{Fe}(\text{acac})_3(\text{Py})_2$ 。若不存在含氮配体时,则生成水合的乙酰丙酮合物 $\text{Fe}(\text{acac})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$,这个化合物很容易脱水生成桔红色的 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 。这个无水化合物可能是一个聚合物,它的室温磁矩为 5.4BM,这是八面体配位 Fe(II) 的特征磁矩。但 Fe(II) 与联三甲基乙酰(DPMH)却生成四面体络合物 $\text{Fe}(\text{DPM})_2$,它是高自旋的,室温 $\mu_{\text{eff}} = 5.0\text{BM}$ 。这些化合物对空气氧化都是敏感的,六氟乙酰丙酮合物 $\text{Fe}(\text{F}_3\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是最稳定的化合物。

能与铁(II)生成含硫配体络合物的是 1, 2-二硫醇和有关的化合物。这些络合物是电中性的或阴离子型的,在这些络合中金属原子的氧化态是有趣的可讨论问题,这就好像在 2, 2'-联吡啶络合物中的金属原子氧化态问题一样。当马束腈二硫酸的钠盐 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$ 与 Fe(II) 盐反应时,可以生成暗红棕色的二聚负 2 价阴离子 $[\text{FeS}_4\text{C}_4(\text{CN})_4]^{2-}$ 或绿色的三取代络合物 $[\text{FeS}_3\text{C}_3(\text{CN})_6]^{2-}$,决定于用作为沉淀剂的阳离子。如果用四烷基铵盐作为沉淀剂,得到前一化合物,如果用四芳基磷(或锗)盐作为沉淀剂时,则得到后一化合物。在 $[\text{FeS}_4\text{C}_4(\text{CN})_4]^{2-}$ 阴离子中,每个 Fe 原子被 5 个硫原子以变形四方锥的形式包围着。当铁(II)盐与苯-1,2-二硫醇二钠盐在乙醇中反应时,可得到类似的二聚负 2 价阴离子。上述配体的一些甲基衍生物,以及四氯苯-1,2-二硫醇盐都可发生类似反应,电中性聚合型络合物 $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2]$ 是在将

铁粉、六氯苯和硫化钠放在二甲替甲酰胺中反应而得到的产物；将产物溶解在丙酮-二甲替甲酰胺混合物中则生成二聚阴离子 $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2]_2^{2-}$ 。其它已知的电中性的络合物包括反磁性的 $[\text{FeS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4]_2$ 和 $[\text{FeS}_4\text{C}_4\text{R}_4]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{等}$)。这些电中性和阴离子络合物引人注意之点在于它们容易通过单电子转移反应而互相转化。例如通过容量滴定和极谱研究，络合物 $[\text{FeS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4]_2$ 表现有两个可逆单电子还原波和一个 2 电子还原波，分别与如下过程相对应：



读者对这些络合物及其性质感兴趣的话，可参读下述综述文章：
J. A. McClevery, *Progress in Inorg. Chem.*, 10, 49(1968)。

Fe(II) 的阴离子络合物

卤络合物 在乙醇中令卤化铁(II)与卤化四取代铵或钾盐反应可以容易地制得奶油色的四面体结构的四卤合铁(II)酸根阴离子 $[\text{FeX}_4]^{2-}$ 。将反应物溶液混合时它们往往就会沉淀出来了，但不能进行重结晶，因为在热乙醇中它们就分解了。这些化合物与第一过渡系其它 2 价金属的络合物 $[\text{MX}_4]^{2-}$ 是异质同晶的。它们在硝基苯中显为 1:2 电解质，但在有机溶剂中会发生一些分解作用。

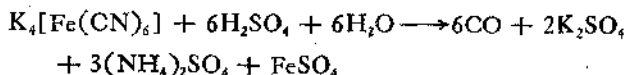
氰络合物 六氰合铁(II)酸根离(亚铁氰离子)是一个人们熟知的稳定无毒的络合物，它同多种多样阳离子生成为数众多的盐。它的钾盐和氯化氢(或冷硫酸)在乙醚中反应可以得到自由酸 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的乙醚合物。在氢气流中以 80—90°C 可以容易地除去乙醚而得到白色晶体状的自由酸。它也可以通过钾盐在水溶液中的离子交换反应来制备，然后向水溶液中加入浓盐酸，使这个酸沉淀出来。此酸在水中的电离常数是 $K_1 > K_2, K_3 = 6 \pm 2 \times 10^{-3}$, $K_4 = 6.7 \pm 3 \times 10^{-3}$, K_1 和 K_2 表现为典型的强酸。其红外光谱在 3300—2300 cm^{-1} ，区间显有宽的吸收峰，用氘置换氢时吸收峰发生位移，有两个 $(\text{C} \equiv \text{N})$ 伸缩频率，人们认为全部 4 个氢原子都

以反式排布以氢键型式与氰离子相键合。

六氰合铁(II)酸的碱金属和碱土金属盐从水溶液结晶时生成水合盐,例如 Na 盐, $10\text{H}_2\text{O}$; K 盐, $3\text{H}_2\text{O}$; Cs 盐, $3\text{H}_2\text{O}$; Ca 盐, $11\text{H}_2\text{O}$; Ba 盐, $6\text{H}_2\text{O}$ 。这些盐都是水溶性的,而其它阳离子的盐往往是不溶的。它的铜(II)盐曾用来作为半透膜,它的薄层可以通过水分子而不能使某些溶质通过。钾盐是最重要的化合物(黄血盐),将在下面予以较详细的讨论。

六氰合铁(II)酸钾 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在工业上是从煤气厂氧化物废渣来制备的(其中含有普鲁氏蓝),先用石灰处理,然后用可溶性钾盐处理所得溶液,溶解度较低的六氰合铁(II)酸钾即可从此混合物中结晶出来。在实验室中它是按下述方法制备的,用过量氰化钾处理硫酸铁(II)水溶液,先沉淀出来的氰化铁(II)在煮沸时即溶解在过量的氰化钾溶液中,冷却时即结晶出亚铁氰化钾。它的三水合物是反磁性的和具有双晶性,可存在为单斜系(假四方系)和四方系两种结晶变体。它在溶液中的红外光谱在 2044cm^{-1} 处显有一个单一的 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 吸收峰,但在固体状态下可以观察许多吸收峰; $\nu(\text{Fe}-\text{C})$ 出现在 416cm^{-1} 处。将 3 水合物在 100°C 脱水得到无水盐 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

在酸性介质中氧气可把 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 氧化成普鲁士蓝,但在中性或碱性溶液中氧化作用不显著。但许多氧化试剂如 Ce^{4+} , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 等能有效地将 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 氧化成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。亚铁氰化物与稀硫酸共热时可以释放出 HCN , 浓硫酸则使之放出 CO :



强碱对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 离子不起什么作用。但经长时间煮沸其水溶液,特别是在光照下,会可逆地产生 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ 。在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 中氰配体上氮原的碱性可从如下现象得到证实:六氰合铁(II)酸钾可以吸收 6 个分子的三氟化硼。

六氰合铁(II)酸根离子的一取代产物举例说明于图 1.24 中,

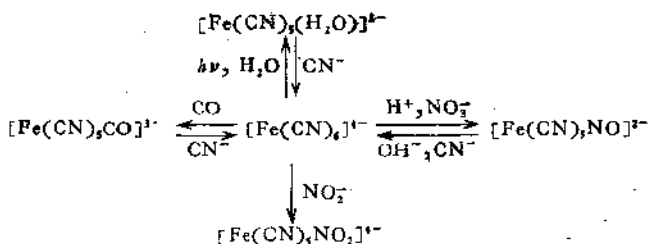
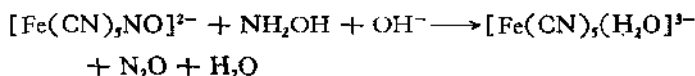


图 1.25 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的取代产物

在正常情况下，一水取代产物是使羟氨的碱性溶液作用于—亚硝基五氰合铁(II)离子来制备的：



它同浓氨水作用生成淡黄色的 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{2-}$ 离子，从这个化合物可以用许多胺来取代氨而生成一胺五氰合铁(II)酸根离子。一亚硝基五氰合铁(II)酸根离子的化学在前面 1.2.1.2 节中已经讨论过了。一碳基五氰合铁(II)络合物是通过六氰合铁(II)酸盐在 130° 与加压下的一氧化碳作用来制备的。

或许六氰合铁(II)酸盐最为人们熟知的反应是它同过量铁(III)盐的反应，反应产物是一种蓝色沉淀物，长时间以来人们称之为普鲁氏蓝。六氰合铁(III)酸盐同过量铁(II)盐反应也产生一种蓝色沉淀称为滕氏蓝。这两个化合物显有相同的X射线粉末衍射图象和穆斯堡尔谱，它们的化学式都可以写作六氰合铁(II)酸铁(III) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 。如果将摩尔比为 1:1 的铁(III)盐和六氰合铁(II)酸盐溶液混合在一起则得到可溶性的普鲁士蓝，它的组成为 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，它含有可变量的水，磁矩为 5.7 BM。电子光谱和穆斯堡尔谱表明，在这个 $\text{KFe}^{III}[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]$ 中有一个被 6 个氮原子包围的高自旋 $\text{Fe}(\text{III})$ 和一个以 6 个碳原子为最近邻的低自旋 $\text{Fe}(\text{II})$ 原子，这个化合物的深蓝色来自于 $\text{Fe}(\text{II})$ 向 $\text{Fe}(\text{III})$ 的电子转移。铁(II)和六氰合铁(II)酸根离子之间的反应产生一种白色沉淀 $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，其中仅含有 $\text{Fe}(\text{II})$ ，当 $\text{Fe}(\text{III})$ 盐和六氰合铁(III)酸盐生成的产物称为柏林绿，它只

含有 Fe(III) ，化学式写成为 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，所有这些化合物的基本结构单元看来是铁原子的立方体排列，以氰离子在这些铁原子之间沿着立方体的稜边而分布。这是 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的结构；在 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中，每个铁原子立方体的中心含有钾原子。

其它阴离子络合物 将氢氧化铁(II)溶解在硫氰酸中并加入碱金属硫氰酸盐，可以制得含 $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{4-}$ 阴离子的硫氰酸根络合物。这些络合物是无色的，在空气中容易被氧化，遇氨水则分解而沉淀出氢氧化铁(II)。

铁(II)的含氧配体络合物大多不够稳定。虽然含氧阴离子在水溶液中常常与铁(II)生成弱的络合物，但仅已分离得到少数含有这类络离子的盐，这些盐中包括草酸根络合物 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 和硝基络合物 $[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ 乙二胺四乙酸(EDTA)生成 1:1 络合物 $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^{2-}$ ($K = 10^{14.33}$)，这个络合物很容易被氧化成较稳定的铁(III)络合物。

铁(II)络合物的光谱性质和磁性

高自旋八面体和四方系络合物 大多数铁(II)络合物是高自旋型的，要想生成自旋成对的络合物则需要很强的配位场。铁(II)具有 $3d^6$ 电子组态，有一个自由离子基项 ^5D ，这是个唯一的五重态。对于弱场八面体极限来说基组态为 $t_{2g}^4 e_g^2$ ， ^5D 基项分裂(图 1.25)为 ^5E_g 和 $^5T_{2g}$ 。因而在弱场络合物的电子光谱中仅能预期到有一个自旋允许的跃迁。

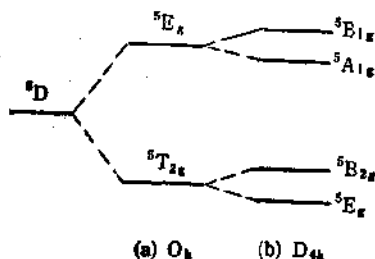


图 1.26 Fe^{2+} 在 (a) 八面体对称和 (b) 四方对称中的弱场能态

在实际工作中,八面体 Fe(II) 络合往往显有一个宽吸收带并常常分裂成两个组分(表 1.9)。这个分裂,至少在 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的溶液中,是来自于姜-泰勒效应,因为它比来自于自旋-轨道耦合而引起的分裂大得多。但在晶体中,有时出现四方变形(略显正交变形的) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子,在硫酸亚铁铵 6 水合物晶体中即存在此种情况。但在卤化铁(II)晶体结构中仅可能有三角变形;这将使 ${}^5T_{2g}$ 能级发生一小的分裂为 ${}^5E_g$ 和 ${}^5A_{1g}$ 而不能说明 ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ 谱带的分裂。在络合物中当铁原子周围的 6 个配体不相同 ${}^5E_g$ 能级将会发生更显著的分裂。 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构对八面体结构发生了相当大的变形;在 2 水合物中结构是由被水分子分隔开的铁氯原子的平面形链组成的。总起来说,对于 FeX_2L_4 型络合物, X 和 L 配体场强度差异性越大,实验谱带的分裂越大。 $\text{FeBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的光谱有类似性,可以做出结论,在后一化合物中含有反式- $[\text{FeBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 单位而不是含有 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子的。

对于具有基项 ${}^3T_2$ 的八面体高自旋铁(II)络合物来说,预期它们的室温磁矩约为 5.5BM;自旋-轨道耦合常数 $\lambda = -100\text{cm}^{-1}$,并预期磁矩不会随温度发生很大变化。在对称性与纯八面体有偏离的络合物中,可预期此磁矩将向着有四个成单电子的唯自旋磁矩值(4.8BM)减小。在实际工作中大多数八面体铁(II)络合物的磁矩 μ_{eff} 处在 5.3—5.5 的范围内。

低自旋八面体络合物 对于强场配体来说,铁(II)原子发生了自旋配对,低自旋八面体铁(II)络合物具有的电子组态为 T_{2g}^6 ,这个组态导致的基态为 ${}^1A_{1g}$ 。电子激发至 e_g 轨道产生 $t_{2g}^5e_g^1$ 组态,这产生了如图 1.26 的自旋三重态和单重态。可以预期有两个自旋允许的谱带,也就是说,由基态 ${}^1A_{1g}$ 跃迁至 ${}^1T_{1g}$ 和 ${}^1T_{2g}$ 能态,另有两个自旋禁阻的弱谱带。对这些谱带的指认(表 1.10)存在着相当大的困难,因而表上的指认只能看成是试行的。对 d^6 离子而言, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ 跃迁常常是观察不到的,因为它的强度很低并且在正常情况下被 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ 跃迁掩盖了。

表 1.9 一些八面体和四方系无自旋铁(II)络合物的电子光谱

八面体络合物	${}^1T_{2g} \rightarrow {}^1E_g (\text{cm}^{-1})$	
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in water ^a	10 400	8300
in $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$	10 800	8400
in $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$	10 700	8300
FeF_2^b	10 660	6990
FeCl_2^c	7600	5800
FeBr_2^c	6800	5400
FeI_2^c	6100	4900
$\text{Fe}(\text{MeCN})_6^{2+d}$	11 000	
$\text{Fe}(\text{NCS})_6^{2-e}$	11 150	9760
四方系络合物	${}^1E_g \rightarrow {}^1B_{1g}$ ${}^1E_g \rightarrow {}^1A_{1g}$	
$\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^f$	10 150	
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^f$	11 000	6800
$\text{FeBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^f$	11 000	6150
$\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^f$	11 000	6200
$\text{FeCl}_2(\text{Phen})_2^g$	10 510	8470
$\text{FeCl}_2(\text{Py})_4^h$	10 300	8550
$\text{FeBr}_2(\text{Py})_4^h$	10 650	7750
$\text{FeCl}_2(\text{isoquin})_4^h$	10 950	9100
$\text{FeBr}_2(\text{isoquin})_4^h$	11 450	7800
$\text{FeI}_2(\text{isoquin})_4^h$	11 750	5900
$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^f$	9800	5750
$\text{FeCl}_2(\text{Py})_2^h$	9900	5850
$\text{FeCl}_2(4\text{-cyanopyridine})_2^h$	9850	6250

Phen = 1,10-二氮菲, Py = 吡啶, isoquin = 异喹啉.

- F. A. Cotton and M. D. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5023(1960).
- W. E. Hatfield and T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **3**, 1295 (1964).
- G. Winter, *Austral. J. Chem.*, **21**, 2859 (1968).
- B. J. Hathaway and D. G. Holah, *J. Chem. Soc.*, 2408 (1964).
- D. Forster and D. M. L. Goodgame, *Inorg. Chem.*, **4**, 1712(1965).
- C. D. Burbridge and D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc.*, (A), 1410 (1968).
- K. Madeja and E. Konig, *J. Inorg. and Nuclear Chem.*, **25**, 377 (1963).
- D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, M. Hitchman and M. Weeks, *Inorg. Chem.*, **5**, 635(1966).

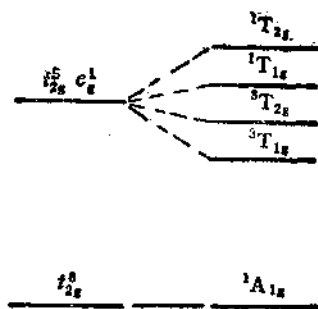


图 1.27 Fe^{2+} 的强场八面体能态

表 1.10 一些自旋配对 Fe(II) 络合物的电子光谱 (cm^{-1})

络合物	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$
$[\text{Fe}(\text{dipy})_3]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	11 500			
$[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}\text{aq.}^{\text{b}}$	12 260			
$\text{Fe}(\text{Phen})_3(\text{CN})_2^{\text{b}}$	12 500			
$[\text{Fe}(\text{cis-edas})_3](\text{ClO}_4)_2^{\text{c}}$	14 700		21 500	27 400
$[\text{Fe}(\text{diars})_3](\text{ClO}_4)_2^{\text{c}}$	14 500		21 400	26 600
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}{}^{\text{d}}$	23 700		31 000	37 040
$[\text{Fe}(\text{CNO})_6]^{4-}{}^{\text{e}}$	20 000		25 870	32 000

dipy = 联吡啶; Phen = 1,10-二氮菲;

edas = 1,2-双(二甲肼基)乙烯;

diars = 0-苯撑双(二甲基肼)。

a. R. A. Palmer and T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **5**, 864 (1966).

b. E. König, *Co-ordination Chem. Revs.*, **3**, 485 (1968).

c. R. D. Feltham, H. G. Metzger and W. Silverthorn, *Inorg. Chem.*, **7**, 2003 (1968).

d. E. König and H. L. Schlafer, *Z. Physik. Chem.*, **34**, 355 (1962).

e. W. Beck and K. Feldt, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **341**, 113 (1965).

这些络合物当然是反磁性的，已有报道说 $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ 的盐有极小的磁矩，但这也可能来自于铁(III)杂质。

${}^1T_2 - {}^1A_1$ 交叉附近的磁性 根据配位场理论，可以预期，在配位场分裂参数 Δ 达到某一定值时会发生铁(II)从高自旋至低自旋的突然变化。当一个络合物低自旋和高自旋基态的能量间隔

远小于 1000cm^{-1} 时, 这个络合物在不同温度下可以显有两种不同结构。铁 (II) 对于研究磁性交叉是一个特有用的系统, 因为低自旋态是反磁性的和成单电子数的变化是 4。一些 Fe(II) 络合物的磁性曾被详细研究过, 一些络合物的磁性随温度的变化绘示在图 1.28 中。

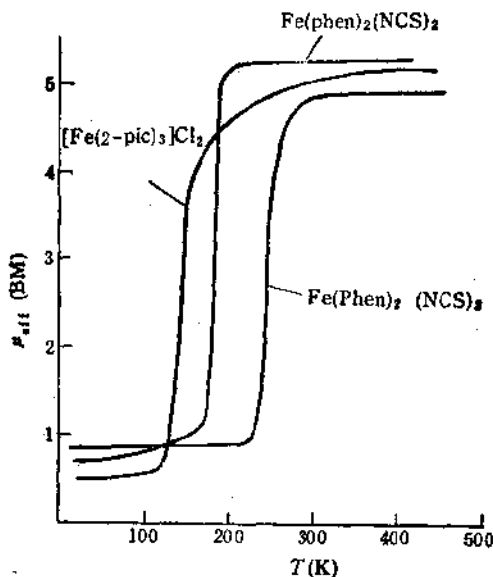


图 1.28 一些 Fe(II) 络合物磁矩 μ_{eff} 随温度的变化

络合物 $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ 和 $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ 在室温下存在于高自旋 ${}^5T_2$ 基态, 磁矩大于 5BM , 在 $11\,900\text{cm}^{-1}$ 处有吸收谱带可指认为 ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E_g$ 跃迁。在 174K 时 $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ 的磁矩突然降低到小于 1BM , 对 $\text{Fe(Phen)}_2(\text{NCS})_2$ 来说此突降出现在 232K 时。低于这些温度时这两个络合物基态为 ${}^1A_{1g}$, 因而电子光谱发生位移, 这两个化合物的 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ 谱带出现在 $10\,400\text{cm}^{-1}$ 处。一些 Fe(II) 阳离子络合物也显有这种现象。三(2-胺乙基吡啶)合铁(II)阳离子 $[\text{Fe(2-pic)}_3]^{2+}$ 的氯化物盐显有一个显著的交叉, 但溴化物和碘化物则显有渐变的不太显著的

效应(见表 1.26), 其它的实例包括 $[\text{Fe}(\text{BR}_3\text{H})_3]$ ($\text{R} = 1\text{-吡唑基}$) 和 $[\text{Fe}(\text{triL})_2\text{X}_2]$ [$\text{triL} = 2\text{-(2-吡啶氨基)-4-(2-吡啶基)-1,3-噻唑}$]. 高自旋-低自旋转化的证据来自于穆斯堡尔谱测量, 在此处在高温下的同质异能位移和四极分裂符合于高自旋态, 而在低温下它们符合于低自旋态。

四面体络合物 在四面体场中, Fe^{2+} 自由离子的 ^5D 基项分裂成高能态 $^5\text{T}_2$ 和低能态 ^5E . 自旋轨道相互作用是小的, 由于这个作用造成的分能级总扩展对 $^5\text{T}_2$ 约为 500cm^{-1} , 而对 ^5E 基态则小于此值. 因此在四面体场中只有一个谱带, 也就是说, 可以预期铁(II)有自旋许可的 $^5\text{E} \rightarrow ^5\text{T}_2$ 跃迁. 在事实上这个谱带出现在近红外区(表 1.11), 它的强度为八面体高自旋铁(II)络合物的约 10—100 倍. 在表 1.11 中的许多化合物还在 $11\,000\text{--}20\,000\text{cm}^{-1}$ 区间显有一些额外的很弱的谱带, 它们往往在强电荷转移吸收峰上出现为肩峰, 它们大概来自于自旋禁阻的跃迁. 在 FeX_2L_2 型络合物中, 配位场低对称组分对 $^5\text{T}_2$ 能态的轨道简并度的影响变得明显了. 可以预期会出现 3 个谱带, 因为在 C_{2v} 对称中 $\text{T}_2 \rightarrow \text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$; 不过在实验中仅观察到了两个.

从 ^5E 基项来看, 四面体 $\text{Fe}(\text{II})$ 络合物的磁矩特别高; 尽管把来自第一激发态的轨道贡献混加在一起也仅能预期把磁矩从唯一自旋值的 4.9BM 提高到 $5.1\text{--}5.2\text{BM}$ 左右. 但实际上磁矩竟和高自旋八面体络合物一样高而且在 $95\text{--}295\text{K}$ 温区内不发生很大变化. 对于 FeX_4^{2-} 离子来说, 已有指出高磁矩系来自于 $^7s(3d^34s)$ 项的贡献.

其它对称结构 $\text{Fe}(\text{II})$ 有一些平面形络合物, 酞青铁(II) 是其一例, 其室温磁矩为 $\mu_{\text{eff}} = 3.96\text{BM}$, 双(五氟苯基)双(Et_2PPh) $\text{Fe}(\text{II})$ 的磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 3.6\text{BM}$.

六甲基三乙四胺 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ 生成高自旋的三角双锥铁(II) 络合物, 而三(σ -二苯基膦基苯基)膦 QP 和它的神类似物 QAs 则生成 $[\text{FeX}(\text{QP})]^+$ 型的低自旋络合物, 磁矩在 3.05BM 左右.

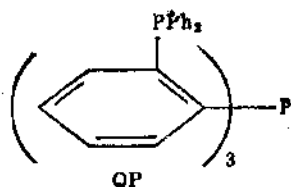


表 1.11 一些四面体 Fe(II) 络合物的电子光谱 ($d-d$) 和磁矩

络合物	${}^1E \rightarrow {}^1T_2 (\text{cm}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}} \text{BM} (\sim 20^\circ\text{C})^a$
$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{FeCl}_4^b$	4050	5.39
$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{FeBr}_4^c$	3000	5.44
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{FeI}_4^b$	2500	
$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Fe}(\text{NCO})_4^c$	5000	
$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Fe}(\text{NCS})_4^d$	5900; 4600	5.42
$\text{M}_2^+\text{Fe}(\text{NCS})_4^e$	6050; 4750	
$\text{Fe}(\text{Ph}_3\text{AsO})_2\text{Br}_2^c$	5000	
$\text{Fe}(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{Cl}_2^c$	4550	
$\text{Fe}(\text{quin})_2\text{Cl}_2^a$	5780; 4950	5.20
$\text{Fe}(\text{quin})_2\text{Br}_2^a$	5560; 4650	5.19
$\text{Fe}(\text{quin})_2\text{I}_2^a$	5810	5.28
$\text{Fe}(\text{quin})_2(\text{NCS})_2^a$	6100; 4950	
$(\text{Et}_4\text{N})\text{Fe}(\text{quin})\text{Cl}_3^a$	4930; < 4000	5.30
$(\text{Et}_4\text{N})\text{Fe}(\text{quin})\text{Br}_3^a$	4840	5.35
$(\text{Bu}_4\text{N})\text{Fe}(\text{quin})\text{I}_3^a$	4400	

$\text{M}^+ = [p\text{-二甲苯双(三苯基磷鎓)}]^{+}$

a. C. D. Burbridge and D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc. (A)*, 1074 (1968).

b. C. Furlani, E. Cervone and V. Valenti, *J. Inorg. Nuclear Chem.* 25, 159 (1963).

c. D. Forster and D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc.* 454 (1965).

d. *Idem, ibid.*, p. 268.

e. *Idem, Inorg. Chem.*, 4, 1712 (1965).

1.2.3 铁 (III) 化合物

1. 铁 (III) 的简单化合物和盐

铁 (III) 的卤化物 这些卤化物的热稳定性沿着 $\text{F}^- > \text{Cl}^- >$

$\text{Br}^- > \text{I}^-$ 顺序而递降。氟化物 FeF_3 有足够高的稳定度, 在约 1000°C 左右升华, 而 FeI_3 则因常含有 FeI_2 杂质从未分离得到纯品。铁(III)是一种很强的氧化剂, 很难同碘离子共存。企图从水溶液中制备碘化铁(III)其结果是释出自由碘和将铁还原至 Fe(II) 。卤化铁(III)的一些物理性质选列在表 1.12 中。

表 1.12 卤化铁(III)的物理性质

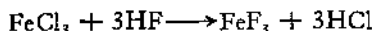
	FeF_3	FeCl_3	FeBr_3
颜色 ^a	绿色	黑色	暗红棕色
熔点($^\circ\text{C}$) ^a	1000	30b	
$\Delta H_{\text{熔化}}(\text{kJ/mol})^b$		43.1	
$\Delta H_f(\text{kJ/mol})^b$		-406.6	
密度 ^a	3.52	2.898	
水合物 ^c	$4\frac{1}{2}, 3$	$6, 3\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2}, 2$	6

a. Handbook of Chemistry and Physics, 49th edition, The Chemical Rubber Co., Ohio, 1968.

b. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine and I. Jaffe, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards Circular 500, 1952.

c. N. V. Sidgwick, The Chemical Elements and Their Compounds, Oxford University Press, 1950.

氟化铁(III) 令单质氟作用于金属铁、氯化铁(II)或氯化铁(III), 或在 HF 气流中令水合氟化铁(III)脱水, 都可制得氟化铁(III)。一种方便的实验室制备方法是令氟化氢与无水氯化铁(III)的反应:



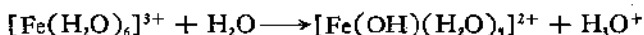
令 Fe(OH)_3 和氢氟酸水溶液反应, 然后从溶液中结晶, 得到淡粉红色的 $4\frac{1}{2}$ 水合物(室温蒸发)和粉红色的 3 水合物(加热蒸发)。

氯化铁(III)仅微溶于水, 不溶于乙醇和乙醚。在氢气中加热时它被还原为氯化铁(II), 最后可被还原成金属铁。在水溶液中它的水解作用很微弱; 在有碱金属氟化物存在时, 可从溶液中结晶出络合氟化物 MFeF_4 , $\text{M}_2\text{FeF}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{M}_3\text{FeF}_6 \cdot \text{FeF}_3$ 的磁性

很复杂，在 63 和 293K 温区之间它的磁化率与场强有关。3 水合物在 300K 的磁矩为 $\mu_{\text{eff}} = 2.25\text{BM}$ 。

氯化铁 (III) FeCl_3 将铁在干燥氯气中适中加热可以凝聚得到黑色晶体的 FeCl_3 。在加压下加热氧化铁 (III) 和四氯化碳，或令 6 水合物 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在氯化硫酰中加热回流脱水，也都可以得到无水氯化铁 (III)。它在高于 300°C 时升华，蒸汽密度测量表明，它在 400°C 时是双聚分子，即 Fe_2Cl_6 ，在 750°C 时为单分子的，但此时气氛中必须有过量氯气以阻止它的分解作用。在真空中加热超过 500°C 时，它分解为氯化铁 (II) 和氯。

氯化铁 (III) 易溶于水 (室温溶解度约为 480g/L)，在潮湿空气中发生水合作用变成黄棕色的 6 水合物。将铁溶解在盐酸中然后通入氯气将铁 (II) 氧化成铁 (III)，从此水溶液中结晶即得此水合物。在固体状态下，六水合物的结构为反式- $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。氯化铁 (III) 水溶液因有水解作用而呈强酸性，能够溶解电正性金属如镁而放出氢气，能与碱金属碳酸盐反应放出二氧化碳，并在上述两反应中沉淀出水合氧化铁 (III)。在稀溶液中溶液的酸性可以表示为，在 6 水合离子中一个水分子的脱质子作用：



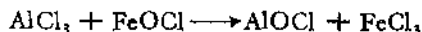
水解常数 $K_1 = 10^{-3.5}$ 。向此水溶液中加入碱就中和了 H_3O^+ 使这个平衡以及后续的一系列平衡移向反应式右方而最后沉淀出“ $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ ”，即 $\text{FeO}(\text{OH}) + 4\text{H}_2\text{O}$ 水合氧化铁 (III)。在氯化铁 (III) 的较浓溶液中，氯离子进入内配位界，故八面体络离子 $[\text{FeCl}_4(\text{OH}_2)_2]^-$ 占主导地位。当向此浓溶液中加入盐酸时，则生成了聚合型物种，含有交替的 FeCl_4 (四面体) 和 $\text{FeCl}_2(\text{OH}_2)_2$ (八面体) 单位，而相邻单位之间又共用了氯离子。氯化铁 (III) 在浓盐酸中的稀溶液 (0.68M) 则主要含有四面体的四氯铁 (III) 酸根阴离子 FeCl_4^- 。氯化铁 (III) 也能溶解在其它给电子体溶剂如醇类、醚类、酮类、腈类和胺类之中并生成络合物；它相对不溶于非极性溶剂如苯中。

晶状固体的 FeCl_3 具有半共价的层状结构，在其中氯离子呈

六方堆积结构,每个铁原子八面体地被 6 个氯离子以 Bil_2 型结构包围着。在蒸汽相中的双聚分子其结构类似于 Al_2Cl_6 , 铁原子大致地以四面体形式被氯原子包围着。 $FeCl_3$ 在 295K 的磁矩为 5.73BM 并与场强无关,在盐酸水溶液中的室温磁矩为 5.94BM, 6 水合物具有类似磁矩 (5.95BM)。

溴化铁 (III) $FeBr_3$ 令铁或溴化铁 (II) 在 170—200℃ 与单质溴反应可制得溴化铁 (III)。但难于制得纯的产品,因为在温度略高于上述温区时,即使有过量溴存在,它也会发生分解作用,溴离子会被 Fe^{3+} 离子所氧化。当沸煮溴化铁 (III) 水溶液时,也会发生这种氧化作用而生成铁 (II) 和单质溴。溴化铁 (III) 易溶于水,从水溶液中可以结晶出暗绿色的六水合物 $FeBr_3 \cdot 6H_2O$ 。它也能溶于给电子体溶剂中如乙醇、乙醚和乙酸中,但较少溶于烃类中。固体 $FeBr_3$ 具有与 $FeCl_3$ 为相似的结构。

氯氧化铁 (III) $FeOCl$ 将氧化铁 (III) 和氯化铁 (III) 的混合物放在封闭管子中加热就得到氯氧化铁 (III)。氯化铁 (III) 和水在弹筒中加热反应,以及氯化氢与氧化铁 (III) 在高于 289℃ 时反应,都可以生成 $FeOCl$ 。它生成菱形片晶,具有金属光泽,对透射光呈红色。它与三氯化铝在 300℃ 左右反应生成氯氧化铝。



在室温下它对水无作用,但在沸水中它缓慢水解生成 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ 。同样,长时间地与气态或液态氨反应产生红棕色的氨化物 $FeO(NH_2)$ 。

硫氰酸铁 (III) $Fe(SCN)_3$ 虽然简单氰化物 $Fe(CN)_3$ 是一个未知化合物,但硫氰酸盐却可制得为深紫色晶体,制备反应是:铁与硫氰的反应;用乙醚萃取硫氰酸钾与铁 (III) 盐混合物然后蒸去乙醚。它易溶于水,从此水溶液中它可结晶为红色的 3 水合物 $Fe(SCN)_3 \cdot 3H_2O$ 。当铁 (III) 盐与硫氰酸根离子的稀水溶液相混合时产生的血红色主要来自于 $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ 离子;这个反应在定性和定量分析化学中有很广的应用。

铁 (III) 氧化物和氢氧化物 用强碱处理铁 (III) 溶液即沉淀

出红棕色的水合氧化铁(III),此化合物加热灼烧时即余下红棕色的氧化物 Fe_2O_3 。这个氧化物在自然界出现为赤铁矿,它被用为红色颜料(铁红),并用为磨蚀剂。它的熔点为 1565°C ,密度为 5.24,生成热为 $-196.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有刚玉(Al_2O_3)结构,在其中每个铁原子八面体地被 6 个氧原子所包围,而氧原子则是六方紧堆的。

氧化铁(III)的第二种变体 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不存在于自然界,但可以细心地氧化 Fe_3O_4 或将 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (纤铁矿)加热来制备。它具有尖晶石结构,氧原子处于立方紧堆排布,而铁原子则无序地分布在氧原子堆积的四面体和八面体孔穴中,与顺磁性的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不同, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是铁磁性的。在空气中加热超过 400°C 时它转化成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,但在真空中加热高过 250°C 时它生成 Fe_3O_4 。

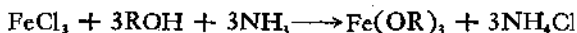
黑色的 Fe_3O_4 是一种混合的 Fe(II) 和 Fe(III) 氧化物,当铁在有限供应的氧中氧化时即得 Fe_3O_4 。它的熔点为 1538°C ,密度为 5.2 和生成热为 $-267.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。它在自然界中出现为磁铁矿,具有强铁磁性和有颇高的电导率。磁铁矿具有反尖晶石结构,在其中氧原子处于立方紧堆结构, Fe^{2+} 离子占八面体孔穴,而 Fe^{3+} 离子则一半占八面体孔穴和一半占四面体孔穴中。它不溶于酸的水溶液,在空气中加热,它可缓慢地被氧化成 Fe_2O_3 。

氢氧化铁(III)是一个未确知的化合物,氨水或碱溶液作用于铁(III)盐溶液所得到的红棕色沉淀物经 X 射线研究是非晶态的,它含有可变量的水。人们认为此沉淀含有 FeO(OH) ,已知它至少存在为两种不同的结晶变体,决定于制备的方法。它们是 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (针铁矿)和 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (纤铁矿)。铁的正常锈蚀产生 γ -变体。新沉淀出来的水合氧化铁(III)易溶于无机酸中并略溶于碱溶液中生成铁(III)酸盐,例如 NaFeO_2 。这类铁(III)酸盐可以容易地从氧化铁(III)和碱金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐的熔融混合物中制得。

铁的过氧化物物种 用 30% 过氧化氢处理氢氧化铁(II)的

乙醇悬浮液,温度控制在 -20° — -60°C ,得到一种红色产物,据认为它的化学式为 $\text{Fe}(\text{O}_2)$ 。用铁(II)或铁(III)盐对过氧化氢进行催化分解时大概生成了铁的过氧衍生物作为中间产物。分光光度研究指出生成了过氧氢化物离子 $[\text{Fe}(\text{OOH})]^{+}$ 。许多铁(II)化合物能吸收氧分子,所谓的载氧体包括血红素和双(二甲基乙二胺基)铁(II),它们都能可逆的吸放氧。简单的铁(II)物种能在中性和碱性溶液中吸收氧,通过中间生成 FeO_2^{+} 和 $[\text{Fe}(\text{OOH})]^{2+}$ 而被氧化成铁(III)。

烷氧化铁(III) 氯化铁(III)与伯醇、仲醇和叔醇在氨的存在下反应如下:



用苯从反应混合物中萃取可分离出烷氧化铁。在沸热的苯中由伯醇制得的烷氧化物是三聚物,它具有足够高的稳定性而能在真空中升华。这类三聚物中大概含有高自旋的 Fe^{3+} 离子的三角形金属簇。

铁(III)的羧酸盐 $\text{Fe}(\text{III})$ 的羧酸盐多未经过详细表征。脂肪酸与水合氧化铁(III)或水合铁(III)盐反应得到碱式羧酸盐。同样,乙酸酐与9水合硝酸铁(III)反应得到碱式络合物 $[\text{Fe}_3(\text{OCOR})_6(\text{OH})_2]^{+}$ 离子[与铬(III)的反应产物类似]。对含 $[\text{Fe}_3(\text{OCOR})_6(\text{OH})_2]^{+}$ 离子的络合物进行穆斯堡尔谱的研究证明其中只有一种类型的铁原子,磁性研究表明这个三核物种可在水溶液中保持一定时间。因而人们认为这些络合物不具有直线形结构而是具有三核结构,这和类似铬(III)络合物的X射线结构研究结果是相似的,因而它们最好把化学式写成为 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})]^{+}$ 阳离子。

铁(III)氯化物和溴化物能与乙酸发生溶剂加合作用,但仅能进行到生成 $\text{FeX}(\text{OCOCH}_3)_2$ 物种 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)。

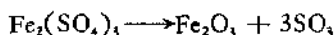
硝酸铁(III) 当氯化铁(II)、氯化铁(III)或五羰合铁在适宜的有机溶剂中与四氧化二氮反应时得到加成物 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ 。根据光谱、磁性和电导研究,这个加成物的化学式可写成为

亚硝酸盐 $\text{NO}^+[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$ 。在真空中加热时得到的升华物为 $\text{NO}_2^+[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$ ；未溶剂加合的硝酸盐 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ，尚未被分离得到过。

从水合氧化铁(III)在适中浓度的硝酸中的溶液进行结晶时，依赖于酸的强度和溶液的浓度可以得到两种水合物。9水合物 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 生成淡紫色单斜晶体，溶于水时由于水解作用而产生一棕色溶液。从较浓的溶液中则结晶出立方系的6水合物 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

磷酸铁(III) 将磷酸氢二钠溶液加入到一种铁(III)盐溶液中时即产生一种黄白色沉淀 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它能溶于无机酸中并能被热氨水分解。磷酸能使氯化铁(III)溶液脱色(掩蔽)是由于生成了无色络合物如 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]^{6-}$ 。

硫酸铁(III) 将无水硫酸铁(II)与浓硫酸共煮，或小心给水合盐加热脱水，都可得到几乎为白色粉末的无水硫酸铁(III)。用硝酸氧化硫酸铁(II)溶液所得的硫酸铁(III)溶液可从中结晶出一系列的水合物，常见的水合物含有12, 9(最常见的紫色晶体)，6和3分子水。热分解时生成氧化铁(III)和三氧化硫：



当有少量硫酸铁(II)存在时，无水硫酸铁(III)比较可溶于水。在此溶液中发生水解作用，但在有足够浓度的酸存在以保持 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子时则水解受到抑止，可从发生水解的溶液中分离得到一系列的碱式硫酸盐。有些碱式硫酸盐存在于自然界，例如 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (红铁矾) 和 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (叶绿矾)。硫酸铁(III)用为媒染剂以及用于制备铁(III)矾和普鲁士蓝。

铁(III)矾的通式为 $\text{M}^+\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。铁铵矾和铁钾矾用为媒染剂；它是从硫酸铁(III)和硫酸铵或硫酸钾的混合溶液中结晶而得的。它们具淡紫色，含有 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子，但在水溶液中会因水解而呈棕色。

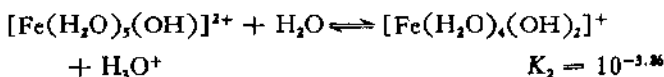
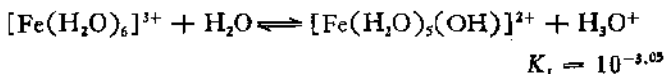
高氯酸铁(III) 从氯化铁(III)或水合氧化铁(III)溶解在

高氯酸的溶液中可以结晶出淡粉红的10水合物 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。将此晶体用五氧化二磷进行干燥时，10水合物会变为6水合物，在温度超过 42°C 的溶液中可以结晶出一种9水合物。这个盐对于研究水合 Fe^{3+} 离子来说是一个重要试剂，因为高氯酸根离子具有极低的配位能力。

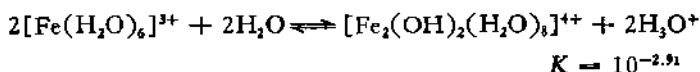
2. 铁(III)的配位化合物

铁(III)的络阳离子

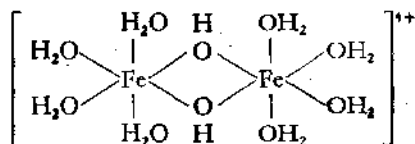
6水合离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 这个淡紫色离子出现在固体状态的铁(III)矾中和含低配位能力阴离子的铁(III)盐的酸性溶液中。它的主要化学特性是具有高的酸度，因而它在水溶液中的水解作用曾成为详细研究的课题。初步水解的平衡如下：



羟化缔合反应



也是很重要的水解反应步骤，在其中的双核阳离子据认为有如下的结构：



因而这些溶液是强酸性的，如果将溶液的pH增至高于2，于是就生成了较大的聚结体(即高度缩合的物种)直到最后生成胶态的凝胶，并沉淀出水合氧化铁(III)。在一定pH范围内对高氯酸铁(III)溶液的磁性研究曾指出 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子是顺磁性的，其 $\mu_{\text{eff}} = 5.82\text{BM}$ ，而上述双核阳离子却是反磁性的，这是由于相邻

铁原子之间交换相互作用的结果。部分水解阳离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ 的黄色则是由于电荷转移吸收拖尾进入了可见光区而造成的,加入硫酸或高氯酸可使之脱色。但在有配位阴离子存在下,电荷转移光谱则是由于配位阴离子取代了一个或多个水分子形成新络合物而导致的,例如氯化铁(III)溶液是黄色的,这是由氯络合物造成的,而在硫氰酸根离子存在下则是生成了血红色的 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$ 。

其它阳离子物种 尿素可以生成六配位的铁(III)阳离子 $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6]^{3+}$,可以分离得到它的氯化物或高氯酸盐。这些化合物是高自旋的,室温磁矩在 5.95BM 范围内。配体尿素是通过氧原子配位的。在水溶液中 Fe(III) 不与单齿氮配体生成很稳定的络合物。氨合物 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ 仅能在氨气中生成,它们会立即被水分解生成水合氧化物,此外,这些氨合物在室温下都有很高的氨离解压。螯合型氮配体能与 Fe(III) 生成较稳定的络合物,例如 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{3+}$; 这些强场配体生成低自旋络合物,它们对其它配体的取代反应呈显惰性,能够同大阴离子如高氯酸根从溶液中沉淀出来。已知有一些含有这些配体和氟离子的混配阳离子络合物,例如 $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ 和 $[\text{Fe}(\text{biPy})_2(\text{CN})_2]\text{NO}_3$ 。这些络合物也是低自旋的,室温磁矩约为 2.35BM。螯合型的联肼, *o*-苯撑双(二甲基肼)能和卤离子一起与 Fe(III) 生成类似络合物,如 $[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ 。但 Fe(III) 与含氧配体生成最稳定的络合物,大多数这类络合物是阴离子型的,不过三核的羧酸基络合物则是阳离子型的如 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOR})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{+}$ 。

铁(III)的电中性络合物

铁(III)的卤络合物 氯化铁(III)能与含氧和含氮给体原子的广泛有机分子生成络合物。大多数这些络合物被看成是加成化合物,它们的结构往往是未弄清楚的。醇类生成化学式为 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{ROH}$ 的化合物,醚类生成 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{R}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ 。在氯化氢存在下这些后述化合物生成氧鎓盐,例如 $[\text{M}_2\text{OH}][\text{FeCl}_4]$ (生成自 FeCl_3 和 Me_2O)。醛类和酮类也生成类似加合物,这些

加合物常常是在一种溶剂如苯中通过组分的直接相互作用来制备的，它们的特点是极容易发生水解反应。磷氧化物与磷硫化物也能同 FeCl_3 生成络合物，例如黄色的 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{Ph}_3\text{PO}$ 。氯化铁(III)同酚类的颜色反应长时间以来被用作检试酚的特效反应；虽然往往是由于生成了电荷转移络合物，但在有些情况中是酚被氧化成有色的衍生物了，例如 β -萘酚被氧化生成绿色的 β -联萘酚。

氮给体往往生成阳离子络合物，但胍和 1, 1-二甲基胍是例外，因为它们把 Fe(III) 还原为 Fe(II) 了。氯化铁(III)与三苯基胍或三苯基胍在乙酸乙酯中反应生成络合物 $[\text{FeCl}_3(\text{EPH}_3)_2]$ (E = P 或 As)，但用甲醇为溶剂时则生成四氯合铁酸根阴离子，即 $[\text{MePPh}_3][\text{FeCl}_4]$ 。与取代胍生成的络合物 $[\text{FeCl}_3(\text{胍})_2]$ 或许更好把化学式写成含四氯合铁(III)酸根阴离子的化合物，即 $[\text{FeCl}_2(\text{胍})][\text{FeCl}_4]$ 。

氧和硫配体的铁(III)螯合物 铁(III)与螯合型含氧配体，如 β -二酮和水杨酸衍生物之间能生成稳定络合物。乙酰丙酮合铁(III) $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCH} \cdot \text{COCH}_3)_3]$ 是通过氯化铁(III)、乙酰丙酮和一种碱(往往是乙酸钠)之间的水溶液反应来制备的，或将五羰合铁在加热回流下与乙酰丙酮反应来制备。它从乙醇中结晶为红色棱晶(熔点 179°C)，它能溶于乙醚和苯中，但略溶于水和正庚烷中。晶体结构测定表明铁原子被来自 3 个螯合剂分子的 6 个氧原子以正八面体的形式包围着， $\text{Fe}-\text{O}$ 键长为 195pm 。它是高自旋的，在 82 和 302K 之间的磁矩为 $\mu_{\text{eff}} = 5.90\text{BM}$ 。三(乙酰丙酮基)合铁(III)的水溶液是电的非导体，煮沸时或加碱即分解而生成水合氧化铁(III)；但它们对酸则较稳定。与苯基胍反应时则 Fe(III) 被还原而生成 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{PhNHNH}_2)_2$ 。

铁(III)能够同西佛碱生成许多络合物，与水杨醛亚胺生成的络合物包括两个类型(图 1.29)。它们是通过西佛碱与一种铁(III)盐在乙醇溶液中的直接反应来制备，或是通过三(水杨醛基)合铁(III)与相应胺的反应来制备(第一类型用 RNH_2 ，第二类型用

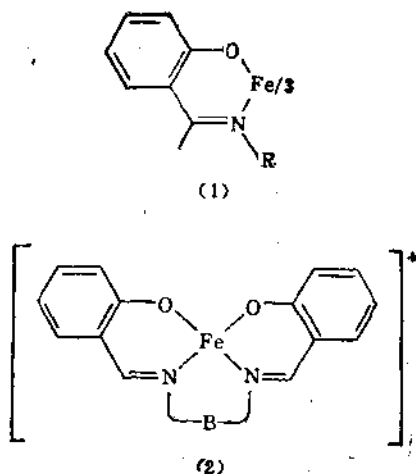


图 1.29 铁(III)的西弗碱络合物

$B(NH_2)_2$, 见图 1.28)。这些络合物都是高自旋的。还有一些双核络合物, 例如 $[FeSal_2en]_2O$ (方括号中的式子代表两个图 1.28(2)所示的单位, 在其中 $B = CH_2CH_2$), 它在 80K 的磁矩约为 0.6BM 和在 298K 的磁矩为 1.9BM。人们认为在这些化合物中含有一个直线形的 $Fe-O-Fe$ 系统, 通过此系统发生了磁交换相互作用。

双齿硫给体的铁(III)螯合物在若干方面是引人注目的。二烷基二硫代氨基甲酸根合铁(III) $[Fe(S_2CNR_2)_3]$ 是通过一种铁(III)盐和二烷基二硫代氨基甲酸钠在水溶液中的反应来制备的, 它们是黑色晶体。它们的室温磁矩介乎于高和低自旋八面体络合物的磁矩之间, 与预期的相符, 并决定于 R 取代基的化学本性。在苯溶液中它们保持有此反常磁矩, 而在此溶液中溶剂和络合物都是单分子的, 因而这些磁矩不会是通过反铁磁性交换作用而产生的。在这些化合物中存在着自旋能态 $S = 1/2$ 和 $S = 5/2$ 之间的热平衡。当向这些络合物的苯溶液中加入浓氢卤酸时, 生成了黑色化合物 $[FeX(S_2CNR_2)_2]$ 。这些产物是具有四方锥状结构的

五配位铁(III)络合物的例子(图 1.30)。铁原子处在硫原子平面上方的 63pm 处。这个化合物在固态中是单分子的,它们在溶液中的室温磁矩依不同化合物而在 3.88 至 4.05BM 之间变化。根据它们的立体结构预期它们有 3 个成单电子和没有轨道运动对磁性的贡献。

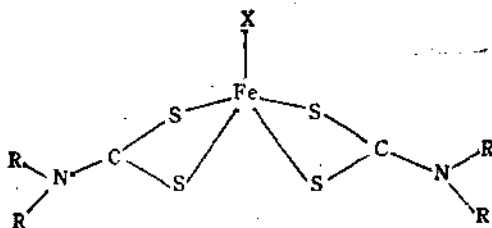


图 1.30 卤双(*N,N*-二甲基二硫代氨基甲酸根)合铁(III), ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

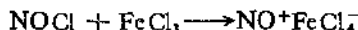
铁(III)的阴离子络合物

卤络合物 铁(III)的卤络合物随着卤离子易被氧化程度的加大而稳定性递降。例如 Fe(III) 没有络合碘化物,已报道的一些溴络合物是热不稳定的,容易分解放出溴并生成 Fe(II) 化合物。

氟络合物主要分成三类: M_3FeF_6 , $\text{M}_2\text{FeF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 和 M^+FeF_4^- 。水合氧化铁(III)与碱金属氟化物在氢氟酸水溶液中的反应主要生成水合的五氟合铁(III)酸盐,例如 $\text{Na}_2\text{FeF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。这个水合络合物可以通过熔态二氟化氢钾的处理而转化成六氟合铁(III)酸盐。铵盐 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 是立方晶系的,而钾盐 K_3FeF_6 则有略变形的立方单元晶胞,这些化合物的室温磁矩在 5.9BM 左右。使用摩尔比 1:1 的 1 价阳离子和铁(III)的氟化物在氢氟酸水溶液中可以制得四氟合铁(III)酸盐。

像氟络合物一样,主要的氯络阴离子是: FeCl_4^{3-} , $[\text{FeCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 和 FeCl_4^- 。但与氟络合物不同的是,四面体物种 FeCl_4^- 是最容易制得的络合物,由于 FeCl_3 易溶于水和乙醇,曾已从氯化铁(III)和有机碱盐酸盐的乙醇溶液中制得大量的四氯合铁(III)酸

盐 $(\text{BH})\text{FeCl}_4$ (黄色)。 FeCl_4^- 离子也可以在盐酸水溶液中生成并能被乙醚萃取,这个性质已被应用于许多种溶剂萃取工艺中。这个离子也可以在含氯的非水溶剂中生成,有时直接反应可以生成固体的四氯铁(III)酸盐,例如



对 $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{FeCl}_4]$ 晶体结构的测定证实, FeCl_4^- 离子是四面体状的。在这个化合物中,它有些变平展了,其中的 $\text{Cl}-\text{Fe}-\text{Cl}$ 键角为 114.5° 和 107° , $\text{Fe}-\text{Cl}$ 键长为 $219 \pm 3 \text{ pm}$ 用电荷为 $3+$ 的大阳离子如 $[\text{Co}(\text{pn})_3]^{3+}$ ($\text{pn} = 1, 2$ -丙二胺)或 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 可以从水溶液中沉淀出淡黄色的六氯合铁(III)酸盐,但 FeCl_4^- 离子能否存在于溶液中是存疑的。不过从氯化铵和氯化铁(III)的浓水溶液中可以生长出水合五氯铁(III)酸盐 $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体。

从溴化铁(III)的乙醇溶液中可以制备出棕色的四溴合铁(III)酸盐,如 $\text{Et}_4\text{N}[\text{FeBr}_4]$ 。在溴化铁(III)与单质溴在乙腈溶剂中的奇特反应中也可以得到 FeBr_4^- 离子,所得产物的化学式可以写成为: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})_5][\text{FeBr}_4]_2$ 。

氰络合物 最重要的铁(III)氰络合物是六氰合铁(III)酸根阴离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。它的钾盐(铁氰化钾赤血盐)总是通过六氰合铁(II)酸钾用氯气或电解的氧化作用来制备的。它生成为红色斜方系的无水晶体,它在 300K 的磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 2.25\text{BM}$, 在 2125 cm^{-1} 处显有单一氰离子的伸缩谱带和 $\nu(\text{M}-\text{C})$ 出现在 389 cm^{-1} 处。与相应铁(II)络合物不同, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 是有毒的, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 比 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 离子更容易水合(水合成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$)。在碱溶液中,它是一种强氧化剂,可以把铬(III)氧化成铬(VI)酸盐。它与热稀硫酸反应放出氰化氢;与浓硫酸反应放出一氧化碳。

碱金属和碱土金属的六氰合铁(III)酸盐在水中产生黄色溶液。其中的一些盐结晶成黄色水合物,例如, Li 盐, $4\text{H}_2\text{O}$; Na 盐, $2\text{H}_2\text{O}$; NH_4 盐, $3\text{H}_2\text{O}$; Ca 盐, $10\text{H}_2\text{O}$ 和 $12\text{H}_2\text{O}$ 。它的银盐和重金

属盐一般是不溶的；它的铁(II)盐已在前节中讨论过。它的钾盐与浓盐酸作用可以得到自由酸 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。它在水溶液中显示为一种强三元酸。

已知有许多 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 型的取代产物。以光、热或稀酸作用于六氰合铁(III)酸盐可以容易地得到 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 水合五氰合铁(III)酸盐的深紫色晶体。以亚硝酸或次溴酸盐对 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{2-}$ 进行氧化可以得到 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{2-}$ 离子。这个一氨五氰合铁(III)酸根离子与叠氮离子反应可以得到深紫色络离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{2-}$ 和与硫氰酸根离子反应得到深蓝色的 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SCN}]^{2-}$ 络离子。

硫氰酸根络合物 除了水硫氰酸根合铁(III)阳离子物种之外，Fe(III)还生成六硫氰酸根合铁(III) $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ，从水合氧化铁(III)在硫氰酸水溶液中并加入碱金属硫氰酸盐，可以分离得到这个络离子的碱金属盐。这些盐是亮红色的，易溶于水，从水溶液中结晶成水合物： $\text{Na}, 12\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{K}, 4\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O}$ 。在水溶液中此络离子会发生离解，过量硫氰酸根离子可以抑制离解作用。

含氧酸根络合物 铁(III)离子很容易同氧给体阴离子，如磷酸根、羧酸根、羟基羧酸根和苯氧基生成络合物。

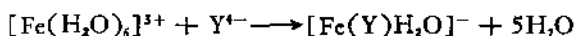
磷酸对氯化铁(III)溶液的脱色作用曾成为许多研究工作的主题。无疑在溶液中生成了磷酸根络合物，但此络合物的本性曾成为争论的问题。在氯化铁(III)和磷酸的等摩尔混合物中存在有 $[\text{FeHPO}_4]^+$ 络阳离子；但磷酸铁(III)在磷酸的溶液中却存在有 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]^{4-}$ 或 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_3]^{3-}$ 阴离子。焦磷酸也同铁(III)生成强络合物，其结构型式为 $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{5-}$ 。

绿色的三(草酸根)合铁(III)络合物含有 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 离子，向铁(III)盐溶液加入过量碱金属或铵的草酸盐即可容易地得到此草酸根络合物。制备 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的一种方便的实验室方法是将草酸铁(II)悬浮在草酸钾溶液中，然后加入过氧化氢和草酸进行处理。此绿色晶体具有光敏性，在光照下铁(III)离子将草酸根离子氧化成二氧化碳，留下黄色的草酸铁沉积物：



这个络合物是高自旋的，在 300K 的磁矩为 5.90BM。三草酸根合铁(III)离子可以拆分为旋光异构体，但在室温下在少于 1h 内它们就发生混旋作用。还知道 Fe(III) 能生成酒石酸根、丙二酸根、邻苯二氧基等络合物，邻苯二氧基络合物有黄色的 $\text{M}^+[\text{Fe}(\text{cat})_2]^-$ 和琥珀色的 $\text{M}_2^+[\text{Fe}(\text{cat})_3]^{2+}$ (H_2cat = 邻苯二酚)。

乙二胺四乙酸 (EDTA = H_4Y) 在溶液中与铁(III)生成七配位络合物 $[\text{Fe}(\text{Y})\text{H}_2\text{O}]^-$ ，这个离子也存在于琥珀色的铷盐 $\text{Rb}[\text{Fe}(\text{Y})\text{H}_2\text{O}]$ 的晶体结构中，



这个离子的结构对氧原子来说大致是个五角双锥体，两个氮原子处于铁的近邻。

3. 铁(III)络合物的电子结构

高自旋络合物

自由铁(III)离子的基组态为 $3d^5$ 。在高自旋络合物中 ($S = 5/2$) 产生一个 ^6S 自由离子基项。由于这是来自于 d^5 的唯一六重项并且由于它在晶体场中不分裂，所有的高能谱项对基态都具有不同的自旋多重性，因而所有的电子跃迁都是自旋禁阻的，以至这些络合物的光谱中配位场谱带都是很弱的。 d^5 离子的全能级图在有关文献中均有载列^[10-12]这个能级图对八面体场和四面体场来说都是一样的。在这里应指出的是，总共有 10 个可能的跃迁；表 1.13 汇列了一些高自旋络合物和它们电子跃迁的指认。这些指认必须看成是试行的；这些光谱常常未能很好地解释，并且会由于有电荷转移谱带而变得复杂化了。电荷转移谱带往往掩盖了高能

- 1) T. M. Dunn: Modern Coordination Chemistry, Interscience, p. 229, 1960.
- 2) A. B. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, p. 109, 1968.
- 3) B. N. Figgis, Introduction to Ligand Fields, Interscience, p. 163, 1966.

表 1.13 高自旋铁(III)络合物的电子光谱 (cm^{-1})

络合物	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G)$	${}^4T_1(G)$	${}^6A_1, {}^6E(G)$	${}^4T_2(D)$	${}^6E(D)$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	12 600	18 500	24 300 24 600		
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6]^{3+}$	12 500	17 100	23 100 23 400		
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	10 700	15 200			
FeF_6^{3-}	14 200	19 700	25 400	28 800	30 200
FeCl_4^{2-}		18 730	22 080		
FeCl_4^-		13 700	14 500	16 100	16 600
FeBr_4^-	11 700	12 700	13 200	14 100	14 500

a. C. K. Jorgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, p. 292, Pergamon, 1962.

b. W. E. Hatfield, R. C. Fay, C. E. Pfluger and T. S. Piper, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 265(1963).

c. B. J. Hathaway and D. G. Holah, *J. Chem. Soc.*, 2408 (1964); A. P. Ginsberg and M. B. Robin, *Inorg. Chem.*, **2**, 817(1963).

自旋禁阻谱带。例如,在铁(III)的氯络合物中,电荷转移谱带在 $22\,000\text{--}23\,000\text{cm}^{-1}$ 区间开始; 在溴络合物它们出现在 $17\,000\text{--}18\,000\text{cm}^{-1}$ 区间。四面体物种如 FeCl_4^- 在可见区有窄的谱带和在紫外区有若干宽的谱带;这后述的强谱带出现在 $41\,300$, $31\,700$ 和 $27\,500\text{cm}^{-1}$ 处,它们曾被用来检出和测定这个离子。

具有立方对称高自旋铁(III)络合物的磁性是非常简单直接的。由于基项为 ${}^6A_1$, 可预期其磁矩应接近于唯自旋值的 5.92BM 并与温度无关,对磁性稀释络合物的实验结果与此相符,

低自旋络合物

与强场配体 (CN^- , Phen, dipy 等)配位时,铁(III)八面体络合物属于低自旋型(d_0^2),于是其基项为 ${}^1T_{2g}$ 。这个基项是轨道简并的,因而其磁矩高于有一个成单电子的自旋值 (1.75BM),室温磁矩的典型值在 2.3BM 左右。这个磁矩也随温度而变,这种变化对于测定低对称组分对配位场的贡献是有用处的。

在中间场的情况中,如果配位场强度与 d^5 组态的电子平均配对能处于同一数量级时,则两个自旋能态会处于热平衡之中。这

样一种情况出现在如二烷基二硫代氨基铁(III)酸根络合物 $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]$ 中, 在这里 Fe(III) 原子八面体地被 6 个硫原子所包围。这种情况必须与铁原子通过四方锥配位而有的四重态基项 ($S = 3/2$) 区别开来。

低自旋铁(III)络合物的电子光谱未能妥善地表征, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的光谱曾被测量过, 但谱带指认工作存在一些疑问, 因为存在着很强的电荷转移谱带。

1.2.4 铁的高氧化态化合物(+4, +5, +6)

很奇怪的一点是, 铁的高氧化态 $\text{Fe(IV)}d^4$ 和 $\text{Fe(V)}d^3$ 出现在与氧相结合的离子中, 但未与氟发生此种情况。

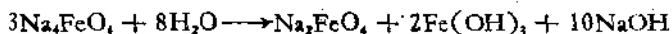
1. 铁(IV)化合物

铁(IV)酸盐

文献中已报道过多种铁(IV)酸盐, 包括 $[\text{FeO}_3]^{4-}$, $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{FeO}_3]^{6-}$ 阴离子。用氧在 700—800°C 氧化水合氧化铁(III)和碱土金属氧化物或氢氧化物的混合物可以制得铈盐和钡盐 Sr_2FeO_4 和 Ba_2FeO_4 , 例如



用甲醇萃取过量的氧化铈和氧化钡后, 可从反应混合物中将铁(IV)酸盐分离为精细的黑色晶体。将摩尔比 4:1 的氧化钠和氧化铁(III)混合物放在氧气流中加热至 450°C 可以同样地制得钠盐 Na_4FeO_4 。它在稀碱溶液中立即歧化:



这些铁(IV)酸盐并不含有独立的 FeO_4^{4-} 离子, 但最好可以看成是混合氧化物。有趣的是已有报道说制得了铁(IV)氧化物 FeO_2 。五羰合铁与二氧化氮的气相反应产生一种黄色粉末, 其化学式为 $[\text{FeNO}_3]\text{O}$; 它在 400°C 热分解产生的残渣为 $\text{FeO}_2 \cdot \text{FeO}$, 的磁矩为 4.91BM, 这与预期的四个成单电子唯自旋的磁矩值是极接近的。

铁(IV)的联三取代络合物

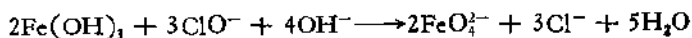
八面体络合物 $[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{X}_2]^{2+}$ (diars 联肿= *o*-苯撑双二甲基肿; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 是用浓硝酸氧化相应的铁(III)络合物 $[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{X}_2]^+$ 而得到的产物。这些阳离子当与反磁性阴离子(例如 BF_4^-) 相结合时,在 80—300K 对它们的磁性研究表明有两个成单电子,这与有很大四方变形的低自旋 d_5 组态是相符的。红外光谱表明卤原子处于反式位置。 $[\text{Fe}(\text{diar})_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)_2$ 是一种黑色粉末,熔点 190℃ 并分解,有强吸潮性,但在没有光照下,在真空中可保存一短时间。它不溶于非极性溶剂中,但微溶于硝基甲烷中,在此溶剂中它是一种 1:2 电解质,溶液在超过 30min 时即分解。

2. 铁(V)化合物

这个氧化态仅存在于铁(V)酸盐中。钾盐 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 可以通过铁(VI)酸钾 K_2FeO_4 在 700℃ 的热分解或 K_2FeO_4 与 KOH 在 600—700℃ 的反应来制备。超过 700℃ 时它分解为 KFeO_3 、氧化钾和氧。氧化铁(III)与氢氧化铷在氧气流中以 600℃ 反应所得产物约含 90% 的 Rb_3FeO_4 ; 当将此产物放在氮气流中加热至 350℃ 则得到纯净的 Rb_3FeO_4 。当将 Na_3FeO_3 在高压 (120atm) 氧气中加热可以得到不纯的铁(V)酸钠 Na_3FeO_4 。

3. 铁(VI)化合物

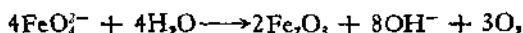
铁(VI)酸盐曾被详细研究过,因为它容易制得,无论在水溶液中,还是高温熔盐反应它都是可以制备的。将水合氧化铁(III)悬浮在浓碱液中并用次氯酸盐为氧化剂进行氧化,是制备 K_2FeO_4 和 Na_2FeO_4 等碱金属铁(VI)酸盐的最好方法:



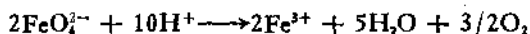
在碱性溶液中,对铁(III)盐进行阳极氧化也可以得到铁(VI)酸根离子。将铁卷屑与硝酸钾共熔可以得到少量的铁(VI)酸钾,将氧化铁(III)与过氧化钠共熔,然后用冰冷的水提取产物可得

Na_2FeO_4 溶液,

碱金属铁(VI)酸盐是紫红色的,从它们的水溶液中可以沉淀出相应的钙盐、锶盐和钡盐。铁(VI)酸根离子在碱性溶液中稳定,不过会发生缓慢的分解作用:



向溶液中加入高碘酸盐可使它保持稳定好几个小时。在中性或酸性溶液中它即快速分解:



因此铁(VI)酸盐是极强的氧化剂,例如它们在室温下能将氨氧化成氮。固体铁(VI)酸盐热分解时最后生成氧化铁(III)、金属氧化物和氧,但在较低温度下可以得到中间价态的铁(V)酸盐和铁(IV)酸盐。

铁(VI)酸盐含有独立的四面体 FeO_4^{2-} 离子;其钾盐与硫酸钾和铬酸钾是异质同晶的。铁(VI)酸钾盐和铯盐的磁化率曾被测量过,磁矩处在 2.8—3.06BM 范围内,与预期的磁稀释的 d^2 系统相符。其电子光谱在 $12\,720$ 和 $19\,600\text{cm}^{-1}$ 处显有两个宽谱带(含有一些精细结构),这些谱带被指认为 $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ 和 $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$ 跃迁。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar et al, Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, Vol. 3, pp. 979—1052, 1973.
- [2] F. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed., John Wiley and Sons, pp. 749—765, pp. 1049—1079, 1980.
- [3] 冶金工业部,《前进中的中国钢铁工业》,1991.
- [4] 《化学发展简史》,科学出版社(1980).

27.2 钴

2.1 钴元素和单质

2.1.1 钴的发现史

钴为英语 cobalt 的音译, 德文原型为 Kobalt, 源出希腊语 cobalos, 意为矿山。其德文词汇系指一个善于恶作剧的幽灵 (gnomes 和 goblins), 在 Saxony 地方的德国矿工把这个术语应用于称谓某些能伤害矿工手足的矿石, 此术语便曾在欧洲广为使用。这类矿物后来被发现是砷钴矿。

钴的化学和冶金学大概是在 16 世纪中叶开始的, 但早在公元前 1450 年的埃及人和巴比伦人制造的陶器中已经用到钴颜料。钴盐可使陶瓷釉染上蓝色, 与镍、铬或锰化合物混配, 可以调配出由蓝至绿的所有色调。我国在元朝 (13 世纪) 也已懂得用钴土矿作颜料烧制釉下彩青花瓷器的技艺。

瑞典化学家 Brandt 在 1735 年发现了钴元素, 在 1780 年瑞典化学家 Bergman 详细研究了 this 新金属的性质。在 19 世纪中叶开始出现把钴电镀到金属上的工作, 本世纪初把钴应用于制合金钢和其它合金等方面的工作兴起。在 1917 年 Honda 宣布发现了含钴的永磁合金, 到了 1935 年永磁合金进一步得到发展, 衍生出一系列铝镍钴永磁材料 (含 Al, Ni, Fe, Co), 后来又合成出新型的钐钴永磁合金, 钴已成为一种重要的战略金属。

2.1.2 钴的存在和分布

钴在地壳中的重量丰度约占 0.001%, 分布很广。陆地已探明的可开采钴储量约为 $3-4 \times 10^4 \text{t}$, 远景储量 $4-5 \times 10^5 \text{t}$ 。其中约 65% 分布在古巴、新喀里多尼亚 (New Caledonia, 非洲) 等地的含

镍红土矿中,这类矿一般含钴 0.1—0.25%。但目前世界钴生产的重要原料是扎伊尔和赞比亚的铜钴矿,钴品位约 0.1—0.5%,个别达 2%。赋存于加拿大、俄罗斯等的铜钴矿也是当前很重要的资源。摩洛哥(砷钴矿)和芬兰(钴硫化矿)的火山沉积型矿床储量都不大。钴矿物的分布、组成和性质汇列在表 2.1 中。

据估算,海底锰结核中钴储量约 $58 \times 10^7 \text{t}$ 。

我国的钴资源丰富,但品位低,且多为共生矿,主要分布在铜-镍硫化矿、铁矿(如攀枝花)以及长江流域的硫化铜矿中。1979 年统计钴总储量 $87.12 \times 10^4 \text{t}$,其中工业储量 $26.05 \times 10^4 \text{t}$ 。金川与镍伴生的钴金属储量 $16 \times 10^4 \text{t}$ 。

2.1.3 钴的生产及消费

世界钴的生产主要集中在扎伊尔(生产能力占世界的 50% 以上)、赞比亚 (3600t/a)、加拿大 (~2500t/a)、芬兰 (1500 t/a)、法国(1500t/a)、日本靠进口原料,生产能力大于 3000t/a。1980 年世界钴产量为 25 444t,1982 年仅 14 500t。

原苏联钴的生产(包括用古巴的原料)1981 年为 3750t,1982 年为 3950t。

由于资本主义世界连续经济衰退,使世界钴的消费连年下降,1979 年为 26 500t (其中西方国家为 23 000t),1980 年为 22 500t,1981 年为 19 500t。

近几十年内,世界不会出现钴资源不足的问题;目前钴的生产能力大大超过了需求量。近年来钴价不断下跌,1982 年曾一度降到 3.75 美元/磅的历史最低水平,严重妨碍了钴工业的发展。只要钴价能回升到合理程度,钴的产量可迅速回升。

我国现有的钴冶炼能力约 900 余吨钴/a(1984 年资料),其中从钴硫精矿中提钴能力约 250 t/a,从进口砷钴矿中提钴能力 450t/a,从镍系统钴渣中提钴能力约 225t/a。近年来已停止进口砷钴矿。目前我国每年生产的钴量只有 300t 左右,而我国的钴年需用量为 800—1000t,70% 的钴需要进口。

表 2.1 钴矿物的存在、分布和性质

矿 物	纯矿物化学式	所含元素的百分比 (%)				比重	产 地
		Co	Cu	S	As		
硫铜钴矿 carrollite	$\text{CuS} \cdot \text{Co}_2\text{S}_3$	38.0	20.5	41.5	—	4.84	安卡纳 罗得西亚
硫钴矿 linnaeite	Co_2S_4	57.9	—	42.1	—	4.90	钴含量从 31—40% 变化, 决定于 $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 含量, 扎伊尔, 美国密苏里
钴不足的方钴矿 smaltite	CoAs_2	28.2	—	—	71.3	6.50	德国、加拿大、摩洛哥
方钴矿 skutterudite	CoAs_3	20.8	—	—	79.2	6.79	摩洛哥、挪威
辉钴矿 cobaltite	CoAsS	35.5	—	19.3	45.2	6.3	加拿大、缅甸、澳大利亚
锰钴矿 asbolite	$\text{CoO}_2 \cdot \text{MnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	35.0	—	—	—	11	新喀里多尼亚、北罗得西亚
羟氧钴矿 heterogenite	$\text{CoO} \cdot 2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	57.3	—	—	—	—	钴含量 4—35% 扎伊尔
钴华矿 erythrite	$3\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	29.5	—	—	25.0	3.0	加拿大、德国、摩洛哥

2.1.4 钴的用途

钴消费中约 70% 是金属态钴, 主要用于超级耐热合金、工具钢、硬质合金、磁性材料等方面。以化合物形式(催化剂、干燥材料、试剂、陶瓷釉等)消费量约 25%, 其余约 5%。近几年新发展的稀土-钴永磁材料以及在高级电子设备中应用, 可能为钴的未来消费开辟出新的重要领域。

2.1.5 国内外钴冶炼技术现状和发展趋势

虽然钴的生产和市场不断变化, 特别是 80 年代以来的市场不景气, 但钴的生产工艺和科学研究仍在积极发展, 一些国家仍然在扩大钴的生产。

我国的钴工业在建国前完全是空白, 随着国民经济的发展, 从 60 年代开始逐渐建立了一批处理钴土矿、含钴黄铁矿、砷钴矿和镍系统钴渣的工厂或车间, 形成了我国自己的钴冶炼生产体系。70 年代以来立足于国内资源, 大搞综合利用, 进行了大量的科学研究和工艺改革, 冶炼技术取得了迅速发展, 有不少技术已经接近或赶上了世界先进水平。

国内外钴冶炼技术及发展概况可归纳如下:

1. 铜-钴矿的冶炼工艺已标准化

扎伊尔和赞比亚的铜-钴矿选出精矿品位铜 20—40%, 钴 2—4%。硫化精矿采用“硫酸化焙烧—浸出—电沉积”工艺, 氧化精矿直接浸出, 由于矿石品位高, 该工艺生产效果很好, 可称之为“标准化”流程, 世界一半以上的钴是用该工艺生产的。工艺的特点是流程简单, 金属回收率高, 但仅适用于这种特定的矿石类型。

2. 普遍重视铜-镍矿火法冶炼中钴的回收

这类矿石大都采用造硫熔炼法, 一般经熔炼吹炼后, 进入高硫中的钴不到 50%, 70 年代末, 由于世界钴的短缺和高价, 使许多铜

镍厂注意加强钴的回收。提高钴回收率的主要途径是改善熔炼和冰铜吹炼工艺,进行炉渣贫化。例如加拿大鹰桥镍公司通过保持高镍中一定的铁含量(2—2.5%),改善转炉作业,使钴的回收率从原来的45%提高到了55%。澳大利亚西部矿业公司和芬兰奥托昆普公司都是闪速熔炼,采用炉渣贫化,钴进入高镍的回收率分别达到60%和50%。

前苏联的钴资源主要靠镍矿,故一直重视转炉渣贫化。采用电炉和/或转炉贫化。电炉贫化用焦炭和黄铁矿作添加剂,转炉渣贫化用冰铜作钴的捕收剂。贫化作业可以从转炉渣中回收约70%的钴。

我国铜镍精矿采用电炉熔炼,从镍电解系统钴渣中回收一部分钴,而镍冶炼过程中约70%的钴进入转炉渣,以前转炉渣无贫化处理,钴冶炼回收率只有30%。经小型和半工业试验,转炉渣采用“电炉贫化—钴冰铜缓冷及选矿—富钴合金加压酸浸—P507分离钴镍产出氧化钴”的流程,可使钴回收率提高到50%。按这个流程设计建设的金川冶炼厂第二钴车间已于1985年投产。金川冶炼厂由镍系统钴渣和转炉渣提制氧化钴粉的工艺流程分别示意于图2.1和图2.2中。

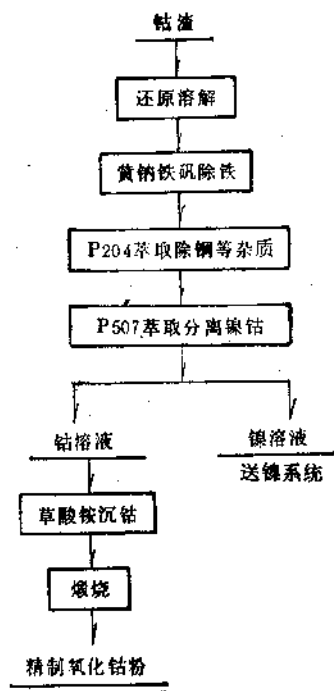


图 2.1 由镍系统钴渣提取氧化钴粉的流程

3. 红土矿还原焙烧-氨浸工艺钴回收的改进

红土矿用火法处理生产镍铁时钴不能单独回收,在造钕熔炼

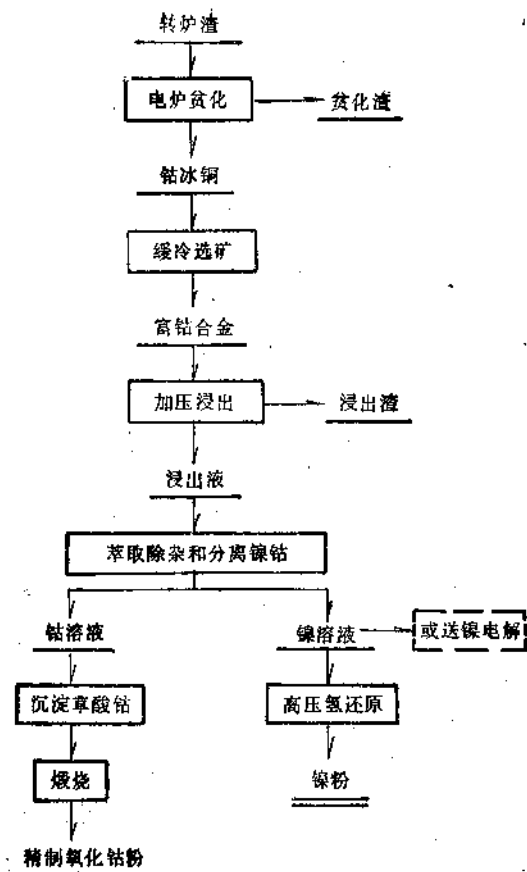


图 2.2 由转炉渣提钴工艺的原则流程

时钴的回收方法与铜-镍矿的情况类似。还原焙烧-氨浸法是卡隆教授发明的,最早在古巴尼加罗矿采用。尼加罗厂钴最终进入氧化镍产品中,也未单独回收。70年代投产的菲律宾马林杜克公司和澳大利亚昆士兰镍公司采用硫化氢从浸出液中选择性沉淀出镍-钴混合硫化物送日本处理,使钴可单独回收,这比尼加罗流程进步了。该工艺有一个严重缺点,镍钴回收率不高,一般镍回收70%,钴不超过50%。美国环球石油公司研究了一种改良的还原焙烧-氨

浸法,在焙烧时添加硫和卤化物,使钴回收率达 70%,镍达 90%。

4. 湿法处理钴镍中间产品,改善钴的回收

传统的高镍处理过程是磨浮—硫化精矿死焙烧—还原成阳极—电解,过程中钴进入电解液,再沉淀出钴渣作为提钴的原料。由于该工艺流程长,钴回收率很低,60年代后新上的镍精炼厂基本上采用湿法工艺处理镍钴硫化物中间产品,主要有两个系统:(1)高压酸浸,例如日本住友公司和矿业公司、美国阿麦克斯公司、南非马赛-吕斯腾堡公司等;(2)氯化物浸出,如鹰桥镍公司的半工业精炼厂,法国勒哈弗尔-桑多维尔精炼厂。湿法工艺回收率高,产品方案灵活(电钴、氢还原钴粉、各种钴化合物)。

5. 镍钴分离技术的新进展

在湿法冶金中镍钴分离是最困难作业之一。过去这方面国内外都做了大量研究工作,主要可以分为两类:化学沉淀法和溶剂萃取法。工业上常用的化学沉淀剂有 Cl_2 , NaClO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等。用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作沉淀剂原来有奥托昆普公司、阿麦克斯公司和马赛-吕斯腾堡公司。从 1980 年起,阿麦克斯公司用过硫酸铵代替 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作沉淀剂,主要是因为过硫酸铵来源容易。溶剂萃取法中,在氯化物系统中用叔胺作萃取剂效果很好。在硫酸盐系统中,最早用有机磷酸作萃取剂,效果不够理想。近几年在用含磷萃取剂方面的研究工作取得了新进展。1978 年起,日本矿业公司采用的 PC88A,我国采用的 P507 都属于有机磷酸萃取剂,分离系数可与氯化物系统用叔胺类萃取剂相比美。新近又出现了有机次磷酸萃取剂(Cyanex 系列),分离效果很好。80 年代初期,北京大学将串级萃取技术应用于镍钴分离,南开大学用大孔阳离子交换树脂分离镍钴,都取得了极好的效果。

6. 从各种含钴炉渣中回收钴

芬兰奥托昆普公司和原民主德国曼斯费尔德公司联合研究从

铜鼓风炉渣和炉瘤中提取钴获得成功。原料含钴 1.5%，采用稀酸和浓酸 (H_2SO_4) 两段浸出工艺。工厂设计每年处理 40 000 t 炉渣，回收 500 吨钴，1977 年投产。赞比亚和印度研究过从转炉渣回收钴的问题。印度还用还原焙烧和三氯化铁浸出法处理铜转炉渣，可浸出铜 80%，镍 95% 和钴 80%。我国大冶冶炼厂等单位，为从铜转炉渣回收钴进行了大量研究工作，现采取电炉贫化，所得铜钴冰铜与钴硫精矿混合进行硫酸化焙烧，焙砂浸出，再萃取分离，制取氧化钴粉，钴回收率为 70% 左右。

7. 从含钴黄铁矿回收钴

芬兰科科拉厂用硫酸化焙烧—浸出法处理钴硫精矿，原料含钴 0.7%，浸出率 92%。我国葫芦岛锌厂钴硫精矿含钴 0.2—0.3%，经硫酸化焙烧后浸出率一般在 80% 以上。这些低品位的原料能达到如此指标还是少见的。原联邦德国杜依斯堡铜公司用中温氯化从黄铁矿烧渣中每年约回收 300 吨钴。我国南钢钴车间也用类似焙烧法，湖北光化也从烧渣中回收少量（硫化）钴。我国这些钴厂很小，但有它的特点和意义：（1）原料品位低（0.3% 以下），这在国外是不单独处理的；（2）溶液处理过程中用萃取技术（南钢用 P204 分离镍钴，葫芦岛锌厂用脂肪酸萃取除铜、铁）；（3）综合利用了这部分钴资源；（4）为我国未来钴工业发展提供了技术储备。

8. 稳步发展的再生钴回收工业

近几年原生钴产量大幅度下降，但再生钴产量始终保持 在 2000—3000t/a 水平。再生钴回收有许多有利条件：原料可就地取材，工艺比较简单（如某些合金废料经简单处理就可返回利用），生产成本低。再生钴工业集中在一些钴消费水平高的国家，如美国、日本、德国。美国有一个大型处理废催化剂回收钴的工厂。

综上所述，从 70 年代以来，钴冶炼工艺的发展主要表现在钴

表 2.2 我国钴硫精矿处理实践

工厂名称	焙烧工艺	原料成分		床面积 (m^2)	床能力 ($\text{t}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$)	床温 ($^{\circ}\text{C}$)	钴转化率 (%)
		Co	S				
南矿 南矿	钴硫精矿直接硫酸 化焙烧	0.3—0.35	26—36	18.7	2.5—3	580—600	75—85
南矿 南矿	钴硫精矿氧化焙烧 —烧渣中还原氧化焙烧	0.2—0.35	—7	5.7	17—19	650±30	75—85
光磷 化厂	氧化焙烧再硫酸化 焙烧	0.25—0.3	15	7.0	5—6	580—600	83 (加芒硝可达 90%)

表 2.3 国内外一些工厂从镍系统回收钴的指标

工厂名称	火法冶炼系统		湿法冶炼系统		总回收率 (%)
	产品名称	回收率(%)	产品名称	回收率(%)	
加拿大汤姆森厂	高冰镍	60	粗氧化钴	90	54.0
加拿大鹰桥公司	高冰镍	55	钴电	90	49.5
前苏联北方镍公司	高冰镍	67	钴电	80	53.6
芬兰奥托昆普公司	高冰镍+钴合金	70	铁、钴粉	85	60.0
美国镍港	高冰镍	30	钴块、钴粉	90	27.0
澳大利亚卡利古利厂	高冰镍+含钴冰镍	50	硫化物	75	37.5
中国金川公司	高冰镍+钴合金	64	精制氧化钴粉和电钴	85	53.6

的湿法冶金中的一些先进技术,如高压湿法冶金、溶剂萃取和离子交换技术的更普遍应用,含钴的冶炼中间产品和从废料中回收钴工艺的新发展以及提高红土矿处理中钴镍回收率等。

由于大多数钴伴生在铜镍矿中,火法冶金主要研究主流程中如何将钴富集在中间产品中,以利于湿法处理。

我国钴产品主要是电钴和精制氧化钴粉两种,将来应改革产品结构,发展深度加工,提高产品的质量和精度,以满足各行各业对钴的要求。

表 2.2 和 2.3 为我国钴硫精矿处理实践 and 国内外一些工厂从镍系统回收钴的指标。我国金川冶炼厂生产钴、镍、铜的金工艺流程请参阅 3.1.5 节。

2.1.6 钴的同素异形性

在常温下钴存在为六方紧堆结构(α -变体),但超过 417°C 时发生一缓慢地吸热变化而转变成面心立方结构(β -变体),在常况下 α -变体是较稳定的同素异形变体,但 β -变体也可在室温下存在,特别是在含有约 6% 铁时 β -变体被稳定化了。

α, β -变体转型发生的能量变化很小,约为每摩尔 $\sim 418.4\text{J}$,所以在冶金过程中任何少量能量变化都会对晶形转变发生不小的影响。在室温下发生适中的温度变化时, β -变体会转化成六方紧堆变体,但对冷加工的六方晶态的钴进行再结晶时,就会有一定量的立方相生成,并到室温时不再变回为六方相。

2.1.7 钴的原子核性质

在表 2.4 中汇列了钴的天然同位素和人工合成同位素。天然同位素 ^{59}Co 在反应堆中接受热中子轰击时转化成异构核 ^{60}Co 。这两种异构核都发射 γ 射线和 β 射线而转变成非放射性同位素 ^{60}Ni 。钴-60 是一种广为使用的放射性材料,在放射化学研究中用于浓集的 γ 射线源;在生物化学中广泛用于活化分析;在电镀、腐蚀和催化工作中用于示踪研究;以及用于放射医疗工作。

表 2.4 钴的同位素

同位素	天然丰度 (%)	原子质量	半衰期	衰变方式	制备方法 (举例)
^{54}Co	100	58.9332	0.18s	β^+	$^{54}\text{Fe}(p,n)$
^{55}Co			18.2h	β^+, EC	$^{55}\text{Fe}(p,\gamma)$
^{56}Co			77.3d	EC, β^+	$^{56}\text{Fe}(d,2n)$
^{57}Co			270d	EC	$^{58}\text{Ni}(p,\alpha)$
$^{58\text{m}}\text{Co}$			9.0h	IT	$^{58}\text{Fe}(p,n)$
^{58}Co			71d	EC, β^+	$^{58}\text{Ni}(n,p)$
^{59}Co					
$^{60\text{m}}\text{Co}$			10.5m	IT, β^-	$^{60}\text{Co}(n,\gamma)$
^{60}Co			5.27a	β^-	$^{60}\text{Co}(n,\gamma)$
^{61}Co			9.90min	β^-	$^{61}\text{Ni}(p,\alpha)$
$^{62\text{m}}\text{Co}$			1.9min	β^-	$^{62}\text{Ni}(d,\alpha)$
^{62}Co			13.9min	β^-	$^{62}\text{Ni}(n,p)$
$^{63\text{m}}\text{Co}$			1.4h		
^{63}Co			52s	β^-	
$^{64\text{m}}\text{Co}$			2min	IT	
^{64}Co			7.8min	β^-	$^{64}\text{Ni}(n,p)$

注: EC = 轨道电子俘获;

IT = 从高能异构态到低能异构态的异构跃迁;

上角标 m 代表为异构核。

2.1.8 钴的物理性质

钴是一种银白色金属, 它的外貌和纯铁或镍相似。钴的硬度高于铁, 电解沉积出来的钴其硬度又高于高温生产的金属钴。钴中含有少量碳时(最高达 0.3%) 会增大钴金属的抗张强度和耐压强度, 而不会影响其硬度。钴可以机械加工, 但略有脆性。钴的物理性质(见表 2.5) 不仅在极大程度上依赖于它的纯度, 而且也依赖于存在的异形变体(或异形变体混合物), 关于钴(即使其纯度高于 99.9%) 已报道的物理性质常会有不一致的数据, 这大概只能用它的两种异构变体之间转化速度很慢来加以解释。

像铁和镍一样, 钴是铁磁性的。虽然铁在铁磁性元素中具有最高的磁化强度, 而钴却是可以增大此磁化强度的唯一元素, 纯铁

的磁化强度为 $21\,500\text{Gs}^{1)}$ ，而组成为 65% Fe、35% Co 的合金其磁化强度却可最高达到 $24\,300\text{Gs}$ 。钴的更优越的磁性是它具有已知最高的居里点 $1\,121^{\circ}\text{C}$ 。已发展出多种多样的特种专用的钴钢和钴合金材料。

表 2.5 钴的物理性质

原子序数	27
电子结构	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
金属熔点($^{\circ}\text{C}$)	1493
$\Delta H_{\text{熔化热}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	6.997
沸点($^{\circ}\text{C}$)	3100
$\Delta H_{\text{汽化热}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	169.5
密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	8.90
电阻率 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$) (0°C)	5.68
导热率 ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ($0-100^{\circ}\text{C}$)	0.690
比热 ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ($15-100^{\circ}\text{C}$)	0.4421
	0.590
电离能 (eV) 液态第一电离能	7.86
第二电离能	17.05
热容 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) (25°C)	25.04

2.1.9 钴的化学性质

与单质的反应

钴即使在高温下也很少吸氢，氮在 1200°C 的高温下也基本上不溶于钴。微细分散的钴粉在空气中可自燃，但大块的钴金属在低于 300°C 下，在空气中仍是稳定的。将钴加热到 900°C 时在表面上生成的氧化物外壳第一层是 Co_3O_4 ，靠近金属的第二层是 CoO ；加热至高于 900°C 时， Co_3O_4 分解了，则氧化物外壳仅含有 CoO 。在加热下钴可与许多非金属反应，例如可同卤素、硼、硫、磷、砷和锑等反应，反应中往往发光发热。氟与钴反应可生成 CoF_3 ，但其它卤素仅能生成 Co(II) 卤化物。

1) 按法定计量单位规定，Gs 为非许用单位， $1\text{Gs} \triangleq 10^{-4}\text{T}$ ，下同。

与化合物的反应

钴在烧至赤热时会被水蒸气氧化成 CoO 。在 470°C 时它与氮反应生成 Co_3N ，但这个化合物在 600°C 时分解。一氧化碳在 200°C 时和 100atm 下与微细钴粉反应生成羰合物 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ，但在温度高于 225°C 和常压下则生成碳化物 Co_3C 。

钴比铁较能耐抗无机酸的侵蚀，这可以从标准电极电势数据看出： Co/Co^{2+} $E^\circ = -0.27\text{V}$ ； Fe/Fe^{2+} $E^\circ = -0.44\text{V}$ 。钴能溶解在稀盐酸和稀硫酸中并放出氢气。浓硝酸在室温下能快速地与钴反应，但在 -10°C 时可使钴表面钝化。氢氟酸和磷酸也能与钴作用，但钴不与稀碱溶液反应。

氯化氢在 450°C 时与钴反应生成氯化钴 (II)；在 400°C 时将硫化氢通过于钴粉之上可生成 Co_3S_4 ，但在 700°C 时则生成 CoS 。二氧化碳在温度高于 700°C 时与钴发生如下平衡反应：



2.1.10 钴化合物的生化重要性

在动物营养中钴是一个有生命活性的微量元素。当食草的牲畜长期采食缺钴的草料时，会产生生长缓慢、厌食和贫血等病症，但若给这种病畜补以加钴的食物时，这些病状就很快消失了。因而人们认为钴盐对动物不是有特别毒害作用的，但人类若服用了较大剂量钴盐时会对胃、肠、消化道产生刺激作用而造成呕吐和腹泻。不过小剂量的钴对于医治恶性贫血是有重要作用的。在1926年人们发现肝脏中抗恶性贫血因子后导致了在1948年发现维生素 B_{12} ，不久之后就发现维生素 B_{12} 中含有钴。

维生素 B_{12} 通称为氰基钴氨(图 2.3)，其中含有氧化态为+III的钴原子。这个化合物有点类似于金属卟啉，不同点在于用4个吡咯啉环代替了4个吡咯环。在其中钴原子八面体被1个氰基碳原子和5个氮原子所包围(5个氮原子中4个来自于吡咯啉环和一个来自于苯并咪唑环)。其上的氰基可以被其它阴离子取代，例

如维生素 B_{12a} 是羟基钴胺, 而维生素 B_{12c} 是亚硝酸根钴胺。

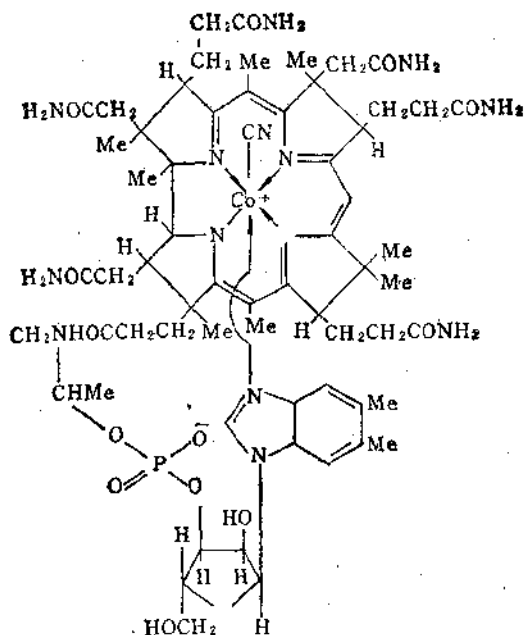


图 2.3 维生素 B₁₂

钴化合物也对某些抗生素有协同治疗作用, 特别是对青霉素。在治疗乳牛的乳炎症时则常在青霉素中加入钴盐进行临床治疗, 因为单独使用大剂量的青霉素时, 会使产出的牛奶中含有青霉素。

2.1.11 钴的分析化学

定性分析

含水合钴(II)阳离子的盐在酸性溶液中不会与硫化氢作用产生沉淀反应, 但在氨水溶液中则会产生黑色的硫化钴(II)沉淀。粉红色的6水合钴(II)阳离子与碱作用产生淡蓝色的氢氧化钴(II)沉淀; 过过量氨时此沉淀溶解, 并在缓慢大气氧化下变

成黄色溶液。向饱和以氯化钾的 Co^{2+} 的中性或乙酸溶液中加入亚硝酸钾时会迅速地生成六亚硝基钴(III)酸钾黄色沉淀。向 Co^{2+} 溶液加入浓硫氰酸铵溶液则生成 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 阴离子的蓝色溶液,加入 Hg^{2+} 离子时则产生 $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ 。当将二取代草酰胺(茜根酸)乙醇溶液加入于钴盐的氨水溶液时产生一种棕色沉淀,这个反应在纸色谱分析中用以鉴别钴和镍(镍发生蓝紫色的颜色反应)。

定量分析

钴可以用多种多样的方法进行重量测定。测定铁合金中的钴时,先用氧化锌悬浮液或用磷酸三钠将铁分离掉,然后往往用 α -亚硝基- β -萘酚将钴沉淀出来,灼烧至恒重,并称为 Co_2O_4 。其它重量法包括沉淀并称为 $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ 或葱腈合物 $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2$ 。钴也可以用电解重量法测定,以硫酸钴(II)和硫酸铵溶液为电解质,用铂网为阴极,电解完成后用冷水洗净阴极,然后用酒精洗,在 100°C 进行干燥并称重。有一个快速重量测定法可在 30min 内完成,即在硫氰酸盐介质中加入吡啶将钴沉淀出来并称为 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$ 。

钴也可以用容量法测定,例如在浓柠檬酸铵和氨溶液中标准六氰合铁(III)酸钾溶液电位滴定钴。另一种办法是向钴(II)溶液中加入一定过量的氯化钾溶液,然后用硝酸银标准溶液电位滴定过量的氰离子。在这一滴定中生成了 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 离子,所以 $\text{Co}^{2+} = 5\text{CN}^-$ 。

利用氯离子或硫氰酸根离子与 Co^{2+} 离子产生的蓝色可以比色测定钴;当钴仅以小量存在时,可以用亚硝基-R-盐,即 1-亚硝基-2-羟基萘-3, 6-二磺酸钠 $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{NO}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, 它同钴(II)生成一种在硝酸中稳定的红色络合物(这样可以同许多其它元素区分开来)。

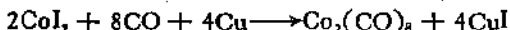
通过钴(III)氨络合物的还原可进行钴的极谱测定,这个方法可在千倍过量的镍存下测定钴。

2.2 钴的低氧化态化合物(氧化态-1, 0, +1)

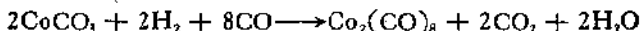
2.2.1 羰基化合物

钴羰基化合物的制备

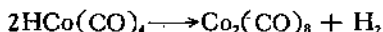
八羰合二钴 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和十二羰合四钴 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 已经发现 80 年了, 在 60 年代末期又发现了十六羰合六钴 $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ 。金属钴和一氧化碳直接反应生成 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; 典型的反应条件是 100 atm 和 200℃, 但也曾采用过多种不同的高压和高温组合。硫或碘的存在有利于反应的进行, 但氧对反应有阻抑作用。在有还原性金属, 如铜的存在下, 卤化钴或硫化钴可以羰化, 反应条件与金属钴羰化相同, 例如:



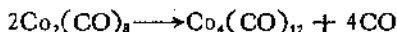
一个方便的实验室制备方法是在加压的 CO 气氛中以石油醚为介质用氢气还原碳酸钴:



这个羰基化合物也可以从 $\text{Co}[\text{II}]$ 盐的水溶液来制备, 在碱性条件下吸收一氧化碳并生成了四羰合钴酸根(—1)阴离子 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$; 当将此溶液酸化时, 生成了氢化物 $\text{HCo}(\text{CO})_4$, 这个化合物在室温下分解。



将八羰合二钴在惰气氛中加热至 50℃ 即可极方便地制得十二羰合四钴:



在目前还不能从钴(II)盐和一氧化碳直接制备十二羰合四钴, 在四氢呋喃中用碱金属处理 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 生成绿黄色的 $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}$ 离子, 它缓慢地转化成红棕色的 $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]^{4-}$ 阴离子; 这些离子

在水溶液中会被氯化铁(III)氧化成混合羰合物,从其中可以萃取出黑色的 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 。

钴羰合物的物理性质和结构

钴羰合物的一些物理性质汇列在表 2.6 中。八羰合二钴很容易升华并能溶于烃类溶剂中,但其它羰合物都仅是微溶的。

表 2.6 钴羰合物的物理性质

性 质	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$
颜色	橙棕色	黑 色	黑 色
熔点($^{\circ}\text{C}$)	31	60分解	100—110分解
密度	1.73		
蒸气压, mmHg 15 $^{\circ}\text{C}$	0.07		
偶极矩(D)	1.29		
UV 光谱(cm^{-1})	35 700, 28 600	26 800	
IR 光谱	2112, 2071, 2059	2104.4, 2063.2	2103, 2061
$\nu(\text{C}-\text{O})(\text{cm}^{-1})$	2044, 2031, 2001	2054.5, 2048	2057, 2026
	1886, 1857	1898.4, 1867	2020, 2018
		2037.9, 2027.5	1806, 1772

凝固点降低法分子量测量证明了 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 的二聚和四聚分子式。X射线晶体结构研究表明,在 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 中两个钴原子是通过两个成桥羰基而联结起来的(图 2.4)。此分子的反磁性和两个钴原子靠得很近($\text{Co}-\text{Co} = 252\text{pm}$),表明有钴—钴键,平均 $\text{Co}-\text{C}$ 键长(成桥) = 192pm , $\text{Co}-\text{C}$ 键长(端梢) = 180pm , $\text{Co}-\text{O}$ (成桥) = 121pm 和 $\text{Co}-\text{O}$ (端梢) = 117pm 。

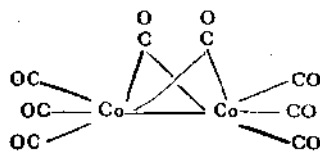
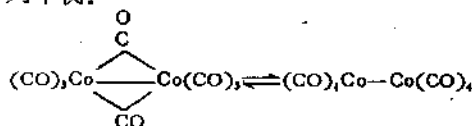


图 2.4 八羰合二钴的分子结构

对八羰合二钴溶液的红外研究确知, 这个羰合物在溶液中以两个异构变体存在, 红外光谱数据已列入表 2.6 中。另一个异构体没有成桥羰基, 羰基在每个钴原子周围大概不是三角双锥排布 (D_{3d} 对称), 就是四方锥排布 (C_{2v} 对称)。这个异构体有利于在高温下存在。下列平衡:



自左向右变化的熵变为 5 eu 和焓变为 $-5.44\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因而这个反应是“熵驱动”的变化。

对 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 的 X 射线结构研究证明, 它具有图 2.5 的结构,

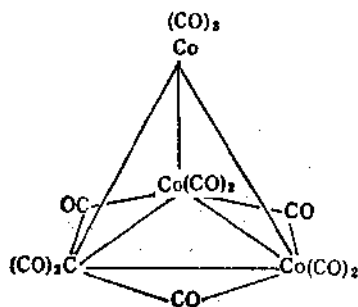


图 2.5 十二羰合四钴的结构

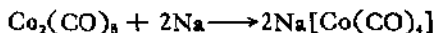
它含有由 4 个钴原子组成的一个钴四面体, 其中 3 个钴原子各有两个端稍羰基并被成桥羰基键联起来, 另一个钴原子仅联接有 3 个端稍羰基并和其它 3 个钴原子联结。它的红外光谱比从理论预期的光谱要简单, 因而人们给它在溶液中的结构提出了不同的建议。羰合物 $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ 具有与 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$

相似的红外光谱, 它们又是异质同晶的, 因而它具有与十六羰合六钴相同的结构。

钴羰合物的化学性质

所有这三种羰合物无论是固态还是在溶液中对空气都是敏感的。它们与卤素反应时分解(尚未发现稳定的羰基卤化物), 生成卤化钴(II)和一氧化碳; 与氧化性酸反应同样得到钴(II)盐。在强碱性溶液中 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 被还原为四羰合钴(-I)酸根离子 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 。这个四面体状的羰基酸根阴离子是钴羰合物化学

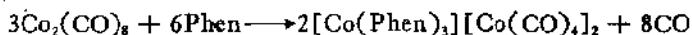
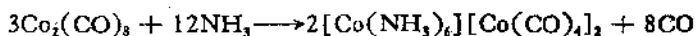
的一个常见特点；当 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 或 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 在惰性溶剂中被钠汞齐还原，或在液氨中在 -75°C 被金属钠还原时也生成这个阴离子：



钴羰合物在许多歧化反应中也生成这个阴离子的盐。用钠或锂在四氢呋喃中室温还原 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 产生 $[\text{Co}_6(\text{CO})_{13}]^{4-}$ ， $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$ 和 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 等阴离子。已经分离得到绿黑色的铯盐 $\text{Cs}_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{13}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和红黑色的钾盐 $\text{K}_4[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。对铯盐的晶体结构研究表明，钴原子簇生成成为一个变形的八面体，其 $\text{Co}-\text{Co}$ 平均键长为 249pm ，有 9 个 CO 是端稍羰基，3 个在八面体棱边上成桥，另 3 个在八面体棱面上成桥。八羰合二钴在许多有机化学反应中是一个广泛使用的催化剂，烷基钴和酰基钴常常是这类催化反应的中间产物。下面将讨论一下羰基钴的一些歧化反应和取代反应。

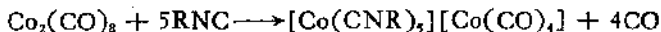
歧化反应

歧化反应有两种类型：含氮或氧给体原子的强碱促使钴羰合物歧化成钴(II)和钴(-I)，例如：

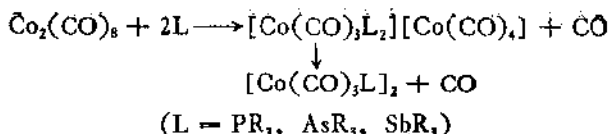


这些产物具有典型的粉红色或红色，并且都是空气敏感化合物。有广泛品类的含氮或氧给体原子的有机碱能够生成这类化合物，例如水、醇类、酮类、胺类和醚类等。在正常情况下阳离子都是 6-配位的。

但异腈、膦、肼和腈类化合物却使歧化反应产生低自旋的 5-配位钴(I)阳离子：

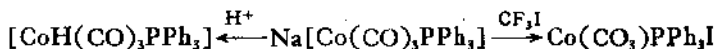


第 V 族给体原子促成的歧化反应给出的离子型产物仅含有部分取代的阳离子，但该盐很容易分解生成羰合物的正常取代产物：



取代反应

三取代膦、胂和锑、硫化物、不饱和有机分子等与钴羰合物发生取代反应。配体 $\text{L}(\text{L} = \text{PR}_3, \text{AsR}_3, \text{SbR}_3)$ 和 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 在惰性溶剂中反应生成化合物 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ ，这类化合物不显有来自成桥的 CO 基团的红外谱峰，表明该化合物中两个 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}$ 基团大概是通过一个钴—钴键连接起来的。这些取代产物与钠汞齐反应时，钴—钴键就断开而生成相应的阴离子，例如 $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]$ 。这些阴离子是合成羰基氢化钴和羰基卤化钴的有用起始材料，例如：



硫醇与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 反应生成 $[\text{CoSR}(\text{CO})_3]_2$ 型的含成桥硫原子的络合物，它们是对空气稳定的结晶状固体。不过从这些反应系统中也曾分离出十分复杂的产物，包括 $\text{Co}_4(\text{CO})_4(\text{EtS})_7$ 和 $\text{Co}_4(\text{CO})_4(\text{EtS})_8$ 。单质硫和硫化氢在烃类溶剂中与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 反应产生 $[\text{Co}_2\text{S}(\text{CO})_7]_n$ ， $\text{Co}_3\text{S}(\text{CO})_9$ 和 $\text{Co}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ 型的羰基硫化物。

虽然 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 并不容易与单烯烃反应生成取代产物，但却能与四氟乙烯在室温下反应生成橙色的结晶状衍生物 $(\text{CO})_4\text{CoCF}_2\text{CF}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ ，人们认为在此化合物中含有 $\text{Co}-\text{C}$ σ -键。二烯烃与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 生成多种多样的衍生物，但结构大多未弄清楚。丁二烯生成 $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_6]_2$ ，它的偶极矩为 3.02D，它含有成桥的 CO 基团。环戊二烯很容易与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 反应生成 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ 红色油液，这个化合物不发生 Friedel-Crafts 酰化反应，因而在此化合物中 C_5H_5 基团的芳香性未能得到证实。

炔烃十分容易与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 反应生成深颜色反磁性络合物 $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{RC}\equiv\text{CR}'$ 。对二苯基乙炔化合物的 X 射线研究，发现其结

构有如图 2.6 所示, 在其中 C—C 炔键几乎是与 Co—Co 键 (Co—Co 键长 247pm) 相垂直的。

钴的羰基氢化物

将四羰基合钴 (—I) 酸盐溶液酸化, 随后将有挥发性的氢化物吹出, 可以得到黄色液体 (熔点 -26°C) 状的氢化物 $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$, 在 150°C 和 50atm

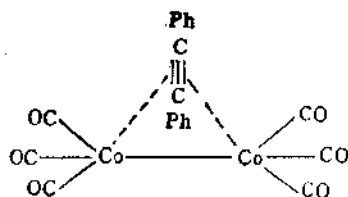
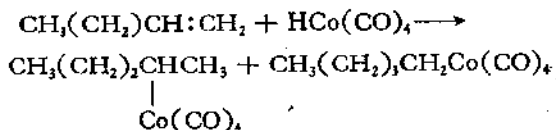


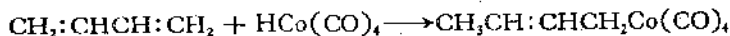
图 2.6 $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{Ph}_2\text{C}_2\text{Ph}$ 的结构

下用一氧化碳和氢处理金属钴也可以制得这个氢化物。它是一种具有高毒性和恶臭的液体, 在室温下会分解成 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和氢气, 但在气相中相对地比较稳定, 特别是在用一氧化碳加以稀释时更稳定。它在空气中容易被氧化; 微溶于水 ($3 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 在水溶液中它显为强酸 ($K \sim 1$)。在此化合物中氢原子的位置曾引起过许多讨论, 现已确知氢是直接和钴原子成键的。它的红外光谱显示出, 羰基拉伸频率出现在 $2121, 2062$ 和 2043cm^{-1} 处和 $\nu(\text{M—H})$ 出现在 1934cm^{-1} 处, 因此可以说明它是一个具有 C_{3v} 对称的分子。它的结构可能是一个三角双锥体, 3 个赤道位的 CO 基团向着轴顶氢原子略向下偏移。氢原子是用质子磁共振检出的, 它的化学位移 $\tau = 20.7 \text{ppm}$ 。

羰基氢化钴与不饱和有机分子和环氧化物能发生一些有意思的化学反应。与烯烃反应时并不发生取代反应而是向双键加成而生成含 σ -键的烷基钴羰基化合物的混合物, 例如:



共轭双烯则发生 1:4 加成生成 2-丁烯基钴四羰基化合物的衍生物:



这些衍生物都是热不稳定的, 接近室温时会放出一氧化碳生成 π -

烯丙基钴羰合物。丁二烯则生成化学式为 $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3]$ 的两个异构体的混合物，NMR 谱证明，它们是 π -甲基烯丙基三羰基合钴的两个几何异构体（图 2.7）。

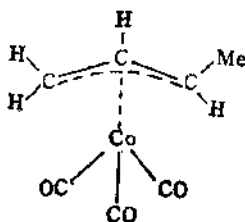
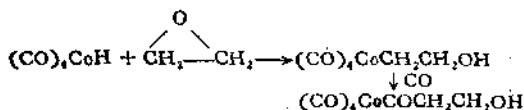


图 2.7 π -甲基烯丙基三羰基合钴

羰基氢化钴与环氧化物的加成反应在低于室温下在稀溶液中进行，生成 β -羟基烷基钴四羰合物，如果反应是在一氧化碳气氛中进行的，后一化合物可以方便地转化成比较稳定的 β -羟基酰基钴羰合物：



钴的羰基卤化物

见报道的唯一不含取代基的羰基卤化物是不稳定的棕黑色碘化物 $\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ ，它是由碘化钴(II)在室温下与 250atm 一氧化碳反应来制备的。

对含膦类取代基的羧酸根阴离子 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^-$ 进行卤化反应可以得到膦取代的羰基卤化物。例如钴(I)化合物 $\text{XCo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 是通过上述阴离子在四氢呋喃中与氯氧化磷、*N*-溴代琥珀酰亚胺和三氟一碘甲烷的低温反应制得的。这些卤化物与三苯基膦反应得到双取代的衍生物 $\text{XCo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 。这些羰基卤化物是非极性化合物，能溶于四氢呋喃中； $\text{ClCo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 是反磁性物质。

2.2.2 钴的亚硝基化合物

钴还没有发现简单亚硝基化合物，但却有许多含配位一氧化氮的络合物，择要汇列在表 2.7 中。

表 2.7 一些含一氧化氮配体的络合物

化合物	颜色	$\nu(\text{N—O})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C—O})$ cm^{-1}	其它数据
$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3^{\text{a,c}}$	红	1806	2100, 2033	m.p. -11°
$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2^{\text{b}}$	红	1761	2035, 1981	m.p. 130°
$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PCl}_3)^{\text{c}}$	红	1805	2073, 2030	
$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2^{\text{a,b}}$	红棕	1717	1957	m.p. 177°d
$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})(\text{SbPh}_3)_2^{\text{b}}$	棕黑	1719	1962, 1950	m.p. 119°d
$\text{Co}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3^{\text{c}}$	紫	1738		m.p. 175°
$\text{Co}(\text{NO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_3^{\text{c}}$	橙	1640		m.p. 195°
$\text{Co}(\text{NO})(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NC})_3^{\text{d}}$	红			dip. mom. = 5.29D
$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2^{\text{e}}$	黑棕	1859, 1790		dip. mom. = 1.04D
$\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)^{\text{f}}$	黑	1829, 1776		dip. mom. = 6.72D
$\text{Co}(\text{NO})\text{I}_2(\text{PEt}_3)_2^{\text{g}}$	棕	1744, 1690		m.p. 98°
$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{SEt}]_2^{\text{g}}$	黑	1807, 1759		
$[\text{Co}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{SEt}]_2$	绿	1670		m.p. 142°
$\text{Co}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)\text{SEt}^{\text{h,i}}$	黑			m.p. $68-70^\circ$
$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{SCN}]_2^{\text{a,i}}$	黄	1855, 1825		m.p. $89-90^\circ$
$\text{K}_2[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{\text{e}}$	棕紫	1827, 1730		
$\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2^{\text{h}}$		1626		m.p. $125-130^\circ$
$\text{K}_2[\text{Co}(\text{NO})(\text{CN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{h,i}}$		1120		diamagnetic 反磁性
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Co}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)^{\text{m}}$		1829, 1774		m.p. 65°

a. W. D. Horrocks and R. C. Taylor, *Inorg. Chem.*, **2**, 1723 (1963).

b. W. Hieber and J. Ellerman, *Chem. Ber.*, **96**, 1643 (1963).

c. W. Beck and K. Lottes, *Chem. Ber.*, **98**, 1657 (1965).

d. L. Malatesta and A. Sacco, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **274**, 341 (1953).

e. A. Jahn, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **301**, 301 (1959).

f. W. Hieber and K. Heinecke, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **316**, 305 (1962).

g. G. Booth and J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, 2099 (1962).

h. W. Hieber and J. Ellerman, *Chem. Ber.*, **96**, 1650 (1963).

i. W. Hieber, I. Bauer and G. Neumair, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **325**, 250 (1965).

j. W. Beck and K. Lottes, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **335**, 258 (1965).

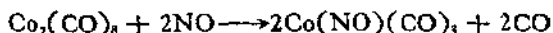
k. J. Lewis, R. J. Irving and G. Wilkinson, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **7**, 32 (1958).

l. W. P. Griffith, J. Lewis and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 775 (1961).

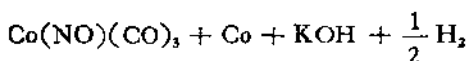
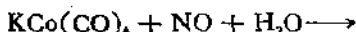
m. W. Hieber and E. Lindner, *Chem. Ber.*, **95**, 2042 (1962).

亚硝基三羰合钴 $\text{CoNO}(\text{CO})_3$

令一氧化氮在 40°C 作用于八羰二钴即可容易地制得这个亚硝基化合物:



如果没有八羰合二钴,这个化合物可另法制备,在氰离子存在下用一氧化碳处理钴(II)盐碱性溶液得到四羰合钴(-I)酸盐,将这个溶液在室温下与一氧化氮振荡混合时就得到亚硝基化合物:



所得亚硝基三羰合钴是一种暗红色的反磁性液体,沸点 78.6°C ,能溶于有机溶剂但不溶于水,在气相中它是单分子化合物。它与四羰合镍是等结构体,也与 $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ 等结构,电子衍射研究证明它具有四面体结构、键长数据如下: $\text{Co}-\text{C}$, $183 \pm 2\text{pm}$; $\text{C}-\text{O}$, $114 \pm 3\text{pm}$; $\text{Co}-\text{N}$, $176 \pm 2\text{pm}$ 和 $\text{N}-\text{O}$, $110 \pm 4\text{pm}$ 。其中的 $\text{N}-\text{O}$ 键长比一氧化氮中 $\text{N}-\text{O}$ 键长 (118pm) 短,根据偶极矩测量 ($\mu_0 = 0.72\text{D}$),人们认为其中的 NO 有两个异构变体, $\text{M}^{2+} = \text{N} = \text{O}^+$ 和 $\text{M}^+ - \text{N} \equiv \text{O}$ 。这个化合物以及它的一些衍生物的红外光谱曾被详细研究过(见表 2.7),从中可作出一般性结论,即 NO 是最强的 π -给电子体之一。当 $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ 与给电子分子如胺、膦、腈和腈在惰性溶剂中反应时,被取代的只能是羰基,已经制得过含有一、二或三个上述配体的衍生物。

钴的亚硝基卤化物

无水卤化钴(II)在常压下和在 $70-120^\circ\text{C}$ 温区内与一氧化氮直接反应可以生成二亚硝基卤化物 $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$);在制备氯-和溴-亚硝基化合物时需要钴粉参与作为卤原子接受体。它们都是双聚分子态的反磁性固体,在结构中含有卤原子桥;它们的红外光谱(表 2.7)在 NO^+ 典型频率区有两个

N—O 拉伸频率，并排除了有 NO 桥结构的可能性。它们同给电子分子反应时生成单分子络合物 $\text{Co}(\text{NO})_2\text{XL}$ 。

卤化钴(II)的三乙基膦络合物在苯溶液中极易吸收一氧化氮而生成反磁性的一亚硝基卤络合物 $\text{Co}(\text{NO})\text{X}_2(\text{PEt}_3)_2$ 。

钴的亚硝基硫化物

俄罗斯红盐(见 27.1 铁专题)的钴类似物 $\text{K}[\text{Co}(\text{NO})_2\text{S}]$ 是通过 $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ 与硫化钾的反应制得的；如果不用硫化钾而用碱金属硫醇盐则得到硫酯 $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{SR}]_2$ ，它具有双聚分子($\text{K}[\text{Co}(\text{NO})_2\text{S}]$ 也可能具有类似的双聚结构)。这些酯与给电子分子反应时生成 $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{SR})\text{L}$ 。 $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{PR}_3$ 与硫醚或二硫化物反应时生成 $[\text{Co}(\text{NO})\text{PR}_3(\text{SR})]_2$ 型的化合物，它们是反磁性的，大概含有硫桥和四面体结构的钴原子，周围包有 NO, PR_3 和两个硫原子。

二烷基二硫代氨基甲酸钠和钴(II)盐混合物的甲醇溶液当饱和以一氧化氮时很容易生成二硫代氨基甲酸根络合物 $\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{甲基、乙基}$)，它们在空气中很容易被氧化。对 $\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ 的 X 射线衍射研究表明钴原子周围的配位结构是一个有长方形底座的四方锥体，钴原子处在锥轴上四个硫原子平面上方的 54pm 处。锥轴和 NO 的交会点未准确测出，但看来是交会在 N—O 键的中点处而不是与氮原子相接(图 2.8)。

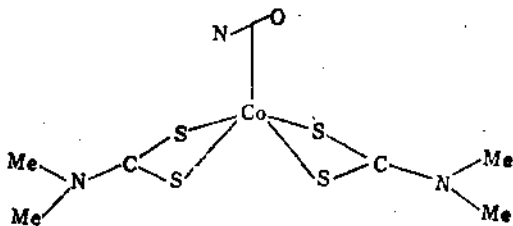


图 2.8 $\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ 的结构

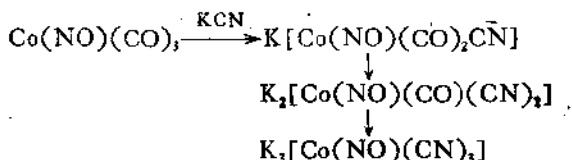
其它的含硫亚硝基化合物尚有硫代硫酸根络合物 $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{1-}$ 和硫氰酸根络合物 $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{SCN}]_2$ ，后一化合物大

概含有一SCN一桥。

钴的亚硝基氰化物

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]^{2+}$ 阳离子与过量氰化钾和氢氧化钾反应时可以制得黄色的亚硝基氰化物 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO})(\text{CN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它是反磁性化合物,极溶于水并在水中稳定,根据它的红外光谱发现它含有 NO^- , 这和前面讨论过的所有 NO 化合物都不一样。

当氰化钾与亚硝基三羰合钴反应时可以得到一系列的亚硝基氰化物:



这些化合物大概都含有四面体阴离子; $[\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ 是反磁性阴离子,它同 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 为等电子体。

钴的其它亚硝基化合物

好多年以来就知道阳离子 $[\text{Co}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 有两个异构变体,晶相结构研究表明 $[\text{Co}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 黑色盐含有一个大致为八面体结构的单个阳离子,其中的 $\text{Co}-\text{N}-\text{O}$ 键是直线形的,但 $\text{N}-\text{O}$ 键长则测有不同数据,这个盐是反磁性的,在酸性溶液中不稳定,人们认为它含有 NO^- 和 $\text{Co}(\text{III})$ 原子。它的红色异构阳离子生成的盐在水溶液中要稳定得多,它的硝酸盐在水溶液中是一个 4:1 电解质,因而表明它含有一个双聚阳离子。红外光谱表明,在这个阳离子中有一个次硝酸根桥,化学式应为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONNOCo}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 。

还知道有一些含一氧化氮的五配位钴络阳离子,它们是 $[\text{Co}(\text{NO})\text{L}_2]^{2+}$ 型化合物,其中 L 是双齿配体,如乙二胺,邻-苯撑双(二甲肼);这类配体也能生成六配位络合物 $[\text{Co}(\text{NO})\text{L}_4\text{X}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 这些络合物中也含有 NO^- 和 $\text{Co}(\text{III})$ 。

2.2.3 钴的其它低氧化态化合物

氰络合物

在液氮中用过量钾还原六氰合钴(III)酸钾可以得到棕紫色的 $K_3[Co_2(CN)_8]$ 。这个化合物与水作用放出氢气,在 2120 和 2062cm^{-1} 处仅显有两个 $C \equiv N$ 拉伸频率,磁矩为 $\mu_{\text{eff}} = 0.6\text{BM}$ 。当对每摩尔 $K_3Co(CN)_6$ 仅用 2.3 mol 钾进行还原时,则得到淡黄色的钴氰络合物 $K_3[Co(CN)_4]$;这个化合物受热至室温时变成红棕色,并很快被空气氧化。

钴(0)无单纯的羰基氰化物,但 $Co(I)$ 可生成 $[Co(CN)_5CO]^{2-}$ 阴离子,它是通过一氧化碳、氢氧化钾与 $K_3[Co(CN)_6]$ 的反应制得的,并可分离为三(邻二氮菲)合铁(II)的盐。

异腈络合物

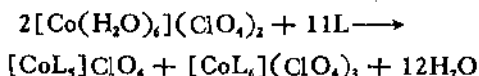
当将钴(II)盐在乙醇中与过量异腈一起加热时可以得到黄至棕色的晶状化合物 $[Co(CNR)_3]X$ 。为了便于制备,常常向一种钴(II)异腈络合物如 $Co(CNR)_3I_2$ 加入一种温和的还原剂,如联氨或次亚硫酸盐来制备该化合物。当钴络合物与异腈进行歧化反应时也可得到 $[Co(CNR)_3]^+$ 阳离子。这个离子的盐在空气中十分稳定,能溶于有机溶剂但不溶于水。它们是反磁性的,与它们的等电子体五羰合铁分子相类似,可以预期它们具有三角双锥结构。在其高氯酸盐 $[Co(CNMe)_3]ClO_4$ 中已确证阳离子具有三角双锥结构。

钴(I)的 2,2-联吡啶、1,10-二氮菲和多环亚磷酸酯络合物

用硼氢化钠在水-乙醇溶液中还原 $[Co(diPy)_3]^{3+}$ 和 $[Co(Phen)_3]^{3+}$ ($diPy$ = 联吡啶, $Phen$ = 邻二氮菲),可以得到暗蓝色的 $[Co(diPy)_3]^+$ 和棕黑色的 $[Co(Phen)_3]^+$ 络合物,它们都曾被分离为高氯酸盐,用钠汞齐还原 $[Co(diPy)_3](ClO_4)_3$ 也可以得到蓝黑色沉淀物 $[Co(diPy)_3]ClO_4$ 。这些钴(I)的联吡啶络合

物是反磁性的,不溶于水但能溶于硝基苯中,在空气中很容易被氧化。

多环亚磷酸酯配体 $P(OCH_2)_3CMe$, $P(OCH_2)_3CEt$ 和 $P(OCH_2)_3(CH_2)_3$ 有很强 π -酸性,能使 6 水合钴(II)阳离子歧化生成含这些配体的钴(I)和钴(III)阳离子:

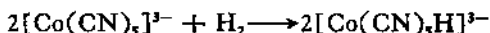


这些配体的若干钴(I)络合物曾被分离为反磁性的黄色粉末。 $[CoL_3]^+$ 阳离子具有三角双锥结构。

2.3 钴(II)化合物

2.3.1 一般氧化还原反应性

钴在水溶液中出现的主要氧化态为 +2 和 +3。在没有其它配体存在时,钴(II)在水溶液中含有粉红色的 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$,它是热力学稳定的物种。6 水合钴(III) $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ 离子是一种强氧化剂,它会把水氧化成氧气。因而在没有络合试剂存在时,简单钴(III)盐在水溶液中是不稳定的。在有配体,如氨存在时,氨稳定了 Co(III) 氧化态,这样就使得由钴(II)氧化成钴(III)变得较为有利,甚至大气氧也可完成此氧化过程。有些配体,如氟离子可以把钴(III)氧化态稳定到如此程度使得钴(II)络合物可把水还原成氢气,甚至可以同氢反应生成外观上的钴(III)络合物:



一些钴电对的标准电极电势汇列在表 2.8 中。根据这些电势可以看出,钴(II)生成大量在中性或酸性水溶液中稳定的简单盐,而简单的钴(III)盐则是不常见的,并且在水溶液中是不稳定的,但钴(III)的络合物是为数众多而稳定的,它们在配位化学的发展中曾起过巨大作用。

表 2.8 一些钴电对的标准电极电势, 25℃

电 对	电势 (V)
酸性溶液	
Co^{2+}/Co	-0.277
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	+1.842
碱性溶液	
$\text{CoS}(\beta)/\text{Co}, \text{S}^{2-}$	-1.07
$\text{CoS}(\alpha)/\text{Co}, \text{S}^{2-}$	-0.90
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$	-0.8
$\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}, 2\text{OH}^-$	-0.73
$\text{CoCO}_3/\text{Co}, \text{CO}_3^{2-}$	-0.64
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}, 6\text{NH}_3$	-0.422
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	+0.108
$\text{CoO}(\text{OH})/\text{Co}(\text{OH})_2, \text{OH}^-$	+0.17

2.3.2 钴(II)的简单化合物

卤化钴(II)

卤化钴(II)的一些性质汇列在表 2.9 中。将钴、氧化钴或碳酸钴溶解在相应氢卤酸中并进行结晶可以得到水合盐。卤化钴(II)可以生成为数极多的络合物,这将在第 2.3.3 节中予以讨论。

表 2.9 卤化钴(II)的性质

性 质	CoF_2	CoCl_2	CoBr_2	CoI_2
颜 色	粉红	蓝色	绿色	蓝黑
熔点, °C	1200	724	678	515
密 度	4.46	3.356	4.909	5.68
$-\Delta H_f(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	665.3	325.5	232.2	102.1
$-\Delta H_c(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	726.3	402.1	357.7	179.1
(水溶液)				
水 合 物	2, 3, 4	1, 2, 4, 6	2, 6	2, 4, 6

氟化钴(II)

将复盐 $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ 加热使氟化铵升华掉,或在氟化氢气

氨中加热氧化钴或氯化钴(II),即可得到氟化钴(II)。微细分散的钴粉与单质氟在 500℃ 反应生成 CoF_2 和 CoF_3 的混合物。氟化钴(II)以金红石型结构而结晶。它仅微溶于水,它在赤热时与水蒸气反应生成氧化钴(II)和氟化氢,它在温度超过 300℃ 时可被氢还原为金属钴。

氯化钴(II)

在氯气中加热钴的主要产物是氯化钴(II),将粉红色的 6 水合物在 150℃ 真空加热脱水或用氯化亚硫酸处理都可容易地得到无水 CoCl_2 。它以 CdCl_2 型结构而结晶,每个钴离子被 6 个氯离子所包围。它在 293K 的磁矩为 5.47BM。它易溶于水生成粉红色溶液,溶于乙醇时生成深蓝色溶液。无水盐在潮湿空气中会变为粉红色,因为从空气中吸收了水分变成水合盐了,这个性质使氯化钴(II)广用于作为干燥剂(如二氧化硅胶)的指示剂。在室温下从水溶液中可结晶出粉红色的六水合物,温度超过 52℃ 时结晶出紫色的 2 水合物,温度高于 90℃ 时结晶出蓝紫色的 1 水合物。

6 水合物 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 生成单斜系晶体,每个钴原子被 4 个水分子所包围(水分子处在一个变形的正方形角顶上), $\text{Co}-\text{H}_2\text{O}=212\text{pm}$,又被 2 个氯离子包围($\text{Co}-\text{Cl}=243\text{pm}$),配体形成一个变形八面体。另外两个水分子则不与钴直接连结。在单斜系的 2 水合物 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中,相邻钴原子共用了氯原子而保持了钴的八面体配位。在此压扁了的八面体结构中,两个 $\text{Co}-\text{Cl}$ 键长为 245 pm,两个 $\text{Co}-\text{Cl}$ 键长为 247.8 pm 和两个 $\text{Co}-\text{Cl}$ 键长为 253pm。

已知有一些碱式氯化物,粉红色菱面体的 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,在其结构中有两个不同环境的钴原子,一个钴原子被 6 个氢氧根所包围, $\text{Co}-\text{OH}$ 键长为 212 pm,另一个钴原子被 4 个氢氧根和 2 个氯所包围, $\text{Co}-\text{OH}$ 键长为 216 pm 和 $\text{Co}-\text{Cl}$ 为 253pm。

溴化钴(II)

令单质溴作用于加热的金属钴,或将红色的6水合物脱水,均可得到绿色的无水盐 CoBr_2 。它极溶于水并能溶于许多极性有机溶剂中。它在潮湿空气中潮解生成红色溶液。在室温下从水溶液中结晶出6水合物,它在 100°C 时熔化,放出水份并变成为2水合物。

碘化钴(II)

碘化钴(II)有两个异构体,表2.9中所供的数据系指黑色的 α -变体,它是由微细钴粉在 $400-500^\circ\text{C}$ 与碘化氢反应而生成的。当将此化合物进行高真空升华时,则有一些黄色的 β -变体升华出来(从 $10\text{g } \alpha\text{-CoI}_2$ 可升华出约 0.8g 的 $\beta\text{-CoI}_2$)。黑色的 α -变体在水中生成粉红色溶液,而 β -变体生成无色溶液,但加热时逐变为粉红色。这两种异构体的晶体结构尚未查明。

将氧化钴、氢氧化钴或碳酸钴溶解在氢碘酸中可以结晶出暗红色的6水合物。与氯化钴(II)不同,在六方系的 $\text{CoI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中,钴原子被6个水分子所包围, $\text{Co}-\text{OH}_2$ 键长为 230pm ,它的浓水溶液在低于 20°C 时呈暗红色,超过 35°C 时呈绿色。在较高温度下可从水溶液中析出绿色的 $\text{CoI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

氰化钴(II)

从氯化钴(II)和氰化钾溶液中可以沉淀出浅棕色的 $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 。这些水合物可在氮气流中于 250°C 脱水生成蓝色的无水氰化钴(II)。水合物和无水盐的磁矩分别为 3.27 和 3.12BM ,这比预期的有3个成单电子的磁矩要低得多。这些化合物的晶体结构被解释为水溶性普鲁士蓝的结构(见1.2.4节),其中一个钴原子是低自旋的(一个成单电子)并被6个碳原子所包围,另一个钴原子是高自旋的(3个成单电子)并被最近邻的6个氮原子所包围。

在过量的氰化钾存在下生成一种橄榄绿色的溶液,能被空气

迅速氧化,该溶液中大概含有 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 离子。

硫氰酸钴(II)

将碳酸钴溶解在硫氰酸溶液中然后结晶可以得到深红紫色的 4 水合物。它具有很强的潮解性,它的浓溶液呈暗蓝色,稀释时变为粉红色。它在许多有机溶剂中生成蓝色溶液。

氧化钴(II)

将金属钴在空气或水蒸气中加热,或将氢氧化钴、碳酸钴或硝酸钴热分解,都可以得到橄榄绿色粉末的氧化钴(II)。它具有氯化钠晶格,在低于 292 K 时是反铁磁性物质。在氧气中加热至高于 400°C 时得到黑色的四氧化三钴 Co_3O_4 。这个氧化物与磁性氧化铁 Fe_3O_4 为异质同晶的,其中 Co(II) 离子四面体地被氧原子包围和 Co(III) 离子八面体地为氧原子包围。这两种氧化物都容易被氢或炭还原成金属。在陶瓷工业中利用氧化钴同二氧化硅和氧化锌的反应以制备瓷釉颜料。

氢氧化钴(II)

向钴(II)盐溶液中加入碱金属氢氧化物时,依赖于反应条件,可以得到蓝色或粉红色的氢氧化钴(II)沉淀。粉红色变体是其中较稳定的一种,当将蓝色变体较长时间放置或加热即转变成粉红色物种。氢氧化钴(II)是两性化合物,能溶在碱溶液中生成 $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ 离子的蓝色溶液。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的碱悬浮液会被空气氧化成棕色的 $\text{CoO}(\text{OH})$,这个氧化过程也可借加入次氯酸盐、溴水或过氧化氢来实现。粉红色的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的密度为 3.597,它具有水镁石 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 结构,在其中钴原子被 6 个氢氧根离子所包围,蓝色变体比较是无序的,但其结构尚未弄清楚。

硫化钴(II)

用硫化钠处理钴(II)盐溶液得到的黑色沉淀(即所谓的 α -

CoS) 其组成为 $\text{Co}(\text{SH}, \text{OH})_2$, 其氢氧化物含量决定于沉淀介质的碱度。新沉淀出来的产物能溶于酸, 但经放置后, 这个非晶态沉淀变为含有结晶态 Co_{1-x}S 和 Co_9S_8 的混合物, 它不溶于酸。在钴-硫体系中, 已确证的硫化物有 CoS_2 (黄铁矿结构), Co_3S_4 (尖晶石结构) 和钴短缺的 Co_{1-x}S (砷化镍 NiAs 结构)。在低于 120K 时二硫化钴是铁磁性的, 高于此温度时它具有低自旋结构 $t_{2g}^6 e_g^1$ 而有顺磁性。 Co_3S_4 相在自然界出现为硫钴矿, 可以稳定至高于 650°C , 至此它分解成 CoS_2 和 Co_{1-x}S 。 Co_9S_8 相是在 835°C 左右通过转熔过程而生成的, 它的结构特点是钴原子中的 8 个占入立方紧堆硫原子的四面体孔穴中, 而第 9 个钴原子则占入一个八面体孔穴中。

氮化钴

这些化合物不能通过单质的直接化合来制备。当新制备的钴粉与氨反应时生成氮化物 Co_2N 和 Co_3N , 由硝酸六氨合钴(III) 在液氨中与氯化钾反应生成的氮化钴(III) 经在 $40-50^\circ\text{C}$ 热分解得到黑色非晶态的易自燃粉末 CoN 。

磷和砷可与加热的钴直接化合。在 Co-P 体系中已知有 3 个磷化物 Co_2P , CoP 和 CoP_3 , 它们都是通过直接合成而得到的。砷化物 CoAs_2 (砷不足的方钴矿) 和 CoAs_3 (方钴矿) 出现为天然矿物。

碳酸钴(II)

碳酸钴(II) 在自然界出现为菱钴矿。在二氧化碳气氛中, 令碱金属酸式碳酸盐作用于钴(II) 盐的水溶液可以沉淀出紫红色的 6 水合碳酸钴(II) $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在未用二氧化碳气氛时, 在上述反应中将沉淀出碱式碳酸盐。将上述 6 水合物在 140°C 脱水可得 CoCO_3 , 但在真空下加热至 350°C 则得到 CoO 。

羧酸钴(II)

将氧化钴、氢氧化钴或碳酸钴溶解在乙酸溶液中并进行结晶,

可以得到红色的 4 水合物 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。它在自氧化反应中用为催化剂,常常在乙酸溶液中使用,在这些溶液中的活性物种是 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2$ 和 $[\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2]^{2-}$ 。它又常在油漆中用作漂白剂和干燥剂,乙酸钴(II)的 2 水合物 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含有八面体配位的钴,而乙酸根起单齿体的作用,每个乙酸根又通过氢键与一个配位水分子相连。无水乙酸钴(II)可以生成双配体加合物 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{L}$, 配体 L 可以是吡啶和联氨。

向钴(II)盐溶液中加入草酸根离子时沉淀出粉红色粉末的草酸钴(II),其化学式为 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它易溶于氨水中。草酸钴(II)的四水合物是带黄色调的粉红色粉末,它用于制备催化剂和用于制备粉末冶金用的金属钴。

硝酸钴(II)

将氧化钴、氢氧化钴或碳酸钴溶解在稀硝酸中,然后在室温下进行结晶,得到红色吸湿性的 6 水合物 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。加热至 56°C 时它变为 3 水合物;在更高温度则发生分解作用。无水硝酸钴(II)可以制备如下:将水合硝酸钴(II)溶解在硝酸中,然后将五氧化二氮凝聚到此溶液中,或将金属钴溶解在等体积的四氧化二氮和乙酸乙酯的混合物中,均可制得无水盐。在后一方法中分离出深紫色的加合物 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$, 真空加热至 50°C 它变为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, 在 120°C 得到淡紫色的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 。在以上反应中均未发生钴(II)被氧化成钴(III)的作用。

磷酸钴(II)

将钴(II)盐与磷酸一起加热可以得到无水磷酸钴(II) $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 。当将氯化钴(II)和磷酸氢钾的水溶液相混合时得到磷酸钴(II)的 8 水合物 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。由于它具有光亮的淡紫色,被用作画颜料和陶瓷釉颜料。用焦磷酸钠和钴(II)盐溶液可同样地沉淀出焦磷酸钴(II) $\text{Co}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。

硫酸钴(II)

从水溶液中可以结晶出橙红色的 7 水合物 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，它与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为同晶形的，在 30°C 时结晶或将 7 水合物在 41.5°C 加热可以得到橙红色的 6 水合物，加热至高于 70°C 生成 1 水合物，高于 250°C 时得到无水硫酸盐。此立方系的无水盐在 735°C 分解；它的潮解性弱于氯化物或硝酸盐，它是许多工业用途上常常使用的钴盐。它在水中的溶解度(在 20°C 时每 100 克水约溶解 36g CoSO_4) 随温度升高而增大；它不溶于乙醇中。水合盐的室温磁矩约在 4.75BM 左右。

向硫酸钴(II)溶液中加入碱金属(或铵)硫酸盐并进行结晶可以得到硫酸复盐，例如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，它生成红色晶体并与摩尔盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为同晶形的。钴(II)还有一些碱式硫酸盐如蓝色的 $\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$ 和紫色的 $2\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

亚硫酸钴(II)

向氢氧化钴(II)的水悬浮液中通入二氧化硫可以得到红色粒状的 $\text{CoSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体。它微溶于水，并容易与碱金属亚硫酸盐生成复盐。

卤酸钴(II)和高卤酸钴(II)

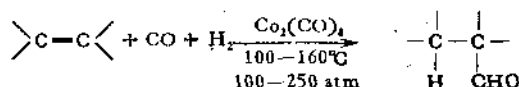
令硫酸钴(II)与氯酸钡在水溶液中反应，过滤除去硫酸钡沉淀后，从滤液中可以结晶出水溶性很高的氯酸盐 $\text{Co}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。它对热不稳定，但在真空中加热至 60°C 可以得到无水盐。溴酸盐和碘酸盐与此类似，但碘酸盐仅微溶于水。

令含钴碱(指氧化钴、氢氧化钴或碳酸钴(II))溶解在高氯酸溶液中并从中结晶，可以得到红色的水合高氯酸盐 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。它极溶于水(在 26°C 每 100g 水约溶解 254g)，在水溶液中含有 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子。

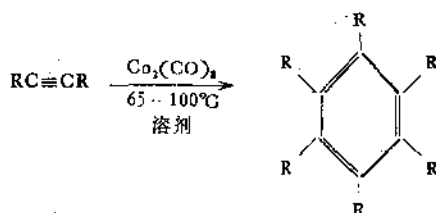
2.3.3 钴的金属有机化合物

八羰合二钴在许多有机合成反应中被用作有效的催化剂，这些工作引发了人们对钴有机化学的重视，深入研究的结果，使得在金属有机化学的发展中，钴有机化学占有相当重要的一席之地。八羰合二钴在络合催化反应中的应用可以举烯烃的“氢醛化反应”和炔烃的“环三聚反应”为例来加以说明。

在八羰合二钴的存在下，可以从烯烃、一氧化碳和氢气制备醛，反应如下：



炔烃的环三聚反应如下：

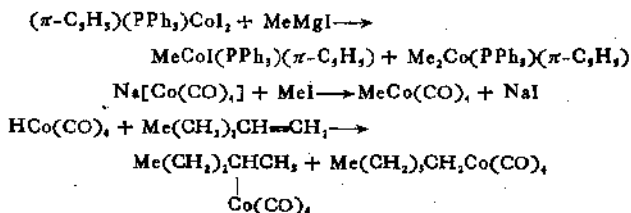


对钴有机化学已有过好几篇优秀综述文章¹⁾⁻⁴⁾可供参阅。本节将把讨论内容限制在一些含有 Co—C σ 键的化合物和钴与碳原子系统以 π -键相结合的化合物方面。由于钴有机化学的复杂性，为简化计，在以下的论述中不再计较在众多钴有机化合物中钴原子的氧化态问题（这就像在一般有机化学中从不计较碳原子的氧化态问题一样）。

- 1) G. E. Costes et al, "Organometallic Compounds", Vol. 2, Methuen (1968).
- 2) R. F. Heck, Organic Syntheses via acylcobalt tetracarbonyls, in I. Wender (Eds.), "Organic Syntheses via Metal Carbonyls", Vol. I, p. 373, Interscience (1968).
- 3) W. Hubel, Organometallic derivatives from metal carbonyls and acetylene compounds, *ibid*, p. 273.
- 4) A. J. Chalk, *Advances in Organometal Chem.*, 6, 119 (1968).

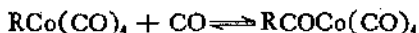
含 Co—C σ 键的钴有机化合物

简单的钴烷基化合物和钴芳基化合物都十分不稳定而难于独立存在,但在有 π -键配体如羰基、三取代膦、 π -环戊二烯基或氟离子的存在下,Co—C σ 键可以被稳定化而能分离得到含 Co—C σ 键的络合物。制备方法是多种多样的;反应起始物可以是格氏试剂、羰基钴酸根阴离子或羰基钴氢化物,可以用如下几个反应方程式作为例子来加以说明:

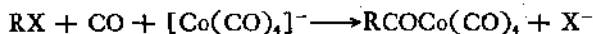


维生素 B₁₂ 可以看成是天然存在的烷基钴化合物(图 2.3),在这个化合物中钴原子是通过一个 Co—C σ 键和一个腺苷基相连接的。通过烷基卤、烯烃或炔烃对氰基钴胺(维生素 B_{12c})的作用可以制得烷基钴胺。已经研究过与维生素 B₁₂ 相类似的许多钴络合物体系,其中包括初卟啉络合物(图 2.9a)、二甲基乙二肟络合物(图 2.9b)和西佛碱络合物(图 2.9c)。

烷基钴羰合物是一类重要化合物,特别是对合成有机化学而言。甲基钴四羰合物是黄色化合物,其熔点为 -44°C ,温度高于 -35°C 时它是热不稳定的。全氟烷基钴羰合物如 $\text{C}_2\text{F}_5\text{Co}(\text{CO})_4$ 有较高的熔点和较高的热稳定性,膦取代衍生物如 $\text{C}_2\text{F}_5\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ 则是熔点颇高的固体。这类化合物的最重要反应是生成酰基钴羰合物的可逆羰基化反应:



这些酰基化合物在约 50°C 与醇类反应生成酯,这就使得从烷基卤通过容易进行的反应制备酯成为可能:



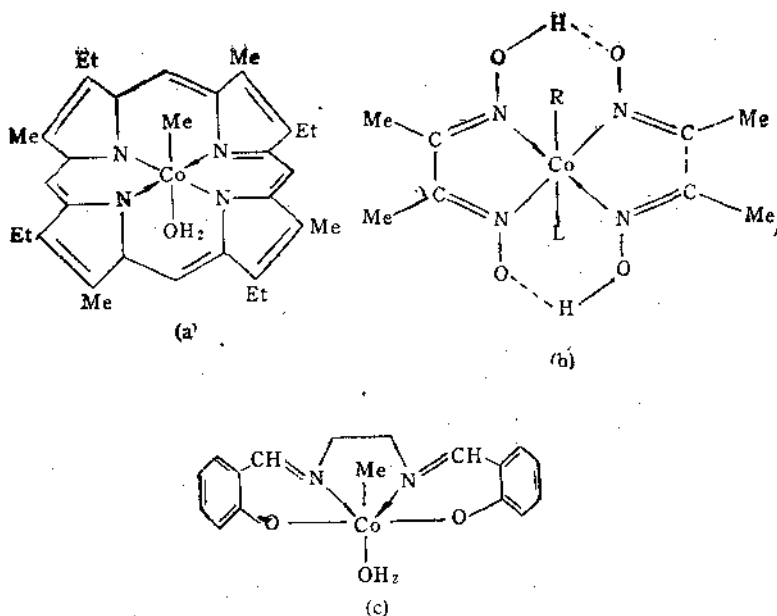
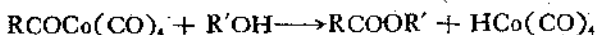
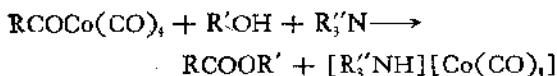


图 2.9 维生素 B₁₂ 的一些模型化合物



如果体系中有叔胺存在,则钴在此过程中显然起催化作用,因为羰基钴(—I)酸根可以再生:



用硫酸处理钴羰基炔络合物 $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{RC}_2\text{H}$ 曾制得一些通式为 $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CR}$ 的特殊烷基钴羰合物。它的氯衍生物 ($\text{R} = \text{Cl}$) 可以直接从八羰合二钴和四氯化碳来制备。这些化合物是紫色固体,对甲基化合物的 X 射线研究表明它具有图 2.10 的结构。

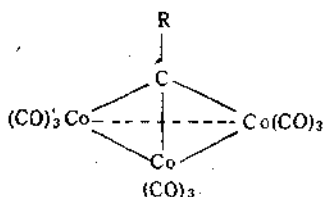
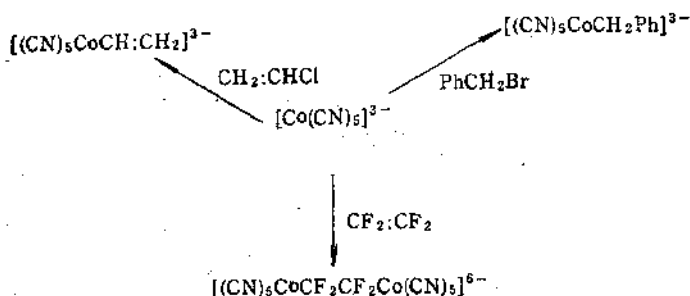


图 2.10 $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CMe}$ 的结构

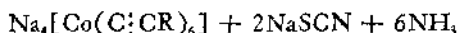
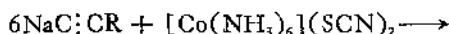
另一类值得提起的烷基钴化合

物是钴(III)的衍生物 $[(\text{CN})_5\text{CoR}]^{3-}$ 。这些相对非易变的低自旋 d^6 络合物是通过五氰合钴(II)酸根和有机卤化物之间的直接反应来制备的。



这些阴离子的盐的水溶液在无氧条件下是稳定的，但它们能被酸分解。

通过下列在液氨中的反应可以得到 σ -键合的炔化物 $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{CR})_6]$ ：



络盐 $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{CR})_6]$ 是绿色的和有顺磁性(低自旋)，它很容易被氧化成较稳定的黄色钴(III)盐 $\text{Na}_5[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{CMe})_6]$ 。

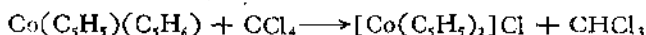
一些 π -键合的钴有机化合物

烯烃、烯丙基和炔络合物

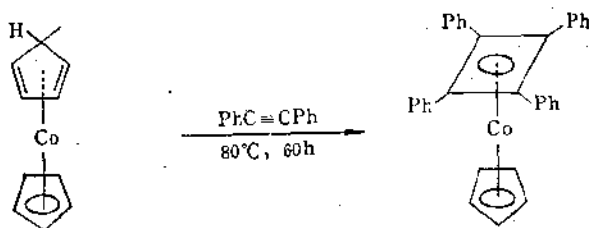
钴不容易同单烯烃生成络合物，但有报道说钴有若干个二烯的化合物。在 2.2.1 节中曾讨论过八羰合二钴与烯烃和炔烃的反应，向二茂钴离子加给负氢离子生成了一个环戊二烯络合物：



这个烯烃络合物的化学性质指出环上氢原子 H_a (靠近钴原子) 有些不寻常的反应活性, 它容易被质子拿走生成二茂钴离子和氢气, 也能够被四氯化碳拿走:



这个反磁性烯烃络合物的红外光谱显有反常低的 $C-H$ 拉伸频率 $2750cm^{-1}$, 被归因于环上 $C-H_a$ 和钴原子的相互作用。通过与二苯基乙炔的反应得到一个环丁二烯的衍生物:



当用不饱和配体处理 $(\pi-C_5H_5)Co(CO)_2$ 时, 一氧化碳会完全被

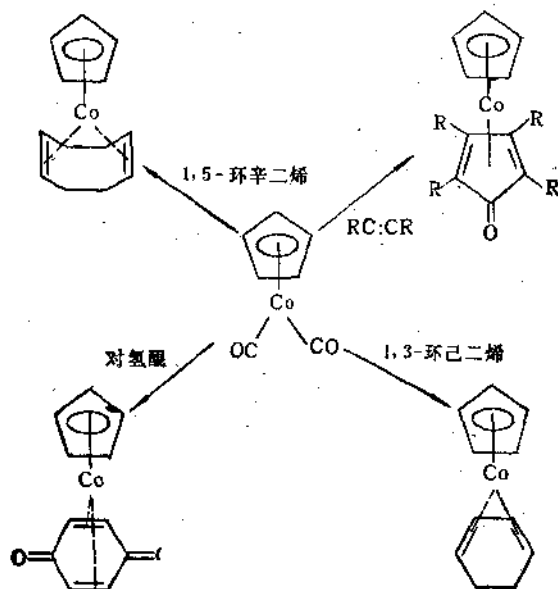


图 2.11 从 $(C_5H_5)Co(CO)_2$ 合成环二烯络合物

取代,生成环状二烯络合物(图 2.11)。

从钴羰基氢化物或用一种烯丙基卤处理一种钴络合物(图 2.12)可以得到钴的 π -烯丙基络合物。这类烯丙基络合物常常是黄色或红色固体,极易被氧化。 $\text{Co}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3$ 是一种黄色液体,熔点 $-32\sim-33^\circ\text{C}$, 它与三苯基膦反应时能使羰基被取代,而烯丙基不被取代,所得取代衍生物 $\text{Co}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ 相对要稳定得多,在 132°C 熔化并分解。

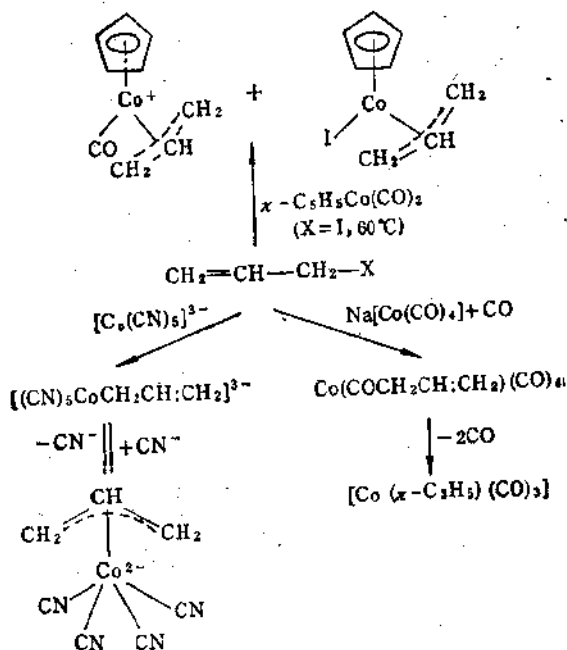


图 2.12 钴的 π -烯丙基络合物

π -环戊二烯基络合物

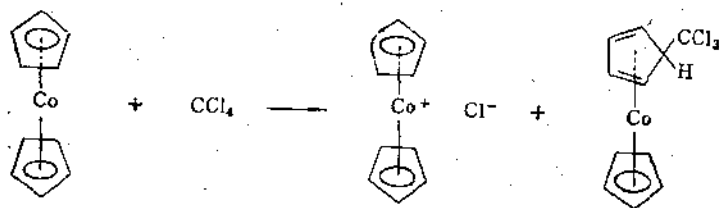
双(π -环戊二烯基)钴(二茂钴) $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$

二茂钴是二茂铁的钴同系物,可以通过多种方法来制备,但最常用的方法是令按配比量的环戊二烯基钠和无水氯化钴(II)在四氢呋喃中反应,此反应是一个放热反应,随着反应的进行,混

合物变为暗紫色;加热回流促使反应走向完全,然后蒸除溶剂,以 60℃ 温度将二茂钴真空 (0.1 mmHg) 升华提纯。其它制备方法包括环戊二烯基钠和硫氰酸钴 (II) 在液氨中的反应以及用氢化铝锂还原 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 等。

二茂钴生成为对空气敏感的紫黑色晶体,熔点 173℃。它容易被氧化成较为稳定的二茂钴镱离子 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 。二茂钴比二茂铁多一个电子,因而二茂钴是顺磁性的,室温磁矩 $\mu = 1.76\text{BM}$;此分子的电子结构便成为 $a_{1g}^2 a_{1u}^2 e_{1u}^4 e_{1g}^4 a_{1g}^2 e_{1g}^4 a_{1g}^4$ (参见 27.1 节)。它容易失去这个电子而取得较稳定的 18 电子结构就不足为奇了。反磁性的二茂钴镱盐可以直接从钴 (III) 盐和环戊二烯基溴化镁来制备。这个阳离子在浓硝酸中也是稳定的,但像二茂铁一样,容易接受亲核试剂的进攻。

二茂钴在温度高达 250℃ 以前是热稳定的,它不溶于水和液氨中,但能溶于有机溶剂中产生紫红色溶液。在适中的压力和温度下它与一氧化碳作用生成环戊二烯基二羰合钴 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ 。二茂钴的有趣反应之一是与四氯化碳作用沉淀出离子型的氯化二茂钴镱:

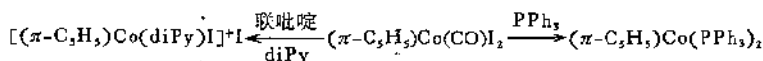


π -环戊二烯基二羰合钴

这个化合物是通过环戊二烯与八羰合二钴的反应或在适中的压力和温度下由双 $(\pi\text{-环戊二烯基})$ 钴和一氧化碳的反应制备的。它是一种暗红色油状液体,沸点 72℃/22mmHg,熔点 -22℃。它略有空气敏感性因而最好贮存在氮气中,它能溶于有机溶剂,它的偶极矩为 $2.87 \pm 0.1\text{D}$ 。

在 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ 中的羰基很容易被许多配体取代 (见

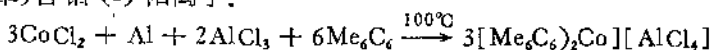
图 2.11)。与碘作用生成二碘化物 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ ，其中的一氧化碳也可被配体取代。



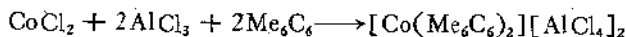
当用紫外光照射环戊二烯基二羰合钴的己烷溶液时，得到一种结晶状的反磁性三聚物 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCO}]_3$ ，它可以存在为两种异构变体。

钴的芳烃络合物

金属芳烃化合物的通用制备方法是通过铝、氯化铝、芳烃和该金属氯化物的反应，使用六甲基苯和氯化钴(II)时即得到双(六甲苯)合钴(I)阳离子：



这个黄色顺磁性阳离子可以分离为多种多样的盐(它的 PF_6^- 盐磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 2.95\text{BM}$)，它与相应的铁(0)络合物是等电子体。不用铝时，上述反应产生钴(II)阳离子：

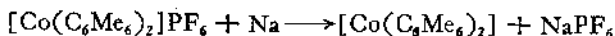


这个阳离子也可以分离为顺磁性的六氯合铂酸盐($\mu_{\text{eff}} = 1.73\text{BM}$)。在中性或强酸性溶液中这个离子会发生歧化反应：



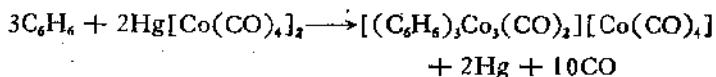
不过钴(III)阳离子的盐并未分离得到过。

在 -78°C 用金属钠在液氨中还原双(六甲苯)合钴(I)和双(六甲苯)合钴(II)得到双(六甲苯)合钴(0)，它是一种暗红棕色的针晶。



这个化合物具有高度的空气敏感性，能溶于非极性溶剂中。在固态下和在溶液中它都是顺磁性的($\mu_{\text{eff}} = 1.86\text{BM}$)；这个结果是令人惊异的，因为这个化合物比惰性气体结构多 3 个电子。因而这个化合物不能妥善地用，如二苯铬(0)的分子轨道理论来加以描述。此外，它在苯溶液中的偶极矩为 $1.78 \pm 0.07\text{D}$ ，因而这个化合物大概不像二苯铬(0)那样有高度对称的夹心式结构。

当将四羰基钴(-I)酸汞在苯中与三氯化铝一起加热时,得到一个不寻常的三核芳烃羰合物阳离子 $[(C_6H_5)_3Co_3(CO)_4]^+$:



这个阳离子的结构尚未确知,但人们认为它含一个钴原子三角,每个钴原子与一个苯环作 π 键连接,钴三角与两个一氧化碳分子形成一个三角双锥体,一个 CO 在三角平面的上方,另一个 CO 在三角平面的下方。

2.3.4 钴(II)的络合物

钴的阳离子络合物

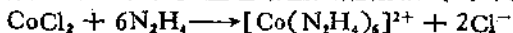
6 水合钴(II)离子 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

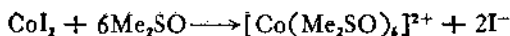
这个粉红色离子存在于 $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 6H_2O$ 和 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 的晶体结构中。它也存在于不含络合阴离子的钴(II)盐水溶液中,但其中还会含有少量的 4 水合离子 $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ 。6 水合离子的水溶液几乎不呈酸性,当在溶液上方保持一定压力的二氧化碳气氛的情况下,向溶液中加入碱金属碳酸盐水溶液,可以沉淀出碳酸盐 $CoCO_3$ 。这个离子的氧化还原性已在 2.3 节中讨论过了。

其它 $[CoL_6]^{2+}$ 离子

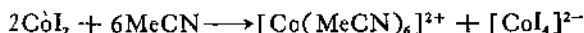
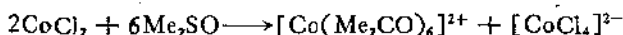
许多钴(II)盐和氨反应生成氨合物,往往有 6 分子的氨与钴(II)盐结合。虽然这些氨合物可在加入了过量氨而在水溶液中制备,但它们容易在此介质中被氧化; 6 氨合钴(II)离子 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 能被纯水分解。 $CoX_2 \cdot 6NH_3$ ($X=Cl^-$, Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- 和 SO_3F^-) 含有被氨分子八面体包围的钴原子,晶体结构为 K_2PtCl_6 型结构。有一个例外的例子,在高铈酸盐 $[Co(NH_3)_4][ReO_4]$ 中有一个 4 氨合离子 $[Co(NH_3)_4]^{2+}$ 。

在钴(II)盐和给体溶剂之间的许多反应中能生成六配位的物种。八羰合二钴的歧化反应也给出六配位钴(II)离子:





在某些溶剂中一些钴(II)盐会发生自络合反应生成自络合物:



双齿配体往往生成八面体阳离子,例如 $[\text{Co}(\text{diPy})_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{Phen})_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$, 这些离子可在水溶液中生成,也可通过钴羰基化合物的歧化反应来制备。不过有些这类配体可与钴(II)生成平面四边形络合物,例如 $[\text{Co}(\text{en})_2][\text{AgI}_2]_2$, $[\text{Co}(\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})_2][\text{ClO}_4]_2$, $[\text{CoA}_2]^{2+}$ (A = 二甲基-邻-甲基硫苯基肼)和 $[\text{Co}(\text{dirs})_2][\text{ClO}_4]_2$ 。

有些单齿配体也生成四面体阳离子。在 $[\text{Co}(\text{Ph}_3\text{AsO})_4]_2\text{I}_2$ 和 $[\text{Co}(\text{HMPA})_4](\text{ClO}_4)_2$ (HMPA = 六甲基磷酰胺),这些化合物都是通过钴(II)盐与过量配体而生成的,它们都是蓝色固体。硫脲生成含有四面体阳离子的 $[\text{Co}(\text{tu})_4](\text{ClO}_4)_2$,在其中硫脲分子是通过硫原子而同钴连结的。苯并咪唑络合物 $[\text{Co}(\text{BZDH})_4]^{2+}$ 是一个含氮给电子配体的四面体阳离子的另一个例子。

钴(II)与四齿配体 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ (代表符号 trenMe) 生成少数五配位阳离子,它们是 $[\text{Co}(\text{trenMe})\text{X}]\text{X}$ 型的络合物 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。这些化合物是高自旋的 ($\mu_{\text{eff}} \sim 4.5\text{BM}$),在硝基苯中它们是 1:1 电解质。它们具有三角双锥结构。甲基异腈络合物值得注意之处是得到了化学式为 $\text{Co}(\text{CNMe})_5(\text{ClO}_4)_2$ 的两种化合物。黄色反磁性变体含有双聚阳离子 $[(\text{MeNC})_5\text{Co}-\text{Co}(\text{CNMe})_5]^{2+}$,它同 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 是等电子体和等结构体。蓝色变体是顺磁性的,有一个成单电子,大概具有五配位结构。

钴(II)的电中性络合物

含氮、磷、硫配体的络合物

卤化钴(II)和其它简单盐与具有氮、磷、硫给电子原子的配体生成为数极多的络合物。这些络合物可以通过钴(II)盐的水

或乙醇溶液与配体的直接反应来制备，它们的通式为 CoX_2L 、 CoX_2L_2 和 CoX_2L_4 ，在式中 $\text{X} = \text{一价阴离子}$ 和 $\text{L} = \text{配体}$ 。虽然粉红色络合物常常是八面体结构的，蓝色络合物常常是四面体结构的，但不能单从颜色来判断络合物的立体结构，因为文献记载中有好多互相矛盾的例子。应该指出的是在本讨论中所谓的“八面体”和“四面体”仅仅是粗略的表示络合物的立体化学，因为只有很少（如果有的话）络合物具有严格八面体或四面体对称性。

含氮配体一直能生成最多数目的这类络合物，在本节中只可能提及很少的例子。由于八面体络合物和四面体络合物之间的稳定性差异很小，对给定的钴盐和配体常常发现两种立体结构同时并存，并且会发现这两种络合物处于平衡之中。研究得最多的络合物系列之一是 $\text{CoX}_2(\text{Py})_2$ 化合物。氮络合物 $\text{CoCl}_2(\text{Py})_2$ 在室温下可以存在一种紫色（稳定）变体和一种蓝色（不稳定）变体。紫色变体具有八面体结构和氯桥（钴原子被 4 个氯和 2 个氮原子包围， $\text{Co}-\text{Cl} = 249\text{pm}$ 和 $\text{Co}-\text{N} = 214\text{pm}$ ），而蓝色变体是四面体结构和单分子的。相应的溴化物、碘化物和氰化物都仅生成蓝色的四面体 $\text{CoX}_2(\text{Py})_2$ ，而硫氰酸盐和硒氰酸盐则仅生成紫红色的八面体络合物 $\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$ 和 $\text{Co}(\text{NCSe})_2(\text{Py})_2$ 。不过当所有这些络合物溶解在有机溶剂如硝基苯中时都生成四面体物种。向这类溶液中加入更多吡啶时则导致四面体-八面体平衡：



这些系统使人们研究电子效应和空间效应在决定这些立体化学中的重要性成为可能。总之，配体上 σ -电子对越容易被极化，为达成络合物电中性所需的配体分子数便越少。所以对给定含氮配体和各类卤离子的络合物来说，在从氯化物变到碘化物时，有时会出现从八面体到四面体的转变。前面我们已看到在吡啶络合物便存在着这种情况，对于配体如吡啶和取代吡啶的络合物来说也有这种情况。当配体载有烷基时，它会干扰八面体结构中的其它基团而会观察到空间效应。例如吡啶生成八面体络合物 $\text{CoI}_2(\text{Pyz})_2$ ，但 2,6-二甲基吡啶只能生成四面体络合物 $\text{CoI}_2(2,6\text{-dmp})_2$ 。还

有, 联氨(胂)生成含联氨桥的八面体 $\text{CoCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, 而不对称二甲胂仅只能生成四面体的 $\text{CoCl}_2(\text{Me}_2\text{NNH}_2)_2$.

对于那些既能生成四面体 CoX_2L_2 又能生成八面体 CoX_2L_4 络合物的许多含氮配体来说, 可以使用合适的金属-配体化合比来制备各络合物。但对于膦和胂配体来说, 发现它们只有利于生成四面体络合物, 尽管使用过量的配体也罢, 例如 $\text{CoX}_2(\text{EtPH}_2)_2$, $\text{CoX}_2(\text{Et}_3\text{P})_2$ 和 $\text{CoX}_2(\text{Et}_3\text{As})_2$ 等络合物 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。不过也有例外, 例如绿色的二乙基膦络合物 $\text{CoX}_2(\text{Et}_2\text{PH})_4$, 它的磁矩在 2.0BM 左右, 可能是自旋成对的八面体。在 $\text{Co}(\text{PEt}_3)_2(\text{NCS})_2$ 溶液中存在着高自旋—低自旋平衡, 高自旋变体是单分子四面体化合物, 而低自旋变体是双聚分子, 钴原子周边是五配位的。

用杂环氮碱, 如吡啶、咪唑或苯并咪唑作配体可以制得仅含氮作为给电子原子的电中性四面体络合物。在中性溶液中这些配体生成常见品类的八面体和四面体络合物, 但在微碱性溶液中, 配体原子会被拿走一个质子而会沉淀出酸根络合物, 例如紫色的双(吡啶基)合钴(II) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2)_2$ 。据认为这些化合物具有多聚结构, 在其中钴被来自两个杂环阴离子双齿体的 4 个氮原子以四面体配位形式包围着。

四齿配体双(水杨醛乙二胺基)离子和卟啉生成平面型络合物。当侵蚀过的金属钴与苯二甲腈一起加热时生成了酞青钴络合物, 它可以升华得到暗蓝色针晶, 具有红紫色光泽和室温磁矩为 2.73BM。

有些配体生成五配位钴(II)络合物。化学式为 $\text{ClC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ (缩写式 Cl-Salen-NEt₂) 的西佛碱生成一个五配位络合物 $(5\text{-Cl-Salen-NEt}_2)_2\text{Co}$, 它具有变形四方锥结构。双(*N*-甲基水杨醛亚胺基)合钴(II)生成一个双聚物, 在其中每个钴原子被配体原子以变形三角双锥形式包围着。三齿配体二乙三胺 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (缩写式 den) 与卤化钴(II)生成五配位络合物 $[\text{Co}(\text{den})\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 或 NCS); 这些化合物是无自旋的和在硝基苯中是非导体。

与含氧和含硫配体的络合物

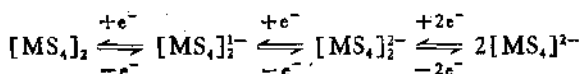
钴(II)盐与醇类、硫醇、醚类、酮类和含硫化合物生成为数极多的络合物,此处仅作简略介绍。和含氮配体一样,配体的微小变化往往会使络合物的立体化学发生变化。举例来说,乙撑硫脲与卤化钴(II)生成四面体络合物 $\text{Co}(\text{etu})_2\text{X}_2$, 而双齿配体二甲硫基乙烷则生成八面体络合物 $\text{Co}(\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})_2\text{X}_2$ 。

膦氧和肟氧配体的硝酸钴(II)络合物很有意思,乍一看来,根据它们的磁矩和光谱数据,它们似乎是四面体络合物。但单晶X射线结构测定表明它们含有六配位钴原子 $\text{Co}(\text{Me}_2\text{PO})_2(\text{NO}_3)_2$, 其中硝酸根都起着双齿配体的功能。不过包围在钴原子周边的6个氧原子的排布是高度不规则的,这个分子简直没有任何对称要素可言。

已详细研究过1,3-二酮与钴(II)盐生成的中性晶状衍生物。将乙酰丙酮的碱性溶液加入到氯化钴(II)溶液中很容易就沉淀出橙色针晶的乙酰丙酮基合钴(II) $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (乙酰丙酮 = Hacac)。这个2水合物具有反式八面体结构。在58℃真空脱水时,得到紫色无水化合物 $\text{Co}(\text{acac})_2$, 其它无水β-二酮盐可以用类似方法制备。在固态中 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 是个四聚物,金属原子处在一个畸变八面体环境中,在结构中存在成桥的与非成桥的乙酰丙酮基。在溶液中也发现有齐聚物,其分子量决定于溶剂和浓度。在配位溶剂中,溶剂分子填入了四配位 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 周边的两个可用配位位置。二特戊酰甲烷络合物 $\text{Co}[\text{CH}(\text{COCMe}_3)_2]_2$ 在钴原子周边氧原子作变形四面体排布,这可以说明在电子光谱中观察到的与其它钴(II)四面体络合物之间的差异。

与双齿硫给电子体生成的最有意思的络合物是那些与1,2-硫醇和有关配体生成的化合物。这些络合物属于电中性的和络阴离子型的,它们存在的问题是钴原子氧化态的问题;为了简化起见,对它们暂不区分氧化态,统一在这里予以介绍。八羰合二钴与双(全氟甲基)二硫乙烯 $\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2$ 的反应得到闪光的黑色板晶状电中性络合物 $[\text{CoS}_4\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]$ 。它是反磁性的和在溶液中是双

聚分子。晶体结构测定又证实它在固体中也存在为双聚分子；围绕钴原子的配位环境最好看成是一个四方锥体，每个单位的四个底座硫原子构成一个平面，钴原子向着轴顶硫原子（属于另一单位）距平面上移 37pm。平均 Co—S（底座）键长为 216 ± 2 pm，和 Co—S（轴顶）= 238 pm。钴（II）盐在水或乙醇溶液中与钠盐 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$ 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2$ 反应生成阴离子络合物 $[\text{CoS}_4\text{C}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ 和 $[\text{CoS}_4\text{C}_2\text{H}_4]^-$ ，而用苯-1, 2-二硫醇（以及它的甲基取代衍生物）的钠盐则生成 $[\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ 和 $[\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2]^-$ 。许多这些表面上看来是单体阴离子物种，在事实上却是双聚的负 2 价阴离子，即 $[\text{Co}-\text{S}_4]_2^{2-}$ ，这类络合物在固体状态也是双聚体，在非配位溶剂中是反磁性的。在二甲亚砜中，四氯苯二硫络合物和二氰二硫乙烯络合物的磁矩分别为 2.37 和 2.81 BM，这表明双聚离子分解成具有自旋三重基态的单体离子。芳烃-二硫乙烯络合物与四氯苯二硫基络合物不同，在固态中和在溶液中是高自旋 ($S = 1$) 的。将双聚负 2 价阴离子氧化得到顺磁性的负 1 价阴离子 $[\text{Co}-\text{S}_4]_2^-$ 和反磁性的电中性络合物 $[\text{Co}-\text{S}_4]_2$ 。这些相关物种的容易互相转化可用双聚络合物 $[\text{CoS}_4\text{C}_6(\text{CF}_3)_4]_2$ 作为例子加以说明，在极谱研究中，揭示它有两个可逆单电子还原波和一个可逆二电子还原波，相应于如下过程：



钴（II）的阴离子络合物

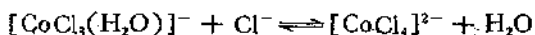
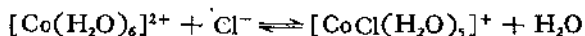
卤络合物

化学式为 M_2CoX_4 的氯、溴和碘络合物是容易制备的，即将含有按配比量的碱金属卤化物和卤化钴（II）的水溶液蒸发结晶。若阳离子为有机碱时，令有机碱氢卤酸盐与 6 水合卤化钴（II）在乙醇中反应，即生成四卤合钴（II）酸盐沉淀；绿色碘化物 $[\text{Et}_4\text{N}]_2\text{CoI}_4$ 最好在冰醋酸中制备。在水溶液中制备的这类盐有时是水合物，例如 $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。络合氟化物经过详细表征的不多，但

化合物如 $(\text{NH}_4)_2\text{CoF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 K_2CoF_6 是可以进行结晶的。

CoCl_4^{2-} 离子具有四面体结构,但氯离子四面体不是完全的正四面体,因为虽然 $\text{Co}-\text{Cl}$ 键都相等,但这个离子有角度畸变。在 Cs_2CoCl_4 中的角度是 $107^\circ 20'$, $108^\circ 50'$, $109^\circ 20'$ 和 $116^\circ 20'$; 而在 $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{CoCl}_4$ 中的角度是 $108^\circ 18'$, $109^\circ 6'$, $110^\circ 24'$ 和 $111^\circ 42'$ 。铯也生成 Cs_2CoCl_4 , 它含有变形四面体的 CoCl_4^{2-} 离子。

氯化钴(II)在盐酸中的溶液含有一系列的氯络合物,可以用如下方程式来说明:



在稀(3M)盐酸中, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 是主要的存在物种,而在高于 8M 的酸中,阴离子物种 $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ 和 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 占主导地位。在浓酸中电子光谱研究表明 $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ 是主要存在物种,而 ^{17}O 和 ^{35}Cl 核磁共振谱研究指出在这种溶液中 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 占主导地位。在 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ 熔盐中,氯化钴(II)完全存在为 CoCl_4^{2-} ,但在 $\text{ZnCl}_2\text{-AlCl}_3$ 熔盐中有一种八面体-四面体转化平衡,高温有利于四面体物种的存在。

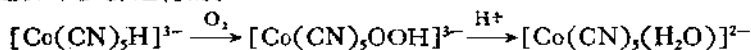
虽然钴与氯、溴和碘离子生成的八面体络合卤化物是少见的(在熔盐中的为例外),但红色的氟络合物以立方系钙钛矿结构而结晶,在其中每个钴原子是被 6 个氟离子八面体地包围着的;在 114K 出现微小的四方变形。在 Ba_2CoF_6 中 CoF_6 八面体也有四方变形而拉长。

络合氰化物

当将氯化钴(II)溶解在氰化钾水溶液中时,先生成橄榄绿色溶液,随后很快被空气氧化。这个溶液曾成为许多研究工作的主题;它的 $\text{Co}:\text{CN}^-$ 比为 1:5 并具有顺磁性,磁矩对每个钴原子为 1.72BM。向此溶液加入乙醇时,沉淀出一种紫色盐,它的可能化学式是 $\text{K}_5[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。在真空下将此化合物以室温放在

五氧化二磷之上进行脱水可以得到无水盐。这个紫色盐是反磁性的，在红外光谱中在氰离子拉伸振动区于 2133, 2090 和 2079 cm^{-1} 处显有三个强谱带，人们认为它具有一个钴-钴成键的结构 $[(\text{NC})_5\text{Co}-\text{Co}(\text{CN})_5]^{4-}$ ，类似于 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 。

从这个绿色溶液未能分离得到单体阴离子，对 ESR 谱和配位场光谱的解析是以这个阴离子具有 C_{4v} 对称为基础的。对于 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 离子而言最可能的结构是一个四方锥体，但有些化学家则主张它有六配位结构 $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ 。该溶液是难于研究的，不仅因它们很容易被氧化；而且还因为它们会陈化，这些溶液仅能在几秒钟内保持“新鲜”。新鲜的溶液能吸收分子氢生成一种未能分离出来的负氢离子络合物，但根据质子核磁共振谱和紫外光谱研究认为，它是 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ 。这个无色络合物在室温无氧条件下仅发生缓慢的分解作用。它的氧化作用大概是通过如下步骤进行的：



生成这个负氢离子络合物的过程为多种还原过程，活化分子氢开辟了方便的途径。例如氰化钴(II)-氰化钾溶液在不饱和有机化合物的加氢反应中可起均相催化剂的作用，能将苯乙烯还原成乙基苯，将 1,3-环己二烯还原成环己烷，将二苯基乙二酮还原成二苯乙醇酮及将硝基苯还原成苯胺等。

用二氧化硫处理 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5]$ 绿色溶液，随后加入甲醇，沉淀出反磁性的 $\text{K}_2[(\text{CN})_5\text{CoSO}_2\text{Co}(\text{CN})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，用 SnCl_2 、 C_2F_4 和 C_2H_2 可发生同样的插入反应。虽然氰钴(II)络合物经缓慢氧化作用时生成 $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ 离子，但在 0℃ 间 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 物种快速通入氧气流时却主要是生成双聚物 $[(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{OOC}\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4-}$ ；这个过氧阴离子的钾盐可以分离得到 1 水合物。这个反磁性过氧阴离子可在碱性溶液中被溴氧化成红色顺磁性离子 $[(\text{CN})_5\text{CoOOC}\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ ，其中钴的形式氧化态为 +3 和 +4。

硫氰酸根络合物

这些络合物是蓝色的四面体络合物,这同卤络合物相类似.它们碱金属盐结晶为水合物,例如 $K_2[Co(NCS)_4] \cdot 4H_2O$ 和 $Na_2[Co(NCS)_4] \cdot 8H_2O$; 它们在许多有机溶剂中生成蓝色溶液,但在稀水溶液中分解而呈粉红色.用戊醇和乙醚从水溶液中萃取 $(NH_4)_2[Co(NCS)_4]$ 是比色法测定钴的基础.向含有钴(II)和过量硫氰酸根离子的溶液中加入氯化汞(II)可以几乎定量地沉淀出汞盐 $Hg[Co(NCS)_4]$. 这个盐可用于重量法测定钴,并可用为 Gouy 磁天平法测定磁化率的校准物.它在 293 K 的摩尔磁化率为 $16.4 \times 10^{-6} \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$.

氰酸根和硒氰酸根同样能生成四面体络合物,例如 $[Co(NCO)_4]^{2-}$ 和 $[Co(NCSe)_4]^{2-}$.

络合硝酸盐和亚硝酸盐

钴(II)盐同硝酸四甲铵在硝基甲烷中反应,或钴(II)盐同碘化甲基三苯基砷和硝酸银在乙腈中反应,可以生成四硝酸根合钴(II)酸盐.淡红色的碱金属盐 $K_2Co(NO_3)_4$ 和 $Na_2Co(NO_3)_4$ 奇怪地是在六硝基合钴(III)酸盐与五氧化二氮的反应中制得的. $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ 离子的这些盐都是吸湿的,它们的磁性和光谱性质都类似于四面体钴(II)络合物的性质.对四苯基砷盐的 X 射线结构测定表明钴是八配位的,硝酸根离子表现为双齿配体,8 个氧原子分布在一个不规整十二面体的角顶上.如果把硝酸根看成只占用一个配位位置,那么钴原子周围的配位确实是接近于四面体的.

立方系的六硝基钴(II)酸盐 $K_2Ba[Co(NO_2)_6]$ 和 $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$ 是低自旋八面体络合物的例子,它们的室温磁矩分别是 1.88 和 1.81 BM.

其它阴离子络合物

其它一齿阴离子如 OH^- , N_3^- , 乙酸根和三氟乙酸根与钴(II)生成四面体络合物.甲酸根络合物看来是 $[Co(OCOH)_4]^{1-}$ 型的.和草酸根络合物是 $[Co(OX)_2]^{2-}$ 型的;像碳酸根络合物 $K_2[Co(CO_3)_2] \cdot 4H_2O$ 一样,它们都在水中分解.

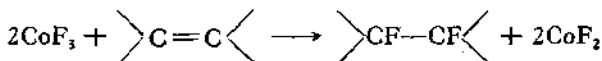
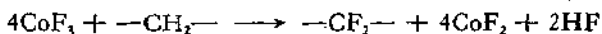
2.4 钴 (III) 化合物

2.4.1 钴 (III) 的简单化合物和盐

氟化钴 (III)

单质氟与氯化钴 (II) 或氟化钴 (II) 在 250℃ 发生快速放热反应生成浅棕色粉末 CoF_3 。另一种办法是用三氟化氯来氟化金属钴。它生成为六方系晶体, 密度 3.89, 与氟化铁 (III) 和氟化铝 (III) 同晶, 在晶体中钴原子八面体地被 6 个氟原子包围。它的生成热为 $-782.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 90K 的磁矩为 1.60 BM 和在 293K 为 2.46BM, 它是一个高自旋络合物, 但不是磁性稀释的。

无水三氟化钴遇到痕量水时颜色变深, 并会与水剧烈反应放出氧气。在惰性气氛中加热高于 350℃ 时则生成氟化钴 (II)。它能剧烈地与许多单质反应如 Al, P, As, S, I 等, 它本身被还原成氟化钴 (II)。它不溶于乙醇、乙醚和苯中, 在有机化学中它被用作一种有效的氟化剂。在 400℃ 时, 所有烃类上的氢都可被氟 (CoF_3) 取代, 并且氟会加成到不饱和链上:



将 CoF_2 在 40% 氢氟酸中的饱和溶液进行电解氧化可以制得水合物 $\text{CoF}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 。这个化合物在水中也分解, 它不溶于有机溶剂中。它的磁化率遵守 Curie-Weiss 定律, Weiss 常数 θ 为 60°; 室温磁矩为 4.47 BM, 所以它像无水盐一样大概不是磁稀释的。它的结构尚不清楚, 如果水分子是与钴配位的, 例如它是 $[\text{CoF}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 那么水分子未能使钴 (III) 离子自旋成对就是太奇怪了, 而同类化合物 $\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3$ 是反磁性的。

氯化钴 (III) 极难于存在, 而溴化钴 (III) 和碘化钴 (III) 从来也没有制得过。可以预想到这些卤化物氧化还原的不稳定性, 因为 Co^{3+} 离子是一个强氧化剂, 将氯化钴 (III) 溶解在盐酸中

时会放出氯气。由于钴(III)化合物可从碘化钾酸性溶液中释出单质碘,可以用容量法测定钴(III)。

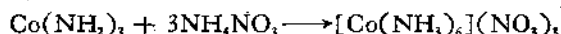
氧化钴(III)

氧化物 Co_2O_3 和氢氧化物 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 都是未经确证的化合物,用过氧化氢氧化氢氧化钴(II)的水悬浮液,或用碱来崩解钴(III)络合物,得到一种黑色或棕色的粉末 $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{aq})$,对它在 150°C 进行干燥,得到 1 水合物 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 这个化合物最好将化学式写成为 $\text{CoO}(\text{OH})$ 。当进一步加热试图使之脱水时,这个“1 水合物”开始放出氧气(也放出水分)而生成黑色的 Co_3O_4 。当将氢氧化钴(II)加热至 100°C ,它即转化成暗棕色的 $\text{CoO}(\text{OH})$ 。

氢氧化氧化钴(III) $\text{CoO}(\text{OH})$ 是属于六方系的具有层状的 NaHF_2 晶格结构,钴原子是八面体地被氧原子所包围,在 O^{2-} 和 OH^- 离子之间存有氢键,生成近于对称的 O_2H^{1-} 基团。

氯化钴(III)

六氨合钴(III)盐与氯化钾在液氨中反应生成棕色非晶态的氯化物 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ 。它能溶解在过量氯化钾溶液中,可能生成了双核络合氯化物阴离子 $\text{K}_2[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8]$,在高压釜中与硝酸铵溶液一起加热至 100°C 则又再生成六氨合钴(III)盐:



在室温下氯化钴(III)缓慢释出氨气生成氮化物 CoN 。

乙酸钴(III)

将乙酸钴(II)在冰醋酸(含 2% 水)中的溶液进行电解氧化得到一种苹果绿色的固体,它大概是一种含氧氧根桥的乙酸钴(III),不过早期的化学家曾把它记述为三聚的乙酸钴 $\text{Co}_3(\text{OCOCH}_3)_6$ 。乙酸钴(II)在稀乙酸溶液中经用臭氧进行氧化后,人们认为其中含有乙酸钴(III)。

硝酸钴 (III)

令五氧化二氮作用于氯化钴 (II) 得到了绿色吸湿性的无水硝酸钴 (III) 晶体。在颇低的温度下 (例如 40°C 和 10^{-2}mmHg) 它就能挥发气化, 并能与若干有机溶剂发生剧烈反应。晶体结构测定表明在其中的硝酸根是双齿配体, 钴原子周围的配位环境基本上是八面体的。所有的 $\text{Co}-\text{O}$ 键都相等, 等于 $190 \pm 2\text{pm}$ 。但每个双齿配体的 $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 角仅有 68° 。

曾用电解氧化法制得过硝酸钴 (III) 的水溶液, 但却未能分离出它的固体水合盐。

硫酸钴 (III)

用电解法或用臭氧或单质氟对硫酸钴 (II) 在 $8N$ 硫酸中的溶液进行氧化, 可以制得硫酸钴 (III) 的水合物蓝色晶体 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。它在干燥状态下是稳定的, 但会被水分解放出氧气, 但它在稀硫酸溶液中却颇为稳定。将硫酸钴 (III) 和碱金属硫酸盐在稀硫酸中的冷溶液相混合可从中分出蓝色的钴 (III) 矾 $\text{MCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 或 NH_4)。钾矾是反磁性的, 铷盐的磁矩小于 1BM , 铯盐在 304K 的磁矩为 2.1BM , 水合硫酸钴 (III) 也有一个小的正磁化率, 在此硫酸盐中, 据信和钴 (III) 矾一样, 含有 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子。

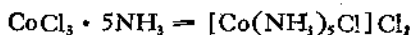
硫酸钴 (III) 是最容易得到的钴 (III) 盐, 曾被用于研究 Co^{3+} 水合离子的反应。在高氯酸溶液中与高氯酸钡反应得到高氯酸钴 (III) 的溶液。高氯酸钴 (III) 溶液的分解速度以颇为复杂的关系而决定于溶液中的氢离子浓度。电子光谱研究指出, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子变成 $[\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 离子的水解反应是在 0.1M 高氯酸溶液中发生的。钴 (III) 在硫酸中的溶液可使丙烯腈和异丁烯酸甲酯在水溶液中聚合, 并能氧化多种多样的有机化合物。例如可将甲酸、草酸、酒石酸、苹果酸和柠檬酸氧化成二氧化碳而得不到这些阴离子的钴 (III) 盐。

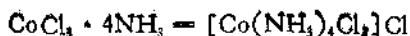
2.4.2 钴(III)的络合物

钴(III)配位化学的历史发展

由于钴(III)络合物在配位化学的发展中起过极为重要的作用,本节对此作简要讨论。在1798年人们第一次发现钴(II)盐的水溶液在加入了氨水后与空气接触时变为棕色,进行沸煮时又变为酒红色。数十年后始有人证明在上述过程中钴已被氧化成钴(III),并且在所得的新盐中已经结合进来6个氨分子,即如 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 。这个化合物激发了人们的研究兴趣:何以两个价态饱和的化合物竟会化合在一起而又生成稳定化合物?此外,又已分离出一系列化合物,如 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$;这些化合物是按它们的颜色而命名的,即氯化钴黄色盐,氯化钴紫色盐,氯化钴绿色盐($\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$)和它的异构体红色盐等。

在19世纪的后10年,瑞士化学家配位化学创始人 Alfred Werner (维尔纳)揭开了这些化合物(总称为钴胺化合物)中成键问题的秘密。在当时可能得到的实验事实之中,有一个现象很引人注意,向钴氨盐溶液中加入硝酸银时,能立即从 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 沉淀出3个氯离子,从 $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ 仅沉淀出2个氯离子,而从 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 仅沉淀出1个氯离子。另外,对这些化合物的电导研究,以及对铂所生成的一系列类似氨合物的研究指出,不同的氨合物在水溶液中存在着不同数目的离子。维尔纳不仅提出了这些氨合物与今天认识无异的化学式,而且还进一步提出了与现代理论相差无几的配位化学理论。维尔纳的理论可以归纳成三点主要内容:第一,金属有两种化合价,一种是主价,即今天的氧化态,和一个副价,即今天的配位数;第二,金属倾向于把两种化合价都予满足;第三,副价在金属原子周围指向空间中的固定位置。这样一来,在钴氨化合物中,主价是3和副价为6,我们可以写出如下化学式:





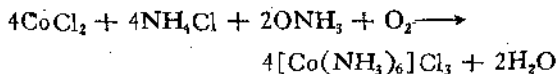
维尔纳的第三个假定大概是最重要的，但也是最难加以证实的理论。它预示了多种类型异构体的存在，但耗费了维尔纳 20 年的时间去证明该论点。在近代测定结构的直接方法建立之前，维尔纳已经证实了这些化合物的八面体结构，他是通过 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 离子之拆分为预见的旋光异构体而证实此点的。因而钴 (III) 络合物为无机立体化学的发展作出了巨大的贡献。

现在已知的钴 (III) 络合物是为数极多的，基本上所有这些化合物都具有八面体结构，它们以可测量的速度进行配体交换反应因而得以被广泛深入研究。我们的许多有关八面体取代反应的知识都是从钴 (III) 络合物动力学研究获得的。

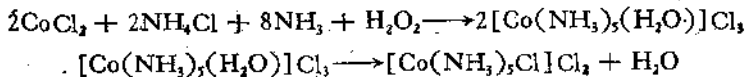
钴氨(胺)化合物(专用词 Cobaltammines)

钴 (III) 对含氮配体有很高的亲合力，因而能生成巨大数目的氮配体络合物，其中配体包括氨、胺类、硝基以及 NCS 基中的氮原子，其次是水分子、卤离子、碳酸根或氢氧根离子等。一个特定的化合物往往可能有多个立体异构体，并常常可以分离出顺、反异构体。制备这些化合物的常用方法一般是向一种钴 (II) 盐溶液加入氨或其它氮配体，随后进行氧化，例如加过氧化氢或向反应混合物中鼓入空气，常用活性炭作为此氧化过程的催化剂。

橙色的钴氨合物含有 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 离子，在它的制备中使用了活性炭和高浓度的铵盐，例如：

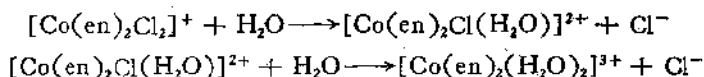


在未用活性炭和用过氧化氢作氧化剂时，则生成 1 水五氨合盐；用浓盐酸处理时则生成了红色的氯化一氯五氨合钴 (III)：

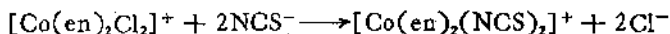


其它络合物，例如 $[\text{Co}(\text{diPy})_3]^{3+}$ 和反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ ，

可以分别通过与合成六氨合物和一氯五氨合物相类似的方法来制备。一种作为可代替的制备方法是与其它钴氨合物配体的交换反应。例如一氯五氨合物与乙二胺的热水溶液反应可以得到 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ ，并放出氨。顺、反异构体的互相转换往往是很简单的；反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 向顺式变体的转变只要把反式变体的中性水溶液放在水浴上加热蒸发至干涸即可完成。将 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 或顺式或反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 在水中加热时即发生水合作用：



也会与阴离子发生配体交换反应：



一些其它钴氨(胺)或取代钴氨络合物的详细制备方法可参阅《无机合成》丛书(Inorganic Syntheses, McGraw-Hill Book Company, Inc.).

单核钴氨化合物的八面体结构已被晶体结构研究所证实。斜方系的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 中 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^+$ 和 Cl^- 离子的排布具有类似氟化钙的结构；在每个 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{2+}$ 离子中钴是被八面体包围的，其中有一个氨的 $\text{Co}-\text{N}$ 距离为 191pm，4 个氨的 $\text{Co}-\text{N}$ 距离为 197—198pm 及一个氯原子距离为 227pm。阴离子 Cl^- 与配位氨的最近距离为 329pm，其中有些还有氢键。在三硝基三氨合钴(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ 中钴原子处在一个略微变形的八面体的中心上， $\text{Co}-\text{N}$ 键长介于 196 至 199 pm 之间，两个 NO_2 基团彼此处于反位。三(乙二胺)合钴(III)离子 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 总体地具有 D_3 对称，6 个氮原子的 $\text{Co}-\text{N}$ 距离为 $199.1 \pm 0.9\text{pm}$ 而从八面体位置略有位移，平均 $\text{N}-\text{Co}-\text{N}$ 角为 85.5° 。这里指出一点是重要的，即常规 X 射线方法不能解析这类含螯环的旋光活性络合物的绝对构型。但用 X 射线反常散射法却确实，可以毫无疑问地测定绝对构型，这个技术曾用于测定

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 和 $[\text{CoX}_2(\text{en})_2]^+$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 和 Br) 的结构¹⁾。在这些络合物中的乙二胺螯环不是平面状的，而是曲折的。在反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 离子中的排布绘示在图 2.13 中；这个离子是中心对称的，扭曲环可能具有两个不同的构象 (δ 和 λ)， δ 和 λ 变体彼此是镜像。

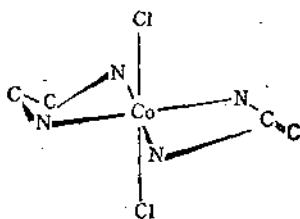


图 2.13 反式 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 离子

在 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中， $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 离子有“Lel”变体 (Corey 和 Bailar 命名法)²⁾；在这个变体中 (图 2.14 绘示了“Lel”变体和“ob”变体) 乙二胺分子中的 C—C 键大致与该离子的三重轴平行。这个变体的两个旋光异构体分别标记为 Δ 和 Λ ，这两个异构体之一，例如 $(+)\text{[Co}(\text{en})_3]^{3+}(\Delta)$ 的绝对构型若一经用 X 射线测定出来，那么其它类似的 Δ 和 Λ 异构体，例如 $[\text{Co}(\text{pn})_3]^{3+}$ 的异构体，可以通过比较其旋光色散和圆二色谱予以测出。关于此技术的详细讨论可参阅 R. D. Gillard, *Progress in Inorganic Chem.*, 7, 215 (1966)。

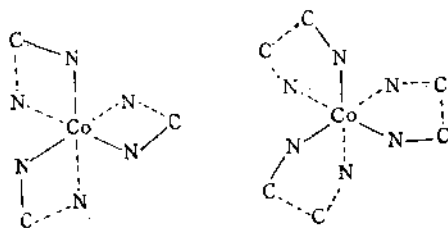


图 2.14 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的“Lel”和“ob”变体

钴(III)的电中性络合物

钴氨络合物当然有许多 $[\text{CoX}_3(\text{NH}_3)_3]$ 型的不带电荷的物种，

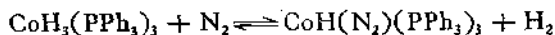
1) J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman and A. J. Bommel, *Nature*, 168, 271 (1951).

2) E. J. Corey and J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2620 (1959).

在其中X可以是 Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , N_3^- , 等等, 以及 $[\text{CoX}_3(\text{NH}_3)\text{L}_2]$ 型的络合物, 其中L是一个单齿配体如吡啶, L_2 也可以是个双齿配体如乙二胺。再有一类 $[\text{CoL}_3]$ 型的络合物, L是 β -二酮类配体, 这是一类最重要的络合物。

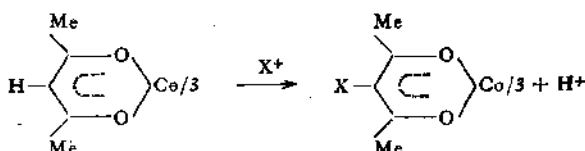
对加入了乙酰丙酮的钴(II)溶液进行氧化, 可以制得暗绿色结晶状的乙酰丙酮合钴(III) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ (熔点 241°C)。它仅微溶于水, 但能溶于有机溶剂中, 在蒸汽中和在苯中它都是单分子的。它的晶体属单斜晶系, 与铝、锰(III)和铬(III)的乙酰丙酮盐是异质同晶的, 它们都是反磁性的, $\chi_M = -59.4 \times 10^{-6} \text{ cgs 单位}$ (27.4°C)。 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 在二苯甲酰-*d*-酒石酸中进行区域熔炼, 以及用旋光活性吸附剂进行色层分离, 曾实现过它的部分拆分。钴(III)与不对称 β -二酮, 如苯甲酰丙酮和三氟乙酰丙酮生成的络合物可以分离为它们的顺反异构体; 已有人用 ^{19}F 核磁共振波谱来研究三氟乙酰丙酮基合钴(III)的顺反异构化作用的动力学。

$\text{Co}(\text{acac})_3$ 的反应曾生成一些有意思的产物。与还原剂反应常常产生 $\text{Co}(\text{II})$ 络合物, 举例来说, 联氨与 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 反应生成紫色的双(3,5-二甲基吡唑基)合钴(II), 但如果用了过量的联氨, 络合物会被还原至单质钴。在有三苯基膦存在下, 在氮气氛中用烷基铝还原乙酰丙酮络合物则产生橙色的氮分子络合物 $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ 。用硼氢化钠还原 $\text{CoX}_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 得到 $\text{CoH}_2(\text{PPh}_3)_3$, 这个三氢化物在室温和常压下与氮气反应可得到同上的氮分子络合物:



这个氮分子络合物在空气中是适中稳定的并能溶于非极性溶剂中。它的红外光谱在 $2080-2084\text{cm}^{-1}$ 处显有一个强吸收峰, 指认为 $\text{N}-\text{N}$ 拉伸频率, 但 $\text{Co}-\text{H}$ 拉伸振动未能检出。初步的X射线研究表明, 钴原子周围的配位可描述为三角双锥体, 钴原子处在三个磷原子平面的上方 30pm 处。一个轴顶位置为 $\text{N}-\text{N}$ 基团占用, $\text{Co}-\text{N}-\text{N}$ 几乎是直线形的。另一个轴顶则可能由氢原子占用。

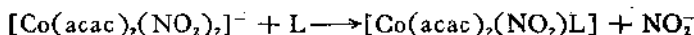
在 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 中螯环上的中央氢原子可以在明显亲电条件下被许多基团取代,例如:



$\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{SAr}, \text{SCl}, \text{NO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{COR}, \text{CHO}$

在亲核试剂的有限浓度下会发生一或二取代(即在一个或二个环上),则常常可以得到混合环络合物。

通过如下反应可以得到 $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)\text{L}]$ 型的电中性络合物,其中 L 是一种胺:



它们是红色的水溶性固体,对于胺的进一步取代呈惰性,它们的光谱性质表明它们具有反式结构。

钴(III)的阴离子络合物

络合氟化物

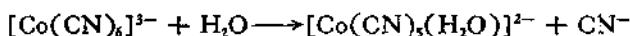
蓝色的碱金属盐 M_3CoF_6 是从氟化钴(III)在氢氟酸中制备的,钾盐是由单质氟作用于 $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_3)_6$ 或氯化钾和氯化钴(II)的 3:1 混合物来制备的。另一种办法是用单质氟在 300°C 左右将 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 进行氟化而生成 CoF_6^{3-} 盐。这些化合物的磁矩在 5.2—5.6BM 范围内,都是高自旋钴(III)络合物少见的例子。这些盐的晶体结构含有八面体 CoF_6^{3-} 离子,并与立方系的 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 结构紧密相关。虽然 K_2NaCoF_6 是严格立方系的,但在 Na_3CoF_6 和 K_3CoF_6 中却有一些变形;而 Li_3CoF_6 和 Ba_3CoF_6 的晶格则从立方结构有相当大的变形。

络合氰化物

当将水合酸 $\text{H}[\text{Co}(\text{CN})_4]$ 和 $\text{H}_2[\text{Co}(\text{CN})_5]$ 加热时,据认为得到了暗蓝色的固态氰化钴(III)。当将氰化钴(II)溶解在氰化钾溶液中并将所得深红色溶液在空气中煮沸,就生成了黄色的六

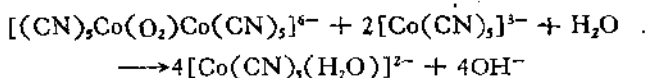
氰合钴(III)酸盐。反磁性的 $K_3Co(CN)_6$ 在室温下极溶于水,仅微溶于在沸点的液氨中,并不溶于乙醇中。平常的产物已知有 4 个结晶变体, 3 个是单斜系的一个是斜方系的。对具有最小单元晶包的单斜系变体进行的中子衍射研究已确证 $Co-C-N$ 单位是直线形的, $Co-C = 189pm$, 和 $C-N = 115pm$ 。

$[Co(CN)_6]^{3-}$ 离子对氯、过氧化氢、碱类和盐酸的作用呈惰性, 与浓硫酸作用时放出一氧化碳。它与重金属离子产生六氰合钴(III)酸盐沉淀。与标记的氰离子的交换反应进行得极慢, 但经光照时反应速度加快, 这时发生的水合作用可作为速度的决定步骤:



将 $K_3Co(CN)_6$ 流过 H^+ 型离子交换柱可以从溶液中分出自由酸 $H_3Co(CN)_6$ 的无色五水合物, 加热可使之脱水。另一种办法是令盐酸和乙醚作用于钾盐。它的红外光谱在 2202 cm^{-1} 处显有一个单一的 $\nu(C\equiv N)$ 峰和在 750 cm^{-1} 处显有一个宽带, 被指认为超位置氢键 $N-H$ 拉伸振动和变形模式; 人们认为存在有对称的氢键。这个酸是一个强三元酸, 它极稳定, 在水中煮沸时仅极缓慢地分解。因而它类似于 $H_3Fe(CN)_6$, 并且是无毒的。它同硝基甲烷在甲醇中作用可被甲基化生成 $Co(CN)_5(MeNC)_3$, 并能同许多醇发生酯化反应。

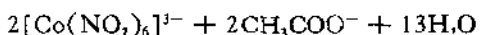
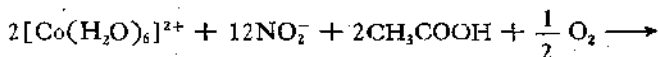
已知有多种多样的取代氰络合物, 包括 $[Co(CN)_5(H_2O)]^{2-}$, $[Co(CN)_5Br]^{2-}$, $[Co(CN)_5NO]^{2-}$ 和 $[Co(CN)_5(SCN)]^{2-}$ 。将氧气快速鼓入含摩尔比 1:5 的钴(II)和 CN^- 离子的溶液可以得到棕色的过氧络合物 $K_4[(CN)_5Co(O_2)Co(CN)_5] \cdot H_2O$ 。这个阴离子可依下式将五氰合钴(II)酸根离子氧化:



所以 $[Co(CN)_3]^{3-}$ 的缓慢空气氧化主要产生 1 水五氰合钴(III)酸盐。

硝基络合物

六硝基合钴(III)酸钠(“钴亚硝酸钠”) $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 是一个有名的橙色固体,它可以从水溶液中沉淀钾离子,沉淀为 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 。它的制备方法是:在乙酸存在下,将硝酸钴(II)和亚硝酸钠混合起来,然后使空气通过于此混合物,反应如下:



将可能存在的钾盐和铷盐过滤除去后,加入乙醇使钠盐沉淀出来。钾、铷和铯的六硝基钴(III)酸盐具有立方结构,6个 NO_2 基团八面体地分布在钴原子周围,每个反式- $[\text{O}_2\text{N}-\text{Co}-\text{NO}_2]$ 单位是平面形的。在 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 中的键长为 $\text{Co}-\text{N} = 204\text{pm}$, $\text{N}-\text{O} = 111\text{pm}$, $\text{O}-\text{O} = 210\text{pm}$ 。根据红外光谱,钠盐不具有其它盐的 T_h 对称,它的阴离子具有 S_6 对称。

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 离子在酸性溶液中分解生成钴(II)盐。它的比较著称的反应之一是,它同乙酰丙酮离子的反应,在此反应中仅有4个硝基能被取代:



可以分离得到这个阴离子的微溶的钠盐、钾盐、铯盐和银盐。根据红外光谱,认为这个阴离子具有反式结构;由于反位效应,此阴离子中的一个 NO_2 基团很容易被一个胺(氨)取代。

碳酸根络合物

有许多取代钴氨型的碳酸根络合物,它们可以含一齿体碳酸根离子,例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CO}_3)]^+$, 或二齿体碳酸根离子,例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]^+$ 。在碳酸氢钾存在下用过氧化氢或次氯酸盐氧化钴(II)盐溶液,得到一深绿色溶液。在 0°C 时使用饱和的碳酸氢盐可以沉淀出钠盐 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 橄榄绿色粉末。干燥的这个络合物在室温下,在密闭容器中是稳定的;它在 90°C 不经熔化而分解。由于这个化合物每分子含6个碱当量,加入酸型配体会促使生成该配体的钴(III)络合物,例如,若加以邻-胺基酚盐酸盐则生成三(邻-氨基酚基)合钴(III)。碳酸根络合物的结

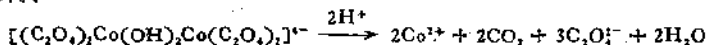
构尚未确定,例如可能把它的化学式写成 $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{HCO}_3)_3(\text{OH})_3]$ 。钾盐具有相同的实验式,但它不像钠盐,是水可溶的。与亚硝酸根离子的反应如下:

$[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-} + 2\text{KNO}_2 \longrightarrow \text{反式-}[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^{3-} + \text{K}_2\text{CO}_3$
在反应中有两个碳酸根—钴螯环被打开了。把 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ 拆分为旋光异构体的所有企图都失败了。

羧酸根络合物

像碳酸根氨络合物一样,羧酸根阴离子也生成混合配体的氨络合物,例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OX})]^+$ ($\text{OX} =$ 草酸根),在其中 OX 是一齿体,和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OX})]^-$,在其中 OX 是双齿体。纯羧酸根阴离子络合物则主要局限于草酸根合钴(III)酸盐络合物。钾盐 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的最好制备方法是用二氧化铅来氧化草酸钴(II)和草酸钾的溶液。将过量铅盐过滤掉,加入乙醇即可沉淀出宝石绿色的草酸根合钴(III)酸钾针晶。温度低于 13.2°C 时,该钾盐结晶为混旋体,但超过此温度时,旋光异构体各自结晶出来,可以用机械方法把它们分开。在 0°C 时可以用化学方法分离得到它的纯净*d*-异构体和*l*-异构体,这两种异构体在溶液中很快混旋,完成混旋作用约需24 h。其它碱金属同样能生成水合的三(草酸根)合钴(III)酸盐。锂盐和钠盐与相应的铬(III)和铝(III)草酸根络合物为异质同晶的。

在有过氧化氢存在下,可在 55°C 从钴(II)盐和草酸钾制备含羟桥的草酸根络合物 $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ 。钾盐生成暗绿色的3水合物晶体。钡盐和钠盐可从钾盐双分解反应来制备。固态的钠盐能被光和热分解;在酸性溶液中分解作用快速进行:



2.5 钴的高氧化态化合物(+4, +5)

钴氧化态大于+3的化合物是少见的,并且往往也表征得不

够。它们仅出现在钴与氟或氧相键合的化合物中。

当将 Cs_3CoCl_4 在 300°C 氟化时得到黄色的六氟合钴(IV)酸盐 Cs_2CoF_6 。但已报道的磁矩为 2.97BM ，这与钴(IV)的5个或1个成单电子都不符合。

用次氯酸盐、过硫酸盐或高锰酸盐氧化钴(II)的强碱性溶液得到一种沉淀物,据认为是 Co_2O_3 水合物与 CoO_2 水合物的混合物。在高温和高氧气压力下据认为可以生成钴(IV)和钴(V)酸根的碱金属盐和碱土金属盐, $2\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 $2\text{Co}(\text{OH})_2$ 在 1150°C 产生红棕色的 Ba_2CoO_4 。在 400°C 和 100atm 下曾由 Co_3O_4 和氧化钠制得不纯的 Na_3CoO_4 。可用相似方法制备钾盐;它有两种结晶变体。一种变体的X射线衍射图类似于 K_3PO_4 和 K_3FeO_4 的衍射图,这个变体在 2d 内变成为一种较稳定的变体。对上述化合物与 K_3PO_4 的混合晶体进行氧化本领和磁性研究结果表明,在这些化合物中含有 Co(V) 。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar J R., Ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, pp. 1053—1108, Pergamon Press, 1973.
- [2] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th Ed., pp. 766—782, John Wiley & Sons, 1980.
- [3] 《有色金属进展》, 上篇, 第170—176页, 中国有色金属工业总公司, 1984.
- [4] C. A. Hampel, Rare Metals Handbook. 2nd. Ed., pp. 114—148, Reinhold, 1961.

27.3 镍

3.1 镍元素和单质

3.1.1 镍的发现史

镍,来自德语 Nickel 的音译,在中国,早在 2000 年前就已懂得冶炼白铜,它是铜镍合金,白铜器皿传到西方,称为 Packtong. 但分离得到单质金属镍,也只有 200 多年的历史.在 17 世纪后期,德国人用 Saxon 地方的一种沉重的红棕色矿石来给玻璃着色,生产绿色玻璃,那时矿工们总以为这是一种铜矿,多种冶炼尝试都失败了,因而把这种矿物称为鬼铜矿,原文为 Kupfernickel, Kupfer 是德语的铜,称魔鬼为老 Nick,即鬼铜,后来定名为 Nickel,就是来源于此.

瑞典矿物学家 A. F. Cronsted 在 1751 年宣称发现了一种新金属元素,定名为 Nickel. 他是把当时称为 Kupfernickel 的矿物(即红镍矿)放在木炭上煅烧,得到一种白色金属,它硬而脆,能微受磁石吸引,在空气中燃烧时变成黑色粉末,……. 到 1775 年瑞典的 T. O. Bergmann 制得了纯镍的第一份样品,在 1805 年德国化学家 J. B. Richter 和其他人记述了镍的物理性质.

3.1.2 存在和分布

镍在地壳中的丰度估计为 0.016%,在元素丰度顺序中占第 24 四位,其总储量大于铜、铅和锌的合并储量.镍矿主要为三种类型:硫化物矿、氧化物和硅酸盐矿,以及砷化物矿.

镍是陨石的重要组成物之一,常常用是否含镍来区分陨石和其它矿物.陨铁是含镍的铁合金,镍含量可高达 5—20%.

海底锰结核是一个潜在的巨大镍资源,并且还含有铜、钴、锰

等多种金属元素,对锰结核的开发研究有很重要的经济价值和战略意义。

目前国外已探明的金属镍储量为 1.13×10^6 t, 主要集中在新喀里多尼亚、古巴、加拿大和前苏联等四个国家和地区, 约占世界储量的 75%。

我国镍资源,到 1980 年末,共有矿点 92 个,保有镍金属储量 7.835×10^6 t,其中工业储量 4.09×10^6 t。按矿石类型分,硫化物矿镍储量 7.295×10^6 t, 约占总储量的 94%,其余为硅酸盐矿。我国占世界已探明储量的第 7 位,硫化物矿储量在世界上占第 2 位,仅次于加拿大。金川镍矿是我国目前最大的铜镍硫化矿,镍储量占全国总储量的 67%。

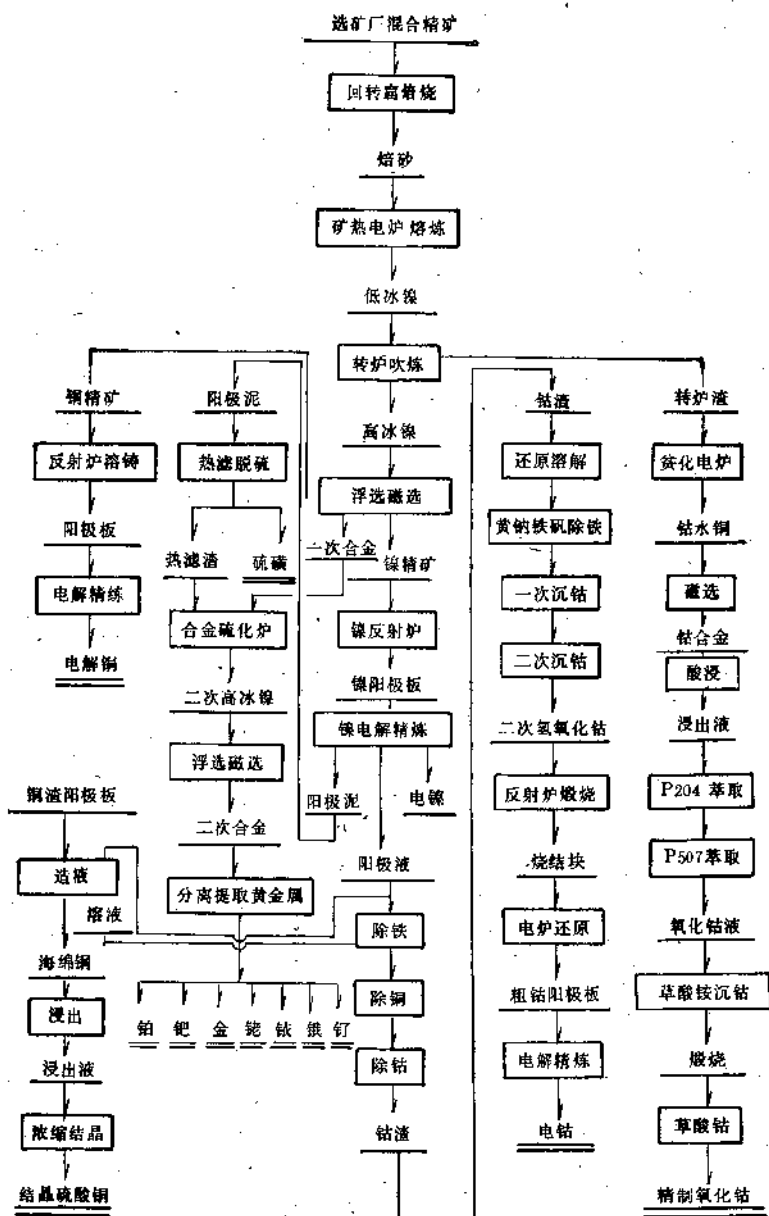
3.1.3 镍的工业生产

矿物经破碎、磨细,然后进行浮选。浮选的目的是分离掉脉石颗粒,并将硫化物矿石分离为镍-铜富集物、铜富集物和硫化镍铁富集物。镍-铜富集物经煅烧和熔炼成为冰铜,有控制地使冰铜从 926°C 缓冷至 520°C 来分离硫化镍和硫化铜。在这些条件下, Cu_2S 和 Ni_3S_2 形成互不掺杂的晶体析出,通过磨浮工艺可把它们分开。另一种办法是向冰铜中加入硫化钠和焦炭,熔炼时产生两层液相,上层轻的是硫化钠和硫化铜相结合的物相,下层是重的硫化镍熔融液相,通过“顶底层”分离技术把它们分开。将硫化镍煅烧成氧化镍,可用于生产合金钢,也可用于提取金属镍的原料。

有两种方法用于生产和精炼金属镍:

芒德法

用水煤气 ($52\% \text{H}_2$, $36\% \text{CO}$) 在 400°C 还原氧化镍,得到粗镍。在此条件下,氧化镍有效地被氢气还原,除去反应生成的水分后,还原器出口气体就以含 CO 为主,将此气体通过于加热至 50°C 的镍,生成四羰合镍 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (沸点 43°C)。然后令羰合物在 180°C 分解,沉积在小镍罐上。分解出的一氧化碳循环使用,以制



备更多的四羰合镍。

电解精炼

将氧化镍和焦炭在反射炉里还原熔炼为粗镍。将粗镍(约 95% Ni, 2% Cu)铸成阳极。用硫酸镍和氯化镍溶液作电解质, 纯镍板作阴极。在电解过程中, 阳极镍溶解了, 并电镀到阴极板上。如果采取足够措施防止铁和铜沉积出来(例如纯化阳极液), 得到的电解镍纯度可达 99.9%。

我国金川有色金属公司冶炼厂综合生产铜、镍、钴的工艺生产流程图绘示在图 3.1 中。

3.1.4 镍原子核的性质

天然镍包含 5 种稳定同位素, 已用人工方法合成了 7 种放射性同位素。在表 3.1 中汇列了这些同位素和它们的性质。

表 3.1 镍的同位素

同位素	天然丰度 (%)	原子质量	半衰期	衰变模式	制备方法 (举例)
^{66}Ni	67.88	57.9353	6.4d	EC ¹⁾	$^{66}\text{Fe}(\alpha, 2n)$
^{67}Ni			36h	EC, β^+	$^{67}\text{Ni}(\gamma, n)$
^{68}Ni			$8 \times 10^4 \text{a}$	EC	$^{68}\text{Ni}(n, \gamma)$
^{69}Ni					
^{70}Ni	26.23	59.9332			
^{71}Ni	1.19	60.9310	92a	β^-	$^{63}\text{Cu}(\alpha, p)$
^{72}Ni	3.66	61.9283			
^{73}Ni	1.08	63.9280			
^{74}Ni		2.56h	β^-	$^{64}\text{Ni}(n, \gamma)$	
^{76}Ni		55h	β^-	$^{68}\text{Zn}(p, 3p)$	
^{77}Ni		50s		$^{70}\text{Zn}(n, \alpha)$	

1) EC 为轨道电子俘获。

3.1.5 镍的物理性质

镍的一些重要物理性质汇列在表 3.2 中。镍是一种能高度抛

表 3.2 镍的物理性质

原子序数	28
电子层结构	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^1$
原子量	58.6934
熔点(°C)	1453
$\Delta H_{\text{熔化}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	181.3
沸点(°C)	2732
$\Delta H_{\text{气化}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	365.3
蒸汽压 (mm Hg)	
1000°C	1.2×10^{-3}
熔点	9.4×10^{-3}
2000°C	213
密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	
20°C	8.908
液态	7.9
电阻率 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$) (20°C)	6.844
导热率 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (100°C)	0.828
比热 ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$) (200°C)	0.512
电离能 (eV)	
第一电离能	7.633
第二电离能	18.15
第三电离能	35.16

光的银白色金属。纯度为 99.5% 的工业级金属镍，在工业技术中有很重要的多方面应用。它可以承受锻打、熔焊、机械加工和展压成板材。镍有良好延性和适中强度，并在多种介质中有很高的抗腐蚀性。它在高温下可保有较高强度，而且在极低温度保持有金属延性。加工的镍，其机械性能类似于软钢的性质，但与钢不同的是它能耐腐蚀，这些性能，兼及它的无毒性，被应用于食品加工工业和医药制造业的生产设备和器皿。

镍在低于它的居里点 357°C 时是铁磁性的，它的饱和磁化强度约为 0.6T。在正常情况下它具有面心立方晶格，晶胞边长 $a = 352.39 \text{ pm}$ ，还知道它有一种六方系晶格变体， $a = 265 \text{ pm}$ ， $c = 433 \text{ pm}$ ，这个变体是非铁磁性的，在 250°C 时转变成立方晶格变体。

镍的最重要用途是制造强抗腐蚀的镍钢,镍合金将在 3.1.8 节中讨论。在化学工业中镍被用作催化剂,例如不饱和有机化合物的加氢和石油炼制业中。雷尼镍是一种铝镍合金 NiAl_3 , 用碱溶液溶去其中的铝,剩下的多孔性骨架镍显有极高活性(在空气中自燃!),广泛地应用为加氢催化剂,例如在植物油的催化加氢硬化以及人造奶油的工艺中。

3.1.6 镍的化学性质

同单质的反应

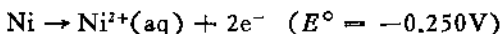
镍,特别是微细分散的镍粉,能有效地吸收氢气,并且随温度升高而吸氢量增大。即使在室温下 H^+ 离子在多孔镍电极上放电时也可发现在镍中可以夹藏相当大量的氢,但是并未表征出确定组成的氢化物。镍不吸收氮气,也不与氮直接化合。在一定条件下,微细分散的镍粉在空气中可以自燃。当镍与单质硫、硒、硅和磷一起加热时,可以直接化合生成二元化合物。镍丝可在氧气中以光亮的光焰燃烧,镍片在空气中加热时会像钢铁一样表面失去光泽变暗。加热的镍可在氯和溴蒸汽中燃烧生成黄色的卤化镍(II);镍和碘须在高于 400°C 的温度在封闭反应管中发生反应。熔化的镍可以吸留碳(高达 6.25%),但冷却固化时,大部分被吸留的碳又以石墨的形式析出;在 1315°C 时镍中可保留高达 0.5% 的碳成为固溶体。镍与铝剧烈化合生成金属互化物 NiAl (NiAl_2 和 NiAl_3 在高于它们的熔点时分解)。

同化合物的反应

镍在赤热时与水蒸气反应生成氧化物和氢气。在温度高于 300°C 时镍可将氮分解,在 445°C 左右生成氮化物 Ni_3N 。氟化氢与镍粉在 225°C 反应生成 NiF_2 , 其它卤化氢可发生同样反应,不过当温度低于 500°C 时,大块镍很难受侵蚀。硫化氢在适中温度下腐蚀镍生成硫化镍 NiS 。当将二硫化碳通过于加热至高于 350°C 的镍刨屑之上时,生成 NiS 和 Ni_3S_2 的混合物。氮的氧

化物都以一定程度与加热的镍反应生成氧化镍(II)和氮气。一氧化碳在相对较低的温度即能与镍反应(50℃)生成四羰合物Ni(CO)₄。

镍是一种电正性金属,下列反应的电极电势为-0.250V:



和钴的电极电势相近。它在无机酸中的溶解要比铁慢得多。它可从非氧化酸中释出氢气,这些酸包括亚硫酸、硫酸、盐酸和磷酸。稀硝酸和亚硝酸能很快溶解金属镍放出氮氧化物。浓硝酸可使镍表面钝化。镍的一种独特性质是它能耐抗苛性碱(碱金属氢氧化物)的腐蚀,因此在制碱业中找到广泛应用。但镍却会被氨水腐蚀!

3.1.7 镍的分析化学

定性分析

镍(II)盐的水溶液一般是绿色的。硫化氢可从微碱性镍(II)盐溶液中沉淀出黑色的硫化镍,但在酸性条件下不会发生沉淀反应。通过与二甲基乙二肟(酒精溶液)的反应可以很容易地区分钴和镍(稀氨水溶液),镍(II)产生双(二甲基乙二肟基)合镍(II)的亮红色沉淀,而钴(II)溶液仅呈显棕色。糠偶酰二肟(C₄H₃O₂)₂·C₂(NOH)₂与镍离子产生同样的沉淀,这个试剂可在600万份中检出1份镍(即0.17 ppm 镍)。二硫代草酰胺(CS₂NH₂)₂与镍(II)盐氨水溶液反应产生一种蓝紫色沉淀;但铜和钴盐对此检试有干扰,但如果先已完成了金属离子的分离工作后,这个试剂可在纸色谱分析中用为显谱剂。

定量分析

最常用的重量法测定镍(II)盐中的镍是用二甲基乙二肟沉淀法,将二甲基乙二肟合镍(II)在110—120℃烘干并称定为Ni(C₄H₃O₂N₂)₂。钴不干扰此测定,但溶液中如有铁时,例如在钢铁分析中,则必须加入足够多的柠檬酸盐或酒石酸盐把铁掩蔽起来。一个较为快速的重量法是用吡啶和硫氰酸根离子把镍沉淀为

$[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$ ，全部测定可在半小时内完成。镍也可用电解重量法测定，电解含硫酸铵的镍(II)盐浓氨水溶液，使镍沉积在已称重的阴极上。

镍的容量测定法有：用氰化钾标准溶液滴定镍盐的微氨碱性溶液，其中含有一些碘化银悬浮物造成的乳油体。镍离子生成为 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 离子，终点显示为溶液变清亮了，因为过量 CN^- 把碘化银混悬物溶解了。另一种容量法是用8-羟基喹啉把镍沉淀为 $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，把它过滤出来，然后用标准溴酸钾进行滴定。

镍也可用比色法测定，向先已加了溴水(或其它氧化剂)的氨碱性镍盐溶液中加入二甲基乙二肟，所得红色溶液可在445nm波段进行光电比色测定。

3.1.8 镍合金及应用

镍的用途很广，大约一半以上用于制造铁镍合金。镍钢具有很高机械强度，多用于运输机械、设备制造业。不锈钢和高温钢中镍含量可达26%。

镍和其它金属的合金所消耗的镍量约占镍产量的25%。纯镍常用于食品加工工业和化学工业，以及广播器材和电子管制造业。镍也用于电镀，作为铜、铁等金属的保护镀层。

镍合金多达3000余种，下面介绍一些主要合金。

铁镍合金 镍可以提高钢的物理性能。这类合金用于制造受力大的部件，如大型运输机械、轧辊等，根据钢的不同用途，镍含量范围为0.5—9%。还有一些镍铁，镍含量有时达36%，具有高的耐磨蚀性。电力工业用特种合金含镍量不一，永磁合金用镍量为14—28%，磁性高镍合金含镍量为30—90%。

铁-镍-铬合金 其中一些是不锈钢，用于化学工业和日用器皿，含镍量在6—20%范围内。也可用于生产电阻合金，用作电热元件，镍含量为3.5—60%，其中有的用于制造高温下工作的部件。

镍铬合金 这种合金耐高温,用于燃气涡轮和反应堆部件,含镍量 2—73%。

铜镍合金 这些合金化学性能稳定,镍含量在 30% 的用于制造测量仪表、热交换器和冷凝器中的垫板和管路。镍含量为 54% 的用于生产电阻器。含镍量越高抗蚀抗断性越好,可用于化学工业的仪表。含镍 20% 左右的铜合金用于铸造钱币。

镍铝合金 这些合金含镍 1—5%,用于制造汽车和飞机发动机零件。

镍铜锌合金 含镍 5—30%,属于铜镍合金族,用于制造餐具、电器、电话、仪表、首饰、水龙头等。

镍铜锡合金 含镍 1—15%,用于生产轴承、阀门和泵等。

镍-稀土合金 LaNi_3 和部分镍取代物 LaNi_3M ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}$ 等)是优良的储氢材料。

根据冶金计划部门提供的“六五”和“七五”计划期间钢及含镍合金钢的产量,可以计算出我国 1985 和 1990 年冶金产品所需镍量(表 3.3)。

表 3.3 我国冶金产品用镍量的估算

冶金产品	平均含镍量 (%)	1985 年		1990 年	
		合金产量 (10^4t)	含镍量 (10^4t)	合金产量 (10^4t)	含镍量 (10^4t)
结构钢	0.3	104.3	0.3129	158.2	0.4746
不锈钢	9	15.38	1.3842	41	3.69
特殊合金	70	0.4	0.280	0.5	0.35
合计			1.9771		4.5146

由统计得知,我国用于冶金产品的镍量在全部镍消费量中占 68%,因此可以推算出 1985 年用镍量为 $3 \times 10^4\text{t}$, 1990 年为 $6-7 \times 10^4\text{t}$ 。

近几年我国电解镍产量为:1980 年 11 300t;1981 年 10 900t;1982 年 10 950t。

金川是我国最大的采、选、冶的产镍基地,产量占全国总产量

的 90% 左右。1983 年电镍产量已突破万吨大关。目前金川的改建和扩建主体工程已经完成, 形成了年产 2 万吨金属镍的生产能力。我国冶金工业部已经颁布了有关镍的采、选、冶等各生产环节的部颁标准和技术条件, 形成了我国自己的镍工业生产体系。

近几年来又已在新疆发现了一处可以与金川相比拟的新的镍资源基地, 现正在加紧开发兴建。我国镍工业前景是一片光明, 大有作为的。

3.2 镍的化合物

第四周期过渡元素自左向右高氧化态稳定性递降的表现在镍处得到继续。在镍的化学中一般出现的氧化态为镍(II), 但在特殊络合状态下能够出现 -I, 0 和 +I 氧化态。镍(III)和镍(IV)则极为少见。

镍有丰富的和重要的金属有机化学。

镍的氧化态和主体化学汇列在表 3.4 中。

3.2.1 镍的低氧化态化合物 (-I, 0, +I)

1. 四羰合镍 $\text{Ni}(\text{CO})_4$

四羰合镍是由德国化学家 L. Mond 等人在 1890 年发现的, 一氧化碳在常压下与加热至 50°C 的镍粉反应生成四羰合镍, 在室温下它是一种无色液体。在工业上它已形成大规模生产作为精炼镍的中间过程。一个方便的实验室制备方法是先将甲酸镍(II)热分解得到微细分散的镍粉, 然后在少量汞的存在下令常温和常压下一氧化碳与镍粉反应。

四羰合镍也可以在硫化化合物的存在下在水溶液介质中合成。在乙硫醇的存在下, 令一氧化碳通入于硫酸镍(II)的碱性溶液, 可以得到良好产率的四羰合镍。在碱性溶液中硫化镍可以定量地被一氧化碳转化成四羰合镍:

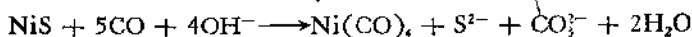


表 3.4 镍的氧化态和主体化学

氧化态	配位数	几何结构	实 例
Ni(-I)	4		$[\text{Ni}_2(\text{CO})_8]^{2-}$
Ni(O)	3		$\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{Me})_3]$
	4	四面体	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4, \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}, \text{Ni}(\text{CO})_4$
	5		$\text{NiH}[\text{P}(\text{OEt})_3]_2^+$
Ni(I), d^9	4	四面体	$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$
Ni(II), d^8	4	平面四方	$\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2, [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
	4	四面体	$\text{NiCl}_2^-, \text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
	5	四方锥	$\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}, [\text{Ni}_2\text{Cl}_6]^{4-}$
	5	三角双锥	$[\text{NiX}(\text{QAS})]^{2+}, [\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
	6	八面体	$\text{NiO}, [\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{2-}, \text{KNiF}_6$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$
	6	三角柱	NiS
Ni(III), d^7	5	三角双锥	$\text{NiBr}_2(\text{PR}_3)_2$
	6	八面体 (变形)	$[\text{Ni}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^{2+}, \text{NiF}_6^{3-}$
Ni(IV), d^6	6	八面体 (变形)	$\text{K}_2\text{NiF}_6, [\text{Ni}(\text{Bu}_4\text{dte})_2]^{2+}$ $\{\text{Ni}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]_2\}^{2-}$

在比较苛刻的条件下,例如 120°C 和 50atm 下的一氧化碳,甚至六氨合镍(II)化合物 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 也能被转化成四羰合镍。

物理性质和结构

四羰合镍是一种剧毒的易流动液体,在室温下有较高的蒸汽压。它的一些物理性质汇列在表 3.5 中。四羰合镍是反磁性的,不溶于水,但能溶于许多有机溶剂中。对蒸汽的电子衍射研究和对固体的 X 射线衍射研究表明这个分子具有正四面体结构, Ni—C—O 单位是直线形的。由于在 CO 分子中碳原子上的孤电子对的给电子能力并不是很强的,仅用生成 4 个 Ni—C σ 键来说明 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的稳定性是不够的。新的 π -酸配体理论认为,这个 Ni—C 键包括两个组成部分:(1)碳原子上已充有电子的 σ 轨道与镍上的一个空 σ 轨道发生重叠所形成的 σ 键;(2)镍原子已充有电子的 $d\pi$ 轨道与 CO 分子上的空 $p\pi$ 轨道发生重叠所形成的

表 3.5 四羰合镍的物理性质

熔点(°C)	-19.3
沸点(°C)	42.2
蒸气压方程式(-35—45°C)	$\lg P = 7.690 - 1519/T$
$\Delta H_{\text{熔}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	13.83
$\Delta H_{\text{汽}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	27.20
热容, $C_p (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$ (270K)	201.8
$\Delta H_f, \text{Ni(s)} + \text{CO(g)} \rightarrow \text{Ni(CO)}_4(\text{g}) (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-163.6
$\Delta H_{\text{燃烧}}, \text{生成 NiO 和 CO}_2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1365.8
M—C 键平均离解能 (kJ)	147.3
密度 (20°C) ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.3103
偶极矩 (D)	0.3
键长 (pm)	
Ni—C	184±3
C—O	115±3
气相红外光谱 (cm^{-1})	
$\nu(\text{C—O})$	2057
$\delta(\text{C—M—C})$	64—68
$\delta(\text{M—C—O})$	459
$\nu(\text{M—C})$	422
$\delta(\text{C—M—C})$	74

反馈 π 键。这两个键又互有协同作用：金属电子的给入 CO 分子轨道增强了一氧化碳的 σ 给电子本领，而与此同时，碳原子沿着 σ 键把电子给向镍使一氧化碳显得更正而更容易从镍接受反馈电子。这种成键型式应该可以从键长判断出来： Ni(CO)_4 中的 M—C 键应该比一般 M—C 单键短，而 Ni(CO)_4 中的 C—O 键应该比正常的 $\text{C}\equiv\text{O}$ 三重键长。实际测量表明， Ni(CO)_4 中的 C—O 键长为 115pm，而一氧化碳分子中的 C—O 键长为 112.8pm，但不幸的是这些键长的测不准值为 20—30pm，以至这种比较失去了实际意义。不过这个反馈价键理论从红外光谱研究得到了有力支持：一氧化碳分子的 C—O 拉伸振动频率出现在 2143cm^{-1} 处，而气态四羰合镍的 C—O 拉伸频率出现在 2057cm^{-1} 处，频率的降低有力地说明 CO 分子变成羰基时，键级降低了。此外，人们还发现，如果 Ni(CO)_4 中的一些 CO 配体被接受电子本领低的

其它配体所取代时, C—O 拉伸频率值会更低些,这反映了 M—C 反馈键的加强。

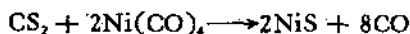
化学性质

四羰合镍在室温下保存在密闭容器中是稳定的。它在空气中燃烧时发生光亮的光焰,能与空气组成爆炸混合物,它有剧毒,其毒性超过了它所含一氧化碳的综合毒性。它的蒸汽在高于 50℃ 时发生热分解,生成一氧化碳和镍,同样,它的苯溶液在加热回流时也发生如上的分解作用。因此,有关四羰合镍的反应必须在低温下进行。酸或碱的稀水溶液对四羰合镍不发生作用。

氧化和还原反应

四羰合镍容易被空气氧化。它在有机溶剂中的溶液会随着氧化的进行而产生一种淡绿色的凝胶状沉淀。这种溶液也容易被卤素、氰和硫氧化成镍(II)盐(不生成羰基卤化物)。氯化氢和硫化氢可将这些溶液分解而放出氢气和一氧化碳。

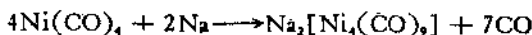
二氧化氮与四羰合镍反应产生硝酸镍(II)和亚硝酸镍(II)的混合物;在惰性溶剂中,一氧化氮在加压下与四羰合镍反应生成 $\text{Ni}(\text{NO})\text{NO}_2$ 。二硫化碳在气相中与四羰合镍依下式反应:



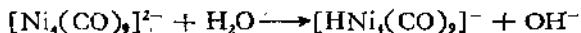
四羰合镍在 50℃ 与磷或磷化氢的气相反应生成黑色结晶状的磷化镍 NiP 。与含卤的许多有机化合物反应时产生卤化镍(II);例如氯乙酰与四羰合镍反应时得到联乙酰基、一氧化碳和氯化镍(II);与格氏试剂反应则产生有机羰基化合物。

在液氨中与碱金属反应时,四羰合镍会被还原成羰基氢化物:
$$2\text{Ni}(\text{CO})_4 + 2\text{Na} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{NiH}(\text{CO})_3]_2 + 2\text{CO} + 2\text{NaNH}_2$$
这个氢化物可分离为它的红色四氨合物 $[\text{NiH}(\text{CO})_3]_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 。在温度超过 -30℃ 时它分解成四羰合镍、氨和氢气。此四氨合物与水作用生成羧基酸根阴离子 $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ 和 $[\text{Ni}_4\text{H}(\text{CO})_9]^-$ 。

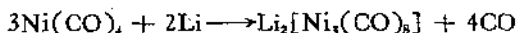
当用钠、钾或镁汞齐在四氢呋喃中还原四羰合镍时,生成了九羰合四镍酸盐:



这些盐对空气极为敏感，它们从溶液中结晶为溶剂合物，例如 $\text{Na}_2[\text{Ni}_4(\text{CO})_9] \cdot 4,5\text{THF}$ 和 $\text{K}_2[\text{Ni}_4(\text{CO})_9] \cdot 5\text{THF}$ 。在水中这些盐生成 $[\text{Ni}_4\text{H}(\text{CO})_9]^-$ 离子，并可沉淀为 $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]^{2+}$ 的盐：



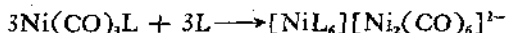
当用磷酸处理这些溶液时，可以得到黑紫色结晶状的 $\text{H}_2\text{Ni}_4(\text{CO})_9$ 。用锂汞齐还原四羰合镍的过程略有不同，产生八羰合三镍酸根阴离子：



这个暗红色的盐会自燃，它与 7 个 THF 分子结晶成四氢呋喃合物。若令四羰合镍与饱和氢氧化钠甲醇溶液经许多小时的反应也可以生成这个阴离子。

歧化反应

氮给体分子往往可使四羰合镍歧化成自由羰合物阳离子和多核羰合物酸根阴离子。四羰合镍与吡啶、吗啉、 α -皮考啉和哌啶反应时生成不稳定的取代产物，如 $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ ，它分解时发生了镍的歧化：



六羰合二镍酸根阴离子与 1,10-二氮菲或 2,2'-联吡啶的镍(II)衍生物反应时，由于阴离子还原了阳离子而可分离得到 Ni(II) 的取代羰合物，例如



乙二胺也引发歧化反应，生成 $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ 离子。液氨生成取代产物 $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]$ 和 $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2]$ ，这两个化合物在温度高于 -60°C 时也发生歧化反应。

取代反应

四羰合镍与磷、砷和锑给电子分子以及异腈和不饱和有机分子可以发生取代反应。可以容易地得到一取代或二取代产物，但三和四取代产物很少见。由四羰合镍与取代配体直接反应所得取代产物的一些例子提供在表 3.6 中。合成反应常常是在室温下，

表 3.6 四羰合镍的一些取代产物

化 合 物	颜 色	熔点(°C)	参 考 文 献
$\text{Ni}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	奶油色	126	L. S. Meriwether and M. L. Fiene, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 81 , 4200 (1959).
$\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$	淡黄	212	<i>ibid.</i>
$\text{Ni}(\text{CO})_4\text{PF}_3$	白	—	R. J. Clark and E. O. Brimm, <i>Inorg. Chem.</i> , 4 , 651 (1965).
$\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{PF}_3)_2$	白	-93	<i>ibid.</i>
$\text{Ni}(\text{CO})_4[\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2]$	白	121—125	J. Chatt and F. A. Hart, <i>i. Chem. Soc.</i> , 1378 (1970).
$\text{Ni}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_2]_3$	白	98.5	L. Malatesta and A. Sacco, <i>Ann. Chim. (Rome)</i> , 44 , 134 (1954).
$\text{Ni}(\text{CO})[\text{PhP}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{PEt}_2)_2]$	橙	189—191.5	J. Chatt and F. A. Hart, <i>J. Chem. Soc.</i> , 812 (1965).
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{AsPh}_3$	白	105	W. Reppe and W. J. Schwackendiek, <i>Ann. Chem.</i> , 560 , 104 (1948).
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{SbPh}_3$	淡米色	96—100	<i>ibid.</i>
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{SbCl}_3$			G. Wilkinson, <i>i. Am. Chem. Soc.</i> , 73 , 5502 (1951).
$\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{CNMe})$	无色		M. Bigorgne, <i>J. Organomet. Chem.</i> , 1 , 101 (1963).

在惰性溶剂中进行,但有时需要在低沸溶剂中,在回流下进行反应,与卤化磷的反应有意思的是可以得到全取代产物;例如三氯化磷可以得 $\text{Ni}(\text{PCl}_2)_4$, 令这个化合物再与相应的三卤化磷反应可以得到 $\text{Ni}(\text{PF}_2)_4$ 和 $\text{Ni}(\text{PBr}_2)_4$. 苯基异腈可以同样得到羰基全取代的产物,生成 $\text{Ni}(\text{CNPb})_4$. 二取代的膦络合物曾在炔类化合物的三聚反应中用为催化剂; $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 可催化炔丙醇转化为 1,2,4-和 1,3,5-三(羟甲基)苯混合物的反应,也可催化苯乙烯转化为 1,2,4-三苯基苯的反应.

制备这许多取代羰基络合物的目的主要用于红外光谱研究和有些用于反应机理研究. $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ 和 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ 型络合物与其它膦之间的交换反应是通过 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理进行的,反应速率决定于离解产生 3-配位中间体的 $\text{Ni}-\text{CO}$ 或 $\text{Ni}-\text{P}$ 键的强度. 膦配体的 σ 成键本领在决定 $\text{Ni}-\text{P}$ 键强度方面看来起着最重要的作用,而与此同时,膦配体的 π 成键本领在决定 $\text{Ni}-\text{CO}$ 键强度方面起着重要的作用.

当四羰合镍与不饱和有机分子发生反应时,往往看到羰基会全部被取代. 例如环戊二烯在 70°C 时与四羰合镍在正己烷中反应,生成 π -环戊二烯基- π -环戊二烯基合镍(II),即 $(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2$. 在同样条件下烯丙基碘与四羰合镍反应生成深红色的 π -烯丙基络合物 $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5\text{I})_2$, 和 NiL_2 型的化合物 ($\text{L} =$ 丙烯腈、丙烯醛或对氢醌)也是通过配体与四羰合镍的直接反应生成的. 当二苯乙炔与四羰合镍在闭管石油醚中以 110°C 一起加热时,发生了更为显著的变化,所得产物跟四苯基环戊二烯酮与四羰合镍反应所得产物一样,即双(四苯基环戊二烯酮)合镍(II).

2. 镍的亚硝基化合物

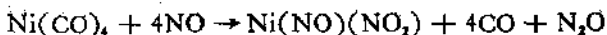
镍没有简单亚硝基化合物,但有多种多样的取代型亚硝基化合物,一些例子汇列在表 3.7 中.

已有许多工作者研究过四羰合镍与一氧化氮的反应,在无水 and 无配位溶剂的情况下生成蓝色的对空气敏感的 $\text{Ni}(\text{NO})(\text{NO}_2)_3$:

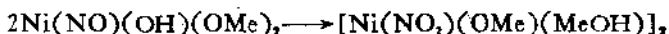
表 3.7 镍的一些亚硝基络合物

化 合 物	颜色	$\nu(\text{N-O}) \text{ cm}^{-1}$	其它性质
$\text{Ni}(\text{NO})(\text{NO}_2)^a$	浅蓝	1845	
$\text{Ni}(\text{NO})(\text{OH})_2^b$	蓝	1825	$\mu_{\text{eff}} = 2.97 \text{ BM}$
$\text{Ni}(\text{NO})(\text{OH})(\text{OME})_2^b$	蓝	1820	$\mu_{\text{eff}} = 2.8 \text{ BM}$
$\text{Ni}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2^c$	紫	1745	偶极矩, 4.26D
$\text{Ni}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2^c$	紫	1710	
$[\text{Ni}(\text{NO})\text{Br}]_n^d$	蓝黑	1870 ^e	
$[\text{Ni}(\text{NO})\text{I}]_n^d$	蓝黑	1855 ^e	
$\text{Ni}(\text{NO})\text{Br}(\text{PPh}_3)_2^e$	蓝	1735	偶极矩, 6.28D
$\text{Ni}(\text{NO})(\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)_2^e$	蓝	1725	
$\text{Ni}(\text{NO})(\text{NO}_2)(\text{PEt}_3)_2^f$	紫棕	1705	偶极矩, 7.1D
$\text{Ni}(\text{NO})\text{I}(\text{AsPh}_3)_2^g$	蓝	—	m. p., 168—169°C
$\text{Ni}(\text{NO})\text{Br}(\text{SbPh}_3)_2^g$	蓝	—	m. p., 104—106°C
$\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2^h$	暗棕	1706	m. p., 53—54°C
$\text{Ni}(\text{NO})(\text{x-C}_3\text{H}_5)_2^a$	红棕	1843	m. p., -41°C
$[\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}_2]_n^b$	暗绿	1870, 1835	
$[\text{Ni}(\text{NO})\text{Br}_2]_n^b$	暗绿	1865, 1830	
$[\text{Ni}(\text{NO})(\text{SEt})]_n^i$	绿	1760	
$[\text{Ni}(\text{NO})\text{SCN}]_n^{j,k}$	蓝	1853	m. p., 75°
$\text{Ni}(\text{NO})(\text{NCS})(\text{PPh}_3)_2^{l,1}$	紫	1754	m. p., 179—186°C
$\text{Ni}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{SPH}^l$	紫黑	—	m. p., 180—184°C
$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO})(\text{CN})_3]^l$	红	1780 ^m	$\nu(\text{C} \cdots \text{N}), 2133, 2118 \text{ cm}^{-1}$

a. R. D. Feltham and J. T. Carriel, *Inorg. Chem.*, **3**, 121 (1964).b. W. P. Griffith, J. Lewis, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1775 (1959).c. *Ibid.*, 2259 (1961).d. W. Hieber and R. Nast, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **44**, 23 (1940).e. R. D. Feltham, *Inorg. Chem.*, **3**, 116 (1964).f. G. Booth and J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, 2099 (1962).g. W. Hieber and I. Bauer, *Z. Naturforsch.*, **16b**, 556 (1961); *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **321**, 107 (1963).h. C. C. Addison and P. F. G. Johnson, *Proc. Chem. Soc.*, 305 (1962).i. J. Lewis, R. J. Irving and G. Wilkinson, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **7**, 32 (1958).j. W. Hieber, I. Bauer and G. Neumair, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **325**, 250 (1965).k. W. Beck and K. Lortz, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **325**, 250 (1965).l. R. Nast and E. Proeschel, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **256**, 145 (1948).m. W. P. Griffith and G. Wilkinson, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **7**, 295 (1958).

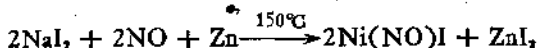


这个化合物与水接触时会以黄色火焰而发生燃烧。在 $\text{Ni}(\text{NO})(\text{NO}_2)$ 的红外光谱中,除了有亚硝基强谱带之外,还有典型的亚硝酸根和成桥亚硝酸根的谱带。它在乙醇中产生蓝色溶液,它与三苯基膦反应生成 $\text{Ni}(\text{NO})(\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)_2$ 。在有痕量水存在下,四羰合镍与一氧化氮反应生成化学式为 $\text{Ni}(\text{NO})(\text{OH})_2$ 的蓝色化合物,它含有四面体的镍(II)原子。在甲醇溶剂中,这个反应生成 $\text{Ni}(\text{NO})(\text{OH})(\text{OMe})_2$ 。这个化合物经放置后转变成绿色化合物,在 1820 cm^{-1} 处的 NO^+ 谱带不见了,但出现了来自于成桥硝基的新谱带,因而此变化过程可表示为:



在一种胺和环戊二烯的存在下,四羰合镍—一氧化氮反应产生了稳定的挥发性化合物 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NiNO}$, 这个化合物是反磁性的,它也可以从二茂镍与一氧化氮的反应制备。由于红外光谱表明,存在有 NO^+ , 此化合物应含有镍(0), 即 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{Ni}^0)(\text{NO}^+)$ 。微波谱显示 $\text{Ni}-\text{N}-\text{O}$ 原子为直线结合的, 红外光谱证实此化合物的敞开夹心式结构, 分子总体具有 C_{2v} 对称。取代羰合镍与一氧化碳反应生成镍亚硝基络合物, 如 $\text{Ni}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 。

亚硝基镍的一卤化物是在一种卤离子接受体, 如锌的存在下通过卤化镍(II)与一氧化氮的反应来制备的:



这类产物都是有挥发性的非极性化合物,但仅微溶于有机溶剂中。它们在空气中易被氧化并被酸分解。在红外 $1800-1900\text{ cm}^{-1}$ 区间强吸收单峰证明 NO^+ 的存在, 所以表明在这些化合物中镍处于 $\text{Ni}(\text{O})$ 态。它们几乎肯定是多聚型的; $\text{Ni}(\text{NO})\text{I}$ 被认为是一个有碘桥的四聚物。它们同配体 L 直接反应曾得到大量的化学式为 $\text{Ni}(\text{NO})\text{XL}_2$ 的衍生物。在这些单分子衍生物之外还知道有一些卤桥联的双聚分子, 例如 $[\text{Ni}(\text{NO})\text{I}(\text{PPh}_3)]_2$ 。

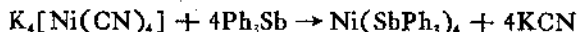
在四羰合镍与亚硝酰氯化亚硝酰溴的反应中得到暗绿色的,

亚硝基镍的二卤化物 $\text{Ni}(\text{NO})\text{X}_2$ 。这些化合物是不挥发和不溶于非极性溶剂的物质,但能溶于给电子体溶剂中而放出一氧化氮。它们在温度高达 150°C 前能保持热稳定,在分解时放出一氧化氮并留下卤化镍(II)残渣。它们在红外光谱的 NO^+ 区显有两个强吸收带,氯化物和溴化物的室温磁矩分别为 3.7 和 3.2BM,表明每个镍原子有 2 个成单电子。它们的结构虽尚未查明,但肯定是聚合型的。

在液氨中用一氧化氮处理 $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ 得到紫色的结晶状的亚硝基氰络合物 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ 。它是反磁性化合物,含有一个单核阴离子,在红外光谱中显有一个 $\text{N}-\text{O}$ 单拉伸频率和两个 $\text{C}-\text{N}$ 拉伸频率,这与预期的四面体 C_3 对称相吻合。

3. 络合氰化物和异腈化物

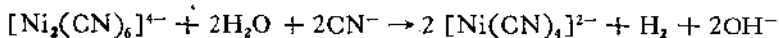
四氰合镍(II)酸钾溶液易被金属钾(在液氨中)还原,先生成红色的 $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$,然后生成黄色沉淀物 $\text{K}_4\text{Ni}(\text{CN})_4$ 。这个 $\text{Ni}(0)$ 的络合氰化物在 160°C 以前是热稳定的,但在空气中很快被氧化,在水溶液中放出氢气。 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ 阴离子与 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 为等电子体,它具有四面体结构,它的红外光谱在 1985cm^{-1} 处仅显有一个 $\text{C}-\text{N}$ 拉伸谱带。在液氨中用一氧化碳处理 $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 时得到黄色的 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]$,在与三苯基膦三苯基胂和三苯基腈的反应中可以得到氰离子被全取代的产物,例如



在氢气氛中用钠或钾汞齐还原 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 水溶液得到镍(I)络合物 $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$,也可用电解还原法制备它;加入乙醇可使这个暗红色镍(I)络合物沉淀析出。用碱金属液氨溶液还原 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 时也可得到这个镍(I)盐作为中间产物。镍(I)盐无论是在固态或溶液中都是反磁性的,用凝固点降低法测得这个阴离子是双核的。因此,在这个阴离子中显然有一个 $\text{Ni}-\text{Ni}$ 键,但此结构的其它特征尚未获得充分表征。从初步的X射线研究证实,有成桥氰基的存在, $\text{Ni}-\text{Ni}$ 键长估测为 260pm,但红外研究

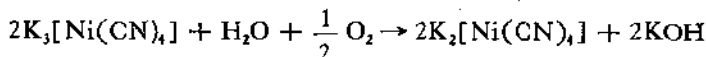
指出这个阴离子是平面型的,且不含氰离子桥,即为 $[(\text{CN})_3\text{Ni}-\text{Ni}(\text{CN})_3]^{4-}$ 。

在有氰离子存在下, $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ 离子的水溶液缓慢被氧化:

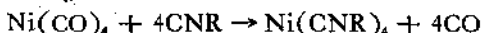


水溶液可吸收一氧化碳生成 $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6(\text{CO})_2]$ 的橙色溶液。如果用液氮作反应介质,可以容易地分离出这个盐。这个阴离子的结构尚未查明,凝固点降低测分子量和反磁性测量表明,这个化合物在固态和在溶液中都有双聚结构。

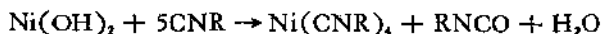
在碱性溶液中用联氨还原 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 有报道,说得到了单体离子 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 。它的磁矩为 1.73BM,在潮湿空气中易被氧化:



在温和条件下,通过下列反应可以生成镍(0)的芳基异腈衍生物 $\text{Ni}(\text{CNR})_4$:



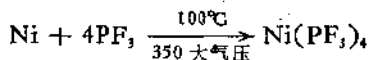
从规律性上说,芳基异腈对四羰合镍可实现四取代,但甲基异腈只能生成一取代和三取代衍生物。也可以从镍(II)盐的碱性溶液制备四(芳基异腈)合镍(0)化合物,氢氧化镍(II)的乙醇悬浮液依下式缓慢地与异腈反应:



这些络合物是黄色晶状固体,能溶于有机溶剂,生成的溶液不与空气接触时是稳定的。四芳基异腈合物的红外光谱显有两个N—C拉伸频率,据认为这是由于在氮原子处的弯曲偏离了严格Td对称而造成的。在 $(\text{MeNC})_3\text{Ni}(\text{CO})$ 的红外谱中, $\nu(\text{C}-\text{O})$ 出现在 1923cm^{-1} 处,这个极低的频率的解释是:由于腈配体的给电子性(它的平均频率仅略低于自由配体的频率),镍原子向羰基给出了相当大程度的电子反馈。

4. 膦络合物

镍(0)的全取代膦络合物 $\text{Ni}(\text{PX}_3)_4$ 除了可以从四羰合镍制备外,还可以从镍粉与膦的直接反应来制备,例如



甲基二氯代膦与镍在四流温度反应生成 $\text{Ni}(\text{PCl}_2\text{Me})_4$ 。芳香二膦邻- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2$ 和 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ 同样可以生成 $\text{Ni}(\text{二膦})_2$ 。这些二膦络合物也可以通过镍(II)络合物 $\text{NiX}_2(\text{二膦})_2$ 的还原,例如用硼氢化钠的还原作用,来制备。曾从双(π -烯丙基)合镍制备四(三乙基膦)合镍(0),二茂镍与三烷基或三芳基亚磷酸酯反应,生成良好产率的 $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$ 。

这些膦络合物据认为都有四面体结构, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ 的拉曼光谱与这个立体化学结构是相吻合的。三苯基膦络合物在溶液中与分子氧作用生成加合物 $\text{Ni}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2$, 它在低于 -35°C 的溶液中是稳定的,在 -78°C 用饱和以乙醚和乙酰丙酮的水进行水解时,在放出三苯膦的同时以 83% 产率放出过氧化氢。

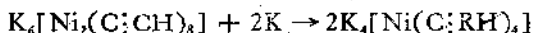
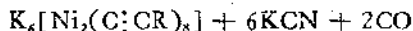
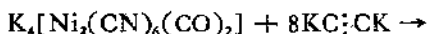
镍(I)只有少数膦络合物。在室温下在苯-乙醚溶剂中卤化烯丙基镍与三苯基膦在有降冰片烯参与下反应,得到黄或橙色固体化合物 $\text{NiX}(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。这些络合物在空气中缓慢分解,但在室温下贮存在氮气中则是稳定的。在固态,它们是顺磁性的(磁矩范围 1.9—2.0BM),具有四面体结构。二膦 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (缩写 diphos) 的络合物 $[(\text{diphos})(\text{CN})\text{Ni}(\text{diphos})\text{Ni}(\text{CN})(\text{diphos})]$ 据认为是具有平面四方形的 $\text{Ni}(\text{I})$ 络合物,它们室温磁矩在 2.0—2.3BM 范围内。

乙酰丙酮合镍(II)与 Et_2AlOEt 在三苯基膦存在下,室温反应得到乙烯络合物 $(\text{PPh}_3)_2\text{NiC}_2\text{H}_4$ 黄色晶体。在这个络合物中镍原子周围两个磷原子和两个碳原子排布成略不规整的平面四边形结构,平均 $\text{Ni}-\text{P}$ 和 $\text{Ni}-\text{C}$ 键长分别为 219 和 201pm。在此络合物中的乙烯可被其它配体,如苯乙烯、二甲基-或二苯基乙炔

所取代。

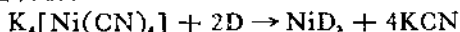
5. 其它低氧化态镍化合物

液氨是制备低氧化态镍络合物的极好溶剂。碱金属和碱金属氯化物能溶解在此介质中而不发生反应，这就使合成镍(Ⅰ)和镍(0)的氯化物成为可能。反应如下：



该黄色的镍(Ⅰ)络合物和橙棕色的镍(0)络合物都是反磁性的，所以在镍(Ⅰ)化合物中大概有镍—镍键。镍(0)的炔络合物在空中会自然。

四氰合镍(0)酸盐与含氮配体在氨中反应曾制得少数含氮配体的镍(0)络合物：



(D = 2,2'-联吡啶；1,10-二氮菲)

双(丙烯腈)合镍(0) $[Ni(CH_2=CHCN)_2]$ 是四羰合镍与丙烯腈的反应产物之一，它是配位不饱和的，因而很不稳定；与三苯基膦反应时则生成较稳定的化合物： $[Ni(CH_2=CHCN)_2P]$ 和 $[Ni(CH_2=CHCN)_2PPh_3]$ 。二丙烯腈合镍(0)的红外光谱表明，腈基并没有同镍成键，而镍却是通过烯双键的 π 电子而与配体成键的。它略有顺磁性 ($\mu_{eff} = 0.66BM$)，它曾在炔烃和烯烃的齐聚反应中用作催化剂。

3.2.2 镍(Ⅱ)化合物

1. 镍电对的氧化还原性

与铁和钴不同，镍化合物在水溶液中的常见氧化态是 +2。6 水合离子 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 是绿色的，镍(Ⅱ)盐水溶液的颜色与大多数水合盐的颜色一样。晶体结构研究表明， $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 离子存在于水合盐 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$ 。

$6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之中,但在 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中却含有反式- $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 单位。这个 6 水合离子是十分易变的,不具有酸性,镍 (II) 不生成含羟基和氧基的镍 (II) 酸根离子。一些镍电对的标准电极电势汇列在表 3.8 中。镍在第四周期过渡元素中的独特性在于,它在所生成的简单卤化物中只表现唯一氧化态+2。在镍 (II) 络合物中,其特点是立体化学的多样性(参见表 3.4),而且不同构型之间的互相转化比较容易,不同立体化学结构之间的自由能差值都是相当小的。在某些络合物确实存在这种情况,例如具有四面体和平面四边形的两种异构体可以同时出现在结晶单元晶胞中。

表 3.8 一些镍电对在 25℃ 的标准电极电势

电 对	电 势 (V)
酸性溶液	
Ni^{2+}/Ni	-0.25
$\text{NiO}_2, 4\text{H}^+/\text{Ni}, 2\text{H}_2\text{O}$	+1.678
碱性溶液	
$\text{NiS}(\gamma)/\text{Ni}, \text{S}^{2-}$	-1.04
$\text{NiS}(\alpha)/\text{Ni}, \text{S}^{2-}$	-0.83
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}, 2\text{OH}^-$	-0.72
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{Ni}, 6\text{NH}_3(\text{aq})$	-0.476
$\text{NiCO}_3/\text{Ni}, \text{CO}_3^{2-}$	-0.45
$\text{NiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}/\text{Ni}(\text{OH})_2, 2\text{OH}^-$	+0.490

2. 简单镍 (II) 化合物

卤化镍 (II)

卤化镍 (II) 的一些物理性质汇列在表 3.9 中。将镍、氧化镍 (II)、氢氧化镍 (II) 或碳酸镍 (II) 溶解在氢卤酸中,可从溶液中结晶出水合盐。这些卤化物能生成很多的络合物,特别与含氮和含磷配体的络合物,这将在 3.2.3 节中予以讨论。

氟化镍 (II)

镍和单质氟在 550℃ 很缓慢地反应或镍与氟化氢在 225℃ 在

表 3.9 卤 化 镍

性 质	NiF ₂	NiCl ₂	NiBr ₂	NiI ₂
颜色	黄	黄	黄	黑
熔点(°C)	1450	1001	965	780
$-\Delta H_f$ (kJ·mol ⁻¹)	657.7	311.7	226.8	175.7
μ_{eff} (BM) (20°C)	2.85	3.32	3.0	3.25
密度	4.63	3.55	5.098	5.83
水合物	4	2, 4, 6, 7	2, 3, 6	4, 6

弹筒中反应,生成氟化镍(II)(由于镍对单质氟的抗御能力,镍及镍合金,如蒙铜被用于耐抗氟或腐蚀性氟化物的容器或设施)。氟化镍(II)的最好制备方法是在 350°C 对氯化镍(II)与单质氟的反应,或将氟化铵-氟化镍(II)复盐加热来制备。其它制备反应有:氯化镍(II)与氟化氢在高于 500°C 的反应;氯化镍(II)与三氟化氯在 250°C 的反应;以及将 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在氢气流中以 350—400°C 进行脱水。

氟化镍(II)具有四方系金红石结构,含有略四方压缩的 NiF_2 八面体; $\text{Ni}-\text{F}$ 距离为 201 和 198pm, 高于熔点时它升华成直线形的气态分子。无水氟化镍(II)对浓酸很不活泼,仅略溶于无水氟化氢中。它的四水合物是淡绿色的,微溶于水,给水合盐加热时,在得到无水 NiF_2 以前会生成若干中间水合物。

氯化镍(II)

镍和单质氯在高温流动系统中反应或在 20°C 在乙醇中反应都可得到氯化镍(II)。实验室制法是用氯化亚硫酸酐给 6 水合物脱水。

氯化镍(II)与氯化铁(II)、氯化钴(II)和氯化锰(II)是异质同晶物,具有氯化镉晶格。它在 440—700°C 温度范围内,气化成单分子和双聚分子物种。它的蒸汽压可表示为方程式 $\lg P_{\text{mm}} = 12.051 - 11499/T$ 升华纯制的氯化镍(II)仅极缓慢地溶于水中,在有机溶剂中的溶解度比相应的钴盐溶解度小得多。高于 50K 时它是顺磁性的, $\theta = 67^\circ$ 。

氯化镍(II)从水溶液中结晶为绿色的6水合物,加热至高于50℃时它开始放出水。NiCl₂·6H₂O 含有反式-[NiCl₂(H₂O)₄]_n单位,其 Ni—Cl 和 Ni—O 键长分别为 238 和 210pm。高于 5K 时 6 水合物遵守 Curie-Weiss 定律,其 θ 值大致为 10°。在温度高于 40℃蒸发氯化镍(II)水溶液可以得到四水合物 NiCl₂·4H₂O,用氯化氢处理饱和水溶液时也可得到 4 水合物。高于 75℃蒸发氯化镍(II)水溶液可以得到 2 水合物 NiCl₂·2H₂O。2 水合物具有颇为复杂的结构,它是由聚合长链组成的,在其中镍原子被排布成变形四方平面的四个氯原子和两个水分子所包围;聚合长链又通过氢键而连接在一起。

溴化镍(II)

令单质溴作用于赤热的金属镍,或在室温下令溴和镍在乙醚溶液中反应,都可以方便地制得无水 NiBr₂。将 6 水合溴化镍(II)在约 140℃时脱水也可得到无水盐。它以 CdCl₂ 型结构而结晶,镍原子八面体地被溴原子包围, Ni—Br = 257pm。它的磁性类似于氯化镍(II),室温磁矩为 3.0BM。

绿色的 6 水合物 NiBr₂·6H₂O 很容易释放出结晶水,温度超过 29℃时从水溶液中结晶出 3 水合物 NiBr₂·3H₂O。在 5℃时将 6 水合物放在浓硫酸上进行干燥时可脱水变成 2 水合物。在 NiBr₂·6H₂O 中镍原子的配位环境是 2Br 和 4H₂O,在 NiBr₂·2H₂O 中镍的配位环境是 4Br 和 2H₂O;在这两种情况中键长都是 Ni—Br = 260 和 Ni—O = 200pm。

碘化镍(II)

将 6 水合物脱水,或令碘化钠与氯化镍(II)在乙醇中发生交换反应,都可得到无水 NiI₂。它具有 CdCl₂ 型晶格,在 75K 以前是顺磁性物质。经过表征的只有一个水合盐——蓝绿色的 6 水合物 NiI₂·6H₂O。与其它卤化镍(II) 6 水合物不同,它含有 [Ni(H₂O)₆]²⁺ 阳离子。

氰化镍(II)

向镍(II)盐溶液中加入氰化钾,得到灰蓝色的水合氰化镍

(II) 沉淀。将此水合物加热至超过 140° 可得棕黄色的无水化合物，它大概是反磁性的。对水合物进行的示踪研究表明，其中有两种不同型式的镍原子，它的结构可以写成 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 。它能溶解在过量氰化钾溶液中，生成杏黄色溶液，从其中可以结晶出 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

在有氨存在下，氰化镍可以生成一种包合物。当用苯与 $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 在氨水中的溶液一起摇荡时，产生一种淡紫色沉淀物，它是一种苯包合物 $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 。在这个化合物中，镍和氰根形成结构层，氨分子在每层平面的上方及下方与间隔开的镍原子相结合。这样一来，有一半的镍原子是八面体地被氮原子包围 ($\text{Ni}-\text{N} = 315\text{pm}$, $\text{Ni}-\text{NH}_3 = 206\text{pm}$)，另一半镍原子以平面形 4-配位被碳原子包围 ($\text{Ni}-\text{C} = 1.76\text{pm}$) (见图 3.2a)。苯分子占入结构层之间的孔穴(包笼)中(见图 3.2b)。每个镍原子的平均磁矩为 2.2BM ，已经查实，在此化合物中四配位镍原子是反磁性的，而六配位镍原子是顺磁性的，有两个成单电子自旋。

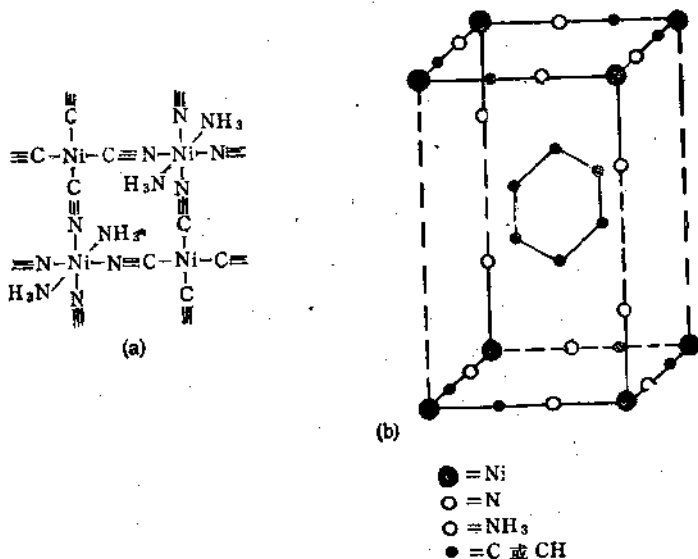


图 3.2 氰化镍 (II) 苯氨包合物

这个包合物的苯含量随不同制备过程而变化,最大的摄入量比为 $\text{Ni}:\text{C}_6\text{H}_6 = 1:1$, 其中如有水时最高可达 $\text{Ni}:\text{H}_2\text{O} = 1:0.33$. 这个氰化镍(II)氨合物也可以捕集其它有机分子,如噻吩、吡咯、苯胺和吡啶,但较大的分子,如甲苯则不会被俘集. 这个包合物在加热时,或放在水溶液中络合物瓦解时,所俘集分子就再生出来. 这些包合物的红外光谱所显示的吸收谱带与液态有机分子的吸收一样. 这些包合物可使之燃烧,由于被俘集分子而呈显冒烟的火焰. 含金属氨合物阳离子的四氰合镍(II)酸盐如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 和 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 也能生成类似的包合物.

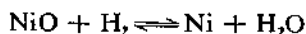
硫氰酸镍(II)

将碳酸镍(II)溶解在硫氰酸中,或通过硫酸镍(II)与硫氰酸钡的交换反应,可制得硫氰酸镍(II). 它溶在水中产生绿色溶液,低于 15°C 时可从溶液中析出 4 水合物,高于 25°C 时可析出 $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 黄色晶体,将此晶体在 150°C 脱水得到棕色非晶态的无水盐 $\text{Ni}(\text{SCN})_2$.

氧化镍(II)

用氧将镍氧化时主要产生 NiO ,但在一定条件下可以生成一些 Ni_2O_3 . 氢氧化镍、碳酸镍或硝酸镍热分解产生 NO 绿色粉末. 它具有氯化钠型晶格并与 CoO 同晶形. 在室温时它是反铁磁性的,磁矩近于 1.3BM ,熔点 $1955 \pm 20^\circ\text{C}$,密度 $6.82\text{g}/\text{cm}^3$.

氧化镍不溶于水但能溶于酸,但在高温长时间煅烧过的氧化镍难溶于酸,这种高温烧过的氧化镍变成灰黑色有金属光泽的八面体微晶. 它同氢气发生可逆反应:



在相对较低的温度下,在氢气流中,上述反应自左向右进行.

氢氧化镍(II)

当将一种碱金属氢氧化物溶液加入于镍(II)盐的水溶液中时,氢氧化镍沉淀为微细分散的绿色粉末. 初沉淀时它往往难于过滤,但经长时间放置,它就逐渐晶化,如果镍盐未能完全沉淀,

特别是如果用了很浓的镍(II)溶液,则沉淀可能是碱式盐。卤化物常有此情况,已经表征过的碱式盐有 $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

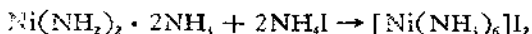
氢氧化镍(II)的密度为 4.15g/cm^3 ,它结晶成 CdI_2 层状结构,在其中每个镍原子被6个氢氧根所包围。加热至 200°C 它开始分解为氧化物。它不溶于氢氧化钠溶液,但易溶于浓氨水中生成蓝紫色溶液,其中含有六氨合镍(II)阳离子。

硫化镍

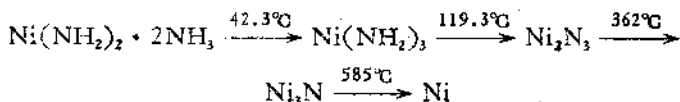
从中性(不得是强酸性)的镍(II)盐溶液中加入硫化铵沉淀出来的黑色硫化镍即所谓的 $\alpha\text{-NiS}$,新沉淀出来时主要含非晶态的 $\text{Ni}(\text{SH}, \text{OH})_2$ 。在低 pH 下它结晶了,主要生成三角晶系的 $\gamma\text{-NiS}$,而在较高 pH 下则结晶为六方晶系的 $\beta\text{-NiS}$ (Ni_{1-x}S)。在镍-硫体系存在着黄铁矿结构的 NiS_2 ,尖晶石结构的 Ni_3S_4 和二晶形物 NiS 。低温变体($\beta\text{-NiS}$)即天然矿物针镍矿,属菱形晶系,密度 $5.3\text{--}5.9\text{g/cm}^3$,镍原子处在一个四方锥体中被5个硫原子所包围($\text{Ni-S} \sim 218\text{pm}$)。高温变体的 NiS 具有 NiAs 型结构,镍为八面体配位的,这种结构延伸至一种镍短缺结构 Ni_{1-x}S 。其它出现的硫化物有 Ni_3S_2 和 Ni_7S_6 。其它细节可参阅 Gmelin,《无机化学手册》[镍(B,2)]。

氨化镍(II)

可溶镍(II)盐和氯化钾按计量配比在液氨中的反应沉淀出氨化镍(II)的二氨合物 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 。这个氨化物能溶解在碘化铵的液氨溶液中:



它在 585°C 依下程序真空分解,最后分解成金属镍:



磷同类物 $\text{Ni}(\text{PH}_2)_2$ 可用 KPH_2 溶液以同样方法制备。它在 0°C 分解放出 PH_3 和氢气,能溶解在 KPH_2 的液氨溶液中,大

概生成 $K_2[Ni(PH_2)_4]$ 。

碳酸镍(II)

当碱金属碳酸盐溶液与镍(II)盐反应时生成了碱式碳酸盐沉淀。如用酸式碳酸盐如 $NaHCO_3$ ，或者沉淀反应是在二氧化碳气氛中进行的，则得到淡绿色微细晶状沉淀 $NiCO_3 \cdot 6H_2O$ 。当将此沉淀物加热到 $140^\circ C$ ，则生成碱式碳酸盐，随后发生至氧化镍(II)的分解反应。无水碳酸盐以两种变体出现，一种是绿色的，另一种是黄色的。这两种变体都是由氯化镍(II)与碳酸氢钠溶液的反应制备的，反应在充高压二氧化碳的压热釜中进行，绿色变体在 $250^\circ C$ 生成，黄色变体在 $180^\circ C$ 生成。

羧酸镍(II)

将含镍碱溶解在甲酸中，从溶液中可结晶出绿色的甲酸镍(II) 2 水合物 $Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ 。这个化合物的结构显示镍原子是八面体地被氧原子所包围：一组镍原子与来自甲酸根的 6 个氧原子结合，而另一组镍原子则与成平面的 4 个水分子相结合，并在平面上方与下方又各与来自甲酸根的氧原子结合。从而在镍原子之间有甲酸根桥，构成一种无限的聚合网格结构。无水甲酸镍(II)的制法是：令氯化六氨合镍(II)与乙醇钠和甲酸在乙醇中反应，在反应中沉淀出氯化钠。

乙酸镍(II)从乙酸和氢氧化镍的反应溶液中，在室温结晶析出为绿色的 4 水合物。它与相应钴(II)盐为异质同晶的，具有变形八面体结构，镍原子被 4 个水分子和 2 个来自乙酸根的氧原子所包围，2 个氧原子彼此处于反位。它的室温磁矩为 3.30BM，无水乙酸镍(II)是吸潮物质，可将水合盐在高于 $150^\circ C$ 时真空加热脱水，或将水合盐与乙酸酐一起加热回流来制备。在氮气中或在真空中在 $300^\circ C$ 加热分解放出丙酮、乙酸、一氧化碳、二氧化碳和水，残渣为镍和 Ni_3C 。

草酸镍(II)，当向镍(II)盐溶液中加入草酸时即沉淀出草酸镍(II) $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 。它同镁、锌和铁(II)的草酸盐是异质同晶的。当真空加热时它即分解，高于 $150^\circ C$ 时放出水分，高于

300℃时放出二氧化碳,剩留下来的是微细分散的镍粉,适合于作催化剂与合成四羰合镍之用。草酸镍(II)能溶于酸并分解,也能溶于氨生成氨合物。

硅酸镍(II)

将按配比计量的 NiO 和 SiO₂ 加热至 1500℃ 使之化合成绿色的 Ni₂SiO₃, 它具有橄榄石结构,在较高温度和高压下可从此体系制得一种绿色透明的尖晶石相。Na₂SiO₃ 可从镍(II)溶液中沉淀出一种绿色的水合硅酸盐 NiSiO₃·xH₂O (x = 1—3)。

硝酸镍(II)

在室温下可从水溶液中结晶出宝石绿色的 6 水合物晶体 Ni(NO₃)₂·6H₂O。它们与相应的钴盐是异质同晶的,含有正八面体 [Ni(H₂O)₆]²⁺ 离子, Ni—O = 203pm, 高于 54℃ 得 4 水合物, 高于 85.4℃ 时得 2 水合物。在发烟硝酸中用五氧化二氮给水合物脱水,或用四氧化二氮与四羰合镍的液相反应,都可得到淡绿色的无水硝酸盐。



四氧化二氮与四羰合镍的气相反应只能得到亚硝酸盐 Ni(NO₂)₂。上述反应很剧烈,初步产物是加合物 Ni(NO₃)₂·N₂O₄, 真空加热即可除去 N₂O₄。硝酸镍(II)的红外光谱显为一个典型的共价硝酸盐。它不挥发,在氮气中加热至高于 260℃ 时分解产生亚硝酸盐 Ni(NO₂)₂。

6 水合物热分解得到碱式硝酸盐,向其饱和溶液中加入氢氧化钠时也得到碱式盐。碱式硝酸盐的典型组成为 Ni(NO₃)₂·Ni(OH₂)·6H₂O, 它具有层状结构,像大多数碱式镍(II)盐一样,具有复杂的离子晶格 [Ni(H₂O)₆][Ni(NO₃)₂(OH)₂]。

磷酸镍(II)

镍生成多种类型的为数众多的磷酸盐。磷酸氢二钠可从镍(II)溶液沉淀出绿色凝乳状正磷酸盐 Ni₃(PO₄)₂·8H₂O。碳酸镍(II)在 80℃ 溶解在磷酸水溶液中,可从其中结晶出绿色的酸式磷酸盐 Ni(H₂PO₄)₂·2H₂O。磷酸铵从镍(II)溶液沉淀出 Ni(NH₄)PO₄·

$6\text{H}_2\text{O}$ ，它经煅烧产生焦磷酸盐 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

硫酸镍 (II)

硫酸镍能生成由 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 到 $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的所有水合物。斜方系的 7 水合物在 $15-20^\circ\text{C}$ 时结晶，在略高些的温度上，从水溶液结晶出两种不同的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 物相，蓝绿色的 α 相在温度达到 53.3°C 以前结晶出来，在此之后绿色的 β 相结晶出来。低水合物是 7 水合物的热分解产物。7 水合物的晶体结构是由 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 八面体、 SO_4^{2-} 四面体构筑成的，额外的水分子是通过氢键与硫酸根离子相结合着的。四方系的 $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 也含有 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 八面体，其中 $\text{Ni}-\text{O} = 202$ 和 204pm 。

将水合物在高于 300°C 脱水可得无水硫酸镍(II)，它是一种能溶于冷水的黄色粉末。它生成一系列复盐 $\text{M}'_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ ，($\text{M}' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Ti}$)，它们同 2 价过渡金属离子的相应复盐是类质同晶的。

所有这些硫酸盐的磁矩在 $3.08-3.26 \text{ BM}$ 范围内。无水硫酸盐在接近 13K 时变为反铁磁性的。

亚硫酸镍 (II) 和硫代硫酸镍 (II)

将新沉淀的氢氧化镍 (II) 溶解在二氧化硫水溶液中，从中可结晶出 6 水合物与 4 水合物的亚硫酸镍 (II)， $\text{NiSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 出现六方系和四方系两种变体。令硫代硫酸钡与硫酸镍 (II) 进行交换反应可得到硫代硫酸镍 (II) $\text{Ni}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，它属斜方晶系，与 $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 异质同晶。

镍 (II) 的卤酸盐和高卤酸盐

令卤酸钡与硫酸镍 (II) 在溶液中反应，从滤液中可结晶出卤酸镍 (II) $\text{Ni}(\text{XO}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的水合物。高卤酸镍 (II) 结晶为吸湿性极强的 6 水合物，它易溶于水（每 100g 水溶解 259g $\text{NiClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ），能溶于乙醇和丙酮中。在 25°C ，令三氟乙酸镍 (II) 与高氯酸在三氟乙酸中反应，曾制得黄绿色的无水盐。

3.2.3 镍(II)的络合物

镍(II)生成为数众多的络合物,在这些络合物中镍(II)原子的配位数可以多种多样,包括4,5和6;另外这些络合物的结构类型更是多种多样;包括了所有的主要结构类型,即包括八面体、三角双锥体、四方锥体、四面体和平面四边形(参见表3.4)。此外,镍(II)的配位化学还有一个特色,即在不同结构之间存在着复杂的平衡关系。这些平衡总的来说决定于温度条件,但有时也决定于浓度,下边将先分别就各种结构类型对镍(II)络合物作概括性介绍,随后讨论不同、但相关结构之间的相互转化平衡。

八面体络合物

镍(II)的最高配位数为6。相当多的电中性配体,特别是氨和胺类,可以部分或完全取代八面体 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中的水分子生成络合物,例如反式- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ ($\text{en} =$ 乙二胺)。这些氨或胺络合物具有蓝或紫的特征颜色,而6水合镍(II)阳离子却是亮绿色的。这是由于配体水分子被光谱化学顺序中场强高的一侧的配体所取代,

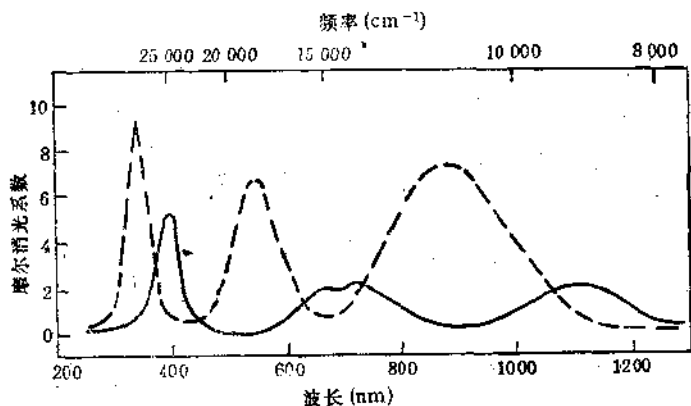


图 3.3 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (实线) 和 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (虚线) 离子的吸收光谱

导致吸收谱带向波长短的方向移动。这可以从图 3.3 中看出。图中绘示了 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 离子的吸收光谱。

表 3.10 八面体镍(II)络合物的光谱

跃 迁	近似谱带位置 (cm^{-1})	
	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
${}^3A_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	9 000	11 000
${}^3A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g} (\text{F})$	14 000	18 500
${}^3A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g} (\text{P})$	25 000	30 000

根据 d^8 离子的能级图(图 3.4 和图 3.5), 这些光谱是容易加以说明的。在八面体场中, 不管晶体场强如何变化, 体系的基态将总是

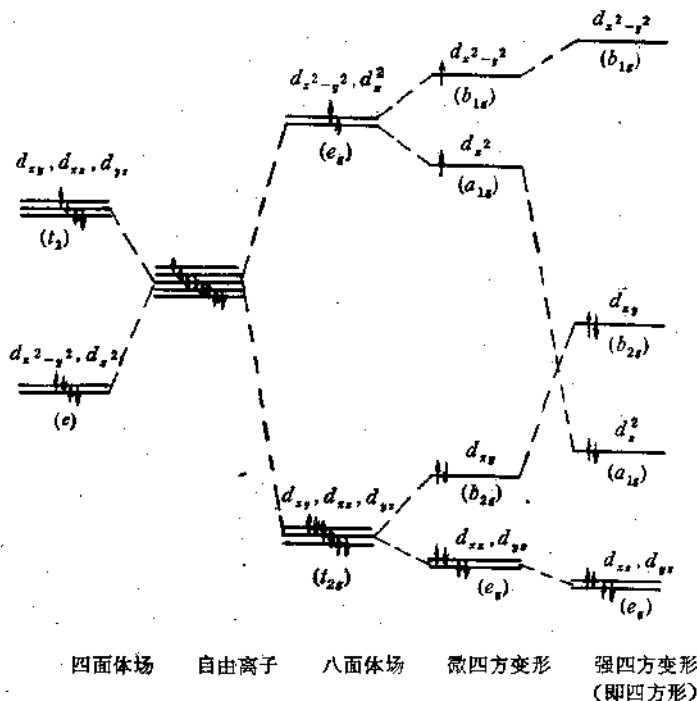


图 3.4 $\text{Ni}(\text{II})$ 离子在不同晶体场中的简单晶体场分裂轨道能级图

一种自旋三重态，这是与 8 个电子在一套 5 个 d 轨道中的分布情况是一致的。可以预期有 3 个自旋允许的跃迁。

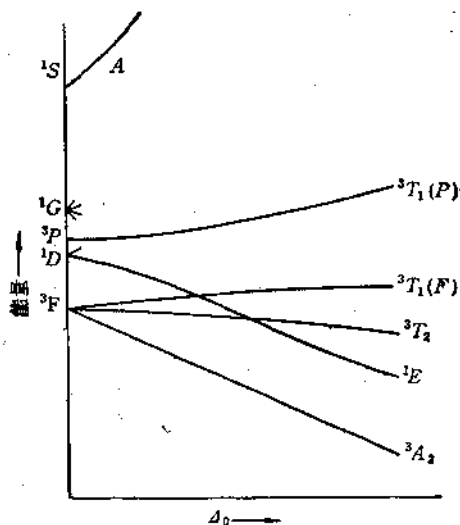


图 3.5 d^8 离子在八面体场中的部分能级图，绘示了三重态和一个单重态

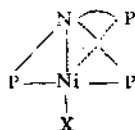
各光谱图中的吸收谱带是容易加以指认的，有如表 3.10 所示。八面体镍(II)络合物的特征之一，以 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 为例，是吸收谱带的摩尔吸收系数处在 1—100 的低的一端，即在 1—10 之间。这是第一过渡系 $+2$ 离子八面体络合物的通性。在 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的光谱中，中间的谱带有一处劈裂，这是由于出现了自旋-轨道相互作用而使 ${}^1T_{1g}$ 和 ${}^1E_g$ 能态发生了混合，因为 $6\text{H}_2\text{O}$ 提供的 Δ_0 值使两个能态的能量极为接近。而在 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 的情况中， 3en 有较强的配体场使这两个能态相距甚远而不会发生明显的混合。对光谱的这种分析已足以说明一般化学问题，但值得指出的是在高分辨率的情况下光谱要复杂得多，而需要更为精细的分析。

在上节讨论的镍(II)简单化合物中，我们已经看到在结构中镍(II)常常是八面体配位的。这里补充介绍一大类 $M^I M^{II} X_6$ 化

合物, 在其中 M^I 是个 1 价大阳离子和 M^{II} 是个过渡金属离子, $CsNiCl_3$ 就是这个种属中的一个例子。在其结构中存在共面 NiX_6 八面体的无限平行长链, M^I 离子则以有序排布在这些长链之间。这些 M^{II} 离子一般显有不小的反铁磁耦合, 据认为它们的发生是由于通过成桥 X 离子发生了超交换机制而导致的。

五配位镍 (II) 络合物

镍 (II) 生成相当大数目的五配位络合物, 其中既有三角双锥体结构又有四方锥体结构的化合物, 而且已知每一种几何结构都有高自旋 ($S = 1$) 又有低自旋 ($S = 0$) 的例子。许多三角双锥体络合物都含有一个三足架式配体, 如 pp_3 [三(2-二苯基膦乙基)膦, $P(CH_2CH_2PPh_2)_3$] 和 np_3 [三(2-二苯基膦乙基)胺, $N(CH_2CH_2PPh_2)_3$] 并有如下式所示的结构:



第五个配体一般是卤离子, 但也可能是 H, SR, RSO_3 和 R 。当然这个结构的对称性不可能是真正三角双锥体的完全的 D_{3h} 对称, 但为了简化起见, 这种情况我们仍常称之为三角双锥络合物。除少数例外, 它们都是低自旋的(即反磁性的)。 $[Ni(Me_6tren)Br]^+$ ($Me_6tren = N[CH_2CH_2N(CH_3)_2]_3$) 是高自旋的, 但如果配体上 N 原子被 P, As, S, Se 等所取代时, 造成较大的配体场分裂并稳定了低自旋构型。还有其它 $[NiL_5]^{2+}$ 和 $[NiL_4X_2]$ 以及 $[NiL_4X]^+$ 组成的低自旋 5-配位镍 (II) 络合物, 在许多情况中配体 L 是单个的, 例如在 $[Ni(SbMe_6)_3]^{2+}$, $[Ni(PMe_3)_4Br]^+$ 和 $[Ni(SbMe_6)_3X_2]$ 中的配体。

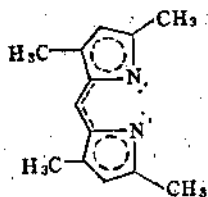
$[Ni(CN)_5]^{3-}$ 离子往往被认为具有四方锥结构(?)。但在 $[Cren_3][Ni(CN)_5 \cdot 5H_2O]$ 中, 有晶相完全独立的两种 $[Ni(CN)_5]^{3-}$ 离子, 一种是四方锥体, 另一种是三角双锥体几何结构。不过当将

这个化合物脱水或给它加压时,晶体结构发生了变化,三角双锥体变成了四方锥体。

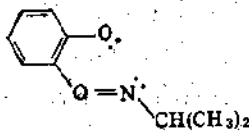
四方锥络合物是相对较少的,它们大部分,如 $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{MeAsO})_4(\text{ClO}_3)]^+$ 和 $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{AsO})_3](\text{ClO}_4)_2$ 都是高自旋的。络合物 $[\text{Ni}(\text{p}_3)\text{SO}_4]$ 和 $[\text{Ni}(\text{p}_3)\text{SeO}_4]$ [$\text{p}_3 = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, 含氧阴离子为双齿体]是四方锥体,晶体是顺磁性的,但在溶液中主要变为反磁性的。

四面体络合物

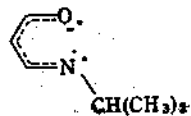
四面体络合物的主要类型有如 NiX_4^{2-} , NiX_3L^- , NiL_2X_2 和 $\text{Ni}(\text{L}-\text{L})_2$, 在其中 X 代表卤离子或 sph, L 是电中性配体,如膦、膦氧或肟, L-L 是一种或多种的双齿配体,例如下图所示的三种双齿体。这三种双齿配体都在氮原子上或其附近有足够庞大的取代基使 $\text{Ni}(\text{L}-\text{L})_2$ 分子在空间结构上不可能取得平面结构。如



(1)



(2)



(3)

果取代基是小的,则会生成平面状的或近平面状的络合物。应该强调的一点是,除了 $[\text{NiX}_4]^{2-}$ 物种之外,不可能预期有严格的四面体构型。例如在 $\text{Ni}(\text{L}-\text{L})_2$ 分子中,可能的最对称构型将是两个 L-L 配体的平面互相垂直。但最常有的情况是这个二面角距 90° 相差相当远,例如,当配体 L-L 是上面(2)式,二面角为 82° ,而当 L-L 是上面(1)式时,二面角仅有 76° 。因此术语“四面体”有时使用得十分粗略,即并不意味着是正四面体。由于所有的所谓四面体物种都是顺磁性的,并有两个成单电子,或许更好把它们叫做顺磁性四配位络合物更确切些。区分“四面体”和“平面形”四

配位镍(II)络合物有意义的方法是,给配体平面间的二面角确定一入边界值。当二面角超过了此值,即使它比 90° 小了许多,仍可把它称为四面体络合物。反之,当二面角小于此边界值时,即使几何结构并未达到严格的平面结构,仍可把它叫做“平面状”络合物。

正四面体或接近正四面体的络合物都有特征的光谱性质和磁性。当然,如果一种顺磁性镍(II)络合物的几何结构越不规整,它离规范性质就越远。在 T_d 对称中 d^8 构型产生了一个 $^3T_1(F)$ 基态。从此基态向 $^3T_1(P)$ 能态的跃迁出现在可见区($\sim 15\,000\text{cm}^{-1}$)并且吸收相当强($\epsilon \approx 10^3$),这比八面体络合物中的 $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ 跃迁要强。因而四面体络合物一般有深的颜色并且倾向于呈显蓝色或绿色(除非配体在可见区也有吸收)。由于基态 $^3T_1(F)$ 具有不小的轨道角动量,真正四面体镍(II)络合物的室温磁矩约为 4.2BM 不过即使稍微的变形也会显著降低此磁矩值(通过轨道简并度的分裂)。这样一来,颇为正规的四面体络合物磁矩在 $3.5-4.0\text{BM}$ 范围内,比较变形的四面体络合物其磁矩为 $3.0-3.5\text{BM}$ (六配位络合物有与此相同的磁矩范围)。

NiCl_4^{2-} 是一个代表性四面体络合物,它的光谱性质曾在 2.2 节详细研究过。观察结果都可用晶体场模型予以详细说明,其 $\Delta_t = 3500\text{cm}^{-1}$ 。

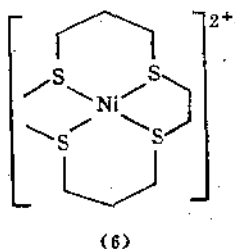
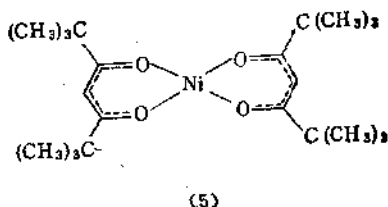
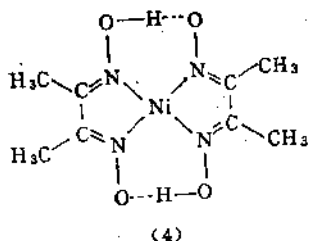
平面型络合物

绝大多数的四配位镍(II)络合物采取平面形几何结构。这是 d^8 构型的一种自然结果,因为平面形配体组合使一个 d 轨道($d_{x^2-y^2}$)的能量特高,8个电子可以占入其它四个 d 轨道,而使这个强反键轨道保持为空的。在另一方面,在四面体配位中,占用反键轨道就是不可避免的。在同类的 d^8 系统中 Pd(II) 和 Pt(II) 的此种因素变得更为重要致使它们根本不生成四面体络合物。

于是平面型镍(II)络合物都是反磁性化合物。它们常常是红、黄或棕色的,由于在 $450-600\text{nm}$ 范围内存在有中等强度($\epsilon =$

60)的吸收谱带,但若存在有额外的谱带时,也会出现其它颜色。

作为重要的平面型络合物,可举以下络合物为例:黄色的 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 、红色的双(二甲基乙二肟基)合镍(II)、红色的 β -二酮络合物[(5)]、黄色至棕色的 $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$ 化合物(R 为乙基)和含有配体[(3)]和[(4)]同类系的诸络合物,在配体氮原子上载有小取代基的,以及一个给体原子全是硫的络合物[(6)]。

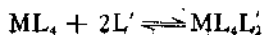


结构和构象变化

有相当多的镍(II)络合物不保持其结构类型的恒定性,而是会发生结构类型的转变。镍(II)络合物会发生三种主要的结构和构象变化,在下面对它们作一些介绍和举例说明。

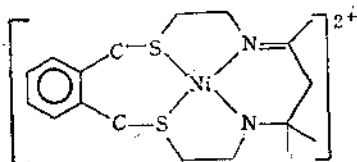
1. 平面四边形络合物加合配体生成五和六配位络合物

对任何一种四方平面络合物 NiL_4 来说,与配体 L' 加成的下列平衡从原则上讲是可以存在的:



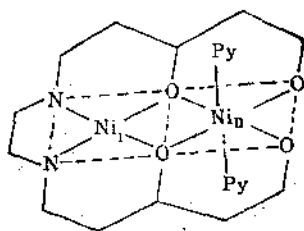
在 $L=L'=CN$ 的情况中,仅生成了五配位物种,但在大多数情况中平衡强烈地有利于生成具有反位结构和有两个成单电子的六配位物种。举例来说,络合物[(4)]在正常情况下是从水或乙醇中制备的,最初分离出的产物是绿色顺磁性的 2 水合物或二乙醇合物。加热驱去水或乙醇后得到红色反磁性的四方形络合物。

以下面图形[(7)]为基础的络合物 $[NiL]^{2+}$ 能够给出一系列有趣的化合物。在它的高氯酸盐 $[NiL](ClO_4)_2$ 中镍原子是四配位的,该化合物是红色的和反磁性的。化合物 $[NiLX]X(X = Cl, Br, I)$ 是蓝或绿色的并有 2 个成单电子,阳离子是五配位的四方锥体。 $[NiL(NCS)_2]$ 是八面体络合物,它是紫色的并有 2 个成单电子。



(7)

下面图式[(8)]所示的络合物有趣是在它的结构中,半边是一个低自旋四方形配位的镍原子,另半边是一个高自旋八面体配位的镍原子。

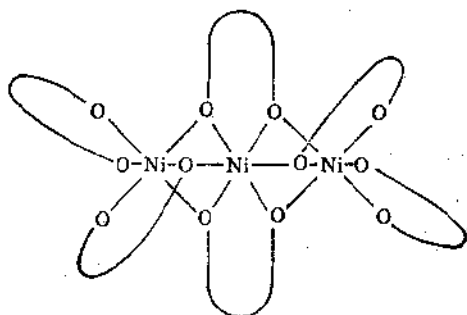


(8)

2. 单体-聚合物平衡

在许多情况中四配位络合物可以缔合或聚合,所生成的物种其中的镍原子变成五或六配位的了,在有些情况中缔合作用很

强烈，以至仅能在高温下才能观察到四配位单体；在另一些情况中，在一个既决定于温度又决定于浓度的平衡体系中，在室温左右可以观察到既有红色反磁性单体又有绿或蓝色顺磁性聚合物同时存在的情况。一个最清楚的例子是多种 β -二酮络合物，当 β -二酮基为乙酰丙酮基时，镍(II)与之生成三聚结构的络合物[(9)]。由于共用了一些氧原子，镍(II)原子取得了八面体配位。这个三聚体很稳定，只有在 200°C 温度左右在非配位溶剂中才会出现可查觉数量的单体，但此三聚体很容易被给体分子，如水或吡啶所裂解，生成六配位单体。当乙酰丙酮基上的甲基被很庞大的 $C(CH_3)_3$ 基团所取代时，三聚合作用便完全被阻止了，而生成成为平面形的单体[(5)]。当所用取代基团的的空间结构大小介乎 CH_3 和 $C(CH_3)_3$ 之间时，决定于温度和浓度，在非配位溶剂中可以观察到紫色单体—绿色三聚体的转化平衡。



(9)

3. 四边形-四面体平衡和异构现象

有些四配位镍(II)络合物既可以生成平面四边形结构，又可以生成四面体结构，举例来说，在 NiL_2X_2 的情况中，当 L 是三苯基膦时，该络合物为四面体结构，而若 L 是三烷基膦时，则一般生成平面形络合物。在许多 $[NiL_2X_2]$ 络合物中，如果 L 是混合基烷基芳基膦，则在溶液中存在四面体和平面形两种变体的平衡分布，这就不足为奇了，细致的研究工作表明，配体膦中 R 基的改变

对络合物构型的影响几乎完全是电子效应而不是空间效应。举例来说,在 CH_2Cl_2 溶液中,就 PPh_2Bu 和 $\text{P}(\text{环己基})_3$ 的相应络合物来说(这两个配体的大小差不多),四面体络合物的摩尔分数为 1.00,和平面形为 0.00。在 25°C ,四面体转变成平面形的速率常数在 10^5-10^6s^{-1} 范围内,活化焓在 45 千 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右。

在有些情况下,有可能同时分离出两种结晶变体,一种是黄至红色反磁性变体,另一种是绿或蓝色有两个成单电子的顺磁性变体。甚至在络合物 $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{Br}_2$ 中,在同一结晶物质中,可以同时发现四面体络合物和四边行络合物共晶在一起。

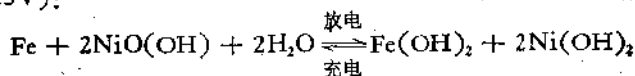
3.2.4 高氧化态的镍化合物(+3,+4)

镍 (III) 和镍 (IV) 的简单化合物

氟化镍 (III) 曾被制得为一种不纯的黑色非晶状固体,加热至 25°C 前分解。尚未确证有氧化镍 (III) Ni_2O_3 , 但已证明 $\text{NiO}(\text{OH})$ 确实存在,且有二种结晶变体。它们是黑色粉末,最常见的是 $\beta\text{-NiO}(\text{OH})$, 在低于 25°C 的温度下用溴在氢氧化钾水溶液中氧化硝酸镍 (II) 即得到 β -变体。它易溶于酸,经放置陈化,或在热溶液中进行氧化,可得到一种化学配比为 $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})$ 的 $\text{Ni}(\text{II})$ - $\text{Ni}(\text{III})$ 氢氧化物。用 NaOCl 氧化硫酸镍 (II) 碱性溶液得到一种黑色“过氧化物” $[\text{NiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}]$, 这个化合物不稳定,容易被水还原,它是有机化合物的一种有用氧化剂。

存在着 NaNiO_2 和一些相关的化合物。将碱金属氢氧化物装盛在镍容器中,并加热熔化,然后在约 800°C 向熔体中鼓入氧气,即有迹象生成了 $\text{M}'\text{NiO}_2$ 。将氧化镍 (II) 与碱金属或碱土金属氧化物一起在氧气中煅烧,可以得到其它氧化物和氧化物相。这些混合氧化物与水或酸接触时放出氧气。

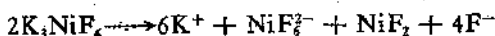
爱迪生镍铁电池以氢氧化钾为电解质,它的充放电机理如下 ($\sim 1.3\text{V}$):



镍(III)的络合物

镍(III)的络合卤化物常常可以通过络合镍(II)卤化物的氧化来制备。但确定无疑经过表征的镍(III)卤络合物是为数不多的。三苯基膦络合物 $\text{NiBr}_3(\text{PPh}_3)_2$ 可以通过 $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 与溴在苯中的氧化反应来制备,也可通过它与溴化亚硝酰的反应来制备。氯络合物 $\text{NiCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 比较不稳定,只能通过氯化亚硝酰的氧化来制备。三溴二(三乙基膦)合镍(III)是一种黑色晶状固体,熔点 $83-84^\circ\text{C}$,它能溶于戊烷产生深绿色溶液,在其中络合物是单分子的,偶极矩为零。 $\text{NiBr}_3(\text{PET}_3)_2$ 的室温磁矩为 1.72BM ,这个络合物有利于采取反式三角双锥结构。含有双齿膦配体的镍(III)络合物如 $[\text{NiBr}_3(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$ 和 $[\text{NiBr}_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ 曾被表征过。 $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$ 型的乙二胺络合物是用卤素在乙醇溶液中氧化相应镍(II)络合物来制备的。这个化合物也是顺磁性的,每个镍原子有一个成单电子。

将氯化钾和氯化镍(II)的 3:1 混合物在 300atm 压力的单质氟气中,在 300°C 进行氟化,可以得到含 NiF_6^{3-} 阴离子的六氟合镍(III)酸盐。 K_3NiF_6 为紫色晶体,具有面心立方晶格。它遇水放出氧气并被还原为镍(II),但它在 450°C 时在真空中是稳定的。它在液态氟化氢中发生部分歧化反应:



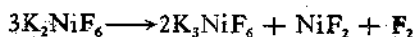
K_3NiF_6 在电子光谱中仅在约 $19\,500\text{cm}^{-1}$ 处显有一个谱带,它报道的磁矩为 2.54BM 。

镍(IV)络合物

将 $\text{KCl}:\text{NiCl}_2$ 的 2:1 混合物进行氟化可以得到红色的六氟合镍(IV)酸盐 K_2NiF_6 ,它比相应的镍(III)化合物容易制备。含其它碱金属阳离子的络合物也可以通碱金属四氟合镍(II)酸盐的氟化,或将一种碱金属卤化物与氟化镍(II)在一只弹筒中用 350atm 的单质氟,于 350°C 进行氟化来制备。这些化合物是反磁

性的,具有 d_0 低自旋基态;它们的红外光谱在 655 和 350cm^{-1} 左右显有 $\text{Ni}-\text{F}$ 拉伸频率,电子光谱在 $19\,000$ 和 $25\,300\text{cm}^{-1}$ 显有两个 $d-d$ 跃迁,指认为 ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ 和 ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$ 跃迁。在 $12\,900$ 和 $16\,000\text{cm}^{-1}$ 处可看到两个低强度的至 ${}^3T_{1g}$ 和 ${}^3T_{2g}$ 能态的自旋禁阻谱带。这些盐显有极大的反磁性, ${}^{19}\text{F}$ NMR 位移 ($+253\text{ppm}$) 是决定于温度的。

K_2NiF_6 可从水中放出氧气,但在无水氟化氢中形成亮红色溶液。高于 350°C 时它依下式真空分解:



用过硫酸盐氧化镍(II)盐和碱金属高碘酸盐混合物可以得到镍(IV)仲高碘酸的钠或钾盐 $\text{NaNiIO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KNiIO}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 。

它们是暗紫色晶状固体,不溶于冷水,加热时容易分解。与空气接触时它们发出臭氧的臭味。

Ni(IV) 也出现为紫色反磁性的杂多酸盐,如 $3\text{BaO} \cdot \text{NiO}_2 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_{12}\text{NiNb}_{12}\text{O}_{38} \cdot (48-50)\text{H}_2\text{O}$ 。这些化合物在固态下是稳定的,但在溶液中会缓慢分解。

参 考 文 献

- [1] 《有色金属进展》,上篇,第164—175页,中国有色金属工业总公司,1984。
- [2] 《有色金属进展》,下篇,第1分册,金川镍,中国有色金属工业总公司,1984。
- [3] J. C. Bailar et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol.3, pp. 1109—1162, Pergamon Press, 1973.
- [4] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", pp. 783—797, 4th Ed., John Wiley & Sons, 1980.

28. 铂 系



28.1 铂系元素总论

1.1 发现史

周期系中第 VIII 族第二及第三行元素钌、铑、钯、铱、铂等 6 个元素称为铂系元素。

Lucas 及 Berthelot 曾报道说,在古埃及的物品中发现含有铂,但没有关于在古代已知道铂系元素的可靠的证据。厄瓜多尔的印第安人在征服者到达前已应用天然铂或其合金来制造小型饰物。第一次明确的提到铂的是西班牙的海军军官及科学家 de Ulloa,他曾随同法国科学院派遣的一个探险队到南美洲工作。在 1748 年出版的关于探险的报道中,de Ulloa 叙述了在哥伦比亚新格拉纳达的乔科地区的矿物中含有一种不易加工的金属称为 platina (天然铂)。他报道:要分离在冲积层中与金一同存在的天然铂是很麻烦及费钱的。所以含天然铂多时,使得这种矿物成为没有开采的价值。

天然铂在欧洲也有称为第八种金属的,因为在那时以前只知道 7 种金属,即:金、银、汞、铜、铁、锡及铅。这 7 种金属是在古代即已知道的。

1741 年,来自拉丁美洲牙马加的一个冶金学家 Wood 首先将铂的样品带到英国并进行研究。当时这种新的金属的性质被一些英国、瑞典、德国、法国及西班牙的科学家研究后,在欧洲引起了很大的兴趣。由于这种金属的熔点很高,很不容易冶炼,以及天然铂中含有铁及铜,对产品的延展性的问题没有得到很大的改进。1785 年西班牙贝尔加拉的物理学家 Chabeneau 及化学家 Fausto de Elhuyar 提出了一个得到一定数量的具有延展性的铂的方法。

1803 年,Collet-Descostils 报道,在粗铂用王水处理后的残

渣中分离出一种新元素。同一年, de Fourcroy 及 Vauquelin 也报道分离出这种新元素。下一年 Tennant 证明,在用王水处理粗铂剩下的不溶的黑色粉末中,实际上不是含有一种而是含有两种新元素。其中之一他命名为铱 (iridium) (由拉丁文 iris, 意义为“虹——由于其盐类具有各种不同颜色”)及另一种命名为锇 (osmium) (由希腊文 οσμη, 意义为“气味”, 由于其挥发性氧化物具有气味)。

1805 年,伦敦的 Wollaston 用一种改进的方法来生产具有延展性的铂,这个方法包含将已提纯的铂加热锻炼。他已能将铂拉成细丝及制成铂皿来浓缩硫酸。在他提纯铂的过程中 Wollaston 于 1803 年分离出钯 (palladium) (根据在 1802 年发现的一颗行星 pallas 而命名)。1804 年他在铂矿中又分离出另一种新元素,他将其命名为铑 (rhodium) (根据希腊文 ροδον, 玫瑰), 因为其化合物是红色的。

1827 年 Osann 初步发现, 1844 年 Klaye 进一步证实,在乌拉尔山区的铂矿中还含有一种新元素,命名为钌 (ruthenium) (由拉丁文 Ruthenia; 俄罗斯)。

1.2 存在和分布

铂系元素在地壳中的储量很少,据 1978 年报道,各主要国家的储量列于表 1.1。

表 1.1 世界各主要国家铂系元素的储量(t)

国 别	南非	前苏联	加拿大	美国	罗德西亚	哥伦比亚	合计
工业储量	18 038	6220	290	31	—	—	24 569
资源储量	61 578	12 440	498	9 330	3 110	124	87 080

铂及铂系元素是属于地壳中不形成很大积聚的元素,通常作为微量组分存在于基性及超基性火成岩中,其含量一般都极低。

贵金属元素在地壳中的含有率如下。

表 1.2 贵金属元素在地壳中的含有率

元 素	Ag	Pd	Pt	Au	Rh	Ru	Os
含量(g/t)	0.1	0.01	0.005	0.005	0.001	0.001	0.001

工业资源中铂与钯的比例,南非为 2.3:1,前苏联 1:2,加拿大 1:1,世界合计 1.5:1。其余铂系元素(即铑、铱、钌、钇)约为铂含量的 6.74%。

目前世界产量的 98.9% 由南非,前苏联、加拿大提供,1978 年和 1979 年各国产量如下。

表 1.3 世界各主要国家铂系元素的产量(t)

国 别	前苏联	南非	加拿大	哥伦比亚	美国	其它	合计
1978 年产量	94.9	91.8	8.7	0.4	0.2	1.6	197.6
1979 年产量	99.5	99.5	7.8	0.5	0.3	1.5	209.1

含铂岩石经自然侵蚀风化及水流冲积形成的冲积矿床一般叫砂铂矿。在冲积层中铂系金属常与铬铁矿、磁铁矿、钛铁矿等共存。前苏联的乌拉尔,南非的德兰士瓦地区和哥伦比亚的乔科地区都是世界上有名的砂铂矿产地。

硫化铜镍矿中一般均含有铂系元素,它现在已成为铂系金属的主要来源。例如加拿大的萨德伯里巨大的硫化铜镍矿床,矿石储量 2 亿 t。铂系金属的储量约 200t。近年来由于西伯利亚诺里斯克巨大的硫化铜镍矿及其它地区的硫化铜镍矿,使前苏联的铂系金属产量居世界第一位。南非的主要铂系金属产地吕斯滕堡也是属于含铂的铜镍矿床。

关于铂系元素及铂矿地质,我国已有专著出版,可供参阅(参考文献[1]—[4])。

我国铂系金属资源在新中国成立后已在进行勘察及络绎的有所发现。我国甘肃省的金川地区已发现有含铂系元素的铜镍矿床，并已在冶炼过程中综合回收铂系金属。1979年报道云南省弥渡县金宝山发现铂-钨矿，其远景储量可望达100t。这一矿区其它多金属矿种：汞、铋、钨、钼等稀有金属及镍等也很有开发的远景。

1.3 物理性质

铂系元素的原子及物理性质见表1.4，因为含有包括其它铂系金属在内的微量杂质，将引起某些性质，例如硬度、抗张强度及电阻等显著的改变。所以最重要的是要应用这些金属的高纯度样品来测定各种不同的物理性质。由于铂系金属还不能达到高纯状态，使得不同研究者测定的各种物理常数，还缺乏一致同意的数值。

1.4 同位素

铂系金属在自然界的丰度及人造放射性同位素的半衰期可以参考有关的手册^[9]。

生产同位素的原子核反应常包括用中子轰击各种物质制成的靶，也有用 α 粒子、重氢、质子、电子、 γ 射线及X射线等的轰击。若轰击后的产物为母体及其同位素的混合物，则还应该用一些方法进行分离：所用技术包括气体扩散、热扩散、质谱法、分部蒸馏等。大型的电磁分离也是常用的。若轰击的结果产生了原子蜕变，则还应该用化学方法来分离由蜕变所产生的同位素。关于生产同位素的核反应的类型及应用的分离技术，可参阅一些原子核反应的书籍。

放射性同位素 Os^{191} , Ru^{106} , Ir^{192} 等的应用，为研究铂系金属在有色冶金过程中的行为及分布创造了有利条件，国外在这方面已

表 1.4 铂系金属的物理性质

性 质	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
原子序数	44	45	46	76	77	78
电子基态	d^7s^1	d^8s^1	d^{10}	d^6s^1	d^7s^1	d^8s^1
原子量	101.07	102.905	106.4	190.2	192.2	195.09
晶格结构	密六方晶格	面心立方晶格	面心立方晶格	密六方晶格	面心立方晶格	面心立方晶格
原子半径 (pm)	134	134	137	135	136	139
比重 (20°C)	12.45	12.41	12.02	22.61	22.65	21.45
熔点 (°C)	2427	1967	1555	2697	2454	1769
沸点 (°C)	4150	3877	3167	约 5300	约 4800	3827
比 热	0.035	0.059	0.058	0.031	0.031	0.031
熔化热 ΔH_m (kJ·mol ⁻¹)	约 25.5	约 21.8	17.2	约 26.8	27.6	21.8
气化热 ΔH_v (kJ·mol ⁻¹)	—	531.4	372.4	—	—	510.4
焓 S (在 298K) J·mol ⁻¹ , deg ⁻¹	28.9	31.8	37.2	32.6	36.4	41.8
第一电离势 (eV)	7.7	7.7	8.3	约 8.7	8.7	8.88
核自旋 (I)	$Ru^{92} \frac{5}{2}$	$Rh^{103} \frac{1}{2}$	$Pd^{105} \frac{5}{2}$	$Os^{191} \frac{1}{2}$	$Ir^{193} \frac{3}{2}$	$Pt^{195} \frac{1}{2}$
核磁矩 (μ)	$Ru^{92} -0.63$	$Rh^{103} -0.088$	$Pd^{105} -0.57$	$Os^{191} -0.12$	$Ir^{193} -0.16$	$Pt^{195} -0.60$
热中子吸收截面 (靶恩/原子)	2.56±0.12	156±7	8.0±1.5	15.3±0.7	440±20	8.8±0.4
电负性 (Pauling 标度)	约 2.2	2.28	2.20	约 2.2	2.20	2.28
线膨胀系数 [20—100°C (×10 ⁻⁶)]	9.1	8.3	11.1	6.1	6.8	9.1
电阻系数 (10 ⁻⁸ Ω·cm ⁻¹) (20°C)	6.71	4.33	9.93	8.12	4.71	9.28
电阻的温度系数 0—100°C (×10 ⁻⁵)	4.2	4.6	3.8	4.2	4.3	3.9
硬度 (经退火后) (H_v)	200—300	100—120	40—42	300—670	260—240	40—42
硬度 (Mho 氏标度)	6.5	—	4.8	7.0	6—6.5	4.3

像其它金属一样,硬度及其它机械性质与金属样品所受的冷加工或经过退火处理有关。

进行了一些工作,我国也已有综合性评述,下面予以介绍^[6]。

1.5 萃取及分离

目前,铂系金属的大多数是处理脉矿获得的,少数是冶炼重有色金属的副产品。

铂系金属的萃取及分离方法是十分复杂及随矿的类型不同而改变的。Beamish, McBryde 及 Barefoot^[7] 等已发表了铂系金属精炼手续的详细说明。但是关于这方面的实际操作资料,生产的厂家都是保密的,所以工业中应用的常是一些没有发表的方法。

在硫化铜镍矿中提取铂系金属的方法为首先将矿石粉碎。然后用浮选及磁选法分离各种硫化物。在硫化镍中含有大量的铂系金属。在高温用控制氧化法以生成一小部分的金属镍,则大部分的铂系金属存在于镍中,可应用磁选法与其它杂质分离。分离出的产物与硫黄共热使大部分的镍转变为硫化物以进一步浓集铂系金属。将已浓集的镍-铂合金用电解法精炼,铂系金属沉积于阳极泥中。

矿石研细后也有先进行重力分离后再进行浮选的。

将浓集物用王水萃取,它能溶解大部分的金、钯及铂而在残渣中含有钨、铼、铋及氧化银,在滤液中加入硫酸亚铁以沉下金。将溶液再用氯化铵处理,铂以六氯铂酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 形式而沉下,这种沉淀干燥后灼烧成铂,再以王水溶解之。最后得到的 Na_2PtCl_6 盐用热水溶解,再加溴酸钠处理使铋、铼及钯成为氢氧化物而过滤除去。现在滤液中只含有铂,再用氯化铵沉淀之;第二次得到的沉淀 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 在 1000°C 时缓慢的灼烧,就得到纯的海绵状铂。

我国冶金部昆明贵金属研究所吴冠民提出^[8] 氯铂酸溶液经氧化—载体水解—离子交换—氨气沉淀法制备高纯海绵铂及其它铂系元素的技术方案。他指出:(1)在水解过程中加入氧化剂,不但提纯铂的效果良好,而且沉淀易于过滤,操作方便。(2)氨气、

溴酸钠或氧气三者中的任意一种都可作为氧化剂,其提纯效果基本一致,但用氧气作为氧化剂具有劳动条件好和不带有害离子的优点。(3)用氨气代替氯化铵沉淀铂,可避免氯化铵试剂中各种杂质对产品的污染。(4)所得高纯海绵铂的纯度达到 99.999%。

将沉淀铂后所得的滤液用过量的氨水处理,然后再加入盐酸使钯以黄色的二氯二氨合钯(II) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 而沉下来,将此产物溶于氨水及用盐酸重新沉淀以纯制之,重沉淀过的 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 在 1000°C 缓慢的灼烧,以得到海绵状钯。

用王水处理时所得的不溶性残渣与无水碳酸钠、硼砂、氧化铅及木炭混合后进行熔炼,则氧化硅、氧化铅及一些碱金属以熔渣状态而除去之,贵金属则留在铅合金中,用吹炼法使铅以氧化铅形式而除去,剩下的合金用硝酸处理以除去银及残余的铅。

用硝酸处理后剩余的残渣中含有铑、铱、钌及少量的钨,将这种残渣用硫酸氢钠熔融使铑以 Rh(III) 硫酸根络合物溶解;铱、钌及钨则不作用。将熔融物冷却后以水萃取,过滤后将溶液用氢氧化钠处理,所得的 Rh(III) 氢氧化物的沉淀溶于盐酸再用硝酸钠处理,使铑变成为六硝酸铑(III)酸钠盐,在加碱后贱金属以氢氧化物的形式除去,而 $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 则是可溶的,再加入氯化铵以沉下 $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 。在沉淀中加入盐酸使铑成为 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 阴离子,用阳离子交换树脂除去杂质后加入甲酸使铑从 3 价状态还原为金属,得到的是很细的黑色粉末。然后将它在氢气氛下加热到 1000°C ,以得到很纯的海绵铑。

硫酸氢钠熔融后的不溶解残渣中含有钌、铱及微量的钨,设法除去硫酸铅后与氢氧化钾、硝酸钾或过氧化钾共熔,钌被氧化为钌酸盐 K_2RuO_4 或 Na_2RuO_4 ,及铱被氧化成 IrO_2 。将熔融物冷却后用水萃取,再将溶液用氯气处理。加热此溶液使 RuO_4 蒸出;用稀盐酸与甲醇混合溶液收集之,它能够将钌自 8 价还原成 4 价状态,经过蒸发,溶液中得到 Ru(IV) 的氧氯化物 RuOCl_2 ,将此化合物在氢气氛中灼烧得到海绵钌。

若有钨存在,其量不论多少,都会沾污钌的提纯,可以用几种

方法分离钨,其中一种方法是用盐酸收集挥发性的 RuO_4 及 OsO_4 , 蒸发这种盐酸溶液以蒸出 OsO_4 . 热的盐酸使钨还原为 3 价状态,加入氯化铵使钨以六氯钨(III)酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ 而沉下,收集后在氢气中加热到 1000°C 就得到海绵钨. 挥发的 OsO_4 用氢氧化钠乙醇溶液吸收,再加入氯化铵使生成钨的沉淀 $\text{OsO}_4(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. 在氢气中灼烧这种络合物即得到金属钨.

在氢氧化钾-硝酸钾熔融物中,不溶的 Ir(IV) 氧化物使其溶于王水,再加入氯化铵以沉下六氯铱(IV)酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$. 这种不纯的盐可用多次重结晶以纯制之. 将纯的产物在氢气氛下加热到 1000°C 以得到纯的铱粉.

昆明贵金属研究所从 60 年代开始即从事铂系金属分离提纯的研究. 现已能从多种原料开始,制取不同纯度要求的铂系金属产品,包括光谱定量分析用 Pt , Pd , Rh , Ir , Ru 基体,及纯度为 99.999% 的金属 Pt , Pd 和 99.99% 的 Ir , Rh , 其中不少产品已达到或接近国际先进水平,并为国家和冶金部拟订了多个技术标准. 其生产的基体配制的光谱分析标样已在国内广泛应用,且用于进出口贵金属商品检测工作.

这些成果的取得,是与技术进步分不开的. 例如通过对贵金属氯络离子与硫化钠作用机理的研究,发现在室温下, Na_2S 与 Au(III) , Pd(II) 与 Pd(IV) , Rh(III) , Ir(III) 的反应现象完全不同. 结果表明:控制 Na_2S 用量可以选择性地定量沉淀 Au(III) , Pd(II) . 再如,通过对铜置换贵金属过程的深入研究,将它应用于含金、铂、钯、铑等复杂溶液的分离,取得了较好的技术经济效益.

为了缩短周期,降低成本,该所还研究成功具有我国特点的制取高纯铂的氧化载体水解法. 即充分利用铂的氯络合物在较大的 pH 值范围内比较稳定,而其它铂族金属及非贵金属在不同 pH 下会水解为含水氧化物或氢氧化物沉淀的特点,充分氧化,并利用外加载体的方法来载带沉淀,这样可以有效地除去铂中杂质,生产电阻比为 $R_{100}/R_0 = 1.39265 - 1.39269$ 的高纯铂丝的原料.

我国在铂系金属的分离提纯与高纯金属的制备方面,除了对

传统方法的深入掌握和改进以外,还十分重视新方法的研究和应用。如早在60年代就已成功地将离子交换法用于贵金属和非贵金属的分离,简化了工艺,并明显地提高了金属的回收率。研究了难溶固体氯铂酸铵的离子交换过程,并应用在高纯铂的制备中。70年代以来,还对溶剂萃取进行了广泛的研究,已提出萃取分离铂、钯、铑、铱和金铂钯铑铱的有效方案,有的已经投入生产或进入扩大试验阶段。

我国金川硫化铜镍矿中含有铂系金属,金川有色金属公司并已进行开采及冶炼。1964—1973年,昆明贵金属研究所,金川有色金属公司及北京有色金属冶金设计院等单位协作研究完成“从金川镍电解阳极泥提取铂系金属”的生产流程^[9]。从1973年开始,又针对金川原有贵金属生产工艺工序多,周期长,贵金属分散损失严重等缺点,研究出新的工艺流程^[10]。新工艺的基本原理是利用高铈磨浮时产出的铜镍合金可捕集较多的铂系金属的性质,将它与提取镍的主流程分开并单独处理,从而避免了贵金属在镍生产工艺中的分散。工艺包括:盐酸浸出一控制电位氯化—浓硫酸浸煮—四氯乙烯脱硫等四个工序^[11]。扩大试验证明:从合金开始,经过以上工序,使铂系金属品位从0.03%提高到10—13%,富集400倍以上,铂、钯、铑、铱的直接回收率>90%,钌、钇直接回收率达60—70%。可使铂、钯增产三分之一,铑、铱、钌、钇增产约15—20倍,可以实现金川资源中六个铂系金属全面回收。本工艺的特点是:使提取贵金属的过程,从高铈磨浮开始即与铜、镍冶炼主流程分开,工序减少一半,周期缩短到原来的五分之一。工艺为全湿法流程,有利于连续生产和实现自动控制。经部级鉴定,认为工艺可靠,指标先进,在铂系金属冶金领域有所创新,达到70年代先进水平,获1978年冶金部科技成果二等奖。

在从高铈磨浮铜镍合金直接处理提取富集贵金属的基础上,昆明贵金属研究所、金川有色金属公司、北京有色冶金设计院的陈景、何焕华、赵玉福等同志又进行金及铂系各个元素的分离提纯的研究工作,于1983年完成“从二次铜镍合金提取贵金属新工艺”的

研究^[12]，其分离提纯主要包括：悬浮态氧化蒸馏、铜粉一级置换分离与二级置换分离，及金与六个铂系金属的精炼工序。整个新工艺的工艺技术路线合理，采用了我国自己研究的一些新技术、具有我国独创的特点，使金及六个铂系金属回收率大幅度提高。与原有工艺相比，Pt, Pd, Au 的回收率提高 19%，Rh, Ir, Os, Ru 的回收率提高 20 倍。于 1983 年通过国家级鉴定，并获国家“六五”科技攻关奖及国家科技进步一等奖。目前，该流程已投入生产。

1983 年 A. Warshawsky^[13] 提出用离子交换和液-液萃取联合流程富集和分离铂系金属。其方法为：铂系金属被 HCl/Cl₂ 溶解后，通过巯脲阴离子交换树脂进行有效的吸附，用硫脲从树脂上淋洗铂系金属并转换为氯络合物。接着进行水解以提供使用 Alamine 336 的液-液萃取工序的水相原料液。铂和钯能很好地被萃取，而大部分其它铂系金属被抑制在水相中。铂和钯用选择性反萃的方法互相分离，铂用硫脲反萃，钯用硫氰酸盐反萃。本法改变了精炼铂系金属的经典流程，即由一系列连续溶解和重结晶步骤所组成的分批操作的缺点，提出了连续精炼铂系金属工艺的可能。国际镍公司精炼厂和 1983 年开工的英国马太-吕斯滕堡精炼厂的最近报告支持了这种观点。

我国在开发金川资源的同时，还注意到其它低品位铂矿资源的综合利用。例如，云南某地的含铂高镁质矿，是一个难选矿，铂、钯及铜、镍的品位都不高（含量为：铂、钯 0.88g/t，铜 0.22%，镍 0.23%），既不能作为铜镍矿开采，又不具作为铂矿开采的条件。昆明贵金属研究所胡绪铭、王永录等根据该矿的实际情况，找出一个通过综合利用提取铂系金属的技术方案^[14]，比较经济合理。其主要内容为：将铂矿与磷矿在高炉内共熔，熔渣水淬制钙镁磷肥，铜、镍及铂系金属富集在磷镍铁中。水淬制得的磷肥，其可溶性磷的转化率为 95%。磷镍铁经吹炼除磷、铁，得到铜镍合金，吹炼完全能自热进行。两个过程合计，铂、钯富集约 280 倍。铜镍合金采用电解法分别回收铜、镍。富集在电解阳极泥中的贵金属用已知工艺分别回收。此工艺流程的主要特点是金属回收率高，综合利用

完善。

1.6 冶炼及加工

1783 年, Lavoisier 第一次将铂完全熔化, 他是将一小块铂放在用氧鼓风的木炭中使其熔化的。

在这以前, Baumé 证明在高温时, 铂可以像铁那样锻制。但是将这种工艺用于从冲积矿床中得到的铂粒时, 发现它们互相粘结不起来。这是由于铂中以合金状态含有少量的铁, 加热时在颗粒表面因为氧化产生一层磁铁矿的关系, 因此在锻制前应该首先除去铁。

1800 年, Wollaston 发展了一种生产有延展性铂的流程, 现在已公布了其操作手续^[1]。Wollaston 流程的主要内容如下: (1) 溶矿的王水要用等体积的水加以稀释以避免溶解铱。(2) 用氯化铵沉淀出的 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 必须很好地洗涤及在充分加热生产海绵铂前要加工压缩。(3) 将海绵铂用人工研细后用水洗净。(4) 将粉末压成硬饼。(5) 将这种硬饼强烈加热及锻炼。1801 年, Hare 发明了氢氧吹管, 使熔化铂的工业方法有所发展。至 1836 年 Hare 用氢氧吹管的方法熔化了铂、铑及铱。1842 年 Bishop 工业规模地应用了 Hare 的方法。1862 年 Deville 及 Debray 证明在铂中加入约 10% 的铱, 可以使铂的硬度增大。这种合金最易用熔融法制成。1920 年发明高频电炉后, 于 1922 年第一次应用于熔化铂, 以后就应用得更普遍了。在制备少量高纯度铂系金属时, 也有应用真空电弧炉的。

熔化铑比铂困难一些, 因为在氧化条件下熔化时会吸附气体, 而在还原环境下熔化则生成脆性的产品。

铑及铱一般是在惰性气氛下以高频炉加热熔化, 也可以应用电弧或氢氧焰。

钌及铑常用粉末冶金方法来固化, 也可以应用电弧法熔化。因为铑的氧化物是挥发性的, 所以熔融时必须用惰性气体保护。

纯的铂及钯的延展性很好,对它们可以进行冷加工或热加工。

铑、铱比铂及钯硬,但较脆。它们都可以用粉末冶金法固化。也可以用熔化法制成固体,一般只能进行热加工。

钌粉可以用粉末冶金或电弧法熔化而制成固体。它比较不易加工,可以用加热锻制或加热辗压的方法加工成棒或片。其制品的耐腐蚀性特别高。

钼到现在为止还没有成功的热加工方法。由于其挥发性的氧化物是有毒的,所以进行热加工时会引起危险,而必须在惰性气氛下进行。

在金属加工的方法中电解沉积法是常用的方法,对于铂系金属来说只有铑、铂及钯已经以工业规模用电解沉积法制备过。有报道说,钌的实验室规模的电解沉积已成功,对铱则还没有成功的自水溶液中电解沉积的方法。

在铂系金属中电解沉积法以铑应用得最多,因为铑的镀层能抛光得很光亮,反射性好,硬度也大,而且比银不易失去光泽,因此以前广泛地应用于高贵的装饰品中。最近,铑的沉积镀层应用于会发生火花电接触点上。

铑可以直接沉积在银、镍、黄铜、磷青铜及某些铜合金上,若要将铑沉积在锡、铅、锌、镉、铝、铁及钢的表面,则必须在这些金属表面先镀上一层金属,最好是镀银。

关于铂系金属的镀层方法^[6],对厚度 $<1\mu\text{m}$ 的薄膜,可以通过真空沉积和热分解方法获得,更厚的镀层用固相焊接或用含有铂金属粉末的料浆进行喷镀。Hood^[7]介绍及评述了使铂系金属覆盖沉积在基片上的各种工艺过程,它们包括真空沉积、热分解、化学蒸汽镀、非水电镀、水溶液电镀、熔融盐电镀和金属喷镀等。

在贵金属材料的加工方面,我国已出版了一本有关的手册^[8],可供参考。

1.7 合 金

铂系金属的合金常在需要比纯金属更大的硬度、强度及抗腐蚀性的情况下应用。

铂合金

铂与其它铂系金属、金及贱金属如钼、钨、钴、镍、铜的合金已在工业上应用。铱最常用于增强铂的机械性质，工业上常用的合金含铱 10—30%。含铱 20% 左右的合金其延展性最好，含铱 30% 或以上的合金则不容易进行加工。

在铂中加入铑时对其抗机械性能的影响没有加入铱大，但是铑合金在高温时更稳定，含有铑 5—40% 的合金已在工业中应用。加入铱在含铑量高时(>40%)引起加工困难。在金中加入铂能显著的增加其硬度，当制铂坩埚的原料中含有少量金时比用纯铂制成的强度较大及晶粒结构较细。

铂合金中各种合金成分对其物理性质影响的大小如下：

硬度： $\text{Ni} > \text{Ru} > \text{Cu}$ ， $\text{Au} > \text{Ir} > \text{Rh}$ ；

电阻率： $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Ru} > \text{Ir}$ ， $\text{Au} > \text{Rh}$ ；

抗张强度(退火后)： $\text{Ru} > \text{Au} > \text{Ir} > \text{Rh}$ 。

钴-铂合金具有强的铁磁性，这些合金当冷却到低于 825℃ 时几乎有 50% (原子百分数)的组成为有序排列。经过热处理所产生的部分有序排列使这些合金具有显著的磁性。还可以由于稍改变其组成或热处理方法而改变其磁性，经过退火的合金具有很好的加工性质。

钯合金

钯合金中最广泛应用的是钯与铜、银及金的合金。含有铜 40% 的合金当退火后其维氏硬度为 145，但很容易加工。含银 40% 的合金，在空气中不会变暗，常用作电接触点及绕制电阻线

圈。钯与金的合金比纯钯的抗腐蚀性更大一些。含金 50% 的合金的维氏硬度为 85。钌对钯的硬度有最显著的影响，钌及铑常一同加入到合金中以增加钯的硬度及机械强度。

铑合金

铂铑合金是铑的最重要的合金。在合金中铂与铑可以任何比例而形成固溶体，以各种比例组成的铂铑合金都可进行加工。铂铑合金用于当需要在高温应用时改善其机械性质的场合。例如在玻璃工业中与熔融玻璃接触的部分。含有 20% 铑的铂铑合金用于电炉绕线，而含有 10—13% 的铂铑合金丝与铂丝连接成对在工业中称为热电偶，作为测量温度应用。铂与铑在 845℃ 以上时能形成连续固溶体，但是在低于此温度时则有一个非混溶区（两相区）。加入铑可以增加钯的抗腐蚀性。

铱铑合金，不论是含有 40% 或 60% 铱的铑铱合金，与铱配对用作高温热电偶。在高温时铑及铱可以各种比例形成固溶体。

在固溶状态铑与金及银的互相溶解度是很小的，铑金及铑银合金还没有工业上的用途。在钯-铑合金中加入 2.5—10% 的金能显著地改进其机械性能。

加入少量（最多到 3%）的钛或锆能增加铑的抗张强度，铑能改进钛及锆对非氧化性酸的抗腐蚀性。含有等原子比例的 Rh—Fe 合金具有体心立方结构，在外界磁场为零时于 87℃ 能从反铁磁性现象转变到铁磁性现象，但在 120,000Gs 的磁场下，则在 -51℃ 就发生这种转变。

70 年代初，英国国家物理实验室首次研制成功铑铁电阻温度计，它具有灵敏度高、精度高、稳定性好、分度较简单、受磁场影响小等优点。昆明贵金属研究所、云南仪表厂及中国计量科学研究院共同协作，研制了铑铁合金丝电阻温度计^[10]，主要用于测定 20K 以下低温。性能达到英国 70 年代的水平，于 1980 年通过鉴定并已投入生产。

铱合金

铱及铱存在于天然的铱铱矿中,含有 30—65% 的铱及少量其它铂系金属,富铱的固溶体可以达到含 35% 的铱,但在更高的组成时,则形成富铱的六方密排结构相。在铸造含 38—79% 铱的 Ir-Os 合金时,产生两相结构,表示存在两种固溶体的非混溶区。

铱用来增加铂及钯的硬度与抗腐蚀性,铂及铱的合金在高温时形成连续固溶体,但在较低的温度时存在一个非混溶区。

铱及铱能形成连续固溶体,在铱中加入少量的钨能使其熔点提高几百度。在铱中加入钨(约 5%)可以明显地增加其抗张强度,特别是在高温时更显著,所以铱钨合金曾被用作在高温应用的弹簧材料。金属间化合物 Ti_3Ir , $ThIr_2$, $ZrIr_2$, Nb_3Ir 及 $ThIr_3$ 为超导体。

钌合金

钌能有效地使铂及钯增加硬度。含有 14% 以上钌的 Pt-Ru 合金用于制电接触点,其它铂系金属或贱金属与高含量的钌合金(含钌 30—70%)常用在耐磨及防腐蚀的场合。

铑合金

铑铂系合金与铑钯系类似,在两端为固溶体中间有一段非混溶区。铑铱矿约含有 60% 的铑,还含有一些钌及其它铂系金属,常用于需要极高硬度的仪表枢轴及自来水笔笔尖等。铑与少数其它金属,如镍及钨等的合金虽已被研究过,但除上面已提到过的一些以外,铑合金还没有很广泛的用途。

关于铂系金属及其合金的更详细的报道,我国已有专著发表,并已拟定了有关贵金属的产品标准汇编^[21],对金、银、铂系金属及其合金等规格要求,制订了统一的标准。

1.8 主要用途

铂

铂的主要用途可以分为以下五类：(1) 化学工程方面，包括用作催化剂；(2) 电气工业；(3) 珠宝业；(4) 牙科、医药及实验室应用；(5) 温度测量。铂及它的合金在化学工业上主要是用于高温及腐蚀性环境中的部件。铂特别能够抵抗氟化物的腐蚀，包括在高温时的氢氟酸。铂的电极应用很广。铂也用来制作经常要加热的实验用高压容器，这时常在铂中加入3%的铑。大量的铂用来作为催化剂，尤其是用于石油裂化中。铂合金也用于玻璃工业，因为它是在非还原性气氛中唯一能抵抗熔融玻璃侵蚀的金属。在制造光学或特殊玻璃时常应用大型的纯铂容器。

铂合金在电气工业中用作电接触点材料，特别是在需要很好可靠性的器件中，因为它不会形成接触不良的薄膜。某些铂合金的良好铁磁性使得它们成为制造永久磁铁的相当重要的材料。

含铑5—10%或含钌5%的铂合金用于珠宝业。最纯的铂用于制电阻温度计及热电偶，铂电阻温度计用来标定从-182.97℃(氧的沸点)到630.5℃(铑的熔点)间的国际温标。铂、铂铑热电偶广泛地应用于工业中，用来准确地测量高于1000℃的温度。

钯

钯常代替价格更贵的铂，钯合金用作继电器中的触头及比铂更常用作牙科合金。含钌4%及含铑1%的钯合金常用于珠宝业，而金钯合金国外称为白金(white gold)。

钯的主要用途为在化学工业中用作催化剂及护套与衬里等结构材料。

铑

铑的一种用途是作为加入铂合金的成分。由于铑的硬度及镀

层的良好反光性能,因此常电镀于其它金属上,它也用作电子电路中的电接触点材料。

铱

铱加入于铂及钯中以增加硬度及用作高熔点玻璃的挤压模具。铱能抵抗多种熔融金属,熔融盐及氧化物的侵蚀。铱坩埚用来作为制备如钛酸钡、钨酸钙等高熔点盐单晶的容器。

钌

钌主要用于钯及铂合金中以增加硬度及加于钨合金中,也用作某些特殊反应的催化剂。

铑

含有 60% 左右铑的合金用于仪表枢轴等需要硬度特别高的场合。

1.9 催化应用

1820 年, Edmund Davy 发现用化学方法还原出来的铂黑有促进酒精氧化的性质。以后由 Döbereiner 继续研究,他发现不仅能使酒精全部氧化成乙酸,而且在反应过程中铂完全没有改变,可以继续应用。1823 年, Döbereiner 发现铂海绵能引燃氢与空气的混合气流。这个发现很快就发展成 Döbereiner 灯而有代替当时用来引火的取火盒 (tinder box) 的趋势。后来由于应用了含磷火柴而被淘汰了。Phillips (1831 年) 及 Döbereiner (1832 年) 各自独立地发现铂有帮助二氧化硫氧化成三氧化硫的能力,这种现象 Berzelius 于 1835 年给以“催化作用”这个名称。

铂系金属在以下各种反应中用作催化剂: (1) 烯烃、炔烃及芳烃的氧化; (2) 在硫酸工业中氧化二氧化硫成三氧化硫,虽然这在现代在很大程度上已为五氧化二钒所代替; (3) 在铅室法制硫

酸中制备氧化氮；(4) 氮氧化成硝酸；(5) 石油裂化，以产生支链及含有高比率辛烷的芳香族化合物；(6) 在燃料电池中电解氧化碳氢化合物。

铂系金属的羰基及其它 π 键络合物在均相催化中的用途愈来愈广。它们以金属状态对氢化反应的催化作用中，其有效的催化剂应该认为是氢化金属而不是纯金属。

对氢化反应，现在认为有两种因素是决定催化活性的，即电子因素及几何构型的因素。其解释如下：表面很容易吸附气体的金属，其电子结构中必须含有空的 d 轨道，它才能接受反应物的电子。而当空的 d 轨道的数目很大，如 IIIA 至 VIIA 族的金属，其化学吸附气体的能力很强，而要解脱这些气体也很困难。IB 族的金属不含有空的 d 轨道，因此不存在任何的化学吸附，其催化活性也将是很小的。由上述空 d 轨道对吸附及解脱气体的影响，可推论催化活性最大的应该是那些具有最小数目的空 d 轨道的金属，即第 VIII 族的金属。以上是电子因素。金属表面原子的空间位置应该是使过渡络合物具有尽可能小的能量，这样就能使活化能最小及使反应能在较低的温度下进行。这后一个要素称为几何因素。对这两种因素来说，第 VIII 族金属都最适宜作为催化剂。

Pauling 曾计算固体金属金属间键 d 特征百分率(δ)， δ 值的范围自 IIIA 族金属的 20% 左右至铁、钴、镍三素组的 40% 及铂系金属为 44—50% ($100-\delta$)，这个数值可用来测定空 d 轨道的数目。钨及铼的($100-\delta$)值为 50%，其原子半径为 134pm，钨(54%，134pm)及铼(51%，136pm)，这些元素应该比常用的钨(54%及 137pm)及铂(56%及 139pm)的催化活性更大一些。一氧化碳及氢合成甲烷催化剂活性的次序为：



所有的铂系金属都可以作为乙炔及双烯烃的氢化催化剂，那些能够得到高产率的单烯烃的金属，称为具有高度选择性，其定义如下：

$$\text{选择性} = \text{单烯烃的产率} - \text{石蜡}$$

选择性是与金属的特性有关而与催化剂的物理状态及进行氢化的不饱和碳氢化物无关。选择性随着氢压力的增加及温度的降低而降低，选择性的顺序为



选择性减低的趋势从第八族的第二列到第三列过渡，这对所有的铂系金属都是适合的，其异构化活性顺序为



对烯烃的化学吸附是由于形成烯烃-金属络合物。与乙炔也可能形成类似的 π -络合物。若是这样的话，则催化剂的几何因素将占比较不重要的地位。这种意见可由密堆积六方的钌与铑及铑与面心立方结构的其它铂系金属的催化活性十分近似而得到支持。

π -络合物的稳定性一般从钌到铑、铑到铱及钯到铂而增加。若在催化反应中过渡状态络合物的稳定性也是依照这样的顺序而变化，则第二列金属促进异构化及烯烃交换方面将比第三列金属具有更大的活性。这可以解释为第二列金属所形成的烯烃络合物的稳定性较低，将使已反应的烯烃容易解脱。

同样，第三列金属的选择性较低，可以解释为假设生成了 π -络合物，其选择性将依赖于烯烃的解脱不是保持在催化剂上而进一步氢化成烷烃。

虽然 Kuhlmann 在 1839 年已在热的铂金属上通过空气及氨的混合气体，再将所得氮的氧化物溶解于水而得到硝酸。但是在 1909 年以前这个原理一直没有应用到工业规模的生产。现在对氨的催化氧化，一般常用含铑 10% 的铂铑合金。因为铑能提高氨转化为氧化氮的产率及改善金属丝网的机械性能。在 10atm 时通入预热过的空气与氨的混合物能在铑-铂金属丝网上燃烧。这个反应在 600℃ 开始，最适宜的反应温度为 940℃，能产生 9% 的 NO。催化剂的损失据称每生产 1t 100% 硝酸时少于 0.14g。

从 1950 年起不断增加大量的钼作为铂重整催化剂而应用于石油工业。所谓铂重整是指用催化方法使石油中的粗挥发油重新组成而改进其抗噻震性能，即产生支链及高辛烷值的芳香化合物。

应用了具有高度选择性的“双功能催化剂”。这种催化剂含有铂，作为一种功能剂；而另一种功能则因需要目的不同而特殊制备的催化剂载体的酸度来提供。

催化重整包含四种主要类型的反应：(1)使环烷烃脱氢而制备芳香族化合物；(2)使烷烃去氢环化而制备芳香族化合物；(3)使沸点较高的烷烃氢化裂解而得沸点较低的烷烃；(4)使烷烃异构化而得到多支链的产物。铂的功能是促进氢化及脱氢，而酸的功能是促进异构化、裂解及环化。这两种功能剂都是分散在氧化铝载体上，其含铂量为0.2—0.75%，反应在475°—550℃间及氢气的压力18—36atm下进行。这种过程也用来使苯转化为环己烷而制造合成尼龙所需要的己二酸。

铂系金属的高度催化活性及抗腐蚀性使它们在制造燃料电池时很有用，其主要缺点是价格太贵。这种燃料电池可以用氢、氨、肼或碳氢化合物作为燃料，铂系金属是燃料电池的最好的电催化剂。这些金属是以类似铂黑的表面积很大的细粉状颗粒分散于各种类型的基质上而制成扩散型电极。钯及钯合金曾用作燃料电池的阳极，钯也用作分离气相与液相的隔膜，氢可以通过隔膜扩散，在交界面进行电化学氧化。

大气污染是当前环境污染的主要方面之一，而汽车排出有害物质在大气污染中占有很大的比例，因此控制和减少汽车排放的各种有害物质就成了当前环境保护的重要任务之一。

60年代以后，资本主义国家先后制订了汽车尾气排放标准，且要求越来越严。20年来，国际上对汽车排气污染及控制问题进行了大量研究，其中以催化净化法效果较好，所应用的催化剂基本上都是含有铂系金属的载体催化剂。载体材料多半为耐高温氧化物或陶瓷，其形状有颗粒状及蜂窝状两种。我国于1974年开始研究汽车排气催化净化的问题，现已制得性能良好的含铂系金属的蜂窝状催化剂^[2]，对CO及碳氢化物的净化率高达95%，对氧化氮的净化率为70%。经装车3万公里寿命试验后，催化剂仍保持良好的活性，且结构完整无损。

在工业中主要应用的是铂及钯催化剂，其它铂系金属则用在特殊反应中作催化剂。

以氧化铝作为载体的铑在氢化苯的反应中其催化效应比钯及铂好；类似的催化剂也应用在常温下氧化芳香族及杂环化合物。

在一些反应的催化作用中，钌比其它铂系金属更具有选择性。钌能催化还原糖类及在高温高压时使多糖成为多羟基醇。钌催化剂显示具有“协同作用”，即它们的催化活性可由于混入钨、铂或铑而得到改善。在芳族及脂肪族的硝基化合物、酮类、腈类及吡啶的氢化反应中，活性最大的催化剂就是应用这种性质而制得的。

因为铑的催化选择性很差，所以很少直接用作催化剂。但是由于铑对其它铂系金属有协同作用，所以在催化剂中也有应用的。

1.10 分析化学

关于铂系金属的分析化学，正在不断的发展中，不像其它有色金属那样各有一定的经典方法。由于贵金属元素彼此性质相似，也往往使测定方法缺乏专一性。国外迄今已出版了几本专著^[23,24]作了较详细的讨论；国内也出版了有关铂系金属分析方法的著作^[25,26]及各种铂系金属与其合金的分析方法的企业标准^[24]可供参考，这里只作简单的介绍。

当同一种样品中有几种贵金属共存时，其分析手续是比较困难的。当铂系金属与金及银共存时，一般先与贱金属分离，然后进行更复杂的贵金属间的互相分离。最适宜的方法是先将各种样品制成溶液，然后再进行各种分离及鉴定操作。

铂系金属可以应用重量法、容量法、分光光度法、辐射光谱、电化学分析法及X射线荧光法等进行分析。

重量法

虽然总的说来，沉淀分离法最终可能会被离子交换或溶剂萃取等方法所代替，但对铂系金属来说，在可以预见的将来，无论在

工艺操作或分析化学中的分离手续，都还不能取代良好的沉淀分离方法。

含有铑、铱、钯或铂的络合物中，若不含磷、砷及锑，则可直接灼烧成金属而进行分析。因为这些元素能与铂系金属，尤其是钯及铂形成合金，也不应该有碱金属存在。将样品放入石英坩埚中，逐渐加热直到完全分解，然后将坩埚在空气中强烈加热到所有的碳都被氧化。

对钌来说，没有特殊的重量分析试剂，因为各种沉淀剂都不能得出符合化学计量的沉淀，所以只能转变为金属来进行定量分析。钌与铑可以利用蒸馏其挥发性氧化物而与其它铂系金属及贱金属分离。用含有盐酸与乙醇的还原性溶液收集蒸发出的 Ru(VIII) 氧化物，将溶液调节到 $\text{pH} = 6$ 并煮沸，则能定量地沉淀下氧化钌的水合物。过滤，洗涤、干燥及在空气中灼烧，再用氢气在 750°C 时还原，在惰性气氛下冷却而得到金属。

用水解法测定铑的手续与测定钌的类似，将沉淀在过滤坩埚中过滤及用1%的氯化铵溶液洗涤，在沉淀表面盖一层氯化铵以免因为突然燃烧而造成损失。将此混合物在氢气流下加热，开始时温和的加热直至氯化铵都挥发掉，然后强烈加热 1h，在氢气流下冷却，称量。

可以用 1,2,3-苯三唑重量法测定铑。将试剂加入 Os(VIII) 氧化物的氢氧化钠溶液中，调节 pH 值为 3，将得到的络合物沉淀过滤，洗涤、烘干，以 $\text{Os(OH)}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{NH}_2)$ 形式称量。

像钌一样，铑与铱也没有特殊的重量分析试剂。所有的沉淀，由于都不符合化学计量，所以必须转变为金属才行。常用 Rh(III) 硫化物沉淀，在空气中灼烧成氧化物，再在氢气气氛中加热而还原成金属。

铱最好以 Ir(IV) 氧化物沉淀后，再还原成金属进行定量。

用来测定钯的重量分析试剂较多，最重要的是胂类，其中以丁二酮胂及水杨醛胂较常用。水杨醛胂在有钌、铑、铂、金、镍、铁及铅共存时能定量地分离出钯。丁二酮胂是应用最广的，只有金对

它有干扰,必须预先除去。

到现在为止,还没有专门沉淀铂的特殊试剂,因此必须将干扰元素预先分离。200年来都是应用氯化铵来沉淀铂,这时铂必须是4价状态及避免有硝酸盐存在。因此用王水处理所得到的溶液必须加入盐酸蒸发几次以除去硝酸根。钯可以用丁二酮肟除去之;钌及铑可以应用蒸馏法驱除;铈及铀应用水解法除去。将溶液稍加浓缩及加入氯化铵的饱和溶液,将 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 沉淀用20%的氯化铵溶液洗涤及灼烧成金属。

还原剂如锌、镁及甲酸钠等都曾用来在溶液中将铂还原成金属,以甲酸钠法较适用。在热的酸性溶液中加入硫酸肼可以增进还原效率,然后加入过量的碱,过滤沉淀出来的金属,洗涤后灼烧。

容量法

一般来说,容量法应用于测定铂系金属并不是很满意的,它们通常只适用于纯金属盐溶液的分析。样品溶液的性质往往与其pH值及处理有关,其达到平衡的速度一般是很慢的。

光度法

光度法常常是很有用的,特别是对铂系元素的存在量很少或只含痕量时更适用,硫脲及它的衍生物常用来测定钌及铑;卤化亚锡,尤其是溴化亚锡用作测定铈;溴化亚锡也用来测定铀,但不存在铈、钯及铂。

因为从贵金属中分离钯的效果十分好,因此比色法测定钯不见得比丁二酮肟重量法好,虽然也已发表有十多种比色试剂可以应用,其中硫代氰酸盐,对-亚硝基苯胺、8-羟基萘酚及芳族胺类是比较有效的。

氯化亚锡及对-亚硝基二甲基苯胺则用于测定铂。

光谱化学分析法

光谱化学分析特别适用于分析:(1)低浓度及痕量的铂系金

属；(2) 精炼铂系金属中的痕量杂质,发射光谱用于测定矿物、岩石及精炼铂系金属残渣中的低含量铂系金属,而X光发射光谱主要用于高含量铂系金属的测定。

原子吸收光谱

这种方法主要是测定元素的原子蒸汽对一定波长辐射光的吸收。利用气体火焰使分析的化合物处于原子状态,对样品的唯一要求是将分析的金属能制成溶液,不论是水溶液或有机溶剂的溶液都可以。

其它分析方法

在铂系金属的各种分析手段中,从物料的前处理,仪器装置和应用对象、范围等方面看,电化学分析法也占有较重要的位置,不仅极谱法、库伦法等被广泛采用,而且近期出现的溶出伏安法、离子选择性电极法等也不同程度地用于铂系金属的测定中。

X射线荧光光谱法可以用来测定铑、铱、钯及铂。

最近有不少报道用中子或质子活化分析法测定金属、矿石及岩石中的铂系金属。另外,在测定岩石中的铂系元素时,也广泛地利用示踪原子法。

铂系元素的分析方法中,以痕量和微量元素的分析解决得较好,常量元素的分析解决得较差。在测定常量铂系元素的化学方法中,电化学滴定是一个重要的方面,常用的有电位滴定法,安培滴定法和库伦滴定法等。近来,在电位滴定法中采用离子选择性电极;安培滴定法中已基本上用固体电极取代了滴汞电极,使其灵敏度和选择性都有所提高。这些新方法国外应用较多,国内应用还不普遍。

参 考 文 献

- [1] 杨敏之、任英忱、邓禹仁,《铂族元素及铂矿地质》,科学出版社,1973.
- [2] 中国科学院贵阳地球化学研究所编,《铂族元素矿物表》,科学出版社,1972.
- [3] 中国科学院贵阳地球化学研究所编,《中国含铂地质体系铂族元素地球化学及

铂族矿物》，科学出版社，1981。

- [4] 傅荫平编，《国外铂族金属矿床》(论文集)，冶金工业出版社，1982。
- [5] R. L. Heath, "Table of the Isotopes, in Handbook of Chemistry and Physics", 55th ed, (R. C. Weast, ed.) CRC Press, Inc., p. 13--248, 1974—1975.
- [6] 冶金部昆明贵金属研究所五室，贵金属冶金，1974，(2)，1。
- [7] F. E. Beamish, A. E. McBryde and R. R. Barfoot, "The Platinum Metals, in Rare Metals Handbook", 2nd ed (C. A. Hampel ed), Reinhold, London, 304, 1961.
- [8] 吴冠民，贵金属冶金，1974，(2)，13。
- [9] 张维霖，金川科技，1985，(3)，22。
- [10] 冶金部昆明贵金属研究所科技处编，《贵金属研究所获奖科技成果和论文摘要》，1，1985。
- [11] 刘时杰，Precious Metals, 1986，(6)，409。
- [12] 冶金部昆明贵金属研究所科技处编，《贵金属研究所获奖科技成果和论文摘要》，3，1985。
- [13] A. Warshawsky, *Development & Plant Practice*, March, 1983, 517.
- [14] 胡绪铭、王永录，云南冶金，1972 (2)，30。
- [15] D. McDonald, *Platinum Metals Rev.*, 10 (3), 101 (1966).
- [16] C. Hood, *Platinum Metals Rev.*, 20 (2), 48 (1976).
- [17] C. Hood, *Electroplating*, 29 (5), 22 (1976).
- [18] 贵金属材料加工手册编写组，《贵金属材料加工手册》，冶金工业出版社，1978。
- [19] 冶金部昆明贵金属研究所科技处编，《贵金属研究所获奖科技成果和论文摘要》，13，1985。
- [20] 冶金部昆明贵金属研究所科技处编，《贵金属研究所获奖科技成果和论文摘要》，16，1985。
- [21] 冶金部昆明贵金属研究所编，《贵金属产品标准汇编》(企业标准)，1976。
- [22] 冶金部昆明贵金属研究所，贵金属，1978 (3)，34。
- [23] F. E. Beamish, J. C. Van Loon, "Recent Advances in the Analytical Chemistry of Noble Metals. Oxford, Pergamon, 1972. (International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 48).
- [24] F. E. Beamish, J. C. Van Loon, "Analysis of Noble Metals, Overview and Selected Methods", Academic Press, 1977.
- [25] 龚心若编，《铂族金属分析》，中国工业出版社，1965。
- [26] 高小霞、姚修仁，《铂族元素的极谱催化波》，科学出版社，1977。

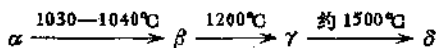
(徐绍龄)

28.2 钌^[1]

2.1 钌的化学概要^[2]

周期表第八族第一小组(Fe, Co, Ni)与第二小组(Ru, Rh, Pd)性质差异较大, 而第二小组与第三小组(Os, Ir, Pt)性质相近。钌的性质与铑相近, 而与铁差别较大。

钌是硬度很大的白色金属, 它有 4 种晶型:



钌不与无机酸作用。与过氧化钠共熔, 生成 Na_2RuO_4 。如果在 Na_2RuO_4 水溶液中通入氯气, 同时加热, 则有 RuO_4 挥发出来。

钌有 10 种价态, 这是钌的突出特点。各种价态的代表化合物如后: $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})_4]^{2-}$, $\text{Ru}^{\text{I}}(\text{CO})_5$, $[\text{Ru}^{\text{I}}\text{COBr}]_n$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{Ru}^{\text{V}}\text{F}_5$, $\text{K}_2\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_4$, $\text{KRu}^{\text{VII}}\text{O}_4$ 及 $\text{Ru}^{\text{VIII}}\text{O}_4$ 。高价钌比高价铑不稳定。Ru(VIII) 仅有一个化合物 RuO_4 , 而 Os(VIII) 的化合物较多。Ru(VII) 仅有 RuO_4^- 。Ru(VI) 的化合物比 Os(VI) 的化合物少。Ru(V) 仅有 RuF_5 及相应的氟络合物。Ru(IV) 比 Os(IV) 容易被还原。3 价是钌的常见价态。Ru(III) 与 Rh(III), Ir(III) 性质的相似程度超过 Ru(III) 与 Os(III) 的相似性。Ru(II) 的亚硝酰络合物数目众多, 是一个突出的特点。Ru(I), Ru(0) 及 Ru(-II) 仅生成羰基化合物、羰基卤化物和腈络合物。

钌与环丙烷生成的 $\text{Ru}(0)$ 络合物是一个很有趣的化合物。吸附了环丙烷的钌吸附体系中, 环丙烷的电子流向金属钌, 金属钌也向环丙烷的 LUMO 反馈电子。金属吸附乙烯, 乙烯用 π 电子与金属作用。金属吸附氨, 氨用氮上的孤对电子与金属作用。苯

用大 π 键电子与吸附它的金属作用。环丙烷不具备乙烯、氨及苯的条件。钌与环丙烷的相互作用是一类独特的吸附现象^[3]。

2.2 钌的二元化合物

2.2.1 卤化物

1. 氟化物

氟与金属钌反应,生成暗褐色 RuF_6 晶体。它的结构为正八面体。加热时易分解,与水相遇,发生剧烈反应。 MF_6 ($M =$ 铂系金属)具有如后的稳定性顺序: $\text{Os} > \text{Ir} > \text{Pt}; \text{Ru} > \text{Rh}$ 。在氟气中,加热金属钌至 300°C ,或者钌与 BrF_3 相互作用,都能生成暗绿色 $[\text{RuF}_5]_2$ 晶体。它易与水发生反应。放置空气中, $[\text{RuF}_5]_2$ 会冒烟。 $[\text{RuF}_5]_2$ 与 I_2 共同加热,生成 IF_5 及黄色 RuF_4 晶体。

2. 氯化物

盐酸与 RuO_4 反应,生成红色易潮解的晶体 $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。溶液的酸度不够时,生成红褐色 RuOHCl_3 。蒸发 RuO_4 的盐酸溶液,得到 RuOCl_3 ,它易溶于水,与 SnCl_2 反应,生成暗褐色 RuCl_3 。无水 RuCl_3 有两种构型:褐色 $\beta\text{-RuCl}_3$,溶于酒精;黑色 $\alpha\text{-RuCl}_3$,不溶于水及酒精。 330°C 时,3份 Cl_2 和1份 CO 组成的混合气体与海绵钌反应,生成 $\beta\text{-RuCl}_3$ 。蒸发 RuCl_4 的酒精溶液,也生成 $\beta\text{-RuCl}_3$ 。在氯气流中加热到 700°C , $\beta\text{-RuCl}_3$ 转变成 $\alpha\text{-RuCl}_3$ 。在氯化氢气氛中蒸发 RuO_4 的盐酸溶液,得到红色 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。电解还原或者用次磷酸盐还原, RuCl_3 的红色溶液变为蓝色。估计溶液中含 RuCl_2 。次磷酸与 RuCl_3 的水溶液反应,生成 RuCl 水溶液。尚未得到固体 RuCl 。

3. 溴化物

蒸发 RuO_4 或 RuO_2 的氢溴酸溶液,得到不纯的 RuBr_3 。这种易潮解的晶体溶于水,生成褐色溶液。氢还原 RuBr_3 酒精溶

液,溶液变为蓝紫色,从此溶液析出黑色 RuBr_2 晶体。次磷酸还原 RuBr_3 水溶液,生成 RuBr 溶液。

4. 碘化物

在 RuCl_3 溶液中,加入 KI ,产生黑色 RuI_3 沉淀。它不溶于水,易氧化,氧化时生成 I_2 。溶解于酒精中的 RuI_3 ,被氢还原,生成蓝色溶液。此溶液中可能含有 RuI_2 。次磷酸与 RuI_3 酒精溶液作用,生成 RuI 溶液。

2.2.2 氧化物

金属钌与过氧化钠共熔,或者金属钌、氢氧化钾与硝酸钾共熔,然后在酸中用 Cl_2 或者高锰酸钾处理熔体,得到 RuO_4 。钌化合物的酸性溶液,与 KMnO_4 , HIO_4 , Ce(IV) 或者 Cl_2 共热,也得到 RuO_4 。 RuO_4 是微溶于水的黄色晶体, 20°C 时, 100g 水溶解 2.03g RuO_4 。易溶于 CCl_4 。沸点为 40°C ,易挥发,有毒性。处理 RuO_4 时,要非常小心。 RuO_4 是四面体结构。它比 OsO_4 不稳定,加热高于 180°C 时会发生爆炸性分解,产物为 RuO_2 和 O_2 。通常可利用 RuO_4 和 OsO_4 的挥发性把钌及锇与其它铂系金属分开。由于 OsO_4 比 RuO_4 稳定,采用适当氧化剂处理含有低价钌及锇的溶液,首先生成 OsO_4 挥发出来,然后才有 RuO_4 挥发出来。含有 RuO_4 与 OsO_4 的混合气体,通入适当浓度的盐酸中, RuO_4 还原为低价氯化物, OsO_4 不发生变化,加热此溶液, OsO_4 重新挥发出来。 RuO_4 是一个强氧化剂,盐酸还原它为 Ru(IV) ,碱与它作用生成 $[\text{RuO}_4]^{2-}$ 。给予体分子(如 NH_3 , PF_3 和 NO)与 RuO_4 作用,生成易潮解的加合物: $\text{RuO}_4 \cdot \text{PF}_3$, $(\text{RuO}_4)_2 \cdot \text{PF}_3$ 及 $\text{RuO}_4 \cdot (\text{NO})_2$ 等。

在 1000°C ,在氧气中加热 RuCl_3 或者金属钌,生成深蓝色 RuO_2 。通常, RuO_2 中总含一些 Ru_2O_3 。大部分 Ru(IV) 化合物的磁矩为 $2.8-3.0\text{BM}$, 298K 时, RuO_2 的磁矩仅为 0.78BM ,这个数字较低,因此, RuO_2 中可能存在金属-金属间键,但 $\text{Ru}-\text{Ru}$

核间距为 311pm, 又显得过长一些, 在这样长的距离内, 两个钌原子间不应该存在化学键。

用 XPS 和 UPS 研究 RuO_2 电极的析氧活性随烧结温度升高而降低的现象, 发现氧结构空位减少, 因而 RuO_2 难于氧化为 RuO_4 。 RuO_2 电极具有高活性和耐腐蚀性, 广泛用于氯碱工业^[4]。

碱与 RuCl_3 溶液作用, 生成 $\text{Ru}(\text{OH})_3$, 不易把 $\text{Ru}(\text{OH})_3$ 中包藏的碱洗干净。 $\text{Ru}(\text{OH})_3$ 不安定, 极易被空气氧化为 $\text{Ru}(\text{IV})$ 的化合物。

2.2.3 硫、硒、碲及磷的二元化合物

相应元素与金属钌共热, 生成灰色 RuS_2 、灰黑色 RuSe_2 及蓝灰色 RuTe_2 。 往 RuCl_3 溶液中长期通入 H_2S , 生成黄褐色 RuS_2 沉淀。 在高于 650°C 时, 将钌与磷共热, 制得 RuP_2 。

2.3 钌(—II)的络合物

在液氨中, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 与金属钠反应, 生成 $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$; 蒸发这个溶液, 得到浅黄色残渣, 这个残渣可能是 $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CO})_4]$ 。 在合成顺- $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{P}-\text{P})_2]$ 时, 得到中间产物 $[\text{Ru}(\text{P}-\text{P})_2]^{2-}$ 。 这两个络合物中, $\text{Ru}(\text{—II})$ 具有氩的电子结构, 所以它是稳定的。(P—P 为联膦)

2.4 钌(0)的络合物

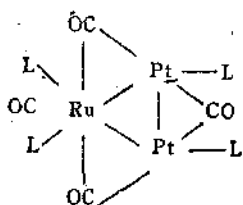
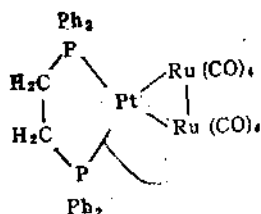
2.4.1 羰基络合物

在 45 600kPa 压力下和 170°C 时, 在 CO 中加热 RuI_3 与过量银粉的混合物, 经过 24h, 生成 $\text{Ru}(\text{CO})_5$, 用低温冷却的办法, 收集 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 蒸汽。 同时生成 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 。 银粉是卤素接受剂。 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 是无色液体, 熔点为 -22°C , 易溶于有机溶剂。 其结构为三角双锥体。 在 1013.25kPa 压力的 CO 气中, 钌与 RuCl_3 的甲

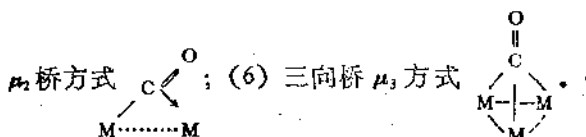
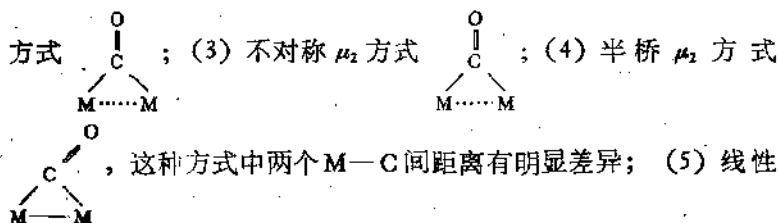
醇溶液共热到 65°C , 生成 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 产率为 75%。它是黄色晶体, 熔点为 $154-155^{\circ}\text{C}$ 。

由 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 可以衍生出许多结构特殊和含有其它过渡金属的簇状化合物。

如 $[\text{PtL}_4]$ 作用于 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 可制得 $[\text{RuPt}_2(\text{CO})_8\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{Me}, \text{PPhMe}_2, \text{PPh}(\text{OMe})_2$ 或者 AsPh_3), $[\text{Ru}_2\text{Pt}(\text{CO})_7\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{PPhMe}_2$), $[\text{Ru}_2\text{Pt}(\text{CO})_8(\text{diPhOS})]$ 和 $[\text{RuPt}^2(\text{CO})_4\text{L}_4]$ ($\text{L} = \text{PPh}(\text{OMe})_2$ 或 $\text{P}(\text{OPh})_3$) 型混合簇状络合物。此类络合物可用色谱法加以分离。后面两个络合物经过红外光谱及 ^1H NMR 的研究, 其结构分别如下:



羰基作配体时, 可以多种方式与过渡金属结合, 到目前为止, 已知的结合方式有 6 种: (1) 端基方式 $\text{M}-\text{C}=\text{O}$; (2) 对称 μ_2



采用 X 衍射方法研究了钌的一些络合物, 此类络合物中存在羰基与金属的几种结合方式: 顺- $\text{Ru}_2(\mu-\text{CO})_2(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Ru}_3(\mu-\text{CO})(\text{CO})_6(\text{C}_{10}\text{H}_8)$, $\text{Ru}_6(\mu-\text{CO})(\text{CO})_{13}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_3\text{C}$, $\text{Ru}_3(\mu-$

$\text{CO})_3(\text{CO})_7(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)$, $\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_4(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_7\text{H}_9)$, $\text{FeRu}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{11}\text{H}_2$ 等^[5]。

2.4.2 膦和膦羧基络合物

$\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$) 与锌粉、CO 共同反应, 生成 $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ 和 $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{AsPh}_3)_2$ 。这两个络合物的结构都是三角双锥体, 3 个 CO 所形成的三角形把三角双锥平分为两个相等的四面体。用卤素氧化 $\text{Ru}(\text{O})$ 的络合物 $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{L}_2$ 生成 $\text{Ru}(\text{II})$ 的 $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{X}_2\text{L}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)。 $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ 与 HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 反应, 生成 $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{X}]\text{X}$ 和 $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{HgX}]\text{HgX}_3$ 。

有过量 L ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMePh}_2, \text{PBu}_3^+$) 存在时, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 的光分解作用生成 $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{L}$ 。在高压下, 使 $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{L}_2$ 羧基化, 也能生成 $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{L}$ 。

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 与四齿配体 QP 或 QAS 反应, 生成 $\text{RuCO}(\text{QP})$ 或 $\text{RuCO}(\text{QAS})$ [$\text{QP} = \text{三}(\text{二苯基膦基苯基})\text{膦 } \text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_3$; $\text{QAS} = \text{三}(\text{二苯基膦基苯基})\text{肼 } \text{AS}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_3$]。

2.4.3 膦络合物

$\text{Ru}(\text{CO})_3$ 的羧基可全部被 PF_3 取代, 生成 $\text{Ru}(\text{PF}_3)_3$ 。 $\text{Ru}(\text{O})$ 的络合物 $\text{Ru}(\text{P}-\text{P})_2$ 与配位数为 6 的 $\text{Ru}(\text{II})$ 的络合物 $\text{RuH}(\text{CH}_2\text{PMeCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)(\text{P}-\text{P})$ 处于异构互变平衡中。

2.4.4 π -络合物

$\text{Ru}(\text{O})$ 的空轨道与烯烃或芳香核的 π 电子形成化学键, 使 $\text{Ru}(\text{O})$ 与烯烃与芳香族化合物结合在一起, 生成 π -络合物。

在 C_2H_4 气氛中, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 经紫外线照射, 生成 $\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$ 。 $\text{Ru}(\text{CO})_3$ 与 C_2H_4 作用, 产生 $\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$ 。 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 及 $\text{Ru}(\text{CO})_3$ 等一系列化合物可按图 2.1 互相转变。

邻-乙烯苯基二苯基膦 (SP) 与 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 反应, 生成 Ru

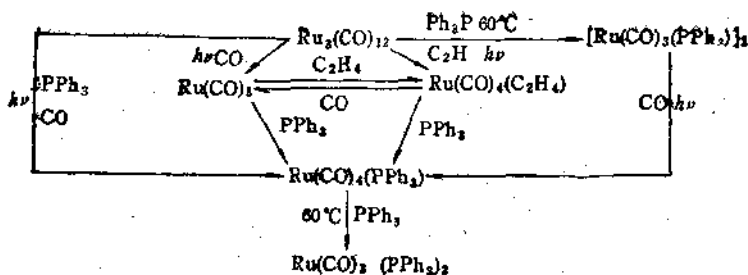
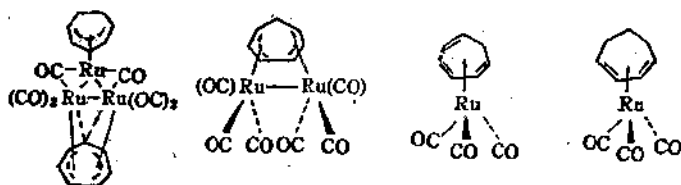


图 2.1 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 及其衍生物的互相转变

$(\text{CO})_3(\text{SP})$ 和 $\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{SP})_2$, 其结构式分别如下:

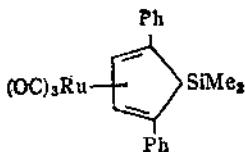


回流 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 与环庚三烯的庚烷溶液, 生成 $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_7\text{H}_9)$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{C}_7\text{H}_9)$, $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_9)$ 及 $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_9)$. 其结构式分别如下:



$\text{Ru}(\text{CO})_3(\eta^4-1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})$ 是制备一系列[(烯烃) $\text{Ru}(\text{CO})_3$]络合物的原料(烯烃=1,3-环己二烯、环辛四烯、1,3,6-环辛三烯、2,4,6-环庚三烯酮-1,1,3-环庚二烯及环庚三烯)。

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 与 1,1-二甲基-2,5-二苯基-1-硅环戊二烯反应, 生成一个有趣的络合物, 其结构如下:



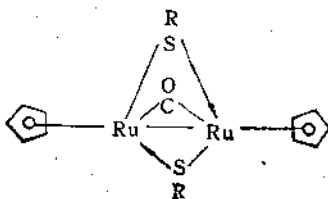
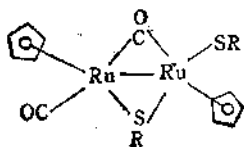
2.4.5 亚硝基络合物

平面 $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{AsPh}_3)_2(\text{I})$ 可从两个方向增加两个配体。 NO^+ 有较强烈的吸引电子倾向, $\text{Ru}(0)$ 向 NO 反馈电子, 使钌更易接受亲核试剂的攻击, (I) 与酰氯, 烃基卤化物, 芳基卤化物, O_2 , Cl_2 , Br_2 或 I_2 易发生氧化加成反应, 生成配位数为 6 的钌络合物。可以用络合物红外光谱 $\nu(\text{NO})$ 的变化论证 $\text{Ru}(0)$ 与 $\text{Ru}(\text{III})$ 的变化^[9]。

2.5 钌(I)的络合物

在加压条件下, CO 与 $\text{Ru}(\text{III})$ 的卤化物反应, 生成多聚物 $[\text{RuCOBr}]_n$ 和 $[\text{Ru}(\text{CO})_x\text{I}]_n$ 。环戊二烯基钠 NaC_5H_5 与 $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2$ 反应, 产生 $\text{Ru}(\text{I})$ 的络合物 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}]_n$ 。合成了一系列的亚硝基络合物: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2]_n$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), $\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2\text{Py}_2$, $\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2\text{biPy}$ 和 $\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{Ph}_2\text{MeAs})$ 。在这些络合物中, 亚硝基为 NO^+ , 所以钌为 $\text{Ru}(\text{I})$ 。

$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{SC}_6\text{F}_5$ 的光分解作用, 生成两个特殊的双核络合物, 其中的钌为 $\text{Ru}(\text{I})$ 。



2.6 钌(II)的络合物

Ru(II)生成大量的络合物。与 Ru(II)生成络合物的常见配体有： Cl^- 、 CN^- 、 NH_3 、乙二胺、氮杂环化合物、三取代膦、三取代胂和三取代腈等。Ru(II)的亚硝基络合物比任何其它元素都多。所有 Ru(II)络合物都是反磁性的，具有低自旋(t_{2g})⁶构型。在有适当的配体存在时，还原 Ru(II)氯化物，或者还原 Ru(III)或 Ru(IV)卤络物，即可制得所需要的 Ru(II)的络合物。

二硫代氨基甲酸根络合物化学已研究了几十年，内容甚为丰富。由于配位原子的多样性，一硫代或一硒代氨基甲酸根络合物化学的内容将更丰富。这方面的研究工作仅有十多年的历史，钌的有关络合物尚无报道^[2]。

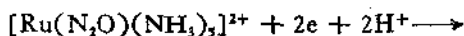
2.6.1 氯和氰络合物

已报道的 Ru(II)氯络合物很少。报道了 $[\text{RuCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ ，但尚未详细研究过它们的性质。 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 DMSO (二甲基亚砜)中回流几分钟，即得 Ru(II)的络合物 $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ ，这个络合物是合成 Ru(II)络合物的最常用原料。

2.6.2 含氮配体的络合物

已报道的六氨(胺)型 Ru(II)络合物种类很多： $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ， $[\text{Ru}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ ， $[\text{Ru}(\text{biPy})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ， $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]\text{Cl}_2$ ， $[\text{Ru}(\text{terPy})_2]\text{Cl}_2$ ， $[\text{Ru}(\text{Py})_2(\text{Phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ ， $[\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{biPy})](\text{ClO}_4)_2$ 及 $[\text{Ru}(\text{Py})(\text{biPy})(\text{terPy})](\text{ClO}_4)_2$ 等。红色 $[\text{Ru}(\text{biPy})_3]\text{Cl}_2$ 的性质非常稳定，与盐酸或者 50% KOH 溶液共同加热到 300℃，不会发生变化。它的旋光异构体在常温下不会发生消旋作用，加热到 90℃ 时，才慢慢发生消旋作用。Ru(II)的五氨(胺)型、四氨(胺)型等类型的络合物为数颇多。 N_3 与 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$

$\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 水溶液反应, 生成 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$, 在这个络合物中, N_2 是以末端去连接 $\text{Ru}(\text{II})$, 类似于 CO 用末端去连接络合物形成体。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ 易于转变成双核络离子 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{N}_2-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 。 这两个含 N_2 的络合物比 $\text{Ru}(\text{II})$ 的胺络合物更不容易被氧化。 在各种含 N_2 的络合物中, 仅有 $\text{Ru}(\text{II})$ 的含 N_2 络合物可以被硼氢化合物还原成 NH_3 。 这一性质使它成为与生物固氮系统最近似的体系。 太阳能是取之不尽用之不竭的能源, 但由于季节、纬度、时间和天气的影响, 使太阳能的利用受到很大限制。 氢与氧反应能释放出很大的能量, 因此, 如果能利用太阳能分解水, 生成氢, 则达到了把太阳能储存起来的目的, 太阳能的利用将得到巨大的发展。 太阳能分解水的途径很多, $\text{Ru}(\text{biPy})_3^{2+}$ 与各种化合物构成的体系催化太阳光分解水的过程是一个比较活跃的科学研究领域^[9]。 硝酸和过量水合肼作用于 $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2]$, 生成 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{II}]$ 。 在空气中, 这个红色络合物至少能稳定存在半年, 但在水中、氨水中或者碱溶液中, 则慢慢分解。 在加压下, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 与 N_2O 反应, 生成 $[\text{Ru}(\text{N}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 。 在酸性溶液中还原此络合物中的 N_2O , 可得到 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ 。



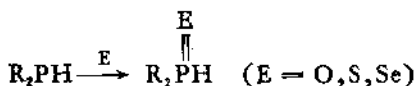
过渡金属与多吡啶构成的络合物具有许多有趣的光化学和光物理性质, 根据这些性质, 我们了解到分子激发态的结构与反应性能间的关系。 这些研究促进了太阳能储存及转化工作的发展。 已合成钌的一些此类络合物: $\text{Ru}(\text{S-NO}_2\text{Phen})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{TPT})_3^{2+}$ 等^[9]。

2.6.3 膦、胂配体的络合物

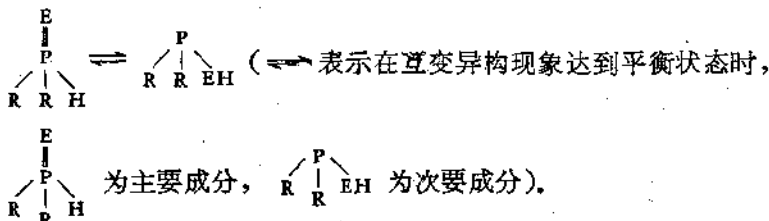
这类化合物的数目很多。 一齿配体生成络合物 $[\text{RuX}_2(\text{MR}_3)_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{M} = \text{P}, \text{As}$), 双核络合物 $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_6]\text{Cl}$ 和配位数为五的 $\text{RuCl}_2(\text{MPh}_3)_3$ ($\text{M} = \text{P}, \text{Sb}$)。 $\text{RuCl}_2(\text{MPh}_3)_3$ 的结构为四方锥, 这个结构变成八面体所缺的第六个配位位置被苯基阻塞,

因而不能连上第六个配体。二齿配体 $R_2PCH_2CH_2PR_2$ (R = 甲基、乙基及苯基) 和 $O-C_6H_4(PPh_3)_2$, 生成顺式和反式- $RuCl_2(P-P)_2$ 。而 $O-C_6H_4(AsMe_2)_2$ 只形成反式- $RuX_2(As-As)_2$ 。

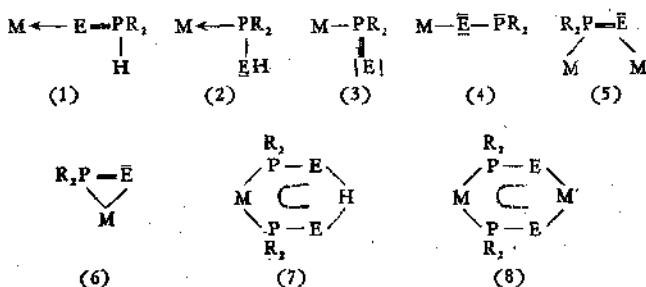
仲膦容易为氧、硫及硒氧化为仲膦氧族化合物。



仲膦氧族化合物有互变异构现象。



仲膦氧族化合物以多种方式与金属离子(或原子)构成络合物。已知方式有如下几种:



($E, \overset{\overset{E}{\parallel}}{P}$ 表示 E 有一对未共用电子, $|E|$ 表示 E 有两对未共用电子)

已合成了呈现第七种结构的钌相应络合物: $[Ph_2P(OR)_2(Ph_2POH)Ru(\mu-Cl)_3Ru(Ph_2PO)(Ph_2POH)_2]$, $[Ru(Me_2PS_2)\{(Ph_2PO)_3(H)_2\}]^{[10]}$ 。

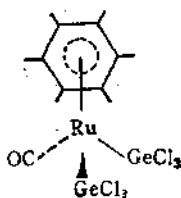
2.6.4 亚硝基络合物

已知的 $Ru(II)$ 亚硝基络合物的数目超过 100 种。含 NO^+

又含其它配体的 Ru(II) 络合物很多;其它配体为: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , NO_3^- , H_2O , NH_3 , 吡啶、乙二胺、联吡啶、 AsR_3 、 SbR_3 和 R_3PO 等。RuNO 基团可以包括在阴离子、阳离子及中性八面体配位结构中。Ru(II) 亚硝基络合物对酸和氧化剂特别稳定。在它的红外光谱中, Ru—NO 相应于 $1930\text{--}1845\text{ cm}^{-1}$ 的谱带, 因此, 应该设想中性 NO 基团把电子给予 Ru(III), 产生含有 NO^+ 的 Ru(II) 的络合物。随着络合物组成的变化, Ru—N 的核间距离变化于 $170\text{--}207\text{ pm}$ 的范围, 这个距离比较短, 说明络合物中存在 $\text{Ru}=\text{N}^+=\text{O}$ 结构。NO⁺ 与 Ru(II) 间有 π -键, 因此 NO⁺ 有较强的反位效应。金属钌、KOH 与 KNO_3 共同熔融, 然后将熔块溶于盐酸中, 即可制得黑红色 $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_4]$ 。用其它配体取代 $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_4]$ 中的 Cl^- , 即可得到各种各样的 Ru(II) 亚硝基络合物。

2.6.5 羰基络合物

在 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的酒精溶液中通 CO, 再加入相应的配体, 很容易制得羰基络合物。也可以用甲酸来产生 CO。用 1:1 的盐酸和甲酸混合溶液与 RuCl_3 反应, 生成 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ 。此类羰基络合物大部分是黄色的, 有一些是无色、橙色或褐色的。 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{X}_2]_n$ 是含卤桥的多聚体。 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$ 与各种配体反应, 生成单核 $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2\text{L}_2$ 。反式- $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{GeCl}_3)_2$ 与芳香烃在 150°C 或者高于 150°C 时反应, 生成 $\text{Ru}(\text{CO})(\eta\text{-arene})(\text{GeCl}_3)_2$ (arene = 芳烃, 如苯、甲苯、邻、间或对位-二甲苯及 1,3,5-三甲苯等)。



2.6.6 π -络合物

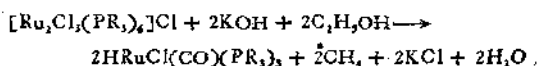
除 CO 外,其它含 π -键的配体也能与 Ru(II) 生成络合物。环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液与 RuCl_3 溶液反应,生成灰黄色二茂钌 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$ 固体。它的熔点为 200°C 。二茂钌与二茂铁的结构不一样,二茂铁的两个环戊二烯基相互错开,而二茂钌的两个环戊二烯基互相重合。对二茂钌、二茂铁及二茂钼的化学性质已作了较详尽的研究。卤素作用于 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$, 生成 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)。氢化二茛基络合物 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7)_2$, 生成二(四氢茛基)钌(II)络合物 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ 。用分光光度法研究这两个络合物后,证明五元环用 π 键与金属原子相连。用 Friedel-Crafts 方法合成了黄色 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ru}](\text{ClO}_4)_2$ 和黄色 $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2\text{Ru}](\text{ClO}_4)_2$ 。用 LiAlH_4 处理 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ru}](\text{ClO}_4)_2$, 生成二环己二烯基合钌(II) $\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_7)_2$ 以及 $\text{Ru}(0)$ 的络合物 $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuC}_6\text{H}_6$ 。

络合物 $\text{Ru}(\text{C}_2\text{R})(\text{L})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{R} = \text{Me}, \text{OR}, \text{Ph}; (\text{L})_2 = (\text{CO}, \text{PPh}_3); (\text{PPh}_3)_2; (\text{OR}, (\text{dppe}))$ 易与亲电的烯烃衍生物 $\text{CHAr} = \text{C}(\text{CN})(\text{X})(\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}, \text{Ph}, \text{X} = \text{CN}; \text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}, \text{X} = \text{CO}_2\text{Et})$ 反应,烯烃中双键的两个碳与配体炔烃中两个碳构成四元环^[11]。

2.6.7 氢作为配体的络合物

包含 M-H 共价键的过渡金属络合物电离及水解的倾向都很小。绝大部分这类络合物呈 MH_2L ($\text{L} = \text{CO}, \text{X}^-$, 环戊二烯基或 PR_3) 形式。只有当 L 的配体场强很高时,才能使低氧化态的过渡金属的这类化合物稳定下来。给适当的络合物加氢,或者还原适当的络合物皆可制得 MH_2L 。在核磁共振谱中,与过渡金属相连接的氢比与非过渡金属相联的氢具有更高的化学位移(τ 值)。由于 M-H 的伸缩与弯曲, MH_2L 的红外光谱在 $2250\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 及 $850\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ 两个区域产生较强的吸收峰。 PPh_3 取代 MH_2L 中的 CO 以后,络合物对于加热及氧化作用的稳定性明显增大。

由于 $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ 很不稳定,因此在 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 合成了很久以后,才成功地合成了 $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ 。这个化合物是非常不稳定的无色液体,在温度高于 -40°C 时,它迅速分解为一个红褐色固体,此固体大概是 $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 。在 $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ 的核磁共振谱上,出现一个 τ 值为 17.6 的吸收峰。在红外光谱上, $\text{Ru}-\text{H}$ 伸缩频率为 1980cm^{-1} 。 $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ 与磷反应,生成 $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{乙基、苯基}$); $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2$ 与 LiAlH_4 反应,很容易制得 $\text{HRu}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ 。有银粉存在时, CO 和 H_2 与 RuCl_3 溶液反应,生成多核羰基氢化物 $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ 。硼氢化钠与 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}$ 反应,生成无色液体 $\text{HRu}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ 。在四氢呋喃中,钠汞齐与 $\text{HRu}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ 反应,得到 $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]$,此钠盐与烷基碘反应,生成烷基衍生物 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{甲基、乙基}$)。按下列反应可制得 $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$:



根据核磁共振及偶极矩的研究,证明 $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$ 中 CO 与 Cl 是处于反位位置。 LiAlH_4 与顺式或反式 $\text{RuX}_2(\text{P}-\text{P})_2$ 作用,生成反式- $\text{HRuX}(\text{P}-\text{P})_2$ 。 $\text{RuCl}(\text{R}(\text{P}-\text{P})_2)$ ($\text{R} = \text{甲基、乙基、苯基}$)被 LiAlH_4 还原,生成反式- $\text{HRuR}(\text{P}-\text{P})_2$ 。 $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{PF}_6$ 的二氯甲烷溶液,能脱去 $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ 的一个质子,生成一个新奇的配位数为 5 的阳离子 $[\text{RuH}(\text{PPh}_3)_4]^+$ 。可能是由于 PPh_3 的体积大,在 Ru^{2+} 周围不允许排列 4 个以上的 PPh_3 ,所以不能制得 $[\text{RuH}(\text{PPh}_3)_5]^+$ 。红色 $[\text{RuH}(\text{PPh}_3)_4]\text{PF}_6$ 乙醇溶液放置一段时间后,生成白色的 $[\text{RuH}(\text{PPh}_3)_3]\text{PF}_6$ 。

2.7 钌(III)的络合物

$\text{Ru}(\text{III})$ 生成的络合物很多,其数目超过 $\text{Os}(\text{III})$ 络合物的数目。 $\text{Ru}(\text{III})$ 络合物的稳定性比相应 $\text{Os}(\text{III})$ 络合物高。 $\text{Ru}(\text{III})$ 与 $\text{Rh}(\text{III})$, $\text{Ir}(\text{III})$ 的相似性超过 $\text{Ru}(\text{III})$ 与 $\text{Os}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$

的相似性。 Ru(III) 络合物的配位数通常是6。除 $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ 外 Ru(III) 的络合物都是低自旋的。

研究对取代反应显示惰性的络合物形成体 Ru(III) 、 Ru(II) 及 Co(III) 等, 可以使我们加深对于与人体有关的氨基酸及有关复杂化合物与金属离子相互作用的情况的认识, 这一些知识对于医学及营养学等学科都是非常重要的。因为这些形成体的络合物对取代反应是惰性的, 所以金属离子与配体结合的位置及方式是比较确定的。如果取代反应有几个步骤, 也容易比较明确地显示出来。研究表明 Ru(III) 及 Ru(II) 络合物的取代反应各有特色。这个领域有待广泛深入的研究^[2]。

2.7.1 卤素与配体的络合物

将 KHF_2 与 RuCl_3 共熔, 生成 $\text{K}_3[\text{RuF}_6]$ 。 $\text{K}_3[\text{RuF}_6]$ 不溶于水, 能溶于稀酸, 溶解时不发生分解反应。

用乙醇还原盐酸中 RuO_4 , 得到红色晶体 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ 。浓盐酸与 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ 反应, 生成 $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ 。在 200°C 加热 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$, 生成褐色晶体 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5]$ 。80K 时, 其磁化率为 1.14BM, 温度升高, 磁化率升高, 当温度升至 300K 时, 磁化率升至 1.64BM, 磁化率的这种变化, 说明这个络合物中存在 $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{III}}$ 间的相互作用, 这个阴离子是一个双核氯桥阴离子。 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5]$ 慢慢地水化, 生成 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ 。盐酸、 SnCl_2 与 RuO_4 反应, 然后加入碱金属氯化物, 即可制得 $\text{M}_2[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$)。已经证明, 在水溶液中, 存在 $[\text{RuCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$, $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$ 及 $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 等物种。当溶液中盐酸浓度为 6—6.5mol/L 时, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ 为主要成分。随着溶液中盐酸浓度的降低, 配位的 Cl^{-} 就愈来愈多地为 H_2O 所取代。 $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$; $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 和 $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 有顺式及反式的几何异构体。

在水溶液中, $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$, $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 及 $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 的顺式与反式几何异构体可以互相转化, 并且在一定温

表 2.1 $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{3-x}$ 的生成常数(25℃)

反 应 式	生成常数	离子强度
$[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+} + \text{H}_2\text{O}$	≈ 3.0	0.1
$[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] + \text{H}_2\text{O}$	2.7	0.1
$[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-} + \text{H}_2\text{O}$	0.8	3.0
$[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	≈ 0.14	5.0
$[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{RuCl}_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	≈ 0.1	5.0

表 2.2 顺式和反式异构体的平衡常数

反 应 式	平衡常数	离子强度
反式- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{+} \rightleftharpoons$ 顺式- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{+}$	1.0	0.1
反式- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \rightleftharpoons$ 顺式- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$	0.3	0.1
反式- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{-} \rightleftharpoons$ 顺式- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{-}$	4.0	3.0

度及离子强度时达成平衡。以下平衡常数于 25℃ 时测得。

当溶液中盐酸的浓度低于 3mol/L 时, 发生以下离解反应:



从热力学及动力学的角度进行考查, $\text{Ru}(\text{III})$ 的氯络合物不如 $\text{Ru}(\text{IV})$ 的氯络合物稳定。

蒸发 RuCl_3 和 KBr 的溶液, 得到黑色的 RuBr_3 。 RuBr_3 的浓溶液与 KBr , NH_4Br , RbBr 或者 CsBr 的浓溶液反应, 生成褐色 K_2RuBr_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{RuBr}_5$, Rb_2RuBr_5 或者 Cs_2RuBr_5 。这几个络合物的结构尚未弄清楚。

目前尚未合成任何碘络合物。

用强氧化剂(如 H_2O_2 , NaBiO_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) 氧化酸性溶液中的 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$, 或者用 O_3 及 Cl_2 氧化中性溶液中的 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ 。溶液由无色变为黄色, 虽然未能从这个溶液中分离出 $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{CN})_6]$, 但已用分光光度法及极谱法证明溶液中存在黄色 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$, 并且测得 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的标准电极电位等于 +0.86V。所得溶液如果浓度非常稀(约 10^{-3}mol/L), 在室温下, $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$ 可稳定存在几个小时, 如果 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$

或者酸的浓度较大,则溶液由黄色逐渐变绿,最后析出暗绿色沉淀 $\text{Ru}(\text{CN})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{[3]}$ 。

2.7.2 含氯配体的络合物

目前尚未得到自由水合离子 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的盐类,但已经证明还原 $\text{Ru}(\text{IV})$ 高氯酸盐溶液,或者氧化 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的溶液时,都生成 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。

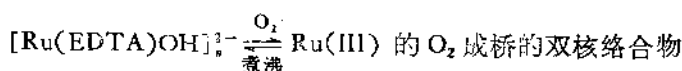
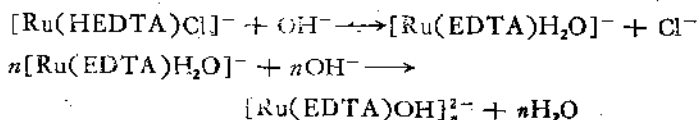
用质子核磁共振研究 $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的水溶液,得到此离子 $\text{Ru}-\text{O}$ 键的共价参数 $\lambda = 0.27$ 。从此参数看出 $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 中 $\text{Ru}-\text{O}$ 键的共价性高于 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} 及 Cr^{3+} 的 $\text{M}-\text{O}$ 键共价性^[4]。

RuCl_3 水溶液与 K_2CO_3 的乙酰丙酮溶液反应,然后回流此溶液,即可制得 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 。 RuCl_3 的酒精溶液与苯甲酰丙酮共同搅拌 20min,缓慢加入 K_2CO_3 以保持溶液 pH 值低于 2.5,然后回流 36h,得到红褐色晶体沉淀 $\text{Ru}(\text{bzac})_3$ 。 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 的核磁共振谱指出,由配体向金属的电荷转移比由金属向配体的电荷转移更占优势。

将水合 RuCl_3 与羧酸-羧酸酐混合物在氧气流中回流数小时,生成 $\text{Ru}_2(\text{OCOR})_4\text{Cl}(\text{R} = \text{甲基、乙基、正丙基})$ 。除了热的甲醇外,相应的乙酸根络合物不溶于一般有机溶剂中。随着烷基链的增长,此羧酸根络合物的溶解能力增强。丙酸根络合物能溶于温热的甲醇及乙醇中,正丁酸根络合物能溶于甲醇、乙醇、温热的丙酮及热的正丁酸中。 $[\text{Ru}_2(\text{OCOR})_4\text{Cl}]$ 中包含了一个 $\text{Ru}(\text{II})$ 和一个 $\text{Ru}(\text{III})$ 。在 300—100K 时,测定此类络合物的磁矩,证明它们都是高自旋的络合物。

乙二胺四乙酸二钠盐与 RuCl_3 在不同条件下可生成各式各样的络合物。室温时, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 与 RuCl_3 反应,在 1h 内沉出黑色 $\text{Ru}(\text{H}_3\text{EDTA})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{I})$, 6h 以后,沉出 (I) 及褐色 $\text{Ru}(\text{H}_3\text{EDTA})\text{Cl}(\text{II})$ 的混合物, 5d 以后,沉出纯粹的 (II)。如果反应在 80℃ 进行,则生成亮褐色沉淀 $\text{Ru}(\text{H}_3\text{EDTA})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

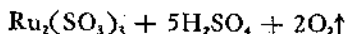
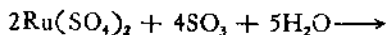
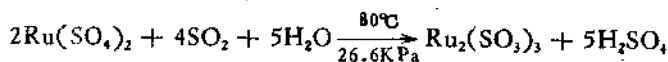
(III), 往溶液中加入甲醇, 则有更多的(III)沉出来, 残留液放置过夜, 则沉淀出 $\text{Ru}(\text{HEDTA}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{K}_2\text{RuH}_4\text{Cl}_4$ 与 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 在不同条件下反应, 生成不同的产物 $\text{KRu}(\text{HEDTA})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{KRu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Ru}(\text{III})$ 的络合物 $\text{KRu}(\text{HEDTA})\text{Cl}$ 与碱溶液反应, 生成 $[\text{RuEDTA}(\text{OH})]_n^{2-}$, 这个多聚体能可逆地吸收氧分子。



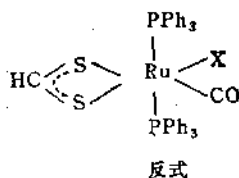
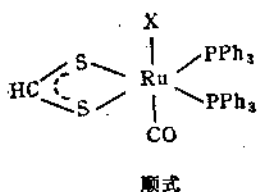
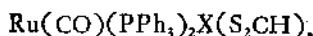
将 $(\text{NH}_4)_2[\text{RuBr}_5\text{OH}]$ 溶液、草酸与甲醛共同回流约 1h, 然后再逐渐加入 KHCO_3 , 继续回流, 溶液的颜色由红变成橄榄绿, 最后变成褐色, 褐色是 $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ 的颜色, 褐色的溶液接触空气时, 又变为 $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 的橄榄绿色, 过滤回流液, 加入冰醋酸、少许乙酸钾及酒精, 溶液中析出 $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。还合成了 $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]^{3-}$, 顺式-和反式- $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{Py})_2]^-$ 。未能把 $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 分解为左旋体及右旋体。有人认为: $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 能生成配位数为 7 或 8 的水合络离子, 因而具有迅速的消旋作用, 使得分离旋光异构体的工作归于失败。

2.7.3 含硫配体的络合物

很早以前就已合成了 $\text{Ru}_2(\text{SO}_3)_3$ 和 $\text{K}_2[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 但对它们一直未进行过详细的研究。



在沸腾的苯中, $\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3\text{HX}$, $\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{H}(\text{OCOCF}_3)$ 或者 $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{H}_2$ 与 CS_2 反应, 生成顺式-和反式-

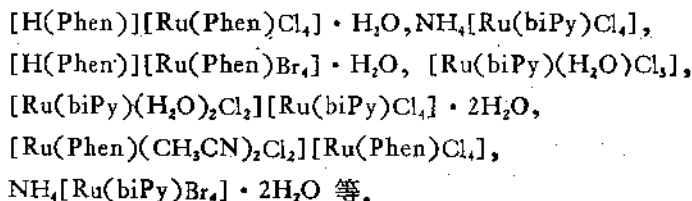


2.7.4 含氮配体的络合物

$\text{K}_3[\text{RuCl}_6]$ 与氨水反应, 生成 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 是无色离子。也可以氧化 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 来制备 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 对酸稳定, 但是对碱不稳定。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 与盐酸共同煮沸, 生成黄色 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 。用氨水处理 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, 然后小心地进行酸化, 得到黄色 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 碱水解的速度为酸水解速度的 10^6 倍, 这一性质与相应 Co(III) 络合物的性质一样, 而与 Cr(III) 和 Rh(III) 的类似络合物不同。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 碱水解的最终产物为 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$, 酸水解反应的最终产物为 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ 。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 、氨水与浓氢溴酸共同加热, 生成 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ 。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{I}_2$ 与水拌成浆状物, 与浓氢碘酸共同回流 3h, 即得粗制 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{I}_2$ 。粗产品在稀氢碘酸中重结晶, 即可制得纯净的 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{I}_2$ 。还合成了 Ru(III) 的四氨型及三氨型络合物。用空气氧化 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, 产生一个深红色的溶液, 由这个溶液中析出反磁性的 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4-\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_6$, 这个化合物被人们称为“钉红”。 Ce(IV) 氧化“钉红”, 得到顺磁性褐色化合物 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{IV}}-\text{O}-(\text{NH}_3)_4\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_7$ 。

氧化 $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, 即得 $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$ 。在 80°C 时向 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在稀盐酸中的悬浮液不断通入氯气, 直到固体全部溶解, 溶液变为亮红色, 将溶液过滤并向滤液中加入稀

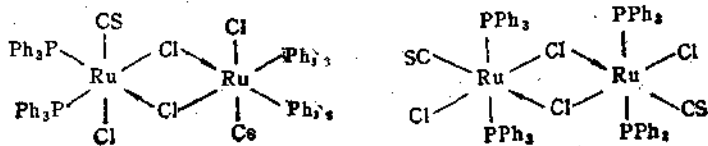
高氯酸,溶液冷却时析出红色晶体 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ 。此化合物的磁矩为 1.82BM。可在溶有少量 Cl_2 的稀盐酸溶液中重结晶此化合物。2, α' -联吡啶与 $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ 在盐酸溶液中反应,生成 $[\text{H}(\text{bipy})][\text{Ru}(\text{bipy})\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。此络合物具有顺磁性,其磁矩为 2.13BM。还合成了一系列类似络合物:



2.7.5 膦和膦配体的络合物

在煮沸的甲醇中令膦与 RuCl_3 长时间相互作用,生成 $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_6]\text{Cl}$ 。如果以 2-甲氧基乙醇作溶剂,则反应会更快一些。按照同样方法,不能制得双核络合物,只能制得单核络合物:橙色的顺式- $[\text{RuCl}_2(\text{AsMe}_2\text{Ph})_4]$ 及其红色的反式异构体。在 CO 气氛中,摇荡 RuCl_3 的乙醇溶液至溶液变为血红色,然后在溶液中加入 $\text{PPh}(\text{Et})_2$,在放出 CO 的同时,析出 $[\text{RuCl}_2(\text{PPhEt}_2)_3]$ 。溶液中留下 $\text{Ru}(\text{II})$ 的络合物反式- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPhEt}_2)_2]$ 。向 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 2-甲氧基乙醇溶液中加入 AsPhEt_2 ,煮沸 1h,即可制得 $[\text{RuCl}_3(\text{AsPhEt}_2)_3]$ 。

在 N_2 气氛中回流 $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ 的 CS_2 溶液,生成 $[\text{Ru}(\eta\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ 和 $[\text{Ru}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]_2$,后者为一紫红色沉淀。其结构可能是下面两个结构式中的一个:



2.7.6 羰基络合物

$[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 的溶液吸收 CO , 生成 $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2]^{2-}$, 还原 $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2]^{2-}$, 即可得 $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 是乙炔水化作用的催化剂. 已合成的 $\text{Ru}(\text{III})$ 羰基络合物甚少.

2.7.7 π -络合物

在电解池的阳极上可以把二茂钌氧化成灰黄色的络合物 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{X}$. 此化合物中钌为 3 价.

2.8 钌(IV)的络合物

4 价钌的络合物比较少. 与卤素生成的络合物是最重要的 $\text{Ru}(\text{IV})$ 络合物. 磷、肼及 CO 能有效地使低价金属稳定化, 所以不能与 $\text{Ru}(\text{IV})$ 生成络合物. $\text{Ru}(\text{IV})$ 络合物都具有八面体构型, 其室温磁矩为 $2.7-3.0\text{BM}$, 恰好对应 $(t_{2g})^4$ 构型. 其磁矩随绝对温度的平方根的降低而降低. 室温时 $\text{K}_2[\text{RuX}_6]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 的 μ_{eff} 为 2.85BM , 80K 时, 仅为 0.5BM . 这是因为 $\text{Ru}(\text{IV})$ 具有较大的自旋轨道偶合常数. $\text{Os}(\text{IV})$ 的自旋轨道偶合常数更大.

2.8.1 卤素络合物

这类络合物有两种形式:

$[\text{RuX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 和 $[\text{Ru}_2\text{OX}_{10}]^{4-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

到目前为止, 尚未合成碘作配体的络合物.

$\text{K}[\text{RuF}_6]$ 与水作用, 生成黄色 $\text{K}_2[\text{RuF}_6]$. $\text{K}_2[\text{RuF}_6]$ 在冷水中水解作用缓慢, 但在热水中迅速水解, 生成 RuO_2 . 钌粉与 KClO_3 共熔, 然后在熔体浸出液中加入 KCl , 即得暗褐色 $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$. $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ 的水溶液呈黄色, 由于水解作用, 溶液颜色迅速变暗. 用 Br_2 氧化 $\text{K}_2[\text{RuBr}_3\text{H}_2\text{O}]$, 生成 $\text{K}_2[\text{RuBr}_6]$.

$K_2[RuBr_6]$ 是黑色晶体,它比 $K_2[RuCl_6]$ 更容易发生水解作用。在有 HCl 存在时,用乙醇还原 K_2RuO_4 , 或令 HCl 与 RuO_4 作用,都能制得深红色络合物 $K_4[Cl_5Ru-O-RuCl_5]$ 。把这个化合物溶于浓盐酸,生成 $K_2[RuCl_6]$ 。 $Ru(IV)$ 是一个 d^4 离子,但 $K_4[Cl_5Ru-O-RuCl_5]$ 为反磁性化合物。这个表面上的矛盾,用分子轨道理论解决了。两个 $Ru(IV)$ 的 d_{xz} 轨道与氧的 p_z 轨道形成另一个三中心分子轨道,所以在此络合物中没有成单电子。 $RuBr_4$ 与 KBr 的水溶液作用,得到黑色 $K_4[Ru_2OBr_{10}]$,其结构可能与 $K_4[Ru_2OCl_{10}]$ 相似。

2.8.2 含氧配体的络合物

金属钌与碱土金属碳酸盐共熔,制得 $MRuO_3$ ($M = Sr, Ba$)。在 $BaRuO_3$ 中,6个氧原子构成一个八面体包围 $Ru(IV)$, $Ru-Ru$ 间距离十分短,仅为 255pm。将 RuO_4 溶解在 $HClO_4$ 中,然后加入 H_2O_2 ,生成 $Ru(IV)$ 的高氯酸盐。有一些实验证明:溶液中存在 $[Ru(H_2O)_6]^{4+}$ 。用 H_2O_2 氧化 $K_3[Ru(C_2O_4)_3]$,得到黑色的 $K_2[Ru(C_2O_4)_3]$ 。

2.9 钌(V)的络合物

在有 KBr 存在时,令 BrF_3 和 Br_2 作用于 $RuBr_4$,制得 $K[RuF_5]$ 。这是唯一确定的 $Ru(V)$ 络合物。

2.10 钌(VI)的络合物

钌与 KOH 和 KNO_3 共熔,生成黑色的 K_2RuO_4 ,溶解在水中时,生成暗橙色溶液。 $[RuO_4]^{2-}$ 在中性或酸性溶液中不稳定,但在碱溶液中有中等程度的稳定性。 $K_2[RuO_4]$ 与 NH_3 作用,可得到一个组成为 $(NH_3)_2RuO_4$ 的化合物,但它的性质与钌酸钾很不一样,有人建议它的分子式为 $[RuO_4(NH_3)_2(OH)_2]$ 。

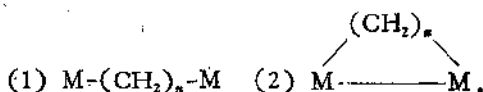
Cl_2 和盐酸作用于 RuCl_3 生成 $\text{H}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 它是一个易溶于水和乙醇的褐色晶体。在稀溶液中易发生水解作用。与浓盐酸反应, 变成 H_2RuCl_6 。向 RuO_4 的盐酸溶液中加入 CsCl 制得红紫色晶体 $\text{Cs}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$ 。红外光谱指出 $[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 中两个氧处于反位位置。虽然 Ru^{5+} 是 d^3 离子, 但 $[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 是反磁性离子。

2.11 钌(VII)的络合物

过量 KOH 和 KNO_3 与钌共熔, 生成钌(VII)酸钾。向 K_2RuO_4 的浓碱溶液中通入 Cl_2 , 溶液由橙色变成绿色, 即 K_2RuO_4 已被氧化成 KRuO_4 。 RuO_4 与用冰冷却的 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ 溶液反应, 也可以生成 KRuO_4 。 KRuO_4 是黑色晶体。干燥的 KRuO_4 是稳定的。 KRuO_4 与 KOsO_4 , KIO_4 晶形相同, 与 KMnO_4 的晶形不同。

2.12 钌的金属有机化合物

$\text{L}_2\text{M}-(\text{CH}_2)_n-\text{M}'\text{L}'_2 (n \geq 2)$ 是多种以金属作催化剂的中间产物的可能模型。这类络合物有两个可能的类型:



已经合成钌的此类络合物: $[\text{CP}(\text{CO})_2\text{Ru}]_2\{\mu-(\text{CH}_2)_n\} (n = 3, 4)$, $[\text{CP}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CH}_2)_3\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CP}]$ 等。

炔烃取代羰基簇状化合物是小分子在金属表面上化学吸附的非常好的模型, 炔烃又是有机化学工业的重要原料, 由于这两个重要原因, 炔烃取代羰基簇状化合物领域的研究工作非常活跃。已合成了大量这类钌化合物: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{C}_2\text{R})$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{Ph}_2)$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{RC}_2\text{R}')$, $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2-$

Bu-t), $(PPh_2)Ru_3(CO)_9(C_2R)$, $HRu_3(CO)_9(C_2R)$ 及 $HRu_3(CO)_7(C_6H_{10})(C_2-Bu-t)$ 等^[15].

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar Jr., H. J. Emeleus, Sir Ronald Nyholm and A. F. Trotman-Dickson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, Pergamon Press, 1189, 1973.
- [2] J. H. Rard, *Chem. Rev.*, **85**, 1(1985).
- [3] 崔成强等, 高等学校化学学报, **10**(4), 392(1989).
- [4] 于恒泰等, 催化学报, **10**(2), 195(1989).
- [5] R. Colton, et al., *Coord. Chem. Rev.*, **31**, 1(1980).
- [6] M. I. Khan, et al., *Ind. J. Chem.*, **22A**, 28(1983).
- [7] B. J. McCormick, et al., *Coord. Chem. Rev.*, **54**, 99(1984).
- [8] 黄长凯, 化学通报, **134**, 3(1980).
- [9] N. Serpone, et al., *Coord. Chem. Rev.*, **50**, 209(1983).
- [10] B. Walther, *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 67(1984).
- [11] M. I. Bruce, et al., *J. Organometal. Chem.*, **303**, 417(1986).
- [12] Y. I. Lan, et al., *Inorg. Chem.*, **22**, 1655(1983).
- [13] F. M. Crean, et al., *Inorg. Chem.*, **23**, 853(1984).
- [14] Z. Harzion, et al., *Inorg. Chem.*, **21**, 2606(1982).
- [15] J. R. Moss, et al., *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 171(1984); E. Sappa, et al., *Chem. Rev.*, **83**, 203(1983).

(马 衡)

28.3 铱ⁿ⁼⁴

3.1 铱的化学概要

铱是周期系 VIII 族重铂系元素,核外价电子层结构为 $5d^6 6s^2$, 其性质与同族元素,特别是与钨十分相似。

金属铱有块状、粉状和海棉状三种。块状铱为很硬的灰蓝色六方系金属,是所有金属中密度最大的。粉状铱呈灰黑色。海棉状铱可由 $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ 的热分解而得到。虽然所有铂系金属都具有吸收气体,特别是吸收氢气的特性,但铱在铂系元素中吸收氢气的能力最差。铱的超导转变温度在 $0.4-0.71\text{K}$ 之间。

铱的一些基本性质参数列于表 3.1。

表 3.1 铱的一些性质参数

原子半径 (pm)	第一电离能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	电负性 (鲍林标度)	密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	熔点 (K)
126 (共价) 134 (金属)	840	2.2	22.57	3318 ± 30

原子半径 (pm)	沸点 (K)	硬度 (莫氏标)	比热	导电率 ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ⁻¹
126 (共价) 134 (金属)	5300 ± 100	7.0	0.031	10.5×10^4

化学惰性、难熔和具有催化活性,是铂系元素的共性。铱在铂系元素中的熔点最高,并具有催化活性和化学惰性。铱的化学反应性能还和其状态有关:块状铱常温下几乎不和任何物质反应,但粉状铱及海棉状铱可以在一定条件下与氧、其它非金属、酸及碱起反应。

钨发生的主要化学反应示于图 3.1。

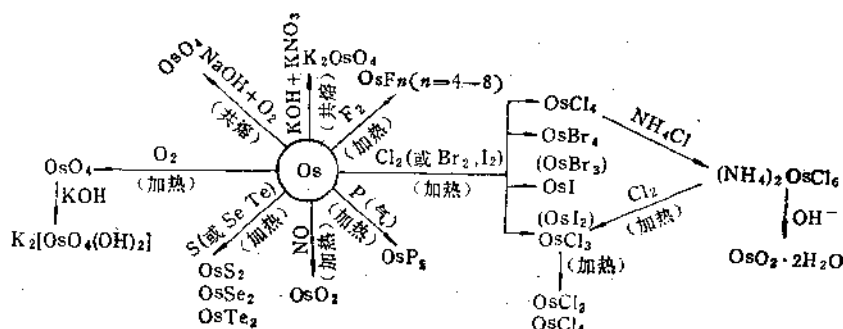
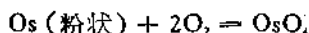


图 3.1 钨的主要化学反应

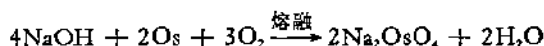
钨是铂系元素中最容易和氧反应的金属。室温下粉状钨就可以被空气中的氧气氧化成为 OsO_4 气体，块状钨则需要在温度高于 400°C 时才能发生这种反应：



在一定条件下，钨也能和其它非金属，如氟、氯、溴、碘、硫和磷等发生反应，生成相应的二元化合物（见 3.2.1 及 3.2.3 节）。

钨对酸的反应与钨的状态有关。块状钨甚至不溶于王水；而粉状钨可被氧化性酸，如发烟硝酸、热浓硫酸等溶解，并氧化为 OsO_4 ；海绵状钨则可溶解于浓盐酸，生成黄绿色的 OsCl_6^{3-} 及 OsCl_5^{2-} 。

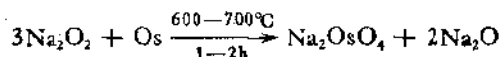
在空气存在下，苛性碱与钨的混合物熔融，得到黄—红色的钨(VI)酸盐：



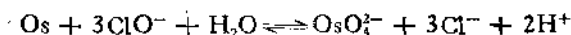
用苛性碱与氧化剂，如 KNO_3 , KClO_3 及 KMnO_4 等，和钨熔融，亦得到类似的产物：



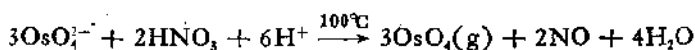
过氧化物，如 Na_2O_2 ，也能和钨共熔融生成钨(VI)酸盐：



在强碱性的水溶液中,用 Cl_2 、 ClO^- 、过氧化物等强氧化剂,也可以溶解铱:



在酸性溶液中,用 HNO_3 作氧化剂,于 100°C 下蒸馏铱酸盐,可得到挥发性的 OsO_4 。在同样条件下钌酸盐不发生类似反应,是铱与钌相互分离的基础:



铱共有 10 种氧化数。各种氧化数及其代表物质列于表 3.2。

表 3.2 铱的各种氧化数及其实例

氧化态	实 例
$\text{Os}(-\text{II})$	$[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2-}$
$\text{Os}(0)$	$[\text{Os}(\text{CO})_3]$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$
$\text{Os}(\text{I})$	$[\text{Os}(\text{CO})_5\text{Br}]$, $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Br}]$
$\text{Os}(\text{II})$	$[\text{Os}(\text{Phen})_3]^{2+}$, $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Os}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ $[\text{HOsCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3]$, $[\text{HOsCl}(\text{P}-\text{P})_2]^{1)}$
$\text{Os}(\text{III})$	$[\text{Os}(\text{biPy})_3]^{3+}$, $[\text{OsCl}_6]^{3-}$, $[\text{Os}(\text{PR}_3)_3\text{X}_3]$
$\text{Os}(\text{IV})$	$[\text{Os}(\text{biPy})\text{Cl}_4]$, $[\text{OsCl}_6]^{2-}$, $[\text{Os}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2]^{1+2)}$
$\text{Os}(\text{V})$	OsF_5 , $[\text{OsF}_6]^-$
$\text{Os}(\text{VI})$	OsF_6 , $[\text{OsOCl}_4]$, $[\text{OsO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$, $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$
$\text{Os}(\text{VII})$	OsF_7 , $[\text{OsOF}_5]$
$\text{Os}(\text{VIII})$	OsO_4 , OsO_3F_2 , $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$, $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$

1) $(\text{P}-\text{P}) = \text{R}_2\text{PCH}_2-\text{CH}_2\text{PR}_2$;

2) $(\text{As}-\text{As}) = \text{邻-C}_6\text{H}_4(\text{AsMe})_2$ 。

从各氧化数相应化合物的种类、数量及稳定性看,在铱的 10 种氧化数中,以 +4, +6 和 +8 三种最为主要, -2, +1 及 +5 几种则不太常见。和钌相比较, $\text{Os}(\text{VIII})$ 比 $\text{Ru}(\text{VIII})$ 更加稳定,而 $\text{Ru}(\text{III})$ 的化合物则比 $\text{Os}(\text{III})$ 要多。在任何氧化数中,铱都不存在简单的水合离子,而是形成络离子。

1966年, N.De Zoubov 和 M. Pourbax 制作了常温下(298 K) Os-H₂O 系统的电位-pH 图(图 3.2), 其有关反应及平衡的方程式列于表 3.3, 各重要氧化态间转变的电极电势列于表 3.4.

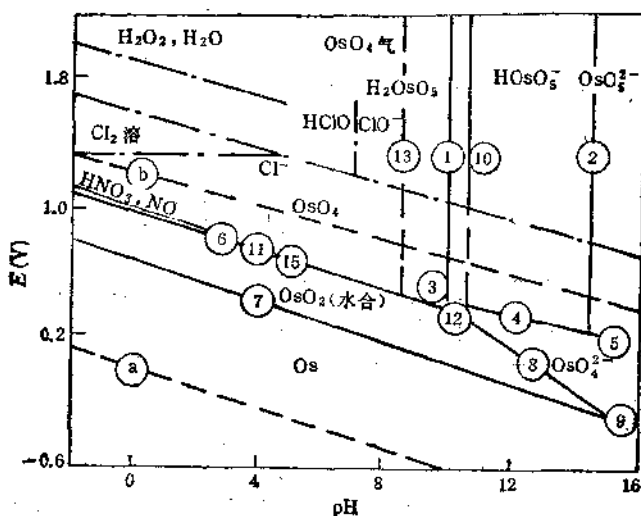


图 3.2 Os-H₂O 体系的标准电位-pH图(25°C)

铱在各种氧化态都存在相应的络合物, 所以, 在铱的化合物中, 种类和数量最多的就是络合物。它们的制备、性质等将在后面分节介绍。

铱的主要用途是制备铱钨合金, 这种合金有极高的熔点和硬度, 宜用于加工精密机械中的轴, 如钟表轴等, 也用来做自来水管的笔尖。铱的化合物还用作某些有机合成中的合成化学反应催化剂。

就磁化学性质而言, 由于铱是第三过渡系元素。对于第二和第三过渡系的离子, 它们的电子都倾向于“自旋成对”, 并且, 观察到的磁矩往往都小于按“唯自旋”的不成对电子数所计算出来的值。这种情况的出现, 首先是因为 4d 和 5d 轨道比 3d 轨道大, 这就使得占据同一轨道的两个电子间的排斥力减小。其次, 相同配

表 3.3 $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 电位-pH图的有关反应及平衡的方程式

序号	反 应 式	平 衡 方 程 式
1	$\text{HO}_3\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_3\text{O}_2$	$\text{pH} = 10.00 + \lg(a_{\text{HO}_3\text{O}_2^-}/a_{\text{H}_2\text{O}_3\text{O}_2})$
2	$\text{OsO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HO}_3\text{OsO}_2$	$\text{pH} = 14.50 + \lg(a_{\text{OsO}_3^-}/a_{\text{HO}_3\text{OsO}_2})$
3	$\text{H}_2\text{O}_3\text{O}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{OsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.416 + 0.0295 \lg(a_{\text{H}_2\text{O}_3\text{O}_2}/a_{\text{OsO}_3^-})$
4	$\text{HO}_3\text{OsO}_2 + \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{OsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.714 - 0.0295 \text{pH}$
5	$\text{OsO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{OsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.142 - 0.059 \text{pH} + 0.0295 \lg(a_{\text{OsO}_3^-}/a_{\text{OsO}_3^-})$
6	$\text{H}_2\text{O}_3\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{OsO}_2(\text{水合}) + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.013 - 0.0591 \text{pH} + 0.0148 \lg a_{\text{H}_2\text{O}_3\text{O}_2}$
7	$\text{OsO}_2(\text{水合}) + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Os} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.687 - 0.0581 \text{pH}$
8	$\text{OsO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{OsO}_2(\text{水合}) + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.607 - 0.1182 \text{pH} + 0.2951 \lg a_{\text{OsO}_3^-}$
9	$\text{OsO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.994 - 0.0788 \text{pH} + 0.0098 a_{\text{OsO}_3^-}$
10	$\text{HO}_3\text{OsO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 10.55 + \lg a_{\text{HO}_3\text{OsO}_2}$
11	$\text{OsO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{OsO}_2(\text{水合}) + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.005 + 0.0591 \text{pH}$
12	$\text{OsO}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{OsO}_3^-$	$\varphi = 0.402 - 0.2951 \lg a_{\text{OsO}_3^-}$
13	$\text{HO}_3\text{OsO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OsO}_2(\text{水合}) + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 8.50 - \lg(P_{\text{O}_2}/a_{\text{HO}_3\text{OsO}_2})$
14	$\text{OsO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OsO}_2(\text{水合}) + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 11.49 - 0.51 \lg(P_{\text{O}_2}/a_{\text{OsO}_3^-})$
15	$\text{OsO}_2(\text{水合}) + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{OsO}_2(\text{水合}) + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.035 - 0.0591 \text{pH} + 0.0148 \lg P_{\text{O}_2}$
a	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\varphi = -0.0591 \text{pH} - 0.0295 \lg P_{\text{H}_2}$
b	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.229 - 0.0591 \text{pH} + 0.0151 \lg P_{\text{O}_2}$

表 3.4 铱的电极电势

电 极 反 应 式	标准电极电势 (V)
$\text{H}_2\text{OsO}_5 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{OsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0.418
$\text{HOsO}_5 + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{OsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0.714
$\text{OsO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{OsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1.142
$\text{OsO}_4(\text{g}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{OsO}_4^{2-}$	0.402
$\text{H}_2\text{OsO}_5 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{OsO}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	1.013
$\text{OsO}_4(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{OsO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.035
$\text{HOsO}_5 + 9\text{H}^+ + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{Os} + 5\text{H}_2\text{O}$	0.850
$\text{OsO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.687
$\text{OsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{OsO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.607
$\text{OsO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.994
$\text{OsCl}_6^{2-} + \text{e} \rightleftharpoons \text{OsCl}_6^{3-}$	0.850
$\text{OsCl}_6^{2-} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Os} + 6\text{Cl}^-$	0.710

体场的分裂能, $4d$ 轨道要比 $3d$ 轨道大 40%, $5d$ 轨道要大 70%, 由于分裂能大, 电子就倾向于低自旋成对。第三, 重离子都有高的轨道偶合常数 (λ 值), 即使在常温下, 由于 λ 值远大于 KT , 从而其磁矩都会低于按“唯自旋”所计算得的值。例如, Os(IV) 有高的 λ 值 ($\sim 360\text{cm}^{-1}$), 就是在室温下, 其 KT/λ 的比值也很小, 观察到的磁矩为 1.2—1.7BM, 比相应的 Ru(IV) ($\lambda = 800\text{cm}^{-1}$) 的磁矩 2.7—2.9BM 要低得多。此外, Os(IV) 络合物的磁矩还和

表 3.5 铱的一些化合物的磁矩

氧化态和 电子构型	化合物磁矩(室温, BM)	备 注
$\text{Os(VII)} \quad t_{2g}^1$	OsF_6 1.08(195K)	$\chi_{oc}T^{-1}$, μ 对 T 为常数
$\text{Os(VI)} \quad t_{2g}^2$	OsF_6 1.50	$\chi_{oc}(T + \theta)^{-1}$, μ 对 T 为常数
	OsOCl_4 抗磁性	
	$\text{K}_2[\text{OsO}_4]$ 抗磁性	
	$\text{Cs}_2[\text{OsO}_4]$ 抗磁性	
	$\text{K}_2[\text{OsNCl}_5]$ 抗磁性	
	$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{NO}_2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 抗磁性	

续表 3.5

氧化态和电子构型	化合物磁矩(室温, BM)	备 注
$\text{Os(V)} f_{15}^2$	$[\text{OsF}_5]_2$ 2.06	μ 随 T 减少而降低
	$\text{Na}[\text{OsF}_6]$ 3.05	$\chi \propto T^{-1}$, μ 对 T 为常数
	$\text{K}[\text{OsF}_6]$ 3.34	$\chi \propto T^{-1}$, μ 对 T 为常数
	$\text{Cs}[\text{OsF}_6]$ 3.23	$\chi \propto T^{-1}$, μ 对 T 为常数
$\text{Os(IV)} f_{14}^2$	$\text{K}_2[\text{OsF}_6]$ 1.31	$\mu \propto T^{1/2}$
	$\text{Cs}_2[\text{OsF}_6]$ 1.50	$\mu \propto T^{1/2}$
	$\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ 1.51	$\mu \propto T^{1/2}$
	$\text{Cs}_2[\text{OsCl}_6]$ 1.66	$\mu \propto T^{1/2}$
	$\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ 1.20	$\mu \propto T^{1/2}$
	$\text{Cs}_2[\text{OsBr}_6]$ 1.76	$\mu \propto T^{1/2}$
	$(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ 1.51	$\mu \propto T^{1/2}$
	$\text{K}_2[\text{OsI}_6]$ 1.38	$\mu \propto T^{1/2}$
	$\text{Cs}_2[\text{OsI}_6]$ 1.65	$\mu \propto T^{1/2}$
$\text{Os(III)} f_{13}^2$	$[\text{Os}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_2$ 1.16—1.25 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	
	OsI_3 1.8	
	$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 1.8	
	$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5]\text{I}_2$ 2.2	
	$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5][\text{OsBr}_6]$ 1.76	
	$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ 2.1	
	$[\text{Os}(\text{en})_3]\text{I}_2$ 1.6	
	$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{I}_2$ 1.6	
	$[\text{Os}(\text{tepy})_3](\text{ClO}_4)_3$ 1.67	
	$[\text{Os}(\text{acac})_3]$ 1.81	
	$[\text{Os}(\text{Ph}_3\text{MeAs})_3\text{Br}_3]$ 1.95	
	$[\text{Os}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2]\text{X}$ 1.85—1.93 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$)	$\propto (T + \theta)^{-1}$

温度有关, 它按绝对温度的平方根而降低。与 Os(IV) 不同, 处于低自旋态的 d^5 离子, 如在 Os(III) 络合物中的 Os , 其磁矩就和温度无关。即使在 KT/λ 很小的情况下, 温度对磁矩的影响也十分轻微。

钷的一些化合物的磁矩列于表 3.5。

钷及其一些化合物的热力学数据列于表 3.6。

表 3.6 钷及其化合物的热力学数值

化学式	状态	ΔH_f° (KJ·mol ⁻¹)	ΔG_f° (KJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	C_p° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Os	c	0	0	32.635	24.686
	g	790.776	744.725	192.496	20.786
OsCl ₃	c	-190.372	-121.336	129.704	
OsCl ₄	c	-254.806	-158.992	154.808	
	g	-79.496			
OsF ₆ (立方)	c			246.019	
	g			357.983	120.834
OsO ₂	c		-192.464		
OsO ₃	g	-283.675			
OsO ₄	c (黄)	-394.133	-305.014	143.930	
	c (白)	-385.765	-303.758	167.778	
	g	-337.230	-292.88	293.717	74.057
	aq		-287.0		
Os(OH) ₄	amorp		-673.624		
H ₂ OsO ₅	aq	-230.0	-157.3	10.46	
OsS ₂	c	-146.022	-133.888	54.392	

3.2 钷的二元化合物

3.2.1 卤化物

在一定条件下, 钷能形成多种卤化物。钷与卤族及氧族的二元化合物列于表 3.7。

表 3.7 锇的一些二元化合物

化合物	颜色/状态	MP(°C)	BP(°C)	结 构	μ (BM)
OsF_7	黄色固体			五角双锥	1.08
OsF_6	黄色固体	32	46	八面体、体心立方	1.50
OsF_5	蓝色晶体	70	226	可能为带 F 桥的四聚体但气态时为单分子	2.06
OsF_4	黄色固体	230		可能为聚合体	
OsCl_4	红色晶体		450		
OsBr_4	黑色晶体		d. 350	立方对称	
OsCl_3	深灰色粉末		d. 450	四面体	
OsBr_3	深灰色粉末		d. 450		
OsI_3	黑色无定形粉末				1.8
OsI_2	黑色无定形粉末				0.6
OsI	灰色粉末				0.5
OsO_4	浅黄色固体	40	131	四面体	
OsO_2	深棕色晶体			金红石型晶体	
OsS_2	黑色固体			黄铁矿型晶体	
OsSe_2	黑色固体			黄铁矿型晶体	
OsTe_2	黑色固体			黄铁矿型晶体	

1. 氟化物

锇能生成 OsF_8 , OsF_7 , OsF_6 , OsF_5 及 OsF_4 等几种二元氟化物。锇能形成高氧化态的氟化物, 而钨不能, 这是锇与钨的又一不同。但锇不能形成低氧化态(<4)的氟化物。

在 250°C 时, 粉状锇在铂制器皿中与氟气反应, 视反应的温度及通入 F_2 气量的不同, 可以得到 OsF_5 , OsF_6 或 OsF_4 。若温度高时, 因为锇的活性大而主要生成 OsF_6 , OsF_8 等高氧化态的氟化物; 当温度降低, F_2 的供给量有限时, 主要生成 OsF_4 。利用各种氟化

物挥发性的不同,控制一定的温度,就能将上述氟化物互相分离。

在铱的氟化物中, OsF_5 首次于 1931 年由 Ruff 所报道, 其为黄色晶体、易挥发、有特殊气味, 在 34.4°C 熔化, 47.5°C 沸腾, 高于 225°C 时分解, 在水中水解为 OsO_4 及 HF 。多年来, OsF_5 一直被当作为 AB_5 型化合物的唯一实例, 但是, 也曾有人提出^[7,8], 此黄色的氟化物实际上是 OsF_6 。

OsF_5 可以在 600°C 及 400atm 下, 用氟与金属铱反应来制备。它为黄色固体, 具有五角双锥的结构。

OsF_6 是所有铂系金属的六氟化物中最为稳定的一种, 分子结构为八面体, 是具有体心立方晶格的黄色固体。在加热的铱粉中, 通入 250 mmHg 的 F_2 气进行反应, 可制得 OsF_6 。该氟化物极易潮解, 很容易被水或硫酸分解为 OsO_4 , OsO_2 及 HF , 也能使皮肤及有机物变黑, 并能腐蚀各种容器。

OsF_5 可以用溶解在 IF_5 中的 I_2 与 OsF_6 反应, 或用 $\text{W}(\text{CO})_6$ 还原 OsF_6 等方式制备。它是蓝色晶体, 熔化后转变为绿色, 在气态时又呈无色。 OsF_5 在不同状态下会改变颜色, 可能是因其在固态或液态时, 生成了带桥键的多聚体, 随多聚体的聚合程度不同, 颜色也不同。气态时的 OsF_5 是单分子体, 所以是无色的。

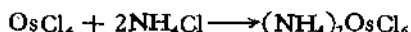
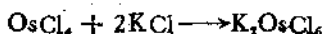
OsF_5 可以由 OsF_6 进行还原来制得。在前述用 $\text{W}(\text{CO})_6$ 还原 OsF_6 制备 OsF_5 时, 也同时得到了 OsF_4 , 两者的分离可用真空蒸馏进行。 OsF_4 是黄色不挥发固体, 其结构尚不清楚, 可能有类似于 OsO_3 的分子间聚合作用。 OsF_4 易溶于水, 并在水中缓慢地水解, 生成二氧化铱和氢氟酸。

2. 氯化物

铱的二元氯化物有 OsCl_4 及 OsCl_3 。早期曾报道过, 在真空或氯气中加热 OsCl_3 得到 OsCl_2 , 但进一步地研究表明, 得到的并不是 OsCl_2 ^[9]。可见, 铱的二元氯化物既不存在如氟化物那样的高氧化态氟化物, 也不存在如碘化物那样的低氧化态碘化物。后面将论及的铱的溴化物也有类似的情况。这种情况的出现, 和氟

原子的半径小,电负性大,碘原子的半径大,电负性小有关。氮和溴的原子半径和电负性介于两者之间,它们的钨化物也只是中间氧化态的金属。一般高氧化态的金属离子易和高电负性的小离子,如 F^- , O^{2-} 等生成稳定化合物;低氧化态的金属离子易和低电负性的大离子,如 I^- , S^{2-} 等生成稳定化合物。

将不含有水分和氧气的精制氯气与金属钨粉在特制器皿(由硼硅酸玻璃制成)中加热,能得到 $OsCl_4$ 与 $OsCl_3$ 的混合物。当温度高于 $650^\circ C$ 且氧气过量时,可制取纯的 $OsCl_4$ 。 $OsCl_4$ 是红色晶体,在 $450^\circ C$ 升华,不溶于非极性溶剂,溶于水或盐酸时,会缓慢地水解为 $OsO_4 \cdot nH_2O$ 及 HCl 。四氯化钨与碱金属氯化物或氯化铵反应,能得到氯钨酸(IV)盐:



钨粉和氯气共热,在较低温度并快速冷却的情况下,可得到 $OsCl_3$ 。在 $470^\circ C$ 时,于氯气流中加热 $OsCl_4$ 也可以制得 $OsCl_3$ 。三氯化钨是深灰色的固体粉末,与 $\alpha-RuCl_3$ 同晶,分子呈四面体结构,不溶于水、酸和有机溶剂中。

3. 溴化物

钨的溴化物也只有 $OsBr_4$ 和 $OsBr_3$ 两种。在密封的硼硅酸盐玻璃管中,密闭加热溴和钨粉到 $530-580^\circ C$,溴蒸汽会与钨粉长时间反应,生成 $OsBr_4$ 。 $OsBr_4$ 为黑色细小的晶体,分子为四面体结构,无吸湿性,不溶于水、盐酸、苯及四氯化碳中。在水中, $OsBr_4$ 即使加热也不会发生水解,但是,在 10% 的氢氧化钾水溶液中,它仍可以发生缓慢的水解。

三溴化钨可由 $OsBr_4$ 加热制取。 $OsBr_3$ 是深灰色的无定形粉末,它的性质与 $OsCl_3$ 相似。

4. 碘化物

同氟与钨可形成高氧化数的二元化合物不一样,碘与钨只会

生成低氧化数的碘化锇, 如 OsI_3 , OsI_2 及 OsI 。三碘化锇可由 $(\text{H}_2\text{O})_2[\text{OsI}_6]$ 的加热分解, 或用二碘化锇与碘共热等方法制备。 OsI_3 是黑色的无定形粉末。

在 $(\text{H}_2\text{O})_2[\text{OsI}_6]$ 的热分解中, 也同时得到了 OsI_2 及 OsI 。 OsI_2 为黑色粉末, OsI 是灰色粉末。曾报道过由氢碘酸作用于 OsO_4 , 制得了 OsI_4 , 但近来的研究表明, 得到的产物是 $(\text{H}_2\text{O})_2[\text{OsI}_6]$, 可见 OsI 是难于得到的。

3.2.2 氧化物

已报道过的锇的氧化物曾有 OsO_4 , OsO_3 , OsO_2 , Os_2O_3 和 OsO 等多种。但是, 其中的两种 Os_2O_3 和 OsO 是否真正存在尚未肯定。另一种 OsO_3 只由质谱仪从气相中检出过, 它在固相时很不稳定, 且尚不能单独分离。可见, 单独存在的锇的固态氧化物只有 OsO_4 和 OsO_2 两种。

四氧化锇是锇的最重要一种化合物。将金属锇在空气中加热氧化, 或者将锇粉溶于热的浓硝酸中, 都能得到 OsO_4 。

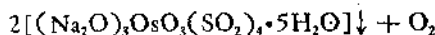
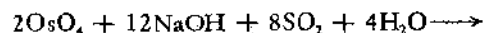
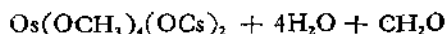
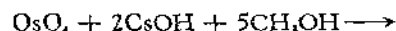
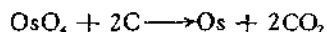
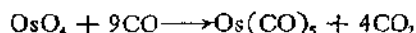
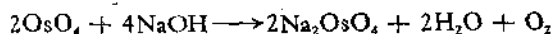
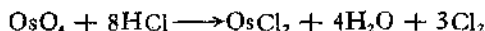
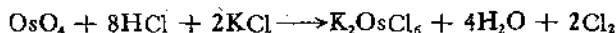
OsO_4 是浅黄色固体, 它的分子具有四面体的结构, 其中, $\text{Os}-\text{O}$ 键在固态时键长为 174pm , 在气态时为 171pm , 分子具有抗磁性, 在苯中的偶极矩实际为零。 OsO_4 的熔点低(40°C), 易挥发, 沸点 130°C 。挥发出来的 OsO_4 气体具有强烈的不愉快气味, 并且有毒, 能刺激眼、鼻和喉部, 所以在使用中必须十分小心。在 25°C 时, OsO_4 在水中的溶解度为 7.24g ; 在 20°C , OsO_4 在四氯化碳中的溶解度很大, 为 250g 。

四氧化锇的水溶液是很弱的酸, 其化学式可表示为 $\text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$, 它的第一级电离常数近似为 8×10^{-13} , 因此稍具导电性。 OsO_4 可溶于冷的碱中, 生成 $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$, 其对应的钾、铷、铯和铵盐也已经分离出来。

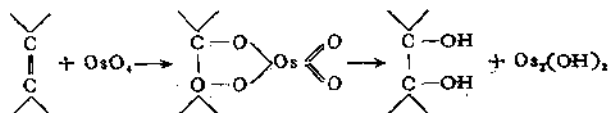
四氧化锇是强氧化剂, 不过, 它的氧化能力稍弱于 RuO_4 。例如, 密度大于 $1.6 \times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的盐酸能还原 OsO_4 为 $\text{H}_2[\text{OsCl}_4]$ 及 Cl_2 , 但低于此浓度的盐酸就只能还原 RuO_4 , 而不能还原 OsO_4 。

该性质可用于钨与铼的分离。

四氧化铼所发生的几种氧化还原反应为^[10]：



在有机化学中，四氧化铼可作为氧化剂使烯烃等的双键氧化：



在氧化过程中，先生成含铼的环状酯，环酯又进一步被亚硫酸钠还原为顺式结构为二醇。因此， OsO_4 可用作类似于羟基化反应的催化剂，用于烯烃的羟基化^[11]。用 OsO_4 氧化有机物时，它自身一般被还原为 OsO_2 或金属铼。

OsO_4 是制备多种铼化合物的原料。除用作有机反应的催化剂外，它的稀溶液还可作为生物染色剂。

二氧化铼是已知铼的氧化物中氧化数最低的氧化物。 OsO_2 是一种深褐色的固体，晶体结构属于金红石型。可在氮的氧化物气流中加热铼到 650°C ，或将铼在四氧化铼的气流中加热到 650°C 来制备 OsO_2 。

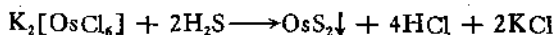
OsO_2 在空气中加热，可进一步被氧化为四氧化铼。若用氢气还原 OsO_2 ，可得到金属铼。可见， OsO_2 中的铼是铼的典型中间氧化态，其相应的化合物兼具有氧化性和还原性。

二氧化铼可溶于盐酸，所生成的 $[\text{OsCl}_4]^{2-}$ 是制备多种铼化

化合物的原料。

3.2.3 硫、硒、碲和磷的化合物

已经过证实的铱的二元硫化物只有 OsS_2 。二硫化铱可由金属铱与硫一起加热到高于 600°C 时来制备，也可以将硫化氢气体通入 $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ 溶液中而制得：



二硫化铱是不溶于水的黑色固体，具有硫铁矿的晶体构型。 OsS_2 既不溶于碱或硫化碱，也不溶于硝酸以外的其它酸。在溶于硝酸时，二硫化铱同时被氧化为四硫化铱。

铱有类似于 OsS_2 的硒、碲化合物 OsSe_2 及 OsTe_2 。将铱与硒或碲共同加热到 800°C 以上，可制得 OsSe_2 或 OsTe_2 ，它们均为黑色固体，也都具有黄铁矿型的晶体结构，按这种结构，在 OsS_2 、 OsSe_2 和 OsTe_2 中，铱的氧化数应是 +2。

二磷化铱可由铱与磷一起加热到高于 500°C 来制备。 OsP_2 为黑色固体粉末，具有白铁矿型的晶体结构。 OsP_2 不溶于水、酸或碱溶液，但可以溶于熔融态的碱中。将二磷化铱在真空中加热到高于 1000°C 时，它又分解为单质磷和金属铱。

3.2.4 铱的简单三元化合物

除二元化合物外，铱还能与卤族、氧族及氮族元素生成一些简单的三元化合物。

由相应的单质，如 Os 、 $\text{P}(\text{As}, \text{Sb})$ 及 $\text{S}(\text{Se})$ ，在 $700-900^\circ\text{C}$ 的温度下加热，可制成 OsPS 、 OsAsS 、 OsSbS 、 OsPSe 、 OsAsSe 及 OsAsTe 等铱的三元化合物。这些化合物都具有砷黄铁矿 FeAsS 型的晶体结构，其性质与钨的对应化合物类似，具有抗磁性和半导体的性质。

含 F 、 I 的三元铱化合物有 OsIF_4 ，它是以 OsF_6 与 I_2 相互反应生成的，为黑色固体，其结构和性质尚不清楚。

铱的卤氧化物主要是氟氧化物及氯氧化物，比较典型的有

表 3.8 铱的卤氧化物

化合物	颜色	MP(°C)	结 构
OsO_3F_2	橙 色	170	带有氟桥的二聚体
OsOF_3	鲜绿色	60	八面体
OsOF_4	金黄色	90(升华)	带氟桥的二聚体
OsOCl_4	深棕色	32	带氧桥的二聚体

OsO_3F_2 , OsOF_3 , OsOF_4 及 OsOCl_4 等, 它们的结构、性质列于表 3.8.

OsO_3F_2 由 BrF_3 与 OsO_4 相互反应可得到。由氟和 OsO_2 在 200°C 反应, 可得到 OsOF_3 , 它具有八面体结构, 与 UF_6 同晶。 OsOF_4 是制备 OsF_6 过程中同时得到的产物。将含 Cl_2 及 O_2 的混合气体与金属铱在 400°C 共热, 就能得到 OsOCl_4 。

铱也能形成 $\text{Os}(\text{OH})\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 型的羟基卤化物。例如, 将氯化氢气体通入 OsO_4 的盐酸溶液中, 可得到 $\text{Os}(\text{OH})\text{Cl}_3$, 它为具有吸湿性的浅红棕色固体。从 OsO_4 的氢溴酸溶液中, 可以结晶出 $\text{Os}(\text{OH})\text{Br}_3$, 它是一种深红色结晶, 易溶于水和乙醇。由于 $\text{Os}(\text{OH})\text{Cl}_3$ 和 $\text{Os}(\text{OH})\text{Br}_3$ 都可以与碱金属的卤化物反应, 生成 $\text{M}[\text{Os}(\text{OH})\text{X}_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 型的络合物。因此, 铱的羟基卤化物是制备该类铱络合物的原料。

3.3 铱(-II)的络合物

$\text{Os}(-\text{II})$ 的化合物还知道甚少, 它们主要是一些由中性分子配位的 $\text{Os}(-\text{II})$ 阴离子。

在液氮中, 用金属钠与铱的羰基化合物, 如 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ 反应, 可得到 $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ 。它是最主要的 $\text{Os}(-\text{II})$ 络合物的代表物。此外, 以 PF_3 配位的 $\text{Os}(-\text{II})$ 化合物 $\text{K}_2[\text{Os}(\text{PF}_3)_4]$ 也已经制得, 它是一种能在空气中稳定存在的无色晶体。

3.4 铱(0)的络合物

$\text{Os}(0)$ 的化合物, 主要是一些羰基配位的络合物。其中, 绝

大多数属于原子簇络合物。

3.4.1 非原子簇络合物

已知 $\text{Os}(0)$ 的非原子簇络合物为 $[\text{Os}(\text{CO})_5]$ 。在 200—300 atm, 150—300°C 时, 在铜粉或银粉存在下, 让 CO 与 OsI_3 进行反应, 就可得到 $\text{Os}(\text{CO})_5$ 。与此同时, 还得到产率约为 5% 的 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 。制备 $\text{Os}(\text{CO})_5$ 的最优方法, 是用一氧化碳在干燥条件下还原四氧化锇:



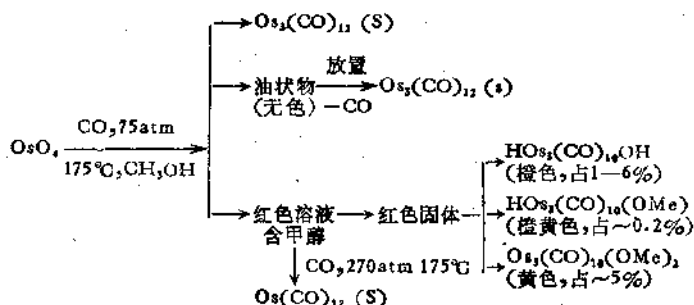
此法可制得理论量的五羰合锇。

$\text{Os}(\text{CO})_5$ 为无色单分子液体, 熔点 -15°C , 它和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 一样, 具有三角双锥的结构。

3.4.2 原子簇络合物

$\text{Os}(0)$ 的化合物多为原子簇络合物, 其中, 最为常见的是 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 。

在 120 atm 的一氧化碳气氛中, 把溶于二甲苯中的 OsO_2 加热到 175°C , 就可以得到产率为 70% 的 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 。另外, 在一定的温度及压力条件下, 以一氧化碳和四氧化锇的甲醇溶液相反应, 能得到产率高达 85% 的 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$:



$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 为黄色晶体, 熔点 224°C , 易溶于烃类的有机溶剂中。用 X 射线衍射和红外光谱分析对 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 进行的结构分析

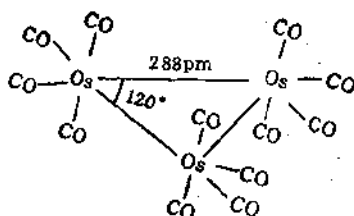
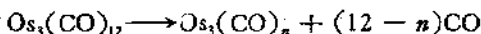


图 3.3 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 结构

表明, 在 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 中, 3 个 Os 原子组成一个等边三角形 (图 3.3), $\text{Os}-\text{Os}$ 键的平均键长是 288 pm, 键能是 $230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 每个 Os 原子的末端带有 4 个羰基 (CO), 不存在羰基间的桥连。

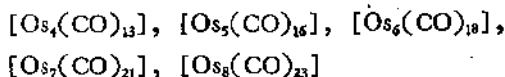
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 的平面正三角形结构, 使得该化合物有着特别高的稳定性。不仅 Os_3 的三原子簇羰基合物稳定, 实验证明, 即使 Os_3 簇上的羰基全部置换, Os_3 的这种稳定性也仍保存。和铁及钌的类似原子簇化合物相比较, 其三原子簇的稳定性为 $\text{Os}_3 > \text{Ru}_3 > \text{Fe}_3$ 。例如, 在与卤素的反应中, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 的原子簇会破裂为顺式的 $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{X}_2$ 单分子体, 但 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 的三原子簇仍保持, 只是得到的是 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}\text{X}_2$ 。用质谱仪对 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 所进行的研究表明, 它所发生的转变是



n 等于 0—11, 质谱仪中没有找到任何钌的单分子体或二聚体存在的证据。这进一步表明, Os_3 的原子簇有高稳定性。

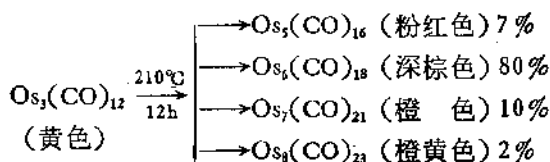
正由于 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 中 Os_3 原子簇的稳定性高, 使得 $\text{Os}(0)$ 能形成一系列含有 Os_3 原子簇的络合物。并且, $\text{Os}(0)$ 的许多原子簇络合物都是以 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 为原料制备。例如, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 和 PPh_3 一起在二甲苯中回流, 可以得到 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12-n}(\text{PPh}_3)_n$ ($n = 1, 2, 3$); 在甲醇中, 以 KOH 和 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 反应, 生成了氢取代的羰基阴离子簇合物 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{H}]^-$, 该化合物与铁的类似物 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}]^-$ 具有相同的结构。此外, 用乙炔、乙烯或苯分别与 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 反应, 也能得到相应的簇合物 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{H}(\text{CH}=\text{CH}_2)]$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{H}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)]$ 及 $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2]$ 。

除主要形成三原子簇合物外, $\text{Os}(0)$ 也能形成更高级的原子簇合物。例如, 已报道^[12]在密封管中加热 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, 达到 195—250 °C 的温度时, 可以生成



以及 $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}\text{H}_2]$, $[\text{Os}_8(\text{CO})_{21}\text{C}]$,
 $[\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}\text{H}_4]^{2-}$, $[\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}\text{C}]^{2-}$

等多种铱的羰基高原子簇化合物:



若在不同的温度下进行 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 的热缩合, 产物又可以与上述不同:

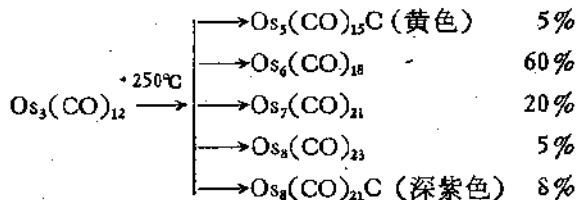


表 3.9 一些铱原子簇化合物的结构

骨架碳原子数	原子簇类型	几何形状	实 例
7	帽型闭式	草帽八面体	$[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]$
	帽型闭式	草帽三角双锥	$[\text{Os}_4(\text{CO})_{14}]$
6	闭式	八面体	$[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$, $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}\text{H}]^{-}$, $[\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}\text{C}]^{2-}$
	帽型开式	草帽四方锥	$[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}\text{H}_2]$, $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}(\text{OMe})_2]$
5	闭式	三角双锥	$[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$, $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}\text{H}]^{-}$
	开式	四方锥	$[\text{Os}_5(\text{CO})_{15}\text{C}]$, $[\text{Os}_5(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2]$
4	网式	蝴蝶形	$[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_3]$
	开式	四面体	$[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4]$
3	网式	三角形	$[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$

按照多面体骨架的电子对理论, 一些铱原子簇化合物的结构列于表 3.9 和图 3.4.

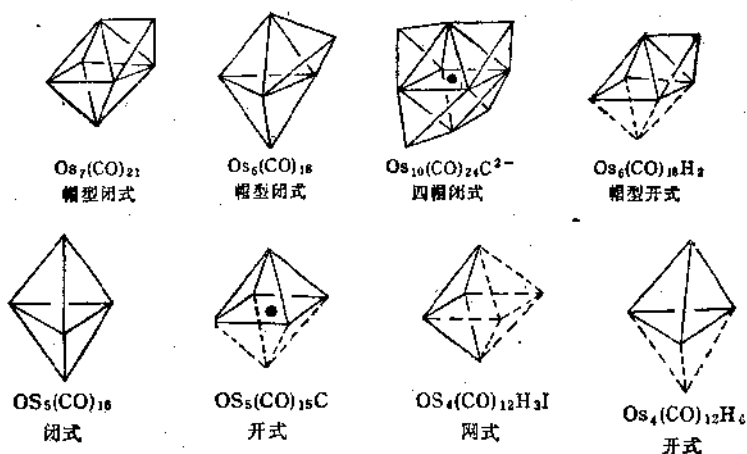


图 3.4 某些铱原子簇化合物的结构

3.4.3 含氮、磷、碘的络合物

金属钾在液氨中还原 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}$, 可以制得 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]$, 它是一种很不稳定的 $\text{Os}(0)$ 的氨络合。已合成了一些含亚硝基 (NO) 的络合物 $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}_2]\text{Y}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PCy}_3, \text{Y} = \text{BPh}_4, \text{PF}_6$)。这类络合物中的羰基或 L 配体可以被置换, 得到 $[\text{Os}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_3]^+$ 或 $[\text{Os}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^+$ ($\text{L}_1 = (\text{PPh}_3)_3, (\text{PPh}_3)(\text{dppe}), (\text{PPh}_2\text{Me})_3$ 或 $(\text{PPh}_3)_2\text{P}(\text{OMe})_3$)。当其用 AgPF_6 和 $[\text{Os}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ 反应, 并加入 CO, PPh_3 , dppe 及丙酮 (acac) 等配体, 也可以得到 $[\text{Os}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_3]^+$ 或 $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ 。

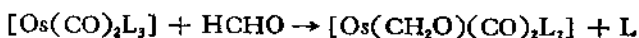
在锌粉存在下, 用一氧化碳与 $[\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ 在 140°C 及 1atm 下反应, 可以得到 $\text{Os}(0)$ 的羰基磷络合物 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$, 该物质与卤化氢反应, 能进一步生成 $[\text{OsX}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ 。

(X = Br, I), 如果用卤素代替卤化氢, 生成的是 $[\text{OsX}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$ (X = Br, I)。

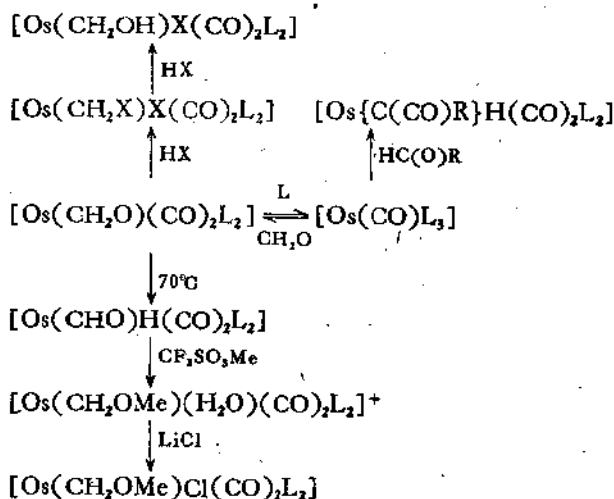
$\text{Os}(0)$ 的三氟化磷络合物 $[\text{Os}(\text{PF}_3)_3]$ 已由 OsCl_3 在缺氧的条件下发生氟磷化反应而制得, 它为无色晶体。

络合物 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]\text{OsO}_4$ 由 OsO_4 与 CO 在 200 atm 和 150°C 条件下反应而得到, 它能溶于有机溶剂, 其中 CO 的伸缩频率与 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ 有很大不同, 说明它应是另一种新的 $\text{Os}(0)$ 络合物。

$[\text{Os}(\text{CO})_2\text{L}_3]$ (L = PPh_3) 也是一种 $\text{Os}(0)$ 的羰基膦络合物, 它能和甲醛的水溶液反应, 制取了首例 $\text{Os}(0)$ 的甲醛配体络合物 $[\text{Os}(\text{CH}_2\text{O})(\text{CO})_2\text{L}_2]$;



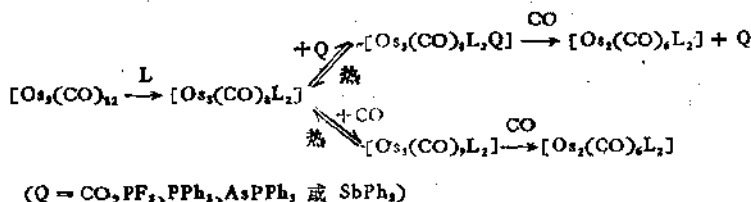
由该甲醛的络合物出发, 可以制得一系列的衍生物^[13]:



3.4.4 π -络合物

在紫外线照射下, 用环辛四烯 (C_8H_8) 和 $[\text{Os}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_3)_2]$ 反应, 制成了 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_8)]$, 若改用 $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{Me}_2]$ 和 C_8H_8

反应,得到的是含 $[\text{Os}(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5)]$ 和 $[\text{Os}(\text{CO})_5(\text{C}_6\text{H}_5)]$ 的混合物。在 $[\text{Os}(\text{CO})_4(\text{MMe}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) 或 $[\text{Os}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_3)_2]$ 与环辛四烯的反应中,得到 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{MMe}_3)_2]$ 及少量的 $[\text{Os}(\text{CO})_6(\text{C}_8\text{H}_{10})]$, 并同时产生二聚环辛四烯 (C_8H_{16}) 的络合物 $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{C}_{16}\text{H}_{16})]$ 和 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{C}_{16}\text{H}_{16})]$ 。如果用芳基乙炔和 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 反应^[44], 能得到 $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{C}_2\text{Ph}_2$, C_2 (对 ClC_6H_4)₂ 及 C_2 (对 MeC_6H_4)₂)。在一定条件下,该物质又会依下式发生进一步的转化:



此外, 苯环己二烯-1,3-合钨(0) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_5)]$ 这类苯配位的 $\text{Os}(0)$ π 络合物也已经制得^[45]。

3.5 钨(I)的络合物

$\text{Os}(\text{I})$ 的络合物发现的还不多, 主要是氨基合物、羰基卤化物和羰基氢合物。

金属钾在液氨中与 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}$ 反应, 可以得到亮黄色的 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$, 它的磁矩为 1.5BM。黄色的二聚羰基卤化物 $[\text{Os}(\text{CO})_2\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) 非常稳定, 它的分子结构中含有卤桥, 也还可能含有 $\text{Os}-\text{Os}$ 间的键。

许多的 $\text{Os}(\text{I})$ 的羰基氢合物已经制得, 但它们大多属于 $\text{Os}(\text{I})$ 的原子簇合物。例如, 在 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 与碱或钠汞齐的反应中, 得到的是四核的羰基氢络合物 $[\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]$ 及 $[\text{H}_2\text{Os}_4(\text{CO})_{13}]$ 。这类化合物的另一种物质 $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ 也已经被分离出。

用 OsO_4 与 CO 在甲醇中进行反应, 在得到产物 $[\text{Os}(\text{CO})_{12}]$

的同时,也产生了 $[\text{Os}_2\text{H}(\text{CO})_{10}\text{OH}]$, $[\text{Os}_2\text{H}(\text{CO})_{10}(\text{OMe})]$ 或 $[\text{Os}_2(\text{CO})_{10}(\text{OMe})_2]$ 。

$\text{Os}(\text{I})$ 的 π -络合物 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ 亦已经得到,它为二聚体,具有反磁性。

3.6 锇(II)的络合物

$\text{Os}(\text{II})$ 和 $\text{Ru}(\text{II})$ 一样,只给出具有低自旋,并自旋成对的 $(t_{2g})^6$ 电子构型的反磁性络合物,并且它的配位数大多数情况下是 6。由于 $\text{Os}(\text{II})$ 能被具有较强的 π -受体性质的配体所稳定,因此,像 CN^- 、含氮杂环如吡啶、1,10-邻二氮菲、2,2'-联吡啶、2,2',2''-联三吡啶、膦、胂、锑、 CO 、环戊二烯基等强的 π -受电子配体,容易和 $\text{Os}(\text{II})$ 生成稳定的络合物。这类络合物通常由 $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ 或 $\text{Os}(\text{III})$ 的卤化物与相应的配体反应来制备,配体的存在还同时起到还原剂的作用,将原分子中的 $\text{Os}(\text{IV})$ 或 $\text{Os}(\text{III})$ 还原为 $\text{Os}(\text{II})$ 。

$\text{Os}(\text{II})$ 的络合物品类较多,除前面提到的配体外,如 X^- 、 SO_3^{2-} 、氨基等多种配体,都能与之形成稳定的络合物。

3.6.1 含卤素、氰和亚硫酸根络合物

只含 X^- 为配体的 $\text{Os}(\text{II})$ 络合物所知甚少,但 X^- 与其它配体共同配位的络合物就比较多。

$[\text{OsCl}_6]^{4-}$ 是唯一已知的只含 Cl^- 配体的 $\text{Os}(\text{II})$ 络合物,它可以由 $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ 经过还原而得到,但只能存在于溶液中而呈蓝色,至今未能单独分出。

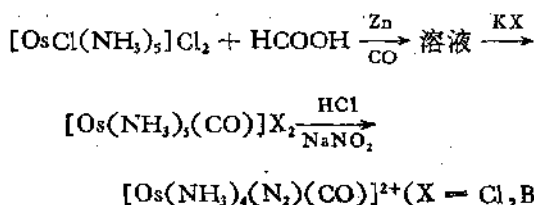
以 $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ 和 KCN 共熔,或者蒸发含有 KCN 与 K_2OsO_4 的溶液,都可以得到 $\text{Os}(\text{II})$ 的 CN^- 络合物 $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。该物质在盐酸和乙醚中,可结晶出无水酸 $\text{H}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$,这是一种无色晶体,分子中含有不对称的氢键,由它出发,可制成 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的各种盐类。

能形成以亚硫酸根配位的络合物,是 Os(II) 区别于 Ru(II) 的又一特征。将亚硫酸钠和钼酸盐相反应,可以生成黑褐色的 $\text{Na}_4[\text{Os}(\text{SO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。但是, Os(II) 不生成 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 型的水合离子,而 Fe(II), Ru(II) 能生成这型离子,并且是稳定的。

3.6.2 含氮配体的络合物

由于许多含氮配体与钼(II)间能形成比较强的 π 键,这可以使 Os(II) 稳定。所以 Os(II) 的含氮配体络合物的种类和数目都比较多。

Os(II) 的含 NH_3 配体络合物 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 虽然还未分离出来,但是已有证据表明它存在于用钾还原 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的溶液中。羰基和氨共同配位的 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\text{CO})]^{2+}$ 及顺式 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_2)(\text{CO})]^{2+}$ 已经按下列的反应式制得:



在液氨中,在高于 170°C 的温度时,用顺式 $[\text{Os}(\text{CO})_2\text{X}_4]^{2-}$ 与氨反应,得到顺式的羰氨合物 $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。在室温下, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{X}_3]$ 和液氨反应,得 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{X}_2$ 。利用类似的方法,还可以由顺式 $[\text{Os}(\text{CO})_2\text{X}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 得到 $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{X}_3]^-$ (经式 X), $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$ (顺式 X, CO), $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_3\text{X}]^+$ (面式 NH_3), $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (顺式 CO), $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_3\text{X}]^+$ (经式 NH_3), $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_3\text{X}]^-$ (面式 X) 等多种 NH_3 参加配位的 Os(II) 络合物及其异构体^[16]。

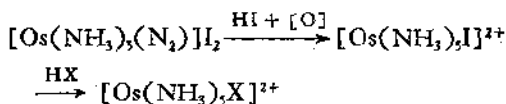
反磁性的分子氮络合物 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$,

表 3.10 含氮杂环配位的 Os(II) 络合物

络 合 物	颜色
反式-[OsPy ₂ X ₂] (X=Cl, Br)	暗红
[Oschel ₂]X ₂ (chel = bipy, Phen; X = Cl, I, ClO ₄)	绿
[Os en chel ₂]I ₂	深棕
[Os terpy ₂]X ₂ (terpy = 三吡啶)	绿
[Os Py ₂ chel ₂] (Py = 吡啶)	深绿
[Os Py ₂ Phen bipy]I ₂ (Phen = 二氮杂菲; bipy = 联吡啶)	深棕
[Os Py bipy terpy]X ₂ (X = I, ClO ₄)	深棕
[Os γ-Pic bipy terpy](ClO ₄) ₂ (γ-Pic = γ-甲吡啶)	深棕
[Os Py ₂ bipy]X ₂ (X = I, ClO ₄)	深绿
[Os(NH ₃) ₂ bipy ₂]I ₂	深绿
[Os bipy ₂ Phen]X ₂ (X = I, ClO ₄)	黑
[Os bipy Phen ₂]X ₂ (X = I, ClO ₄)	黑
[Os Py ₂ bipy X]X (X = Cl, Br, I)	深棕
[Os chel ₂ C ₂ O ₄]	绯红
[Os bipy ₂ gly]I (gly = 甘氨酸)	深棕
[Os Phen ₂ acac]Cl (acac = 乙酰丙酮)	深紫
[Os bipy ₂ acac]X (X = Cl, ClO ₄)	棕
[Os Phen bipy acac]Cl	深紫
[Cs chel ₂ Cl ₂]	紫
[Os Phen bipy Cl ₂]	深紫
[Os Py chel ₂ X]X (X = Cl, Br, I)	棕
[OsNH ₃ bipy ₂ Cl]X (X = Cl, I)	深棕
(Os Py ₂ terpy Cl)X (X = Cl, I, ClO ₄)	深棕
[Os bipy terpy X]X (X = Cl, Br, I, SCN)	黑
[Os bipy terpy NO ₂]	棕
[Os, bipy ₂ Cl, NH ₃] ₂ ClO ₄	棕
[Os, bipy ₂ (NH ₃) ₂]	棕

ClO_4 , BF_4 , BPh_4)也已经制得。但是,在空气中,只有 Cl 或 Br 的相应络合物才能够稳定存在,其余的则会慢慢地分解,特别是在强光照或强热时更容易分解。例如,当 X 为 Cl 时, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{N}_2)]\text{Cl}_2$ 受热可分解出分子中 87% 的氮。在中性的水溶液中, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{N}_2)]^{2+}$ 是稳定的,但在酸性或碱性的溶液中,它会因自催化作用而分解。光谱数据表明,在这类氮分子络合物中,存在较强的 $\text{Os}-\text{N}_2$ 键。

在中等强度的氧化剂存在的条件下, HI 和 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{N}_2)]_2\text{I}_2$ 反应,可以制取高产率的络合物 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_3\text{I}]^{2+}$:



该反应代表了由 $\text{Os}(\text{II})$ 的氮络合物出发制取的 $\text{Os}(\text{III})$ 的氮配合物的一种重要途径^[17]。

把 ArN_2BF_4 和 LiX 不断地加入到 $[\text{OsX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 的丙酮悬浮液中,就可以得到芳基(Ar)参加配位的 $\text{Os}(\text{II})$ 络合物 $[\text{OsX}_2(\text{N}_2\text{Ar})(\text{PPh}_3)_2](\text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$ 。在 $[\text{Os}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_3\text{HCl}]$ 和 $[\text{Hg}(\text{对-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{HgAr}_2]$ 进行芳基化反应时,得到 $[\text{Os}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2\text{ArCl}]$ 这种芳基配位的络合物。

Dwyer 及其合作者^[18,19],曾制得了多种由吡啶、二氮杂菲、联吡啶及联三吡啶配位的 $\text{Os}(\text{II})$ 络合物,如表 3.10 所示。其中, $[\text{Os biPy}_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Os Phen}_3]\text{I}_2$ 及 $[\text{Os terPy}_2]\text{Cl}_2$ 等,都可以由相应的过量配位体与 $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ 反应来制备。显然,过量的配位体在反应中还同时起到还原剂的作用。此外, $[\text{Os Phen}_3]^{2+}$, $[\text{Os biPy}_3]^{2+}$, $[\text{Os Py}_2\text{Phen}_2]^{2+}$ 及 $[\text{Os biPy Phen}_2]^{2+}$ 等络离子,还具有能够被重新氧化而不丧失其原有的光学活性的特点。

表 3.10 中的最后两个络合物 $[\text{Os}_2\text{biPy}_2\text{Cl}_2\text{NH}_2]\text{ClO}_4$ 和 $[\text{Os}_2\text{biPy}_2(\text{NH}_2)_2]$, 分别带一个或两个亚氨基桥,从而使其中的 $\text{Os}(\text{II})$ 经此氨基桥联接而成为二聚体。

一系列的 $\text{Os}(\text{II})$ 或 $\text{Os}(\text{III})$ 的异腈络合物可按下式制备^[20]:

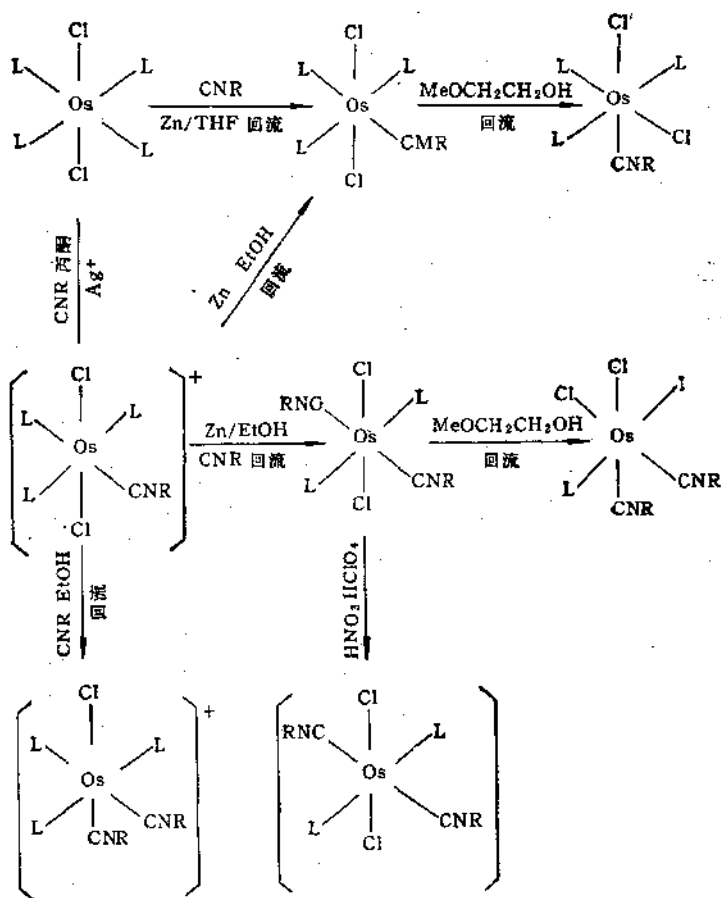
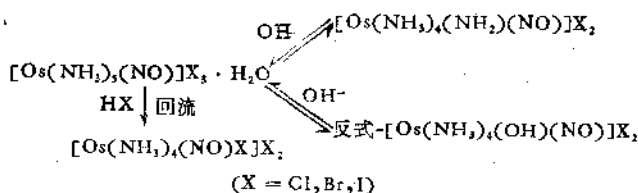


图 3.5 Os(II) 和 Os(III) 的一些异氮络合物

式中, $\text{L} = \text{PPhMe}_2, \text{PPhEt}_2, \text{PPh-}n\text{-Bu}_2, \text{PEt}_3$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{P-MeOC}_6\text{H}_4, \text{P-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, \text{CO}$.

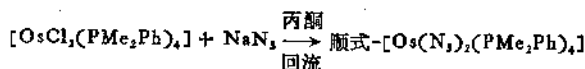
Os(II) 虽然也能像 Ru(II) 一样形成亚硝基络合物, 但数目并不多, 并且都是反磁性的。

用 NO 和 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{I}_2$ 反应, 可以得到两个亚硝基络合物 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{I}_3$ 和 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{I}]\text{I}_2$, 前者发生下式的转化又得到另外的亚硝基络合物:



由 KNO_2 和 $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ 长时间地反应, 可以得到黄色的 $\text{K}_2[\text{Os}(\text{NO})(\text{OH})(\text{NO}_2)_4]$ 。该物质进一步和氢卤酸反应, 生成红紫色的化合物 $\text{K}_2[\text{Os}(\text{NO})\text{X}_6]$ 。在 NO 的存在下, $\text{Os}(\text{CO})_5$ 在氩气氛中, 于 20K 时发生光分解反应而生成 $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ 。NO 和 $[\text{Os}(\text{SbPh}_3)_3\text{Cl}_3]$ 反应, 能够得到新的亚硝基络合物 $[\text{Os}(\text{NO})(\text{SbPh}_3)_3\text{Cl}_3]$ 。另外, $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ 也已经制得, 由它出发还能得到其它新的 Os(II) 的亚硝基络合物。例如, 用 PPh_3 取代分子中的 CO, 可以得到 $[\text{Os}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]^+$ 。

Os(II) 也能按下式发生反应, 生成有叠氮 (N_3) 配位的络合物^[21]:



该物质呈紫色, 有关性质在进一步研究中。

3.6.3 含膦、肼、腈的络合物

和含氮配体相似, 其它含 VA 族元素的配体, 如膦、肼、腈等, 也具有较好的 π -电子接受性, 它们能与 Os(II) 配位并使这种低氧化态的金属变得稳定, 其表现是 Os(II) 与这些配体形成多种络合物, 这些络合物都具较好的稳定性。

表 3.11 列举了 Os(II) 的膦、肼、腈的络合物。其中, 络合物 $[\text{Os}_2(\text{PR}_3)_6\text{Cl}_3]\text{Cl}$ 是含三个氯桥的双核化合物, $[\text{Os}_2(\text{PPh}_3)_6\text{Br}_4]$ 及 $[\text{Os}_2(\text{AsR}_3)_6\text{I}_4]$ 是含有三个卤桥的二聚体。此外, 含有卤桥而聚合的 $[\text{Os}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_5\text{Cl}_3]\text{Cl}_3$, 以及 $[\text{Os}(\text{CO})\text{L}_2\text{Cl}_3]$ [$\text{L} = \text{Ph}_2\text{ECH}_2\text{EPh}_2$, $\text{E} = \text{P}$ 或 As , $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$], $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{HCl}]$ 和 $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{AsPh}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ 等也已经得到^[22]。

表 3.11 Os(II) 的膦、胂、砷络合物

络 合 物	颜色
$[\text{Os}_2(\text{PR}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ($\text{R}=\text{Ph}_2\text{Et}, \text{Ph}_2\text{Me}, \text{PhEt}_2$)	黄
$[\text{Os}_2(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_4]$	绿
顺式和反式- $[\text{Os}\{(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2\}_2\text{ClMe}]$	黄
顺式和反式- $[\text{Os}(\text{P}-\text{P})_2\text{X}_2]$ ($\text{P}-\text{P}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2, \text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2$)	黄
反式- $[\text{Os}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_3)_2\}_2\text{ClEt}]$	黄
顺- $[\text{Os}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_3)_2\}_2\text{R}_2]$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$)	黄
$[\text{Os}(\text{AsR}_3)_4\text{X}_2]$ ($\text{R}=\text{Me}_2\text{Ph}, \text{MePh}_2; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)	黄
$[\text{Os}_2(\text{AsR}_3)_4\text{I}_4]$ ($\text{R}=\text{Me}_2\text{Ph}, \text{MePh}_2$)	红
反- $[\text{Os}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$; $\text{As}-\text{As}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2$)	紫
$[\text{Os}(\text{SbPh}_3)_4\text{Br}_2]$	桔黄
$[\text{Os}(\text{NO})(\text{SbPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	红

3.6.4 羰基络合物

Os(II) 的含 CO 配位的络合物虽然也比较多(表 3.12), 但仅 CO 配位的却只有 $[\text{Os}(\text{CO})_6]\text{Cl}_2$ 。倒是羰基与卤素或含氮、膦、胂、砷的配体共同配位的络合物比较多, 这仍是因为这些 π 电

表 3.12 铱(II)的羰基络合物

配	合 物
$[\text{Os}(\text{CO})_6]\text{Cl}_2$	$[\text{OsCl}(\text{RCO}_2)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$ $\text{R}'=\text{Ph}, \text{OPh}$)
$[\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	$[\text{Os}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]^{2+}$ ($\text{R}=\text{Ph}, \text{OPh}$)
$[\text{Os}(\text{CO})_3\text{X}_3]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	$[\text{OsX}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
$[\text{Os}(\text{CO})_2\text{X}_4]$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)	$[\text{OsX}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)
$[\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R}=\text{Ph}, \text{OPh}$)	$[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Br}]$
$[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{SbPh}_3)_2]$	顺和反式- $[\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{SbPh}_3)_2]$

子受体的配位能稳定低氧化数的钨。

在 160℃ 及 1atm 下, CO 和 OsCl_3 反应, 可得到无色的 $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ 。利用类似的方法, 可以从钨的溴化物或 $\text{H}_2[\text{OsI}_6]$ 制备 Os(II) 的羰基卤化物 $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)。在此制备过程中, CO 亦同时起到还原 Os(III) 为 Os(II) 的作用。得到的 $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 有黄色及无色两种, 它们可能是互为顺反异构体。二聚的羰基卤化物, 例如 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$, 能从卤化钨与 CO 在加压下来制备。多聚羰基卤化物, 例如 $[\text{Os}(\text{CO})_2\text{X}_2]_n$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$), 可以由对应的单体或二聚体进一步加热而得到。这两类聚合的羰基卤化物, 应是通过卤桥的桥连作用而聚合的。

在 400atm 及 AlCl_3 的存在下, 用 CO 和 $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ 反应, 可得到 $[\text{Os}(\text{CO})_6]\text{Cl}_2$ 。以三取代的膦和 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]$ 在沸腾的苯中反应, 产生络合物 $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]$, 该物在 300atm 及 AlCl_3 的存在下和 CO 反应, 得到反式结构的 $[\text{Os}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2][\text{AlCl}_4]$ 。用 OsCl_3 与 CO 及 PPh_3 反应, 可制备 $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, 以同样的方法可由 $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ 制备 $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$ 。但是, 类似的碘化物只能用 HI 和 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ 的反应来制备。用 OsO_4 在乙醇中和 PPh_3 及 HCl 一起回流, 也可以得到 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ 。

在卤化汞和 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ 的反应中, 得到了 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{X}]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) 及 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2(\text{HgX})]\text{HgX}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$), 经研究发现, 在后者的分子中存在着 $\text{Os}-\text{Hg}$ 键。

在氯仿中, 用 CO 和 $[\text{OsCl}_3(\text{SbPh}_3)_3]$ 反应, 生成浅绿色的 $[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{SbPh}_3)_3]$ 及 $[\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{SbPh}_3)_2]$, 后者的顺式体为无色化合物, 而反式体是黄色的。

有 C_5H_5 参加配位的 $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Br}]$ 是由 Br_2 与 $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ 的反应来制备的。

3.6.5 含氢配体的络合物

Os(II) 也不存在单一的氢配位的络合物, 但由氢参加混配的

络合物则比较常见。表 3.13 给出了一些这类络合物。

在 160℃ 及 180atm 下,用 CO 及 H₂ 与溶解在庚烷中的四氯化锇反应,可以得到高产率的络合物 [H₂O_s(CO)₄], 用五羰合锇(0) 在 80atm 及 100℃ 下反应,得到的也是该物质。经红外光谱研究,上述两法得到的都是具有顺式结构的 [OsH₂(CO)₄] 异构体,它与 PPh₃ 或四卤化碳反应,得到的也分别是顺式的 [H₂O_s(CO)₃PPH₃] 及 [OsX₂(CO)₄] (X=Cl, Br)。

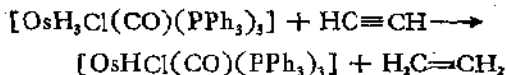
表 3.13 锇(II)的含氢络合物

络 合 物
[H ₂ O _s (CO) ₄]
顺式-[H ₂ O _s (CO) ₃ PPH ₃]
[HO _s (CO)X(PPh ₃) ₂] (X=Cl, Br)
[HO _s (CO)X(AsPh ₃) ₂] (X=Cl, Br)
反式-[H ₂ O _s (P-P) ₂] {(P-P)=O-C ₆ H ₄ (PEt ₂) ₂ }
反式-[HO _s X(P-P) ₂] (X=Cl, Br, I, SCN; P-P=O-C ₆ H ₄ (PEt ₂) ₂ , C ₂ H ₄ (PR ₁) ₂)
反式-[HO _s R(P-P) ₂] (R=Me, Et; P-P=C ₂ H ₄ (PPh ₂) ₂)

卤素羰基氢络合物 [HO_sX(CO)(MR₃)₃] (M=P, As) 可在醇溶剂(通常用 2-甲氧基乙醇或乙烯基乙二醇)中,用膦或胂与 (NH₄)₂[OsX₆] 反应来制备。这类反应也能在 KOH 的存在下进行。例如,用 KOH 在沸腾的乙醇溶液中与 [OsCl₃(PEt₂Ph)₃] 反应,能得到 [HO_sCl(CO)(PEt₂Ph)₃]。在上述的反应中,羰基中的碳是由醇或二醇中衍生出来的。对于络合物 [HO_sBr(CO)(PPh₃)₃], 经 X 射线光谱研究表明,它具有一种八面体的结构。在该八面体中,Br 对于 CO 基处在反位,三个 PPh₃ 基团与 H 位于同一平面;与 H 处于反位的 P 与 Os 间的 Os—P 键键长为 256pm, 剩余的两个 Os—P 键键长为 234pm。这样的结构使得这种络合物成为 Os(II) 的氢络合物中最稳定的一种,它在室温下稳定存在。

[OsHCl(CO)(PPh₃)₃] 是一种具有催化活性的络合物,它能对乙炔氢化为乙烯起催化作用。催化的机理是,假定在催化的过程中,生成了八配位的 Os(IV) 的含氢络合物 [OsH₂Cl(CO)

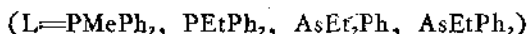
(PPh₃)₃], 该物质按下式和乙炔反应^[23]:



这就完成了乙炔的氢化过程, 并将 Os(IV) 的八配位化合物, 回复为原来的 Os(II) 的六配位化合物。

反式的 [OsHX(P-P)₂] 已由 LiAlH₄ 来还原顺式或反式的 [OsX₂(P-P)₂] 而制得。进一步以 LiAlH₄ 还原反式-[OsClR(P-P)₂], 得到了另外一种含 H 配体的络合物 [OsHR(P-P)₂] (R=Me, Et)。

另一类 Os(II) 的含氢配体化合物 [OsH₂L₃L'] 是由 Os(IV) 的类似络合物 [OsH₄L₃] 制得的。制备时, 首先按下式的反应得到 [OsH₄L₃]^[24]:



[OsH₄L₃] 是一种在空气中比较稳定的白色固体物质, 当其中所配位的两个 H 和一个 L 配体被取代后, 就能得到 [OsH₂L₂L'] (L'=CO, PR₃, AsR₃)。例如, 以 [OsH₄L₃] 和 CO 反应, 可以得到 CO 取代 H 的络合物 [OsH₂(CO)L₃]。

3.6.6 π-络合物

铱(II) 的 π-络合物主要是二茂铱 (osmocene) 及其衍生物。此外, 还有一些烯烃的络合物。

二茂铱 Os(C₅H₅)₂ 是由 OsCl₃ 与环戊二烯基钠的反应制备的, 其产率可达 20%。固态二茂铱是一种无色晶体, 熔点 229℃, 沸点 311℃, 其熔化热、蒸发热和升华热分别为 29.3 kJ·mol⁻¹, 46.0 kJ·mol⁻¹ 和 75.3 kJ·mol⁻¹。

二茂铱和二茂钌有着相同的结构, 它的分子中的两个戊二烯环不是像二茂铁那样的互相交错, 而是和二茂钌一样, 彼此相互对应, 投影相重合。

二茂钨经氧化后,可以得到 Os(IV) 的环戊二烯基 π -络合物 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Os}(\text{OH})]^+$ 或碘基二茂钨 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{OsI}]^+$ 。酰基二茂钨及烷基二茂钨可由 Friedel-Crafts 反应来合成。 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe})]$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) 也已经得到,经研究发现,该物质在含 HCl 的甲醇溶液中, $\text{C}-\text{Si}$ 键断开的反应速率是 $\text{Ru} > \text{Os} > \text{Fe}^{[25]}$ 。

含烯烃的 π -络合物 $[\text{OsCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{12})(\text{PEtPh}_2)_2]$ (C_6H_{12} 二环辛二烯-1,5)已由二烯与二原子簇合物 $[\text{Os}_2\text{Cl}_3(\text{PEtPh}_2)_6]\text{Cl}$ 的反应制得。含苯的 π -络合物 $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{I}_2]$ 也已经得到。

当 $[\text{Os}_2(\text{CO})_{12}]$ 与 2,3-二甲基 1,3-丁二烯进行反应时,生成一种有趣的络合物 $[(\text{C}_6\text{H}_8)\text{Os}_2(\text{CO})_6]$ 。这种含双金属的 π -络合物的结构,已由 X 射线分析确定。其中,两个八面体的钨原子间存在一键长为 274pm 的 $\text{Os}-\text{Os}$ 金属键,每个钨原子连接三个羰基,只其中的一个钨原子还与二烯末端的碳原子生成两个 σ 键,使该钨原子呈 +2 价;另一个钨原子与二烯的双键只形成 π 键而处于零价态。

3.7 钨(III)的络合物

由于 Os(III) 不如 Ru(III) 稳定,所以相应的络合物在数量上也要少些。在 Os(III) 的络合物中,比较常见的是以卤素、乙酰丙酮、氨、含氮杂环、三取代膦、三取代胂及三取代脒等为配体的化合物。在形成络合物方面,钨与钨的一个不同点是 Ru(III) 能生成羰基络合物,而 Os(III) 不生成这类络合物。此外, Os(III) 也不生成氢配位的络合物。

所有的 Os(III) 络合物都具有八面体的结构,钨(III)在其中呈现低自旋 (t_{2g}^5) 的电子组态。除非在 KT/λ 值很小的情况,否则一般都具有正常的磁矩,其数值为 1.6—2.3BM (见表 3.5)。

3.7.1 含卤素络合物

Os(III) 与卤素生成 $[\text{OsX}_6]^{3-}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 型的络合物。例

如，在高于 600℃ 的温度时，用氯气与金属铱和氯化钾的混合物反应，或者用盐酸与铱氮酸盐 $K[OsO_3N]$ 反应，都可以得到 $K_2[OsCl_6]$ 。六氯合铱(III)酸钾是一种红色的晶体，易溶解在水和乙醇中，但是其水溶液经放置后会发生分解，现在已制得的是较稳定的 3 水合物。

六溴合铱(III)酸钾是在二氧化碳气氛中电解还原 $K_2[OsBr_6]$ 的氢溴酸溶液而得到的，它是一种红棕色的晶体，相应的光谱数据已经得到。 $Os(III)$ 的类似碘络合物 $[OsI_6]^{3-}$ 仅在溶液中获得过，氮络合物 $[Os(CN)_6]^{3-}$ 也仅在溶液中使用极谱分析检测出，它们的盐类还没有分离出来。

3.7.2 含氮配体的络合物

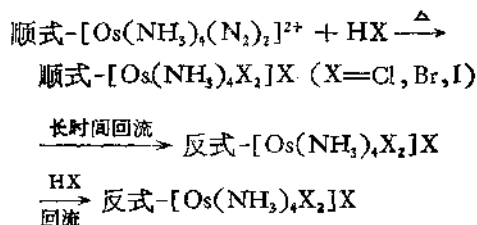
类似于 $Os(II)$ ，铱(III) 也能生成众多的含氮配体络合物。

$Os(III)$ 的含氮络合物中，最简单的是氨合物 $[Os(NH_3)_6]X_3$ ，它比之 $[Os(NH_3)_6]^{3+}$ 更稳定，可以从溶液中分离出。

在 290℃ 下加压 $(NH_4)_2[OsX_6]$ ($X=Cl, Br$)，就可以得到 $[Os(NH_3)_6]X_3$ 。与此同时，还生成了少量的 $[Os(NH_3)_5X]X_2$ 。由 $[Os(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 的水解，能得到羟基五氨合物 $[Os(NH_3)_5(OH)]Cl_2$ 。

含氨的 $Os(III)$ 阴离子型络合物 $K_2[Os(NH_3)Cl_5]$ 已经得到，它是由 $SnCl_2$ 还原 $K_2[OsNCl_5]$ 来制备的。

如前所述(见 3.6.2 节)，由 $Os(II)$ 的氮分子络合物出发，可以合成 $Os(III)$ 的卤氮络合物。例如：



反应过程中，顺式- $[Os(NH_3)_4X_2]^+$ 向反式- $[Os(NH_3)_4X_2]^+$ 转化

的倾向随 X 不同而不同,通常 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 。

还原 $[\text{Os}(\text{en-H})\text{en}_2]^{3+}$, 可以得到 Os(III) 的乙二胺络合物 $[\text{Os en}_3]^{3+}$, 该物质进一步和酰胺的钾盐反应, 分别生成 $[\text{Os}(\text{en-H})\text{en}_2]^{2+}$, $[\text{Os}(\text{en-H})_2\text{en}]^+$ 和 $[\text{Os}(\text{en-H})_3]$ 等一系列 Os(III) 的络合物, 这些络合物都是反磁性的。

Os(III) 也与含氮杂环, 如吡啶、联吡啶、联三吡啶及邻二氮杂菲等生成多种络合物, 其中的一些列于表 3.14。

铱(III)的含氮杂环络合物, 大多数可以通过用 Cl_2 或 Ce(IV) 作氧化剂, 氧化相应的 Os(II) 络合物来制备。例如, 用 Ce(IV) 氧化 $[\text{Os biPy}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$, 就能得到带亚氨基桥的 Os(III) 的相应络合物 $[\text{Cl biPy}_2 \text{Os}-\text{NH}-\text{Os biPy}_2\text{Cl}]^{2+}$, 该化合物的高氯酸盐已经分离出来, 它是一种深棕色的晶体。

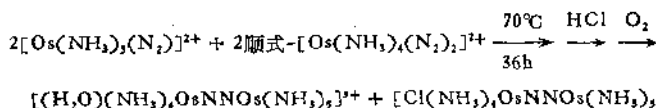
将 $[\text{Os Phen}_3]^{2+}$ 的具有右旋或左旋的异构体氧化, 首先得到

表 3.14 铱(III)的一些含氮杂环络合物

络 合 物	颜色
$[\text{OsPy}_3\text{Cl}_3]$	棕
$[\text{OsChel}_2\text{X}_2] (\text{Chel}=\text{biPy}, \text{Phen}; \text{X}=\text{Cl}, \text{ClO}_4)$	红
$[\text{Os terPy}_3]\text{Cl}_3$	棕
$[\text{Os Chel}_2\text{X}_2]\text{X} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$	棕
$[\text{Os Phen}_2 \text{biPy}](\text{ClO}_4)_3$	棕
$[\text{Os biPy}_2 \text{Phen}](\text{ClO}_4)_3$	棕
$[\text{Os Py}_2 \text{Chel}_2](\text{ClO}_4)_3$	棕
$[\text{Os biPy} (\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$	棕
$[\text{Os terPy biPyX}]^{2+} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{NO}_2)$	棕
$[\text{Os ChelCl}_4]^-$	棕
$[\text{Os biPy Cl}_2\text{acac}] (\text{acac} = \text{乙酰丙酮基})$	棕
$[\text{Os biPy acac}_2]$	棕
$[\text{Os biPygly}_2]\text{I} (\text{gly} = \text{甘氨酸})$	棕
$[\text{Os biPy Cl}_2 \text{gly}]$	棕
$[\text{Os terPy Py}_2\text{Cl}]^{2+}$	棕
$[\text{Os}_2 \text{biPy}_2(\text{NH})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$	棕
$[\text{Os}_2 \text{biPy}_2\text{Cl}_4(\text{OH})_2]$	棕
$[\text{Os}_2\text{O biPy}_2 \text{terPy}_2](\text{ClO}_4)_4$	蓝

具有相同旋光性的 $[\text{Os}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_3$, 后者再重新还原为 $[\text{Os}(\text{Phen})_3]^{2+}$ 时, 其旋光性仍然保持不变。经测定, 在 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液中, 发生这类转化的 $[\text{Os}(\text{Phen})_3]^{3+}/[\text{Os}(\text{Phen})_3]^{2+}$ 电对的氧化还原电势为 0.895V 。在中性溶液中, 以联吡啶作配体的相应电对的氧化还原电势亦变化不大, 为 0.877V 。

含有 $\text{Os}(\text{III})$ 和 $\text{Os}(\text{II})$ 两种氧化数的含氮配体络合物 $[\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_4\text{OsNNOs}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ 及其氯代物 $[\text{Cl}(\text{NH}_3)_4\text{OsNNOs}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$, 可以按如下的反应来制备:



反应的产物已经用离子交换色谱法分离出, 呈绿色。另外, 顺式- $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_2)_2]^{2+}$ 经过氧化, 得到二聚体 $\{[\text{Os}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]_2\text{N}_2\}$, 呈绿色, 其中的两个钌原子分别为 $\text{Os}(\text{III})$ 和 $\text{Os}(\text{II})$ 两种氧化数, 也是典型的含有两种不同价态的同种金属原子的络合物。和类似的 $\text{Os}(\text{III})$ 单一价态络合物相比, 含两种价态的络合物更加稳定, 即使是在酸性的水溶液中, 它也是稳定的。

3.7.3 含膦、膦、腈配体的络合物

钌(III)的含膦、膦、腈配体的化合物的研究结果不多, 所知数目尚少。

$(\text{HN})_2[\text{OsX}_6]$ 和 MR_3 在乙醇中进行反应, 可以制得红色或紫色的络合物 $[\text{Os}(\text{MR}_3)_3\text{X}_3]$ ($\text{MR}_3 = \text{PEtPh}_2$, AsMe_2Ph , SbPh_3 ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br)。钌(III)的卤膦络合物 $[\text{Os}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2]^+$, 可通过 $\text{Os}(\text{II})$ 的相应络合物 $[\text{Os}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2]$ 的氧化反应而得到。经红外光谱分析, $[\text{Os}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2]^+$ 络合物具有反式结构。

已经制得了含 PBU_2Ph 配体的 $\text{Os}(\text{III})$ 络合物 $[\text{Os}(\text{PBU}_2\text{Ph})_3\text{Cl}_3]$, 它具有比 $\text{Re}(\text{III})$ 的相应化合物更高的难氧化性。只有在 N_2 环境中并在干燥和沸腾的 CCl_4 条件下, $[\text{Os}(\text{PBU}_2\text{Ph})_3\text{Cl}_3]$ 才能被 CCl_4 氧化成 $[\text{Os}(\text{PBU}_2\text{Ph})_3\text{Cl}_4]$ 。

3.7.4 含其它配体的络合物

用 β -二酮和 $[\text{OsBr}_6]^{3-}$ 的溶液反应,可得到 Os(III) 的乙酰丙酮基络合物 $[\text{Os}(\text{acac})_3]$ 。另外的有乙酰丙酮基参加配位的络合物,如 $[\text{Os bipy}(\text{acac})_2]\text{H}$ 及 $[\text{Os bipyCl}_2\text{acac}]$ 等也已经得到,它们均为棕色物质。

硫脲与 $[\text{OsCl}_6]^{3-}$ 反应,可制得 Os(III) 的含硫配体络合物 $[\text{Os}\{(\text{CS})(\text{NH}_2)_2\}_6]\text{Cl}_3$ 。

当用氨基磺酸和 $[\text{OsCl}_6]^{3-}$ 反应时,得到高产率的氨基磺酸根络合物 $\text{K}_3[\text{Os}(\text{NH}_2\text{SO}_3)\text{Cl}_5]$,红外光谱的研究表明,在该络合物中,氨基磺酸根配体的配位原子是氨基中的 N。

3.8 钌(IV)的络合物

在钌的各种氧化态中, Os(IV) 是比较稳定的,所以,它的络合物也很多。

Os(IV) 具有 $(t_{2g})^4$ 的电子组态,应有两个自旋平行的成单电子,其磁矩的正常值应该在 2.8—2.9BM 左右。但实测得 Os(IV) 的磁矩值为 1.2—1.8BM,远低于其理论值,其原因已如前述(见 3.1.3 节)。

Os(IV) 的络合物一般具有八面体的结构。

$[\text{OsCl}_6]^{3-}$ 是最重要的 Os(IV) 络合物,它不仅是制备其它 Os(IV) 络合物的主要原料,也是制备其它氧化态络合物,特别是制备 Os(III) 络合物的重要原料。

除 $\text{X}(\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 外, $\text{OH}, \text{SO}_3, \text{NH}_2$ 以及一些含 N, P, AS 的有机配体,也能与 Os(IV) 生成络合物。

3.8.1 含卤素配体的络合物

F, Cl, Br, I 等 4 种卤素,都能与 Os(IV) 生成 $[\text{OsX}_6]^{2-}$ 型的络合物。另外,不同卤素间混合配位或卤素与 OH, NH_2 等混合

配位的 Os(IV) 络合物,如 $[\text{OsCl}_5\text{Br}]^{2-}$, $[\text{OsCl}_3\text{Br}_2]^{2-}$, $[\text{Os(OH)Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Os(OH)Cl}_3\text{Br}_2]^{2-}$ 及 $[\text{Os(NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2-}$ 等都比较常见和稳定。

用 KOH 与 $\text{K}[\text{OsF}_6]$ 的溶液反应,或用 OsF_4 与 KF 溶液反应,都可以得到 $\text{K}_2[\text{OsF}_6]$ 。该络合物是一种浅黄色的六边形晶体,微溶于水(20°C 时,在水中的溶解度为 1.2g),而且它的铯盐 $\text{Cs}_2[\text{OsF}_6]$ 在水中的溶解度比相应的钾盐溶解度更小。

$\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ 可用在氯气中加热金属铱和氯化钾的混合溶液来制备,也可以在 OsO_4 的盐酸溶液中加入氯化钾和乙醇来制备,在后一种方法中,乙醇起到还原剂的作用。制得的 $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ 是一种红色晶体,与 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 有相同的晶体结构。在空气中, $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ 加热到 600°C 仍然稳定,但在超过此温度时,它就发生分解,产生单质铱、氯气和氯化钾。 $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ 的 NH_4^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , TP^{3+} 及 Ba^{2+} 盐都已经制得。其中, $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ 是用氯化亚铁还原四氧化铱的盐酸溶液,并加入氯化铵来制得的。 $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ 的上述阳离子盐类虽然在固态时各具不同的颜色,例如,铯盐是桔红色的,钾盐和铵盐为红色,铊盐是橄榄绿色,银盐是棕色。但是,这些盐的水溶液都是黄色的。在所有前述各种 $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ 盐中,溶解度最低的是铯盐。

$\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ 的制备方法与制备 $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ 的方法相似,即将 KBr 和乙醇加入到 OsO_4 的盐酸溶液中来制备。 $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ 为黑色晶体,也与 $\text{K}_2[\text{PrCl}_6]$ 同晶型。除钠盐外, $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ 的许多盐都已制得。这些盐都微溶于水而呈深紫色溶液。其中, $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ 是由四氧化铱、氢溴酸及 NH_4Br 共同反应来制备, HBr 同时作还原剂。

从 $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2]$ 出发,用氢碘酸与之反应,可制得 $\text{K}_2[\text{OsI}_6]$ 。 $\text{K}_2[\text{OsI}_6]$ 是深紫色晶体,微溶于水。从溶解度讲, $[\text{OsI}_6]^{2-}$ 的盐在水中的溶解度大于 $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ 及 $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ 的对应盐。但是, $[\text{OsI}_6]^{2-}$ 盐的水溶液却是很不稳定的,即使在过量氢碘酸存在下,受热时也还是容易分解。

Os(IV) 的羟基五氯络合物 $M_2[Os(OH)Cl_5]$, 是将碱金属氯化物加入到 $[Os(OH)Cl_5]$ 的弱酸性溶液中而制得的。它在水溶液中呈红色, 但由于很不稳定, 不能从溶液中分离出来。类似的羟基溴络合物 $(CH_3NH_2)_2[Os(OH)Br_5]$, 已由甲胺的溴化物与 $[Os(OH)Br_5]$ 反应而制得, 它是一种浅棕色的针状晶体。

由不同卤素配位的 Os(IV) 络合物, 已知的主要是氯、溴混合配位的 $[OsCl_4Br_2]^{2-}$ 型络合物。羟基、氯、溴混合配位的 $M_2[Os(OH)Cl_3Br_2]$ 也可由 $Os(OH)Cl_5$ 和甲胺溴化物共同加热来制备, 它们是桃红色的片状晶体, 易溶于水, 微溶于乙醇。一种氧、氯混合配位的 Os(IV) 的双核络合物 $(NH_4)_4[Os_2OCl_{10}]$ 是由硫酸亚铁还原四氧化锇和氯化铵的水溶液制备的, 它是一种深褐色物质, 其结构与 $K_4[Ru_2OCl_{10}]$ 相同

3.8.2 含氧配体的络合物

Os(IV) 的单一羟基配位的络合物还未能分离得到, 但是已有研究指出, 在碱性溶液中还原四氧化锇时, 可能会有 $M[Os(OH)_6]$ 型的 Os(IV) 羟基络合物存在^[26]。

Os(IV) 的亚硫酸根络合物比较多, 主要的类型有 $M_4[Os(SO_3)_6]$, $M_6[Os(SO_3)_5(H_2O)]$, $M_7[Os(SO_3)_5Cl]$, $Me_6[Os(SO_3)_4Cl_2]$ 和 $M_8[Os(SO_3)_4Cl_4]$ 。这些类型的络合物都能从 $[OsCl_6]^{2-}$ 与铈或钠的亚硫酸盐在不同条件下的反应来制备。例如, $Na_2[OsCl_6]$ 和亚硫酸钠的溶液共热, 能得到 $Na_8[Os(SO_3)_6] \cdot 8H_2O$ 的棕色晶体; 用相应的钾盐代替钠盐, 得到的是 $K_4[Os(SO_3)_5(H_2O)] \cdot 4H_2O$ 的无色粉末; 使用钠盐, 在 $60^\circ C$ 条件下反应, 得到了淡紫色的 $Na_7[Os(SO_3)_5Cl] \cdot 6H_2O$; 温度再低, 加热的时间延长, 会有棕色的 $Na_4[Os(SO_3)_4Cl_2] \cdot 10H_2O$ 生成; 若改用亚硫酸氢钾与 $K_2[OsCl_6]$ 反应, 就可得到棕色的 $K_8[Os(SO_3)_4Cl_4]$ 。

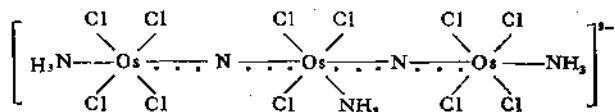
在上述 Os(IV) 的亚硫酸根络合物中, 从 Os(IV) 的配位数是 6 来分析, SO_3^{2-} 应是个单齿配体, 并且由于氧对锇的亲合力远大于硫对锇的亲合力, 所以, 配体 SO_3^{2-} 中的配位原子应该是氧而

不是硫^[27]。但即使如此,在 $M_3[Os(SO_4)_2Cl_4]$ 型络合物中, $Os(IV)$ 的配位数也不是 6。

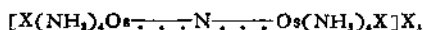
3.8.3 含氮配体的络合物

已经知道的 $Os(IV)$ 的氨基络合物很少。仅有 $K_2[Os(NH_2)_2Cl_2]$ 已经确定。它可由氯化亚锡在 $600^\circ C$ 时,还原 $K[OsO_3N]$ 来制备,其固态为深黄色的八面体晶体;能溶于水,其水溶液呈绿褐色。 $K_2[Os(NH_2)_2Cl_2]$ 在水溶液中不太稳定,会慢慢发生水解。

化学式为 $Cs_3[Os_3(N_2)_3X_6(NH_3)_3] \cdot 2H_2O$ ($X=Cl, Br$) 的 $Os(IV)$ 卤氨合物,是在 OsO_4 与浓氨水的反应中析出的。它为棕色晶体,由其红外光谱数据及其反磁性表明,该络合物中的 Os 是通过 N 原子而互相键合的,不存在金属-金属原子间的化学键:



在加压下,氨和 $[OsX_6]^{2-}$ 反应所得到的反磁性化合物 $[Os_3N(NH_3)_3X_6]$ ($X=Cl, Br$), 也具有类似的结构:



铱 (IV) 的另一个含氮络合物 $[Os_2NCl_5]$, 是由氯气与 $(NH_4)_2[OsCl_6]$ 在 $400^\circ C$ 反应而制得的。红外光谱和磁性数据表明,该分子中仍然具有 $Os \cdots N \cdots$ 的结构单元而无金属键^[28]。

还没有得到过只有 NH_3 配位的 $Os(IV)$ 络合物,但是一些乙二胺配位的络合物已经制得。例如, $[Os(en-H)_2en]X_2$ ($X=Br, I$) (粉红色)、 $[Os(en-H)en_2]X_3$ (绿色)和 $[Os(en-H)_2en_2]I_2$ (桃红色)等。在这些乙二胺配位的化合物中,至少有一个乙二胺配体是去质子的 ($en-H$)。

另一类 $Os(IV)$ 的含氮络合物 $[OsChelCl_4]$ ($Chel=Phen, bipy$) 是由 $K[PhenH][OsCl_6]$ 或 $(bipyH_2)[OsCl_6]$ 在高温下发生热分解而制得的。

3.8.4 含膦、肟配体的络合物

现在已知的三取代肟或膦配位的 Os(IV) 络合物虽然不多,但它们正在不断地制得。

由 $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ 出发,可制得 $[\text{Os}(\text{AsPh}_3)_2]\text{Br}_4$, 另一个络合物 $[\text{Os}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_2$ $[\text{As}-\text{As}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, 是用硝酸氧化 Os(III) 的相应络合物 $[\text{Os}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2]^+$ 而制得的。

在氯气气氛中,用干燥并沸腾的四氯化碳与 $[\text{OsCl}_3(\text{PBu}_2^+\text{Ph})_3]$ 反应,经过 72h 后,得到黄褐色的 $[\text{OsCl}_4(\text{PBu}_2^+\text{Ph})_2]$ 。但是,如果在空气中用含水的四氯化碳进行这个反应,加热 3h 后,可高产率地得到络合物 $[\text{OsHCl}_3(\text{PBu}^+\text{Ph})_2]$ 。在该络合物中,铱的氧化数仍为 4,但已有氢代替了氯作为配体。从两者反应的条件差别来看,氢配体应来源于四氯化碳中所含的水,它是伴随着 Os(III) 的氧化过程而产生,并与金属配位的。

3.8.5 含其它配体的络合物

已经制得了环戊二烯基配位的 (IV) 的 π -络合物。例如,用铁(III)离子氧化二茂铱 $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, 得到 $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{OH})]^+$, 其相应的盐 $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{OH})][\text{PF}_6]$ 已经分离出来。另一种类似的环戊二烯基络合物 $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{I}$ 也已经制得。Os(IV) 的上述环戊二烯基络合物都是反磁性的,这表明在 Os(IV) 电子组态 $(t_{2g})^4$ 中的两个成单电子在形成这类络合物时都已经配对。

3.9 铱(V)的络合物

Os(V) 是铱的一种不常见的氧化态,相应的络合物很少。 $[\text{OsF}_6]^-$ 是已确知的这类 Os(V) 的络阴离子,其相应的钾盐已经制得,钠盐和铯盐也是存在的。

用 OsBr_4 与 KBr 及 BrF_3 反应,可制备 $[\text{OsF}_6]^-$ 的钾盐。

X射线结构测定表明, $K[OsF_6]$ 具有变形的氟化铱型晶体结构, 在该结构中, 含有 K^+ 和稍微变形的 $[OsF_6]^-$ 八面体^[29]。

$Os(V)$ 的乙二胺络合物 $[Os(en-H)_3en]I_2$ 已有报道^[30], 但是否真有此八配位的 $Os(V)$ 络合物, 仍有待于进一步证实。

$[OsF_6]^-$ 的钾盐和铱盐, 经测定其磁矩接近 3.3BM, 并且磁性随温度的变化服从于居里定律。

3.10 铱(VI)的络合物

$Os(VI)$ 是铱的一种很主要的氧化态, 在该氧化态, 铱不仅普通化合物多, 络合物的种类也很多。

由于 $Os(VI)$ 对于氧有较高的亲合性, 能够结合氧成为铱酰基 OsO_2^{2+} , 它具有 $[O=Os=O]^{2+}$ 的结构。在 OsO_2^{2+} 中的两个氧原子位置相对, 每个 $Os=O$ 键的键长为 175 pm, 虽然比之 OsO_4 中 $Os=O$ 键的键长 172pm 略长, 但也应该是一双键结构。

$Os(VI)$ 主要生成四种类型的络合物, 即铱酸盐型的 $[OsO_4]^{2-}$, 铱酰基型的 $[OsO_2(NH_3)_4]^{2+}$, $[Os_2(CN)_4]^{2-}$, $[OsO_2X_4]^{2-}$ ($X = Cl, Br, NO, \frac{1}{2} C_2O_4, SO_3Na$), 氧-铱酰基型的 $[OsO_3X_2]^{2-}$ ($X = Cl, Br, NO, \frac{1}{2} C_2O_4$) 以及氮卤络合物型的 $[OsNX_4]^-$, $[OsNX_4]^{2+}$ ($X = Cl, Br$)。所有的上述络合物都是反磁性的, 其中氮卤络合物中存在有 $Os=N$ 间的三重键。

3.10.1 含氧配体的络合物

铱(VI)酸钾是铱酸盐型络合物的代表。将四氧化铱溶于 10% 的氢氧化钠水溶液中, 再加入等体积的乙醇, 冷却 1h 后, 滤出生成的沉淀, 该沉淀先用 50% 乙醇洗涤, 继而用 99% 的乙醇洗涤, 就得到铱酸钾产品。乙醇在制备中是作为还原剂还原 OsO_4 为 OsO_2^{2-} , 也可改用 KNO_2 作还原剂进行类似的制备。两种方法制

成的铼酸钾均为其 2 水合物 $K_2[OsO_4] \cdot 2H_2O$ 。

$K_2[OsO_4] \cdot 2H_2O$ 是浅紫红色的晶体，易溶于水，不溶于乙醇或乙醚。干燥的 $K_2[OsO_4] \cdot 2H_2O$ 在空气中冷时是稳定的，但加热后，会氧化分解成挥发性的 OsO_4 ，在潮湿或溶液中，也会慢慢发生这种分解。

对 $K_2[OsO_4] \cdot 2H_2O$ 的结构分析表明，其分子为含有 $(OsO_2)^{2+}$ 结构的八面体， $(O=Os=O)^{2+}$ 结构中的 $Os=O$ 键长为 177pm，有 4 个 OH 基处于同一个平面。因此， $K_2[OsO_4] \cdot 2H_2O$ 的实际分子结构式应为 $K_2[OsO_2(OH)_4]$ 。

$[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ 的钠盐和钡盐都已经制得，它们都是浅紫红色的晶体。

$[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ 和氢卤酸反应，可得到如 $[OsO_2(OH)_2X_2]^{2-}$ ， $[OsO_2X_4]^{2-}$ 或 $[OsX_6]^{2-}$ 等形式的含卤配体的 Os(VI) 络合物。另外，用草酸铵与铼酸钾反应，得到 $[OsO_2(NH_4)_4](C_2O_4)_2$ ，它是一种仅知的 Os(VI) 含氨配体络合物，为具有中等程度溶于水的桔红色晶体。

用氰化钾和四氧化铼反应，得到 $K_2[OsO_2(CN)_4]$ 的红色晶体，它具有比较高的稳定性，不易被硫酸或盐酸分解。

在四氧化铼和亚硝酸钾的溶液中，通入氮的氧化物气体或加入亚硝酸盐与铼酸钾反应，都可以得到 $K_2[OsO_2(NO_2)_4]$ ，它是一种桔红色的柱状晶体，但不稳定，在溶液中很快分解，干燥的固态盐几天后也会分解变黑。

在 Os(VI) 的亚硫酸根络合物 $M_2[OsO_2(SO_3)_4]$ 中，亚硫酸根 SO_3 也只作为 1 价配位基与 Os(VI) 配位，所以，该物质中 Os(VI) 的配位数仍为 6。 $Na_2[OsO_2(SO_3)_4] \cdot 5H_2O$ 是由二氧化硫作用于 OsO_4 的碱溶液而制得的，它是一种棕色的晶体，在 50℃ 时可溶于水，但在溶液中会很快分解，因而不能从水中重结晶。

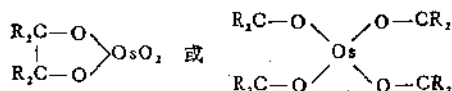
已经制得了 $[OsO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ 类络合物的多种盐类。例如， $Na_2[OsO_2(C_2O_4)_2]$ 可以由 OsO_4 与草酸溶液一起加热回流 40h 后得到，这是一种红绿二色性晶体，常温下在水中的溶解度为 7g。

此外,这类络合物的稳定性和其水分有关,在干燥状态下,低于 170°C ,可稳定存在。例如,可把干燥的 $\text{Ag}_2[\text{OsO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 单独或在 H_2 气氛中加热到 160°C 仍然稳定。但是,在水溶液中,它们会分解,特别是碱土金属的相应盐 $\text{M}[\text{OsO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)更易分解。

$\text{M}_2[\text{OsO}_2\text{X}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 可用氢卤酸与钷酸钾 $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ 反应制得。例如,用盐酸与钷酸钾反应,得到 $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$,它是一种深红色晶体,易溶于水。类似的铵盐 $(\text{NH}_4)_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ 也可用同类的方法制得,但它是不溶于水的。上述两种盐类都和氯铂酸钾 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 有相同的晶体结构,故其分子中的 Os(VI) 也是六配位的八面体。 $\text{M}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ 的钾盐和铵盐可用氢溴酸与 $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ 反应制备,但在制备过程中,如果 HBr 的用量太少,得到的是 $\text{K}_2[\text{OsO}_3\text{Br}_2]$,反之,若 HBr 的用量过多,又生成 $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ 。

若 $[\text{OsO}_2\text{X}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4$) 中的两个 X 被一个氧离子取代,可以得到 Os(VI) 的另一类含氧络合物 $[\text{OsO}_2\text{OX}_2]^{1-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4$)。在这类络合物中,以其 X 为 NO_2 的物质最为稳定。其中, $\text{K}_2[\text{OsO}_2\cdot\text{O}(\text{NO}_2)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是由 $\text{K}_2[\text{OsO}_4]$ 与 $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{NO}_2)_4]$ 的反应来制备的,它是一种棕色晶体,微溶于水,但在水溶液中会慢慢分解。如果用卤化氢与 $\text{K}_2[\text{OsO}_2\cdot\text{O}(\text{NO}_2)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 反应,可以得到相应的卤取代物 $\text{K}_2[\text{OsO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)。例如,用 HCl 和 $\text{K}_2[\text{OsO}_2\cdot\text{O}\cdot(\text{NO}_2)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 反应,生成了 $\text{K}_2[\text{OsO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{Cl}_2]$, $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ 及 $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$, 用 HBr 代替 HCl ,亦有类似的反应。 $[\text{OsO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{X}_2]^{1-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 类化合物有强裂的水合作用,易形成带结晶水的络合物。例如,相应的 K^+ , Cs^+ 盐带3个结晶水, Ba^{2+} 盐带4个结晶水, Ag^+ 盐带1个结晶水, $\text{K}_2[\text{OsO}_2\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是由四氧化钷在草酸钾的溶液中放置数月后结晶出来的,它微溶于水,在 120°C 才会分解。

铱(VI)酸盐 $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ 能形成下面两种形式的环酯:



这两种环酯都可以由四氧化铱的醚溶液与不饱和烃(如茚或二氢萘)反应来制备。这类环酯在与氯酸钠共同加热时,产生二醇类及四氧化铱。

现已制得了 Os(VI) 的一些新型的氧络合物,如 $\text{Na}_4[\text{OsO}_6]$, $\text{Li}_6[\text{OsO}_6]$ 和 $\text{M}_2\text{M}'[\text{OsO}_6]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}$ 和 Cd)。

一些常见的铱(VI)的含氧络合物列于表 3.15。

表 3.15 铱(VI)的含氧配体络合物

络 合 物	颜色
$\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{X}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	红
$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$	红
$\text{K}_2[\text{Os}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	棕
$\text{Na}_2[\text{OsO}_2(\text{SO}_3)_4]$	黄
$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OMe})_4]$	棕
$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$	桔红
$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2]$	棕
$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	棕
$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	黑
$[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	棕
$[\text{OsO}_2(\text{phthalocyanine})]$ (phthalocyanine = 酞菁)	蓝

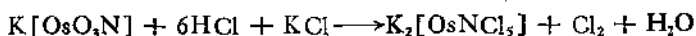
3.10.2 含氮配体的络合物

Os(VI) 的含氮配体络合物主要是氮卤合物,它们主要有 $\text{M}[\text{OsNX}_4]$ 和 $\text{M}_2[\text{OsNX}_2]$ 两类。

用氢溴酸在冷却条件下和 $\text{K}[\text{OsO}_2\text{N}]$ 反应,在释放出溴的同时,可结晶出 $\text{K}[\text{OsNBr}_4]$ 的红宝石色晶体, $\text{K}[\text{OsNBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是 $\text{M}[\text{OsNX}_4]$ 型络合物中已知的唯一代表物,它很容易溶于水,但晶体本身会很快自行分解,只有在过量氢溴酸存在下,它才比较

稳定, $K[OsNB_4] \cdot 2H_2O$ 在与碱金属氢氧化物煮沸时, 不会有氨放出, 这表明氮原子处在内界, 并且与 $Os(VI)$ 结合得十分牢固。

$M_2[OsNX_5]$ 型的 $Os(VI)$ 络合物比较常见, 它们也可以由 $K[OsO_3N]$ 出发制备。例如, 用盐酸和 $K[OsO_3N]$ 反应, 得到 $K_2[OsNCl_5]$, 它是一种浅红紫色晶体。如果在制备过程中加入 KCl , 其产率可以大幅度地提高, 这是因为发生了如下反应:



$K_2[OsNCl_5]$ 易溶于水, 水溶液呈红色。但是, 如果溶液的酸度不足或者受热, 溶液中的 $K_2[OsNCl_5]$ 就会很快分解, 生成黑色沉淀。溶液与氢氧化钠煮沸时也不产生氨气。对 $K_2[OsNCl_5]$ 的 X 射线分析表明, 在该物质分子的八面体结构中, 处于同一平面上的四个氯原子与 $Os(VI)$ 间有 240pm 的相等键长, 另一个氯原子与氮原子位于八面体的两个顶点, 彼此处于反位, 该氯原子与 $Os(VI)$ 间的键长要短得多, 为 216pm。

用氢溴酸与 $K[OsO_3N]$ 反应, 可以得到两种 $Os(VI)$ 的溴配位络合物 $K_2[OsNB_4]$ 和 $K_2[OsN(H_2O)Br_4]$, 它们都是红色晶体, 在水中易溶解, 溶液呈红色。类似于 $K_2[OsNCl_5]$, 缺酸时它们也容易分解。 $K_2[OsNB_4]$ 的分子结构类于 $K_2[OsNCl_5]$ 。在 $K_2[OsN(H_2O)Br_4]$ 中, 位于八面体顶点, 成反位的是 H_2O 和 N 。

碱金属溴化物在氢溴酸的存在下和 $[OsO_3N]^-$ 反应, 可制得 $(NH_4)[OsNB_4]$, $Rb[OsNB_4]$ 及 $(CH_3)_4N[OsNB_4]$ 。它们都是红色或棕红色晶体, 在水溶液中易溶解得到红色溶液, 这种溶液亦很不稳定, 会很快发生分解。

$Os(VI)$ 的其它含氮配体络合物, 如氨合物, 亚硝基合物及氰化物等, 已在其含氧络合物(3.10.1 节)中叙述过。此外, 用 NO 与 OsO_4 的 KNO_3 水溶液反应, 得到 $K_2[OsO_2(NO_2)_2(NO_2)]$ 的橙红色晶体。 $Os(VI)$ 的某些吡啶络合物, 如 $[OsO_2 \cdot OPy_2]$, 已由四氧化锇的环己烷溶液与吡啶及乙醇一起反应而制得。 $Os(VI)$ 的反磁性的乙二胺络合物 $[Os(en-H)_4]Cl_2$ 也已经有报道。

3.11 铱(VII)的络合物

铱(VII)的络合物很少,现在已知的还只限于几种氧或氟配位的络合物。这种情况的存在,是由于 Os(VII) 是铱的一种很不稳定的高氧化态,只有 F, O 等电负性很高的配位原子才能在一定条件下与之配位而稳定,才有相应的络合物存在。

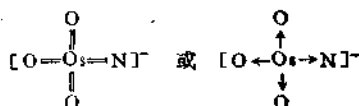
[OsOF₅] 曾作为 Os(VII) 的唯一氟配位络合物报道过(见表 3.2),但它的具体性质尚不清楚。

Os(VII) 有 [OsO₃]³⁻ 和 [OsO₄]²⁻ 两种形式的含氧络合物,其中, K₃[OsO₃] 已经得到,但是很不稳定,在水中易分解生成挥发性的四氧化铱及铱(VI)酸钾 K₂[OsO₂(OH)₂], [OsO₄]²⁻ 的相应 Na⁺, K⁺, Li⁺, Ba²⁺ 盐都已得到,它们都是黑色固体,在水溶液中也容易分解。此外,也已制得一种同时含有 Li⁺, Ba²⁺ 的盐 LiBa₂[OsO₆]。经测定,该物质的磁矩为 1.44 BM。这表明, LiBa₂[OsO₆] 并不是 Os(VIII) 与 Os(VI) 的点阵混合物,而是 Os(VII) 的络合物。

3.12 铱(VIII)的络合物

Os(VIII) 主要有两种类型的络合物。一类是氨基铱酸盐型的 M[OsO₃N], 另一类是高铱酸盐型的 M₂[OsO₄X₂](X = OH, F)。

[OsO₃N]⁻ 类络合物很容易由浓氨水与四氧化铱的强碱溶液反应来制备。研究表明,这类络合物具有



式的结构,而不是原来所报道的 $\text{O}=\text{Os} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO} \\ \searrow \text{O}^- \end{array}$ 式。

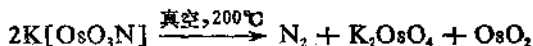
$[\text{OsO}_3\text{N}]^-$ 所对应的酸 $\text{H}[\text{OsO}_3\text{N}]$ 只存在于溶液中, 呈黄色, 是一种强酸, 它在低浓度时可以保持几天都不分解。

$[\text{OsO}_3\text{N}]^-$ 的最重要的盐是氨基锇酸钾 $\text{K}[\text{OsO}_3\text{N}]$, 它可按如下的反应制得:



具体的制法是^[31]: 将 10g 四氧化锇和 10g 氢氧化钾溶于 5 ml 水中, 将所得的溶液加热到 40℃ 以后, 加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水 4ml, 直至溶液的暗褐色变浅, 并析出金黄色的 $\text{K}[\text{OsO}_3\text{N}]$ 。制备中应避免氨水加入过量, 否则会生成 $(\text{NH}_4)[\text{OsO}_3\text{N}]$ 。进行结晶分离, 用少量水 (不超过 5ml) 洗涤, 然后在 60ml 沸水中进行重结晶。所制得的 $\text{K}[\text{OsO}_3\text{N}]$ 为立方晶系的橙黄色晶体, 密度为 4.2, 略溶于水, 极少量的溶于乙醇, 不溶于乙醚。在空气中放置时颜色逐渐加深, 加热到 180℃ 时变黑, 再升高温度会发生爆炸。

$\text{K}[\text{OsO}_3\text{N}]$ 在真空中加热到 200℃ 时, 它按下式发生分解, 放出 N_2 :



在水溶液中, $\text{K}[\text{OsO}_3\text{N}]$ 是稳定的, 甚至煮沸都不会分解, 在强碱溶液中煮沸也不分解。但是, 若加入浓盐酸, 它会与之反应, 产生 $\text{K}_2[\text{OsNCl}_5]$ 。

$[\text{OsO}_3\text{N}]^-$ 相应的 Na^+ , Rb^+ , Cs^+ 盐都已经制得, 它们的溶解度按 Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ 盐的顺序逐渐降低。此外, 银盐、钡盐和铊盐也已经得到, 它们在水中都易溶解。

用 BrF_3 与 OsO_4 及金属溴化物共同反应, 可制得 Os(VIII) 的另一种络合物 $\text{M}[\text{OsO}_3\text{F}_3]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Ag}$), 但是, 相应的氯或溴络合物却还没有得到。

在低温下 (一般在 -10°C), 将新制得的四氧化锇加入到碱金属氢氧化物的浓溶液中, 可制得高锇酸盐型的 Os(VIII) 络合物 $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 。例如, 在温度低于 -10°C 时, 将 OsO_4 加入于浓 KOH 溶液中, 得到深红色的 $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ 。

$\text{M}[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ 盐一般为黄色或棕色晶体, 它们都易溶于水,

在水中的溶解度 Sr^{2+} 比 Na^+ 或 K^+ 盐要小得多,它们也易溶于碱,但在酸中或在固态时都不稳定,会发生分解放出 OsO_4 。

将 OsO_4 加到冷的金属氟化物饱和溶液中,可制得 Os(VIII) 的 $\text{M}_2[\text{OsO}_4\text{F}_2]$ 型络合物 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$)。它们是黄色晶体,但相应的氯或溴络合物未得到。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [2] N. V. Sidgwick, "The Chemical Elements and Their Compounds", Clarendon Press, Oxford, 1953.
- [3] J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. XV, Longmans, Green and Co. London, 1974.
- [4] B. F. G. Johnson, R. Davis, C. D. Garner, L. A. P. Kan-Maguire, J. A. McCleverty, "A Specialis: Periodical Report, Inorganic Chemistry of the Transition Elements", Vol. 3, p. 354, The Chemical Society Burlington House, London, 1974.
- [5] J. A. McCleverty, *J. Organometal Chem.*, **68**, 423 (1974); **89**, 273; (1975); **119**, 261(1976); **151**, 1(1978); **183**, 281(1979).
- [6] 储建华,贵金属, **4**(2), 1(1983).
- [7] B. Weinstock and J. G. Malm, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4446 (1958).
- [8] G. B. Hargreaves and R. D. Peacock, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 85.
- [9] G. B. Hargreaves and R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2618.
- [10] 陈寿椿, «重要无机化学反应», 上海科学技术出版社, 第二版, 第 781—785 页, 1982.
- [11] F. D. Gunstone, "Advance in Organic Chemistry", Interscience, New York Vol.1, p. 110, 1960.
- [12] C. R. Eady, B. F. G. Johnson and J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, **37**, 382(1972).
- [13] G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden and W. R. Roper, *J. Organometal. Chem.*, **231**, 335(1982).
- [14] R. P. Ferrari, G. A. Vaglio, O. Gambino, M. Valle and G. Cetini, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1998(1972).
- [15] E. O. Fisher and J. Muller, *Ber.*, **96**, 3217(1963).
- [16] J. A. McCleverty, *J. Organometal. Chem.*, **274**, 241(1984).
- [17] A. D. Allen and J. R. Seevens, *Chem. Commun.*, 1147(1967).
- [18] W. W. Brandt, F. P. Dwyer and E. C. Gyartas, *Chem. Rev.*, **54**, 959 (1954).
- [19] D. A. Buckingham, F. P. Dwyer, H. A. Goodwin and A. M. Sargeson, *Austral. J. Chem.*, **17**, 315, 325; **17**, 622(1964).
- [20] J. Chatt, R. L. Richards and G. H. D. Royston, *J. Chem. Soc.*, 1433

- (1973).
- [21] B. Bell, J. Chatt, J. R. Dilworth and G. J. Leigh, *Inorg. Chem.*, **6**, 635(1972).
 - [22] M. M. Taqui Khan, S. Shareef and A. Hamed, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 331(1976).
 - [23] L. Vaska, *Inorg. Nucl. Chem. Letters.*, **1**, 89(1965).
 - [24] B. Bell, J. Chatt and G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton*, 997(1973).
 - [25] G. Marr and D. E. Webster, *J. Organomet. Chem.*, **2**, 99(1964).
 - [26] L. Meites, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4631(1957).
 - [27] S. E. Livingstone, *Quart. Rev.*, **19**, 386(1965).
 - [28] D. Hewkin and W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, A472(1966).
 - [29] R. D. Kemmitt, D. R. Russell and D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.*, 4408(1963).
 - [30] F. P. Dwyer and J. W. Hogarth, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6152(1955).
 - [31] 日本化学会编, 安家驹, 陈之川译, 《无机化合物合成手册》(第二卷), 化学工业出版社(1986).

(刘振义)

28.4 铑⁽¹⁾

4.1 铑的化学概要

铑是一个相当软且有延展性的银白色金属。除海绵状铑外,其它形态的铑不溶于王水。熔融的 NaHSO_4 可使铑转变成可溶于水的硫酸根络合物。用碱处理这个络合物,生成 $\text{Rh}(\text{OH})_3$ 沉淀,确切地讲,是生成水合 Rh_2O_3 。将 $\text{Rh}(\text{OH})_3$ 溶于盐酸,再加入 NH_4Cl , 即沉出 $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$ 。

表 4.1 铑的氧化态

氧化态	配位数	例子
$\text{Rh}(-\text{I})$	4	$[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{Rh}(\text{PF}_6)_4]^-$
$\text{Rh}(0)$	6	$[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$
$\text{Rh}(\text{I})$	4	$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$
	5	$\text{HRh}(\text{PF}_6)_4$
$\text{Rh}(\text{II})$	4	$\text{Rh}\{\text{P}(\text{O}-\text{MeC}_6\text{H}_4)_3\}_2\text{Cl}_2$
	5	$[\text{HRh}(\text{biPy})_2]^+$
$\text{Rh}(\text{III})$	6	$[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{Rh}(\text{PPF}^*)_2\text{Cl}_2$
$\text{Rh}(\text{IV})$	6	$\text{K}_2[\text{RhF}_6]$
$\text{Rh}(\text{V})$	6	$[\text{RhF}_6]_4$
$\text{Rh}(\text{VI})$	6	RhF_6

在铑的多种氧化态中, I 和 III 是最重要的氧化态, 其它氧化态则较为少见。+III 氧化态的铑最为常见, 黄色 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中的铑就是正 3 价的。 Rh^{3+} 的络合物, 特别是与含氮配体生成的络合物, 与 $\text{Co}(\text{III})$ 的相应络合物相似。 $\text{Rh}(\text{I})$ 存在于配体为 π -接受体的络合物中。 $\text{Rh}(\text{I})$ 的络合物多数是配位数为 4 的平面正方形, 但也有一些配位数为 5 的 $\text{Rh}(\text{I})$ 络合物, 在化学反应中, 许

表 4.2 铑的标准电极电位^[1,2]

反 应 式	电位 (V)
$\text{RhCl}_4^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	0.43
$\text{RhCl}_4^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{RhCl}_3^-$	约 1.2
$\text{RhO}_4^- + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Rh}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.80
$\text{RhO}_4^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{RhO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.01

多平面正方形络合物的上方或下方可以各增加一个配体，因而它们在催化作用方面具有重要意义。

4.2 铑的二元化合物

4.2.1 卤化物

氟与铑反应，生成黑色 RhF_6 固体。它是铂系金属中稳定性最小的六氟化物，干燥的 RhF_6 也能与玻璃发生反应。 RhF_5 与 RuF_5 类质同晶。400℃时，在加压的情况下，氟与 RhF_3 反应，生成 RhF_5 。 BrF_3 与 RhCl_3 或 RhBr_3 反应，生成加合物 $\text{RhF}_4 \cdot 2\text{BrF}_3$ ，加热此化合物，即得 RhF_4 。在 500—600℃时，氟与 RhCl_3 或 RhI_3 反应，得到 RhF_3 。 RhF_4 与水激烈反应，而 RhF_3 很稳定，不与水、酸或碱反应。由含氢氟酸的 Rh(III) 溶液中，可以析出 $\text{RhF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RhF}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。这两个水合物溶于水得黄色溶液。

300℃时，氯气与铑反应，生成红色 RhCl_3 晶体。它与 AlCl_3 的结构相似。这个 RhCl_3 不溶于水。在干燥 HCl 气流中，加热 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 到 180℃，得到能溶于水的无水 RhCl_3 。 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是制备其它铑化合物最有用的原料。它的制备方法如下：摩尔比为 1:2 的海绵铑和氯化钾一起研细，然后在氯气流中于 550℃加热 60min，用水浸泡红色产物，过滤，滤液中含有 $\text{K}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]$ ，加入足够量 KOH 溶液，沉出 $\text{Rh}(\text{OH})_3$ ，洗涤沉淀后，将沉淀溶于尽量少的盐酸中，蒸发溶液近干，就得到酒红色的 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体。据报道：在氯气流中加热 RhCl_3 至 950℃，

就转变成 RhCl_2 。

溴和铑在 300°C 时反应,生成 RhBr_3 。它是红棕色晶体,不溶于水。用溴及氢溴酸处理海绵铑,即得 $\text{RhBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。此水合物可溶于水。用 KI 与 $\text{RhBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作用,生成黑色 RhI_3 固体。关于二溴化物和二碘化物虽然有过报道,但它们的存在仍是可疑的。

4.2.2 氧化物和氢氧化物

在氧气流中加热铑或 RhCl_3 至 600°C , 生成褐色 Rh_2O_3 固体。 800°C 时, Rh_2O_3 分解出的氧气压力约为 100kPa 。 $\text{Rh}-\text{O}_2$ 体系中,可能存在 RhO 与 Rh_2O_3 。 Rh_2O_3 表现出一些两性: 它与某些 2 价金属氧化物共熔,生成盐 $\text{M}^{\text{II}}\text{Rh}_2\text{O}_4$ 。

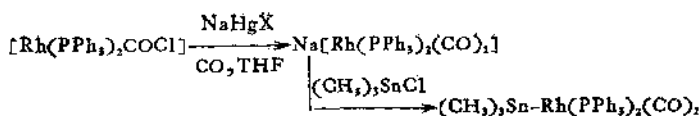
用碱处理 Rh(III) 的溶液时,得到黄色沉淀 $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。它能溶于酸,也能溶于碱中。在氧化剂(溴酸钠或次氯酸盐)存在时,用碱处理 Rh(III) 的溶液,生成 $\text{RhO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它是氧化剂,溶解于盐酸中有氯放出。 $\text{RhO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是绿色固体,其水分子数目是可变的,因此又可写成 $\text{RhO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

4.2.3 硫化物、硒化物及碲化物

铑与相应的单质混合后共同加热,即可制得灰黑色 RhS_2 固体、灰黑色 RhSe_2 固体或灰黑色 RhTe_2 固体。 RhCl_3 与硫共热,可制得灰黑色 Rh_2S_3 固体。此化合物很不活泼,与强酸都不发生反应。

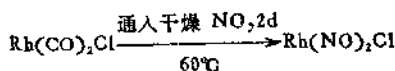
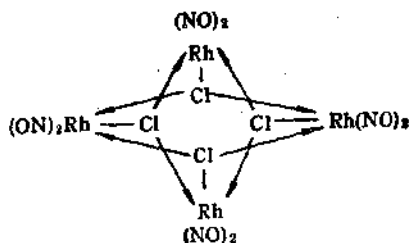
4.3 铑 (—I) 的络合物

在简单化合物中,不存在 Rh(—I) , 它仅存在某些络合物中。用钠汞齐还原 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$, 得到 Rh(—I) 的络合物 $\text{Na}[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2]$ 。以这个络合物为原料,可制得含金属间键的络合物 $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$ 。

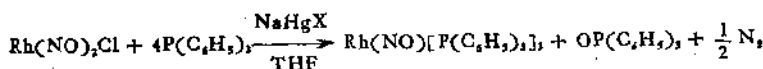
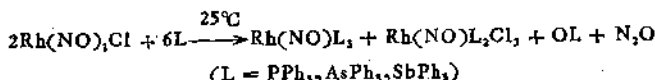


$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$ 晶体能稳定地存在于空气中。

$\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ 与 NO 作用, 生成黑色 $\text{Rh}(\text{NO})_2\text{Cl}$ 固体。这个反磁性物质不溶于水, 也不溶于多种有机溶剂中。它是一个多聚体。其红外光谱上有 NO^+ 的特征吸收峰 $[1703(\text{s}), 1605(\text{s})]$, 所以该络合物中的铑应为 $\text{Rh}(\text{I})$ 。这个络合物的结构式可能是:



以 $\text{Rh}(\text{NO})_2\text{Cl}$ 为原料, 还可制得含 $\text{Rh}(\text{I})$ 的其它络合物。



$\text{Rh}(\text{NO})\text{L}_3$ 及 $\text{Rh}(\text{NO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ 中的铑都是 $\text{Rh}(\text{I})$ 。

还合成了一系列 $[\text{Rh}(\text{NO})\text{L}_3]$ 型的络合物 [$\text{L} = \text{PMeC}_6\text{H}_4$, $(\text{p}-\text{MeC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$, $(\text{p}-\text{FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$], 它们的结构为正四面体。

4.4 铑(0)的络合物

只含羰基的 $\text{Rh}(0)$ 络合物有 3 种: $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ (橙色, 76°C 熔化并分解)、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (红色, 150°C 时分解) 和黑色 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 。

(220℃时分解)。Rh₂(CO)₈的存在还未完全肯定。在铜存在时,无水 RhCl₃ 和 CO 在 20 200kPa 压力下,加热 15h, 温度范围为 50—80℃时生成 Rh₄(CO)₁₂, 温度范围为 80—230℃ 时生成 Rh₆(CO)₁₆。X 射线衍射数据表明: Rh₄(CO)₁₂ 的 4 个铑原子位于一个正四面体的 4 个顶点, 每个铑原子单独连着两个羰基, 余下的 4 个羰基构成 4 个铑原子间的二向簇桥。Rh₄(CO)₁₂ 的红外光谱上出现 1885cm⁻¹ 的谱带, 证明有羰基桥存在。用 X 射线衍射研究 Rh₆(CO)₁₆, 发现 6 个铑原子位于一个正八面体的 6 个顶点, 每个铑原子单独连着两个羰基, 余下的 4 个羰基是铑原子间的三向桥, 每个羰基连着 3 个铑原子。

[TiCo(CO)₄]₂ 或 [Co₂(CO)₈] 与 [RhCl(PF₃)₂]₂ 反应, 生成一个含两种金属的簇状化合物 [Rh₂Co₂(CO)₈(PF₃)₄] (图 4.1a)。将 [Rh₂Co₂(CO)₈(PF₃)₄] 与 [Rh₂Co₂(CO)₁₂] (图 4.1b) 的戊烷溶液混合在一起, 发生分子间配位体的交换作用, 生成 [Rh₂Co₂(CO)₁₀(PF₃)₂] (图 4.1c)。

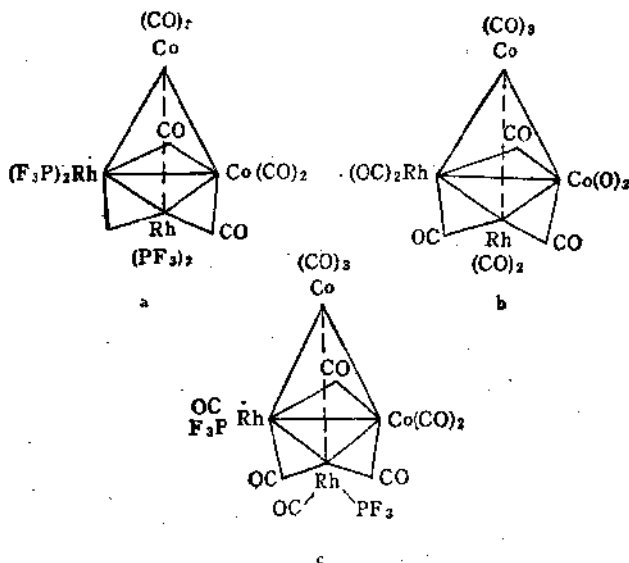
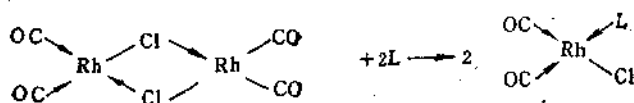


图 4.1 含 Rh 与 Co 的簇状化合物

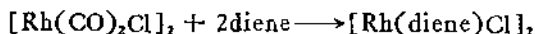
$C_5Me_5(1,2,3,4,5\text{-五甲基环戊二烯基})$ 配体有较强的电子给予性质, $(\eta-C_5Me_5)M(CO)L$ ($M = Rh$ 或 Co , L 为配体) 中金属具有明显碱性, 此络合物成为一种金属亲核试剂, $(\eta-C_5Me_5)M(CO)L$ 与 $(\eta-C_5H_5)_2Rh_2(\mu-CO)(\mu-CF_3C_2CF_3)$ 作用生成较稳定的 $(\eta-C_5H_5)_2(\eta-C_5Me_5)Rh_2(CO)(\mu-CO)\{\mu-C(O)C_2(CF_3)_2\}$ 等三核络合物。 $(\eta-C_5H_5)M(CO)L$ 也是一个金属亲核试剂, 同样可用于制备类似的三核络合物^[3]。

4.5 铑(I)的络合物

$Rh(I)$ 的络合物很多, 大部分 $Rh(I)$ 络合物都是平面正方形的, 少部分 $Rh(I)$ 络合物的配位数为 5。不论配位数为 4 或者配位数为 5 的 $Rh(I)$ 络合物都含 π -配体。能与金属生成反馈 π -键的配体可以使低氧化态的金属稳定化。在有相应的配体存在下还原 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, 即可制得 $Rh(I)$ 的络合物。还原剂可以是配体, 可以是醇类溶剂, 也可以是其他还原剂(如 $SnCl_2$)。 $[Rh(CO)_2Cl]_2$ 也常用来制备其他的 $Rh(I)$ 络合物。反应时, 氯桥被新加入的配体所切断:

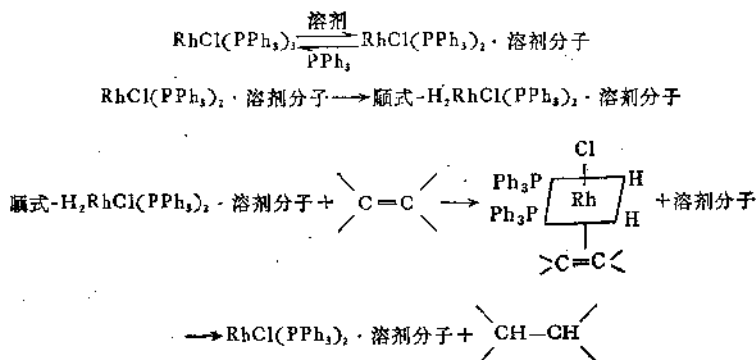


有时, $[Rh(CO)_2Cl]_2$ 可发生羰基置换反应, 而不破坏氯桥:



$Rh(I)$ 平面正方形络合物能与 H_2 等分子发生加成反应, 生成 $Rh(III)$ 的八面体络合物。正因为 $Rh(I)$ 平面正方形络合物具有这个重要性质, 所以它是许多有机反应的良好催化剂。 $RhCl(PPh_3)_3$ 是烯烃和炔烃均相加氢反应的最有效催化剂。在溶液中, $RhCl(PPh_3)_3$ 失去一个 PPh_3 分子, 变成 $RhCl(PPh_3)_2 \cdot$ 溶剂合分子, 它夺取一个氢分子, 生成顺式- $H_2RhCl(PPh_3)_2 \cdot$ 溶剂合分

子, 烯烃或炔烃分子就结合到 Rh(I) 络合物的空的第六个配位位置上去了。因而烯烃或炔烃便被活化, 很容易发生加氢反应, 加氢后的烯烃或炔烃脱离 Rh(I) 络合物, 留下的 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ 又可继续发生催化作用。



4.5.1 含氮配体的络合物

在 I^- 存在时, $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_3\text{Cl}$ 与氧化银反应, 生成 Rh(I) 的络合物 $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{N} = \text{乙撑亚胺})$ 。

低温时, Co(II) 卟啉络合物能与氧分子结合, 又能释放出氧分子, 因此估计低价钴的卟啉络合物是氧化反应的催化剂。各种价态钴的卟啉络合物是维生素 B_{12} 的最可能模型, 但在水中, 卟啉不能稳定 Co(I), 因此希望用 Rh(I) 的卟啉络合物作辅酶维生素 B_{12} 的模型。根据这个理由, 各种价态钴卟啉络合物的合成是

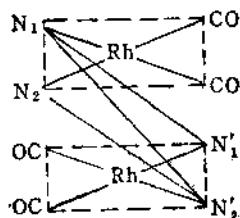
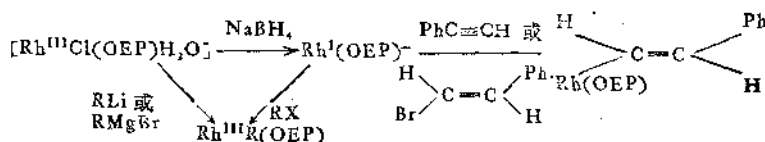


图 4.2 $[(\text{OEP})\text{Rh}_2(\text{CO})_4]$ 的结构

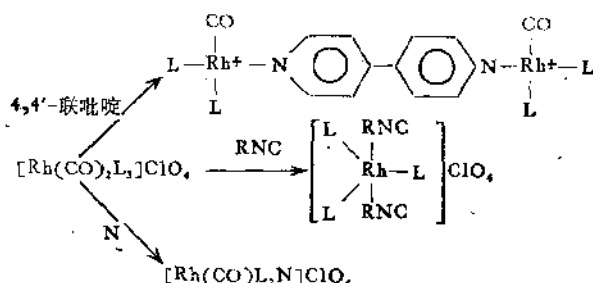
个重要的课题。

在苯中,八乙基卟啉 (OEPH₂) 与 [Rh(CO)₂Cl]₂ 反应,再经几个步骤后,生成墨绿色晶体 [(OEPH)Rh₂(CO)₄Cl]。在苯-氯仿混合溶剂中,重结晶 [(OEPH)Rh₂(CO)₄Cl],得到 [(OEP)Rh₂(CO)₄]。从提取 [(OEPH)Rh₂(CO)₄Cl] 的残留液中,还可得到 (OEP)Rh^{III}Cl · 2H₂O^[4]。

Rh(I) 及 Rh(III) 的卟啉络合物可作如下的互相变换^[5]:



Rh(I) 的络合物 [Rh(CO)₂L₃]ClO₄ 与一系列含氮化合物作用,生成 Rh(I) 的含氮配体的络合物。



L = PPh₃, AsPh₃, P(O-CH₂C₆H₅)₃, P(p-CH₂C₆H₄)₃;

R = Me-C₆H₄-; N = 吡啶、α-,β-,γ-甲基吡啶、喹啉、异喹啉、苯

并喹啉。

[RhCl(CO)₂]₂ 与 2,2'-联吡啶或 1,10-二氮杂菲反应,生成 [Rh(N-N)(CO)₂][RhCl₂(CO)₂]。在络阳离子及络阴离子中,铑的氧化态都是 (I) (N-N 代表 2,2'-联吡啶或 1,10-二氮杂菲)。

金属有机化合物的光化学效应受到人们广泛的重视,但内镧盐及其金属络合物的发光现象研究甚少。但 [Rh(COD)(C₆H₄NC⁻(O)CHNC⁺H₄X-4)]ClO₄ [COD = 1,5-环辛二烯; X = CH₂C(O),

$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 及 H] 受到了详细的研究^[6]。

4.5.2 含亚硝基的络合物

室温下, $\text{Rh}(\text{NO})_2\text{Cl}$ 与 Ph_3P , Ph_3As 或 Ph_3Sb 反应, 生成 $\text{Rh}(\text{NO})\text{L}_3$ 和 $\text{Rh}(\text{NO})\text{L}_2\text{Cl}_2$ ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$, Ph_3As 或 Ph_3Sb)。 $2\text{Rh}(\text{NO})_2\text{Cl} + 6\text{PPh}_3 \xrightarrow{25^\circ\text{C}} \text{Rh}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3 + \text{OPPh}_3 + \text{Rh}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{N}_2\text{O}$

$\text{Rh}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 中铑为 $\text{Rh}(\text{I})$ 。 NO 与 $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ 反应生成 $\text{Rh}(\text{NO})(\text{OAc})_2$ 。 此络合物的红外光谱指出: 氧化氮为 NO^+ , 不是 NO^- 。

$[\text{Rh}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ 的结构为四方锥形, NO 位于锥顶。 $[\text{Rh}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ 的结构异乎寻常, 介于四面体与平面正方形之间^[7]。

4.5.3 含膦、肟和脒的络合物

这类化合物数目很多, 其中 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 是比较受到人们重视的络合物, 因为它在催化方面有重要的用途。 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 PPh_3 在乙醇中反应, 即生成 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 。 此化合物在溶液中会发生离解反应: $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl} + \text{PPh}_3$ 。 L 取代 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 中的 PPh_3 后, 生成 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{LCl}$ ($\text{L} = \text{Py}$, DMSO , MeCN , C_6H_5 及 CO)。 在二氯甲烷溶液中, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 与 O_2 反应, 生成 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 。 还合成了肟的类似络合物 $\text{Rh}(\text{AsPh}_3)_2(\text{O}_2)\text{Cl}$ 。 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 还可以进行加成反应, 与 CH_3I 反应, 生成配位数为 6 的 $\text{Rh}(\text{III})$ 络合物 $\text{RhCH}_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{CH}_3\text{I})$; CH_3I 是通过碘与 $\text{Rh}(\text{III})$ 联结起来。 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 与氯化氢反应, 生成 $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 。

联脒络合物 $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\text{Cl}$ 性质不活泼, 在一般条件下不与 CO 或 H_2 反应。 但是, 在四氢呋喃中, $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]\text{Cl}$ 与 H_2 反应, 生成顺式- $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$ 。

$\text{PMe}_2)_2\text{Cl}$.

令等摩尔的 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ 和 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 反应, 生成一类有趣的化合物 $[\text{RhCl}(\text{CO})\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]_m$, $n = 1, 3, 4$ 时, ^{101}Rh 核磁共振谱和红外光谱指出: 化合物为三聚体 ($m = 2$), 该化合物中的 Cl^- 与 CO 处于反位 (见图 4.3a). 当 $n = 2$ 时, 化合物为单核络合物, Cl^- 与 CO 处于顺位^[9] (见图 4.3b).

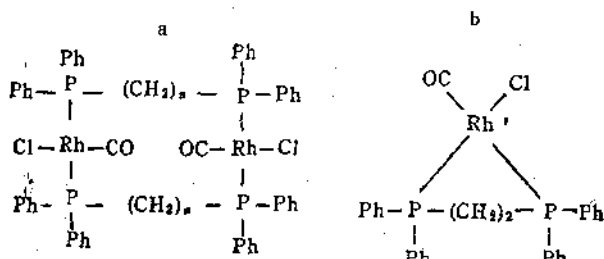


图 4.3 $[\text{RhCl}(\text{CO})\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]_m$ 的结构

a. $n = 1, 3, 4, m = 2$; b. $n = 2, m = 1$.

膦配体 L 与 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 反应 [$\text{L} = \text{Ph}_3\text{Sb}, o-, p-(\text{MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$] 生成配位数为 4 或 5 的化合物: $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ 或 $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_3]$. 配位数的多少, 依赖于溶剂的性质及 L 的大小^[9].

4.5.4 羰基络合物

Rh(I) 的羰基卤化物有三种类型: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})\text{X}_2]_2^-$ 及 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}_2]^-$. CO 与 Rh(III) 的卤化物反应, 制得 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2$; $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2$ 与 HX 互相作用, 生成 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}_2]^-$ 及 $[\text{RhCOX}_2]_2^-$; 用 AgX 处理 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 生成 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{SCN}, \text{RCO}_2$ 或 $\frac{1}{2}\text{SO}_4$). MR_3 ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) 与 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 作用可制得 Rh(I) 的膦、胂及锑的络合物. $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{SbPh}_3)_2\text{X}]$ 是 Rh(I) 的配位数为 6 的化合物, 它具有八面体构型. Rh(I) 络合物的配位数通常为 4, 有少数为 5, 配

位数为6者是非常罕见的。将 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及 β -二酮的二甲基甲酰胺溶液回流,生成紫红色化合物 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ 。它与 PPh_3 反应,得到 $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})\text{PPh}_3]$ 。三卤化铑与 $\text{Rh}(\text{I})$ 的羧基膦、羧基胂络合物反应,生成配位数可能是5的化合物 $\text{RhCOX}(\text{MPh}_3)_2\text{BX}$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)。

卤素对顺式- $[\text{RhX}_2(\text{CO})_2]^-$ 进行氧化加成反应,生成 $[\text{RhX}_4(\text{CO})_2]^-$ 。反应产物 $[\text{RhI}_4(\text{CO})_2]^-$ 与 $[\text{RhBr}_4(\text{CO})_2]^-$ 均有反式结构,这与预期的结果是相反的。

4.5.5 氧分子作配体的络合物

已经合成了一系列含氧分子的 $\text{Rh}(\text{I})$ 络合物 $[\text{RhX}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{RNC})](\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R} = \text{Bu}^t; \text{X} = \text{Cl}, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$, $[\text{RhCl}(\text{O}_2)(\text{AsPh}_3)_2(\text{Bu}^t\text{NC})]$ 和 $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{Bu}^t\text{NC})_2]\text{Cl}$ 。合成的方法有两个:(1)把 $\text{RhX}(\text{PPh}_3)_3(\text{RNC})$, $\text{RhX}(\text{PPh}_3)_2(\text{Bu}^t\text{NC})_2$ 或者 $\text{RhCl}(\text{AsPh}_3)_2(\text{Bu}^t\text{NC})$ 曝置在空气中;(2)向 $\text{RhX}(\text{PPh}_3)_3$ 与 RNC 的苯溶液中通入空气。固态时,这些化合物的热稳定性是高的。含 Bu^tNC 的化合物吸收氧气的反应为不可逆反应。含 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 的络合物吸收氧气的反应为可逆反应。它们的颜色为由黄绿色至褐黄色,他们都是多聚体,具有反磁性,在许多有机溶剂中的溶解度都很小。根据结构分析, O_2 起着两个核之间成桥作用。

4.5.6 氢作配体的络合物

这类化合物数目不多。它们似乎都是配位数为5的化合物。在约 200 200kPa 压力下和 200℃时, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 CO 共热 24 小时,生成淡黄色不稳定的 $\text{HRh}(\text{CO})_4$ 。它的熔点为 -10°C 。170℃时, RhCl_3 , Cu , PF_3 和 H_2 互相反应,制得 $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$ 。在乙醇溶液中, $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ 、联氨和 PPh_3 发生反应,生成具有三角双锥结构的 $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$ 。它对乙烯的加氢反应具有催化活性。

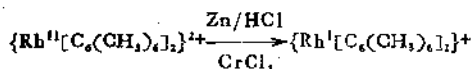
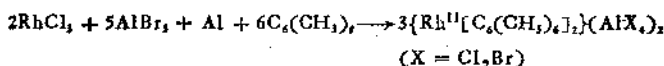
4.5.7 π -络合物

1. 环戊二烯络合物

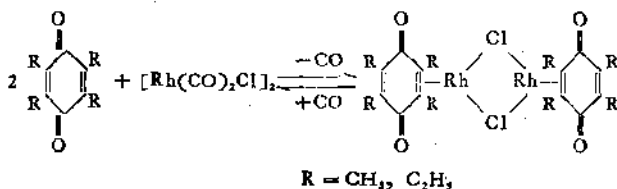
C_5H_5Na 与 $[Rh(CO)_2Cl]_2$ 反应, 生成橙色 $(C_5H_5)Rh(CO)_2$ (熔点为 $-11^\circ C$)。用光线照射 $(C_5H_5)Rh(CO)_2$, 生成有一个成桥羰基的 $(C_5H_5)_2Rh_2(CO)_2$ 及 $[(C_5H_5)RhCO]_3RhCl_3$ 与 C_5H_5MgBr 反应, 生成褐黑色反磁性 $HRh_3(C_5H_5)_4$, 产率很低。这个化合物在空气中是稳定的, 并且能溶于许多有机溶剂中。 $HRh_3(C_5H_5)_4$ 中的 3 个 $Rh(I)$ 构成一个等边三角形, $Rh-Rh$ 核间距为 272pm, 每一个 $Rh(I)$ 以 π 键连着一个环戊二烯基离子, 这 3 个 $C_5H_5^-$ 位于 3 个 $Rh(I)$ 构成的等边三角形的一侧, 第四个 $C_5H_5^-$ 位于等边三角形的另一侧, 几乎平行于此等边三角形。

2. 芳烃络合物

由 $RhCl_3$ 出发, 可以制得 $[Rh(C_6Me_6)_2]^+$ 。

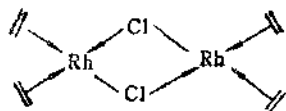


2,3,5,6-四甲基-1,4-苯醌(tbq)与 $[Rh(CO)_2Cl]_2$ 反应, 生成二聚体 $[Rh(tbq)Cl]_2$ 。

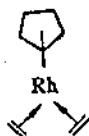


3. 单烯络合物

在 $RhCl_3$ 的甲醇水溶液中, 通入乙烯, 即可获得微溶于水的橙红色化合物 $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ 。 $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ 的结构式为:



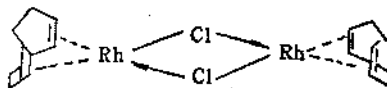
用丙烯代替乙烯可合成结构类似的络合物。[(C₂H₄)₂RhCl]₂与 C₃H₅Na 的四氢呋喃溶液反应,反应温度为 25—65℃,生成的产物之一是 C₃H₅Rh(C₂H₄)₂, C₃H₅Rh(C₂H₄)₂ 的结构式如下:



在 RhCl(PPh₃)₃ 的苯或氯仿溶液中,通入 C₂H₄, 迅速生成亮黄色晶状化合物 RhCl(PPh₃)₂(C₂H₄)₂。

4. 二烯络合物

在 RhCl₃ 乙醇溶液中,加入 1,5-环辛二烯并回流,即有黄色 C₈H₁₂RhCl 晶体沉积下来。它是反磁性的双聚体。

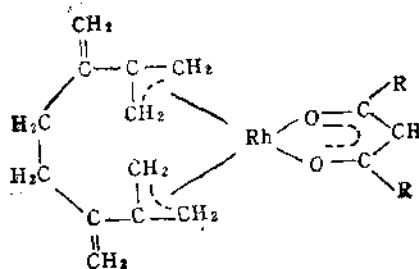


此络合物的氯桥可为 Br, I, SEt 代替。相应化合物的稳定性顺序为 Cl > Br > I > SEt, 这个顺序恰好是反位效应增强的顺序。

用相同的办法,使用相应的二烯化合物,合成了一系列 Rh(I) 的二烯络合物 [Rh(二烯)Cl]₂ (二烯 = 1,5-环辛二烯、环辛四烯、降冰片二烯、1,5-己二烯、1,3-环己二烯、1,6-环癸二烯和 2,5-二甲基己二烯-[1,5])。

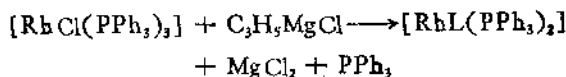
丙二烯与 Rh^I(C₂H₄)₂(RCOCHCOR) (R = Me, CF₃, Ph) 在

-35°C反应,生成一个结构异常的络合物^[10]。



5. 烯丙基络合物

$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ 与烯丙基氯化镁 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$) 反应, 生成 $[\text{RhL}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{L} = 1,3\text{-}\eta\text{-}$ 烯丙基)。



利用同样方法, 由不同的烯丙基氯化镁衍生物出发, 可制得 Rh(I) 的一系列烯丙基络合物。

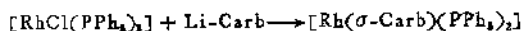
将丙二烯或 1,3-丁二烯通入于 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 的苯溶液中, 得到黄色固体 $\text{Rh}(\pi\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 或 $\text{Rh}(\pi\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 。

^{103}Rh 同位素具有较好的核磁共振效应(自然丰度 100%, 核自旋为 1/2, 灵敏度不算太低, 约为 ^{13}C 核的 18%)。已合成的铑有机金属化合物很丰富, 预期研究此类化合物的核磁共振谱, 可以提供 Rh -烯烃键的信息, 从而使我们能更深入认识铑有机金属化合物作催化剂的均相催化作用。已用核磁共振脉冲技术直接测定了一系列铑的有机金属化合物的核磁共振谱^[11]。

已合成了一系列双金属烯烃络合物 $\text{L}^1\text{M}^1\text{C}_2\text{H}_4\text{M}^2\text{L}^2$ ($\text{M}^1 = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Rh}$; $\text{M}^2 = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}$; $\text{L}^1 = \text{CO}, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{L}^2 =$ 二烯、烯丙基、 $\text{P}(\text{OR})_3$), 并用 ^{13}C -, ^{57}Fe -和 ^{103}Rh 核磁共振谱研究了这类络合物的流变结构^[12]。

4.5.8 Rh(I) 与卡硼烷衍生的络合物

碳硼烷是碳原子与硼原子组成的一类笼形化合物,没有毒性并具有特殊的稳定性,可以负担特殊的用途(如高能火箭燃料等)。这类化合物可以作为许多金属的配体。目前已合成了几种铑(I)-碳硼烷络合物。碳硼烷体积较大,如果其它配体的体积也大,由于空间位阻效应,铑(I)只能生成配位数为3的络合物^[43]。

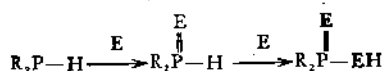


(Li-Carb = 碳硼烷阴离子的锂盐 1-Li-2-R-1, 2-B₁₀C₂H₁₂ 或者 1-Li-7-R-1, 7-B₁₀C₂H₁₂, R = H, Me, Ph)。

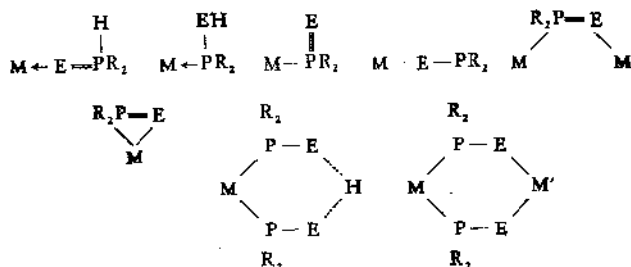
二甲基苯基膦与 $[\text{Rh}(\sigma\text{-Carb})(\text{PPh}_3)_2]$ 反应,因为 Me₂PhP 的体积比 Ph₃P 的体积小,所以可生成配位数为4的络合物 $[\text{Rh}(\sigma\text{-Carb})(\text{PMePh})_3](\sigma\text{-Carb} = 1, 2\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}, 7\text{-Ph-1, 7-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{10})$ ^[44]。

4.5.9 二取代膦衍生物的络合物

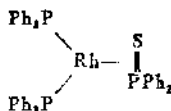
二取代膦 R₂PH(R = 脂基或芳香基)容易为氧、硫或硒氧化,生成 R₂PEH(E = O, S, Se), 甚至生成 R₂PE₂H。



R₂P(E)H 与各种金属离子结合时,通常采取如下方式:



Rh(I) 与 R₂PS⁻ 生成的络合物采取了一种从未发现过的形式:



铑络合物也出现类似的结构^[12]。

4.6 铑(II) 的络合物

Rh(II) 具有 d^7 电子组态,可以预料,它的络合物将是顺磁性的。Rh(II) 络合物的数目不多。

4.6.1 含氧配体的络合物

水合 Rh_2O_3 与羧酸反应,生成深绿色反磁性络合物 $[Rh(RCO_2)_2]_2$ 。这个络合物的反磁性表明, Rh—Rh 之间有强烈的相互作用。 $RhCl_3$ 与 $RCOONa$ ($R = CCl_3, CHCl_2, CH_2Cl, CF_3, CF_2Cl, CH_2Br$) 在乙醇中反应,得到 $[Rh(RCO_2)_2(C_2H_5OH)]_2$, 此化合物中乙醇容易为其它分子(如 PPh_3 、吡啶、乙硫醇)所取代。加热 $[Rh(RCO_2)_2(C_2H_5OH)]_2$, 极易赶走其中的乙醇。 $RhCl_3$ 与 $HCOOH$ 共同在水浴上加热,即可生成暗绿色的络合物 $[Rh(HCO_2)_2]_2 \cdot H_2O$ 。

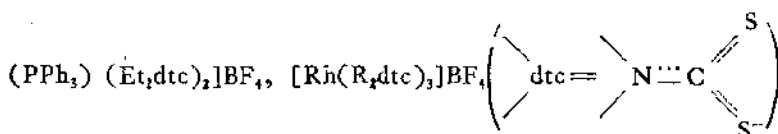
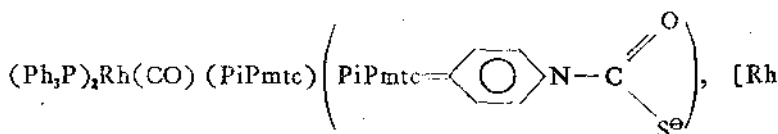
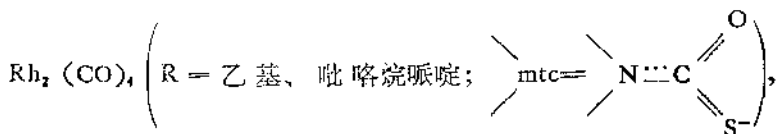
1972 年发现 Rh(II) 的羧酸盐有抗癌活性,能够抑制一些生物过程,特别是细胞合成 DNA 的过程。它们还可以作为有机合成中的催化剂(如烯烃加氢的均相催化剂等)。由于具有这些特性,这类络合物受到人们的较大重视。

这类络合物的一个重要特点是分子中存在金属-金属间键^[16]。

表 4.3 Rh—Rh 键长、伸缩振动频率常数

络合物	Rh—Rh(pm)	$\nu(Rh-Rh)(cm^{-1})$
$Rh_2(O_2CH)_4(H_2O)_2$	238.5(5)	168
$Rh_2(O_2CMe)_4(H_2O)_2$		155
$Rh_2(O_2CMe)_4(MeOH)_2$		170
$Rh_2(O_2CMe)_4$	238.6	155
$Rh_2(OScMe)_4$	255.0	164

二硫代羧酸根与过渡金属生成的络合物在学术上及工业上都有广泛的意义, 人们对这类络合物作了广泛系统的研究. 从已有材料说明: 一硫代羧酸根与过渡金属生成的络合物, 其化学行为更丰富多采. 已报道了铑的一或二硫代羧酸络合物 $(R_2mtc)_2$:



等^[17].

4.6.2 含氮配体的络合物

四苯基卟啉 (TPP) 的冰醋酸溶液与 $[Rh(CO)_2Cl]_2$ 在氮气氛围中共同回流, 生成 Rh(III) 的卟啉络合物 $Rh(TPP)Cl \cdot H_2O$, 同时生成少量 Rh(II) 的卟啉络合物 $Rh(TPP)$. 如果把 $[Rh(CO)_2Cl]_2$ 缓慢加入正在回流的 TPP 冰醋酸溶液, 主要产品是 $Rh^{II}(TPP)^{[18]}$.

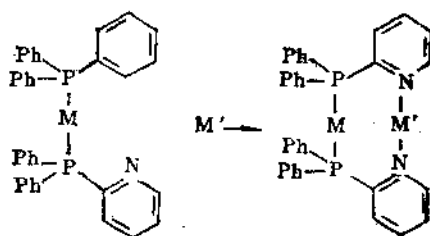
4.6.3 π -络合物

金属钠与 $[Rh(C_6H_5)_2]PF_6$ 反应, 可生成 $Rh(C_6H_5)_2$. 这个化合物很不稳定. $RhCl_3$, $AlBr_3$, Al 与 $C_6(CH_3)_6$ 反应, 生成 $\{Rh^{II}[C_6(CH_3)_6]_2\}^{2+}$, 继续加入 NH_4PF_6 或 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 即可得 $\{Rh^{II}[C_6(CH_3)_6]_2\}(PF_6)_2$ 晶体或 $\{Rh^{II}[C_6(CH_3)_6]_2\}(PtCl_6)$ 晶体. 这两个化合物都很稳定. 在酸性溶液中, Zn 可以把 $\{Rh^{II}$

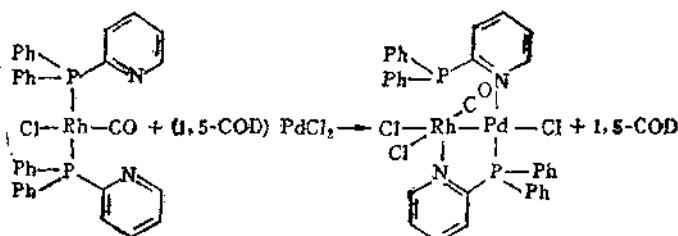
$[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2^{2+}$ 还原为 $\{\text{Rh}^+[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ 。

4.6.4 含磷配体的络合物

2-(二苯基膦基)吡啶是制备双核过渡金属络合物的很好的成桥配体,可用一个反应方程式表示此类反应:



用此类反应可生成同核 Rh—Rh、异核 Rh—Pd 和 Rh—Pt 等的双核络合物,此类络合物中存在金属间键^[19]。



4.7 铑(III)的络合物

Rh(III) 是铑的最常见氧化态。与 Co(III) 的相应络合物相似, Rh(III) 的络合物几乎都是八面体结构的。除少数例外,它们与 Co(III) 的差别,在于它们不能被还原为 Rh(II) 络合物。Rh(III) 具有 d^6 电子组态。包括 K_3RhF_6 在内,所有的 Rh(III) 络合物都是反磁性的。Rh(III) 络合物的可见光谱在蓝色部分有两个吸收带,但在多数情况下,仅能观察到第一个谱带 ($^1A_{1g}$ —

$^1T_{1g}$), 由于电荷转移谱带的影响, 第二个谱带不易观察出来。由于这些谱带的存在, Rh(III) 络合物呈现黄色、红色或红棕色。

4.7.1 卤素离子、硫氰酸根离子及氰离子生成的络合物

$K_3[Rh(NO_2)_6]$ 与 KHF_2 共熔, 生成 $K_2[RhF_5]$, 阴离子 $[RhF_5]^{2-}$ 可能是二聚体或多聚体。 $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ 与稀盐酸共热, 得到多种络离子 $[RhCl_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)+}$ 。250℃时加热 $K_2[RhCl_5 \cdot (H_2O)]$ 生成 $K_3[RhCl_5]$, 它很可能是 $K_4[Rh_2Cl_{10}]$ 。 $RhBr_3$ 与 KBr 溶液相互作用的主要产物是淡红棕色的 $K_3[Rh_2Br_5]$ 。 $[RhBr_6]^{3-}$ 仅以 $Na_3[RhBr_6] \cdot 12H_2O$ 的形式生成具体的盐。

$K_3[RhCl_6]$ 溶液与 $KSCN$ 溶液共同加热, 生成红色 $K_3[Rh(SCN)_6]$ 。经过一系列研究, 证明 SCN^- 的配位原子为硫。 KCN 与 $(NH_4)_3[RhCl_6]$ 共熔, 制得淡黄色 $K_3[Rh(CN)_6]$ 。

4.7.2 含氧配体的络合物

蒸发 $RhCl_3$ 的 $HClO_4$ 溶液, 生成黄色的高氯酸盐 $[Rh(H_2O)_6](ClO_4)_3$ 。在黄色的硫酸盐 $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 和在 Rh(III) 矾中也存在 Rh(III) 的水合离子。早在 1860 年已制得红色 $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$, 但直到现在, 还未弄清其结构。一些人估计它是一个络合物。草酸盐与 $RhCl_3$ 反应可制得 $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ 的碱金属盐。络合物 $K_3[Rh(C_2O_4)_3] \cdot 4 \frac{1}{2} H_2O$ 可拆分出旋光异构体。经过核磁

共振谱的研究, 进一步确定 $K_3[Rh(C_2O_4)_3] \cdot 4 \frac{1}{2} H_2O$ 实际上是

$K_6[Rh(C_2O_4)_2(C_2O_4H)(OH)] [Rh(C_2O_4)_3] \cdot 8 H_2O$, OH^- 和 $C_2O_4H^-$ 处于顺式位置。 $RhCl_3$ 与碱金属草酸盐反应, 生成 $K_3[Rh(C_2O_4)_3] \cdot 8H_2O$ 的同时, 还生成顺式和反式的 $[Rh(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ 。利用它们对阴离子交换树脂结合能力的差别, 可以把它们分开。反式- $[Rh(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ 与 Deacidite FF 树脂的结合力很弱, 用水即可把它自树脂上洗下, 然后再用稀 KCl 溶液洗

下顺式- $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ，最后用饱和氯化钾溶液洗下 $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 。顺式及反式- $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ 都是黄色的。KCl 与顺式- $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ 作用，生成顺式- $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]^{3-}$ ，它是绿色化合物，加热顺式异构体的溶液，得到橙色反式异构体。

合成了一系列铑 (III) 的各种磷酸根络合物： $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6\text{ADP}$ ， $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6\text{ATP}$ 等 (ADP 为腺苷二磷酸；ATP 为腺苷三磷酸)。生物细胞中含 $\text{Mg}(\text{II})$ 的 ATP, ADP 等二或三磷酸根络合物，这些络合物参与了生物化学过程。溶液中，这类络合物的配体进行着很快的配体交换反应，难于研究其动力学性质。曾经使用 $\text{Cr}(\text{III})$ 或 $\text{Co}(\text{III})$ 的类似络合物作模型进行研究，以便了解 $\text{Mg}(\text{II})$ 的这类络合物的性质，但不理想。 $\text{Co}(\text{III})$ 类似络合物中 NH_3 (或类似配体) 不为酶所接受。 $\text{Rh}(\text{III})$ 的类似络合物是反磁性的化合物，不易被氧化或还原，更适宜作酶的活性区域探测器^[20]。

铑 (III) 与 4, 4'-癸二酰基-双-(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮) (简称 DBPMP) 生成 1:1 的络合物，可用于极谱分析测定铑 (III)。在此络合物中，铑 (III) 的配位数为 6，与 6 个配位氧原子构成八面体^[21]。

石油亚砷价格便宜，来源丰富，是萃取分离铂系金属较有前途的萃取剂。石油亚砷用亚砷基团的氧原子与铑 (III) 形成配位键，所得络合物可萃取进入有机相^[22]。

4.7.3 含硫或硒配体的络合物

用 KHSO_3 处理 $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ ，生成 $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，用红外光谱研究 $\text{K}_3[\text{M}(\text{SO}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Rh}(\text{III}), \text{Co}(\text{III})$)，发现 SO_3^{3-} 在两个金属离子间成桥，联结的可能方式有两种：



如在 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_3]^{3-}$ 和 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_3]^{2-}$ 中，当

SO_3^{2-} 作为一齿配体时,其配位原子为硫。根据这一事实,我们认为,当 SO_3^{2-} 作为双齿配体时, SO_3^{2-} 的配位原子可能是一个氧原子和一个硫原子,前面所列的 $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的两种成桥结构中,后面一种似乎更合理一些。

硫脲能将 Cu(II) 还原为 Cu(I) , 能把 Au(III) 还原为 Au(I) , 把 Pt(IV) 还原为 Pt(II) , 但是它不能还原 Rh(III) 。含 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 的溶液与硫脲 (thu) 共热, 制得 Rh(III) 的络合物 $[\text{Rh}(\text{thu})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Rh}(\text{thu})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 及 $[\text{Rh}(\text{thu})_3\text{Cl}_3]$ 。

由二烷基硫化物或硒化物与 RhX_3 作用, 可制得一系列络合物如 $\text{RhX}_3(\text{SEt}_2)_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{Rh}_2\text{Br}_6(\text{SEt}_2)_4$, $\text{RhCl}_3(\text{SMc}_2)_3$ 和 $\text{RhCl}_3(\text{SeR}_2)_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$)。

含噻吩的席夫碱 (TAOT) 与一些金属离子生成络合物后, 噻吩中的硫有可能参与配位。合成并研究了 TAOT 与一系列金属离子生成的络合物 $\text{Rh}(\text{TAOT})\text{Cl}_3$, $\text{Ru}(\text{TAOT})_3$, $\text{Pd}(\text{TAOT})\text{Cl}_2$, $\text{Ir}(\text{TAOT})\text{Cl}$ 和 $\text{Pt}(\text{TAOT})\text{Cl}$ 等后, 确定噻吩环的硫确实参与了配位。每个 TAOT 提供 4 个配位原子 (两个硫原子、两个氮原子)^[24]。

4.7.4 含氮配体的络合物

Rh(III) 的氨络合物种类很多, 配位数都是 6。可以有从 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 到 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 各种类型的络合物。

六氨合物

在密闭管子中, 将氨水和 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的混合物加热, 生成无色的 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。由 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ 与相应的酸反应, 即可制得其他阴离子的络合物。 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 与双齿配体 (乙二胺、1,2-二胺基丙烷、1,2-二胺基戊烷、1,2-二胺基己烷、1,2-二胺基环戊烷和 1,2-二胺基环乙烷等) 反应, 生成 $[\text{Rh}(\text{diam})_3]\text{Cl}_3$ (diam 代表前面所列双齿配体)。还合成了 2, 2'-联吡啶络合物 $[\text{Rh}(\text{biPy})_3](\text{ClO}_4)_3$ 。 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 与三齿配体 (1,2,3-三胺基

丙烷、二乙基三胺和 2,2',2''-联三吡啶)相互作用,生成含三齿配体的 Rh(III) 络合物。

五氨合物

$\text{RhCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 和氨水(或碳酸铵溶液)共热,即得 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 。它微溶于水,几乎不溶于盐酸。利用这个性质可以从钇、铈和铂中分离铑。氧化银作用于 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, 生成 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ 。在 0°C 时, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ 和亚硝酸盐的酸性溶液发生反应,得到 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}$ 与 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ 互为键合异构体。按照类似的配体取代反应,可以制得一系列 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{NCS}, \text{N}_3, \text{NO}_3, \text{ONO}, \text{NO}_2, \text{OH}$ 及 RCO_2) 型的络离子。

四氨合物

以 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 作原料,用适当量的酸与之反应;或者以 $[\text{RhX}_6]^{3-}$ 为原料,用适当量胺与之反应;也可由 $[\text{RhL}_4\text{X}_2]^+$ ($\text{L} =$ 胺类, $\text{X} =$ 酸根)出发,用不同的胺取代络合物中的 L ,或用不同的酸根取代络合物中的 X ,以上这些方法皆可以制得铑(III)的四氨合物。已合成的四氨合物有 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 、 $[\text{RhPy}_4\text{X}_2]\text{X}$ 、 $[\text{RhbiPy}_2\text{X}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 和 $[\text{RhPhen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 等。这些络合物都是反式的。还合成了顺式-和反式- $[\text{RhL}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{en}$ 、联吡啶、四甲基乙二胺、 $\frac{1}{2}$ 三乙基四胺)。

三氨合物

已合成的三氨型络合物有 $\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2$), $\text{Rh}(\text{RNH}_2)_3\text{Cl}_3$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$), RhPy_3X_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{NO}_2, \text{SCN}$), $\text{RhPy}_3\text{X}(\text{C}_2\text{O}_4)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 和 $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH} = \text{乙撑亚胺}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$ 等。除硝基络合物是无色的之外,其它络合物都有由黄至红的颜色。

二氨合物

二氨合物可以 $[\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]]$, $\text{PyH}[\text{RhPy}_2\text{Cl}_4]$, $\text{PyH}[\text{RhPy}_2\text{Br}_4]$ 及 $\text{NH}_4[\text{RhPy}_2(\text{NO}_2)_4]$ 为代表。在第一个络合物中, 有一个 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 是双齿配体, 另外两个 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 是一齿配体。

一氨合物

这类络合物较少, 已合成红色的 $\text{K}_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ 和 $(\text{PyH})_2[\text{RhPyBr}_3]$, 这两个络合物的稳定性都很差。

4.7.5 膦和肟的络合物

在乙醇中, 三取代膦和肟与 RhCl_3 反应, 生成黄色的电中性络合物 $\text{Rh}(\text{MR}_3)_3\text{Cl}_3$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$; $\text{R} =$ 脂肪基或芳香基)。这类络合物的偶极矩较大, 约为 7D, 表明它们都具有反式结构。在 $\text{mer-}[\text{RhCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ 中, 膦的反位效应是很强的, 处于其反位的氯很不安定, 当此络合物与 AgPF_6 和 CO 反应时, 氯即被 CO 取代, 生成 $[\text{RhCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{PF}_6^{[24]}$ 。

4.7.6 羰基化合物

RhF_3 与 CO 反应, 生成二聚体 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{F}_3]_2$ 。将 $[\text{NBu}_4][\text{Rh}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 和 HI 的甲醇溶液加热, 即可制得 $[\text{NBu}_4][\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_4]$ 。用卤素氧化 $\text{Rh}(\text{I})$ 的羰基化合物 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{MR}_3)_2$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{R} =$ 芳香基), 生成 $\text{Rh}(\text{III})$ 羰基化合物 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{MR}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。用类似方法可制得 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2$ 。 $\text{Rh}(\text{I})$ 羰基化合物 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PBu}_3)_2$ 与氯甲烷或碘甲烷发生氧化加成反应, 生成 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Me}(\text{PBu}_3)_2\text{ClX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$)。

4.7.7 氢作配体的络合物

过量 KCN 与 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 反应, 生成反式络合物 $\text{K}_2[\text{HRh}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})]$ 。在溶液中, $\text{Rh}(\text{I})$ 的络合物 $\text{Rh}(\text{MPh}_3)_3\text{Cl}$ ($\text{M} =$

P, As, Sb) 与 HCl 发生氧化加成反应, 生成 Rh(III) 的络合物 $\text{HRh}(\text{MPh}_3)_3\text{Cl}_2$ 。在氯仿溶液中, 氢气与 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 反应, 生成 $\text{H}_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$ 。向 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]_2$ 的二氯甲烷溶液中通入氢气即生成含氯桥的二聚体 $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]_2$ 。

1. 环戊二烯络合物

在 Rh(III) 的三-烯丙基络合物 $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ 中, 烯丙基与 Rh(III) 是通过 π -键结合在一起的. 非定域的烯丙基体系是一个 3 电子给予体, 如果把它看成是一个阴离子 C_3H_5^- , 它就是一个 4 电子给予体系. 合成了 Rh(III) 的一系列烯丙基络合物: $\text{Rh}(\text{RC}_3\text{H}_4)\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$), $[\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Py}]^+$, $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 和 $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}$.

$\text{HRh}(\text{AsMePh}_2)_3\text{X}_2 (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$ 与汞盐反应, 生成 νHgRh

$(\text{AsMePh}_2)_3\text{X}_2(\text{y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OAc})$. 这个络合物能稳定存在于空气中. 它含有 $\text{Rh}-\text{Hg}$ 键.

氢化物 $\text{Me}_3\text{MH}(\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$ 与 $[\text{RhCP}(\text{CO})_2]$ 反应, 生成一系列含 $\text{Rh}-\text{M}$ 键的络合物. 这一类反应把铑的配位化学引入了一个新的领域^[25].

4.8 铑(IV)的络合物

Rh(IV) 的络合物相当少, 而 Ir(IV) 则有相当多的络合物.

用硫酸铑(III)的硫酸溶液进行电镀时, 在阳极产生绿色铑(IV)的络合物. 此变化的机制目前还不十分清楚^[26].

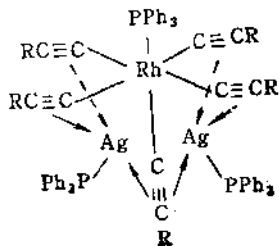
F_2 或者 BrF_3 与 $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ 反应, 生成黄色的 $\text{K}_2[\text{RhF}_6]$. 在室温时, 它的磁矩为 2.0BM, 表明它有一个未成对电子. 用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 处理 $\text{Cs}_3[\text{RhCl}_6]$ 溶液, 沉淀出暗绿色顺磁性的 $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_6]$. $\text{K}_2[\text{RhF}_6]$ 可被水完全水解, 而 $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_6]$ 与水反应, Rh(IV) 被还原为 Rh(III) , Cl^- 被氧化成 Cl_2 .

金属铑与 Na_2CO_3 共熔可生成 Na_2RhO_3 .

4.9 铑(V)的络合物

在 IF_5 溶液中, $[\text{RhF}_5]_2$ 和 CsF 互相作用, 生成暗红色的 $\text{Cs}[\text{RhF}_6]$.

$[\text{AgC}\equiv\text{CCl}_2\text{F}_2]$ 与 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ 反应, 得到杂核三金属络合物. 此络合物很特殊, 它含有 Rh(V) 及 Ag(0) , 这是罕见的情况^[27].



4.10 铑(VI)的络合物

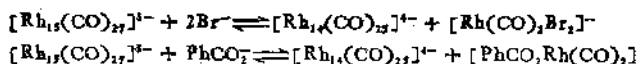
在浓 KOH 溶液中用 Cl_2 氧化 RhO_2 , 生成蓝色晶体 K_2RhO_4 . 关于这个化合物中铑的价态尚有争论。

4.11 含有羰基的簇状化合物

已合成铑的若干种含羰基的簇状化合物, 有的化合物含有不同价态的铑, 有的化合物所含的铑, 价态不便确定。列此一节, 专门加以讨论。

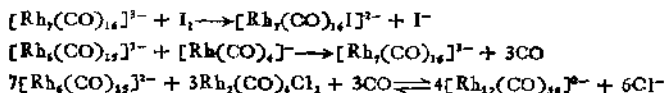
过渡金属羰基簇状化合物可以作为催化剂或者物体表面的模型, 因此, 研究它们的兴趣大为增长。主要兴趣集中在包含 4 个以上金属原子的簇状化合物上。寻找合成簇状化合物的方便方法是重要的研究方向。

以 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 为原料, 在常压下或高压下合成了 $[\text{Rh}_3(\text{CO})_9]^{3-}$, $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{22}]^{3-}$ 与 Br^- 或腈类等反应, 可转化为其它簇状化合物^[21]。



在 50°C 时, 在四氢呋喃中令 $[\text{Et}_4\text{N}]\text{I}$ 与 $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ 反应, 生成 $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{I}]^-$. 经过较长时间反应, 可能生成 $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}\text{I}_2]^{2-}$ 等不稳定的离子, 红外光谱上出现一些新的吸收带。最后产物包含 $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{13}\text{I}]^-$, $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{I}_2]^-$ 和褐色 $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{15}\text{I}]^{2-}$. $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ 与 $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ 也可发生类似反应^[22]。

铑的许多羰基簇状化合物可以互相转化:



这些簇状化合物的结构都相当复杂。例如: $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{15}\text{I}]^{2-}$ 的 7 个铑原子构成一个十面体 (或称带帽八面体), 3 个铑各单独

联结 2 个羰基,其余 4 个铑各单独联结一个羰基,余下的羰基都是多向桥,有的羰基联结两个铑,有的羰基联结 3 个铑,碘也成桥原子,联着两个铑^[30]。在这个化合物中,五个铑的价态可定为零,但有两个铑的价态难于确定。

羰基作为成桥基团与金属相连接时,已知有 6 种结合方式(参阅 2.4.1 节)。根据已获得的结构数据,确知了一系列铑络合物中羰基成桥连结两个金属的方式。这些铑络合物为 $[\text{Rh}_{12}(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{20}]^{2-}$, $\text{Rh}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, $\text{Rh}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ 等^[31]。

在 P^1OH 中使 $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ 与氢反应,首先生成 $[\text{Rh}_6\text{H}(\text{CO})_{15}]^-$,最终产物中,有 $[\text{Rh}_{13}\text{H}_3(\text{CO})_{24}]^{2-}$,此阴离子有一特点,其中有 1 个铑原子与其余 12 个铑原子成键。这种情况是极少见的。

近年来决烃取代的过渡金属同核或异核金属羰基簇状化合物的研究进展迅速。一个原因是此类化合物可作为金属表面化学吸附小分子的模型,还可作为碳—碳三键活化的模型。另一个原因是乙炔是有机化学工业的重要原料。已合成的此类含铑簇状化合物较少: $(\text{CP})_3\text{Rh}(\text{CR})_2$, $(\text{CP})_3\text{Rh}_3(\text{CO})(\text{C}_6\text{Ph}_2)$, $(\text{CP})_3\text{Rh}_3(\text{CO})[\text{C}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, $\text{RhAg}_2(\text{PPh}_3)(\text{C}_2\text{C}_4\text{F}_5)_2$ 等。对这几个簇状化合物的结构已作了详细的研究^[32]。

还合成了一类结构复杂、性质特殊的簇状羰基合铑碳化物:如 $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{19}\text{C}$ 。

铑的许多原子簇化合物如: $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$, $[\text{Rh}_9\text{P}(\text{CO})_{21}]^{2-}$, $[\text{Rh}_{10}\text{S}(\text{CO})_{22}]^{2-}$, $[\text{Rh}_{10}\text{P}(\text{CO})_{22}]^{3-}$, $[\text{Rh}_{11}(\text{CO})_{23}]^{3-}$, $[\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{24}]^{4-}$, $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ 及 $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_{-n}]^{n-}$ 等,用 $9N-L$ 规则计算价电子数,结果缺乏简洁性和直观性,而用 $9N-L+P$ 规则计算价电子数,则克服了以上缺点。有少数铑的原子簇化合物,如 $[\text{Rh}_9(\text{CO})_{19}]^{3-}$ 及 $[\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{25}]$,使用 $9N-L+P$ 规则,所得结果仍不理想^[33]。

前面所讨论的簇状化合物中,有一些是优良的催化剂。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar Jr., H. J. Emeleus, Sir Ronald Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, Pergamon Press, 1233, 1973.
- [2] S. I. Ginzberg and N. A. Ezerskaya, "Analytical Chemistry of Platinum Metals", John Wiley & Sons, Inc., 1975.
- [3] R. S. Dickson, et al., *J. Organomet. Chem.*, **295**, 109(1985).
- [4] H. Ogoshi, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 6461(1975).
- [5] E. R. Hammer, et al., *J. Organomet. Chem.*, **138**, 246(1977).
- [6] Gen-Etsu Matsubayashi, et al., *Polyhedron*, **4**, 419(1985).
- [7] S. Z. Goldberg, et al., *Inorg. Chem.*, **14**, 1650(1975); J. A. Kaduk, et al., *Inorg. Chem.*, **14**, 3070(1975).
- [8] A. R. Sanger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 893(1975).
- [9] P. E. Garrou, et al., *J. Organomet. Chem.*, **69**, 445(1974).
- [10] G. Ingrosso, et al., *J. Organomet. Chem.*, **84**, 75(1975).
- [11] E. Maurer, et al., *Helvet. Chim. Acta*, **65**, 26(1985).
- [12] A. Salzer, et al., *Helvet. Chim. Acta*, **65**, 114(1985).
- [13] B. Longato, et al., *J. Organomet. Chem.*, **88**, C7(1975).
- [14] S. Bresadola, et al., *Coord. Chem. Rev.*, **16**, 19(1975).
- [15] B. Walther, *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 67(1984).
- [16] E. B. Boyar, et al., *Coord. Chem. Rev.*, **50**, 109(1983).
- [17] B. J. McCormick, et al., *Coord. Chem. Rev.*, **54**, 99(1984); H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol. 23, p. 253, Academic Press, 1980.
- [18] B. R. James, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 6225(1974).
- [19] J. P. Farr, et al., *Inorg. Chem.*, **22**, 1229(1983).
- [20] L. Lin, et al., *Inorg. Chem.*, **23**, 988(1984).
- [21] 卢文等, 贵金属, **10**(3), 8(1989).
- [22] 马达弟等, 贵金属, **11**(1), 1(1990).
- [23] M. Athar, et al., *Ind. J. Chem.*, **22A**, 1055(1983).
- [24] H. C. Clark, et al., *Inorg. Chem.*, **14**, 2133(1975).
- [25] R. Hill, et al., *J. Organomet. Chem.*, **84**, C31 (1975); *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2622(1975).
- [26] 骆汝简等, 贵金属, **9**(2), 1(1988).
- [27] M. R. Churchill, et al., *Inorganic Chem.*, **14**, 2630(1975).
- [28] J. L. Vidal, et al., *Inorg. Chem.*, **21**, 438(1982).
- [29] S. Martinengo, et al., *J. Organomet. Chem.*, **88**, 375(1975).
- [30] B. T. Heaton, et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 523(1975).
- [31] R. Colton, et al., *Coord. Chem. Rev.*, **31**, 1(1980).
- [32] E. Sappa, et al., *Chem. Rev.*, **83**, 203(1983).
- [33] 陈东等, 高等学校化学学报, **10**(11), 1071(1989).

(马 新)

28.5 铱^[1,2]

5.1 铱的化学概要

铱是一种具有很高比重的银白色金属,其比重为 22.65, 仅略低于锇(22.7)。硬度比铂还高,性脆,所以很难承受机械加工。铱

表 5.1 铱的电极电位

反 应 式	电位 (V)
$\text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2\text{Ir} + 6\text{OH}^-$	0.098
$\text{IrCl}_6^{3-} + 3\text{e} = \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	0.77
$\text{IrBr}_6^{3-} + \text{e} = \text{IrBr}_6^{4-}$	0.99
$\text{IrCl}_6^{3-} + \text{e} = \text{IrCl}_6^{4-}$	1.017
$\text{IrO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Ir}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.16
$\text{IrO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{IrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.61

表 5.2 铱的氧化态

氧化态	配位数	例 子
Ir(-II)	3	$\text{Ir}(\text{NO})_2\text{PPh}_3$
Ir(-I)	4	$\text{K}[\text{Ir}(\text{PF}_6)_4]$
Ir(0)	4	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$
Ir(I)	4	$[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$
	5	$[\text{HIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$
Ir(II)	4	$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$
	5	$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]$
Ir(III)	5	$[\text{H}_3\text{Ir}(\text{AsPh}_3)_3]$
	6	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$, $[\text{IrCl}_6]^{3-}$
		$[\text{H}_3\text{Ir}(\text{AsPh}_3)_3]$
Ir(IV)	6	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$
Ir(V)	6	$[\text{IrF}_6]^-$
Ir(VI)	6	$[\text{IrF}_6]$

对酸的化学稳定性很高,不溶于普通的酸,甚至不溶于王水,只有当强氧化剂,如 NaClO_3 存在时加热到 120°C 的情况下才与盐酸反应。粉状的铱在赤热情况下与氧化合生成 IrO_2 , 块状的则只生成氧化膜。在高温时铱能与氯反应生成 IrCl_3 , 在加热的海绵状铱与氯酸钾混合物上通以氯气则可得到黑色的晶体 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ 。

铱的部分电极电位和氧化态列于表 5.1 和表 5.2 中。

铱的氧化态 (I) 和 (III) 是重要的,其它氧化态的化合物则为数甚少。

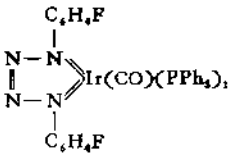
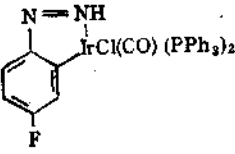
铱不生成水合阳离子。铱 (III) 与各种配体能生成络阳离子、络阴离子及电中性络合物,其配位数均为 6。平面四方形的 Ir(I) 络合物与 Rh(I) 的类似,如它的 CO 、烯烃、膦、胂及混配络合物能进行氧化加成反应而得到配位数为 6 的 Ir(III) 络合物。特别重要的是 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$, 它能进行各种反应,其中一些反应在催化作用中是很重要的。

表 5.3 铱及其化合物的热力学数据

物 质	状 态	$\Delta H^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1})$
Ir	气	690.4	644.3	193.5
Ir	固	0	0	36.4
IrCl	固	-93.3	-82.8	
IrCl_2	固	-179.07	-141.0	
IrCl_3	固	-257.3	-190.8	
IrCl_4^-	水溶液	-779.9	-563.6	
IrCl_6^-	水溶液	-648.5	-465.3	
IrF_6	液	-543.9		
IrO_2	固	-167.8	-117.2	
IrS_2	固	-125.5	-127.2	
IrS_3	固	-213.4	-208.4	143.5

铱及其某些化合物的热力学数据和某些络合物的 X 射线结构参数列于表 5.3, 表 5.4 中。

表 5.4 铱络合物的 X 射线结构参数

化 合 物	R	备 注
$[\text{Ir}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$	0.030	对 Ir 是扭曲的四面体,因亚硝基键是直线型 ($\angle \text{IrNO} = 174.1^\circ$) 它作为 Ir^- 的 NO^+ 络合的化学式 ^[7]
$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{MCO}$	0.098	Ir 在三角双锥的中心,两个顶点是磷, CO 和 CS 与 Ir 在同一平面 ^[4]
$[\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$	0.038	对每个 Ir 是带有桥联 PPh_3 基团的不规则四面体 短的 Ir—Ir 距离 (255.4pm) 表示相互作用强 ^[3]
$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{N}_4\}]$	0.049	含有一个与 Ir 配位的 1,4-二对氟苯基四嗪环 $\text{N}_1\text{—N}_2$ 及 $\text{N}_3\text{—N}_4$ 基本是单键 (140.0 及 135.0pm) ^[7]
	0.058	八面体的 Ir, SCN 基不完全是直线型 ($\angle \text{SCN} = 174.2^\circ$; $\angle \text{IrSC} = 109^\circ$)
$[\text{Ir}(\text{NCS})(\text{CN})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$	0.032	基本上是八面体的,硫氰根是 N 键到 Ir 上, N—C—S 键是线状的 ^[7]
$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{H})]\text{BF}_4$	0.032	含有一个邻位被金属取代的芳基二亚胺的一半,由于五元环强使在铱上成为 77° 角而使铱成为扭曲的八面体型配位 ^[7]
		
$\text{Ir}_3\text{Mg}_{11}$		立方结构,与 $\text{Rh}_3\text{Mg}_{11}$ 同晶

5.2 铱的二元化合物

5.2.1 卤化物

270℃ 下铱与氟反应能制得 IrF_6 ，它与 OsF_6 类质同晶，常温时磁矩为 2.90BM，90K 时为 2.7BM，在自由臭氧存在下能被水分解。380℃ 时氟与铱反应得到四聚体的五氟化物 $[\text{IrF}_5]_4$ ，它与 $[\text{RuF}_5]_4$ 类质同晶，273℃ 时磁矩为 1.3BM，90K 时降至 0.7BM，用六氟化物与铱反应可制得 IrF_3 ， IrF_3 与金属铱反应形成 IrF_4 ，在加热情况下它分解为 IrF_3 和 $\text{IrF}_5^{[9]}$ 。

在高于 450℃ 温度下在氯气流中加热金属铱可制得三氯化铱

表 5.5 卤化物及硫化化合物

化合物	颜色	备 注
IrF_6	黄	熔点 44℃；沸点 53℃；八面体； μ 2.90BM
$[\text{IrF}_5]_4$	黄	熔点 104℃；与 $[\text{RuF}_5]_4$ 类质同晶； μ 1.3BM
IrF_3	黑	六方密堆积
IrCl_3	红	八面体；500℃ 时由 $\text{Ir} + \text{Cl}_2$ 形成
IrBr_3	红棕	由 $\text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{HI}$ 形成
IrI_3	红棕	
$\text{IrCl}(\text{?})$	深红	
$\text{IrBr}(\text{?})$	深棕	
$\text{IrI}(\text{?})$	黑	
IrS_2	灰黑	600℃ 时由 $\text{IrCl}_3 + \text{S}$ 而得(闭管反应)
IrSe_2	灰白	600℃ 时由 $\text{IrCl}_3 + \text{Se}$ 制得(闭管反应)
IrTe_2	深灰	700℃ 时由 $\text{IrCl}_3 + \text{Te}$ 制得(闭管反应)
IrO_2	黑	金红色晶格，至 1100℃ 是稳定的
IrS_2	灰	$\text{Ir} + \text{S}$ 加热；黄铁矿型晶格
IrSe_2	灰	600℃ 下由 $\text{IrSe}_3 + \text{H}_2$ 制得
IrTe_2	灰	600℃ 下由 $\text{IrTe}_3 + \text{H}_2$ 制得
Ir_2O_3	棕	$\text{K}_3[\text{IrCl}_6] + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 加热制得；>400℃ 分解
Ir_2S_3	棕	由 $\text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ 制得
Ir_2Se_3	黑	由 $\text{IrCl}_3 + \text{H}_2\text{Se}$ 制得
$\text{IrS}(\text{?})$	深绿	在 CO_2 中加热 IrS_2 而得

IrCl_3 。曾有报道说它有两种红色的变体，均不溶于水，仅能困难地溶于王水中而生成 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 。在氯化氢中加热 $\text{Ir}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 可得到暗绿色的 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，它溶于水生成酸性暗绿色溶液。此水合物可用作制备各种铱络合物的原料。

在 8atm 及 570°C 下，在密封的管子中将溴与铱共热制得灰褐色粉末状 IrBr_3 。若将 $\text{IrO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶于氢溴酸可以制得橄榄绿色的 $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，它在 100°C 时脱水。

$\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 与氢碘酸反应可以得到深黄色的 $\text{IrI}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ， 100°C 时转变为 $\text{IrI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。在真空中加热到 $200-250^\circ\text{C}$ 得到深棕色无水三碘化铱晶体。 IrI_3 微溶于水，但能溶于热碱溶液。在 440°C 时在 HBr 气流中加热 IrBr_3 得到红棕色粉末状的 IrBr_3 。在 330°C 时在 HI 中加热 IrI_3 时生成 IrI_2 。这些产物是否真是 $\text{Ir}(\text{II})$ 卤化物尚需进一步证明。

5.2.2 氧和硫族化合物

已确证的氧化物是 IrO_2 和 IrO_3 。据报道三氧化物可由金属铱与 KOH 及 KNO_3 或 Na_2O_2 共热而制得，但从未自碱中分离出单独的产物，氧含量常低于理论值。它是一个很强的氧化剂。该物质很可能是过氧化物。 IrO_3 不存在于固态，在约 1200°C 时它存在于气态中^[9]。

将铱粉在空气或氧中加热能得到二氧化铱。小心地加碱于 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 的热溶液中至棕色恰好转变为蓝色，将所得的蓝色沉淀在真空中干燥成蓝色粉末，它相当于 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 或 $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，在氮气存在下加热至 350°C 时脱水生成黑色的 IrO_2 。氢氧化铱 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 不溶于碱，能溶于 HCl 生成 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ ；在 HBr 中生成 $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ 。

在无水状态下将 $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ 与 Na_2CO_3 一起加热可制得无水三氧化二铱。在 1atm 的 CO_2 下，在 $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ 溶液中加入 KOH 可得 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀，颜色从黄绿变到蓝黑。三氧化二铱不如二氧化铱稳定，也不能制得很纯的产物。因为水合物常留有吸附

碱,且在高于 400°C 时会开始分解放出氧而得到 IrO_2 与 Ir 的混合物。 $\text{Ir}(\text{OH})_3$ 微溶于碱,能溶于无机酸,但硝酸使其氧化为 IrO_2 。

在抽空的容器中用过量的硫族单质与 IrCl_3 共热可制得 IrS_3 , IrSe_3 , IrTe_3 等化合物。硫化物有特别高的惰性,与王水不反应,硒化物及碲化物仅与煮沸的王水缓慢作用。

从单质能直接制得二硫化物 IrS_2 。在 600°C 时用氢还原 IrSe_3 及 IrTe_3 能得到 IrS_2 及 IrTe_2 。加热 IrS_2 或在 Ir_2O_3 的酸性溶液中通入 H_2S 能得到 IrS_3 。在赤热时由单质可制取 Ir_2S_3 ,也可在 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的热溶液中通入 H_2S 来制取。它很稳定,不与硝酸反应,但能缓慢地溶于王水中。

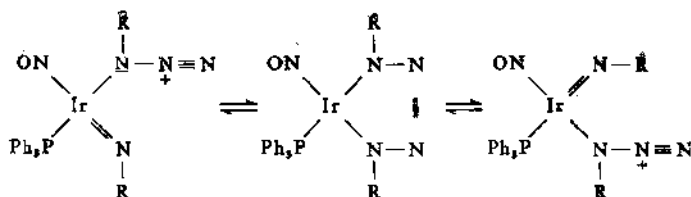
在 CO_2 中将 IrS_2 加热曾得到深蓝色的不活泼的 IrS 。

5.3 铱(—II)的络合物

用二氧化氮作用于氢络合物 $\text{H}_3\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$ 可以得到紫色的亚硝基络合物 $\text{Ir}(\text{NO})_2\text{PPh}_3$, 此化合物的磁矩为 1.4BM 。如果把亚硝基看作是 NO^+ , 则此化合物在形式上含有 $\text{Ir}(-\text{II})$ 。

5.4 铱(—I)的络合物

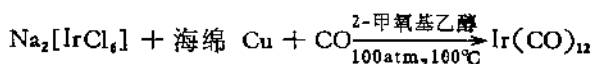
在乙醚中用钾汞齐与 $\text{HIr}(\text{PF}_6)_4$ 反应生成三氟化磷络合物 $\text{K}[\text{Ir}(\text{PF}_6)_4]$ 。 $\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 与卤化锂反应得到棕色的 $[\text{Ir}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PPh}_3)_2](\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$, 这3个络合物的 $\nu_{(\text{N}-\text{O})}$ 出现在低频率处,表明 NO 可能是成桥基团 ($1540-1490\text{cm}^{-1}$)。用 NO 处理 $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3]\text{ClO}_4$ 生成蓝紫色的 $[\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^- \text{ClO}_4^-$, 三苯基膦取代其中的一个 NO 基,则得到橙黄色的电中性络合物 $[\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$ 。在苯中 $[\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$ 与对甲苯磺酰叠氮化物反应生成 $[\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3(\text{N}_2\text{R}_2)](\text{R} = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})^{[10]}$ 。 ^1H 核磁共振数据表明在溶液中有如下平衡:



与 HCl 反应生成新的亚硝基产物 $[\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, 这符合于链断开的情况。当 NO 作用于 $[\text{HIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 则生成橙黄色的 $[\text{Ir}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 。在所有这些亚硝基化合物中, NO 为亚硝酰正离子 NO^+ , 则在各该化合物中的 Ir 原子的式氧化态为 -1。

5.5 铱(0)的络合物

在羰合物中铱为零价。曾报道过两种羰合物 $[\text{Ir}(\text{CO})_4]_2$ 和 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, 它们是在 350atm 下对卤化铱(III) 进行羰基化反应 24—28h 制得的。氯化铱、溴化铱和碘化铱的羰基化温度分别为 140°C, 120°C 和 100°C。当用 $[\text{IrX}_6]^{3-}$ 和 $[\text{IrX}_4]^{2-}$ 盐时温度为 170—200°C 并需加入过量的铜和银, 常得到两种羰合物的混合物。利用 $[\text{Ir}(\text{CO})_4]$ 在乙醚及四氯化碳中有较大的溶解度可将它们分离。有一种合成 $\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ 的新方法, 产率达 70—80%^[12]:



$[\text{Ir}(\text{CO})_4]$ 是黄绿色的, 较不稳定, 对它的研究较少。

在 1atm 的 CO_2 中和 210°C 时, 黄色的 $[\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ 能升华。它是个四聚体, 铱原子占据在四面体的角顶, 红外光谱研究表明结构中没有成桥羰基。它与 CO 无反应, 但在 340atm 和 200°C 时与 CO 及 $\text{H}_2(1:1)$ 的混合物反应, 部分转变为 $[\text{HIr}(\text{CO})_4]^{[13]}$ 。

在高压下用红外分光光度法研究了 $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}\text{L}_4]$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{P}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$, PEt_3 或 PPr_3] 及 $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{L}_4]$ ($\text{L} = \text{PEt}_3$, PPr_3 , 或 PBu_3) 类型的膦取代簇状物与 CO 的反应^[14], 芳基及异丙基膦

衍生物在一定条件下分裂为双核的 $[\text{Ir}_2(\text{CO})_6\text{L}_2]$ 或 $[\text{Ir}_2(\text{CO})_7\text{L}]$ 。上述所有 $[\text{Ir}_n(\text{CO})_m\text{L}_3]$ 型的膦取代簇状物与 CO 和 H_2 的混合物反应则全部分裂为 $[\text{HIr}(\text{CO})_3\text{L}]^{122}$ 。

5.6 铱 (I) 的络合物

铱 (I) 化学有比较丰富的资料。铱 (I) d^8 络合物多数是平面正方形的, 含有 NO、CO、膦、双烯等配位体。具有氢配位及 SnCl_5^- 的五配位络合物也是已知的, 颇不常见的络合物例如 $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 具有四方锥形结构。

某些平面正方形 d^8 络合物与 Rh(I) 的络合物类似, 会发生氧化加成反应产生八面体的 d^6 络合物。最重要的络合物是 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 。它容易与 H_2 , Cl_2 , HCl 和 O_2 等反应生成八面体的 Ir(III) 络合物。它与叠氮化物反应生成 Ir(I) 络合物 $[\text{Ir}(\text{N}_3)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$, 与 SO_2 反应生成上述的五配位加合物 $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 。

膦络合物 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 及 $[\text{HIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ 用作加氢反应的催化剂。催化作用的机理是在加氢生成 Ir(III) 八面体络合物的同时发生了氢分子的均裂。但这两个络合物的催化效果不如 Rh(I) 络合物 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, 因为 Rh—H 键比 Ir—H 键更容易断开。

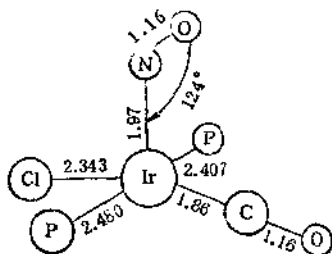
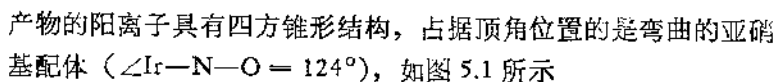
还知道 Ir(I) 有许多含 Ir—M 键 ($M = \text{Sn}, \text{Au}, \text{Hg}$) 的络合物。

5.6.1 亚硝基络合物

用 HX 与 $[\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ 反应得到红棕色的 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。由于此化合物的亚硝基伸缩频率很低 (约 1560cm^{-1}), 它们可能含有成桥的 NO。Vaska 化合物的亚硝基类即 $[\text{IrCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$, 可由 $[\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ 的氯化和非络合酸与 $[\text{IrHCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]$ 反应两种方法来制备^[6]。

$$\text{反式-}[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] + \text{RN}_3 \xrightarrow[\text{N}_2]{\text{CHCl}_3} [\text{IrX}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)_2] \xrightarrow{\text{NOBF}_4} [\text{IrX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2] \text{BF}_4$$

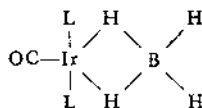
Vaska 络合物 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 与 NOBF_4 发生氧化加成反应:



5.6.2 臙絡合物

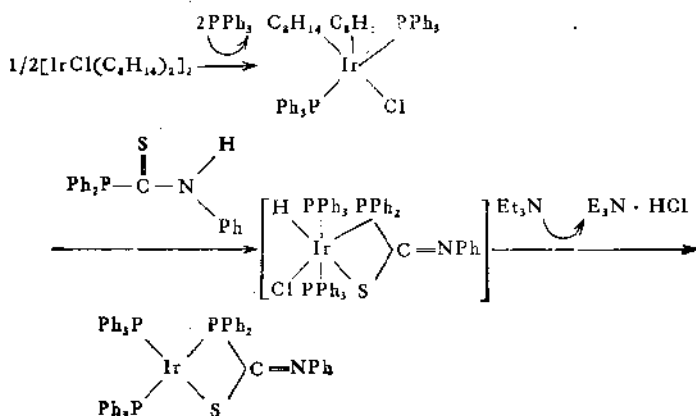
• 513 •

Cl (diphos = $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$), 它与多种配体反应生成五配位络合物 $[\text{Ir}(\text{diphos})_2\text{L}]^+$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PF}_3, \text{O}_2, \text{SO}_2$). 反式- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{siphos})_2]$ [$\text{Siphos} = \text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$] 与 NaBF_4 反应生成少见的四氢硼酸根络合物 $[\text{Ir}(\text{BH}_4)(\text{CO})(\text{Siphos})_2]^{[19]}$. 红外及 ^1H 核磁共振测定表明有氢桥结构如下:



在室温下 1-二甲基膦-1, 2-碳硼烷 ($\text{L} = \text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{PMe}_2$) 对 $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Cl}]_2$ 的加成反应生成黄色的 $[\text{IrClL}]$, 在环己烷中回流得到白色的在空气中稳定的粉末, 其化学式为 $[\text{IrHClL}_2(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{PMe}_2)]^{[22]}$.

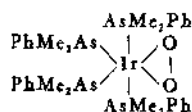
某些新的杂原子烯丙基式衍生物 $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{X})\text{NR}]^-$ ($\text{X} = \text{S}, \text{NR}, \text{O}$) 及 $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Q})\text{C}(\text{S})\text{NR}]^-$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{O}$) 能与 Ir(I) 的膦络合物反应生成稳定的络合物 $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{X})\text{NR}\}]$ (A) 及 $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Q})\text{C}(\text{S})\text{NR}\}]$ (B), 在其中配体是双齿的, 配位原子是 P 和 S. 其它原子的配位选择性是 $\text{S} > \text{NR} > \text{O}$. 如 $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPh}_2\}]$ 的生成是通过 $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{14})]$ 与 $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPh}_2]$ 的氧化加成反应这一中间过程的^[20]:



上文所得的络合物 (A) 及 (B) 与 CO 反应生成 $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{X})\text{NR}\}]$ 及 $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Q})\text{C}(\text{S})\text{NR}\}]$. 配体 $\text{L}(\text{L} = \text{PR}_3, \text{P}(\text{OR})_3 \text{ 或 } \text{AsR}_3; \text{X} = \text{BPh}_4, \text{PF}_6 \text{ 或 } \text{ClO}_4)$ 与 $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ 在乙醇中反应制得了一系列 $[\text{IrL}_4]\text{X}$ 和 $[\text{IrL}_5]\text{X}$ 类型的盐^[21]. 四配位的 $[\text{Ir}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]\text{BPh}_4$ 容易生成氧加合物, 但相应的铱类似物只能通过环辛烯络合物来制备, 反应如下:

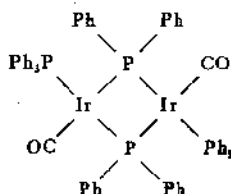
$[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}_2] + \text{AsMe}_2\text{Ph} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{MeOH}} [\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{AsMe}_2\text{Ph})_4]\text{BPh}_4$

它的红外光谱及 ^1H 核磁共振谱表明其结构如下:



在沸煮的 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PCy_3 ($\text{Cy} =$ 环己基) 与乙醇的混合物中通入 CO 制得三环己基膦衍生物 $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ ^[22]. 无 CO 时, 则生成 $[\text{IrX}_2(\text{PCy}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br).

在十氢化萘中从短时煮沸 $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 得到产率为 50% 的紫色沉淀. 根据 X 射线分析表明有二聚物生成, 结构如下^[23]:



5.6.3 羰基络合物

在 1atm 压力下, 使 1 水合三卤化铱 $\text{IrX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 CO 中加热到 150°C 制得三羰基卤化物 $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). 制备的容易顺序是 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ 是浅棕色的, $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Br}]$ 是朱古力色的, $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}]$ 是深棕色的. $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}]$

在空气中较稳定,被水分解为金属和一氧化碳^[24]。

阴离子羰基卤化物 $[\text{AsPh}_4][\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}_2]$ 是黄色的 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)。在 200°C 及 200atm 压力下使 $[\text{AsPh}_4][\text{IrBr}_6]$ 羰基化可得羰基溴络合物。用锌还原 $[\text{AsPh}_4][\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]$ 得到羰基碘络合物。红外光谱表明这些阴离子络合物具有顺式构型。也已分离得到双核阴离子络合物 $[\text{AsPh}_4][\text{Ir}_2(\text{CO})_4\text{Br}_3]$ 。

有很多羰基络合物含有胺、膦、肼或脒配体,这些络合物汇列于表 5.6 中。用 2-甲氧基乙醇或二甲基甲酰胺及甲醇作为羰基化试剂,可从水合 IrCl_3 与 PPh_3 制得 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{X}(\text{PPh}_3)_2]$ 。表 5.6 中所列大多数化合物可由 $\text{Ir}(\text{I})$ 或 $\text{Ir}(\text{III})$ 的羰基化物来制备。值得指出的是其中五配位化合物是很少的。

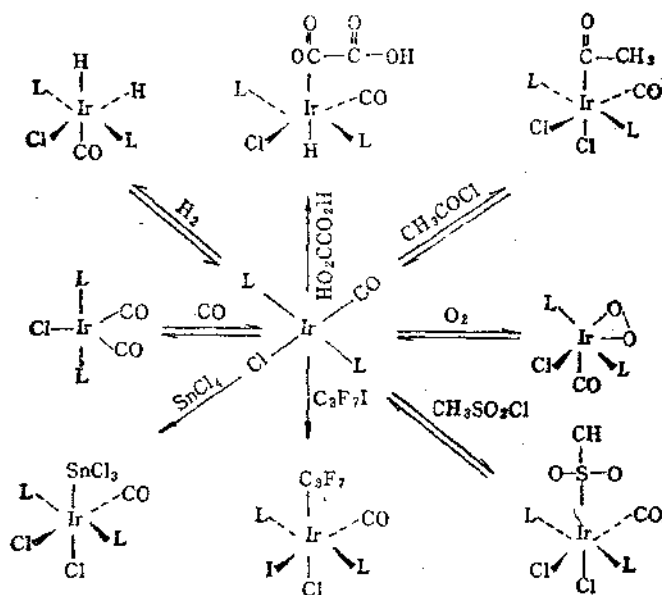
表 5.6 $\text{Ir}(\text{I})$ 含胺、膦、肼及脒的络合物

$[\text{Ir}(\text{CO})\text{XPPh}_3]_2$	$(\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$
$[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_3]$	
$[\text{Ir}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$	
$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}(\text{MPh}_3)]$	$(\text{M} = \text{P}, \text{As}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{MPh}_3)_2]$	$(\text{M} = \text{P}, \text{As})$
$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{XL}]$	$(\text{L} = \text{对-甲苯胺}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$
$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{ClL}]$	$(\text{L} = \text{Py}, \text{对-甲苯胺}, \frac{1}{2}\text{Pene}, \frac{1}{2}\text{bipy})$
$[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{MPh}_3)_2]$	$(\text{M} = \text{As}, \text{Sb})$
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{SbPh}_3)_2]^+$	
$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{diphos})_2]^+$	$(\text{diphos} = \text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$
$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{diphos})]$	
$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{RCO}_2)(\text{SbPh}_3)_3]$	$(\text{R} = \text{Me}, \text{Et})$
$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$	
$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{H}_2\text{S})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$	
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]^+$	$(\text{R}_3 = \text{Ph}_3, \text{Ph}_2\text{Me})$

特别值得注意的是含一个羰基配位的络合物 $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ 。它容易与两个配体加成生成八面体的 $\text{Ir}(\text{III})$ 络合物。虽然偶极矩测量表明其中的两个膦配体处于反位,但在加成反应中新进入的两个配体却在八面体中采取顺位,因为氯原子从原来平面四边形的位上移开了。 $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ 可以可逆地吸收

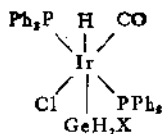
氢、氧和二氧化硫。虽然大多数这些反应是氧化加成生成 Ir(III) 八面体络合物，但与叠氮化物、硫化氢和二氧化硫的反应却生成 Ir(I) 络合物 $\text{Ir}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Ir}(\text{CO})(\text{H}_2\text{S})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ 和 $\text{Ir}(\text{CO})\text{-(SO}_2\text{)}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ 。对 SO_2 络合物的 X 射线结构测定表明它具有四方锥状结构，硫原子位于锥顶上，Ir—S 键距相当长，为 249pm，表明 Ir—S 键较弱，两个膦配体互处于反位。 $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ 的催化性能在前一节里已经讨论过了。

$[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 的某些加成反应如下：



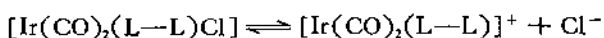
$[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 及 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ 在有高氯酸钠存在下的丙酮溶液中与通入的 CO 反应生成三羰基阳离子络合物 $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ ，它具有反式构型。这些 Ir(I)5 配位络合物与低于 1atm 气压的氢反应生成 $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]\text{ClO}_4$ 。

反式- $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 与 MH_3X 和 M_2H_6 ($\text{M} = \text{Si}$ 或 Ge , $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I) 反应时硅烷或锗烷以 H^- 和 MH_2X^- 的形式与络合物发生加成反应，生成八面体加成化合物如下^[27]：

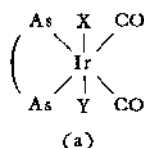


多聚体 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_n$ 与螯合剂 $\text{Ph}_2\text{AC}_2\text{H}_4\text{Aph}_2$ ($\text{A} = \text{P}$ 或 As) 的苯溶液进行回流时, 生成络合物 $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L}-\text{L})\text{Cl}]^{[28]}$. $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{Cl}]$ 是黄色晶体 ($\text{mp} > 170^\circ\text{C}$), $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{AsC}_2\text{H}_4\text{AsPh}_2)\text{Cl}]$ 是橙黄色晶体 ($\text{mp} 120-140^\circ\text{C}$).

络合物 $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L}-\text{L})\text{Cl}]$ (螯合剂 $\text{L}-\text{L} =$ 联膦或联胂) 在溶液中以下式发生离解平衡:

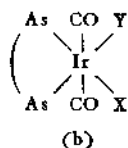


因此, 进行氧化加成反应的产物是 (a) 或 (b) 依赖于 XY 的种类.



I. $\text{X} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{Cl};$

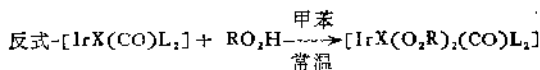
II. $\text{X} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{CH}_3\text{CO};$



I. $\text{X} = \text{I}, \text{Y} = \text{I};$

II. $\text{X} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{PhSO}_2;$

反式- $[\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br) 与过氧化物反应生成稳定的烷基过氧化物并放出氧气^[29]:



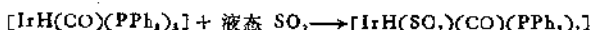
($\text{R} = \text{Bu}^t, \text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$ 或 $\text{PPh}_2\text{Me}; \text{R} = \text{PhMe}_2\text{C}; \text{L} = \text{PPh}_3$)

5.6.4 氢作配体的络合物

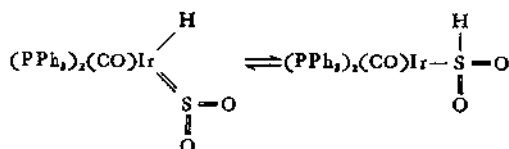
在加压下 Ir(III) 卤化物与三氟化磷反应生成无色液体 $[\text{HIr}(\text{PF}_3)_4]$ ($\text{bp} 95^\circ\text{C}$). $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 与胂反应制得 $[\text{HIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, 它与硼氢化钠反应则生成五配位的 $[\text{HIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$,

它具有三角双锥结构, 3个磷位于赤道面上, 它可用作乙炔加氢反应催化剂, 其催化效果优于铑同类化合物。

用有机酸, 如对硝基酚、吡啶-2-硫醇、三氟乙酸处理 $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 分别得到 $[\text{Ir}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{IrH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NS})(\text{PPh}_3)_2]$ 和 $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ 。由下列反应合成了二氧化硫衍生物^[30]:

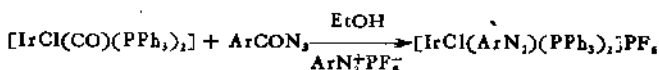


它异常的光谱特征被解释为由于氢在 Ir 和配位的 SO_2 之间转移的互变异构平衡所引起:



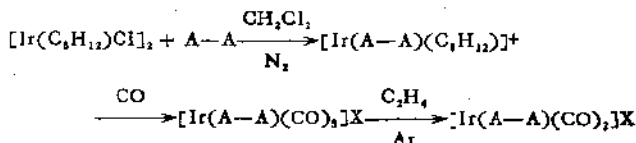
5.6.5 含氮配体的络合物

从 Vaska 化合物经一步反应就分离出高产率的芳基重氮络合物 $[\text{IrCl}(\text{ArN}_2)(\text{PPh}_3)_2]^+$:



它与多种试剂 ($\text{L} = \text{CO}, \text{RNC}, \text{PR}_3, \text{AsR}_3$ 或 SbR_3) 反应产生五配位物 $[\text{IrCl}(\text{ArN}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ 。根据已知的亚硝基络合物的结构推论, 认定 $\text{L} = \text{PPh}_3$ 和 AsPh_3 时, 化合物为具有直线状单位 $\text{Ir}-\text{N}-\text{N}-\text{Ar}$ 的三角双锥结构, 而 $\text{L} = \text{RNC}$ 和 CO 的络合物生成四方锥状结构并包含弯曲的芳基重氮配位体。

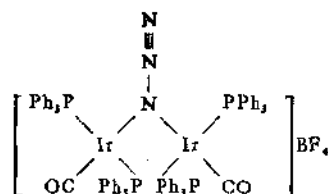
配位不饱和络合物 $[\text{Ir}(\text{A}-\text{A})(\text{CO})_2]\text{X}$ 曾通过以下反应进行制备:



($\text{A}-\text{A} = 1,10$ -二氮杂菲或 $2,2'$ -联吡啶; $\text{X} = \text{PF}_6^-$ 或 ClO_4^-)

这些化合物很活泼,能与各种分子,如 H_2 , HCl , HgCl_2 , HgBr_2 和 I_2 发生氧化加成反应。

通过如下反应制得二聚化合物 $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{IrN}_3\text{Ir}(\text{CO})\cdot(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$: $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_4(\text{CO})\text{N}_3] + \text{NOBF}_4 \longrightarrow [(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\cdot\text{IrN}_3\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$ 它的红外及 ^{14}N 核磁共振谱表明它具有如下的成桥结构:



它可与配体 L (极性有机溶剂或 PPh_3) 发生桥断裂反应,重新生成 $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{N}_3]$ 和产物 $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{L}]\text{BF}_4$ 。

5.6.6 π -络合物及烯炔络合物

若把环戊二烯基看作是 2π 给予体,则环戊二烯基络合物 $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_6)]$ 是 $\text{Ir}(\text{I})$ 的五配位络合物,若把 C_5H_6 看作是 $(2\sigma + \pi)$ 给电体,则它是 $\text{Ir}(\text{III})$ 的六配位络合物。曾制得类似的络合物 $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)\{\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\}]$, 从红外及电子光谱数据可以断定四甲基对酐环是 π -键结合的。文献中还报道了羧合物 $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO}_2)$ 和 π -茚基络合物 $\text{Ir}(\text{C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2$ 。

乙烯与 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 反应得到不稳定的 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ 。四氟乙烯生成八面体的 $\text{Ir}(\text{III})$ 络合物,在其中烯炔起 2σ 给电体的作用,此外六氟-2-丁炔产生稳定的 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_6)]$, 根据氟核磁共振谱可以认定它是 $\text{Ir}(\text{I})$ 的 π -键烯炔络合物。

$\text{Na}[\text{IrCl}_6]$ 与环辛-1,5-二烯及降冰片二烯反应生成二聚的氯络合物 $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ 及 $[\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_2$, 而与环己-1,3-二烯反应则得到单分子的双二烯络合物 $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Cl}]$ 。三苯基膦与这些

产物反应生成 $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_{12})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_9)\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ 及 $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$. $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ 与 2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯反应生成 $[\text{Ir}(\text{diene})_2\text{Cl}]$.

5.6.7 含金属—金属键的络合物

在四氢呋喃中用钠汞齐还原羰基膦络合物 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ 时, 溶液中的物种之一被认为是 $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]^-$. 它会与 $\text{AuCl}^-(\text{PPh}_3)$, R_3SnCl , Me_3SnCl_2 和 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 反应生成 $(\text{PPh}_3)_3\text{Au}_3\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$, $\text{R}_3\text{SnIr}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$, $\text{M}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

5.7 铱 (II) 的络合物

+II 不是铱的常见氧化态, 一般认为含 2 价铱的化合物都是一些特殊类型的化合物. 过去报道的一些 $\text{Ir}(\text{II})$ 的化合物大概是 $\text{Ir}(\text{III})$ 氢络合物或含 $\text{Ir}-\text{C}$ σ -键的 $\text{Ir}(\text{III})$ 化合物而不是过去认为的 π -键络合物. 2 价铱具有 d -组态, 因此可预期它的络合物是顺磁性的. 一个确定的、正式被承认的铱 (II) 络合物是 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2]$, 它是顺磁性的 ($\mu = 1.34\text{BM}$). 有几种羰基卤化物应该看作是 $\text{Ir}(\text{II})$ 化合物. 它们是反磁性的, 据认为它们含有某种型式的金属—金属相作用. 已报道的有: $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[\text{Ir}(\text{CO})\text{X}_2(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{AsPh}_4][\text{Ir}(\text{CO})\text{X}_3]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), $[\text{AsPh}_4][\text{Ir}(\text{CO})\text{I}_4]$, $\text{K}_2[\text{Ir}_2(\text{CO})_4]$, 它们的颜色范围从黄逐渐变到褐色.

$\text{Ir}(\text{III})$ 的环戊二烯基络合物 $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 与钠反应生成络合物 $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_4]$. 不过后一化合物似乎是 $\text{Ir}(\text{III})$ 络合物. 它的双聚结构被认为是含有一个成桥的联环戊二烯基, 它通过一个 π -键和两个 σ -键与每个金属原子相联接. 由于剩下的两个环戊二烯基 (每个铱原子各联接一个) 起着 $(\sigma + 2\pi)$ 给电体的作用, 这样一来每个铱原子都是 3 价的.

5.8 铋(III)的络合物

Ir(III) 是一个具有 $(t_{2g})^6$ 组态的 d^6 离子, 因此它的所有络合物都是反磁性的。配位数几乎都是 6。虽然 Ir(IV) 是一种(a)类受电体, 几乎仅跟电负性高的给电体原子如氟、氧、氯和溴等生成络合物, 而 Ir(III) 却是一种(b)类受电体, 能与“软”配体一氧化碳、膦、肼、腈、硫醚和碘离子等生成络合物。

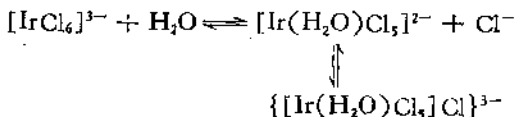
已知 Ir(III) 的含 Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SCN^- , NC^- , MR_3 ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)、 R_2S 和 CO 等配体的络合物。有许多含有磷、砷或锑的氢络合物，而含有一个羰基的这类络合物则为数颇少。

5.8.1 卤络合物、硫氰酸根络合物和氰络合物

仅有的氟络合物是颇为少见的硝鎓和亚硝鎓化合物 $(\text{NO}_2)_2[\text{IrF}_6]$ 及 $(\text{NO})_2[\text{IrF}_6]$ 。可以分别通过加热 Ir(IV) 络合物 $(\text{NO}_2)_2[\text{IrF}_6]$ 和 $(\text{NO})_2[\text{IrF}_6]$ 来制得。络合物 $[\text{IrX}_6]^{3-} (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{CN})$ 都是文献中已知的化合物。

用草酸盐或乙醇作还原剂可将 $K_2[IrCl_6]$ 还原而制得橄榄绿色的 $K_3[IrCl_6]$ 。它的钾盐和铷盐能中地溶于水中，但铯盐和铊盐仅微溶于水。 $[IrCl_6]^{3-}$ 的晶体场参数 ($10Dq$) 为 $25\,000\text{cm}^{-1}$ 。已证明在稀溶液中 Ir 在 $[IrCl_6]^{3-}$ 和 $(IrCl_6)^{2-}$ 之间的交换是很快。用 SO_2 还原 $K_2[IrBr_6]$ 溶液可以得到橄榄绿色的 $K_3[IrBr_6]$ 。由 KI 和 $IrI_3 \cdot 3H_2O$ 可制得 $K_3[IrI_6]$ 。

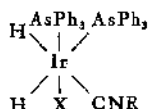
紫外可见光谱的研究和离子交换实验指出, $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 在水溶液中的反常导电性是由水作用和生成了离子对而引起的, 有如下式所示:



用紫外线照射 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 的浓盐酸溶液生成 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 及氢,在盐酸水溶液中照射 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 生成 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 及氯。

已研究了在配位多聚体 $M_3^{II}[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中键的性质 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 或 Zn)。与 $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ 相比 $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ 及 $\nu(\text{Ir}-\text{C})$ 两者的伸缩频带移向高频,认为这是由氰配体的成桥结构 $\text{Ir}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{M}$ 所引起的。在加成反应中,电子光谱和磁矩指示出 M^{II} 处于高自旋态,而 C -配位的 Ir^{III} 是低自旋的。

用 HX 处理对应的三氢化物制得了一系列异腈络合物 $[\text{IrH}_2\text{X}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NC})(\text{AsPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 或 N_3)^[32]。红外光谱及 ^1H 核磁共振数据指出它的最可能的结构如下:



5.8.2 含氧配体的络合物

IrO_3 的碱溶液巾存在着 $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{3-}$ 及 $[\text{Ir}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 等类型的氢氧根络合物。

已报道过的草酸根络合物如下: $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2, 4, \frac{1}{2}$), $\text{KH}_2[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$), $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{M}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_4]$ ($M = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) 等。

已知 $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}]$ 有顺、反两种红色的异构体,顺式的颜色较深,为 3 水合物,它能被光分解,在氯化钾溶液中加热 1h,即转化为反式异构体。反式变体是 4 水合物。

$\text{K}_4[\text{IrCl}_6]$ 与 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应制得橙红色的 $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\frac{1}{2}$

H₂O。它曾被拆分为旋光异构体,在沸水中不会消旋。Na₃[IrCl₆]与 Na₂C₂O₄ 反应制得深红色的 Na₃[Ir(C₂O₄)₃],加入 Na₂C₂O₄ 它即转化为 Na₃[Ir(C₂O₄)₂Cl₂]。

在隔绝空气时将 Ir₂O₃ · nH₂O 溶于硫酸中得到黄色微溶的 Ir₂(SO₄)₃ · aq, 它无疑是一种络合物,但其结构还不清楚。已制得黄色的矾类 MIr(SO₄)₂ · 12H₂O (M = K, Rb, Cs, NH₄, Tl)。

铱盐与 KHSO₄ 共熔可制得 K₃[Ir(SO₄)₃]。

用乙酰丙酮处理 Ir₂O₃ · 3H₂O 时得到少量能溶于苯的黄色乙酰丙酮基络合物 [Ir(acac)₃]。

IrCl₃ 与配体的钠盐作用制备 Na[IrCl(edta H)] · 2H₂O 及 Na[IrCl(pdta H₄)] · 3H₂O (pdta H₄ = 丙二胺四乙酸)。从 Na[IrCl(edta H)] · 2H₂O 可制得 [Ir(edta H)(H₂O)] 的半水合物。用氟磺酸 HSO₃F 处理 [IrCl(CO)(PPh₃)₂] 生成氢化物 [IrCl(CO)(PPh₃)(H)(SO₃F)]^[38]。

5.8.3 含硫及硒配体的络合物

报道过的亚硫酸络合物有 Na₂[Ir(SO₃)₂Cl₂], Na₃[Ir(SO₃)₃·(NH₃)₃], Na₃[Ir(SO₃)₂Cl₂] 及 Na₂[Ir(SO₃)₂(NH₃)₃Cl], 其中亚硫酸根是单齿配体。红外光谱数据表明,它是与 S-成键的。这与 Ir(III) 的 (b) 类特性是一致的。红外光谱数据又表明在 K₄[Ir(SO₃)₂Cl₂] 及 Na₃[Ir(SO₃)₂(NH₃)₃] 中有一个 SO₃ 根是双齿配体,通过两个氧原子与铱配位。亚硝酸钾与 K₃[Ir(SO₃)₂Cl₂] 反应生成 K₄[IrSO₃(NO₂)₂], 用 NO₂ 不能从其中置换出 SO₃ 基团。这表明前者的反位效应比后者大。

已报道过的硫脲络合物如下:

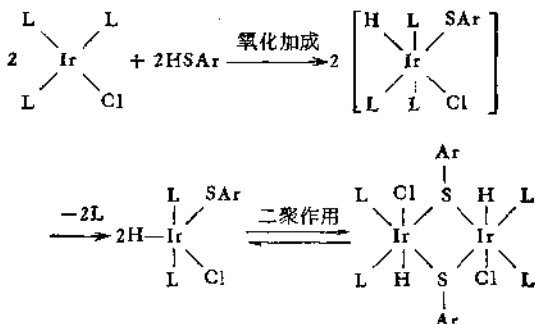
[Ir(thu)₄]Cl (黄), [Ir(thu)₃Cl]Cl₂ (橄榄绿),
[Ir(thu)₂Cl₂]Cl (红), [Ir(thu)₃Cl₃] (金黄),
(NH₄)[Ir(thu)₂Cl₂] (橙), (NH₄)₂[Ir(thu)Cl₃] (橙)。

已制得二甲亚砜 (DMSO) 顺-(1,2,3)-、反-(1,2,6)-两种异构体的 [IrCl₃(DMSO)₃] 及 H[IrCl₄(DMSO)₂] · 2DMSO, 这

些络合物对氢转移反应表现出有催化活性^[33]。

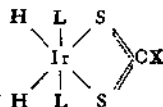
已制得了二乙硫络合物 $[\text{Ir}(\text{Et}_2\text{S})_3\text{Cl}_3]$ 的两种异构变体, 它们的偶极矩、电导率、电子光谱及核磁共振谱表明, 黄色变体是顺式- $[\text{Ir}(\text{Et}_2\text{S})_3\text{Cl}_3]$ (熔点 $131-132^\circ\text{C}$), 红色变体是反式- $[\text{Ir}(\text{Et}_2\text{S})_3\text{Cl}_3]$ (熔点 $165-166^\circ\text{C}$)。

一系列的对位取代苯硫醇 $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{F}, \text{Br}, \text{H}, \text{Me}$ 或 MeO) 与 $[\text{IrCl}(\text{Aph}_3)]$ ($\text{A} = \text{P}$ 或 As) 反应生成 $[\text{IrHCl}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Y})(\text{Aph}_3)_2]_2$ 型二聚物, 如下列反应式所示^[35]:

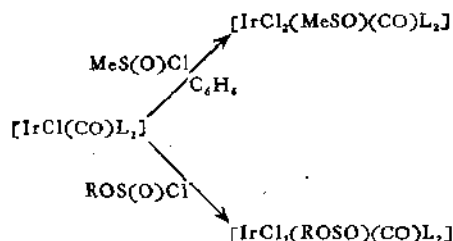


此外, 对位硝基苯硫醇则生成 $[\text{IrCl}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{Aph}_3)_2]_2$ 。

用 $[\text{IrH}_3\text{L}_2]$ 和 Na_2SCX 反应已制得 $[\text{IrH}_2(\text{S}_2\text{CX})\text{L}_2]$ 型的二硫代氨基甲酸酯和黄原酸酯络合物 ($\text{L} = \text{PPh}_3$ 或 AsPh_3 ; $\text{X} = \text{NEt}_2$ 或 OEt)。它们的 ^1H 核磁共振和红外光谱表明其结构为^[35]:

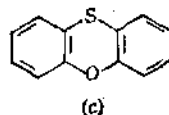
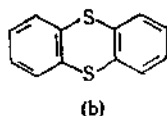
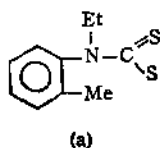


通过氧化加成反应合成了亚磺酰基 ($\text{RS} = \text{O}$) 和烷氧基亚磺酰基 ($\text{ROS} = \text{O}$) 络合物 $[\text{IrCl}_2(\text{MeSO})(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ 或 PPh_2Me) 及 $[\text{IrCl}_2(\text{ROSO})(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{R} = \text{Me}$ 或 Et ; $\text{L} = \text{PPh}_2\text{Me}$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ 或 Pr^i ; $\text{L} = \text{PPhMe}_2$, $\text{R} = \text{Me}$)^[35]。



$(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ 与二烃基硒化物反应制得二烃基硒络合物 $[\text{Ir}(\text{R}_2\text{Se})_3\text{Cl}_3]$ 。

络合物 $[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4]^{5-}$, $[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{3-}$, $[\text{Ir}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3]^{3-}$ 及 $[\text{Ir}(\text{OS}_3)_4\text{Cl}_4]^{7-}$ 的红外和拉曼光谱表明它们含有铱—硫键而不像 $[\text{Fe}(\text{SO}_3)_6]^{3-}$ 那样含有金属—氧键。从水溶液中制得的 $[\text{IrL}_3]$ ($\text{L} = (\text{a})$) 是八面体的反磁性不导电单分子络合物, 其中的二硫代碳酸根起二齿配体的作用。 IrCl_3 与硫蒺 (b) 反应生成 $[\text{IrCl}_3(\text{thianthrene})_3]$, 与噻吩 (c) 反应生成 $[\text{IrCl}_3(\text{phenoxthiene})_3]^{[38]}$ 。



$\text{C}_6\text{F}_5\text{SSCl}$ 与反式- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ 氧化加成生成八面体络合物 $[\text{IrCl}_2(\text{SSC}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, 该物质是含有单齿有机过硫基配体的过渡金属络合物的第一个例子。

二硫氰基乙烷可以生成含卤桥的络合物 $\text{Ir}(\text{SCNC}_2\text{H}_4\text{NCS})_2\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 卤桥容易被单齿配体断裂, 在这些络合物中配体是通过两个硫原子配位的。内络合物 $[\text{Ir}(\text{dtp})_3]$ ($\text{dtp} = \{\text{EtO}\}_2\text{PS}_2^-$) 的 10Dq 为 $26\,700\text{cm}^{-1}$ 。 $[\text{Ir}(\text{dsep})_3]$ ($\text{dsep} = \{\text{EtO}\}_2\text{PSe}_2^-$) 的 10Dq 为 $25\,000\text{cm}^{-1}$, 因此这两个配体在光谱化学系列中处于较靠前的位置(在 Cl^- 与 F^- 之间)。

5.8.4 含氮配体的络合物

含有氨、吡啶以及其它胺如乙胺、乙二胺等的络合物类型很多。氨络合物特别稳定，用碱煮沸时不会分解。现对氨络合物概述如下。

六氨合物

在封闭的管子中在 140°C 及 1atm 下用氨与 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 作用能得到无色的 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。六氨合铱(III)的溴化物、碘化物、硝酸盐及硫酸盐也是已知的。 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 10Dq 值为 $41\,200\text{cm}^{-1}$ 。

五氨合物

将氨水与 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 共热可制得黄色的 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ，其 10Dq 值为 $40\,400\text{cm}^{-1}$ 。该阳离子的其它盐类 (Cl , Br , I , NO_3 , SO_4 等) 都是已知的。 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ 与氢卤酸反应可制得 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ 及 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{I}_2$ 。令煮沸的氢氧化钾与一卤五氨合物 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ 作用可制得 1 水五氨合物 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。在 100°C 时 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 脱水转化为 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 。氨水与 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 作用能制得无色的 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ 。在 100°C 时加热 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$ 可生成无色的一硝酸根五氨合物 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ 。

在 0°C 时令 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ 与 NaNO_2 及 HCl 反应可制得一亚硝酸根五氨合物 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ ，它会异构化生成一硝基五氨合物 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ ，两者都是无色化合物。用紫外线照射硝基络合物则生成亚硝酸根异构物。

一羧酸根五氨合物 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{RCO}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, CMe_3 , CF_3)，N-成键及 S-成键的一硫氰酸根五氨合物 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{ClO}_4)_2$ 及 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})](\text{ClO}_4)_2$ 。一叠氮基五氨合物 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3](\text{ClO}_4)_2$ 等均有报道。 HCl 与 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ 作

用产生氯胺络合物 $\text{Ir}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_2\text{Cl})]^{3+}$ 。

虽然一个铱原子与多于 4 个吡啶配位的吡啶络合物是未知的,但吡啶-氨混合型络合物如 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{PyCl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Py}_2(\text{OH})]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以及 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Py}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 则都是已知的。乙胺络合物 $[\text{Ir}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 是一种黄色化合物。

四氨合物

橙色的二氯四氨合物 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 和无色的二硝基四氨合物 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ 都是已知的。各该络合物都只有一种构型,可能是反式结构的。曾制得顺式及反式两种四吡啶合物 $[\text{IrPy}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 。混配络合物 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)\text{Py}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 和乙胺络合物 $[\text{Ir}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 也都是已知的。

三氨合物

这类化合物包括不溶性的橙黄色 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ 、无色的 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ 、吡啶络合物顺式-及反式- $[\text{IrPy}_3\text{X}_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)、 $[\text{IrPy}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ 以及 $[\text{IrPy}(\text{Et}_2\text{S})_2\text{Cl}_3]$ 等。

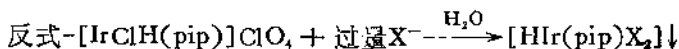
二氨合物

这种类型的已知络合物是含吡啶或甲基吡啶的化合物而不含氨。吡啶与 $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ 反应生成 $\text{K}[\text{IrPy}_2\text{Cl}_4]$, 它生成黄色的顺式和橙色的反式两种构型。溴络合物 $\text{PyH}[\text{IrPy}_2\text{Br}_4]$ 也是已知的。从 $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 可制得黄色的 $[\text{IrPy}_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ 。

一氨合物

$\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ 与乙酸铵溶液共煮可制得 $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ 。吡啶与 $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ 反应可制得 $\text{K}_2[\text{IrPyCl}_4]$ 。已知橙色的草酸络合物 $\text{K}_2[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 有二种异构体,一种是氯与吡啶互处于反位,另一种是氧原子与吡啶互处于反位。六氢吡啶 (pip) 能与 Ir(III) 生成氢络合物,已合成了黄色络合物 $[\text{HIr}(\text{pip})\text{X}_2]$ ($\text{X} =$

NCO, NCS 及 NCSe).



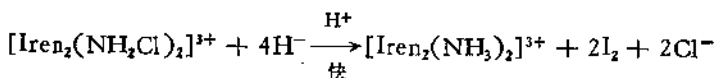
对此络合物的光谱研究指出所有反磁体都是 N-键合的,而硫氰络合物在溶液中是 N-和 S-键合异构体的混合物。

乙二胺络合物

将 $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ 、乙二胺及碘化钠在 140°C 时加热可制得三螯合的络合物 $[\text{Iren}_3]\text{I}_3$, 它的 10Dq 值为 $41\,400\text{cm}^{-1}$, 表明其配位场与 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中的配位场 ($41\,200\text{cm}^{-1}$) 几乎相等。 $[\text{Iren}_3]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$) 等盐类也已分离出来。将 $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}]$ 与乙二胺在 170°C 下加热, 然后加入 KI 可得到顺式- $[\text{Iren}_2(\text{NO}_2)_2]\text{I}$ 。用乙二胺在 $\text{pH}3$ 的溶液中处理 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 得到浅黄色的顺式- $[\text{Iren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 。将红棕色的 $\text{K}[\text{IrenCl}_4]$ 与乙二胺在 100°C 时加热 2h 可以得到易溶的反式- $[\text{IrenCl}_2]\text{Cl}$ 。

在液氨中用氨基钾处理 $[\text{Iren}_3]^{3+}$ 生成去质子型的 $[\text{Ir}(\text{en-H})_2\text{en}]\text{I}$ 和 $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{en-2H})_2(\text{en-H})]$ 。

用 12M HCl 与顺式- $[\text{Iren}_2(\text{N}_3)_2]^+$ 反应时, 放出 2M 的 N_2 并分离出二氯胺络合物反式- $[\text{Iren}_2(\text{NH}_2\text{Cl})_2]\text{Cl}$, 紫外光谱的峰值在 $253\mu\text{m}$ ($\epsilon = 1300$) 处, 证实了氯胺配体的存在。该络离子对 I^- 的氧化反应如下^[39]:

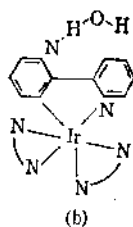
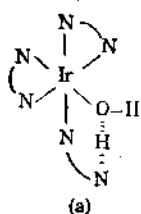


α -二亚氨基络合物

由 $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ 、配体吡啶和高氯酸根离子反应制得黄色的联吡啶络合物 $[\text{Ir}(\text{bipy})_3]\text{ClO}_4$ 。将 $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$ 与 1,10-二氮杂菲共熔, 然后用 NaClO_4 与熔体的水萃取液反应制得无色的二氮杂菲络合物 $[\text{Ir}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。氯化物、溴化物和碘化物可用类似的方法制得。 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 与 1,10-二氮杂菲在热水中反应

时能分离出红褐色的盐 $[\text{Ir}(\text{Phen})_2\text{X}_2][\text{Ir}(\text{Phen})\text{X}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。 $(\text{NH}_4)_3[\text{IrX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 与二氮杂菲在 220°C 加热 14h, 然后用水萃取可制得黄色的顺式- $[\text{Ir}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和橙色的顺式- $[\text{Ir}(\text{Phen})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ 。

$[\text{Ir}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{N}'\text{-bipy})\text{Cl}_3]$ 或 $[\text{Ir}(\text{bipy})_2\{\text{bipy}(\text{H}_2\text{O})\}]\text{Cl}_3$ 络合物的分子式的确定曾引起争论。因 ^{13}C NMR 谱检定的结果, 认为联吡啶是以单齿体形式存在于络合物 (a) (见下图) 中的。对 $[\text{Ir}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]^{3+}$ 高氯酸盐晶体结构的研究表明所有 bipy 配体都是与 $\text{Ir}(\text{III})$ 螯合的, 其中一个配体是通过一个环上氮原子和另一个环上碳原子而与金属相联的, 结构中并没有单齿的联吡啶, 也没有水合联吡啶的证据, 故认为该络合物的结构有如下面 (b) 式所示:



联脲络合物

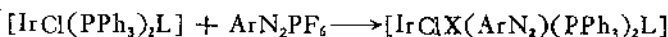
联脲基 $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHC}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ (big) 能与 $\text{Ir}(\text{III})$ 生成含有三度螯合阳离子 $[\text{Ir}(\text{big}_3)]^{3+}$, 已分离出它的旋光对映体。

二甲基乙二脒络合物

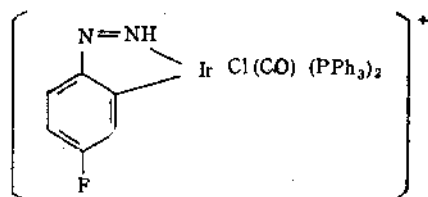
已经分离出几个二甲基乙二脒 (DMGH) 的络合物, 包括络阴离子 $[\text{Ir}(\text{DMG})_2\text{Cl}_2]^-$, $[\text{Ir}(\text{DMG})_2(\text{NO}_2)_2]^-$, $[\text{Ir}(\text{DMG})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]^-$, $[\text{Ir}(\text{DMG})_2(\text{NO}_2)(\text{SCN})]^-$ 和二氨合物络阳离子的盐 $[\text{Ir}(\text{DMG})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 。

芳基重氮络合物

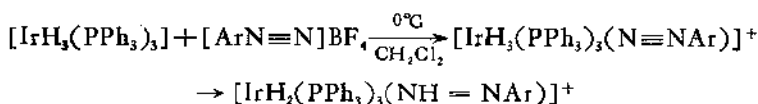
曾制得 $[\text{IrClX}(p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ 型的各种芳基重氮络合物 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}_3, \text{NO}_2$ 或 NCO ; $\text{Y} = \text{H}, \text{F}$ 或 Me ; $\text{L} = \text{CO}$ 或 EtNC):



这些六配位络合物都是 18-电子体系, 可能具有弯曲的、活性的 ArN_2^+ 组成部分。例如与 $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ 或 HBF_4 反应产生的衍生成 $[\text{IrCl}_2(\text{ArN}_2\text{R})(\text{PPh}_3)_2\text{CO}]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{Et}$ 或 H)。对位- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ 与 Vaska 化合物反应时分离出一种黄色物质。X 射线分析表明它含有一个邻位-金属取代芳基二亚胺组分, $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{H})]\text{BF}_4$ 的结构如下^[35]:

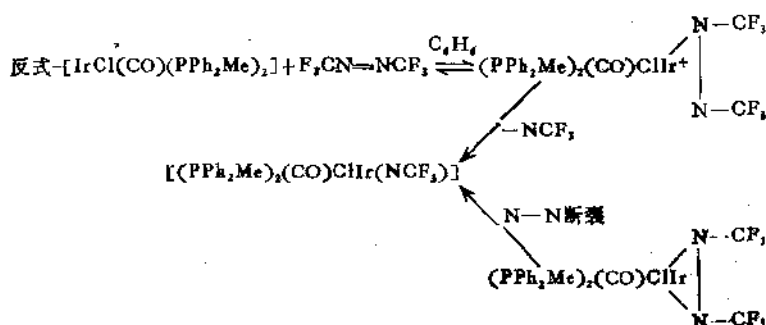


黄色反磁性的 $[\text{IrH}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NH} = \text{NAr})]\text{BF}_4$ 是通过如下过程而生成的: ArN_2^+ 先向 $[\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3]$ 加成, 随后插入到一个 $\text{Ir}-\text{H}$ 键中:



氟氮烯络合物

用过量的六氟偶氮甲烷直接处理反式- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ 制得白色的 $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{NCF}_3)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ 。在其中 $\text{Ir}-\text{NCF}_3$ 键既含有从 N 给向 Ir 的一对孤电子对配位键, 同时又有从 Ir 已充有电子的 d -轨道给向 N 原子空 p -轨道而形成的反馈键。产物生成的可能路线如下式所示^[35]:



硝基络合物

KNO_2 与 $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ 在溶液中反应可得到无色的 $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ ，它与稀硝酸反应生成黄绿色的 $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_3(\text{NO}_3)_3]$ ，与浓硝酸反应则生成紫色的 $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_3)_6]$ 。用 KNO_3 处理 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 溶液可制得黄色的 $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_3)_4\text{Cl}_2]$ ，也分离出黄色的 $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_4]$ 。用 KCl 处理 $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]$ 溶液则生成 $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]$ 。氨水与 $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]$ 在密封管中作用制得 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ 。

亚硝基络合物

KNO_2 与 $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ 在酸性溶液中反应生成金黄色的 $\text{K}[\text{Ir}(\text{NO})\text{Br}_5]$ 。用氮氧化 $[\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ 可制得 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ 。

5.8.5 含膦、肟及腈的络合物

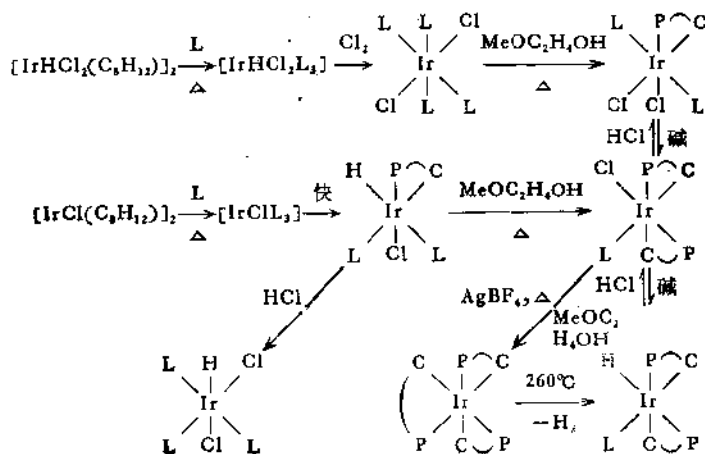
三取代膦、肟和腈与 $[\text{IrK}_6]^{3-}$ 反应生成 $[\text{Ir}(\text{MR})_3\text{X}_3]$ ($\text{M} = \text{P, As, Sb}$; $\text{R} =$ 烷基或芳基; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)。膦和肟的这类化合物具有对称的反式-(1, 2, 6)结构。已制得顺式-(1, 2, 3)和反式-(1, 2, 6)两种 $[\text{Ir}(\text{SbPh}_3)_3\text{Cl}_3]$ 络合物。曾制得二聚的含卤桥的 $[\text{Ir}(\text{PET}_3)_4\text{Cl}_4]$ 及 $[\text{Ir}_2(\text{SbPh}_3)_4\text{Br}_6]$ 。后者中的溴桥可被单齿配体断开而生成 $[\text{Ir}(\text{SbPh}_3)_2\text{Br}_2\text{L}]$ ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{Py, CO}$)。三苯基膦

与 $[\text{IrX}_6]^{3-}$ 在乙醇中反应得到阴离子络合物 $\text{Na}[\text{Ir}(\text{SbPh}_3)_2\text{Cl}_4]$ 及 $\text{K}[\text{Ir}(\text{SbPh}_3)_2\text{Br}_4]$ 。

已测定了许多络合物的红外光谱,发现金属—氯的最大伸缩频率在很大程度上取决于与氯处于反位的配体的性质。当反位配体是氯时,频率 $\nu_{(\text{Ir}-\text{Cl})}$ 在 $320-303\text{cm}^{-1}$ 范围内,而当反位配体是 PR_3 或 AsR_3 时频率处在 $278-262\text{cm}^{-1}$ 范围内,而当反位配体是氢时则频率为 $249-246\text{cm}^{-1}$ 。这说明配体的“反位效应”按 $\text{H}^- > \text{AsR}_3 \approx \text{PR}_3 > \text{Cl}^-$ 而递降。

螯合配体二甲基-邻-甲硫苯基肼 $o\text{-MeS-C}_6\text{H}_4\text{-AsMe}_2(\text{As-S})$ 可形成络合物 $\text{Ir}(\text{As-S})_2\text{X}_2$,其颜色可由黄 ($\text{X} = \text{Cl}$) 经橙 ($\text{X} = \text{Br}$) 变到黄褐色 ($\text{X} = \text{I}$)。这些络合物是单分子的,在硝基苯中是非电解质,但碘络合物在硝基甲烷及丙酮中表现为电解质,它以 $[\text{Ir}(\text{As-S})_2\text{I}_2]\text{I}$ 的形式存在于一些极性较大的溶剂中,氯和溴的络合物在这些溶剂中显有低导电性,表明它们在溶液中更接近于 $[\text{Ir}(\text{As-S})_2\text{X}_3]$ 的形式,这可能是 7 配位的 $\text{Ir}(\text{III})$ 或许有一个肼配体是一个单齿体,仅通过砷原子与铱配位。

含有配体二甲基(1-萘基)膦及甲基苯基(1-萘基)膦(L)的络合物以及它们的(P-C)衍生物的各种络合物可按如下图式来制备^[36]:



已测定过 $[\text{IrCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ 的 fac- 及 Mer- 异构体的晶体结构, 两个化合物都是单斜晶系的, 具有近似八面体的几何形状。用 NaOMe 处理 $[\text{IrHCl}_2(\text{CO})\text{L}_2]$ 时, 消去了 $\text{H}-\text{Cl}$ 而生成 $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$, 表明在原络合物中 Cl 与 H 处于反向^[24]。

5.8.6 含磷、肿和腈的氢络合物

铱(III) 比其它元素能更多地生成这种类型的络合物。它们包括三氢化物、二氢化物和一氢化物。它们可以通过多种方法来制得, 大多数是用 Ir(III) 卤化物或卤络合物来制备。氢配体的来源可以是硼氢化钠、氢化锂铝、乙醇或氯化亚锡和酸。

三氢化物有 $\text{H}_3\text{Ir}(\text{MR}_3)_3$ 和 $\text{H}_3\text{Ir}(\text{MR}_3)_2$ 类型的化合物($\text{M} = \text{P, As}$; $\text{R} =$ 烷基、苯基), 已经制得顺式-和反式-的 $\text{H}_3\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3$ 和 $\text{H}_3\text{Ir}(\text{AsPh}_3)_3$ 。五配位的 $\text{H}_3\text{Ir}(\text{PR}_3)_2$ 具有反位三角双锥结构。

二氢化物有 $\text{H}_2\text{Ir}(\text{MR}_3)_3\text{X}$ ($\text{M} = \text{P, As}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$), $\text{H}_2\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CN, NO}_2, \text{OAc}$), $\text{H}_2\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{acac})$, $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{AsPh}_3)_2]^+$, $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{diphos})_2]^+$ 和五配位的 $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{MPH}_3)_3]\text{ClO}_4$ ($\text{M} = \text{P, As}$) 等类型的络合物。

一氢化物有 $\text{HIr}(\text{MR}_3)_3\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{P, As, Sb}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$), $\text{HIr}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2\text{L}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{L} = \text{NH}_3, \text{Py, Me(CN)}$) 和四配位的 $[\text{HIr}(\text{PPh}_3)_3]^{2+}$ 等类型化合物。

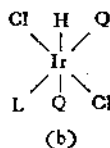
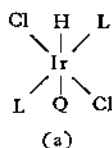
5.8.7 羰基络合物

在 200—250atm 和 100—250°C 用 CO 对 IrI_3 或 $\text{K}_3[\text{IrBr}_6]$ 进行羰基化反应可以制得 $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}_3$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]_2$ 和 $\text{K}[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}_4]$ ($\text{X} = \text{Br, I}$) 以及 $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{CO})\text{X}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) 等类型的羰基络合物。

许多含有磷、肿或腈的羰基络合物可用如下方法制备: (1) 用 CO 和 MR_3 处理 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 或 (2) 用卤素对四配位的 Ir(I) 羰基磷络合物进行氧化加成反应来制备。已制得顺式-和反式- $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{MR}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{M} = \text{P, As, Sb}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$), $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)\text{I}_3]$ 和 $[\text{Ir}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OR}_3)\}_2\text{I}_3]_2$ 。

用氧与 Ir(I) 羰基络合物 $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ 作用可以生成氧络合物 $[\text{IrO}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$, 这个氧的加成反应是可逆的. 该络合物是反磁性的, X 射线结构测定表明 2 个膦配体占据在八面体结构的两个相对顶角上, 两个相联氧原子、氯原子和羰基占据在赤道平面上, O—O 间距离 (130pm) 比氧分子中的键长 (121pm) 长而比过氧离子键长 (145pm) 短.

对 $[\text{H}_3\text{Ir}(\text{MPh}_3)_3]$ 进行羰基化可制得 $[\text{H}_3\text{Ir}(\text{CO})(\text{MPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$). Ir(III) 的羰基二氢化物有六配位的 $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]\text{ClO}_4$ 和 $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ 以及五配位的 $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$, 羰基一氢化物有 $[\text{H}\text{Ir}(\text{CO})(\text{MPh}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{M} = \text{P}, \text{As}$). 在羰基化的同时用过硅烷基膦 $\text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ 处理氯铱酸的乙醇溶液可分离出分子式为 $[\text{IrHCl}_2(\text{CO})(\text{Siphos})_2]$ 的络合物. 配位不饱和的络合物 $[\text{IrHCl}_2(\text{PBU}_2\text{R})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ 或 Pr^n) 容易吸收小分子如 CO 和 $\text{MeNC}(\text{Q})$ 而生成八面体的络合物 $[\text{IrHCl}_2\text{Q}(\text{PBU}_2\text{R})_2]$. ^1H 核磁共振谱和红外光谱数据表明它的几何构型有如下图 (a) 所示:



另一方面, 当 $\text{R} = \text{Me}$ 和 Q 为 σ -给电体如吡啶、4-甲基吡啶或 $\text{P}(\text{OMe})_3$ 时, 则生成如 (b) 式的产物. 当 R 的体积变大如 $\text{R} = \text{Et}$ 或 Pr^n 基时, 这些 σ -给电体也可取代一个膦而生成 (b) 结构的 $[\text{IrHCl}_2\text{Q}_2(\text{PBU}_2\text{R})]$. 将 HCl (或 DCl) 氧化加成到新制得的 $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ 上, 可以得到氢化物 $[\text{IrXCl}_2(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{H}$ 或 D)^[35].

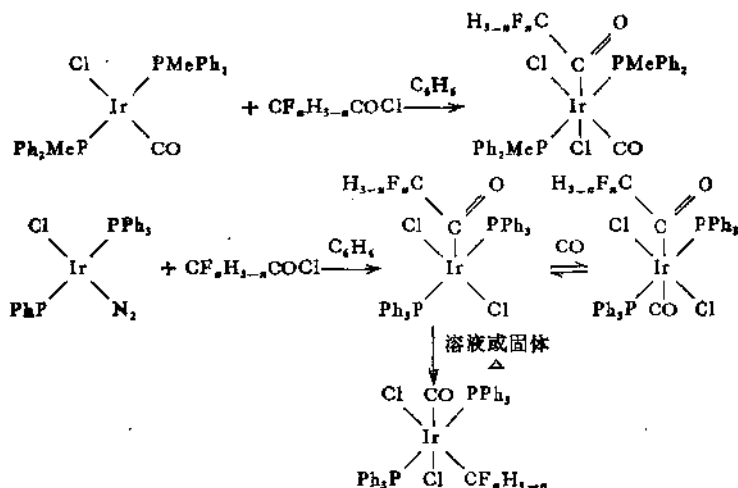
5.8.8 烷基和芳基络合物

$[\text{Ir}(\text{PR}_3)_3\text{Cl}_3]$ 与格氏试剂 MeMgCl 反应可以得到三甲基络合物顺式- $[\text{IrMe}_3(\text{PR}_3)_3]$. 芳基磺酰氯与 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$

作用得到 $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{RSO}_2)$ ，消去 SO_2 后便生成芳基化合物 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{R}]$ ($\text{R} = \text{芳基}$)。用卤代烷 RI 处理 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 则生成 $\text{IrR}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{R} = \text{烷基}$)。

四氟乙烯与 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 反应生成 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{-C}_2\text{F}_4]$ ，其中 C_2F_4 与铱生成 2 个 σ -键，所以这个络合物是 $\text{Ir}(\text{III})$ 的烷基络合物，而不是 $\text{Ir}(\text{I})$ 的 π -络合物。

酰卤与铱 (I) 络合物 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ 进行氧化加成反应可生成某些五和六配位的酰基络合物，例如 $[\text{IrCl}_2(\text{COCF}_n\text{H}_{3-n})(\text{PPh}_3)_2]$ ($n = 1, 2$) 和 $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{F}_n\text{H}_{3-n})(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Me})](n = 1, 2, 3)$ ，反应如下：



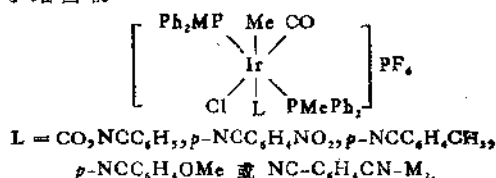
乙酰基的反位效应随氟取代程度的增大而降低。取代基的反位效应按如下顺序而降低：



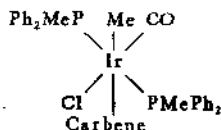
在高压下，乙烯与 $[\text{IrH}(\text{CO})_3(\text{PPr}_3)]$ 反应生成 $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3(\text{PPr}_3)]$ ，然后与 CO 反应生成酰基 $[\text{Ir}(\text{COC}_2\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{PPr}_3)]$ ，用 1 atm 的 H_2 处理这个酰基络合物则又生成氢络合物 $[\text{IrH}(\text{CO})_3(\text{PPr}_3)]$ 和丙醛。

在极性溶剂如丙酮或甲醇中 $[\text{IrClIme}(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2]$ 与

AgPF₆ 作用,再通过与电中性配体的加成反应可产生一类铱(III)的甲基阳离子络合物



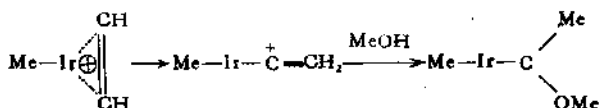
若电中性配体是某些炔烃,则将生成碳烯络合物



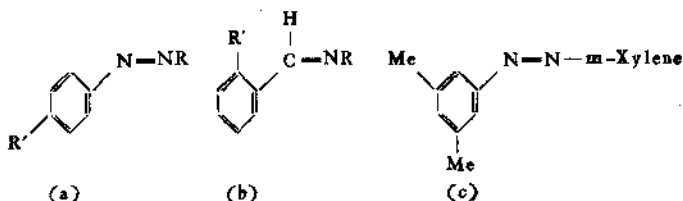
若炔烃为乙炔时,则 Carbene = $\text{:C} \begin{array}{l} \text{OMe} \\ \text{Me} \end{array}$, 若炔是 3-丁炔-1-醇

($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 时,则 carbene = $\text{:C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$. 碳烯

络合物是通过金属-诱导碳鎓离子的机理而得到的^[11]:



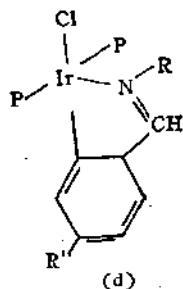
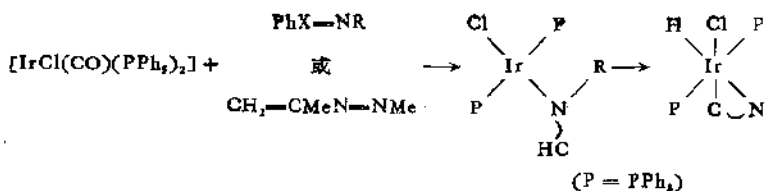
芳香偶氮化合物和亚胺化合物[下式 (a)–(c)] 与



$\text{R}' = \text{H}; \text{R} = \text{Ph};$
 $\text{R}' = \text{Me};$
 $\text{R} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4;$

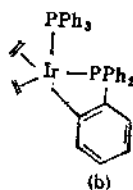
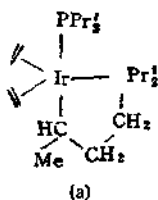
$\text{R}' = \text{H}; \text{R} = \text{Me};$
 $\text{R}' = \text{R} = \text{Me};$
 $\text{R}' = \text{H}; \text{R} = \text{Ph};$
 $\text{R}' = \text{Me}; \text{R} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4.$

反式- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ 反应生成邻位-金属取代络合物(d), 反应机理如下:



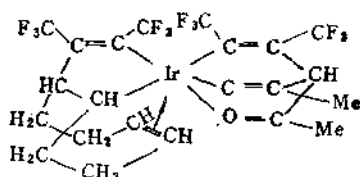
5.3.9 烯炔、炔炔及 π -络合物^[37]

乙烯与 $[\text{IrH}_2(\text{PPr}_3)_2]$ 在苯溶液中反应生成新奇的双-乙烯络合物 (a) 式。同样能制得三苯基膦的类似络合物 (b)^[37]

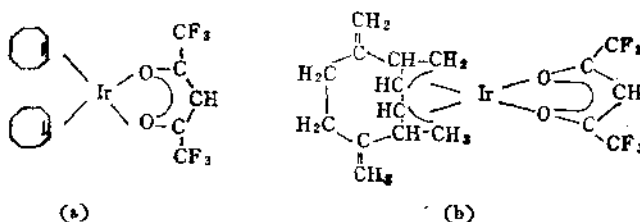


这些络合物可以发生如下的进一步反应:

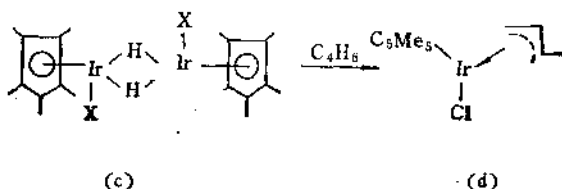
酰丙酮基环的 1, 4-位置上, 而且 2 个炔烃分子与二烯的一个双键结合在一起成为铱环戊烯环:



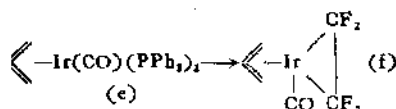
丙烯与下面 (a) 络合物反应生成络合物 (b):



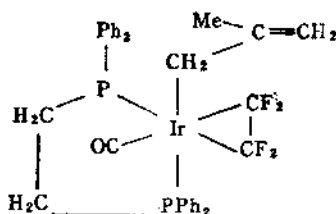
二- μ -氢桥络合物(c) 生成五甲基环戊二烯基络合物 (d):



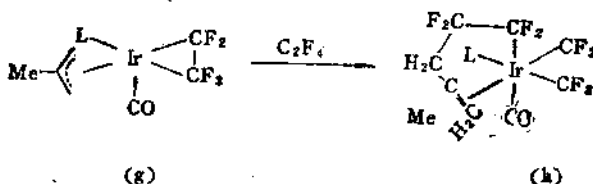
丙烯基络合物 (e) 与四氟乙烯反应由于三苯基膦的取代而生成产物 (f):



(e) 式中如为 1-甲基丙烯和 2-甲基丙烯衍生物也可发生类似的反应。在所有这些反应中, 一个膦配体被置换了, 并发现四氟乙烯与丙烯基没有键合。令 $[\text{Ir}(\eta^3\text{-2MeC}_3\text{H}_4)(\text{CO})(\text{diphos})]$ 与四氟乙烯反应试图得到插入产物, 但得到了 σ -丙烯基络合物;



用四氟乙烯进一步处理下列产物 (g) 生成了插入产物 (h), 与 (g) 的三苯基砷衍生物反应能得到类似的产物



5.9 铱 (IV) 的络合物

5.9.1 卤络合物

金属铱与 $K_2[PbF_6] \cdot KHF_2$ 加热或用 KOH 处理 $K[IrF_6]$ 可制得红色的 $K_2[IrF_6]$ 。也可制得 $[IrF_6]^{2-}$ 的 Na, NH₄, Rb, Cs, Ba 以及硝基阳离子 NO₂⁺ 和亚硝基阳离子 NO⁺ 的盐。

将铱粉和氯化钠的混合物放在氯气流中于 625℃ 下加热 15—30min, 熔体用热水萃取, 然后用王水煮沸以氧化 $[IrCl_6]^{3-}$, 加入 NH₄Cl 则沉淀出难溶的 $(NH_4)_2[IrCl_6]$ 。用类似的方法可制得钾盐。这些盐类生成带绿色反光的红-黑色晶体。用王水处理铵盐可得 $H_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O$, 它能溶于乙醚。 $IrO_3 \cdot nH_2O$ 与 HBr 及 MBr 反应可制得 $M_2[IrBr_6]$ (M = Na, K, Rb, Cs, NH₄)。它们是蓝黑色晶体。 $H_2[IrBr_6]$ 的溶液放置后即转变为绿色并放出溴。 $[IrCl_6, Br_{6-n}]^{3-}$ 类型的 5 种化合物都已被分离出来。

在 300K 时 $(NH_4)_2[IrCl_6]$ 的磁矩为 1.8BM, $(NH_4)_2[IrBr_6]$ 的磁矩为 2.1BM, 但在 78K 时两者均下降为 1.4BM, 高于 190K

时氯络合物服从 Curie-Weiss 定律, 但低于 300K 时溴络合物不服从此定律。

碘络合物则尚未见报道。

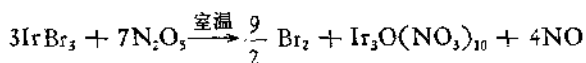
5.9.2 其它络合物

铱粉与碳酸钠熔融得到铱(IV)酸钠 Na_2IrO_5 。已知 CaIrO_5 以六方及斜方晶形存在。

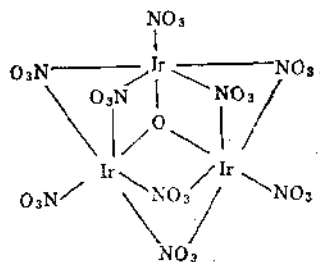
用氯化铱(III)和草酸根络合物可制得 $\text{Cs}_2[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 和 $\text{K}[\text{IrCl}_3\text{bipy}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 。

已经制得 Ir(IV) 的 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, rL_2Cl_4 和 $[\text{IrLCl}_3]^-$ ($\text{L} = \text{Py}$, α -或 γ -甲基吡啶) 等的氮配位络合物。

氧硝酸根络合物 $\text{Ir}_3\text{O}(\text{NO}_3)_{10}$ 的制备如下:



此深紫色粉末状络合物的磁矩 $[\mu = 1.22\text{BM}, 22\text{K}]$ 与一个不成对电子相符, 它的红外光谱表明, 它的化学式应为 $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{NO}_3)_9]\text{NO}_3$, 含有成桥的和单齿端基的两种硝酸根配体, 结构式有如下图所示:



参 考 文 献

- [1] James E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 2nd. ed., p. 316, 1978.
- [2] J. C. Bailar Jr., et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol.

- 3, Pergaman Press, 1254, 1973.
- [3] C.P. Brock and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **11**, 2812(1972).
- [4] J. C. Field and P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1972**, 2269.
- [5] K. H. Thiele, E. Köhler and B. Adler, *J. Organometallic Chem.*, **50**, 153(1973).
- [6] F.W.B. Einstein and D. Sutton, *Inorg. Chem.*, **11**, 2827(1972).
- [7] R. Davis, C.D. Garner, L. A. P. Kane-Maguire and J.A. McCleverty, "Inorganic Chemistry of the transition elements", Vol.3, p. 392, 1974.
- [8] "Annual Report on the Progress of Chemistry", Vol. 71, Section A, p. 263, (1974).
- [9] W. E. Bell, M. Tagami and R. E. Inyard, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2048 (1966).
- [10] Ya. Gbrashchemko and L. Solve, *Ukrankhim. Zhur.*, **38**, 544 (1972) [*Chem. Abs.*, **77**, 169420, (1973)].
- [11] E. Roger Hamner, Raymond D. W. Kemmitt and Narendra S. Sridhara, *J. Organometallic Chemistry*, **138**, p. 232-260(1977).
- [12] L. A. P. Kane-Maguire, "Inorganic Chemistry of the transition elements", Vol.3, p. 379, 1974.
- [13] James E. Huheey, "Inorganic Chemistry". 2nd ed., P. 526, 1978.
- [14] R. Whyman, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1972**, 2294.
- [15] A. J. Drakesmith and R. Whyman, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1973**, 362.
- [16] C. A. Reed and W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1973**, 1014.
- [17] R. J. Fitzgerald and H. W. Lin, *Inorg. Chem.*, **11**, 2270(1972).
- [18] D. J. Hodgson et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4486(1968).
- [19] A. T. T. Hsieh, J. D. Ruddick and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1972**, (1966).
- [20] D. H. M. W. Thewissen, H. P. M. M. Ambrosius, H. L. M. Van Gaal and J.J. Steggerda, *J. Org. Chem.*, **192**, 101-103 (1980).
- [21] L. M. Haine and E. Singleton, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1972**, 1891.
- [22] F. G. Moers, J. A. M. De Jong, et al., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **35**, 1915(1973).
- [23] R. Mason, et al., *J. Organometallic Chem.*, **46**, 161(1972).
- [24] P. J. Durrant, et al., "Introduction to advanced Inorganic Chemistry", 2nd ed., p. 1113, 1970.
- [25] J. C. Bailar, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, p. 1261, 1973.
- [26] James E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 2nd. ed., P. 574, 1978.
- [27] E. A. V. Ebsworth et al., *J. Chem. Soc. Dalton*, **1973**, 1287.
- [28] P. Piraino et al. *J. Chem. Soc. Dalton*, **1972**, 2319.
- [29] B. L. Booth et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 1075.
- [30] J. J. Levison et al., *J. Chem. Soc. Dalton*, **1972**, 2013.
- [31] Yu. N. Kukushrin et al., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1972**, 619.
- [32] A. Aranco et al., *J. Organometallic Chem.*, **42**, 471(1972).
- [33] Y. N. Y. Haddad et al., *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 361.

- [34] G. B. Kauffmann et al., *Inorg. Chem.*, **2**, 1233 (1963).
- [35] L. A. P. Kane-Maguire, "Inorganic chemistry of the transition elements", Vol. 3. p. 380—391, 1974.
- [36] J. M. Duff, et al., *J. Chem. Soc. Dalton*, **1972**, 2219.
- [37] E. Roger Hammer, et al., *J. Organometallic Chem.*, **138**, 332—367 (1977).
- [38] T. A. Ryan et al., *Coordination Chemistry Reviews*, **5**, 155—181 (1984).
- [39] G. G. Hlatry et al., *Coordination Chemistry Reviews*, **65**, 1—40 (1985).

(刘庆桐)

28.6 钯⁴⁻²

6.1 钯的化学概要

钯是银白色具有延展性的金属,对氢具有巨大的亲和力,比任何其它金属能吸收更多的氢。海绵状或粉末状的钯能吸收其体积 900 倍的氢气。在一定的压力下,吸收量随温度的升高而降低。吸收氢气后,钯的体积膨胀,晶格常数增加 5%,而导电率及磁化率降低。在温度低于 300℃ 时,吸收了氢的钯中存在钯的氢化物^[3]。

钯比其它铂系金属更容易被氧化。硝酸能溶解钯。在赤热温度下,钯与氟及氯皆能发生作用。在空气中,加热钯至暗红色,生成一层紫色的氧化膜。铂不具有这种性质。

$K_2[PdCl_4]$ 是制备其它钯化合物最常用的原料。称量一定量海绵状钯,放入一个三角瓶中,加入王水,盖上表面皿并加热,即发生激烈反应,钯在短时间内全部溶解。金属铂在王水中的溶解过程却要慢得多。小心蒸干溶解钯所得红褐色溶液,加入足量浓盐酸溶解残渣,然后蒸干,重复这操作两次以上(目的在于除去痕迹量的硝酸及氮的氧化物),溶解残渣于含几滴浓盐酸的沸水中(用水尽量少),加入过量固体氯化钾,搅拌,在冰水中冷却此混合物,自溶液中即析出黄褐色的 $K_2[PdCl_4]$ 晶体,过滤,分出晶体,然后在含几滴盐酸的水中重结晶 $K_2[PdCl_4]$ 。海绵状钯溶解于硝酸和氢溴酸的混合溶液中,经过相同的步骤,可制得 $K_2[PdBr_4]$ 晶体。 $K_2[PdBr_4]$ 的溶解度比 $K_2[PdCl_4]$ 大,结晶时,溶液的体积应该浓缩得更小。

在任何两个铂系金属间,钯和铂的性质最为接近。钯的最重要的氧化态是 II。2 价钯与 2 价铂的性质特别类似。它们与“软”

表 6.1 钯的标准电极电位^{[1], [2]}

反 应 式	电 位 (V)
$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pd} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.99
$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0.62
$[\text{PdBr}_4]^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pd} + 4\text{Br}^-$	0.60
$[\text{PdI}_4]^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pd} + 4\text{I}^-$	0.40
$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	0.07
$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons [\text{PdCl}_2]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1.29
$[\text{PdBr}_4]^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons [\text{PdBr}_2]^{2-} + 2\text{Br}^-$	0.99
$\text{PdO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons [\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	1.19

给予体 (CN^- , P, As, Sb, S, Se 和 Te) 生成稳定的络合物^[4]。钯(II) 与含氮配体形成数目众多的络合物, 但与配位原子与氧的配体生成很少几种络合物。除了简单氟化物 PdF_2 外, 没有氟作配体的络合物。

$\text{Pd}(\text{II})$ 的络合物具有中等程度的易变性, 而 $\text{Pt}(\text{II})$ 的络合物则是惰性的, 因此 $\text{Pd}(\text{II})$ 的顺、反异构体很少, 而 $\text{Pt}(\text{II})$ 则有许多顺、反异构体。

$\text{Pt}(\text{IV})$ 是比较重要的氧化态, 而 $\text{Pd}(\text{IV})$ 不重要。 $\text{Pd}(\text{IV})$

表 6.2 钯的氧化态

氧化态	配位数	立体结构	络 合 物
$\text{Pd}(0)$	2	?	$[\text{Pd}(\text{CNR})_2]$
	2	?	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$
	4	四面体	$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{4-}$, $[\text{Pd}(\text{PF}_3)_4]$
$\text{Pd}(\text{I})$	2	?	$[\text{PdCl}(\text{CO})]$
	4	?	$[\text{PdCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$
$\text{Pd}(\text{II})$	4	平面正方形	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, PdCl_2
	5	正方锥	$[\text{Pd}(\text{As}-\text{As}-\text{As}-\text{As})^{10}\text{Cl}]\text{ClO}_4$
	6	变形的正八面体	$[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2\}_2\text{I}_2]$
	6	正八面体	PdF_6
$\text{Pd}(\text{IV})$	6	正八面体	$[\text{PdCl}_4(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{PdCl}_6]^{2-}$

1) $(\text{As}-\text{As}-\text{As}-\text{As})$ —邻-苯撑双(邻-二甲基胂苯基胂)。

的络合物有两个主要类型: $[\text{PdX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{Pd}(\text{氨或胺})_2\text{X}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), 还有少数其它类型的络合物, 如 $[\text{Pd}(\text{联膦})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ 。

表 6.3 钯及其化合物热力学数据 (298K)^[5]

钯及其化合物	状态	标准生成热 ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	标准生成自由能 ΔG_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	标准熵 S° ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$)
Pd	气	380.7	343.1	166.9
Pd	晶体	0	0	37.90
PdCl_2	晶体	~ -163.2	~ -117.15	~ 108.7
$[\text{PdCl}_6]^{2-}$	水溶液	-523	-410.0	~ 224.3
PdBr_2	晶体	-104.6		
$\text{Pd}(\text{CN})_2$	晶体	-230.1		
PdO	晶体	-115.5	-84.9	38.9
$\text{Pd}(\text{OH})_2$	晶体	-368.2	-301.2	$\sim 150.6(?)$
$\text{Pd}(\text{OH})_2$	晶体	-648.5	-481.2	(146.4)
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	水溶液		-430.9	
$\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$	晶体	-1083.6		
$\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$	晶体	~ 1159	-1029.3	~ 397.5

已合成了多种 $\text{Pd}(0)$ 的络合物。对于膦、肼和异氰配位的络合物的特性进行了详尽的研究。 $[\text{Pd}(\text{CO})_4]$ 与 $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{4-}$ 是等电子化合物; 已经制得 $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{4-}$, 但尚未得到 $[\text{Pd}(\text{CO})_4]$ 。

虽然已报道了 $[\text{PdCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ 等几个络合物, 但是 $\text{Pd}(1)$ 的存在仍未能确定。按化学式进行计算, 一些络合物中的钯为 3 价, 但是深入研究的结果, 总是证明络合物中的钯为 2 价及 4 价, 所以 $\text{Pd}(\text{III})$ 的存在仍是一个有待继续探讨的问题。

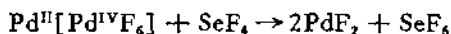
6.2 钯的简单化合物

6.2.1 卤化物

在 150°C 时, “三氟化钯”与压强为 700kPa 的氟气作用, 生成 PdF_4 。它是 $\text{Pd}(\text{IV})$ 唯一的卤化物。 PdF_4 是反磁性物质, 其水解作用非常激烈。在此化合物中钯的配位数为八, 钯处于两个偏

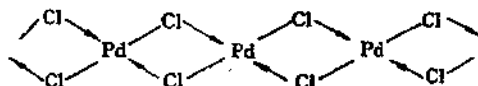
平的四面体的中心。所谓“三氟化钯”并不包含 Pd(III) ，而是含有 Pd(II) 及 Pd(IV) ，它的化学式应该是 $\text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ 。该化合物中 Pd(II) 为高自旋 d^8 构型，所以“三氟化钯”为顺磁性化合物。 PdBr_2 与 BrF_3 作用，生成 $\text{Pd}_2\text{F}_6 \cdot 2\text{BrF}_3$ ，加热此加成化合物到 180°C ，赶走 BrF_3 ，生成 $\text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ 。

$\text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ 与 SeF_4 共同回流并蒸馏，得到 PdF_2 。



Pd(II) 的二元化合物中，目前还只有 PdF_2 是顺磁性的，其磁矩为 2.9BM 。在潮湿空气中，它容易潮解。

赤热状态的钯与氯气反应，生成 PdCl_2 。在 600°C 时 PdCl_2 开始升华，同时分解为钯与氯气；在 738°C 时，它的分解压达到 101kPa 。钯能溶于王水中生成 $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ 溶液，浓缩该溶液即得水合 $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ 。给这个水合物加热即得到 PdCl_2 。这样得到的无水 PdCl_2 ，不溶于水，但能缓慢地溶解于盐酸中。无水二氯化钯是红色晶体，其结构为无限的平面形长链，其中 Pd(II) 的配位数为 4，钯与 4 个配位体氯原子生成平面正方形，钯位于正方形的中心， $\text{Pd}-\text{Cl}$ 的核间距离为 231pm 。



由水溶液中得到的 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是易潮解的黑红色晶体。二氯化钯容易被还原成金属钯，通氢气于 PdCl_2 水溶液中，即可有钯析出；如果用乙醇或乙烯作还原剂，则必须加热 PdCl_2 溶液，才能得到金属钯。环己烷、环己醇、氢化喹啉和氢化吡啶等氢化芳香族化合物和 2% 的 PdCl_2 溶液共同煮沸，即生成相应的芳香族化合物和金属钯。

金属钯溶解在硝酸和氢溴酸的混合溶液中，浓缩该溶液，得到黑色 $\text{H}_2[\text{PdBr}_4]$ 晶体，加热该晶体，赶走溴化氢，留下美丽的红褐色晶体 PdBr_2 。在 $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ 溶液中加入 KI 溶液，自溶液中析

出黑色 PdI_2 沉淀。 PdI_2 不溶于水中，微溶于含过量碘离子 I^- 的溶液中。

6.2.2 钯族化合物

往 $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ 溶液中加入碱溶液，生成暗红色 $\text{PdO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。它是一个强氧化剂，在室温时它会慢慢放出氧气，在 200°C 时会转变为 PdO 。

在 $800-840^\circ\text{C}$ 时，在氧气流中加热金属钯，或者熔融钯粉、 KOH 和 KNO_3 的混合物，都能生成黑绿色的 PdO 。 PdO 是唯一稳定的钯氧化物。自 820°C 起， PdO 开始分解为钯与氧。钯与未分解的 PdO ，在不同温度时，按不同比例混合成蓝绿色物质。当温度高于 870°C 时 PdO 完全分解成钯。在氧气流中，在更高温度加热钯，由于生成氧在钯中的固体溶液，钯的重量增加了，随温度升高，氧在钯中溶解度继续增大，当温度高于 1300°C ，氧开始自钯中逸出。

水解 Pd(II) 的络合物，生成水合氧化钯(II)；水解金属钯与过氧化钠的熔融物，也得到水合氧化钯(II)。由于制备方法不同，含水量不同，水合氧化钯(II)具有从黄褐色至红褐色的一系列颜色，而且具有不同的性质及在水、酸和碱中不同的溶解度。水解金属钯和过氧化钠熔融物所得的产物，为 1 水合氧化钯，可以把它看作是 Pd(OH)_2 。它能溶于酸；不会老化，甚至干燥失水后，也不会老化。水解硝酸盐可得到 $\text{PdO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.48-0.63$)。该水合物不溶于酸中，它具有 PdO 的同样晶格，只是晶胞的体积与 PdO 晶胞的体积不同。它是水与 PdO 组合而成的固溶体。

在用氢还原 $-\text{CHO}$ 为 $-\text{CH}_3$ 的反应中， PdO 可以作为催化剂。

已经制得 PdS_2 ， PdSe_2 和 PdTe_2 。但是与其它铂系金属一样，在这类化合物中，是否存在 4 价状态的金属，仍是一个未解决的问题。在一个抽空的封闭管子中，把 PdCl_2 和硫共同加热到 450°C ，冷却后，用 CS_2 溶解掉多余的硫，即得灰黑色 PdS_2 。在隔绝空气的情况下， $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ 与硫于 210°C 共热，或者酸化 Na_2PdS^4

溶液,都可以得到 PdS_2 。在 CO_2 气流中, PdCl_2 与过量许多的 Se 共热,将所得产物磨成细粉,再与大量 Se 混合,于一个抽空的管子中加热到 600°C ;再把产物磨成细粉并与氰化钾溶液共热,过量 Se 与氰化钾作用生成 KSeCN ,残留的橄榄灰色固体就是 PdSe_2 。在 CO_2 气流中,于 750°C 加热 PdCl_2 与大过量 Te 的混合物,反应产物磨成细粉,再加入大量碲,在抽空的管子中加热到 700°C ,冷却后,用浓 KOH 溶液溶解过量碲,留下银灰色的 PdTe_2 固体。

向 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 溶液中通入 H_2S ,生成褐色 PdS 沉淀。金属钯与 S 共熔,生成灰黑色 PdS 晶体,其熔点为 $970^\circ\pm 5^\circ\text{C}$ 。 PdS 的结构为微变形的平面正方形,每一个钯原子为 4 个硫原子所包围。把 PdCl_2 溶液加入 H_2Se 饱和溶液中,生成黑褐色 PdSe 沉淀。将反式- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 、硒与硼砂共同加热,也可以制得 PdSe 。在 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 溶液中加入 Na_2Te ,得到 PdTe 沉淀。按理论计算配成钯与碲的混合物,隔绝空气加热此混合物,即生成黄色的 PdTe 。

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$: 将金属钯溶解于硝酸中,浓缩溶液,得到 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 褐色晶体。在室温时令液态 N_2O_4 与 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应,生成褐色 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 。对 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱及核磁共振谱研究指出,此化合物中的钯为 $\text{Pd}(\text{IV})$,其分子式为 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2$ 。但是强酸溶液中产生 OH 基团的可能性较小,以上结论仍值得进一步探讨。

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$: 在 -78°C 时用 N_2O_4 处理 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,然后把混合物的温度升至室温,得到褐色粘性液体,放置 24h 后,析出褐色晶体 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$ 。它能氧化 I^- ,但不能氧化 Fe^{2+} 。

PdSO_4 : 金属钯溶解于硝酸和硫酸的混合溶液中,浓缩这个溶液,可以得到 $\text{PdSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。溶解水合氧化钯(II)于硫酸中,然后从这溶液中析出红褐色易潮解的 $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体。溶钯于硝酸中,加浓硫酸蒸发至发浓烟,即可得到暗红色无水 PdSO_4 。根据其红外光谱, $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是一种螯合物,而 PdSO_4 可能是多核络合物^[6]。

PdSeO_4 : 溶解金属钯于硝酸和硒酸的混合溶液中, 自此溶液可析出暗褐色 PdSeO_4 晶体。

$\text{Pd}(\text{CN})_2$: 往 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入 $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 生成黄色 $\text{Pd}(\text{CN})_2$ 。

$\text{Pd}(\text{SCN})_2$: 把 KSCN 溶液加进 $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ 溶液中, 析出红色 $\text{Pd}(\text{SCN})_2$ 沉淀, 继续加入 KSCN 溶液, 沉淀溶解, 生成易溶于水的红色络合物 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ 。

钯和硼、硅、磷、砷或锑都能发生复杂的反应, 生成物中有几个组成简单的化合物: Pd_2Si , PdSi , PdP_2 及 PdAs_2 。

6.3 钯(0)的络合物

兼有 σ -给予体和 π -接受体特点的配体能与低价金属生成稳定的络合物。CO 就是一个这样的配体。CO 与许多低价金属生成各式各样的羰基络合物; 与镍(0)形成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。Ni(0) 的电离势是 7.63eV, Pd(0) 和 Pt(0) 的电离势比较高, 分别为 8.33eV 和 9.0eV。CO 的 σ -给予体性质较弱, 它与 Ni(0) 生成稳定的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 与 Pd(0) 仅生成不稳定的 $\text{Pd}(\text{CO})_4$, 而与 Pt(0) 不生成类似的化合物。

σ -给予体性质较强的 R_3P 和 R_3As , 以及 σ -给予体性质很强的 α, α' -联吡啶和二氮杂菲等, 能与 Pd(0) 生成许多络合物。

具备给予体和接受体性质的配体, 提供一对电子与金属生成一个 σ 配位键, 多个配位体提供的多对电子, 使金属上积累了过多负电荷, 这样的体系是不稳定的, 金属可以提供 π -电子与配体空的 π 轨道生成反馈 π -键, 这样也就降低了金属上的负电荷, 使整个体系稳定化。

价电子层含有 d^{10} 的 Pd(0) 与 Pt(0), 倾向于生成配位不饱和的络合物, 如 $\text{Pd}(\text{PhNC})_2$ 和 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 。 d^8 的 Ru(0), Rh(I) 和 Ir(I) 也易于生成配位不饱和的络合物, 如 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ 。相应离子的配位数较高的络合物在水溶液中往往会离解成配位不饱

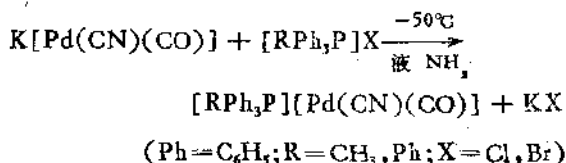
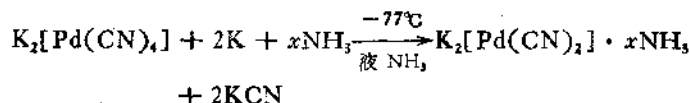
和的物种。许多 $\text{Pd}(0)$ 及 $\text{Pt}(0)$ 的络合物能进行配位加成和配位离解反应,正是由于这个原因,它们具有较强的反应性能及催化性能。

6.3.1 羰基络合物

长期以来尚未合成得到钯的羰基络合物,因为它们在通常条件下极不稳定。

低温下,在惰性介质中,钯与 CO 发生反应,生成 $[\text{Pd}(\text{CO})_n]$ ($n=1-4$)^[7]。 $[\text{Pd}(\text{CO})_4]$ 的结构是正四面体, $[\text{Pd}(\text{CO})_3]$ 属 D_{3h} 群, $[\text{Pd}(\text{CO})_2]$ 属 $D_{\infty h}$ 群。含羰基少的 $\text{Pd}(0)$ 的络合物与过的 CO 反应,能生成 $[\text{Pd}(\text{CO})_4]$ 。在温度低于 80K 时,在氦介质中, $[\text{Pd}(\text{CO})_4]$ 是安定的。

CO 在液氨中与 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 反应,再加入相应的阳离子,可沉淀出一系列钯(0)的羰基氰化物 $\text{R}[\text{Pd}(\text{CN})(\text{CO})]$ ($\text{R}=\text{PPh}_4$, PMePh_3) 及 $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{CN})(\text{CO})]_2$ ^[8]。



反式- $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2]$ ($\text{L}=\text{PEt}_2\text{Ph}, \text{PEt}_3$) 与 CO 反应, CO 取代 NO_2 , 生成 $[\text{Pd}(\text{CO})_2\text{L}_2]$, 然后转化为簇状化合物^[9]。

6.3.2 氰及异腈络合物

在液态 NH_3 中,用钾还原 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$,生成黄色的 $\text{K}_4[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 。它极容易被氧化。

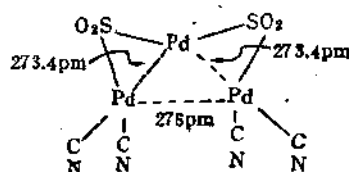
在酸性、中性或弱碱性溶液中, $[\text{PdX}_2(\text{RNC})_2]$ 不被强还原剂还原;在强碱性溶液中,使用的异腈为理论量的 2 倍以上时,即

自发地发生还原反应；若异腈的量略低于理论量的 2 倍，则一点 $[\text{Pd}(\text{RNC})_2]$ 也得不到；使用的异腈为理论量的 2.6 倍时， $[\text{Pd}(\text{RNC})_2]$ 的产率为 50%。由于 $[\text{PdI}_2(\text{RNC})_2]$ 容易制备，通常总是以它为原料来制备 $\text{Pd}(0)$ 的异腈络合物。

已合成一系列反磁性褐色络合物 $[\text{Pd}(\text{RNC})_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ 、对-甲基苯基、对-甲氧苯基)。 $[\text{Pd}(\text{RNC})_2]$ 能发生加成反应，也能发生取代-加成反应；它与 I_2 反应生成 $[\text{PdI}_2(\text{RNC})_2]$ ； PH_3 、 RPH_2 及 R_3PO ($\text{R} = \text{芳香基}$) 可以部分地或全部地取代 $[\text{Pd}(\text{RNC})_2]$ 中的异腈配体，例如，经过取代加成反应，由 $[\text{Pd}(\text{RNC})_2]$ 制得了无色 $\text{Pd}(\text{RNC})\{\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O})_3\}$ ，前者的配位数为 2，后者的配位数为 4。

$\text{Pd}(\text{II})$ 的环成二烯基络合物 (如 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)]$ 或者 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)]$) 与适当的异腈反应，能够生成 $[\text{Pd}(\text{RNC})_2]$ 。环己基异腈或异丙基异腈与 π -环成二烯基环己烯基合钯 (II) $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_9)\text{Pd}(\pi\text{-C}_6\text{H}_9)]$ 反应，生成黄色反磁性络合物双(环己基异腈)合钯 (0) $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})_2]$ 或双(异丙基异腈)合钯 (0) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CHNCCH}_3)_2]$ 。

$[\text{Pd}(\text{Bu}^t\text{NC})_2]$ 与过量 SO_2 反应，生成一个结构特别的产物 $[\text{Pd}_3(\text{SO}_2)_2(\text{Bu}^t\text{NC})_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ，其结构如下图所示，过去曾把这个络合物误认为 $[\text{Pd}(\text{SO}_2)(\text{Bu}^t\text{NC})_2]_2$ 。



钯(0)异腈络合物 $[\text{Pd}(\text{RNC})_2]$ 的结构尚未弄清楚。在关于异腈络合物 $[\text{Pd}(\text{RNC})_2]$ 结构的各种说法中，有两种比较有道理：

(1) $[\text{Pd}(\text{RNC})_2]$ 为具有直线状结构 $\text{C}-\text{Pd}-\text{C}$ 的单聚体。

异腈具有强的 σ -给予体性质和弱的 π -接受体性质是这种说法的依据。

(2) 因为 $[\text{Pd}(\text{RNC})_2]$ 不溶解的性质, 推测它是具有 Pd—Pd 金属间键的多聚体。

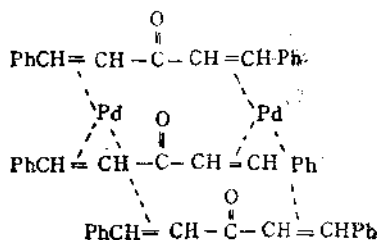
6.3.3 烯烃和炔烃的络合物

$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 与 $\text{KC}\equiv\text{CR}$ 反应, 生成 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ 。在液氨中, 用金属钾还原 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$, 生成钯(0)的络合物 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ 。这些钯(0)的络合物是反磁性的, 极易被氧化。

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdL}$ (L 代表炔烃) 型络合物在金属与炔烃间化学键的研究上起过重要作用, 但是此类络合物极不稳定, 给结构与化学性质的研究带来很大的困难。合成稳定的钯(0)炔烃络合物成为一项重要课题。

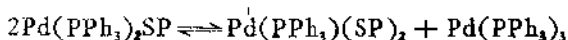
在 0°C 时, 在干燥的四氢呋喃中, 用 NaBH_4 还原顺式- $[\text{Pd}(\text{Cl}_2)(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CCF}_3)_2]$, 制得 $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CCF}_3)_2]_2$ 。在干燥的苯中令 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 与 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CCF}_3$ 反应, 生成 $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CCF}_3)_2]_2$ 。以上两种方法制得的 Pd(0) 的炔烃络合物相当稳定, 便于结构研究。

在 CHCl_3 中重结晶 $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ 时, 生成一个结构很有趣味的紫色络合物 $[\text{Pd}_2(\text{DBA})_3](\text{CHCl}_3)$ 。用苯或甲苯作溶剂进行 $[\text{Pd}(\text{DBA})_2]$ 的重结晶, 生成紫色的 $[\text{Pd}_2(\text{DBA})_3](\text{C}_6\text{H}_6)$ 和紫色的 $[\text{Pd}_2(\text{DBA})_3](\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$ (DBA 为二苯叉丙酮)。Pd(DBA)₂ 的结构如下图所示。



由三(二苯叉丙酮)合二钯(0)出发可制得一系列钯的其他络合物。

二取代膦及烯烃皆能与 Pd(0) 生成络合物。O—CH₂—CHC₆H₄PPh₂ (缩写为 SP) 含有二代膦和烯烃的双配位功能。使用此配体合成了实验式为 Pd(PPh₃)₂(SP) 的淡黄色固体。根据此化合物甲苯溶液的 ³¹P{¹H}NMR 研究, 证明甲苯中存在以下平衡^[10]:



6.3.4 亚硝基络合物

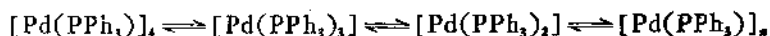
如果认为亚硝基是 NO⁺, 那么, 有几个亚硝基络合物中的钯可认为是钯(0)。在甲醇中, NO 与 PdCl₂ 作用生成 [Pd(NO)₂Cl₂]。它是反磁性的, 结构可能为四面体。它不稳定, 在潮湿空气中或者加热时即放出 NO。有水存在时, NO 与 PdCl₂ 作用生成 Pd(NO)Cl。

在戊烷中, Pd(NO)Cl 与环戊二烯基钠 C₅H₅Na 反应, 生成红褐色 (π-C₅H₅)Pd(NO)。

6.3.5 膦和肼的络合物

制备 Pd(0) 的膦络合物, 原料可以是 Pd(0) 的其它络合物, 也可以是 Pd(II) 的络合物。膦与 [Pd(RNC)₂] 反应, 生成 3 种络合物: [Pd(RNC)L₃], [PdL₃] 及 [PdL₄] (L = PPh₃ 或者 P(OR)₃; R = 芳香基)。用还原剂还原 Pd(II) 的膦或者肼的络合物, 即得钯(0) 的相应的膦或者肼络合物。NaBH₄ 水溶液是最常用的还原剂。加热硝酸钯(II) 与三苯基膦在苯中的混合物, 发生激烈反应, 放出大量 NO 气体, 冷却后, 自溶液中析出固体 [Pd(PPh₃)₄], 在乙醇中再结晶后, 即得纯净产品。过量三苯基膦的乙醇水溶液、1mol K₂[PdCl₄] 与 3mol NaBH₄ 的水溶液反应, 即从溶液中析出 [Pd(PPh₃)₄] 固体, 用温热的乙醇及冷水顺序洗涤产品, 便得到纯净的 [Pd(PPh₃)₄]。

膦具有强的 σ -给予体性质和弱的 π -接受体性质,因而在 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 的钯(0)上积累了过量的负电荷,这种情况促使 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 容易离解成配位不饱和的络合物;配位数低的钯(0)比配位数高的钯(0)上积累的负电荷少,因而变得较为稳定。实验证明在苯溶液中存在以下一系列离解平衡:



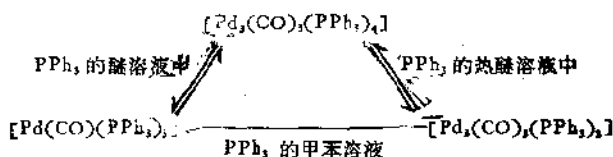
在钯(0)的膦络合物中,膦中的脂肪族基团占优势时,络合物为无色,且容易被空气氧化,如果膦配体中芳香基团增加,则化合物变为橙色,而且不容易被氧化。

$[\text{Pd}\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}_2]$ 有两个异构体,它们容易互相转变;从苯-甲醇溶液中再结晶时, α 型变为 β 型,从轻石油中再结晶或者加热时, β 型又转变为 α 型。 $\text{Ni}(0)$ 的同类络合物的两个异构体也具有相似的行为。 $\text{Pd}(0)$ 的 α 型络合物的偶极矩为零,估计每个 $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ 配体用 3 个磷原子去与 $\text{Pd}(0)$ 配合, $\text{Pd}(0)$ 的配位数为 6,络合物具有八面体结构。 β 型络合物的配位数可能较低,为 5 或者 4。

$[\text{Pd}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2\}\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}]$ 的偶极矩相当高,为 3.1D,其配位数不可能是 4,只会是 5,其构型为四方锥。

在加压条件下, PF_3 与 $\text{Pd}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 反应,生成钯(0)络合物 $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ 。它是一个易挥发的液体(熔点约为 -100°C)。这个络合物相当不稳定。

在伯胺和仲胺的甲醇溶液中, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 与 CO 反应,生成钯(0)的络合物 $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$ 和 $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4]$ 。这 3 个络合物可以互相转化:



用叔胺代替伯胺和仲胺与甲醇组成的溶液中, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

与 CO 反应, 生成 $[\text{PdCl}(\text{COOMe})(\text{PPh}_3)_2]$ 。在对-二甲苯溶液中, $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$ 与加压下的 CO 反应, 生成 $[\text{Pd}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ 。

$\text{Pd}(0)$ 膦络合物的反应性能已有综合评述文章^[1]。HX 与 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 反应生成 $\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2$ 和氢。炔类与 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 反应, 产生 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n-2}]$, 该化合物中的钯被认为是 $\text{Pd}(0)$ 。如果炔类用两个 σ 键与钯原子相连, 则为 $\text{Pd}(\text{II})$ 。 O_2 与 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 反应, 生成 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2$ 。该化合物在高于 20°C 时发生分解作用。 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2$ 比相应的镍络合物稳定, 但比相应的铂络合物不稳定得多。

表 6.4 三取代膦和三取代肟与 $\text{Pd}(0)$ 生成的螯合物

螯合物	熔点 ($^\circ\text{C}$)	颜色	偶极矩 (D)
$[\text{Pd}\{\text{PhP}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{PEt}_2)_2\}(\text{PPh}_3)]$	175—178	暗红	—
$[\text{Pd}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2\}_2]$	182—183	白	1.6
$[\text{Pd}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2\}_2]$	188—189 ¹⁾	黄	—
$\alpha\text{-}[\text{Pd}\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}_2]$	246—247	暗黑	~0
$\beta\text{-}[\text{Pd}\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}_2]$	194—195	亮黄	2.25
$[\text{Pd}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2\}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsEt}_2)_2\}]$	184—186	黄	0.95
$[\text{Pd}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2\}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2\}]$	141	橙	—

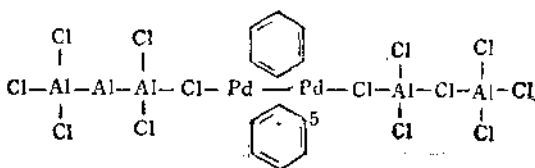
1) 熔化时发生分解反应

6.4 钯(I)的络合物

钯(I)的络合物是比较罕见的。在含有高氯酸的苯及乙酸混合溶液中, 还原乙酸钯(II), 生成 $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_2$ 。这是一个容易爆炸的紫色固体。含卤离子的溶液与这个 $\text{Pd}(\text{I})$ 络合物反应, 得到金属钯及 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。氧、溴和高锰酸盐都能把它氧化为 $\text{Pd}(\text{II})$ 的化合物。

用铝、氯化铝和 PdCl_2 在苯中反应, 生成 $[\text{PdAl}_2\text{Cl}_7(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ 。

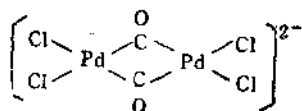
这个络合物的两苯环间夹着 Pd_2^{2+} ，这种情况极为少见。这个络合物的结构如下式所示：



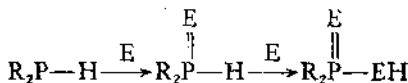
乙酸钯与二苯基乙炔的甲醇溶液反应，生成 $[\text{Pd}_2(\mu\text{-PhC}\equiv\text{CPh})(\pi\text{-C}_6\text{Ph}_5)_2]$ ，这个反应的产率高达 90%。

从 $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$ 出发制得红紫色 $[\text{PdCl}(\text{CO})]_x$ 。它不溶解在有机溶剂中。

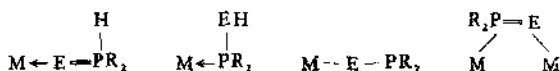
由 K_2PdCl_4 、 HX 和 CO 可制得 $(\text{NR}_4)_2[\text{Pd}_2\text{X}_4(\text{CO})_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)。此络合物可能具有如下结构：

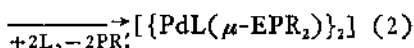
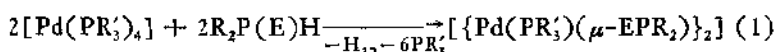
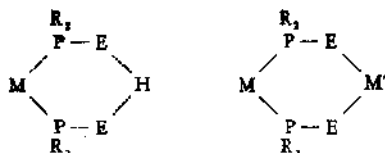


二取代磷的氧族衍生物 R_2PEH ($\text{E}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) 与 Pd(I) 生成的络合物：二取代磷 R_2PH ($\text{R}=\text{脂肪基}, \text{芳香基}$) 容易被氧、硫或硒氧化，生成 R_2PEH ，甚至生成 $\text{R}_2\text{PE}_2\text{H}$ 。



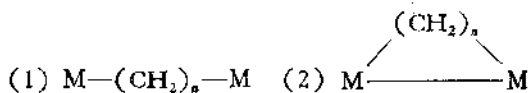
$\text{R}_2\text{P}(\text{H})-\text{E}$ 与各种金属离子结合时，通常采取如下方式^[12]：



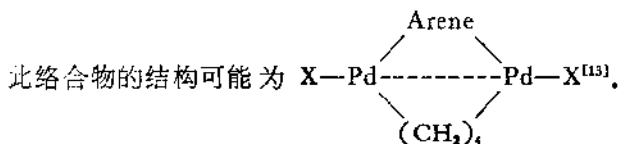


(1)	a	b	c	d	e	f
E	S	S	S	S	S	Se
R ₂	Me ₂	Et ₂	Cy ₂	Ph ₂	Ph ₂	Ph ₂
R' ₃	Ph ₃	Ph ₃	MePh ₂	Ph ₃	Cy ₃	Ph ₃
(2)	a	b	c	d	e	
E	S	S	S	S	S	
R ₂	Et ₂	Et ₂	Ph ₂	Ph ₂	Ph ₂	
L	PPh(OPh) ₂	P(OPh) ₃	P(OPh) ₃	CNMe	CNBu ^t	

$\text{L}_x\text{M}-(\text{CH}_2)_n-\text{M}'\text{L}'_y (n \geq 2)$ 是多种以金属作催化剂时的中间产物的可能模型。这类络合物有两个类型:



用二 (η -芳烃) Pd_2X_2 ($\text{X} = \text{AlCl}_4, \text{Al}_2\text{Cl}_7$; 芳烃二苯、甲苯、对-二甲苯) 催化乙烯聚合时, 人们设想有中间产物 $\text{LXPd}-(\text{CH}_2)_n-\text{PdL}'_y$ 型的钯络合物, 但没有分离出该自由的络合物。



钯很少采取奇数氧化态(铂也如此)。可能是在外层轨道中不成对电子比成对电子不稳定。正是这原因, 在钯(I)络合物中存在有金属-金属键, 使不成对电子变成成对电子。大量事实证明: 第二第三过渡系元素的偶数电子构型比奇数电子构型稳定。

6.5 钯(II)的络合物

Pd(II) 具有 d^8 构型, 它的络合物都是反磁性的。大部分 Pd(II) 络合物具有平面正方形结构。如果在垂直于平面正方形的轴上, 有两个弱的 σ 键, 则可生成八面体结构。实验证明, 这两个位置常为溶剂分子所占据, 在配体取代反应或者催化反应中, 这两个溶剂分子首先被取代。研究了一些 Pd(II) 络合物晶体结构后, 发现 Pd(II) 的配位数超过 4。估计这是普遍现象。在 $[\text{Pd}(\text{DMG})_2]$ 及 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ 的晶体结构中, 在垂直于平面正方形的纵轴方向上, Pd(II) 还与一些原子有相互作用。 $[\text{Pd}(\text{QAS})\text{X}]\text{X}$ 的结构是三角双锥。QAS 占据了 4 个配位位置。该化合物中 Pd(II) 的配位数是 5。

6.5.1 卤素、硫氰酸根及氟络合物

在有过量氯离子存在时, 钯溶解于硝酸和盐酸的混合溶液中, 生成 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。在有氯化钠存在时对金属钯进行氯化, 可制得 $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ 。采取类似的方法, 可制得各种各样 $[\text{PdX}_4]^{2-}$ 的盐类 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$ 及 CN)。没有制得过 $[\text{PdF}_4]^{2-}$; 但制得 Pd(II) 配位数为 3 的络合物 $\text{Cs}[\text{PdF}_3]$ 。在 SeF_4 中令 PdF_2 与 CsF 作用, 即可制得 $\text{Cs}[\text{PdF}_3]$ 。 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 为黄褐色; $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ 为暗红褐色; $[\text{PdI}_4]^{2-}$ 为黑色; $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 为亮红色; $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 为无色。在 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 中, $\text{Pd}-\text{Cl}$ 的距离为 230pm, $\text{Pd}-\text{Pd}$ 距离为 410pm。 $\text{Pd}-\text{Pd}$ 间距离较远, 其相互作用甚小, 可以不予考虑。 $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ 易吸湿, 能溶解于乙醇中, 极易溶解于水中。已经制得 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的 NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} 和重金属的盐类。 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 在水中会逐步水解成一系列水合离子。在 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 水溶液中, 加入足量的高氯酸, 抑制水解反应, 用分光光度法研究这个体系, 证明该溶液中, 存在 PdCl^+ , PdCl_2 , PdCl_3^- 等一系列络离子。在 $[\text{NEt}_4]_2[\text{PdBr}_4]$ 和 NEt_4Br 的硝基苯溶液中有 $[\text{PdBr}_6]^{4-}$

离子,在甲醇或者在水中,也有 $[\text{PdBr}_4]^{4-}$ 离子存在。向 $\text{K}_2[\text{PdX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)的水溶液或 $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$ 的乙醇溶液中加入 $[\text{AsPh}_3\text{Me}] \text{Cl}$ 或 $[\text{NR}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}; \text{R} = \text{Et}, \text{PhMe}$),生成含卤桥的络合物 $\text{M}_2[\text{Pd}_2\text{X}_6]$ (M 为金属离子; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。这个卤桥容易断裂; $[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$ 与一齿配体作用时卤桥即断裂,变成单核络合物。

在通常情况下, SCN^- 以氮原子为配位原子,与(a)类金属键合;以硫原子与(b)类金属键合;但是络合物中其他配体的性质以及空间效应对 SCN^- 中配位原子的选择也有较大影响。 $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$ 中 SCN^- 的配位原子为硫, $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$)中, NCS^- 的配位原子为氮。三取代膦是比较强的 π -电子接受体,它削弱了 Pd^{2+} 的 π -轨道与硫的 π -轨道所成的键,因此在 $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2(\text{NCS})_2]$ 中, NCS^- 以氮作配位原子。在络合物中 $\text{M}-\text{SCN}$ 要求的空间大,而直线型的 $\text{M}-\text{NCS}$ 要求的空间小;在 $[\text{Pd}(\text{dien})\text{SCN}]^+$ 中硫是配位原子,而 $[\text{Pd}(\text{Et}, \text{dien})\text{NCS}]^+$ 中氮是配位原子。在一些络合物中, SCN^- 既能以氮又能以硫作为配位原子;在反式- $[\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_2(\text{SCN})_2]$ 和反式- $[\text{Pd}(\text{bipy})_2(\text{SCN})_2]$ 中就存在有键合异构现象。有的络合物在不同的温度范围内存在着不同的键合异构体。 AsPh_3 或者联吡啶与 $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 在 0°C 时反应,生成 SCN^- 以硫作配位原子的异构体,但加热到 150°C 时,转化成以氮作配位原子的异构体。

在过渡金属的氰络合物中,氰提供一对 σ -电子给金属,金属又把自己的 π -电子供入 CN^- 的 π -反键轨道。由于 CN^- 带有一个负电荷,所以它接受 π -电子的能力,比中性分子 CO 弱,但是 CN^- 具有很强的配位场,所以, Pd^{2+} 与 CN^- 形成非常稳定的络合物。

Pd^{2+} 盐与 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 反应,生成反磁性的淡黄色固体 $\text{Pd}(\text{CN})_2$ 。将 $\text{Pd}(\text{CN})_2$ 溶解在 MCN ($\text{M} = \text{碱金属}$)的水溶液中,即得 $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 。 $\text{M}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 是无色晶体,为反磁性物质。在乙

醚中 $M_2[Pd(CN)_4]$ 与盐酸反应, 生成白色的 $H_2[Pd(CN)_4]$ 粉末。 $K_2[Pd(CN)_4]$ 具有 1 个或 3 个结晶水, $M[Pd(CN)_4] \cdot nH_2O$ 中 $M = Ca, Sr$ 时, $n = 5$, $M = Ba$ 时, $n = 4$ 。晶体结构分析确定 $[Pd(CN)_4]^{2-}$ 的结构为平面正方形。

氢具有很强的反位效应, 但是氰根的反位效应比氢还强。 $[PdHCl(PEt_3)_2]$ 与 KCN 在乙醇中反应, 由于氰根的反位效应比氢强, 所以得不到预期的 $[PdH(CN)(PEt_3)_2]$, 而是生成 $[Pd(CN)_2(PEt_3)_2]$ 和 H_2 。如果用甲硫醇代替乙醇, 则生成 $[Pd(CN)(MeS)(PEt_3)_2]$ 。

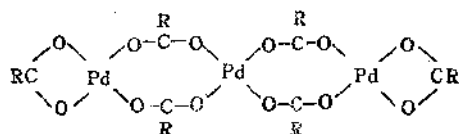
6.5.2 含氧配体的络合物

这里所说的含氧配体是指配位原子是氧原子的配体。如果一个配体含有氧, 但配位原子不是氧, 则不属于这里所讨论的范围。

$Pd(II)$ 具有显著的 (b) 类金属的性质, 因此, 用氧作配位原子的配体与 $Pd(II)$ 生成的络合物较少, 这类络合物的稳定性较低。在许多情况下, 以氧作配位原子的配体很容易被软配体 (如 CN^- , AsR_3 , PR_3 , SR_2 或 I^-) 所取代。如果在配体中除氧以外, 还含有氮、硫或者砷作配位原子, 那么所生成的络合物就相当稳定 (此类配体如: $H_2NCH_2CO_2^-$, $MeSC_6H_4CO_2^-$ 或者 $Me_2AsC_6H_4CO_2^-$)。

将 PdO 溶解在稀硝酸及高氯酸的混合溶液或硫酸中, 生成 $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ 。将钯溶解在浓 HNO_3 中, 加入高氯酸并蒸发至发烟, 然后将溶液冷却, 即析出褐色 $[Pd(H_2O)_4](ClO_4)_2$ 晶体。这个络合物极易水解, 所以, 其水溶液的酸度较高。只有在溶液中不存在其他任何配体时, $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ 才能稳定存在于水溶液中, 因为该络离子中的配位水很容易被其它配体取代。

硝酸钯(II)与多种有机酸反应, 生成 $Pd(OCOR)_2$ ($R = Me, Et, Ph, CF_3, C_2H_5$)。它们的颜色都是褐色的。在 $37^\circ C$ 时, $Pd(II)$ 的乙酸盐、丙酸盐及苯甲酸盐在苯中都是三聚体。加热至苯的沸点时, 这三个盐都离解成单体。三聚体以羧酸根作为成桥基团, 其结构式如下:



Pd(II) 的乙酸盐或者丙酸盐与含氮、硫、磷或砷的配体反应时,生成反式- $[\text{Pd}(\text{OCOR})_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{Py}, \frac{1}{2} \text{bipy}, \text{Me}_2\text{SO}, \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$).

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 与乙酸盐 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) 在乙酸中共热,可以得到一系列以乙酸根作为成桥基团的多核络合物 $\text{MPd}(\text{OAc})_4 \cdot x\text{HOAc} \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

在 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 溶液中加入草酸盐时,生成 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ag}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 即使在避免光照的情况下,放置几周,这些晶状都会自发分解成金属钯而变为灰黑色.

NaCNO 与 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 反应,生成黄色的 $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{CNO})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 这个络合物受热或受撞击时会爆炸.

用浓硝酸氧化 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$, 得到橙红色的 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$. 这个络合物在空气中是稳定的,但在水溶液中立即水解.

黄色 $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ 具有很高的稳定性. 实验测得 $[\text{M}(\text{acac})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$) 的 $\nu_{\text{M-O}}$ 按 $\text{Zn} \approx \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Pd}$ 顺序变化,而 $[\text{M}(\text{acac})_2]$ 稳定性的大小也符合这个顺序.

亚砷是60年代发展起来的一类新型萃取剂. 亚砷萃取 Pd(II) 时,在一定条件下,生成 $\text{Pd}(\text{R}_2\text{SO})_2\text{Cl}_2$ 络合物. R 基团的结构对萃取性能有明显影响^[4].

石油亚砷具有高效与经济性两个优点,是很有前途的萃取剂. 萃取过程生成 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{PSO}$ 络合物 (PSO 代表石油亚砷)^[4].

过去报导的亚砷多是低碳链,长碳链亚砷报导较少. 我国化

学家合成了长碳链的二(2-乙基己基)亚砷(DEHSO)与Pd(II)的络合物。此络合物是以氯为成桥原子的二聚体 $\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{DEHSO})_2^{[16]}$ 。

6.5.3 含硫、硒或碲配体的络合物

Pd(II)与这类配体生成许多很稳定的络合物。这类配体包括硫醇、亚硫酸根、硫代硫酸根、硫醚、硒醚、碲醚、硫脲及二甲基亚砷等。还有一些螯合配体：二硫代羧酸根、黄原酸根(ROCSS^- , $\text{R} =$ 脂肪基)、二代胺基二硫甲酸根($\text{NR}_2 \cdot \text{CSS}^-$, $\text{R} =$ 脂肪基)、二代胺基二硒甲酸根等。

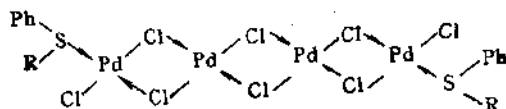
Pd(II)的含卤桥二聚络合物容易被一些一齿配体所分解，变成单核络合物，而 RS^- 作为成桥基团的多核络合物相当稳定，不会被相应一齿配体所分解。

在络合物中，亚硫酸根只能作一齿配体，不能作二齿配体。 $[\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]$ 不能脱水变成 $[\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ 。在 $[\text{Pd}(\text{PhSO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 和 $[\text{Pd}(\text{PhSO}_2)_2\text{L}_2]$ 中硫是配位原子， PhSO_2^- 具有强烈的反位效应。

$[\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ 中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 是二齿配体，它有两个配位原子，一个是硫，一个是氧。

有机硫化物与 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的水溶液相互作用时，即可制得有机硫化物为配体的 Pd(II) 络合物。 $(\text{Me}_2\text{S})_2\text{PdCl}_2$ 具有反式结构，尚未合成出顺式- $[(\text{Me}_2\text{S})_2\text{PdCl}_2]$ 。其它的 $(\text{R}_2\text{S})_2\text{PdCl}_2$ 都只合成出一种构型，有些已经用实验证明是反式的，未经实验证实的，估计也可能是反式的。 $(\text{R}_2\text{S})_2\text{PdX}_2$ 型络合物的极性比较小，易溶于苯、三氯甲烷及轻石油中。配位原子为硫的二齿配体与 Pd(II) 只生成顺式构型。顺式构型的分子极性较大，不易溶于有机溶剂中。含硒或碲配体的络合物性质类似于相应的含硫配体的络合物，但稳定性较差。Pd(II) 络合物稳定性按以下顺序降低： $\text{R}_2\text{S} > \text{R}_2\text{Se} > \text{R}_2\text{Te}$ 。RSPH($\text{R} =$ 烷基)与 Pd(II) 生成络合物，但不能与 Hg(II) 等金属离子结合在一起，故可用 RSPH 检验 Pd(II)

的存在。当 $R = Bu'$ 或者 Me_2EtC , $RSPH$ 与 $Pd(II)$ 生成红色 $PhSR \cdot 2PdCl_2$, 经过实验初步证明, 这个络合物可能是四聚体, 如果进一步证明这个结论是对的, 则这是 $Pd(II)$ 唯一的此种类型络合物。



在 $[Pd(thu)_4]Cl_2$ 中, 硫脲是一齿配体, 配位原子是硫。

在甲醇溶液中, 氮硫化合物 (N_3S_4) 与 $Pd(II)$ 作用, 生成红褐色 $Pd(NS)_4$ 晶体, 它能溶于许多种有机溶剂。

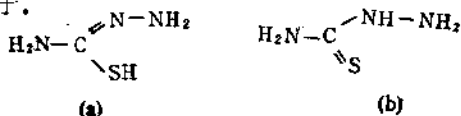
二甲基亚砷 $[(CH_3)_2SO]$ 通过氧与许多金属生成配位键, $Pd(II)$, $Ir(III)$ 和 $Pt(II)$ 具有显著的 (b) 类金属的性质, 二甲基亚砷通过硫与它们生成配位键。橙色的 $PdCl_2(Me_2SO)_2$ 具有反式结构, 橙黄色的 $[Pd(NO_3)_2(Me_2SO)_2]$ 具有顺式结构。在 $[Pd(NO_3)_2(Me_2SO)_2]$ 中, 与 $Pd(II)$ 结合的氧的 $N-O$ 间距离为 132pm, 未与 $Pd(II)$ 结合的氧的 $N-O$ 间距离为 122pm. $Pd(II)$ 一方面接受氧所提供的电子对, 另一方面又对 $O-N$ 的 π -反键轨道反馈电子, 导致 $O-N$ 间键能降低, 键距变长。在反式- $[PdCl_2(Me_2SO)_2]$ 中 $Pd-S$ 的核间距为 230pm, 而在顺式化合物中, $Pd-S$ 的核间距约为 223—225pm. 反式- $[PdCl_2(Me_2SO)_2]$ 中 $S-O$ 的伸缩频率为 $1116cm^{-1}$, 而顺式- $[Pd(NO_3)_2(Me_2SO)_2]$ 中 $S-O$ 的两个伸缩频率为 $1136cm^{-1}$ 和 $1157cm^{-1}$. 顺式及反式络合物性质上的差异, 在于反式化合物中存在较强的反位效应。

研究 $[Pd(Me_2SO)_4]X_2$ ($X = ClO_4, BF_4$) 的红外光谱及核磁共振谱时, 发现 4 个 Me_2SO 分为两类, 每一类包括两个 Me_2SO , 一类的配位原子为氧, 一类的配位原子为硫。配位原子为氧时, $\nu_{(s-o)}$ 为 920 及 $905cm^{-1}$, 配位原子为硫时, $\nu_{(s-o)}$ 为 1150 和 $1140cm^{-1}$.

二烷基硫醚萃取钯(II)时,生成 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{S}$ 络合物. 硫醚对钯的萃取,除与基团的空间效应及电子效应有关外,还与萃合物的生成常数有关^[17].

有机含硫化合物是一类优良的萃取剂. 贵金属有机硫络合物研究甚少,且异构体的指认相当混乱. 为此,我国学者详细讨论了顺式-〔内(外)消旋-1,2-双〔烷基(芳基)亚砷〕乙烷〕合钯(II)的立体化学及晶体结构^[18].

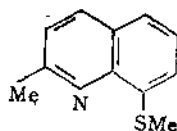
氨基硫脲(thiosemicarbazide)具有互变异构体(a)及(b)(见下图),所以既可作带电螯合剂,又可作中性螯合剂. $[\text{Pd}(\text{tsc})_2]$ 仅有反式, $[\text{Pd}(\text{Htsc})_2]\text{SO}_4$ 有顺式及反式, $[\text{Pd}(\text{Htsc})_2](\text{NO}_3)_2$ 仅有顺式, $[\text{Pd}(\text{Htsc})_2]\text{Cl}_2$ 仅有反式. 这些螯合物中,硫及末端氮是配位原子.



8-甲基噻唑啉(c) (mtq) 与 Pd(II) 生成螯合物 PdX_2mtq ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}$). 由于 PdX_2mtq 不溶于溶剂中,所以得不到含两个螯合配体的螯合物. 2-甲基-8-甲基噻唑啉(d) (mmtq) 生成 PdX_2mmtq ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). 制备 PdI_2mmtq 及 $\text{Pd}(\text{SCN})_2\text{mmtq}$ 的尝试都失败了. 研究分子模型时,发现在 Pd(II) 周围的平面正方形内,安排一个分子的 mmtq 和两个 I^- (或者两个以硫作配位原子的 SCN^-) 是有困难的. 已经合成了 $\text{Pd}(\text{mmtq})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 在硝基苯溶液中,此络合物离解为 $[\text{Pd}(\text{mmtq})_2]^{2+}$ 及 ClO_4^- . 由于2-位上甲基的空间效应,两个 mmtq 分子不能安排在 Pd(II) 周围的平面正方形中,结果形成三角双锥形结构的螯合物 $[\text{Pd}(\text{mmtq})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$.

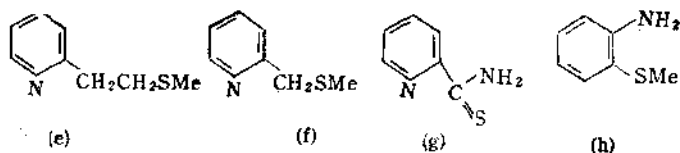
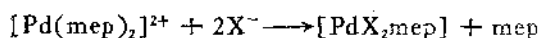


(c)



(d)

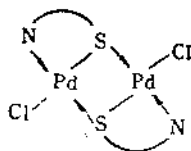
2-(2-甲硫基乙基)吡啶 (e) (mep) 和 2-甲硫基甲基吡啶 (f) (mmp) 与 Pd(II) 生成络合物 PdX_2L 和 $[\text{PdL}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L} = \text{mep}, \text{mmp}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$)。在硝基苯中, 用卤离子对 $[\text{Pd}(\text{mep})_2](\text{ClO}_4)_2$ 作电导滴定, 溶液中进行如下的反应 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。



2-硫酰胺吡啶 (g) (thpic) 与 Pd(II) 生成络合物 $[\text{PdX}(\text{thpic})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), 配位原子为硫及吡啶氮, 当 thpic 与主族金属生成络合物时, 配位原子是两个氮。

邻-甲硫基苯胺 (h) ($\text{N}-\text{SMe}$) 与 Pd(II) 生成络合物 $(\text{PdX}_2(\text{N}-\text{SMe}))$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$), 随着 X 的不同, 络合物的颜色由橙变到红褐色。还合成出 $[\text{Pd}(\text{N}-\text{SMe})_2](\text{PF}_6)_2$ 和 $\text{PdCl}_2(\text{N}-\text{SMe})_2$ 。 $[\text{Pd}(\text{N}-\text{SMe})_2](\text{PF}_6)_2$ 的颜色为浅黄色, 而 $\text{PdCl}_2(\text{N}-\text{SMe})_2$ 为紫红色络合物, 因此, $\text{PdCl}_2(\text{N}-\text{SMe})_2$ 绝不可能是 $[\text{Pd}(\text{N}-\text{SMe})_2]\text{Cl}_2$; 除此以外, 关于 $\text{PdCl}_2(\text{N}-\text{SMe})_2$ 结构的情况就一无所知。

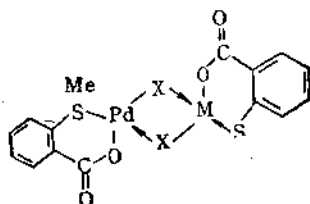
橙色络合物 $\text{PdCl}_2(\text{N}-\text{SMe})_2$ 与二甲基甲酰胺共热, 配体中硫所连甲基被脱去, 生成褐色晶体。



二硫代氨基甲酸络合物的化学已研究了几十年, 内容甚为丰富。虽然这方面的研究工作仅有十多年的历史, 但已合成了许多

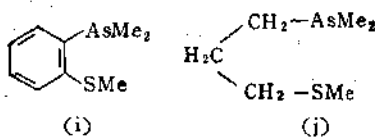
Pd(II) 的有关络合物^[19].

2-MeSC₆H₄COOH 与 Pd(II), Cu(II) 和 Hg(II) 能生成螯合物. Pt(II) 对氧的亲合力很低, 它与 2-MeSC₆H₄COOH 不生成螯合物. 2-RC₆H₄COOH (R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, 等烷基) 还与 Pd(II) 生成含卤桥的双核络合物(见下图). (M = Pd, Cu, Hg; X = Cl, Br). 下图的双核络合物容易与一齿配体 L (L = 邻-甲苯胺, MePh₂As) 反应, 生成 Pd(O₂C · C₆H₄ · SR)₂ 和 PdBr₂L₂.



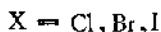
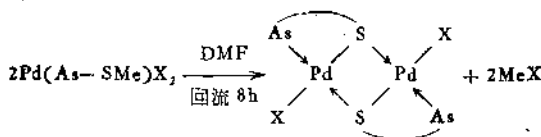
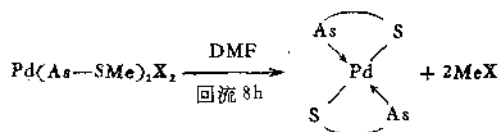
PhS(CH₂)₃SPh 和 PhSe(CH₂)₃SePh 与 Pd(II) 生成配位数为 5 的络合物. 这两种配体与 Pd(II) 反应, 还能生成 PdX₂L [L = PhS(CH₂)₃SPh, PhSe(CH₂)₃SePh]. 在 CH₂Cl₂ 中, 用等摩尔的 L 和 AgNO₃ 与 PdX₂L 反应, 生成 PdL₂(NO₃)₂. 在 CH₃NO₂ 中, PdL₂(NO₃)₂ 离解成 [PdL₂(NO₃)]⁺ 与 NO₃⁻, 所以 [PdL₂(NO₃)]⁺ 中 Pd(II) 的配位数为 5. 有趣的是, Pd(ClO₄)₂L₂ 在 CH₃NO₂ 中, 离解出 [PdL₂]²⁺ 及 ClO₄⁻. [PdL₂]²⁺ 中 Pd(II) 的配位数为 4.

二甲基-邻-(甲硫基苯基)肼 (i) 和二甲基-3-甲硫基丙基肼 (j) 与 Pd(II) 生成 PdX₂(As-SMe) [X = Cl, Br, I; As-SMe = 式 (i) 或 (j), 式 (i) 与 Pd(II) 生成含两个 As-SMe 的络合物 [Pd(As-SMe)₂](ClO₄)₂ 和 Pd(As-SMe)₂X₂, 式 (j) 不具备这个性质. 在硝基苯中, [Pd(As-SMe)₂](ClO₄)₂ 离解出 [Pd(As-SMe)₂]²⁺ 与 ClO₄⁻.

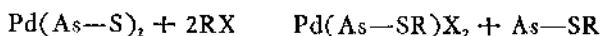


用X射线研究 $\text{Pd}(\text{As-SMe})_2\text{Br}_2$ 的结构发现,两个 As-SMe 联结在平面正方形的顺式位置上 (As-SMe 是二齿配体),两个 Br^- 各处于平面正方形的正上方与正下方,核间距为 357pm, Br^- 与 Pd(II) 不可能有共价键, Pd-As 核间距为 236pm, Pd-S 核间距为 235pm. 用X射线研究 $\text{Pd}(\text{As-SMe})_2\text{I}_2$ 的结构,证明两个 I^- 直接与 Pd(II) 相连,而 As-SMe 配体中仅有 As 与 Pd(II) 相连. 此化合物为反式结构;键长分别为: Pd-As 239pm, Pd-I 258pm; As-Pd-I 的键角为 92°

Pd(II) 的二甲基-邻-甲硫基苯基膦螯合物溶解在二甲基甲酰胺(DMF)或者环己酮中,加热该溶液,配体发生脱甲基作用.



可以在络合物 $\text{Pd}(\text{As-S})_2$ 的硫上加烷基.

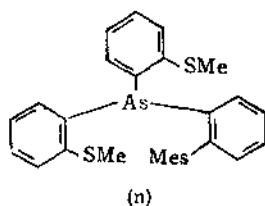
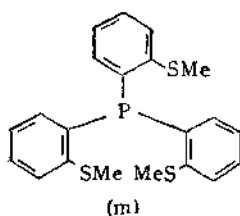
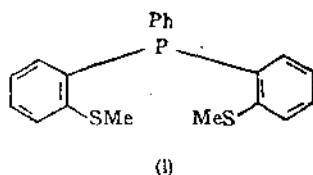
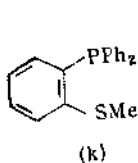


但 $\text{Pd}_2(\text{As-S})_2\text{X}_2$ 的硫桥上不能加烷基.

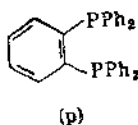
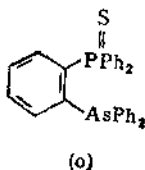
Pd(II) 与二苯基-邻-甲硫基苯基膦 (k) (P-SMe) 生成 $\text{PdCl}_2(\text{P-SMe})$ 及灰白色 $[\text{Pd}(\text{P-SMe})_2](\text{ClO}_4)_2$. 在煮沸的DMF中, $\text{PdCl}_2(\text{P-SMe})$ 继续与 (P-SMe) 反应,生成橙黄色 $\text{Pd}(\text{P-S})_2$ 晶体. 如果DMF中仅有 $\text{PdCl}_2(\text{P-SMe})$, 而没有过量的 P-SMe , 加热此溶液, 生成黄色含硫桥的络合物 $\text{Pd}_2(\text{P-S})_2\text{Cl}_2$.

苯基双(邻-甲硫基苯基)膦[下式(1)](MeS-P-SMe)有3个

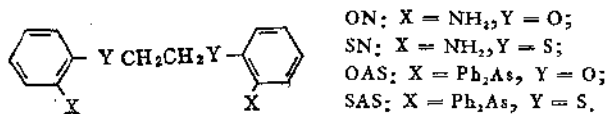
配位原子，但它们不能占据平面正方形的 3 个顶点。 $[\text{Pd}(\text{MeS}-\text{P}-\text{SMe})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ 的配位数为 4， $\text{MeS}-\text{P}-\text{SMe}$ 的 3 个配位原子加氯，不构成一个平面正方形。 $\text{PdX}_2(\text{MeS}-\text{P}-\text{SMe})$ 是非电解质，其配位数可能是 5。 $[\text{Pd}(\text{MeS}-\text{P}-\text{SMe})_2](\text{ClO}_4)_2$ 的配位数大概是 6。



三足架式配体三(邻-甲硫基苯基)膦，如上式(m)， $[\text{P}(\text{SMe})_3]$ 和三(邻-甲硫基苯基)胂，式(n)， $[\text{As}(\text{SMe})_3]$ 与 $\text{Pd}(\text{II})$ 生成 $[\text{PdCl}_2\text{L}]$ ， $[\text{PdL}_2](\text{ClO}_4)_2$ 和 Pd_2LCl_4 [$\text{L} = \text{P}(\text{SMe})_3$ ， $\text{As}(\text{SMe})_3$]。这些络合物的结构尚未确定下来，但其配位数大概超过 4。



二苯基(邻-二苯基膦基苯基)膦硫化物,式(o), (As—PS)与 Pd(II) 生成 $\text{PdX}_2(\text{As—PS})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SeCN}, \text{SCN}$) 和 $[\text{Pd}(\text{As—PS})_2](\text{NO}_3)_2$ 。根据络合物的电子光谱,我们认为(o)比(p)配体具有更弱的配位场。



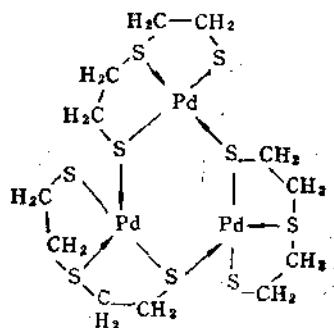
Pd(II) 与上式配体生成 PdX_2L 型络合物 ($\text{L} = \text{ON}, \text{SN}, \text{OAS}, \text{SAS}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$)。虽然这些配体有 4 个配位原子,但在 PdX_2L 中,它们总是二齿配体, PdX_2L 中 Pd(II) 的配位数为 4。ON 和 OAS 配体横跨 Pd(II) 的反位位置,配位原子为氮和砷。在配体 SN 生成的络合物中,两个硫原子连在平面正方形的两个顺式位置。

1,4-双(邻-氨基苯硫基)反式-丁烯-2 (q), (Chel) 与 Pd(II) 生成难溶的双核络合物 $\text{Pd}_2\text{X}_4(\text{Chel})(\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN})$ 。这个络合物容易与吡啶和叔膦反应,但不与对-甲苯胺反应。随着 X 的不同,这类络合物的颜色由黄色变至橙红色。这类络合物的可能结构有两种, (r) 或 (s), 但根据下面所列三个事实,它的结构式应为下式 (s), 而不是 (r)。三个事实为: (1) 这类络合物的反应说明两个 Pd(II) 的配位原子不一样; (2) MeI 与这类络合物反应,生成 R_3S^+ , 说明两个硫的结合情况不相同; (3) 红外光谱证明烯的双键参与了配位键的形成。

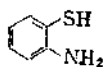
双(二苯膦乙基)硫化物 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (PSP) 和 1,2-双(二苯膦硫乙基)乙烷 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (PSSP) 与 Pd(II) 生成 $[\text{Pd}(\text{PSP})\text{X}]\text{Y}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{Y} = \text{ClO}_4, \text{BPh}_4$), $[\text{Pd}(\text{PSSP})][\text{PdX}_4]$ 和 $[\text{Pd}(\text{PSSP})\text{X}]\text{ClO}_4$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)。

硫醇基羧酸 $[\text{HSCH}_2\text{COOH}, \text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}, \text{HO}_2\text{CCH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}, \text{HSC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ 和 $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}]$ 与

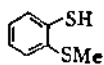
双(2-巯基乙基)硫化物与 Co(II) , Ni(II) , Pd(II) , Pt(II) , Hg(II) 和 Pb(II) 生成不溶解的 1:1 的络合物。 Pd(II) 的络合物为三聚体, 有如下式所示。每个 Pd(II) 与 4 个配位原子形成一个近似平面正方形结构, 而整个分子不处于一个平面上, 每个 Pd(II) 构成的近似平面正方形向硫桥方向弯曲。



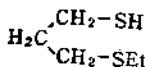
邻-氨基苯硫酚(a)、邻-甲硫基苯硫酚(b)、3-乙硫基丙硫醇-1(c)和3-二甲基胂丙硫醇-1(d)与 Ni(II) , Pd(II) , Pt(II) 生成平面正方形螯合物。在水与丙酮的混合溶液中, Pd(II) 螯合物与 $\text{K}_2[\text{PdX}_4]$ 反应, 生成含硫桥的络合物(e), 含硫桥的络合物比含卤桥的络合物更稳定。



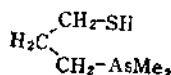
(a)



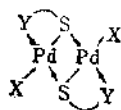
(b)



(c)

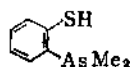


(d)



(e)

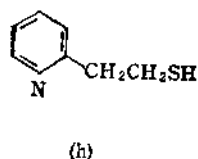
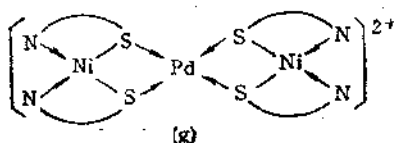
(X = Cl, Br, I, SCN, NO₂)
(Y = N, S, As)



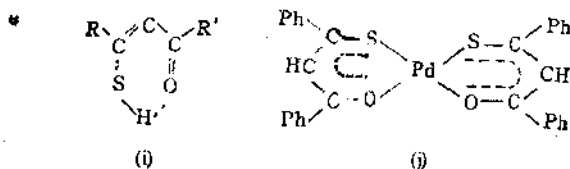
(f)

$\text{PdX}_2(\text{As}-\text{SMe})_2$ 脱甲基即生成 Pd(II) 与二甲基-(邻-氢硫基苯基)肼(f)的络合物。此络合物为反式平面正方形, $\text{Pd}-\text{As}$ 距离为 234pm, $\text{Pd}-\text{S}$ 距离为 230pm, $\text{S}-\text{Pd}-\text{As}$ 键角为 86° 。

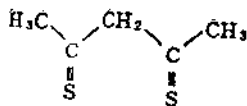
2-氨基乙硫醇与 Pd(II) 生成螯合物 $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ 。2-氨基乙硫醇还生成含两个镍一个钯的三核含硫桥的络阳离子(g)。2-(2-氢硫基乙基)吡啶(h) ($\text{N}-\text{SH}$) 与 Pd(II) 生成两个络合物, 一个是微溶的黄色的单核络合物 $[\text{Pd}(\text{N}-\text{S})_2]$, 另一个含硫桥的橙色双核络合物 $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{N}-\text{S})$ 。



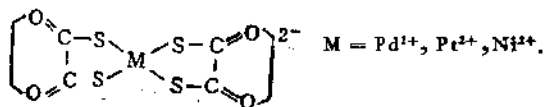
一硫代 β -二酮(i)与(b)类金属形成稳定的络合物。 Pd(II) 与一硫代 β -二酮生成一系列的络合物。3-氢硫基-1, 3-二苯基-2-丙烯酮-1 与 Pd(II) 生成一个螯合物(j)。这个螯合物具有顺式平面正方形结构, $\text{S}-\text{Pd}-\text{S}$ 键角接近 90° , $\text{Pd}-\text{S}$ 距离为 224pm。一般的 Pd(II) 络合物比相应 Pt(II) 的络合物颜色深, 而一硫代- β -二酮的 Pd(II) 络合物比相应 Pt(II) 络合物的颜色浅, 这是电荷转移光谱造成的结果。



到目前为止, 尚未合成二硫代乙酰丙酮(见下式) (SacsacH), 但已合成了 Pd(II) 及 Pt(II) 的相应螯合物 $\text{Pd}(\text{sacsac})_2$ 和 $\text{Pt}(\text{sacsac})_2$, 前者为亮红色, 后者为紫色。



二硫代草酸根离子与 Pd(II), Pt(II) 和 Ni(II) 生成深色的非常稳定的平面正方形络合物。



Pd(II) 与含氮和/含硫杂环体系的络合物具有抗癌活性。因此人们广泛研究了此类络合物的合成以及它们的光谱和磁学等性质^[20]。

6.5.4 含氮配体的络合物

Pd—N 键十分牢固。已经合成了许多种 Pd(II) 的以氮作配位原子的络合物，这些络合物具有通式： $[\text{Pd}(\text{am})_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{am})_2\text{X}_2]$ 或 $[\text{Pd}(\text{amX})_2]$ (am = 胺, NH_3 , $\frac{1}{2}$ 二胺)。Pd(II) 的络合物比相应 Pt(II) 的络合物有较高易变性。 $[\text{Pd}(\text{am})_4]\text{Cl}_2$ 很容易与盐酸反应生成 $[\text{Pd}(\text{am})_2\text{Cl}_2]$ ，而 Pt(II) 络合物则不易发生相应变化；Pt(II) 有很多顺反异构体络合物，但很多 Pd(II) 络合物只有单一物种。

很容易制得 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{AuCl}_4$; $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ 与氨水作用，沉淀出粉红色的 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ ，加热时此沉淀物与过量氨反应，生成无色的 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 。这个化合物极易溶解于水。 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应，生成 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{CH}_3)_2$ ，它是一种无色晶体。用类似方法可制得 $[\text{Pd}(\text{am})_4]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Pd}(\text{am})_2][\text{PdX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; am = MeNH_2 ，

EtNH_2 , PrNH_2 , Bu^tNH_2 , Py). 无色络合物 $[\text{Pd}(\text{am})_2]\text{Cl}_2$ 失去胺变成黄色反式- $[\text{PdCl}_2\text{am}_2]$.

用三烷基胺萃取钯(II)时,生成 $(\text{R}_3\text{NH})\text{HPdCl}_2$ 络合物^[21].

Pd(II) 与乙二胺和丙二胺生成 $[\text{Pden}_2]\text{X}_2 (\text{X} = \text{Cl}, \text{ClO}_4)$. 作为配体的乙二胺还能带上一个 H^+ , $[\text{Pden}_2]\text{X}_2$ 加上一个 H^+ 变成 $[\text{Pden}(\text{en}-\text{H})]\text{X}_2$.

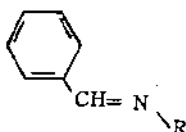
具有抗癌活性的顺式- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 反应性能较不活泼,不便研究它与机体中有关部分的反应. 顺式- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 反应性能较活泼,容易转化为反式- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, 而且 Cl^- 脱离 Pd^{2+} 的几率不够大,因此采用 $\text{Pden}(\text{NO}_3)_2$ 作为顺式- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 的代替物,研究它与人体有关部分的反应. 此类研究成果说明了一系列问题. 研究 Pden^{2+} 与鸟苷、腺苷及肌苷的反应,了解到不同条件下 Pd^{2+} 在配体上的结合位置^[22].

1, 10-二氮杂菲或 2, 2'-联吡啶与 Pd(II) 反应,生成 $[\text{Pdphen}_2](\text{ClO}_4)_2$ 或 $[\text{Pd}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_2$. 这两个络合物的颜色皆为深黄色. 在水中重结晶这两个络合物时,配体不会被水分子取代,但若在溶液中存在较多的卤离子时,这两个化合物都会转变为非电解质 $[\text{PdchelX}_2](\text{chel} = \text{phen}, \text{bipy})$. 在硝基苯和硝基甲烷中,用 $\text{X}^- (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 对 $[\text{Pd}(\text{chel})_2](\text{ClO}_4)_2$ 进行电导滴定,第一个终点相当于 $[\text{Pd}(\text{chel})_2\text{X}]^+$ 的生成,向溶液中继续加入另一个当量的卤离子,在硝基苯溶液中生成 $[\text{Pd}(\text{chel})_2\text{X}_2]$, 但在硝基甲烷中,则生成 $[\text{PdchelX}_2]$. 两个 Phen 或两个 bipy 排列在 Pd(II) 周围,形成一个平面正方形,两个配体的氮具有相当大的空间位阻效应,因此顺式- $[\text{Pd}(\text{chel})_2\text{X}_2]$ 的稳定性比反式- $[\text{Pd}(\text{chel})_2\text{X}_2]$ 的稳定性高(这两个络合物的配位数皆为 6). 在溶剂中, $[\text{Pd}(\text{chel})_2]^{2+}$ 似乎以 $[\text{Pd}(\text{chel})_2(\text{sol})_2]^{2+}$ 或 $[\text{Pd}(\text{chel})_2\text{sol}]^{2+}$ 形式存在 ($\text{sol} = \text{溶剂分子}$). 由于两个 chel 的氢原子间的空间位阻效应,两个 chel 不会处于一个平面上,因而设想 $[\text{Pd}(\text{chel})_2\text{X}_2]$ 为顺式构型. 已合成了一系列无色的混合配体的络合物 $[\text{Pd}(\text{chel})\text{am}_2](\text{ClO}_4)_2 (\text{chel} = \text{dipy}, \text{phen}; \text{am} = \text{NH}_3,$

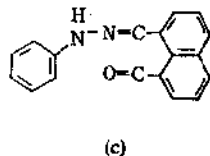
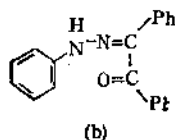
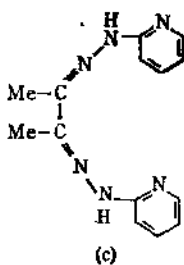
Py, $\frac{1}{2}$ en) 以及 $[\text{Pd}(\text{den})\text{Py}](\text{ClO}_4)_2$.

四齿配体 β, β', β'' -三胺基三乙胺 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$, 能占据平面正方形络合物的 4 个配位位置, 生成 $[\text{Pd}(\text{tren})]\text{I}_2$. 这个络合物仅微溶于水. 另一些四齿配体也与 $\text{Pd}(\text{II})$ 生成络合物: $[\text{Pd}(\text{baeda})](\text{ClO}_4)_2$, $\text{Pd}\{\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NCOCH}_2\text{SEt})_2\}$, $\text{Pd}\{\text{CH}_2(\text{CON-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}\{\text{CH}_2(\text{CON}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{Ph})_2\}$.

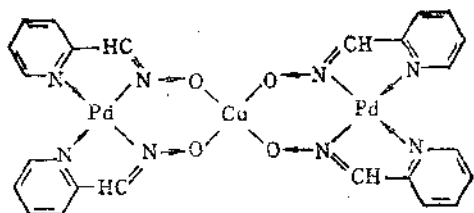
水杨醛肟类化合物 (见下式) ($\text{R} =$ 环己烷基, Pr^i , Bu^i) 与 $\text{Pd}(\text{II})$ 生成螯合物, 其构型与平面正方形有差异.



2, 3-丁二酮双-(2-吡啶基脒) (a) 是一个四齿配体, 它与 $\text{Pd}(\text{II})$ 生成一种绿色络合物 $[\text{PdL}]\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. 联苯甲酰-3-吡啶基脒 (b) 及萘醌-2-吡啶基脒 (c) 的亚胺基失去一个 H^+ , 作为三齿配体能与 $\text{Pd}(\text{II})$ 生成红紫色络合物 $[\text{PdLCl}]$.



$\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ 共同与吡啶-2-甲脒生成三核络合物, $\text{Pt}(\text{II})$ 也生成相应的三核络合物.



已经制备了很多 PdB_2X_2 ($\text{B} = \text{胺}, \frac{1}{2}\text{二胺}$) 型的络合物。在中性或酸性环境中, 胺与 $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ 反应, 生成 PdB_2X_2 。这些化合物的溶解度都很小。少数这类化合物有顺式及反式异构体。

已合成为数颇多的 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$ 型络合物。($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{CNO}$; $2\text{X} = \text{SO}_3, \text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{C}_2\text{O}_4$)。在 -15°C 时, 向 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的乙醇溶液中加入乙酸铵, 生成黄绿色的顺式- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 。

文献已报道的胺络合物还有: $[\text{Pd}(\text{RNH}_2)_2\text{Cl}_2]$ 和 $[\text{Pd}(\text{R}_2\text{NH})_2\text{X}_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^s, \text{Am}^i$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$); $[\text{PdB}_2\text{Cl}_2]$ ($\text{B} =$ 邻-, 间-, 对-硝基苯胺、对-茴香胺、对-胺基苯乙醚、苯亚甲基苯胺、甲苯胺、邻-, 间-, 对-二甲基苯胺、苯甲基胺、二(苯甲基)胺、2-苯基乙胺、 α -和 β -萘胺、喹啉及苯甲腈)。

$\text{Pd}(\text{II})$ 与二胺生成 $[\text{PdBX}_2]$ 型的螯合物 ($\text{B} =$ 乙二胺、 N, N' -二苯基乙二胺、异丁二胺、 N, N, N', N' -四苯基乙二胺、1,2-胺基丙烷、邻-苯二胺、 N, N, N', N' -四甲基-邻-苯二胺、邻-甲苯二胺; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 和 I)。

1, 10-二氮杂菲及联吡啶和 $\text{Pd}(\text{II})$ 生成非常稳定的不易溶解的络合物 $[\text{Pd}(\text{chel})\text{X}_2]$ ($\text{chel} = \text{phen}, \text{bipy}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{NO}_2$; $2\text{X} = \text{C}_2\text{O}_4$)。

乙二胺四乙酸 (EDTAH_4) 与 $\text{Pd}(\text{II})$ 生成络合物 $[\text{Pd}(\text{EDTAH}_4)\text{Cl}_2]$, 该络合物为平面正方形结构, EDTAH_4 的配位原子为两个氮原子。

$\text{Pd}(\text{II})$ 的一胺(氨)络合物较少, 已报道的有: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$

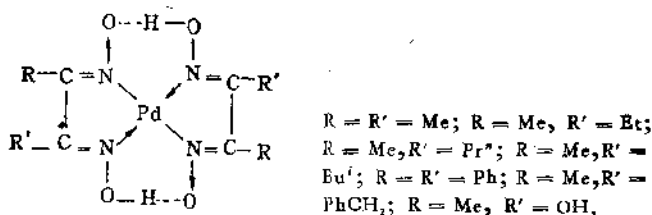
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]_2^{2-}$ 和 $\text{K}[\text{Pd}\{\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\}\text{Cl}_2]$.

KNO_3 与 $\text{Pd}(\text{II})$ 溶液反应, 得到深黄色晶体 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$. $\text{Pd}-\text{N}$ 的核间距为 210 pm. $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 溶液与 HNO_3 反应, 生成一个很特殊的络合物 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{NO}_3)]$.

在通常情况中, $\text{Pd}(\text{II})$ 与 SCN^- 中硫键合. 在络合物 $\text{PdL}_2(\text{SCN})_2$ ($\text{L} =$ 胺或 $\frac{1}{2}$ 二胺) 中, 空间效应可以影响配位原子的安排, 在有些络合物中, 硫是配位原子, 而在另一些络合物中, 氮是配位原子. 在 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$, $[\text{Pd}(\gamma\text{-PiC})_2(\text{SCN})_2]$ 和 $[\text{Pd}(\text{dien})\text{SCN}]^+$ 中, 配位原子是硫; 而在 $[\text{Pdpy}_2(\text{NCS})_2]$ 、 $[\text{PdEt}_4\text{dienNCS}]^+$ 及 $[\text{Pd}(\text{Pr}^i\text{P})_2(\text{NCS})_2]$ 中, 配位原子是氮. 在 $\text{Pd}(\text{II})$ 与其它配位原子间出现 π 键时, SCN^- 中氮倾向于成为配位原子.

在盐酸与丙酮的混合溶液中, N_3^- 与 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 反应, 生成 $\text{Pd}(\text{II})$ 的叠氮基络合物 $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ 和 $[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]^{2-}$. 在 1, 2, 3, 4-四氢萘中加热 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]$, 生成 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]_2$. 在 CH_2Cl_2 中, BF_3 与 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]$ 反应, 得到 $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}_2(\text{N}_3)_2](\text{BF}_4)_2$.

乙二脒与 $\text{Pd}(\text{II})$ 反应, 产生亮黄色化合物(见下式). 它不溶于水, 也不溶于稀酸.



$\text{Pd}(\text{II})$ 的二甲基乙二脒络合物用于钯的测定, 所以研究得较详细. 这个化合物不溶于水, 可自水溶液中沉淀出来, 经过洗涤及灼烧, 得到金属钯. 这个分析方法相当准确. $\text{Pd}(\text{II})$ 的二甲基乙

二腈络合物是平面正方形的。在晶体中,这种平面正方形分子一个叠在另一个之上,很多 Pd^{2+} 形成一条直链。有人认为 Pd^{2+} 之间存在金属-金属间键,这一意见未得到公认。 Ni(II) 和 Pt(II) 的二甲基乙二腈络合物的结构与 Pd(II) 的相应络合物类似。

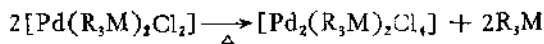
Pd(II) 与 $\text{MeC(=NNHR')C(=NO)CONHR}$ ($R = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $o\text{-}, m\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $o\text{-}, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $p\text{-EtOC}_6\text{H}_4$, $2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $R' = \text{NH}_2\text{CO}$, NH_2CS , PhCO , $\text{O-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}$) 生成包含两个螯合配体的螯合物^[23]。

已合成 $[\text{PdL}_2\text{X}_2]$ ($L =$ 腈, 如丙酮腈; $X = \text{Cl}$, Br , NO_2); 固态时,它们比较稳定,但在水溶液中就很不稳定,容易发生还原作用,生成金属钯。

6.5.5 膦、胂及锑的络合物

三取代膦、胂和锑作为一齿配体与 Pd(II) 生成稳定的络合物 $[\text{Pd(R}_3\text{M)}_2\text{X}_2]$ ($M = \text{P}$, As , Sb), 三取代腈的络合物稳定性差一些。这些化合物都能溶于非极性溶剂中,并容易再结晶。膦及胂络合物都具有反式构型。在腈络合物的溶液中含有 40% 的顺式结构的分子,由于溶解度较小,容易自溶液中析出。 Pd(II) 含膦及 SCN^- 的络合物中, SCN^- 以氮为配位原子,而在 $[\text{Pd(Ph}_3\text{Sb)}_2(\text{SCN})_2]$ 中, SCN^- 以硫为配位原子。

煮沸 $[\text{Pd(R}_3\text{M)}_2\text{Cl}_2]$ ($M = \text{P}$, As) 的乙醇溶液,络合物能失去部分配体,生成含氯桥的双核络合物。

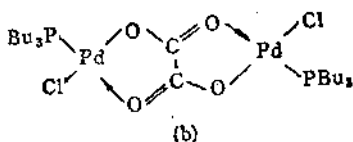
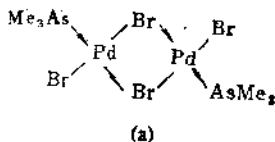


$[\text{Pd(R}_3\text{M)}_2\text{X}_2]$ 与 $(\text{NH}_4)_2[\text{PdX}_4]$ 反应也可生成双核络合物 $[\text{Pd}_2(\text{R}_3\text{M)}_2\text{X}_4]$ ($M = \text{P}, \text{As}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}, \text{NO}_2$)。

$[\text{Pd}_2(\text{Me}_3\text{As})_2\text{Br}_4]$ 的 X 射线结构分析证明该络合物具有对称的反式结构 (a), Pd-Br 核间距离为 245pm, Br-Pd-Br 角为 86° 。 $[\text{Pd}_2(\text{Bu}_3\text{P})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2]$ 的结构为 (b), Pd-Pd 核间距为 548pm。到目前为止尚未能合成具有不对称结构的这一类双核络合物。

表 6.5 膦、肼和腈作为一齿配体与 Pd(II) 生成的络合物

络 合 物		颜 色
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{Ph}_2\text{PH})_2]$		橙红
$[\text{Pd}(\text{PCl}_2)_2\text{Cl}_2]$		黄
$[\text{Pd}\{\text{P}(\text{OR})_2\}_2\text{Cl}_2]$	(R = Me, Et)	白
$[\text{Pd}(\text{R}_2\text{P})_2\text{Br}_2]$	(R = Et, Pr ⁿ , Bu ⁿ , Ph, C ₆ F ₅ ; R ₃ = Et, Ph)	橙黄
$[\text{Pd}(\text{R}_2\text{As})_2\text{Br}_2]$	(R = Me, Pr ⁿ ; R ₃ = MePh ₂)	橙
$[\text{Pd}(\text{MePh}_2\text{As})_2\text{Br}] \text{Br}$		橙
$[\text{Pd}(\text{Me}_2\text{As})_2(\text{NCS})_2]$		黄
$[\text{Pd}(\text{R}_2\text{Sb})_2\text{Cl}_2]$	(R = Me, Et, Pr ⁿ , Bu ⁿ , Ph)	黄
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{Sb})_2(\text{SCN})_2]$		黄

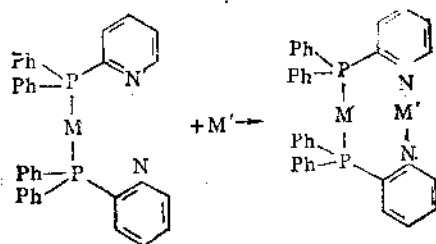


已合成含膦、肼及腈一齿配体的双核 Pd(II) 络合物为数众多。例如：褐色的 $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCl}_2)_2\text{Cl}_2]$ 、黄色的 $[\text{Pd}_2(\mu\text{-NO}_2)_2(\text{Bu}_3\text{P})_2(\text{NO}_2)_2]$ 、深黄色的 $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Ets})_2(\text{R}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ (R = Prⁿ, Buⁿ)、红褐色的 $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{Me}_2\text{As})_2\text{X}_2]$ (X = Cl, Br) 和黄褐色的 $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Cl}_2]$ 。有些双杂核络合物含一个 Pd(II) 及一个其他金属离子，例如 $[\text{Pd}(\text{Pr}_2\text{As})_2\text{Br}_2\text{Hg}]$ 和 $[\text{Pd}(\text{Pr}_2\text{P})_2\text{Cl}_2\text{SnCl}_4]$ 。

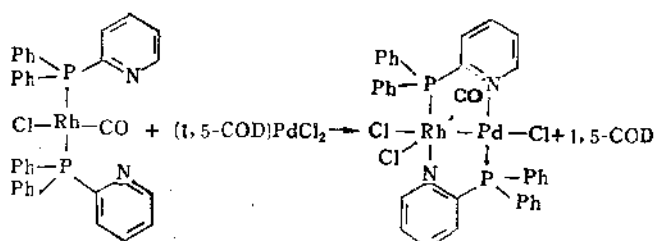
乙基硫氧化物与 Pd(II) 的双核卤桥络合物反应，生成稳定的硫化物成桥的络合物，反应继续进行，两个卤桥都可被硫化物代替。硫化物桥基团不会被其他配体断开，甚至在煮沸的溶液中也并不发生这类反应。

二取代膦与 Pd(II) 的卤化物反应，生成单核络合物 $[\text{Pd}(\text{R}_2\text{PH})_2\text{X}_2]$ (R = Et, Ph; R₂ = EtPh; X = Cl, Br, I)。与胺作用时，失去两个 HX 后，生成含膦基桥的双核络合物 $[\text{Pd}_2(\text{R}_2\text{P})_2\text{X}_2(\text{R}_2\text{PH})_2]$ 。

2-(二苯基膦基)吡啶是制备双核过渡金属络合物的很好的桥配体。可用如下反应方程式表示此类反应：

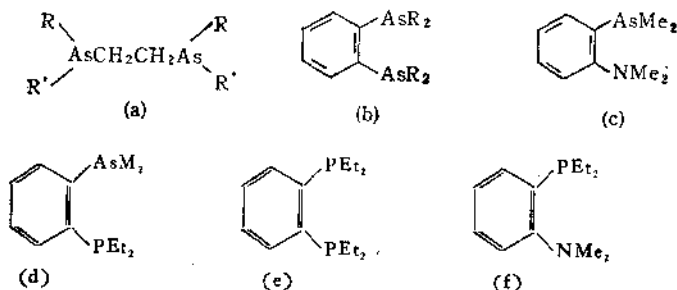


用此类反应可生成杂核 Pd—Rh 的双核络合物。在此类络合物中还存在金属间键^[24]。

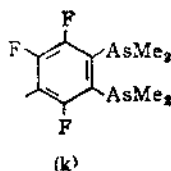
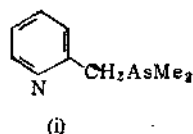
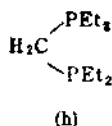
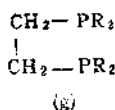


用乙烯基二苯基膦、苯乙烯和二乙烯苯的共聚物合成了高分子膦-钨-锡络合物。此络合物对乙烯-1 的酯化反应有高的催化活性与选择性^[25]。

Pd(II)与下式(a)~(k)的二齿配体能生成稳定的[Pd(Chel)-X₂]型螯合物。



(R = Buⁿ, Ph; R' = Buⁿ, Ph) (R = Me, Buⁿ)



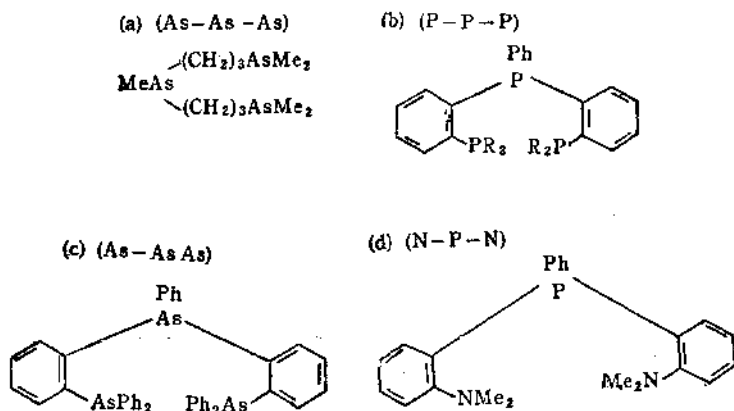
2,11-二(二苯基膦甲基)苯并[c]菲以及苯基为其他基团 (m - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, p - $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$, m - $\text{CF}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$, C_6H_{11} 及 t -Bu) 所取代而得的衍生物与 Pd^{2+} , Pt^{2+} 及 Ni^{2+} 生成反式- $[\text{MX}_2\text{L}]$ 和反式- $[\text{PtHClL}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}$; L 为前述含磷配体)。络合物中 L 横跨反式位置。研究此类络合物的核磁共振谱, 发现此类含磷配体在络合物平面之上作扇形运动。已合成了一系列 $\text{Pd}(\text{II})$ 的此类络合物, 例如: $[\text{PdCl}_2\{2,11-(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_{18}\text{H}_{10}\}]$ ($\text{R} = m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$, $m\text{-CF}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$, C_6H_{11} , $t\text{-Bu}$)^[26]。

$[\text{Pd}(\text{As}-\text{As})_2](\text{ClO}_4)_2$ 是无色的。但 $\text{Pd}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2$ 的颜色可从黄 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}$) 经过橙 ($\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2$) 变到深红 ($\text{X} = \text{I}$)。在硝基苯中, 这些络合物离解成 $[\text{Pd}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}]^+$ 及 X^- 。 $\text{Pd}(\text{As}-\text{As})\text{I}_2$ 的 X 射线结构研究结果表明: $\text{Pd}(\text{II})$ 与 4 个砷原子处于一个平面, 4 个砷构成一个正方形包围着 $\text{Pd}(\text{II})$, 两个 I^- 位于此正方形的正上方及正下方, 构成一个畸变的八面体。 $\text{Pd}-\text{As}$ 键长为 240pm, 根据这个键长, 可断定 Pd 与 As 间的键是个双键, Pd 与 I 间的距离为 340pm, 比共价半径之和 265pm 长。

合成了一系列联(三取代膦) $\text{Ph}_2\text{As}(\text{CH}_2)_n\text{AsPh}_2$ ($n=6-12, 16$)。由这些配体制得了平面正方形的 PdLX_2 ($\text{L} =$ 联(三取代膦); $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$)。这些络合物的光谱证明, $n > 9$ 时, 只

生成反式 PdLX_2 , $n = 6-9$ 时, 反式 PdLX_2 占优势。这结论证明当联(三取代膦)的链过长时, 两个砷原子不可能以相邻位置与 Pd(II) 配位^[27]。

Pd(II) 与下式 (a)–(d) 的三齿配体能生成稳定的螯合物: $[\text{Pd}(\text{As}-\text{As}-\text{As})\text{Br}]\text{Br}$, $[\text{Pd}(\text{P}-\text{P}-\text{P})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Pd}(\text{N}-\text{P}-\text{N})\text{X}_2]$ 。



trenMe_6 有 4 个配位原子, 在 $[\text{PdX}(\text{trenMe}_6)]\text{Y}$ ($\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$, $\text{Y} = \text{PF}_6^-, \text{BPh}_4^-$) 中, 一定条件下, 此配体使用 4 个配位原子, Pd(II) 的配位数为 5; 在另一些条件下, 此配体使用三个配位原子, Pd(II) 的配位数为 4 [$\text{trenMe}_6 = 3\text{-}(2\text{-}(\text{二甲基氨基})\text{乙基})\text{胺}$]^[28]。

膦有一对可以生成强 σ 键的电子, 而且还有可以接受 π 电子的空 $3d$ 轨道, 因此它们可以稳定过渡金属的较高价及最低价。

膦配体的单核络合物已被广泛研究过。以 $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ 作为成桥基团的双核络合物近年来已有许多研究成果。但以 $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{A}$ (A 为胺基, 整个分子缩写为 dppa) 为成桥基团的多核络合物尚未引起人们的注意。最近已合成了钯的一些此类络合物: $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2(\mu\text{-dppa})_2]$, $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2(\mu\text{-dppa})_2(\mu\text{-p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-})$ 。

$\text{N}_2]\text{BF}_4$, $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_2\}_2(\mu\text{-dppa})_2\text{Ag}]\text{ClO}_4$, $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2\}_2(\mu\text{-dppa})_2\text{Ag}]\text{ClO}_4$ 等^[29]。

6.5.6 羰基络合物

$\text{Ni}(0)$ 生成稳定的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Pd}(0)$ 生成不稳定的 $\text{Pd}(\text{CO})_4$, 而 $\text{Pt}(0)$ 不生成这类化合物。 $\text{Pd}(\text{II})$ 与 $\text{Pt}(\text{II})$ 能生成羰基卤化物, 而 $\text{Ni}(\text{II})$ 则没有这种能力。在 0°C 时, 向 PdCl_2 在酒精中的悬浮液中通入 CO , 即得反磁性的黄色络合物 $[\text{Pd}_2\text{Cl}(\text{CO})_2]_n$ 。 CO 与 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 反应时, 也生成反磁性的黄色络合物 $[\text{Pd}_2\text{Cl}(\text{CO})_2]_n$ 。以 π -烯丙基氯合钯作为烯丙基化合物羰基化的催化剂时, 生成黄绿色的多核络合物 $[\pi\text{-allylPd}_2\text{Cl}_2(\text{CO})]_n$ (allyl = 烯丙基)。

6.5.7 酰基络合物

在常温常压下, 将 CO 通入反式- $[\text{PdR}(\text{PEt}_3)_2\text{X}]$ (R = 烷基或芳基) 的苯溶液中, 生成反式- $[\text{Pd}(\text{COR})(\text{PEt}_3)_2\text{X}]$ (X = Cl , Br , NCS , NO_2 , NO_3 ; R = Me , Et , Ph)。相应的铂络合物的合成则要求加压, 并且温度要升高到 90°C 。

6.5.8 异氰络合物

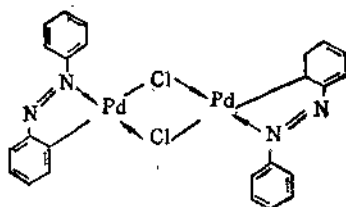
芳基异氰化合物与 $\text{Pd}(\text{II})$ 卤化物反应, 生成稳定的橙色络合物 $[\text{PdX}_2(\text{CNR})_2]$ (X = Cl , Br , I ; R = 芳基)。这个络合物易溶于苯和氯仿等溶剂中。

6.5.9 烷基和芳基络合物

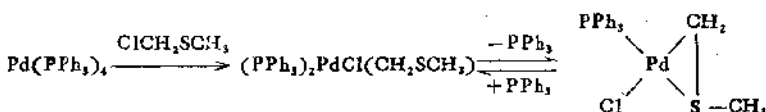
在有强 π -键配体 (如三取代膦) 存在时, 可以加强钯和烷基或者芳香基的 σ -键。用格氏试剂或者有机锂化合物与反式- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PdX}_2]$ 反应时, 生成 $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{RPdX}]$ 和 $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PdR}_2]$ (R = Me , Ph , $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, $\text{PhC}\equiv\text{C}$, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}$; X = Br , SCN , CN)。这些化合物都具有反式结构, 大部分为无色化合物,

较不安定,会逐渐分解出钯,颜色也由灰变黑。 $[(Et_3As)_2PdMe_2]$ 具有顺式结构,但是相应的膦络合物在苯溶液中却有顺式及反式异构体。

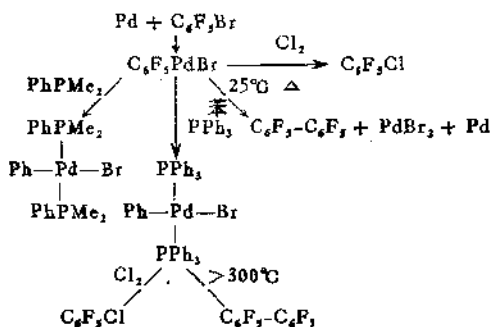
偶氮苯(azb)与 Pd(II) 生成含氯桥的双核络合物(如下式所示)。这个化合物包含有金属—碳 σ 键。三乙基膦可以把这个双核络合物的桥断开,生成 $[(Et_3P)_2Pd(azb)Cl]$, 偶氮苯通过 α -碳原子与 Pd(II) 键合,实际测得 Pd—Cl 键长为 238pm,而计算值为 230pm。这是由于 Pd—C 键的反位效应使 Pd—Cl 键变长了。



$Pd(PPh_3)_4$ 与 $MeSCH_2Cl$ 反应,生成 $PdCl(CH_2SMe)(PPh_3)_3$ 。在这个螯合物中, $MeSCH_2$ 起着一个二齿配体的作用^[30]。



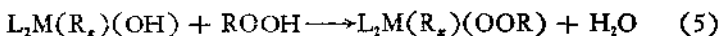
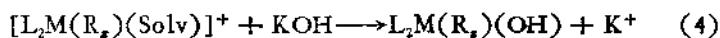
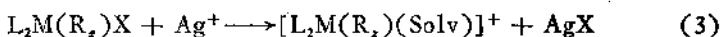
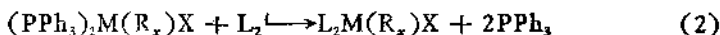
钯原子可以插入 C_6F_5Br 的 C—Br 键间,生成多聚物 $[C_6F_5PdBr]_n$, 这个化合物性质很活泼, 通过它可以进一步合成一些其它化合物,如下图所示^[31]。



经过系统的研究,发现低温时 Pd 原子可以插入芳基、烷基及酰基卤化物的碳-卤键中,生成化学性质活泼的 $RPdX$ 或 $RCOPdX$ (R = 芳基或烷基)。如果 R 不变,随卤素的不同,反应的效率有如下顺序: $C-I > C-Br > C-Cl$ 。当然 R 也会严重影响这个产物的稳定性。例如:室温时,在空气中, C_6F_5PdBr 是稳定的,而在极低温度下,在真空中, CH_3PdI 仍会分解。如果 $RPdX$ 中 X 不变,则此化合物的稳定性按以下顺序变化: $C_6F_5 > CF_3 \sim CF_3CF_2 \sim CF_3CF_2CF_2 > C_6H_5 \gg CF_3Br > (CF_3)_2CF \sim CH_3 \sim CH_3CH_2$ 。 $RPdX$ 及 $RCOPdX$ 都是配位不饱和的络合物,它倾向于与更多的配体结合,生成配位饱和的络合物。 $RPdX$ 及 $RCOPdX$ 极易与三取代膦反应,生成配位饱和的络合物。

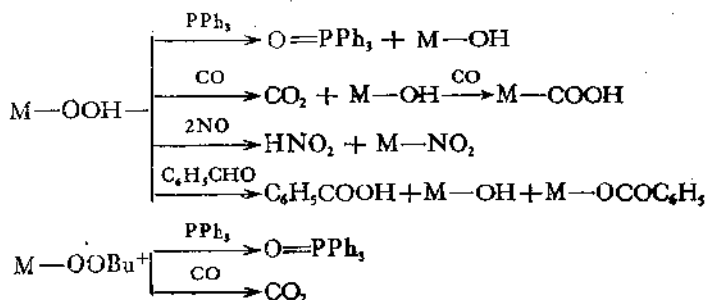
合成了一系列 $L_2Pd(R_x)(OOR)$ ($L = \frac{1}{2}$ 联膦、单膦; R_x = 活性烃基; $R = H$ 或特丁基)。

合成此类络合物的步骤一般为 5 个:



(L_2 = 联膦, $2PPh_3$, $2MePPh_2$; $M = Pd, Pt$; $R_x = CF_3, CH_2CN, CH_2CF_3$; $R = H$, 特丁基; $X =$ 卤素)

此类络合物能对一些化合物起氧化剂作用^[33],例如:



6.5.10 环戊二烯络合物

已合成了许多 Pd(II) 的环戊二烯基络合物。它们的颜色可由橙色变到红色。这类络合物有： $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\text{all})$ (all = 烯丙基、甲基烯丙基、环己烯基、环庚三烯基)、 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{PdR}$ (C_5H_5)(C_5H_5 = 烯丙基; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n$, 烯丙基)及 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{PdMe}$ (C_5H_5)(C_6H_9 = 环己烯基)。令环戊二烯基钠与 Pd(II) 烯丙基的氯桥双核络合物作用,即可制得这类络合物;例如:环戊二烯基钠可断开 $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_9)]_2$ 的氯桥而生成 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_9)$;环戊二烯基钠又可断开 1-甲氧基-1,1,4,4-四甲基丁烷与 Pd(II) 的含氯桥双核络合物而生成 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O})$ 。

6.5.11 烯烃络合物

1830年, Zeise 合成了实验式为 $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ 的烯烃络合物。1938年, Kharasch 用烯烃与 $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ 的苯或氯仿溶液反应,制得 Pd(II) 的烯烃络合物 $[\text{PdCl}_2(\text{ol})]_2$ (ol = 乙烯、异丁烯、苯乙烯及环己烯)。1-己烯或者 1-辛烯与 $\text{Na}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$ 在乙酸中反应,烯的浓度低时,生成 $\text{Na}[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{ol})]$, 烯的浓度高时,生成 $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{ol})_2]$ (ol = 1-己烯、1-辛烯)。

烯烃络合物能溶于苯、氯仿、乙醇和丙酮,但不溶于粗石油。它们比相应的铂络合物不稳定,其颜色可由深黄变到褐或者红褐。乙烯与 PdCl_2 在加压下反应,生成 $[\text{PdCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ 。在室温下,许多烯烃能与 50% 乙酸的 PdCl_2 溶液反应,生成 $[\text{PdCl}_2(\text{ol})]_2$;在高温下,则生成 Pd(II) 的烯基化合物。

在烯烃络合物中,烯烃与过渡金属的化学键包括两部分:(1) 烯烃中 $\text{C}=\text{C}$ 的 π 电子云与金属的 σ 空轨道成键;(2) 金属的充满电子的 d 轨道向 $\text{C}=\text{C}$ 的空 π -反键轨道反馈电子成 π -键。

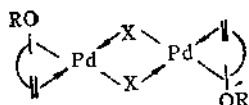
在烯烃络合物中, $\text{C}=\text{C}$ 距离约为 140pm 至 147pm, 在自由烯烃中, $\text{C}=\text{C}$ 距离为 134pm, 表明生成络合物后, $\text{C}=\text{C}$ 的键级降低了。

Pd(II) 对烯烃氧化成羰基化合物的催化作用是通过生成中间产物 Pd-烯烃络合物而进行的。在含 HCl 的 PdCl_2 及 CuCl_2 水溶液中, 乙烯几乎可以全部被氧化成乙酸。

Pd(II) 还可以促使烯烃发生异构化反应。在 PdCl_2 的乙酸溶液中, 1-辛烯可转化为 2-辛烯、3-辛烯及 4-辛烯的混合物。

二烯烃的空间结构有利于与中心原子生成两个 π 键, 因此二烯烃是一种螯合剂。二烯烃络合物比单烯烃络合物有较高的稳定性。与相应的铂络合物相比较, 钯烯烃络合物的颜色更深, 更易制备, 反应活性更强, 但也更不稳定。双烯与溶液中的 Pd(II) 反应, 即可制得相应的双烯络合物。已合成了颇多的 Pd(II) 单核双烯络合物如 $[\text{PdX}_2(\text{diene})](\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{diene} = 1, 5\text{-己二烯、双环-[2, 2, 1]-2, 5-庚二烯、环戊二烯、1, 5-环辛二烯、原冰片二烯})$ 。

令 Na_2CO_3 乙醇溶液与单核络合物 $[\text{PdX}_2(\text{diene})]$ 反应, 生成以下构型的含卤桥的双核络合物, 在其中烯烃以一个 σ -键和一个 π -键与 Pd(II) 相连。

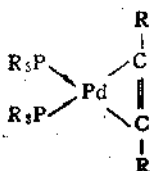


电子比较丰富的环多烯络合物与各种不饱和的金属有机阳离子反应, 生成杂核的双核络合物。此类反应的产率较高。已合成含钯的此类络合物如: $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Pd}(\text{CH}_2)_2\text{CH}$, $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Pd}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}]$ 等^[33]。

6.5.12 炔烃络合物

$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 与 $\text{KC}\equiv\text{CR}$ 在液氨中反应, 生成 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ 。Pd(II) 的第一个炔烃络合物合成于 1966 年。已经合成 $[\text{Pt}(\text{RC}\equiv\text{CR}')\text{Cl}_2\text{L}]$, 但没有合成 Pd(II) 的相似络合物。

可能是由于在 Pd(II) 化合物的催化作用下炔烃很快聚合。在氮气氛下，在 CH_2Cl_2 中的 $\text{Pd(R}_3\text{P)}_4$ 与含有吸电子基团的炔烃反应，生成 $[\text{Pd(R}_2\text{C}_2)(\text{R}'_3\text{P})_2](\text{R} = \text{CF}_3, \text{CO}_2\text{Me}; \text{R}' = \text{Ph, Bu}^n; \text{R}'_3 = \text{Me}_2\text{Ph})$ 型络合物。自由炔烃的 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 约为 2000cm^{-1} ， Pd(II) 的炔烃络合物 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 有两个频带： $1795\text{—}1830\text{cm}^{-1}$ 及 $1837\text{—}1845\text{cm}^{-1}$ 。根据这些数据，可以认为炔烃与 Pd(II) 生成了 σ -键，此化合物的结构如下图。根据核磁共振光谱研究的结果，此化合物应为平面形。

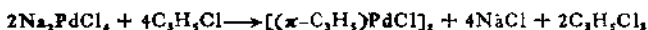
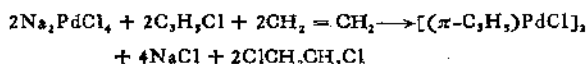


6.5.13 烯丙基络合物

目前知道的 Pd(II) 与烯丙基生成的 π -络合物比其它金属多。在这些 π -络合物中，非定域烯丙基系统 $\text{RCH}\cdots\text{CH}\cdots\text{CHR}'$ 是三电子给予体，它与金属生成一个比较强的键。如果烯丙基与金属生成的是 σ -键，则结合力比较小。 Pd(II) 的烯丙基络合物即使在高于 200°C 的温度时仍很稳定。

烯丙基卤化物或烯醇类与 PdCl_2 或 Na_2PdCl_4 反应，生成 Pd(II) 的烯丙基络合物。例如： Na_2PdCl_4 的 50% 乙酸溶液与 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 在 50°C 反应，生成 $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{PdCl}]_2$ 、金属钯、丙烯及其它产物。金属钯与丙烯基溴反应，生成 $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{PdBr}]_2$ 。

当将乙烯气体通入于 Na_2PdCl_4 和 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ (烯丙基氯) 的水溶液中时，立即生成 π -烯丙基 Pd(II) 的络合物，产率很高。

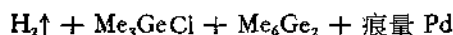
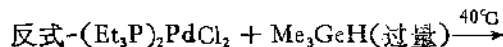
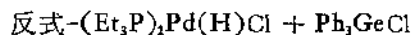
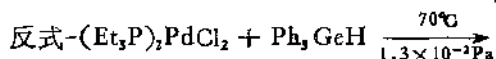


在某些溶剂中，烯丙基与络合物的中心原子间的 π 键会转变成 σ -键。二甲酰胺就是这类溶剂。

已合成了一些以含碳配体为桥基团(具有金属—碳键)的双核络合物，钯的这类络合物很多，例如： $[\text{Pd}_2(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{P}_{i\text{-}i}, \text{Et}$)， $[\text{Pd}_2(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})(\text{PR}'_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}$ ； $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Bu-}i$ ， $\text{R}' = \text{P}_{i\text{-}i}, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{Ph}$)， $[\text{Pd}_2(\eta\text{-C}_5\text{Ph}_5)_2(\mu\text{-PhC}\equiv\text{CPh})]$ ， $[\text{Pd}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})_2(\text{PR}'_3)_2]$ ($\text{R}' = \text{P}_{i\text{-}i}$ ， $\text{R} = \text{Me}$)， $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-}2,4\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{NEt}_2)_2\}\text{Cl}_2]$ 等^[34]。

6.5.14 氢作配体的络合物

用 HGeMe_3 还原 $[\text{PdCl}_2(\text{R}_3\text{P})_2]$ ，生成氢作配体的络合物 $[\text{HPdCl}(\text{R}_3\text{P})_2]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$)。



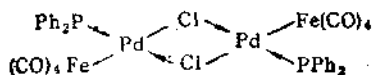
反式- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{H})\text{Cl}]$ 中 $\text{Pd}-\text{Cl}$ 键比 PdCl_4^{2-} 中 $\text{Pd}-\text{Cl}$ 键长，产生这现象的原因在于该络合物中氯反位的氢具有强的反位效应。

在不含氧的中性介质中这类络合物是稳定的。

6.5.15 含有金属—金属键的络合物

在络合物 $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{GePh}_3)_2]$ 中含有 $\text{Pd}-\text{Ge}$ 键。这个络合物不太稳定，加热到 97°C 就分解。在溶液中的稳定性更差， -20°C 时就不能稳定存在。在 10132.5kPa 压力下氢化这个络合物时，得到 $[\text{HPd}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{GePh}_3)_2]$ 。 $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{GePh}_3)_2]$ 与 KCN 反应，生成 $\text{K}_2[(\text{CN})_2\text{Pd}(\text{GePh}_3)_2]$ 。在盐酸与甲醇混合溶液中， SnCl_2 与 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 反应，生成 $[\text{AsPh}_4][\text{PdCl}(\text{SnCl}_3)_3]$ 。

$(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{Ph}_2\text{PH})$ 与 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PdCl}]_2$ 在甲苯溶液中反应, 定量地生成如下式所示的深红色晶体。



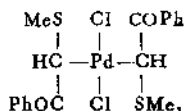
6.6 钯(IV)的络合物

铂容易生成 4 价的简单化合物和络合物, 钯呈现 4 价的倾向很弱。钯的第一到第四电离势总和为 109.5eV, 铂的第一到第四电离势总和为 97.16eV, 因此铂比钯更容易呈现 4 价状态。Pd(IV)的络合物较少。

6.6.1 卤络合物

在有 NaCl 存在时氯化金属钯, 或者用氧化剂与金属钯共熔, 然后用盐酸处理熔体, 即可得到 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ 。结晶状态的 $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ 为砖红色晶体, 微溶于水。给 $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ 加热时生成 $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ 和 Cl_2 。氯络合物中氯可被氟代替, 得到亮黄色至橙色的 $\text{M}_2[\text{PdF}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)。 $\text{M}_2[\text{PdF}_6]$ 极易水解。 $\text{M}_2[\text{PdBr}_4]$ 的浓溶液与 Br_2 反应, 生成黑色的 $\text{M}_2[\text{PdBr}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)。给 $\text{M}_2[\text{PdBr}_6]$ 的水溶液加热, $\text{M}_2[\text{PdBr}_6]$ 也会分解为 $\text{M}_2[\text{PdBr}_4]$ 及 Br_2 。尚未合成得到 $[\text{PdI}_6]^{2-}$ 。

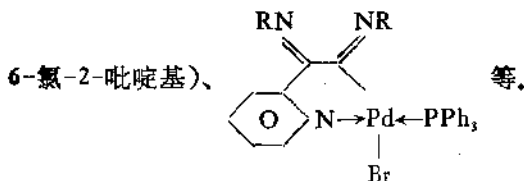
$[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ 与 $p\text{-}x\text{C}_6\text{H}_4\text{COCHSMe}_2$ ($x = \text{H}, \text{Me}$ 或 MeO) 反应, 生成晶体 $[(p\text{-}x\text{C}_6\text{H}_4\text{COCHSMe}_2)_2\text{PdCl}_2]$, 此络合物的结构有如下图所示^[39]。



6.6.2 含氮配体的络合物

二氯二胺合钯(II)在氯仿中的悬浮液与氯反应, 生成红橙色

化合物的基础为吡啶核。这类化合物的制法有 5 种。已合成钯这类化合物有: $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{XL}](\text{X} = \text{卤素}; \text{L} = 2\text{-吡啶基})$ 、 $[\text{PdCl}(\text{L})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{ClN})](\text{L})_2 = (\text{PR}_3)_2$; dppe (即 Me_2NCS); $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClN} =$



还合成了一系列 π, π 型金属有机分子内络合物: $(\text{COD})\text{PdBr}_2$, $(\text{COD})\text{PdClL}(\text{L} = \text{AsPh}_3, \text{AsPh}_2\text{Me}, \text{PPh}_3, \text{PPhEt}_2 \text{ 等})$, $(\text{COD})_2\text{Pd}$ 等^[37]。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar Jr., et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol.3, Pergamon Press, 1274, 1973.
- [2] F. R. Hartley, "The Chemistry of Platinum and Palladium", Applied Science Publishers LTD., 1973.
- [3] F. A. Lewis, "The Palladium-Hydrogen System", Academic Press, 1967.
- [4] S. Ahrlund, et al., *Quart. Rev.*, **12**, 265(1958).
- [5] R. N. Goldberg, et al., *Chem. Rev.*, **68**, 229(1968).
- [6] R. Ekanazi, et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 521(1966).
- [7] J.H. Darling, et al., *J. C. S. Dalton*, 1079(1973).
- [8] R. Nast, et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **416**, 285(1975).
- [9] S. A. Bhaduri, et al., *J. C. S. Dalton*, 234(1981).
- [10] M. A. Bennett, et al., *J. Organomet. Chem.*, **206**, 255(1985).
- [11] R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 319(1968).
- [12] B. Walther, *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 67(1984).
- [13] J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 171(1984).
- [14] 王文明, 贵金属, **2**, 1(1990).
- [15] 胡希明等, 贵金属, **3**, 1(1989).
- [16] 王汉章等, 高等学校化学学报, **1**, 6(1989).
- [17] 马恒勋等, 贵金属, **2**, 1(1989).
- [18] 邵品西等, 高等学校化学学报, **8**, 821(1989).
- [19] B. J. Mccormick, et al., *Coord. Chem. Rev.*, **54**, 99(1984).
- [20] S. S. Sandhu, et al., *Ind. J. Chem.*, **22A**, 867(1983).
- [21] 董彦杰等, 贵金属, **1**, 10(1990).
- [22] U. K. Häring, et al., *Inorg. Chim. Acta*, **80**, 1(1983).
- [23] E. Uhlig, et al., *Z. Anorg. Chem.*, **348**, 12(1966); M. R. Patel, et al.,

- J. Indian Chem. Soc.*, **43**, 391(1966).
- [24] J. P. Farr, et al.; *Inorg. Chem.*, **22**, 1229(1983).
- [25] 赵玉龙等, 催化学报, **3**, 286(1987).
- [26] P. N. Kapoor, et al., *Helvet. Chim. Acta*, **65**, 654(1982).
- [27] W. E. Hill, et al., *Inorg. Chem.*, **22**, 3382(1983).
- [28] S. N. Bhattacharya, et al., *Inorg. Chem.*, **22**, 1607(1983).
- [29] R. Uson, et al.; *J. Organomet. Chem.*, **304**, 381(1986).
- [30] G. Yoshida, et al., *J. Organomet. Chem.*, **92**, C53(1975).
- [31] K. J. Klabunde, et al., *J. Organomet. Chem.*, **51**, C33(1973).
- [32] G. Strukul, et al., *Inorg. Chem.*, **21**, 495(1982).
- [33] A. Salzer, et al., *Helvet. Chim. Acta*, **65**, 1145(1982).
- [34] J. Holton, et al., *Chem. Rev.*, **83**, 135(1983).
- [35] P. Bravo, et al., *Gazz. Chim. Ital.*, **103**, 623(1973).
- [36] R. Uson, et al., *J. Organomet. Chem.*, **96**, 307(1975).
- [37] E. C. Constable, *Polyhedron*, **3**, 1037(1984); *I. Omas, Coord. Chem. Rev.*, **51**, 1(1983).

(马 衡)

28.7 铂^[1,2]

7.1 铂的化学概要

铂是具有展性的银白色金属。象钯一样，铂能溶于王水，不过块状的铂溶解得很慢。在空气中加热铂不生成氧化膜。可以制得多种形态的铂：海绵铂是加热 $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ 而制得的；铂黑可以用加热含有 PtCl_2 、 KOH 和乙醇的水溶液而制得；在水中通过铂电极的电弧放电可以制取胶态铂。所有这些形式的铂都有催化性能。特别是有很强的催化加氢反应的能力。粉状的金属铂能强烈地吸附氢气，不过比钯对氢的吸附能力要低得多。

铂的一些电极电位列于表 7.1 中。

表 7.1 铂的电极电位

反 应 式	电位 (V)
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pt}$	(1.2) ¹⁾
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	(0.14)
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.73(0.75)
$\text{PtBr}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	0.58(0.67)
$\text{PtI}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{Pt} + 4\text{I}^-$	(0.40)
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.98
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.68(0.77)
$\text{PtBr}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{PtBr}_4^{2-} + 2\text{Br}^-$	(0.64)
$\text{PtI}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{PtI}_4^{2-} + 2\text{I}^-$	(0.39)
$\text{PtO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pt}(\text{II}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.84
$\text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{PtO} + \text{H}_2\text{O}$	2.00

1) ()号中数据取自文献[2]。

目前，已知铂能生成由 0 至 +VI 的 7 种氧化态的化合物。最普通的氧化态是 +II， $\text{Pt}(\text{II})$ 表现出显著的 (b) 类金属行为，铂

表 7.2 铂和它的化合物的热力学数据

物 质	状 态	ΔH° (kJ · mol ⁻¹)	ΔG° (kJ · mol ⁻¹)	S° (J · mol ⁻¹ · deg ⁻¹)
Pt	气	508.8(564.8) ¹⁾	464(519)	(192.3)
Pt	晶 体	0	0	41.8(41.6)
Pt ²⁺	溶 液		(238.5)	
Pt(OH) ₂	晶 体	-364.8(-351.5)	-285.3(-276)	110.9(125.5)
PtO ₂	气	(171.5)	(167.4)	(259.4)
Pt ₃ O ₄	晶 体	(~-159)		
PtS	晶 体	-87(-83.7)	-90.4(-75.3)	(55.2)
PtS ₂	晶 体	-115.5(-108.8)	(~-100.3)	(74.9)
PtTe	晶 体			(81.2)
PtTe ₂	晶 体			(120.9)
PtF ₆	晶体, 立方体			(242.7)
PtF ₆	气 态			(348.1)
PtCl ₂	晶 体	-148.5(~-138)	-110(~-96.2)	(-117)
PtCl ₄	晶 体	-263.2	-177(~-171.5)	(~-175.7)
PtCl ₄ ²⁻	水溶液	-520	-384.5	175.7(184)
PtCl ₄ ²⁻	水溶液	-700.4(-677.8)	-515(-493.7)	220
H ₂ PtCl ₆	水溶液	-700.4		
PtBr ₂	晶 体	(~-62.8)	(~-58.6)	(~184)
PtBr ₄	晶 体	-172.8(~-121.3)	(~-104.6)	(-284.5)
PtBr ₄ ²⁻	水溶液	-381.2(-372.4)	-299.1(-288.7)	(~-196.6)
PtBr ₄ ²⁻	水溶液	-489.9(-477)	(-372.4)	(-280.3)
PtI ₄	晶 体	-90.4(-66.9)	-92	
PtI ₄ ²⁻	水溶液	(-184)	(-129.7)	(217.5)
PtI ₆ ²⁻	水溶液	-223(-209.2)	(-154.8)	(~-338.9)
Na ₂ PtCl ₆	晶 体	(-1125.5)		
Na ₂ PtCl ₆ · 2H ₂ O	晶 体	(-2916.2)		
NaPtBr ₆	晶 体	(-916.2)		
Na ₂ PtBr ₆ · 6H ₂ O	晶 体	(-2707)		
K ₂ PtCl ₆	晶 体	(-1066.9)		
K ₂ PtCl ₆	晶 体	(-1238.5)	(-1087.8)	(333.9)
K ₂ PtBr ₆	晶 体	(-920.5)		
K ₂ PtBr ₆	晶 体	(-1033.4)		
Pt(NH ₃) ₆ ²⁺	水溶液	(-380.7)	(58.6)	(~0)

续表 7.2

物 质	状 态	ΔH° (kJ · mol ⁻¹)	ΔG° (kJ · mol ⁻¹)	S° (J · mol ⁻¹ · deg ⁻¹)
cis-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	晶 体	(-481.2)		
trans-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	晶 体	(-443.7)		
cis-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	水溶液		(~-221.7)	
trans-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	水溶液		(~-213.4)	
Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ ²⁺	水溶液		(-205)	
Pt(NH ₃) ₄ Br ₂ ²⁺	水溶液		(-154.8)	
Pt(NH ₃) ₄ I ₂ ²⁺	水溶液		(-79.5)	
Pt(CN) ₄ ²⁻	水溶液		(-707.1)	
Pt(CN) ₄ Cl ₂ ²⁻	水溶液		(-615)	

1) ()号中的数据取自文献[4].

的另一个重要氧化态是+IV, Pt(IV)生成大量非常稳定的和动力学上惰性的络合物。Pt(IV)有显著的与碳生成 σ 键的倾向,与软配体的亲合力比Pt(II)小得多,所以更接近于(a)类金属的行为。已经制备了一些Pt(0)的配位化合物,配位数在2和4之间,它们在合成与催化中有很重要的作用。近年来,合成并证实了一些+I和+III价铂的化合物。在PtF₃·PtOF₃及一系列[PtF₆]⁻的盐中,铂表现出+V氧化态,其中最著名的是六氟铂(V)酸与氙的化合物, Xe⁺[PtF₆]⁻, 它的发现导致惰性气体化合物化学领域的开拓。至今唯一确定的+VI氧化态的铂化合物是PtF₆。在1960年报道过的PtOF₄, 实际上是[O₂HPtF₅]⁺。

铂和铂的某些化合物的热力学数据列于表7.2中。

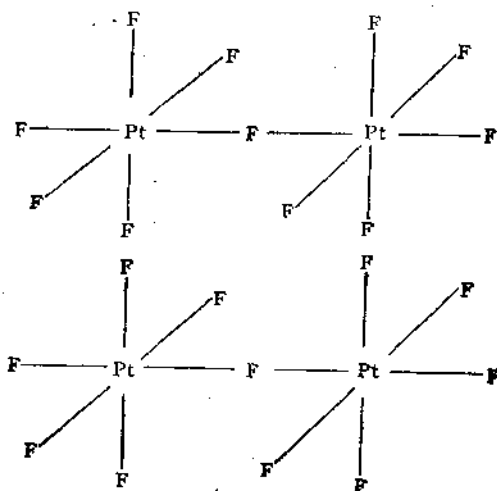
7.2 铂的二元化合物

7.2.1 卤化物

六氟化铂 PtF₆是一种极其活泼的对热不稳定的化合物。在氟气中加热铂丝或通电流于铂丝可以制得PtF₆, 反应生成的红色

PtF_6 蒸汽冷凝在一个冷却的表面上得到暗红色的 PtF_6 晶体, 熔点为 61.3°C , 熔化后生成黑红色液体, 沸点为 69.14°C , 其液化温度范围很窄, 仅 7.8°C , 这一点与其它的五氟化物相似。 PtF_6 遇热分解为氟和五氟化铂(V), 后者会进一步歧化为六氟化物和四氟化物, 以致最终的分解产物为氟和四氟化铂。在过渡金属的六氟化物 MF_6 ($\text{M}=\text{W}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$) 中, PtF_6 是最不稳定的, 是已知最强的氧化剂之一, 可侵蚀干燥的玻璃与石英。由隙透法获得的电子亲和势为 $8.0 \pm 0.3 \text{eV}$ 。在室温下, 它可与氧和氙反应, 生成 $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ 和 $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ 。它也可被 NO 及 ClF_3 还原生成 $\text{NO}^+[\text{PtF}_6]^-$ 和 $\text{ClF}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ 。在气相中, PtF_6 的红外光谱与其它六氟化物一样, 显现出 6 个光谱带。

铂或 PtCl_2 在 350°C 氟化时生成暗红色的 PtF_6 固体, 它在 80°C 熔化成粘性的红色液体, 具顺磁性, 磁矩为 2.05BM 。它具有和 $[\text{RhF}_6]$ 一样的四聚结构, 成八面体配位的 Pt 为 $\text{Pt}-\text{F}-\text{Pt}$ 桥所联结:



BrF_3 与金属铂反应生成 $\text{PtF}_4 \cdot \text{BrF}_3$, 在真空中长时间加热此化合物可以除去绝大多数的 BrF_3 , 而得到不纯的 PtF_4 , 残余的 BrF_3 可在 250°C 用稀释的氟进行氟化成为 BF_3 而除去, 制得的 PtF_4 为黄褐色固体, 呈反磁性。 PtF_4 的电子亲合势为 5.11eV 。水能缓慢地分解固体的 PtF_4 , 但若其中的 BF_3 未完全除去, 则反应要剧烈得多^[4]。

四氯化铂 PtCl_4 可以在氯气中以 $250\text{--}300^\circ\text{C}$ 加热铂而制得, 也可以单独或在氯气中加热 H_2PtCl_6 , 和在 275°C 下氯化 PtCl_2 而制得。 PtCl_4 是一种红褐色晶体, 可溶于水、丙酮和乙醇中, 从水中结晶时可带有 1, 4, 5 或 7 个结晶水, 它们都是确定的络合物, 几乎都含有 $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 。

在 150°C 时铂与溴或碘反应可得到 PtBr_4 和 PtI_4 粉末。将铂溶解在氢溴酸和硝酸的混合物中, 随即蒸发和加热反应物至 180°C 时, 也可制取 PtBr_4 。把 KI 加到热浓 H_2PtCl_6 溶液中, 可沉淀出 PtI_4 。 PtBr_4 和 PtI_4 仅微溶于水, 但较易溶于乙醇及乙醚中, 对热的稳定性不及 PtCl_4 , PtBr_4 在 180°C 开始分解成 PtBr_2 及 Br_2 , PtI_4 在室温下已稍有分解, 在 200°C 则定量分解。

虽然早就报道过 PtCl_3 及 PtBr_3 , 但其中是否含有 Pt(III) 是很值得怀疑的。向冷 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 溶液中加入 KI , 定量地生成一种黑色的 PtI_2 沉淀, 它呈反磁性, 所以其中可能含有 Pt(II) 及 Pt(IV) , 但 X 射线分析表明, 它是一个真正的化合物, 而不是 PtI_2 和 PtI_4 的混合物^[10, 11]。

PtF_2 的存在尚未证实, 有人认为不可能得到这种化合物。其它的二卤化物都已制得。 PtCl_2 是在氯中加热金属 Pt 至 500°C 或通过 PtCl_4 的热分解而制得的。这样制得的 α -态 PtCl_2 是橄榄绿色的, 不溶于水, 稍溶于盐酸。 500°C 时在 H_2PtCl_6 中通氯气可制得另一种 β -态的 PtCl_2 , X 射线分析指出, 这种 β -态晶体中含有独立的 $[\text{Pt}_2\text{Cl}_{12}]$ 基团, 12 个氯原子位于 6 个铂原子八面体的棱上, 而包围铂原子的配位是平面正方形的。于 500°C 加热 β - PtCl_2 1—2d, 它就转变成 α - PtCl_2 。

PtBr_2 和 PtI_2 可用相应的四卤化物热分解来制备,但比较困难。加热 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{aq}$ 也可以得到 PtBr_2 。令 KI 和 I_2 与 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 反应可得到黑色的 PtI_2 。 PtBr_2 和 PtI_2 的热稳定范围很窄,二者均不溶于水及相应的氢卤酸中。

7.2.2 氧族化合物

在 0°C 电解 $\text{Pt}(\text{OH})_4$ 的 KOH 溶液,在阳极可得到一种褐红色的组成接近于 PtO_2 的产物,它极不稳定,悬浮于水中会不断地放出 O_2 ,并能氧化 HCl 为 Cl_2 。

加热 $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 就得到 PtO_2 ,它是褐黑色粉末。 PtCl_4 与过量的 NaOH 煮沸,然后用乙酸酸化此溶液,得到一种白色沉淀物,浸煮后则生成黄色的 $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;此 3 水合物具有两性,能溶于碱生成 $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$,易溶于盐酸,但难溶于硝酸与硫酸。

表 7.3 铂的卤化物和氧族化合物

化合物	颜色	附 注
PtF_6	黑 红	熔点 61.3°C ; 沸点 69.1°C ; Jahn-Teller 畸变八面体
$[\text{PtF}_6]_4$	深 红	熔点 80°C ; 带 F 桥的四聚物; $\mu = 2.05\text{BM}$
PtF_4	黄 褐	约 600°C 分解; 反磁性
PtCl_4	淡红褐	370°C 分解(在氯中)
PtBr_4	褐 黑	180°C 缓慢分解
PtI_4	褐 黑	130°C 离解
PtCl_2	α , 橄榄绿 β , 红黑	581°C 分解(在氯中) 带 Pt_2Cl_6 簇的八面体
PtBr_2	褐	250°C 分解
PtI_2	黑	360°C 分解
PtO_2	红 褐	不纯, 不稳定
PtO_2	褐	$380-400^\circ\text{C}$ 分解
PtS_2	灰 黑	$225-250^\circ\text{C}$ 分解; CdI_2 结构
PtSe_2	灰 黑	空气中 140°C 分解; CdI_2 结构
PtTe_2	黑	熔点 $1300-1400^\circ\text{C}$; CdI_2 结构
PtO	黑	560°C 分解为 $\text{Pt} + \text{O}_2$
PtS	灰 黑	闪锌矿结构

$\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是加氢反应的良好催化剂。在浓硫酸中,此 3 水合物失去 1 分子水而成褐色的 2 水合物;在 100°C 再失 1 分子水而成黑色的 1 水合物 $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。1 水合物不溶于盐酸及王水中。

加热 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ 可得到一种不纯的 2 价铂的氧化物 PtO , 它呈灰黑色。用热 KOH 溶液作用于 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 可沉淀出 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ 。此外,还存在着像 Pt_3O_4 和 $\text{Pt}_2\text{O}_3 \cdot aq$ 这样的氧化物。

将铂与相应单质一起加热可得到 PtS_2 , PtSe_2 和 PtTe_2 , 它们都是具有 CdI_2 晶格的灰黑色物质。 H_2S 与 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 作用也能制得黑色的 PtS_2 沉淀,但这种由湿法制得的 PtS_2 易为空气氧化。 PtCl_2 , Na_2CO_3 和 S 一同共热可得到灰黑色的 PtS 。在 PtS 中,铂具有近似于平面正方形的配位,而硫原子是四面体配位的^[4]。表 7.3 汇列了铂的重要二元卤化物和氧族化合物。

7.2.3 其它二元化合物

铂能和很多非金属及 B 族金属生成化学整比的化合物,它们是将相应单质一道加热而获得的,但在这些合金型化合物中,铂的氧化态还值得怀疑。 PtB 是用金属铂与硼在 600°C 和 4 万 atm 下反应而得到的。硅与铂生成两种化合物, Pt_3Si 及 PtSi 。 PtP_2 和 PtAs_2 是抗酸作用的, PtAs_2 具 FeS_2 结构。 PtSn , PtPb 和 PtBi 具有 NiAs 结构。

两种黄色的 $\text{Pt}(\text{CN})_2$ 和 $\text{Pt}(\text{CN})_4$ 都已见报道,但结构尚不清楚。

7.3 铂(0)的络合物

一般认为,对金属的低氧化态具有稳定作用的配体是像 CO 这样类型的配体,相对说来,它们是比较弱的 σ 给电子体,但却是很强的 π 电子接受体。但能使零价铂和钯生成稳定络合物的配体却是一些本身为强 σ 给体,也有某种 π 受体作用的配体。在零价铂与钯的络合物中, π 反馈作用的重要性降低了,这和这些金属

的高电离势有关。Ni, Pd, Pt 三者的第一电离势分别为 7.63eV, 8.33eV, 9.0eV。其中只有 Ni(0) 与强 π 接受体 CO 生成单聚络合物。在络合物 $[M\{P(OEt)_3\}_n]$ 中, 成键能力常数按 $Ni(0) < Pd(0) < Pt(0)$ 顺序增加, 这也是 π 成键能力下降的顺序, 是和上述 σ 键是使零价铂、钯络合物稳定的主要因素的论点相符的。零价铂络合物的配位数与立体化学列于表 7.4 中。

表 7.4 零价铂络合物的配位数与立体化学

配位数	结 构	例 子
4	四面体	$[Pt(PF_3)_4]$, $[(PPh_3)_3Pt(CO)]$, $[Pt\{P(OR)_3\}_4]$
3	平 面	$[Pt(PPh_3)_3]$
	变形的平面	$[(PPh_3)_3PtX](X=O_2, C_2H_4, CF_3, CN, CS_2 \text{ 等不饱和配体})$
2	可能是直线型	$[Pt(PPh_3)_2]$

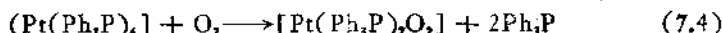
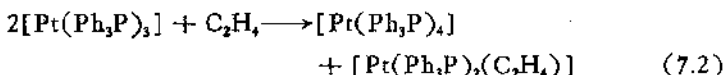
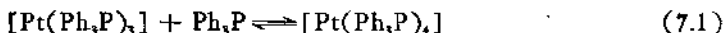
7.3.1 膦和肺络合物

早在 1958 年, L. Malatesta 等在过量 R_3P (R — 芳基) 存在下, 用膦与 $PtX_2(R_3P)_2$ 反应, 第一次制备了 $Pt(R_3P)_4$ 和 $Pt(R_3P)_3$ 。这两个化合物在空气中可稳定存在数小时, 在氮气中是完全稳定的。它们可溶于氯仿, 但不溶于乙醇和己烷, 在苯中发生离解^[45]。用类似的方法制备了三芳基亚磷酸盐络合物 $Pt\{P(OR)_3\}_n$ ($n=3, 4$) 和较不稳定的肺化合物, $Pt(R_3As)_4$ 。在 $Pt(Ph_3P)_4$ 中, $\nu_{(Pt-P)}$ 出现在 $424cm^{-1}$ 。

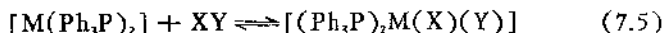
此外, 也已制得金黄色的联膦络合物, $Pt(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2$ 、无色的 $Pt(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2$ 和黄色的 $Pt(Ph_3P)_2$ 。一膦络合物 $Pt(Ph_3P)$ 是用空气和 $Pt(Ph_3P)_4$ 在环辛-1,5-二烯中相作用而生成的, 在苯中它是四聚体。红色的 $Pt(Ph_3P)_2$ 的三聚体也已获得。 $[Pt(Ph_3P)]_4$ 及 $[Pt(Ph_3P)_2]_3$ 都被认为是金属簇化合物, 四聚体很稳定, 三聚体很易离解。

$[Pt(Ph_3P)_3]$ 的低温与室温下的化学性质很不相同。例如, 与室温下相反, 在 $-100^\circ C$, 式(7.1)平衡远远移向右方, 在 $-80^\circ C$, 反

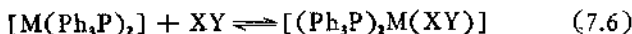
应(7.2)实际上进行完全,但在 25°C, 式(7.3)平衡的 $K = 0.12^{100}$ 。



$\text{Ni}(0)$, $\text{Pd}(0)$ 和 $\text{Pt}(0)$ 的膦络合物的络合反应性已有过专门评述¹⁰¹。已经证实, $\text{Pt}(0)$ 的三苯基膦络合物的反应最初是通过离解而生成 $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2]$, 然后再迅速地与被进入的配体发生反应, 整个反应的速度是由离解步骤决定的。 $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 与被进入配体的反应分为两类: (1) 进入的配位体离解为两个部分, 这两个部分均与 Pt 配位, 使金属被氧化为 2 价配位离解反应:



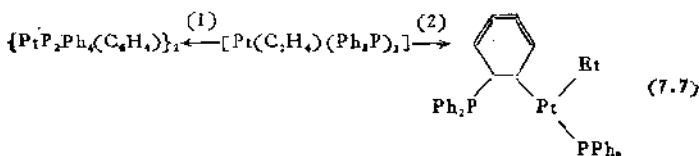
(2) 进入的配位体不离解, 所以金属的式氧化态不发生变化的配位加成反应:



$\text{Pt}(0)$ 的膦络合物与碳、烷基卤化物(包括烷基、芳基、苄基、酰基、芳酸基、磺酰基卤化物等)、金属卤化物、卤素等的反应属于上述配位离解反应; 而与乙烯、乙炔和苯的衍生物、 SO_2 、 O_2 以及含

有 >C=S , >C=O , $\text{—C}\equiv\text{N}$ 和 >C=N— 键的化合物的反应

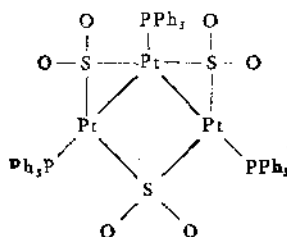
则属于配位加成反应。例如, $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_n$ ($n = 3, 4$) 与酸反应得到氧化加成产物——氢基络合物, $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{PtH}]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{ClO}_4$, HSO_4 或 BF_4), 或反式- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtHX}]$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{CNS}, \text{SCOC}_2\text{H}_5$, PhS 等); 而 $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_n]$ ($n = 3, 4$) 与 O_2 反应生成 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2]$, 比相应的 $\text{Pd}(0)$ 化合物稳定, 在低于 120°C 时不发生离解, 在这些络合物中的氧分子非常活泼, 可用它们来催化氧化三苯基膦和异腈化物等, 使成为三苯基膦氧化物和异腈酸盐。 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2]$ 与 C_2H_4 反应, 生成等电子的 $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Ph}_3\text{P})_2$, 在不同溶剂和不同波长光照下的光解作用已进行了研究¹⁰²。例如



(1) 溶剂: EtOH, 辐照光波长 280nm;

(2) 溶剂: CH₂Cl₂, 辐照光波长 254nm.

SO₂ 与 Pt(Ph₃P)₄ 反应生成 Pt(SO₂)(Ph₃P)₃, 但在 Pt(C₂H₅)(Ph₃P)₂ 的溶液中通入 SO₂, 并从甲苯中结晶, 可以得到褐红色的 [Pt(SO₂)₂(Ph₃P)₂] 片晶, 在此络合物中, M—SO₂ 呈锥形结构^[9]. 这个络合物在甲苯中缓慢地失去 SO₂, 生成簇状化合物 [Pt(SO₂)₂(Ph₃P)₃], 它含有 3 个成桥 SO₂ 基团, 磷、硫与 Pt 的三角形几乎是共平面的^[11].



7.3.2 羰基络合物

如前所述, Pt(0) 没有类似于 Ni(CO)₄ 的化合物, 但在有其它配体尤其是磷的存在下, CO 可以和 Pt(0) 生成许多单体或多聚络合物, 这是因为磷是强 σ 给予体, 它的电荷向金属的馈送会增加金属的负电荷而有利于向 CO 的 π 反馈. 例如, 络合物 Pt(CO)(R₃P)₃ 和 Pt(CO)(R₃P)₂ (R = 烷基) 可以用 Pt(R₃P)₄ 与 CO 在加压下反应制得. 还制备了一些稳定的簇状化合物, 如 Pt₃(CO)₃(R₃P)₄, Pt₃(CO)₄(R₃P) 和 Pt₃(CO)₃(R₃P)₃ (R = Ph₃, Ph₂Me 或 Ph₂Bz).

近年来报道了一系列铂的纯羰基簇状阴离子化合物的合成与

结构, 如 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$ ($n = 2, 3, 4$), $[\text{Pt}_n(\text{CO})_n]^{+}$ 及 $[\text{Pt}_n(\text{CO})_n]^{+}$ 等^[12]。

7.3.3 Pt(0) 的其它络合物

在液氨中, 钾与 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$ 反应得到黄白色的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$, 它很易分解为金属铂和氨。环辛-1,5-二烯络合物, $\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{16})\text{Cl}_2$, 与 Pr^iMgBr 反应生成 $\text{PtPr}[(\text{C}_8\text{H}_{16})]$, 用紫外光辐照, 可得到 $\text{Pt}(0)$ 络合物, $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{16})_2]$ 。在为乙烯饱和的溶液中, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ 与一系列三取代膦或 AsPh_3 反应, 可得到白色结晶状的络合物 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ 或 AsPh_3)^[13]。此外, 也已制得可自燃的 $\text{Pt}(0)$ 的乙炔络合物 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ 及烯烃络合物 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ 。

7.4 铂(I) 的络合物

红色的二聚体 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{CO})]_2$ 是反磁性的, 表明其中似乎不存在 $\text{Pt}(I)$ 。但是, 近年来报道了某些含氢配体的 $\text{Pt}(I)$ 的双核络合物。在 CH_2Cl_2 中, $[\text{Pt}_2\text{H}_3(\text{dppm})_2][\text{PF}_6]$ 与 dppm ($\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) 反应合成了第一个双核 $\text{Pt}(I)$ 的氢络合物 $[\text{Pt}_2\text{H}(\text{dppm})_3][\text{PF}_6]$ 。又已合成了类似的化合物 $[\text{Pt}_2\text{H}(\text{dppm})_2\text{HRC}\equiv\text{CR}][\text{PF}_6]$ ($\text{R} = \text{CF}_3$ 或 COOMe) 及 $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2\text{LH}][\text{X}]$ ($\text{L} = \text{CO}$ 或 RNC ; $\text{X} = \text{BF}_4$ 或 I ; $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)^[14]。另一个双核的 $\text{Pt}(I)$ 络合物是 $[\{\text{Pt}(\text{P}^i\text{Bu}_3)(\text{CO})(\mu\text{-I})\}_2]$ ^[15]。

7.5 铂(II) 的络合物

根据 Hush 的计算, 在不同对称性的晶体场中, d 轨道的近似的相对能量绘示于图 7.1 中^[16]。 $\text{Pt}(II)$ 和 $\text{Pd}(II)$ 离子含有 8 个 d 电子, 在平面正方形晶体场中 d 轨道有最大的分裂, 可能留下空的 $dx^2 - y^2$ 轨道, 因而取得很大的晶体场稳定化作用。因此,

Pt(II), Pd(II) 的绝大多数络合物的配位数为 4, 具有平面正方形结构。同样, 当最高能量的轨道空着时, 五配位的结构也有相当大的晶体场稳定作用。所以, Pt(II) 与 Pd(II) 的配位数为 5 的络合物也是可以存在的。但它们的配位数为 6 的八面体络合物将是稀少的, 而且这种构型预期会朝平面正方形畸变, 因为这将提高 $dx^2 - y^2$ 轨道的能量, 降低 dz^2 轨道的能量, 获得相对于八面体结构的全面稳定化作用。

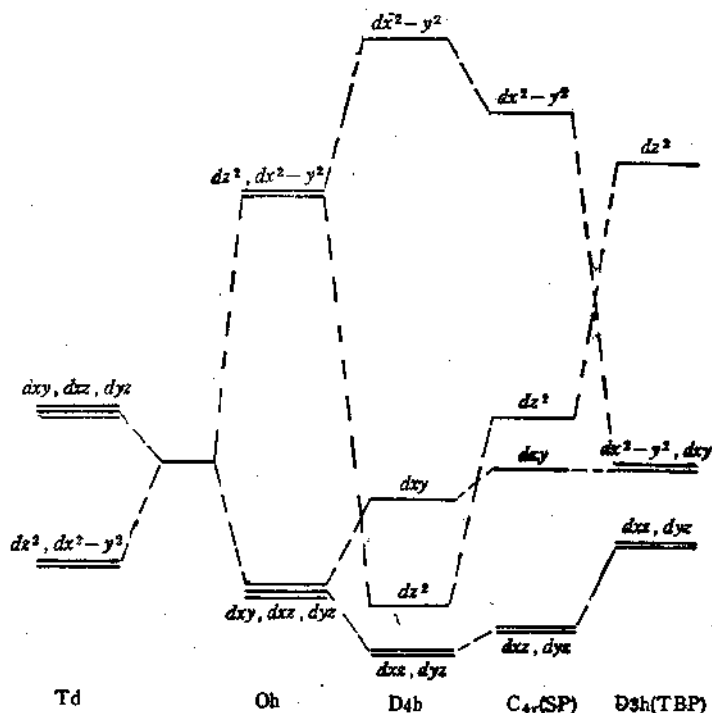


图 7.1 不同对称性晶体场中 d 轨道的相对能量

Pt(II) 的所有络合物都是反磁性的。在 +2 价状态下铂与钯虽然十分相似, 但 Pt(II) 的络合物表现出较大的动力学惰性。因此, 存在着很多 Pt(II) 络合物的顺、反异构体。与其它 d^8 金属如 Rh(I), Ir(I) 和 Pd(II) 络合物一样, Pt(II) 的络合物可以发生

氧化加成反应, 所得 Pt(IV) 的络合物的构型(顺式或反式)可保持不变。

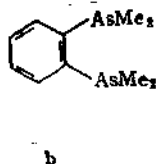
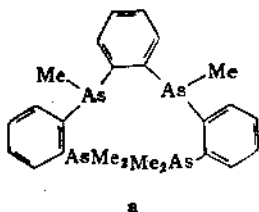
表 7.5 Pt(II) 化合物的配位数与立体化学

配位数	立体化学	例 子
4	平面正方形	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{enCl})_2]$
5	三角双锥形	$[\text{Pt}(\text{QAS})\text{I}]\text{BPh}_4$, $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3]^{1-}$
	四方锥形	$[\text{Pt}(\text{TPAS})\text{I}]\text{I}^b$
6	四方双锥形	$\text{Pt}(\text{As}-\text{As})_2\text{I}_2$
	八面体形	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO})\text{Cl}_4]$

a. QAS = $\equiv$ -(*o*-二苯基肼苯)肼;

b. TAS = *o*-苯撑双-[(*o*-二甲基肼苯)甲肼] (下式a);

c. As-As = *o*-苯撑二甲基肼(下式b)。



7.5.1 含卤离子、硫氰酸根和氰离子的络合物

络合物 $[\text{PtX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{CN}$) 都已制得, 但相应的氟络合物尚未发现。它们的颜色是: 氯络合物, 粉红; 溴络合物, 红褐; 碘络合物, 黄褐; 硫氰酸根和硒氰酸根络合物, 洋红; 氰络合物、无色, $[\text{PtX}_4]^{2-}$ 的钾盐很容易制备, Bailar 认为制取 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 的最好方法是将海绵铂(30g)溶于王水, 将反应混合物用盐酸蒸干两次, 加入 KCl 水溶液 (22.9g KCl 溶于 220ml 水中), 在蒸汽浴上加热此混合物, 即得粉状 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 沉淀, 在冰水中冷却此混合物, 过滤出 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, 用丙酮洗涤。将上述产物 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (78.5g) 加入到硫酸胼的水溶液中 (10.95g 硫酸胼溶于 250ml 水), 加热至沸, 在蒸汽浴上保持 40min, 过滤除去小量铂和 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, 在冰水中冷却滤液, 滤出红色的 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, 并

用丙酮洗涤。产率 54.7g (86%)。[PtX₄]²⁻ 的 NH₄, Na, Rb, Cs, Ca, Sr 和 Ba 盐也都已制得。

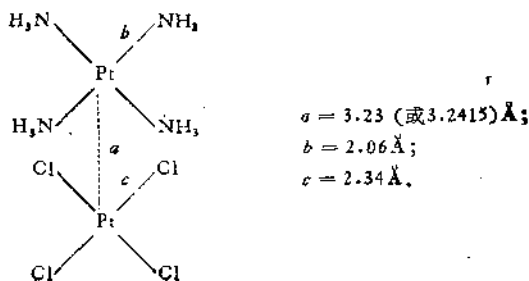
[PtCl₄]²⁻, [PtBr₄]²⁻, [PtI₄]²⁻ 的稳定常数 (lg β₄) 分别为 16, ~20 及 29.6^[26a, b]。

除了氟以外,其它卤素都是很好的成桥配体。而且,随原子序数增加,它们作为成桥配体的能力增加。已经制得卤素成桥的络阴离子 [Pt₂X₆]²⁻ (X = Br, I) 的 [NR₄]⁺ 盐。对 [NEt₄]₂[Pt₂Br₆] 单晶的 X 射线衍射研究表明, [Pt₂Br₆]²⁻ 是平面形的。在丙酮溶液中,卤原子的桥键可被卤配体断裂生成 [NH₄][PtX₃L] (L = NH₃, 胺, AsMePh₂, Et₃S)。

[PtX₄]²⁻ 和其它平面正方形 [MX₄]ⁿ⁻ 离子的电子光谱已进行过研究。[PtCl₄]²⁻ 离子在 20 600 (¹A_{1g} → ¹A_{2g}), 25 600 (¹A_{1g} → ¹B_{1g}) 及 29 800 cm⁻¹ (¹A_{1g} → ¹E_g) 显现出三个自旋允许的跃迁。在 37 900 和 46 000 cm⁻¹ 处观察到两个电荷转移谱带,按 Br < Cl 的顺序,这些谱带移向更高的能量,跃迁中卤素原子上的一对 π 孤电子对激发到金属的 d_{x²-y²} 轨道上去了。

规则的平面正方形的 [MX₄]ⁿ⁻ 离子有 7 个基本振动,其中只有 ν₂, ν₆ 及 ν₇ 是红外活性的, K₂PtCl₄ 的下列谱带已经被指认: ν₁335, ν₂164, ν₃160, ν₄304, ν₆316 和 ν₇185 cm⁻¹。

把无色的 [Pt(NH₃)₄]Cl₂ 和红色的 K₂[PtCl₄] 溶液混合,生成微溶性的 Magnus 绿色盐 [Pt(NH₃)₄][PtCl₄] 沉淀。这个化合物中,平面正方形的 [Pt(NH₃)₄]²⁺ 和 [PtCl₄]²⁻ 相互堆叠,如下图所示。



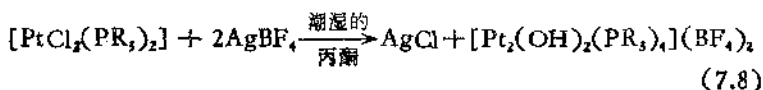
$[\text{ML}_4][\text{M}'\text{X}_4]$ 型的其它盐 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{M}' = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}$; $\text{L} = \text{NH}_3, \text{MeNH}_2$) 与 Magnus 绿色盐有相同的结构。由于它们特征的颜色以及反常的电导性质, 这类化合物得到广泛的研究。例如, 最近发现, 当用高氯酸或过氧化氢处理 Magnus 绿盐时, 可转变为一种单向导体^[17]。

$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ 离子在溶液中是无色的, 其钠、钾和铷盐也是无色的, 但它的很多水合盐是有色的: $\text{Li}, 4\text{H}_2\text{O}$, 绿色; $\text{Ba}, 4\text{H}_2\text{O}, \text{Sr}, 5\text{H}_2\text{O}, \text{Ca}, 5\text{H}_2\text{O}$, 黄色; $\text{Mg}, 7\text{H}_2\text{O}$, 红色; $\text{Sc}, 21\text{H}_2\text{O}$, 红色。 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的碱金属和碱土金属盐十分易溶于水, 但其过渡金属盐由于存在 $\text{N} \rightarrow \text{M}$ 键是不溶于水的^[18]。 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ 极为稳定, 其稳定常数 ($\lg \beta_4$) 为 41。在乙醚中, 用 HCl 处理 $\text{M}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ 可以制得自由的酸 $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ^[19]。用乙醚萃取 $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 的浓溶液, 继而浓缩乙醚溶液, 可以得到红色的 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体。它是吸湿性的, 加热至高于 140°C 时就分解。对无水酸的红外光谱研究揭示, 在 $\text{H}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 和 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ 中存在着对称的 $\text{N}-\text{H}-\text{N}$ 键。 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的电子光谱也已研究过。

7.5.2 含氧配体的络合物

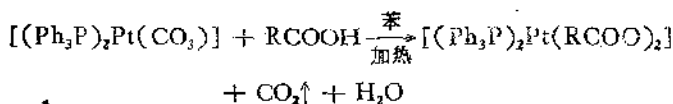
2 价铂对氧配体的亲合力比 $\text{Pd}(\text{II})$ 更低, 但它能和草酸根和乙酰丙酮生成十分稳定的螯合物。

从“软硬酸碱”的观点来看, OH^- 离子是非常“硬”的碱, 不易和 $\text{Pt}(\text{II})$ 反应, 所以, 已知的 $\text{Pt}(\text{II})$ 与 OH^- 的络合物很少。不久前, $[\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{PR}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Et}$ 或 Ph) 型的稳定络合物已通过反应(7.8)离析出来^[20]。

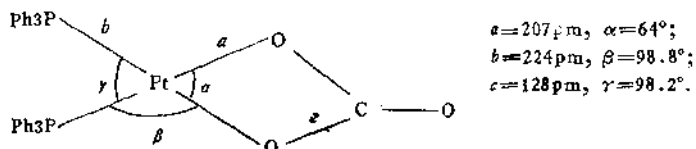


在 $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{O}_2$ 溶液中通入 SO_2, CO_2 , 可生成 $\text{Pt}(\text{II})$ 的硫酸根和碳酸根络合物, $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{SO}_4)]$ 和 $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO}_3)]$ 。它们还有一些其它的制备方法。硫酸根络合物在空气中稳定, 不易

水解。碳酸根络合物与酸(如 HCl , HAc , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, CF_3COOH) 反应放出 CO_2 :

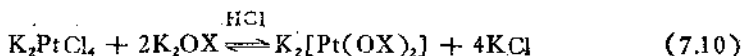
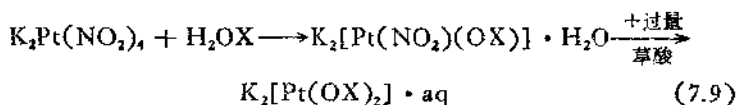


红外光谱测定表明,在这些络合物中,硫酸根与碳酸根是螯合的。X射线分析指出,在 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO}_3)]$ 中, Pt, P 和 O 原子处于同一平面中^[21]。



虽然至今没有分离出 Pt(II) 的简单硝酸根络合物,但已知在很多 Pt(II) 的络合物中含有 NO_3^- 阴离子^[22]。例如,在 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{O}$ 溶液中通入 NO_2 , 可以制得 *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$; 向 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2$ 在乙腈的悬浮液中加入固体 NOBF_4 , 可迅速生成亮红色的 $[\text{Pt}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$ 溶液等。

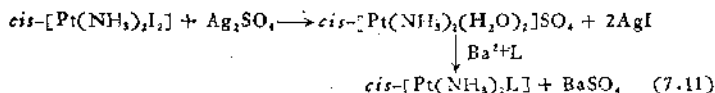
草酸根很容易与 Pt(II) 生成一草酸根和二草酸根的络合物,



除钾盐外,它的钠盐、钡盐等也是已知的。

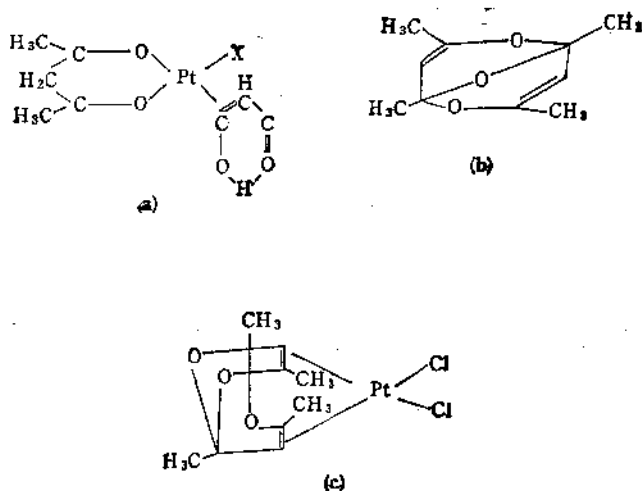
不久前,应用下面的反应以较高的产率和纯度制备了一种具

有高度可溶性的抗肿瘤 Pt(II) 络合物, 顺式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{L}]$ ($\text{L} = 11\text{-环丁烷二羧酸}$)^[23]:



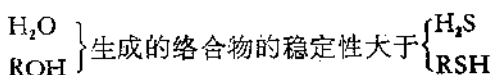
1901 年, Werner 首先报道了乙酰丙酮的金属络合物, 他制备的 Pt(II) 的乙酰丙酮络合物有: 黄色的能溶于苯的 $\text{Pt}(\text{acac})_2$, 橙黄色的 $\text{K}[\text{PtCl}_2(\text{acac})]$, 淡黄色的 $\text{K}[\text{PtCl}(\text{acac})_2]$ 和深黄色的 $\text{Na}_2[\text{PtCl}_2(\text{acac})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 对这些络合物和其它的 β -二酮络合物的红外和核磁共振研究证实, 在所有这些络合物中, 铂的配位数是 4. 乙酰丙酮可以以多种方式与 Pt 键合: (1) 在 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 和 $\text{K}[\text{PtCl}_2(\text{acac})]$ 中, acac^- 是通过两个羰基上的氧原子而与铂螯合的. (2) 在 $\text{Na}_2[\text{PtCl}_2(\text{acac})_2]$ 中, 乙酰丙酮基是通过 α 碳原子而与铂 σ -键合的. (3) 乙酰丙酮还可以通过质子化的烯醇式与金属生成 π -键, 见下式(b). (4) 作为二环二烯环, 见下式(b)而与铂 π 键合. 在络合物 $\text{K}[\text{Pt}(\text{acac})_3]$ 和 $\text{K}[\text{Pt}(\text{二酮})_2\text{X}]$ (二酮 = acac、三氟乙酰丙酮、苯酰丙酮; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 中, 则既有通过 α -碳键合的 β -二酮基, 也有通过 O 键合的 β -二酮基^[24]. 在配合物 $\text{M}[\text{Pt}(\text{acac})_2\text{X}]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ 和 Cd^{2+} 等过渡金属) 中, 过渡金属离子 M^{2+} 是八面体配位的, 阴离子 $[\text{Pt}(\text{acac})\text{X}]^-$ 起着三齿配体的作用, 它是通过两个羰基氧原子和一个卤原子与 M^{2+} 键合^[25]. 强酸与 $\text{K}[\text{Pt}(\text{acac})_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br) 作用得到黄色的络合物 $[\text{Pt}(\text{acac})(\text{acacCH})\text{X}]$ (a), 在苯中它缓慢地转变成卤素桥联的二聚体, $[\text{Pt}(\text{acac})\text{X}]_2$. HCl 与 $\text{K}[\text{Pt}(\text{acac})_3]$ 作用, 两个以 α 碳与铂键合的乙酰丙酮基缩合成二环二烯化合物(b), 它以 π 键与铂配位而生成 $[\text{Pt}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3)\text{Cl}_2]$, 见下式(c).

在实用上, $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 和吡啶的混合物可用作硝基苯转化为苯胺的催化剂, 产率可达 90%^[26].

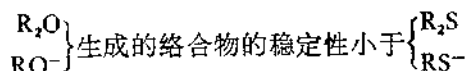


7.5.3 含硫、硒、碲配体的络合物

Pt(II) 与 Pd(II) 都是所谓 (b) 类或软金属离子。因此，它们与硫配体所生成的络合物要比相应的氧配体多，而且更为稳定。硫、硒、碲三者的络合物的稳定性则非常相似。对这三个配体原子来说，络合物的实际稳定性顺序取决于键合于金属的其它配体的性质。简单的氧和硫配体的络合物表现出如下的稳定性次序：



OH^- 生成的络合物的稳定性与 HS^- 相当

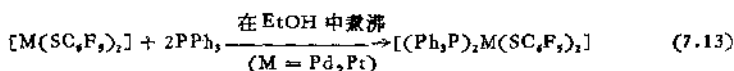
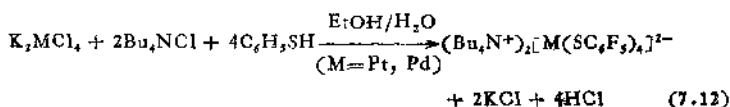


其中，电中性配体配位能力的相对位置是和它们永久偶极的大小相一致的。对于氧配体来说，其永久偶极矩及配位能力的顺序是 $\text{H}_2\text{O} > \text{ROH} > \text{R}_2\text{O}$ ，而硫配体的永久偶极矩和配位能力的顺序是 $\text{H}_2\text{S} < \text{RSH} < \text{R}_2\text{S}$ 。另外，由于硫的可极化性比氧大，其诱导偶极矩将比较大。在硫原子上较低能量的空 d 轨道的存在，还

可能接受来自金属的反馈 π 电子从而增加 Pt(II)—S 之间键的强度。

硫醇络合物

RS^- 离子有很高的可极化性，能与 (b) 类金属生成稳定的络合物。在苯中以适当的硫醇与 Pt(II) 的乙酸盐反应，可以制得 $[Pt(SC_6F_5)_2]$ 。简单的硫醇基络合物，如 $[Pt(SR)_2]$ ($R=Ph, C_6H_5$) 全都是多聚的和高度缔合的。这些多聚络合物中的卤桥易为中性配体，如吡啶、三苯基膦所断开，但烷基硫桥联的络合物则不被断裂。单分子的 Pt(II) 和 Pd(II) 全氟代苯硫醇基络合物可通过以下反应制备：



X 射线衍射结构研究证明，反应 (7.13) 生成的 $[(Ph_3P)_2M(SC_6H_5)_2]$ 是反式异构体。也已制备得到氯代苯硫醇基络合物 $K_2[Pt(SC_6Cl_5)_2]$ 。

亚硫酸根络合物

虽然亚硫酸根作为配体可以占据两个配位位置，但红外光谱的测定证明，在 Pd(II) 及 Pt(II) 络合物中， SO_3 是通过 S 原子与金属键合的一齿配体。例如在 $M_2[Pt(SO_3)_4]$ 中的 SO_3 就是如此。

硫代硫酸根络合物

Pt(II) 与 $S_2O_3^{2-}$ 可以生成像 $[Pt(S_2O_3)_2]^{4-}$ 和反式- $[Pt\{SC(NH_2)_2\}_2(S_2O_3)(H_2O)]$ 这样的稳定络合物。在这些络合物中， $S_2O_3^{2-}$ 是通过单一的硫—金属键而与金属键合的。在 $[Pt(S_2O_3)_2]$

$\text{Cl}_2]^{2-}$ 和 $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ 等络合物中, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 是二齿配体, 通过一个硫和一个氧原子与金属螯合。在络合物 $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$ 中兼有一齿和二齿配位的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。由于通过硫原子配位的结果, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 有很高的反位效应。 Pt(II) 络合物与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子的反应像 Курнаков 硫脲试验方法一样, 可以用来确定 Pt(II) 络合物的异构体。

有机硫、硒、碲化合物的络合物

在 Pt(II) 的有机硫和硒化合物的络合物中, 有的含有 1, 2 和 4 个一齿配体分子, 有的则含有 1 个或 2 个二齿配体分子。以卤素为成桥原子的络合物 $[\text{Pt}(\text{MR}_2)\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 也是存在的。硫醚络合物, $\text{Pt}(\text{SR})_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Bu}^n$) 是第一个用偶极矩进行研究的金属络合物。它的 α -异构体(反式)的偶极矩为 2.4D, 而 β -异构体(顺式)的偶极矩为 9.0—9.5D。硒醚络合物的顺、反异构体也是已知的, 但碲醚络合物很不稳定。所有反式构型的络合物都易溶于有机溶剂中, 而顺式络合物, 包括含有螯合配体的络合物, 在有机溶剂中的溶解度都较小。

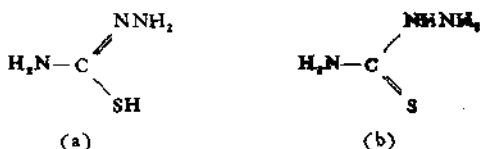
硫脲配合物

硫脲(thu)及其 1, 2, 3-*N*-烷基衍生物与 Pt(II) 生成黄至橙色的四配位络合物, $[\text{Ptthu}_4]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$ 等), 以及橙或粉红色的二配体络合物 $[\text{Ptthu}_2\text{Cl}_2]$ 。红外光谱测定证明, 硫脲是通过硫原子与金属键合。

与其它以硫为配位原子的配体一样, 硫脲有很强的反位效应, 成为鉴别二卤二胺合铂(II)顺、反异构体的 Курнаков 试验的基础。这一试验所根据的有关配体的相对反位效应是 $\text{thu} > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$, 从而硫脲与顺式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 反应生成 $[\text{Ptthu}_4]^{2+}$, 与反式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 反应生成 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{thu}_2]^{2+}$ 。

含硫醚和硒醚螯合配体的络合物 缩氨基硫脲[下式(a)和(b)], tscH 与 Pt(II) 生成内络合物反式- $[\text{Pt}(\text{tsc})_2]$, 一配体络合物 $[\text{Pt}(\text{tscH})\text{Cl}_2]$ 和二配体络合物, 顺式- $[\text{Pt}(\text{tscH})_2]\text{Cl}_2$, 反

式- $[\text{Pt}(\text{tscH})_2]\text{Cl}_2$, 以及顺式- $[\text{Pt}(\text{tscH})_2]\text{SO}_4$.



8-甲硫基喹啉 (mtq) 与其衍生物 2-甲基-8-甲硫基喹啉 (mmtq) 与 Pt(II) 生成络合物 $[\text{PtX}_2\text{mtq}](\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{SCN})$ 和 $[\text{PtX}_2\text{mmtq}](\text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$. 但 I^- 和 SCN^- 不与 mmtq 生成类似的络合物, 这可能是因为 mmtq 分子和两个 I^- 或 SCN^- 的空间相互位阻使它们不能配位于平面正方形中.

吡啶衍生物 2-(2-甲硫基乙基)吡啶 (mep), 2-甲硫基甲基吡啶 (mmp) 和 2-硫代甲基吡啶酰胺 (thpic) 与 Pt(II) 生成络合物 $[\text{PtXmep}](\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN})$, $[\text{Pt}(\text{mep})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\text{-mmp}]$, $[\text{Pt}(\text{mmp})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Pt}(\text{mmp})_2][\text{PtCl}_4]$ 和 $[\text{PtX}_2\text{thpic}](\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{NO}_2)$ 和 $[\text{Pt}(\text{thpic})_2](\text{ClO}_4)_2$. 在这些络合物中, 配体是通过硫和吡啶氮原子配位的.

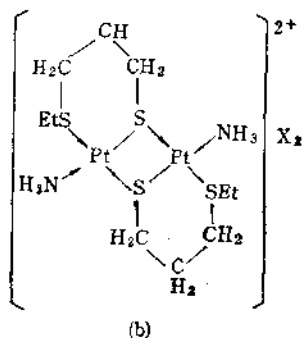
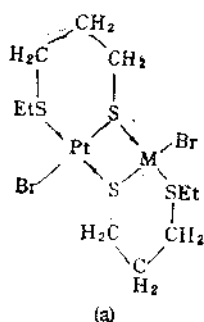
已经制得过邻-甲硫基苯胺; (N-SMe) 的络合物 $[\text{PtX}_2(\text{N-SMe})](\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{SCN})$ 和 $[\text{Pt}(\text{N-SMe})_2][\text{PtCl}_4]$.

二甲基-邻-(甲硫基苯基)肼 (As-SMe) 与 Pt(II) 生成络合物 $[\text{Pt}(\text{As-SMe})_2\text{I}_2]$, $[\text{Pt}(\text{As-SMe})_2]\text{Y}(\text{Y} = \text{ClO}_4, \text{PtCl}_4, \text{PtBr}_4, \text{PtCl}_6, \text{PtBr}_6)$, $[\text{Pt}(\text{As-SMe})_2\text{X}]\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Pt}(\text{As-SMe})_2\text{X}]\text{ClO}_4(\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$. 在阳离子 $[\text{Pt}(\text{As-SMe})_2\text{X}]^+$ 中, Pt(II) 的配位数可能大于 4, 也可能是有一个配体 (As-SMe) 仅通过它的砷原子与 Pt 配位, Bailar 认为前一种可能性看来比较恰当.

含硫醇基的螯合配体络合物 8-巯基喹啉和它的 5-氯代和 5-溴代衍生物与 Pt(II) 生成内络合物. 8-巯基喹啉络合物 $\text{PtX}_2(\text{N-SMe})(\text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$ 在 DMF 中加热时, 发生 S-脱甲基作用而生成不溶性的硫桥络合物 $[\text{PtX}(\text{N-S})]_n$. 2,2'-二巯基二乙基硫化物与 Pt(II) 生成的 1:1 络合物可能是三聚的.

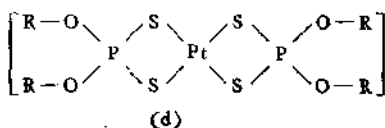
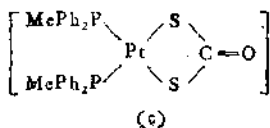
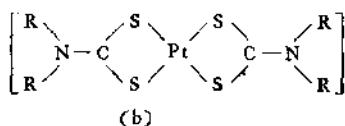
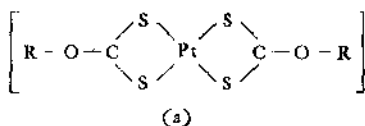
邻-氨基苯硫酚、邻-甲硫基苯硫酚、3-乙硫基丙硫醇-1 和 3-

二甲基肼丙硫醇-1 与 Pt(II) 生成稳定的内络合物。邻-氨基苯硫酚和 3-二甲基肼丙硫醇-1 与 Pt(II) 生成的硫桥联的二聚络合物也已获得, 而且在与邻-氨基苯硫酚生成的双核络合物中, 除 Pt 外, 还可以含有另一种金属原子[下式(a)]; ($M = \text{Pd}, \text{Hg}$; $X = \text{Br}$ 或 I), 也可以是阳离子双核络合物[下式(b)]; ($X = \text{Cl}, \text{ClO}_4$).



二硫代羧酸根 ($-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-$) 和二硫代磷酸根 ($\text{P}(=\text{S})(\text{S}-)$) 络合物

Pt(II) 和烷基黄原酸[下式(a)], 二烷基二硫代氨基甲酸根[下式(b)], 二硫代碳酸根[下式(c)]和二烷基二硫代磷酸根[下式(d)]等反应可生成四员螯环络合物。



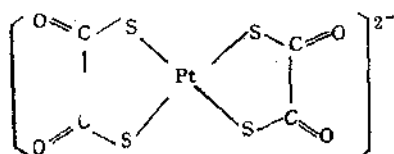
β -二酮类硫代衍生物的络合物

一硫代 β -二酮的 Pt(II) 络合物汇列于表 7.6 中。一硫代 β -二酮与 1, 10-二氮杂菲、2, 2-联吡啶和三苯基膦的加合物也已制得(参看表 7.6)。在这些加合物中, $\nu_{\text{C=O}}$ 的很高的频率 ($1670-1620\text{cm}^{-1}$) 表明, 一硫代 β -二酮仅通过硫原子与金属键合, 因此 Pt(II) 是四配位的。

表 7.6 Pt(II) 与一硫代 β -二酮的络合物 [$L = \text{RC(S)} = \text{CHCOR}'$]

R	R'	化合物	颜色	熔点(°C)
甲基	CF_3	PtL_2	红	144
2-噻吩基	CF_3	PtL_2	褐	218
苯基	CF_3	PtL_2	红	208
苯基	Ph	PtL_2	黑红	235
2-噻吩基	CF_3	PtL_2Phen	红	>300
苯基	CF_3	PtL_2Phen	黄	216 分解
苯基	CF_3	PtL_2bipy	橙	228 分解
苯基	CF_3	$\text{PtL}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$	黄	240 分解

α -二硫醇络合物 把 Pt(II) 的二氯化物加入到二硫代草酸钾的浓溶液中, 生成一种黑色的非常稳定的二硫代草酸根络合物 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2)_2]$ 。X 射线研究表明, 这个阴离子有如下结构:



已知大量 Pt(II) 与 1, 2-二硫环戊烯 (1, 2-dithiolene) 的络合物。络合物 $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]^{2-}$ 具有平面正方形结构, 它的磁矩相当于 $S = \frac{1}{2}$, 不成对电子被认为是离域于配体之上。在所有的 $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]^{2-}$ ($x = 0, 1, 2$) 型络合物中, Pt 的氧化态可以认为是 2。1, 2-二硫环戊烯络合物的电子光谱在可见区显示出一系

列非常强烈的电荷迁移谱带,因此这些络合物有很深的颜色。

7.5.4 含氮配体的络合物

钯和铂有强烈的与含氮配体成键的能力, $\text{Pt}-\text{N}$ 键比 $\text{Pd}-\text{N}$ 键更强。因此,含氮配体的络合物是很多的。

氨络合物

Pt(II) 的氨络合物很多,除了 $[\text{Pt}(\text{am})_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{am})_3\text{X}]^+$, $[\text{Pt}(\text{am})_2\text{X}_2]$ 和 $[\text{PtamX}_3]^-$ ($\text{am} = \text{氨、胺}$) 等类型外,还有象 $[\text{Pt}(\text{am})\text{X}_2]_2$ 型的双核络合物。

无色的四氨合物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是 1828 年为 Magnus 制得的第一个氨合物,也是用 X 射线晶体分析研究得最早的化合物之一。 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和任何阴离子结合都可得到相应的盐。 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的稳定常数 ($\lg \beta_4$) 为 35.5, 它的氢氧化物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, 是一种很强的可溶性碱,很容易吸收 CO_2 生成碳酸盐 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。向 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液中加入 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, 即沉淀出 Magnus 绿色盐 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, 还知道有一种粉红色的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ 。

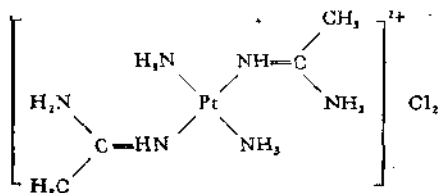
Pt(II) 与甲胺、乙胺、丙胺、肼、羟胺、吡啶等的四氨型络合物都是已知的。它还能和乙二胺、丙二胺、1,3-二氨基丙烷、异-丁烯二胺、茛二胺、2,3-甲苯二胺,1,2-二胺环乙烷和 1,2-二胺环丙烷等生成螯合物 $[\text{Pt}(\text{chel})_2]\text{X}_2$ 。其中特别有趣的是异丁烯二胺茛二胺合铂(II)的氯化物。1935 年 W. H. Mills 等通过它的二乙酞酒石酸盐把它拆分为旋光活性的碘化物,最终证实了 Pt(II) 的平面正方形结构^[20]。

在 $[\text{Pt}(\text{bipy})_2\text{X}]^+$ 中, Pt(II) 是五配位的,它在过量 X 离子 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的存在下能稳定存在。某些配位数为 6 的联吡啶配合物也已制得,如黑色的非电解质 $[\text{Pt}(\text{bipy})_2\text{I}_2]$ 和红褐色的 $[\text{Pt}(\text{bipy})_2\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。

在液氨中,用 KNH_2 与 $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{I}_2$ 及 $[\text{Pt}(\text{bipy})\text{sdmen}]\text{I}_2$

(sdmen = *N,N'*-二甲基乙二胺)反应, 可得到去质子化的络合物 $[\text{Pt}(\text{en-H})\text{en}]$, $[\text{Pt}(\text{en-H})_2]$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{en-H})(\text{en-2H})][\text{en-H} = \text{去质子化的 en 配体}]$ 和 $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{sdmen-2H})]$. 后者与 MeCl 发生甲基化反应生成 $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{tetmen})]\text{Cl}_2$ ($\text{tetmen} = \text{N, N, N', N'}$ -四甲基乙二胺).

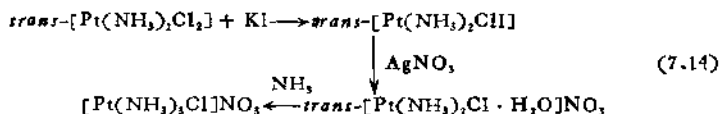
过去认为 Pt(II) 的乙腈络合物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中含有配位数为 6 的 Pt(II) , 现已证明它实际上是四配位的乙脒衍生物, 即反式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{MeC}(\text{NH}_2) = \text{NH}\}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



已知的三氨型络合物也很多, 它们包括 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{X}]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{NO}_3$), $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_3\text{NO}_2]\text{PtCl}_4$ 和 $[\text{Pt}(\text{trident})\text{X}]^+$ ($\text{trident} = 1, 2, 3$ -三氨基丙烷, $2, 2'$ -二氨基乙二胺, $2, 2', 2''$ -三吡啶; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I). 还已知一些混合的胺络合物, 如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{-amX}]^+$ ($\text{am} = \text{NH}_2\text{OH}, \text{PhNH}_2, \text{Py}, \text{MeCN}, \text{EtCN}$) 和 $[\text{PtNH}_3\text{-bidentX}]^+$ ($\text{bident} = \text{乙二胺}, \text{联吡啶}, 1, 3\text{-二氨基丙烷}$).

$[\text{MABCX}]^+$ 型的平面正方形络合物有三种几何异构体. 实际上, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Py}(\text{NH}_2\text{OH})(\text{NO}_2)]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 或 $\frac{1}{2}\text{PtCl}_4$) 的所有 3 种异构体均已制得.

三氨络合物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{X}]^+$ 称为 Cleve 氏盐, 以往它是在二氨合物中加入 1 分子 NH_3 或从四氨合物中除去 1 分子 NH_3 而制备的, 但产率都很低, 采用以下方法, 产率可达 40%:



Pt(II) 的二氨型络合物同样是大量的, 例如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$

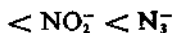
的顺、反异构体都是已知的 ($X = OH, Cl, Br, I, SCN, CN, NO_2, NO_3$ 等)。各种胺的二胺型络合物 $[Ptam_2X_2]$ 也是已知的。它几乎可用任何胺与负离子配体 X^- 反应而制得。这类络合物仅微溶于水,但溶于含过量胺的水溶液中则生成四胺络合物 $[Ptam_4]^{2+}$ 。二胺化合物,如乙二胺、联吡啶、苯二胺等与 $Pt(II)$ 生成具有顺式构型的络合物 $[Pt(diamine)X_2]$,因为在平面正方形构型中,螯合基必须处于两个相邻的位置上。

1969 年, Rosenberg 等首次报道了顺式- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (简称顺铂)具有广谱的抗癌活性^[29],很快受到国际肿瘤学界的重视。目前,顺铂已成为各国普遍使用于临床的抗癌药物的商品名称,它包括顺式- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 及其类似物。通式为顺式- $[PtA_2X_2]$ ($A = NH_3, CH_3NH_2$ 等; $X = Cl, Br$ 等)。氨为其它胺取代时,有时会增加活性,如环己胺;另一方面, $[Pt(en(C_2O_4))]$ 对于动物是极毒的。1981 年, Rosenberg 论述了顺式- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 在抗肿瘤作用机制中的重要因素^[30]。我国陈梅芳也对顺铂的抗癌机理进行探讨^[31]。至 1983 年,已召开过四次“癌化疗中的铂配位化合物国际会议”。与此同时,也广泛开展了对顺式及反式- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 的物理化学和量子化学研究^{[32a,b][33]}。

一氨型络合物比二氨型络合物少,但比相应的 $Pd(II)$ 的一氨型络合物多。络阴离子 $[PtamCl_3]^-$ 的 NH_4, K, Rb, Cs 及 PyH 盐均已制得,此处 $am = NH_3, EtNH_2, Py, MeCN$ 和 $EtCN$ 。

$Pt(II)$ 络合物中配体的取代反应通常以相当慢的速度发生。因此,它们成为研究络合物取代反应机理和动力学的理想对象。实际上过去绝大多数平面正方形络合物取代反应的研究都与 $Pt(II)$ 有关。现在,一般认为,当络合物中的 X 基为 Y 基所取代时, X 基可能首先是为 H_2O 所取代,这是一个决定反应速度的较慢的过程,随后, H_2O 很快为 Y 基所取代。在此过程中, $Pt(II)$ 络合物经过缔合,生成配位数为 5 的过渡态络合物。进入的配体 Y 的亲核强度(即 Y 取代 H_2O 的容易程度)有如下次序:

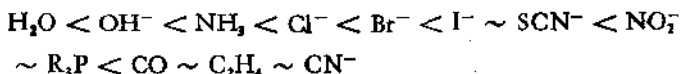




在配体取代反应:



中, Y 可以占据 L 的顺式或反式位置。在大量实验事实的基础上, 可以把各种配体按它们在反位上引起取代反应能力的强弱排列起来, 这就是所谓的反位效应。一个不完全的配体反位效应系列是:



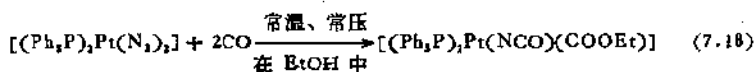
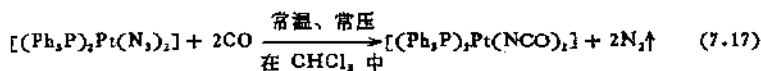
影响配体反位效应强弱的因素包括永久和诱导偶极, 极化率, 配体的电荷及大小, 以及 π 键的程度等。

解释反位效应的理论很多^[34], 在发现纯粹是 σ 给予体(如 H^- , CH_3^-) 也有很强的反位效应之前, π 键理论被认为是最令人满意的, 但为了解释 σ 给予体的高反位效应, 也需要考虑 π 键的极化作用理论。

反位效应可用来指导进行很多络合物的合成。例如, $[\text{PtPy}(\text{NH}_3)_2\text{BrCl}]$ 的三个几何异构体的合成, 就是一个经典的例子^[35]。它也可以用来说明为什么用 NH_3 处理 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 生成顺式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; 而 HCl 与 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 反应生成反式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 。

叠氮络合物

已经报道了橙红色的叠氮络合物 $[\text{Ph}_3\text{As}]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ 。它与三苯基膦、联吡啶或邻-二氮杂菲反应生成电中性络合物 $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2]$, 配位的叠氮离子 $(\text{N}_3)^-$ 可以发生 $\text{M}-\text{N}$ 键不被断裂的一系列反应, 例如:



胍类络合物

Pt(II) 与各种乙二胍生成褐色络合物 $\text{PtL}_2(\text{LH} = \text{二甲基乙二胍, 甲基乙基乙二胍, } \alpha\text{-苯基乙二胍等})$, 其结构与 Pd 的相应络合物类似, 二甲基乙二胍(DMGH)络合物与 Ni 和 Pd 的相应化合物同晶。溴可把 $\text{Pt}(\text{DMG})_2$ 氧化为 $[\text{PtBr}_2(\text{DMG})_2]$, 黄色的水杨醛胍和褐色的 α -糠醛胍络合物也都已制得。

氨基酸、肽、核酸和核苷络合物

近年来对于 Pt(II), Pd(II) 与生物学上有重要意义的分子之间的相互作用受到日益增加的注意。Pt(II) 能与很多氨基酸(HL)生成化合物。如与蛋氨酸生成 $[\text{Pt}(\text{HL})\text{X}_2]$ 型络合物。与甘氨酸、丙氨酸生成 $[\text{PtL}_2]$ 及 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{L}]$ 型络合物。甘氨酸蛋氨酸及 α -丙氨酸蛋氨酸与 $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ 反应生成 $[\text{Pt}(\text{en})\text{L}_2]\text{Cl}_2$ 。此外, 脯氨酸络合物反式- $[\text{Pt}(\text{HL})(\text{NH}_3)_2\text{X}]\text{X}$, $[\text{PtL}(\text{HL})\text{Br}]$, 组氨酸络合物 $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, 以及 Pt(II) 与 L-戊氨酸、L-亮氨酸、门冬氨酸、谷氨酸、氨基己二酸、DL-苯丙氨酸、L-鸟氨酸、L-丙氨酸二肽酯等络合物都已制得并经过研究。

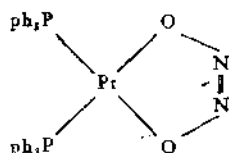
Pt(II), Pd(II) 与核酸有关的化合物近年来已有专门评述。这种研究对于阐明 Pt(II) 络合物抗肿瘤作用的机理可能是重要的。例如, 对 Pt(II) 络合物与 DNA 相互作用的紫外差示光谱的研究表明, 有抗肿瘤活性的化合物能在 DNA 的二级结构中产生较大的变化^[36]。我国学者唐受霞等也对顺式和反式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 对 DNA 的相互作用开展了一些研究^[37]。

硝基和亚硝基络合物

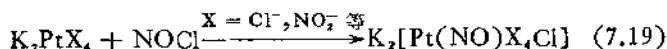
Pt(II) 的二硝基络合物 $[\text{PtL}_2(\text{NO}_2)_2]$, 可用 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ 与有关的中性配体 L 反应而制取。对反式- $[\text{PtL}_2(\text{NO}_2)_2]$ ($\text{L} = \text{Bu}^n\text{P}, \text{Bu}^n\text{As}, \text{SBu}_2^+, \text{SePr}_2^+, \text{TePr}_2^+$) 和顺式- $[\text{PtL}_2(\text{NO}_2)_2]$ ($\text{L} = \text{Bu}_3\text{P}$,

Ph_3P , Ph_3As , Ph_3Sb , Bu_2S , Py , $\frac{1}{2} \text{ bipy}$, $\frac{1}{2} \text{ Phen}$) 的红外光谱研究发现, 中性配体 L 的 π 键合能力与配位的 NO_2^- 离子的伸缩频率 $\nu_{(\text{N}-\text{O})}$ 之间存在一定的关系, $\nu_{(\text{N}-\text{O})}$ 随 L 的 π 键合能力的增加而增加。

不稳定的 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NO})_2]$ 可用 NO 与 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ 或 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 反应而制得, 它与 CO 反应生成 CO_2 及 N_2O 。晶相研究表明, 它是一个分子内含有五员环的 $\text{Pt}(\text{II})$ 的平面正方形络合物^[38]。



含有 NO 的配位数为 6 的络合物可用氯化亚硝酸酐与 $\text{Pt}(\text{II})$ 的络合物反应而制得, 如:



$[\text{Pt}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]$ 可在相当浓的盐酸中用 NO 与 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液反应而制备。 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{NO}_3)]$ 是用硝酸与 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ 作用而制备的。这些络合物中金属的氧化态是根据配位的氧化氮是 NO^+ 而确定的, 而 NO^+ 本身又是根据络合物的反磁性以及红外光谱的研究确定的。

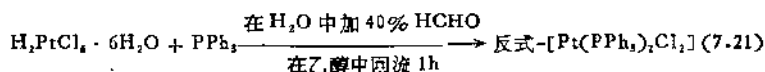
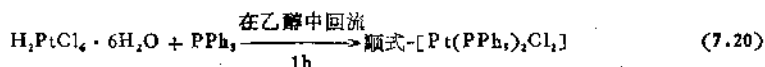
7.5.5 含膦、肼和腈的络合物

膦、肼、腈的一齿配体络合物 $\text{Pt}(\text{II})$ 能与各种膦、肼、腈的一齿配体生成大量 $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{E})_2\text{X}_2]$ 型的单核络合物 (R = 烷基或芳基; $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{NO}_2$)。它们大都存在顺、反两种异构体。但某些腈的络合物只分离出顺式异构体。一般说来, 反式异构体在有机溶剂中较为易溶, 而顺式异构体则较难溶, 熔点也较高, 反式异构体的偶极矩接近于零, 而顺式异构体的

偶极矩约为 9—13D。Pt(II) 的三取代膦、胂、锑络合物在空气中稳定,其稳定性一般按 $\text{PR}_3 > \text{AsR}_3 > \text{SbR}_3$ 递减。

X 射线结构研究指出,顺式异构体中 Pt—P 的距离比反式异构体中 Pt—P 的距离小。例如,反式- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ 中, Pt—P 的距离为 230pm,而在顺式- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ 中 Pt—P 距离为 226 和 224pm。核磁共振研究表明,后者 ^{195}Pt — ^{31}P 的偶合常数比前者的大。这些情形都认为是由于生成了 π 键的结果。曾经有人认为,具有软碱特征的膦和胂配体喜欢和(b)类金属化合是由于金属和这些重给予体原子能生成 π 键。在顺式异构体中 ^{195}Pt — ^{31}P 的偶合常数显著地较大,也是因为在顺式络合物中 π 成键效应较大。因为,在顺式结构中,与络合物处于同一平面(如 xy 平面)中的两个磷原子可以用 3 个 d 轨道(d_{xy} , d_{xz} 和 d_{yz})与金属生成 π 键,而在反式结构中,仅有 d_{xz} 和 d_{xy} 可用来生成 π 键。但是,对这种看法最近已提出异议,并提出了另一种无需考虑 π 键概念的观点^[39]。

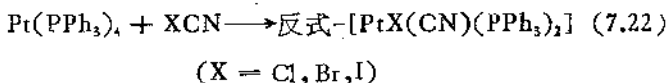
近年来,由于制备化学和均相催化的需要, Pt(II) 的膦化合物的合成与研究十分活跃。例如,通过下列反应,可直接由氯铂酸方便地一步合成 Pt(II) 的膦络合物^[40]:



包括顺式- $[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$ 及反式- $[\text{PtL}_2\text{HCl}]$ 的一系列长烷基链的三取代膦络合物也已经制备和经过表征 $[\text{L}=\text{P}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3 (n=10-19)]$ 及 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_3 (m=2-9)$ ^[41]。

络合物 $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]$ 与膦和其它中性配体反应生成如 $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{en}]^{2+}$ 和 $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{硫脲})_2]^{2+}$ 这样一些络合物。膦可将 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 还原为 Pt(II) 的络合物,而 Pt(II) 的二膦络合物也可被卤素氧化为 Pt(IV) 的化合物 $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})_2\text{X}_4]$ 。

卤化铂对 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 的氧化加成可制备出氰、卤、膦混合配位的 $\text{Pt}(\text{II})$ 络合物^[42]：

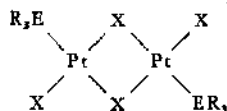


由于 CN^- 的极大的反位效应, 不安定的卤素离子很易被其它阴离子所替换。

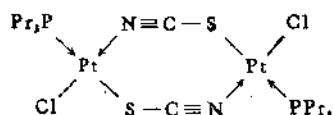
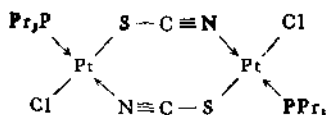
络合物 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ 是醇类选择性还原的均相催化剂。在 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ 及 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 的存在下, 加热它们与 1-甲基环己醇的混合物, 并在压力下加入氢, 可得到 96% 的甲基环己烷^[43]。

7.5.6 双核络合物

卤原子成桥的 $\text{Pt}(\text{II})$ 的膦和膦络合物很多, 它们呈结晶状态, 在空气中稳定, 可溶于乙醇、氯仿及二氯甲烷等有机溶剂。海绵铂与 PCl_3 一起加热生成二聚络合物 $[\text{Pt}(\text{PCl}_3)_2\text{Cl}_2]_2$, 相应的氰化合物可类似地制取。 $[\text{Pt}(\text{ER}_3)_2\text{X}_2]$ 与 PtX_2 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 一起加热, 可制备 $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{E})\text{X}_2]_2$ 型的卤桥络合物, 它们全都具有反式卤桥结构:



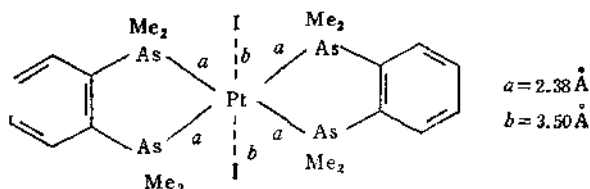
$[\text{Pt}(\text{R}_3\text{E})\text{X}_2]_2$ 与胺反应生成反式- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{E})_2\text{am}]_2$, 但 $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2]$ 与 CO 或 C_2H_4 反应, 由于 CO 和 C_2H_4 有很高的反位效应, 产物是顺式- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})\text{LX}]_2$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$)。以硫氰根成桥的络合物 $[\text{Pt}(\text{Pr}_3\text{P})(\text{SCN})\text{Cl}]_2$ 有两种异构体。 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]_2$ 与 2N 的 KSCN 在冷丙酮中反应, 生成黄色的 α -异构体 (偶极矩 1.57D); 如反应在沸腾的溶剂中进行, 则生成淡黄绿色的 β -异构体 (偶极矩 1.36D)。X 射线结构测定证明, 它们分别有如下所示结构:



7.5.7 二齿整合配体的络合物

已知 Pt(II) 有几个联膦络合物, 如 $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$), 及二乙基磷酸酯络合物 $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\{\text{PO}(\text{OEt})_2\}_2]$ 等。

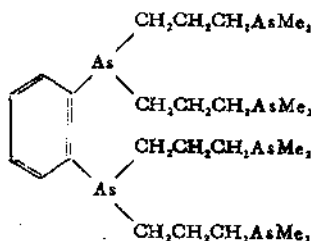
邻-苯撑二(二甲基膦) (As—As) 与 Pt(II) 生成无色的 $[\text{Pt}(\text{As—As})_2](\text{ClO}_4)_2$ 和黄色的 $\text{Pt}(\text{As—As})_2\text{X}_2$ 和 $[\text{Pt}(\text{As—As})_2\text{X}]\text{ClO}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 在硝基苯中, 它们是 1-1 电解质。Pt(As—As) I_2 的晶体结构分析表明, 四个砷原子处于一个距离为 238pm 的平面中, 两个碘原子与 Pt 的距离较远, 成一个变形八面体结构。Pt—I 距离 305pm 要比共价半径之和 264pm 大许多, 结构有如下式。



α -吡啶甲基二甲基膦 (As—N) 与 Pt(II) 生成淡奶油色的双二齿络合物 $[\text{Pt}(\text{As—N})_2](\text{ClO}_4)_2$, 8-二甲基膦喹啉 (As—Q) 与 Pt(II) 生成四或五配位的络合物。四配位的如 $[\text{Pt}(\text{As—Q})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$), 呈奶油色至黄色; 但 $[\text{Pt}(\text{As—Q})_2](\text{ClO}_4)_2$ 无色。 $[\text{Pt}(\text{As—Q})_2\text{X}]\text{ClO}_4$ 是五配位的, $\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br 时呈奶油色, 而 I 的络合物是褐色的。

二(α -二甲基氨基苯基)苯膦 (N—P—N) 可以作为一个三齿配体, 它与 Pt(II) 生成络合物 $[\text{Pt}(\text{N—P—N})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 其中 (N—P—N) 仅通过磷和一个氮原子与 Pt 配位。

多齿螯合配体的络合物 络合物 $[\text{Pt}(\text{P}-\text{P}-\text{P})\text{X}]^+$ 及 $[\text{Pt}(\text{P}-\text{P}-\text{P})\text{Y}]^{2+}$ ($\text{P}-\text{P}-\text{P} = \text{PhP}\{(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}, \text{NO}_2, \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CN}, \text{COOMe}, \text{C}_6\text{H}_5$ 或 Ph ; $\text{Y} = \text{P}(\text{OMe})_3$ 或 $(\text{PEt}_3)_3$) 已经制备并经过表征^[44]。二-(二-3-二甲基胂丙基胂($\text{As}-\text{As}-\text{As}$)和二-(σ -二苯基胂苯基)苯胂($\text{As}'-\text{As}'-\text{As}'$)与 $\text{Pt}(\text{II})$ 生成配位数为四的络合物 $[\text{Pt}(\text{As}-\text{As}-\text{As})\text{Br}]\text{Br}$ 和 $[\text{Pt}(\text{As}'-\text{As}'-\text{As}')\text{I}]\text{ClO}_4$ 。 $\text{Pt}(\text{II})$ 还和几种四齿配体生成配位数为5的络合物。例如和三(σ -二苯基胂苯基)胂生成络合物 $[\text{Pt}(\text{QAS})\text{X}]\text{X}$ 和 $[\text{Pt}(\text{QAS})\text{X}](\text{BPh}_4)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$)，络合物的颜色随 X 的不同由黄橙至红。对 $[\text{Pt}(\text{QAS})\text{I}](\text{BPh}_4)$ 的 X 射线结构分析表明，它具有三角双锥结构。光谱研究证明，这是几乎所有 $[\text{M}^{n+}(\text{Q})\text{X}]^{(n-1)+}$ ($\text{Q} =$ 四齿三脚架状配体) 型络合物的共同构型。但是，四齿配体 σ -苯撑双-(σ -二甲基胂苯基)甲基胂(TPAs)与 $\text{Pt}(\text{II})$ 生成构型为四方锥形的黄色五配位络合物 $[\text{Pt}(\text{TPAs})\text{I}]\text{I}$ ，这是因为在这种情形下，四方锥构型的晶体场稳定化能比三角双锥构型的大。六齿配体四-(3-二甲基胂丙基)- σ -苯撑二胂(SAs)与 $\text{Pt}(\text{II})$ 生成黄色的八面体络合物 $[\text{Pt}(\text{SAs})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ， SAs 的结构式如下：



7.5.8 羰基络合物

$\text{Pt}(\text{II})$ 与 $\text{Pd}(\text{II})$ 的羰基络合物研究得相当广泛，这是因为 CO 对过渡金属的低氧化态表现出显著稳定能力；其次，如所周知， $\text{Pd}(\text{II})$ 的羰基络合物与均相催化有关，借助于钯盐，可实现乙烯的羰基化而得到酰基氯和酯。这激起了人们对金属羰合物化学以

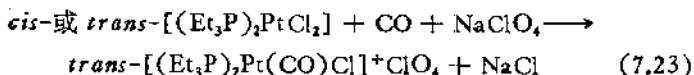
及 Pt 和 Pd 的羰基络合物用作均相催化剂研究的普遍兴趣。制备 Pt(II) 的羰基络合物的主要方法有以下几种。

1. 直接反应

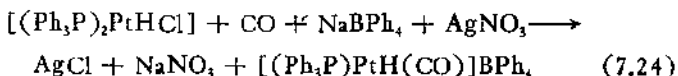
PtCl₂ 与 CO 在 40—120atm 和 110℃ 下反应,生成 [Pt(CO)₂Cl₂] 和光气。相应的溴和碘络合物可用 H₂PtBr₆ 和 PtI₂ 与 CO 在 180—210atm 下反应来制备。在常温下无色的氯和溴衍生物是稳定的,但红色的碘络合物会随 CO 的失去缓慢地变成 [PtCOI₂]₂。[Pt(CO₂)Cl₂] 的偶极矩为 4.85 ± 0.65D, 表明它是顺式平面结构。这类化合物一般具挥发性,可溶于有机溶剂。[PtCOX₃]⁻ 型的阴离子化合物也已制得 (X = Cl, Br, I)。不久前,有报道说在压力下反式-[PtH(SnCl₃)(PPh₃)₂] 与 CO 及 H₂ 反应制备出 PtH(SnCl₃)(CO)(PPh₃)₂。它可用作烯烃醛化的选择性催化剂,在 100℃ 时,能使戊烯-1 以大于 95% 的产率变为乙醛^[49]。

2. 用 CO 取代卤离子

在通常条件下,把 CO 通入含有过量高氯酸钠的 [(Et₃P)₂PtCl₂] 的丙酮溶液,CO 即取代 Cl 生成阳离子羰基络合物:



类似地,通过反应(7.24)可制备 [(Ph₃P)₂PtH(CO)]BPh₄:

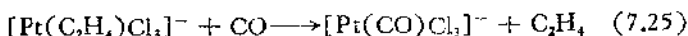


3. 卤桥络合物的断裂

HCl 可断裂开 [Pt(CO)Cl₂]₂ 的氯桥生成 [Pt(CO)Cl₃]⁻; CO 本身也可以断裂氯桥,例如,CO 与 [PtX₂(PR₃)₂]₂ (X = Cl, Br, I; R = Et, Prⁿ, Buⁿ) 反应可得到顺式-[Pt(CO)X₂(PR₃)₂]

4. 用 CO 取代乙烯

CO 可很快的由 Pt(II) 的乙烯或乙炔络合物中取代乙烯和乙炔:



金属—羰基之间除了碳原子的孤电子对轨道与金属的空轨道重叠而生成 σ 键之外,金属的 d 或 dp 杂化轨道上的电子还可以反馈入 CO 空的 π -反键轨道生成 π -键,这将使 C—O 之间的键减弱从而降低 C—O 的伸缩频率。在 Pt(II) 的羰基络合物中,随卤素原子序数的增加, $\nu_{\text{C-O}}$ 伸缩频率逐渐减小(表 7.7),这反映当卤素的电负性减小时, Pt(II) $\rightarrow$ CO 的 π 反馈能力增加。

表 7.7 Pt(II)-羰基络合物中 C—O 伸缩频率¹⁾ (cm^{-1})

络合物	X=Cl	X=Br	X=I
$\text{Cs}^+[\text{PtX}_2(\text{CO})]$	2132	2112	2088
$[\text{PtX}_2(\text{CO})_2]$	2152	2130	2112 ⁻
$[(\text{diPy})\text{PtX}(\text{CO})]$	2145	2132	2120
<i>cis</i> - $[(\text{Et}_3\text{P})\text{PtX}_2(\text{CO})]$	2100	2094	2085

1) 自由 CO 中 C—O 的伸缩频率为 2143cm^{-1} 。

7.5.9 异腈络合物

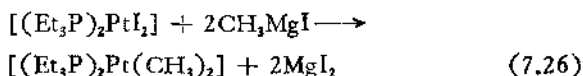
以稍过量的烷基或芳基异腈化物与 M_2PtX_4 (M = 碱金属; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2$ 或 CN) 反应可得到非常稳定的通式为 $[\text{PtX}_2(\text{CNR})_2]$ 的化合物。当 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 或 CN 时,它有两种变体,一种是有很深颜色的离子型化合物 $[\text{Pt}(\text{CNR})_4]^{2+}[\text{PtX}_4]^{2-}$,它几乎不溶于有机溶剂中;另一种是淡黄色或无色的电中性顺式化合物 $[\text{Pt}(\text{CNR})_2\text{X}_2]$,能溶于绝大多数有机溶剂,但不溶于水中。硝基络合物只有电中性的单一物种。离子型络合物在 $110-150^\circ\text{C}$ 下长时间加热,或在 CHCl_3 中煮沸即变成电中性化合物。

7.5.10 烷基和芳基络合物

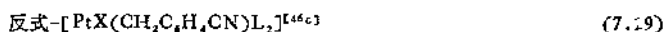
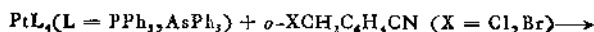
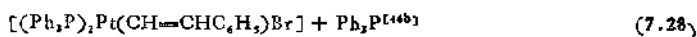
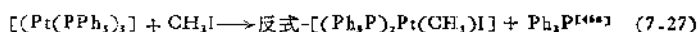
Pt 的 +2 及 +4 氧化态都能生成含有铂—碳 σ 键的络合物,

制备含有 Pt(II)—C σ 键络合物的方法有如下几种:

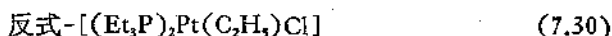
(1) 利用格氏试剂与有机锂试剂反应制取, 这是应用得最广泛的方法。用过量有机试剂使反应进行完全, 例如:



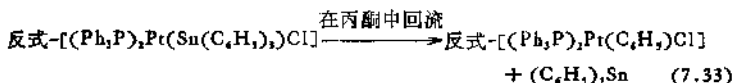
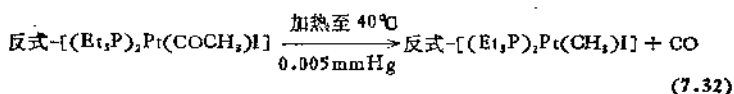
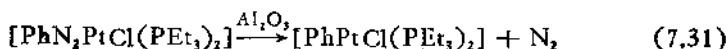
(2) 氧化加成反应 烷基卤化物与 Pt 的 0 价络合物进行氧化加成反应可生成烷基络合物, 例如:



(3) 插入反应 烯烃或炔烃可以插入 M—H 键生成烷基或烯基络合物。这类反应从制备观点看其重要性虽然有限, 但它可较好地说明烯烃的均相加氢机制, 因而被广泛地进行了研究, 例如:



(4) 消去反应 这是一类在原来的金属—有机基团之间脱去某些分子, 如 N_2 , CO , SO_2 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$ 等的反应:

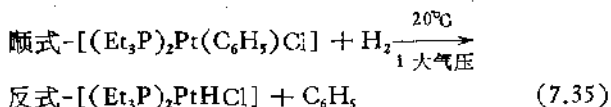
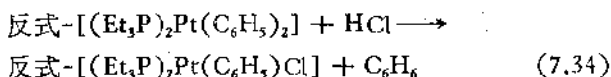


Pt—C 键是十分强的, 在过渡金属络合物中, M—C σ 键的稳定作用被认为是通过使用强 σ 给电子配体或强 π 受电配体而达到的。实验测得, 在反式- $[\text{PtPh}_2(\text{PEt}_3)_2]$ 中, Pt—C 键约为 $250\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比这类络合物热分解的主要产物乙烷和乙烯中 C—C 单键 ($347\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 或 C—H 键 ($364\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的键能小得

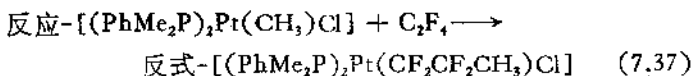
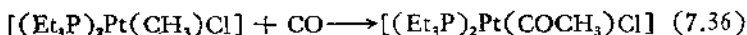
多,说明 $\text{Pt(II)}-\text{C}$ σ 键的稳定性是动力学的而不是热力学的。 $\text{M}-\text{C}$ σ 键的动力学稳定性在假定它们是均裂为自由基的基础上进行了详细研究。这种分解的起始阶段是由能量最高的充满轨道激发一个电子到反键空轨道,于是, σ 给电体的成键轨道的能量降低,反键轨道则变得不稳定;而 π 受电体通过形成 π -键稳定金属上的非键 d 轨道。所以,不论是强 σ 给电体还是 π 受电体,最高填充轨道与最低反键轨道之间的能量差都增大了,使电子的激发过程不易进行。

Pt(II) 的烷基和芳基络合物的化学反应可以分为以下几种:

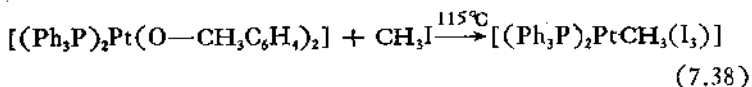
(1) $\text{Pt(II)}-\text{C}$ 键被酸、氢、卤素、烷基卤化物或 LiAlH_4 等还原剂断裂的 σ -键断裂反应,例如:



(2) 一种试剂插入到 $\text{Pt(II)}-\text{C}$ 键中的插入反应:



(3) 有机配体的一部分为另一配位体取代的取代反应



Pt(II) 的碳氟化物络合物是一类与烷基和芳基等烃基络合物密切相关的化合物。 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ 是用 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TiBr}$ 对 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 的氧化加成而制得的; $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ 与反式- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtHCl}]$ 反应可制得反式- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CF}_2=\text{CF}_2)\text{Cl}]$ 。

这类络合物比相应的烃基同类物更为稳定。例如, $[(\text{biPy})\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_7)_2]$ 是稳定的高熔点(180°C)晶体,但相应的烃基络合物却未能分离得到,它们对酸的 σ 键断裂反应不敏感,与 CO 也不发

生插入反应。

7.5.11 环戊二烯基络合物

Pt 与 Pd 的环戊二烯基络合物较少, $[(C_5H_5)PtMe_3]$ 是无色的, $[(C_5H_5)PtCO]_2$ 是红色的, 而 $[(C_5H_5)PtCO]$ 是黑色的, 此外, 黑绿色的双核络合物 $[Pt_2(C_5H_5)_4]$ 也已制得, 据信其中含有 Pt—Pt 键。

7.5.12 烯烃络合物

烯烃络合物是已知最古老的有机金属络合物。称为 Zeise 盐的第一个金属烯烃络合物 $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$, 是 1827 年制得的。迄今已对 Pt 和 Pd 的烯烃络合物进行了非常广泛的研究, 有关的综述很多, 它们的某些反应具有实际的生产意义。例如, 以 $PdCl_2$ 为催化剂, 使乙烯氧化为乙醛的 Wacker 过程已实现工业化, Pt(II) 与 Sn(II) 的氯化物混合物在催化某些烯烃的双键的氢化作用的专一性已引起注意^[47]。

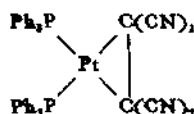
制备 Pt(II) 和 Pd(II) 烯烃络合物的方法主要有三种: (1) 在水溶液中用烯烃与 2 价金属盐相互作用; (2) 在非水溶液中使烯烃与金属盐作用; (3) 弱配位体的取代反应。

Zeise 盐的结构是 π 键合的有机金属化合物的典型, 一直为人所关注。虽然现在通常接受 Dewar-Chatt-Duncanson 关于金属—烯烃配合作用的模型, 但 π 键在 Pt—烯烃相互作用中的相对重要性至今仍有不同看法。不久前 Love 等用中子衍射方法的研究表明, 在 Zeise 盐中 C—C 键长为 137.5pm, 只比自由乙烯中 C—C 键长 134pm 略长, 说明反馈键的程度相当小^[48]。这一结果与 X 射线研究很好地一致。Zeise 盐的红外光谱也已研究, Pt—烯烃伸缩频率出现在 $407cm^{-1}$ 。

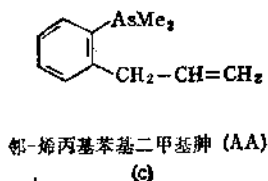
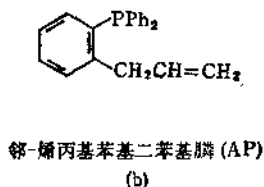
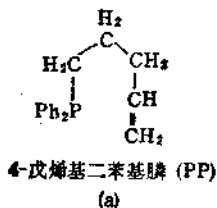
以氯原子成桥的含烯烃二聚络合物也已制得, 例如用 C_2H_4 与 $PtCl_4$ 反应可生成 $[PtCl_2(C_2H_4)]_2$ ^[49]。

Pt(II) 与各种取代烯烃的络合物已有专文评述^[50]。2-丙烯

醇、2-丁烯醇和 3-丁烯-2-醇与 K_2PtCl_4 反应最初生成 $[PtCl_2(\text{烯烃})]^-$, 随后重排为顺式- $[PtCl_2(\text{二烯烃})]$ ^[60]。四氰乙烯生成络合物 $Pt(PPh_3)_2C_2(CN)_4$, 它具有如下结构:



已知大量 $[Pt(\text{二烯烃})X_2]$ 型络合物, 所含二烯烃有: 原冰片二烯、环庚二烯、环辛四烯、环辛-1,5-二烯、二环戊二烯、二戊烯、丁二烯和己二烯等, $X = Cl, Br, I$ 。它们都有显著的偶极矩。在弱碱存在下, $Pt(II)$ 的二烯络合物与醇反应生成卤原子成桥的二聚物^[61]。 $[Pt(\text{二烯烃})X_2]$ 与胺、醇盐及 β -二酮也能发生类似反应。环辛四烯络合物 $[(\pi-C_8H_8)PtI_2]$ 与烷基和芳基格氏试剂反应生成如 $[(\pi-C_8H_8)PtMe_2]$, $[(\pi-C_8H_8)PtEtI]$ 和 $[(\pi-C_8H_8)Pt(p\text{-tolyl})_2]$ (tolyl = 甲苯基) 等单核络合物, 也生成如 $[(\pi-C_8H_8)_2Pt_2Me_4]$ 和 $[(\pi-C_8H_8)_2Pt_2Ph_4]$ 等双核络合物。Dewar 六甲基苯与 $[(C_2H_4)PtCl_2]_2$ 反应生成 $[(C_6Me_6)PtCl_2]$, 与钯的同类物有相同结构。 $Pt(II)$ 可与一系列不饱和的三取代膦或三取代胂化合物 (a)–(d) 生成螯合物。



在与(PP)所生成的络合物 $[\text{Pt}(\text{PP})\text{X}_2]$ 中 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 烯基不发生配位作用; 而芳族配体 (AP) 和 (AA) 所生成的络合物 $[\text{Pt}(\text{AP})\text{X}_2]$ 及 $[\text{Pt}(\text{AA})\text{X}_2]$ 中, 烯基是配位的。络合物 $[\text{Pt}(\text{SA})\text{Br}_2]$ 与 Br_2 反应生成橙色的含 $\text{Pt}-\text{C}$ σ 键的 $\text{Pt}(\text{IV})$ 络合物。

7.5.13 炔烃络合物

$\text{Pt}(\text{II})$ 的炔烃络合物可用制备烯烃络合物的类似方法制备。已经制得过 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ 。炔烃 $\text{Bu}'\text{C}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}', \text{CMe}_2\text{Ph}, \text{ac}$) 与 $\text{Pt}(\text{II})$ 生成稳定的氯桥络合物 $[\text{PtCl}_2\text{ac}]_2$ 及单聚的 $\text{M}[\text{PtCl}_3\text{ac}]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) 型络合物。它们与胺反应生成反式- $[\text{PtCl}_2\text{acam}]$ 。二羟基-炔类化合物 $\text{Me}_2(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Me}_2(\text{ac})$ 同样生成相当稳定的 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{ac})]$ 和顺式-、反式- $[\text{PtCl}_2\text{amac}]$ 型络合物, 在所有这些络合物中, 炔烃都是通过三重键与金属键合的, $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$ 降低约 200cm^{-1} 。

7.5.14 烯丙基络合物

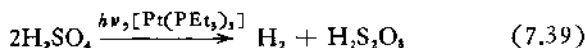
这是一类比较新的化合物, 它的特征直到 1959 年才为人们所认识。目前, 由于它的特殊的键型以及 π -烯丙基络合物对有广阔工业前途的立体定向齐聚和聚合反应可能是很有效的中间体而得到广泛的研究^[50]。铂形成烯丙基络合物的倾向比钯小得多。目前仅制备出+2 氧化态金属的衍生物。核磁共振是研究烯丙基络合物及其在溶液中反应的最重要的实验方法。关于 $\text{Pt}(\text{II})$ 与 $\text{Pd}(\text{II})$ 烯丙基络合物的制备已有专门总结。烯丙基卤化物和烯丙基醇是最常用的制备烯丙基络合物的试剂。如 $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 与 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ 反应生成 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{X}$; 反式- $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)_2\text{ClO}_4]$ 与 $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ 反应生成 $[\text{Pt}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ ^[50]。

7.5.15 氢作配体的络合物

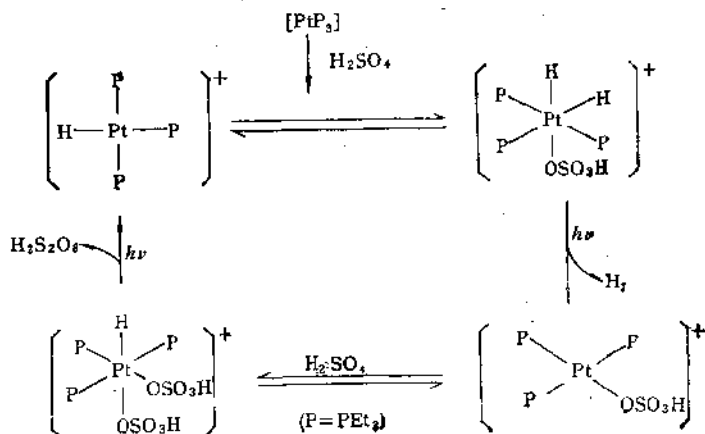
这也是一类较新的化合物, 第一个含氢络合物反式- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtHCl}]$ 是 1957 年报道的, 但发展很快, 这除了氢配体的简单性便

于理论处理外，还与它的化学特性有关。含氢络合物很容易发生插入反应，并紧接着可发生消去反应，是石油化工中以 Pt 和 Pd 化合物均相催化烯烃加氢、异构化等反应中的重要中间产物，已发展的 Pt(II) 的氢络合物的制备方法很多，方法的选择取决于要制备的络合物。最常用的方法是用各种还原剂(如 LiAlH_4 , NH_2NH_2 , H_3PO_2 等)与相应的卤素络合物反应。例如，在稀水溶液或乙醇溶液中，用水合肼与顺式- $[\text{PtX}_2(\text{ER}_3)_2](\text{E} = \text{P}, \text{As})$ 反应是制备反式- $[\text{HPtX}(\text{ER}_3)_2]$ 的最好方法。相应的反式络合物在此条件下不与肼反应，因为 R_3E 有很强反位效应，使顺式化合物中的 Cl 非常不安定而容易被其它配体取代。二氢络合物 $[\text{H}_2\text{Pt}(\text{PET}_3)_2]$ 是在苯中用 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 高压氢化而制得的。在 EtOH 中，反式- $[\text{PtHClL}_2]$ 与 NaBH_4 反应生成稳定的反式- $[\text{PtH}_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PBu}^t\text{Me}$, PBu^tEt_2 , $\text{PBu}^t(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ 等)^[53]。

不久前发现，在硫酸水溶液中，用远紫外线辐照 $[\text{M}(\text{PET}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) 可释放出氢气^[54]。当 $\text{M} = \text{Pt}$ 时，在 $\text{pH} = 2.5$ 的稀硫酸中，也生成过硫酸盐，具有如下的反应：

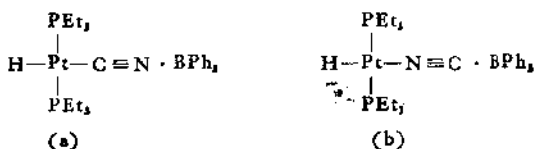


这是一个涉及到中间氢络合物生成的复杂过程，根据 $^3\text{PNMR}$ 光谱的研究，提出了以下的催化循环示意图：



这一发现由于与我们当今面临最紧迫的问题之一——能源问题——密切相关而十分引人注意。

在含氢络合物中，H起着阴离子配体的作用。Pt(II) 的氢络合物都是平面正方形的，绝大多数具反式构型。不久前，用硼氢化物还原顺式- $[\text{PtCl}_2(o\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PBu}_2)]$ 制备了第一个顺式的二氢络合物顺式- $[\text{PtH}_2(o\text{-Bu}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PBu}_2)]^{[55]}$ 。同年，用氢 (1atm, 室温) 与 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\{\text{P}(\text{Cy})_3\}](\text{Cy} = \text{环己基})$ 反应制备了第一个氢桥络合物， $[\text{PtH}_2\mu\text{-(H)}_2\{\text{P}(\text{Cy})_3\}]^{[56]}$ 。络合物 (a) 和 (b) 是 Pt(II) 的化合物中氰配位体键合异构的第一个例子^[57]。



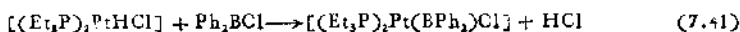
在红外光谱中，Pt—H 的伸缩频率与反位配体 X 的性质有很大关系，随 X 反位效应的增加而减小。

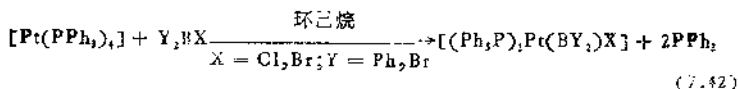
过渡金属氢络合物的热稳定性通常随金属的原子量的增加而增加，如反式- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtHCl}]$ 在 130℃, 0.01mmHg 柱下蒸馏不会分解，相应的 Pd 化合物虽可以以固体形式分出，但常夹杂有分解产物，而 Ni 的相应物则从未分离得到过，只能用质子共振谱在溶液中检出它的存在。

7.5.16 含金属—金属键的络合物

如前所述，在像 $\text{Pt}(\text{DMG})_2$ 和 Magnus 绿盐这样一些化合物中，铂原子是彼此直接堆积的，Pt—Pt 之间的距离约为 330pm，表现出存在某些金属—金属之间的相互作用。此外，Pt 还与 IIIA 族元素硼，IVA 族元素硅、锗、锡、铅以及过渡金属镍、铂、钌、金或汞等生成大量含有金属—金属键的化合物。

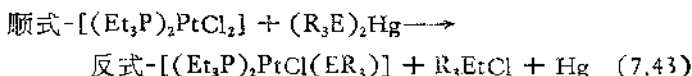
稳定的含硼配体的 Pt(II) 络合物已用下列反应制得：





Pt(II) 与过渡金属 Ni, Pt, Cu, Au, Hg 等生成两种类型的络合物,一种是配位的过渡金属原子占据一个配位位置,处于平面正方形内。Pt(0) 络合物与过渡金属卤化物 LnMX_n 或 MX_n 反应可制得含有 Pt—Pt, Pt—Ni, Pt—Cu, Pt—Hg 键这类化合物,如 L_2XPtAuL ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), L_2XPtHgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) 等。另一种是过渡金属原子处于平面正方形的轴向位置上,而平面正方形单位以较短的金属—金属键垂直地互相堆叠,这类络合物因其与压力有关的颜色变化和反常的电导性能而被广泛地研究。

IVA 族元素直接键合于 Pt(II) 和 Pd(II) 的络合物近年来也引起很大注意,除用作有机化合物反应的均相催化剂的潜在可能性外,这些化合物中的金属—金属键特点,以及它们和金属—碳 σ 键络合物的很多相似性和某些重要的差别也是使人感兴趣的原因。以 IVA 族元素的有机锂化物和有机汞化物与 Pt(II) 的卤膦络合物反应是制备含 ER_3 ($\text{E} = \text{IVA}$ 族元素; $\text{R} =$ 烷基或芳基) 配体络合物的最重要的方法,如 Ph_3MeSiLi 和 PhMe_2SiLi 与顺式- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ 反应生成顺式- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SiMe}_2\text{Ph}_{3-2})_2]$ ($n = 1$ 或 2)。 $(\text{R}_3\text{E})_2\text{Hg}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Pb}$) 与顺式- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ 反应可制得 Pt 的三甲基甲硅烷基、三甲基甲锗烷基及三苯基铅络合物,



在三苯基膦存在下,在乙醇中,以 HGeCl_3 或 SnCl_4 与 K_2PtCl_4 反应可制备含 EX_3 ($\text{E} = \text{Ge}$ 或 $\text{Sn}; \text{X} =$ 卤素) 配体的络合物。过量的 SnCl_2 还原 $[\text{PtCl}_2-(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ 为 Pt(0) 的簇状化合物 $[\text{Pt}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_{20}]^{4-}$ 。

含 IVA 族元素配体的 Pt(II) 络合物在纯净状态都是结晶状的,并表现出(1)原子序数越大的 IVA 族元素配体络合物一般

比相应的甲基同类物稳定；(2) Pt 络合物比 Pd 的更稳定；(3) IVA 族配体的稳定性顺序是 $\text{Cl}_3\text{E} > \text{Ph}_3\text{E} > \text{Me}_3\text{E}$ ；(4) Pt 络合物的稳定顺序近似地是 $\text{Sn} \sim \text{Ge} > \text{Si} > \text{Pb}$ ，而 Pd 络合物则是 $\text{Ge} > \text{Pb} \gg \text{Sn} \sim \text{Si}$ 。

7.6 铂(III)的络合物

与铂(I)络合物类似，现今发现的 Pt(III) 络合物多为含有 Pt—Pt 键的双核或多核化合物。例如，当 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ 在热的冰醋酸中用 85% 的甲酸处理时，生成 Pt(III) 的乙酸盐， $[\text{Pt}_2(\text{O}_2\text{CMe})_6]^{[58a]}$ 。另一报道则说在乙酸中，甲酸还原 $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ 生成 $\text{H}_2[\text{Pt}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ，与三氟乙酸反应生成 $[\text{Pt}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[58b]}$ 。又如，在 100°C 时用磷酸处理顺式-或反式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ ，生成组成接近于 $[\text{NH}_4]_2[\text{H}_2\{\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})\}]$ 的褐、绿或蓝色沉淀，其中含有 Pt^{III}—Pt^{III} 键^[59]。

但是，最近报道了经过结晶学、光谱及磁测定所表征的第一个单分子的 Pt(III) 络合物， $[\text{NBu}_4][\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]^{[60]}$ ，它是用卤素或 TiCl_3 氧化 $[\text{NBu}_4][\text{Pt}-(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]$ 得到的，这个深蓝色化合物对空气与潮湿稳定并显有顺磁性 ($\mu = 2.4\text{BM}$)。

3 价铂还包含在大量所谓“铂蓝”化合物中。蓝色的铂化合物长时间以来就为化学家所注意，1908 年就报道了三氯二(乙腈)合铂(II)与银盐反应生成一种蓝色化合物。当时，它被写成单分子的 Pt(II) 络合物 $[(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Pt}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。最近，随着顺式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 作为抗癌药物的发现，当把顺铂与聚尿嘧啶的水解产物进行培养时，可观察到蓝色的出现。随后的研究表明，蓝色的铂化合物可用嘧啶、取代嘧啶及各种取代酰胺作为配体而制得。

由于发现铂嘧啶蓝等具有高的抗肿瘤活性指数^[61a,b,c]，且它们的水溶性高，对肾等的毒副作用比顺铂小，对于铂蓝化合物的合成与表征更有了广泛的兴趣。目前，大多数铂蓝是用顺式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 与酰胺或氨基酸反应制备的，已经合成并研

究过的络合物包括嘧啶核苷酸、三甲基己酰胺、胸腺嘧啶、胞苷、胞嘧啶及草氨酸等的铂蓝^[62]，它们多是链长可变的低聚化合物，其中某些铂原子处于+3氧化态。现在普遍认为，铂蓝是结构复杂的含有混合氧化态铂原子的多核化合物。1979年，首先被充分表征的一个铂蓝是 α -吡啶酮蓝^[63]， $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2]_2(\text{NO}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是一个混合价的四聚体。最近又相继表征了嘧啶、琥珀酰胺酸及 α -吡咯烷酮的铂蓝化合物^[64a, b, c]。一类新的混合价铂蓝化合物是由顺式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 与邻苯二甲酰亚胺钾反应制备的，有趣的是，改变反应物比例，可得到不同平均氧化态的铂化合物^[65]。

对于某些 α -吡啶酮铂蓝的电子光谱研究表明，它们的蓝色起源于4个铂原子单位内的电荷转移跃迁^[66]，而这又可能与这些化合物中铂的混合价态有关。

7.7 铂(IV)的络合物

4价铂的电子组态为 d^6 ，所有的络合物都是反磁性的。与钯相比，铂比较易生成4价化合物，这主要是因为钯的前4个电子电离能的总和(109.5eV)比铂的(97.16eV)大。4价铂络合物都具有八面体构型，与Pt(II)一样，也有很多顺、反异构体。

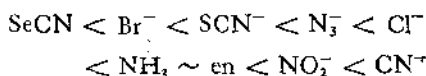
7.7.1 卤化物、硫氰酸根和氟络合物

卤素的 $[\text{PtX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)型络合物都已制得： $[\text{PtF}_6]^{2-}$ 呈淡黄色； $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 为深黄色； $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ 为黑红色； $[\text{PtI}_6]^{4-}$ 为褐黑色的。 $\text{H}_2[\text{PtX}_6]$ 酸和它的锂盐及钠盐都是水合物，非常易溶于水；但它的铵、钾、铷、铯盐是无水的，仅微溶于冷水。

$\text{M}_2[\text{PtX}_6]$ 的红外、电子光谱、核四极共振及 ^{195}Pt -NMR都已研究过。 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 和 $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ 的电子光谱分别在22 000和19 000 cm^{-1} 出现弱肩峰，被指认是来自于 ${}^6\text{A}_{1g}(t_{2g})^6 \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(t_{2g})^5(e_g)$ 跃迁，分别在28 000和23 000 cm^{-1} 出现的较强的吸收带被认为相

应于 $^3A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}(t_{2g})^1(e_g)$ 的跃迁。

由 $[\text{PtX}_6]^{2-}$ 离子的吸收光谱所得到的 Pt(IV) 的配体的光谱化学系列是^[67]：



五氟合物 $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ 的 Ba, Ag 和 Tl 盐已被分离得到, 相当数量的混合卤铂(IV)酸盐已在溶液中制得, 有的已被分离出来。例如, BrF_3 与 $\text{M}_2[\text{PtCl}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 反应可得稳定的 $\text{M}_2[\text{PtCl}_5\text{F}_3]$ 橙色固体。 $\text{K}_2[\text{PtF}_5\text{Br}]$ 及顺式- $[\text{PtF}_4\text{Br}_2]$ 也已有报道。 $\text{M}_2[\text{PtX}_4(\text{OH})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 型的四卤合物和 $\text{M}_2[\text{PtCl}_7(\text{OH})_4]$ 等也是已知的。

Pt(IV) 与 SCN^- 及 SeCN^- 生成络合物 $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{SeCN})_6]^{2-}$ 以及顺式-及反式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{SCN})_2]$ 。

$\text{K}_2[\text{PtI}_6]$ 与 KCN 的混合物一起研磨, 然后在水中重结晶可得到 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ 。在室温下, 它对水与稀酸稳定。氢碘酸与 $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ 反应生成无色结晶的在空气中稳定的铬酸 $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$, 它易溶于水, 溶液显强酸性, 可溶解金属锌而放出氢气。X 射线结构研究表明, $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ 为正八面体结构, Pt—C—N 键成直线形。此外, 分子中含有 5 个至 1 个 CN^- 的多种络合物都是已知的。

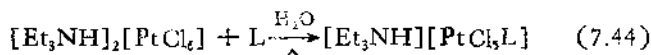
7.7.2 含氧配体的络合物

将 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 和 NaOH 的水溶液加热至沸腾而后加入乙酸, 即沉淀出黄色粉末状的 $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ $[\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。此化合物在 100°C 失去两分子水, 温度再高, 再失去两分子水; 它显两性, 溶于碱生成 $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}$), 溶于酸生成 $[\text{PtX}_6]^{2-}$ 的盐; 它是一种中等强度的氧化剂。 $\text{Li}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ 也已有报道。对 $\text{Li}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, $\text{Ca}[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OD})_6]$ 的 X 射线结构研究证实了 $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ 离子的存在^[68a,b]。

Pt(IV) 的硝酸根络合物, 顺式-和反式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{NO}_3)_2]$; 碳酸根络合物 $[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{CO}_3)_2]$; 亚硫酸根络合物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 以及草酸根络合物 $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) 都已有报道。碘与 $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ 氧化加成得到黑色的 $[\text{Pt}(\text{acac})_2\text{I}_2]$, X 射线结构分析指出, 它具有反式八面体构型^[69]。

7.7.3 含硫和硒配体的络合物

已知的 Pt(IV) 的硫配体络合物较少。绝大多数硫醇化合物使 Pt(IV) 还原至 Pt(II)。Pt(IV) 的二烷基硫化合物和二烷基硒化合物顺式-和反式- $[\text{Pt}(\text{ER}_2)_2\text{X}_4]$ ($\text{E} = \text{S}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^i, \text{Bu}^n, \text{Bz}; \text{E} = \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bz}$) 可用卤素氧化相应的 Pt(II) 络合物来制备。混合配位的 $[\text{Pt}(\text{SEt}_2)(\text{SeEt}_2)\text{X}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 也有过报道。Pt(IV) 的亚砷络合物已通过下述反应制备^[70]。



[$\text{L} = \text{DMSO}$ (二甲基亚砷)或 DESO (二乙基亚砷)]。红外光谱证实 L 是通过硫配位的。

7.7.4 含氮配体的络合物

从六氨型 $[\text{Pt}(\text{am})_6]\text{X}_4$ 至一氨型 $\text{M}[\text{PtamX}_3]$ ($\text{am} =$ 胺或氨)的络合物都已制得。其制法主要有二, 一是用液氨与六氯合铂(IV) 酸铵反应; 二是用卤素或过氧化氢氧化相应的 Pt(II) 的氨合物, 此法多用于制备含有 4 个或少于 4 个氨配体的 Pt(IV) 络合物。浓硝酸也可用作氧化剂。

六氨型络合物除 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 外, 它的氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐和氟化物以及螯合物 $[\text{Pt}(\text{Chel})_3]\text{X}_4$ ($\text{Chel} = \text{en}, \text{pn}; \text{X} =$ 卤素、含氧阴离子) 也都是已知的, 也已制得混合配位的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{en}]^{4+}$ 。在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 存在下, 浓 NH_3 溶液和

$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 反应生成 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{CO}_3)$ 沉淀, 它很稳定, 内界的氯只能为 Br 或 OH 基取代。五氨合物的硫酸盐、草酸盐及铬酸盐是不溶性的。四氨型络合物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{SCN}, \text{NO}_2, 2\text{X} = \text{SO}_3$), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{am}_2\text{Cl}_2]^{2+}$ ($\text{am} = \text{MeNH}_2, \text{EtNH}_2, \text{Py}$) 和 $[\text{PtPy}_4\text{X}_2]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$) 等都已制得。其中 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ 有顺、反异构变体。 $[\text{Pt}(\text{enNH}_3\text{PyClBr})\text{Cl}_2]$ 的两种几何异构体已分离得到。已经合成并拆分得到左旋和右旋的 $[\text{Pt}(\text{enNH}_3\text{PyCl}_2)\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 。螯合物 $[\text{Pt}(\text{en}_2\text{X}_2)]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{SCN}, \text{OH}; 2\text{X} = \text{CO}_3$), $[\text{Pt}(\text{en}_2\text{XY})]^{2+}$ ($\text{X} = \text{OH}; \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$), $[\text{PtPn}_2\text{X}_2]^{2+}$ 和 $[\text{Pt}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}\text{Cl}_2]^{2+}$ 也都是已知的。Pt(IV) 的三氨型络合物不多, 已知的有 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{X}_2\text{Y}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{NO}_2; \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$) 等, 很多有两种几何异构体, 三齿配位的胺络合物 $[\text{Pt}(\text{trid})\text{Cl}_3]\text{Cl}$ 已经获得 ($\text{trid} = 2, 2', 2''$ -二胺二乙胺, 1, 2, 3-三胺基丙烷, 2, 2', 2''-三吡啶)。已知的电中性的二氨型络合物很多, $[\text{PtamX}_4]$ 型络合物是不溶性的, 螯合物 $[\text{Pt}(\text{Chel})\text{X}_4]$ ($\text{Chel} = \text{en}, \text{Phen}, \text{biPy}$) 也是已知的, 改进合成路线可制备含 5 个或 6 个不同配体的 Pt(IV) 的电中性络合物。例如已经制得 $[\text{PtNH}_3\text{PyClBrI}(\text{NO}_2)]$ 的二种异构体 (这种类型的络合物应有 15 种几何异构体)。值得提及的是, 顺式-二氯二羟二异丙胺合铂 (IV) (CHIP) 是近年来颇受关注的第二代铂类抗癌化合物, 它的抗癌作用强, 且无肾毒性^[70], 国外已进入 II 期临床试用阶段。一氨型络合物较少, 已知的有 $[\text{PtamCl}_3]^-$ ($\text{am} = \text{NH}_3, \text{Py}, \beta$ -皮考林, MeCN) 和 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})\text{Br}_3]^-$ 。其它 Pt(IV) 的氮配体络合物有橙黄色的叠氮络合物 $[\text{AsPh}_4][\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$ 和亚硝基络合物 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4(\text{NO})(\text{NO}_3)]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{NO})(\text{NO}_3)]$ 及 $[\text{Pt}(\text{en}_2(\text{NO})\text{X})(\text{NO}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) 等。

7.7.5 膦和肼络合物

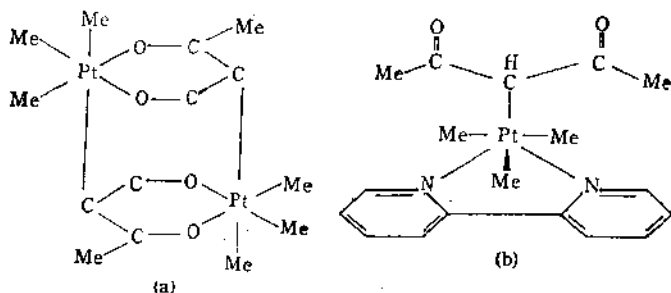
膦和肼可将 Pt(IV) 络合物还原为 Pt(II) 络合物, 但某些 Pt(IV) 的膦或肼络合物已通过 Pt(II) 络合物的氧化而获得。例

如, 已经制得顺式-及反式 $[\text{Pt}(\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ 和二聚物 $[\text{Pt}(\text{Pr}_3\text{P})\text{Cl}_2]_2$ 。此外, 还合成了一些多齿配体的胂配体络合物, 如 $[\text{Pt}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2][\text{ClO}_4]_2$ ($\text{As}-\text{As}$ = 邻苯撑二(二甲基胂)); $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 及 $[\text{Pt}(\text{N}-\text{As})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{N}-\text{As}$ = 8-二甲胂喹啉) 等。Pt(IV) 的胂、膦络合物是稳定的晶状固体, 常比相应的 Pt(II) 同类物有较深颜色。与 Pt(II) 一样, 其顺、反异构体的反应性非常不同, 例如, 顺式- $[(\text{R}_3\text{E})_2\text{PtCl}_2]$ ($\text{E} = \text{P}$ 或 As) 与 AgNO_3 反应立即生成 AgCl 沉淀, 但其反式异构体要经几个小时才起反应, 此现象已被用于鉴别异构体。

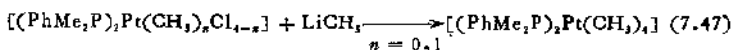
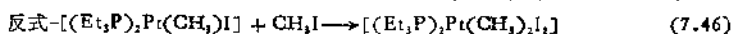
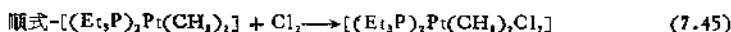
7.7.6 烷基络合物

Pt(IV) 生成很多相当稳定的 σ 键合的有机络合物。它们可以分为三类, 即含有 $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}$ 单位、 $(\text{CH}_3)_2\text{Pt}$ 单位及含膦、膦配体的络合物。

在苯中用 CH_3MgI 或 CH_3MgCl 与 PtCl_4 或 K_2PtCl_6 反应生成含 $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}$ 单位的 $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]_4$ 及 $[(\text{CH}_3)_4\text{PtCl}]_4$; $[\text{R}_3\text{PtCl}]_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), 还可与二烷基汞与 PtCl_4 反应来制备。 $[(\text{CH}_3)_3\text{PtX}]_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{OH}$) 可溶在苯中, 但不溶在水中。X 射线结构研究表明, 在这些络合物中, Pt(IV) 总是八面体配位的。络合物 $[(\text{CH}_3)_3\text{PtX}]_4$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}, \text{OH}$) 和 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}]_4$ 都是四聚的。 $[(\text{CH}_3)_3\text{Ptacac}]_2$ 的结构见下式 (a), 它是文献中报道的第一个通过 γ 碳原子与金属键合的乙酰丙酮络合物。唯一的单分子络合物 $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3(\text{acac})(\text{bipy})]$ 的结构如下图 (b) 所示, β -二酮仅通过 γ 碳原子与 Pt 键合。在含有乙二胺桥的络合物 $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3-\text{en}-\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{acac}$ 或 en 中), acac 是通过氧原子螯合于 Pt 的, 但在 $[(\text{CH}_3)_3\text{PtL}]_2$ ($\text{L} =$ 水杨醛及 8-羟基喹啉) 中, Pt 是通过 2 个酚的氧原子而桥联的。在氢溴酸中, $[\text{Me}_3\text{PtI}]$ 与回流的溴溶液反应生成含 $(\text{CH}_3)_2\text{Pt}$ 单位的络合物 $[\text{Me}_2\text{PtBr}]_4$, 相应的碘化物和氯化物也都是已知的。



含有被磷或肟所稳定的 $\text{Pt(IV)}-\text{C}\sigma$ 键的络合物可用下列反应制备: (1) 用卤素氧化 Pt(II) 的烷基络合物, 如反应 (7.45); (2) 用烷基卤化物对 Pt(II) 络合物进行氧化加成, 如反应 (7.46); (3) 用甲基锂与 Pt(IV) 的卤络合物反应, 如反应 (7.47)。



它们都是稳定的晶状固体, 有相当高的熔点 ($>100^\circ\text{C}$), 在真空中加热至高于熔点时即完全分解成 Pt(II) 络合物和甲基卤化物或乙烷。

其它的 Pt(IV) 的烷基络合物还有多聚的褐色固体环丙烷络合物 $[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{PtCl}_2]_n$, 它是在乙酸酐中加热环丙烷与氯铂酸或用环丙烷(或取代环丙烷)与 Zeise 二聚体 $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PtCl}_2]_2$ 反应而制备的。吡啶可使 $[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{PtCl}_2]_n$ 转变为单分子的 $[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{PtCl}_2\text{Py}_2]$ 。不久前, 在乙醚中用甲基锂与 $[\text{Me}_3\text{PtI}]_4$ 反应可得一无色溶液。 $^1\text{H-NMR}$ 及 Raman 光谱研究表明, 其中含有多甲基的阴离子化合物 $[\text{PtMe}_6]^{2-}$; 在 PPh_3 存在下, 相应的反应生成 $[\text{PtMe}_6\text{PPh}_3]^{-}$ 。

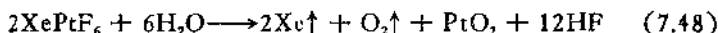
Pt(IV) 的唯一的环戊二烯基络合物 $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pt}(\text{CH}_3)_3]$ 是在四氢呋喃中用环戊二烯与 Pt(IV) 的三甲基碘化物反应制备的, 它对热非常稳定。

7.7.7 氢作配体的络合物

只知道少数几个 Pt(IV) 的含氢络合物。在乙醚中, 用干燥的 HCl 与反式- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtHCl}]$ 反应生成 $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtH}_2\text{Cl}_2]$ 。其它如 $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Pt}(\text{SnMe}_3)_3\text{H}]$, $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Pt}(\text{SnMe}_3)_2\text{HCl}]$ 以及 $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{EH}_2\text{X})\text{H}]_2$ ($\text{E} = \text{Si}$ 或 Ge ; $\text{X} = \text{卤素}$) 也都已有报道。这些含氢络合物都不稳定, 很容易复原为 Pt(II) 的络合物。

7.8 铂(V)的络合物

铂的+5氧化态络合物仅限于 $[\text{PtF}_6]^-$ 离子的盐类, 已知的非金属六氟铂(V)酸盐比较多, 其中研究得最透彻的是 $(\text{O}_2^+)\text{PtF}_6^-$, 这个化合物最初是在 350°C 下在石英器皿中通氟于 PtCl_2 上制得的, 也可在室温下用 PtF_6 与氧反应生成。 $(\text{O}_2^+)\text{PtF}_6^-$ 显顺磁性, 在室温下磁矩为 2.46BM, 相应于两个不成对电子, 化学性质十分活泼。Xe 与 O_2 有非常相似的电离势, Bartlett 认为, 如果 PtF_6 可以氧化 O_2 的话, 也应能氧化 Xe, 终于在 1962 年发现 Xe 能被 PtF_6 氧化, 同时生成 XePtF_6 及 $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_2$ 两种产物。它们是深红色固体, 在 $\sim 165^\circ\text{C}$ 分解放出四氟化氙, 被水分解放出 Xe 和 O_2 :



在 $180-200^\circ\text{C}$ 和 5atm 下, 等摩尔的 Xe 与 PtF_5 及 F_2 反应, 生成稳定的黄色结晶化合物 $[\text{XeF}_5][\text{PtF}_6]$ 。 $[\text{PtF}_6]^-$ 的碱金属盐类报道较少, KCl 与 PtCl_2 的混合物直接氟化生成不纯的 $\text{K}[\text{PtF}_6]$, 纯的 $\text{M}[\text{PtF}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 最好由 $(\text{O}_2)\text{PtF}_6$ 及 MF 在 IF_5 溶液中制取, KPtF_6 的磁矩为 0.87BM。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, Jr. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, Pergamon, 1330—1370, 1973.
- [2] F. R. Hartley, "The Chemistry of Platinum and Palladium", Applied

Science Publisher LTD London, 1973.

- [3] N. Bartlett et al., *Proc. Chem. Soc.*, 115(1962); *J. Chem. Soc.*, 5253 (1962).
- [4] R. N. Godberg et al., *Chem. Rev.*, 68, 229(1968).
- [5] M. I. Nikitin et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 37, 13(1981).
- [6] N. Bartlett et al., *J. Chem. Soc.*, 619(1964).
- [7] A. F. Wells, "Structure Inorganic Chemistry", 5rd., 755, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [8] A. Sen et al., *Inorg. Chem.*, 19, 1073(1980).
- [9] R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 319(1968).
- [10] S. Sostero et al., *J. Organomet. Chem.*, 134, 259 (1977).
- [11] D. C. Moody et al., *Inorg. Chem.*, 16, 1052(1977).
- [12a] J. C. Calabrese et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 2614(1974).
- [12b] D. M. Washechek et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 6110(1979).
- [12c] A. Ceriotti et al., *Chem. Abstr.*, 94, 202014(1981).
- [13] N. C. Harrison et al., *J. Chem. Soc., Dalton*, 1337(1978).
- [14a] M. P. Brown et al., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 931(1979).
- [14b] R. J. Puddephatt et al., *Inorg. Chim. Acta*, 45, L281(1980).
- [14c] G. Minghett et al., *J. Organomet. Chem.*, 179, C13(1979).
- [15] A. B. Goel et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 16, 397(1980).
- [16] N. S. Hush, *Austral. J. Chem.*, 15, 378(1962).
- [17] J. P. Catinat et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1310(1983).
- [18] И. Б. Барановский и др., *Докл. АН СССР*, 169, 1335(1966); *Ж. Неорганич. Химии*, 11, 1732(1966).
- [19] D. F. Evans et al., *J. Chem. Soc.*, 3164(1964).
- [20] G. W. Bushnell et al., *Canad. J. Chem.*, 50, 3694(1972).
- [21] F. Cariati et al., *Chem. Comm.*, 408(1967).
- [22] P. B. Crichtlow et al., *Coord. Chem. Rev.*, 25, 69(1978).
- [23] R. C. Harrison et al., *Inorg. Chim. Acta*, 46, L15(1980).
- [24] B. N. Figgis et al., *Nature*, 195, 1278(1962); R. Mason et al., *J. Chem. Soc.*, (A), 485(1969).
- [25] J. Lewis et al., *J. Chem. Soc.*, (A), 1456(1966).
- [26] M. C. Datta et al., *Chem. Ind.*, 1057(1975).
- [27] C. R. Lucas et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3267(1972).
- [28] W. H. Mills et al., *J. Chem. Soc.*, 839(1935).
- [29] B. Rosenberg et al., *Nature*, 222, 385(1969).
- [30] Rosenberg, *Platinum Metals Review*, 25, 71(1981).
- [31] 陈梅芳, 贵金属, (3), 5(1984).
- [32] (a) M. Barber et al., *J. Mol. Struct.*, 57, 169(1979)
(b) H. H. Patterson et al., *Inorg. Chem.*, 20, 2297(1981).
- [33] 杨鹤焜等, 贵金属, (4), 5(1984).
- [34] F. Basolo et al., *Prog. Inorg. Chem.*, 4, 381(1962).
- [35] А. Д. Герман и др., *Докл. АН СССР*, 63, 37(1948).
- [36] K. Inagaki et al., *Inorg. Chim. Acta*, 46, 35(1980).
- [37] 屈爱霞等, 高等学校化学学报, 3(专刊), 21(1982); 5, 1(1984).

- [38] S. Bhaduri et al., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 354(1977).
- [39] L. M. Venanzi, *Chemistry in Britain*, 4, 162(1968).
- [40] G. Cavinato et al., *Inorg. Chim. Acta*, 52, 39(1981).
- [41] S. Franks et al., *Inorg. Chim. Acta*, 47, 235(1981).
- [42] W. Beck et al., *Chem. Ber.*, 108, 3317(1975).
- [43] З. Н. Парвус и др., Изв. Ане СССР, Сер. Хим., 1665(1974).
- [44] K. D. Tau et al., *Inorg. Chem.*, 18, 3574(1979).
- [45] Chao-Yang Hsu et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 3553(1975).
- [46a] J. Chatt et al., *J. Chem. Soc.*, 2496(1957).
- [46b] C. D. Cook et al., *Canad. J. Chem.*, 45, 301(1967).
- [46c] R. Ros et al., *J. Organomet. Chem.*, 87, 379(1975).
- [47] F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, 69, 799(1969).
- [48] R. A. Love et al., *Inorg. Chem.*, 14, 2653(1975).
- [49] D. Hass et al., *Z. Chem.*, 15, 65(1975); *Chem. Abs.*, 82, 171173f (1975).
- [50] R. Jones, *Chem. Rev.*, 68, 785(1968).
- [51] [美] 许芳策编, 中国科学院化学研究所络合催化组译, «均相催化中的过渡金属», 科学出版社, 55, 1976.
- [52] И. В. Гаврилова и др., *Ж. Неорган. Химии*, 18, 2616(1973).
- [53] B. L. Shaw et al., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 918(1974).
- [54] B. F. Jones et al., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 58, 1245(1981).
- [55] C. J. Moulton et al., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 365(1976).
- [56] M. Green et al., *ibid.*, 671(1976).
- [57] L. E. Manzer et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1956(1975).
- [58a] Р. И. Рудый и др., Изв. АН СССР, Сер. Хим., 754(1980);
- [58b] И. И. Моисеев и др., Докл. АН СССР, 253, 624(1980).
- [59] Г. С. Муравейская и др., Коорд. Химия, 6, 4631(1980).
- [60] R. Uson et al., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 751(1984).
- [61a] P. J. Davidson et al., *Cancer Chemother. Rep.*, 59, 287(1975).
- [61b] B. Rosenberg, *ibid.*, 59, 589(1975).
- [61c] R. J. Speer et al., *ibid.*, 59, 629(1975).
- [62] P. Arrizabalga et al., *Compt. Rend.*, C290, 45(1980).
- [63] J. K. Barton et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 1434(1979).
- [64a] P. K. Mascharak et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 106, 5430(1984).
- [64b] P. Arrizabalga et al., *ibid.*, 106, 1300(1984).
- [64c] K. Matsumoto et al., *ibid.*, 106, 2049(1984).
- [65] C. A. Chang et al., *Inorg. Chem.*, 20, 1632(1981).
- [66] A. P. Ginsberg et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 106, 5430(1984).
- [67] D. L. Swihart et al., *Inorg. Chem.*, 9, 1749(1970).
- [68a] M. Troemel et al., *Naturwissenschaften*, 60, 350(1973).
- [68b] G. Bandel et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 477, 178(1981); 453, 5(1979).
- [69] P. M. Cook et al., *J. Chem. Soc., Dalton*, 294(1973).
- [70] M. J. Clear et al., Antitumor Platinum Complexes: Structure-activity Relationships. In: A. W. Prestayko et al., eds. Cisplatin: Current Status and New Developments, New York: Academic Press, 149, 1980.
- [71] G. W. Rice, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 994(1975).

(杜家声)