

EARL L. MUETTERTIES 主编

无机合成

第十卷

科学出版社

无机合成

第十卷

〔美〕EARL L. MUETTERTIES 主编

张靛华等译

申泮文校

科学出版社

1977

内 容 简 介

本书是按照美国化学会组织下的“无机合成”编辑委员会编辑的《无机合成》第十卷译出的,其主要目的是提供每项合成的要点,供化学工作者工作时参考。本卷共介绍了58个化合物的合成实验方法,分列为(1)金属的化合物、(2)硼化合物和(3)氮、磷、砷的化合物。在每项合成之前,对合成物及不同合成方法作了概括性的介绍与评比;在合成方法之后,又叙述了合成物的性质及保存方法等。本书适于化学、化工工作者备为参考读物,也可作为大学化学系、化工系无机专业的教学参考书。

Editor-in-Chief Earl L. Muetterties

INORGANIC SYNTHESSES Vol. X

McGraw-Hill Book Company, Inc.

New York, London

1 9 6 7

无 机 合 成

第 十 卷

[美] Earl L. Muetterties 主编

张 靛 华 等 译

申 泮 文 校

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1977年11月第一版 开本:850×1168 1/32

1977年11月第一次印刷 印张:5

印数:0001—6,860 字数:128,000

统一书号:13031·598

本社书号:875·13—4

定 价: 0.64 元

译 者 的 话

遵照伟大领袖毛主席关于“洋为中用”的教导,我们翻译《无机合成》这套丛书,目的在于介绍国外无机合成方面的一些工作成就,供我国科技工作者在工作中参考。虽然本书中所有的合成方法都曾经过核验,按规定条件进行实验都可无困难地重复,但是由于我们在工作中总有我们自己的具体工作条件,不可能也不必要处处模仿照搬。要实现一项有关的合成工作,首先应该掌握合成原理,并根据现有条件,批判地吸收国外经验,集中群众智慧,大胆创新,使我们能在发展我国自己的科学技术事业的道路上,不断有所发现,有所发明,有所创造,有所前进。

过去诸卷《无机合成》的内容都是按照元素周期系统的A族和B族而组编的,在本卷中的安排顺序则作了改变。本卷包括58个化合物的合成,分列为金属(主要是过渡金属)的化合物、近年来迅猛发展起来的硼化合物和第V族元素氮、磷、砷的化合物等三章。选题都比较新颖而能追随着无机化学的近代发展趋势。

参加本卷翻译工作的有山西大学化学系的张靓华、马信中、齐景韶、王恕昌、陈复之、李耀龙、申泮文等同志,由申泮文同志负责最后的校核工作。

由于译者的水平有限,本书的翻译工作存在不少缺点,希望读者在使用本书时,能予以注意并提出批评指正,以便在再版时加以改正。

目 录

第一章、金属化合物

1. 碘化钽 (IV).....	1
2. 双(氮三乙酸基)合锆(IV)酸钾	6
3. 从顺式-1,2-二氰基-1,2-乙二硫基和双(三氟甲基)-1,2-乙二硫基 衍生出来的金属络合物	7
A. 顺式-1,2-二氰基-1,2-乙二硫酸钠	10
B. 双(顺式-1,2-二氰基-1,2-乙二硫基)合金属酸根络合物, $[\text{MS}_4\text{C}_4(\text{CN})_4]^{2-}$	12
C. 双(顺式-1,2-二氰基-1,2-乙二硫基)合金属酸根络合物, $[\text{MS}_4\text{C}_4(\text{CN})_4]^{2-}$	13
D. 双[顺式-1,2-双(三氟甲基)-1,2-乙二硫基]合金属络合物	16
E. 三[顺式-1,2-双(三氟甲基)-1,2-乙二硫基]合金属络合物	19
4. 铬 (II) 的盐和络合物	23
A. 铬 (II) 盐的水合物	24
B. 二氯二(乙腈)合铬 (II)	28
C. 卤化铬 (II) 的吡啶络合物	28
D. 高氯酸三(联吡啶)合铬 (II).....	30
5. 铬 (III) 的氨(或胺)络合物	32
A. 氯化六氨合铬 (III)	33
B. 氯化三(乙二胺)合铬 (III)	35
C. 氯化三(丙二胺)合铬 (III)	36
6. 正三价铬、铟和钴的三(O-乙基二硫代碳酸基)络合物	38
A. 三(O-乙基二硫代碳酸基)合铬 (III) [三(乙基黄原酸基)合铬 (III)] ...	38
B. 三(O-乙基二硫代碳酸基)合铟 (III) [三(乙基黄原酸基)合铟(III)]	40
C. 三(O-乙基二硫代碳酸基)合钴 (III) [三(乙基黄原酸基)合钴(III)].....	41
7. 溴化钼 (IV)	45
8. 氯化钼 (VI) (四氯一氧化钼).....	49

9. 溴化铯(III)(九溴化三铯)	52
10. 12-水合硫酸铯钴(III) [铯钴(III)矾]	55
11. 反式-二氯四(吡啶)合铯(III)的盐	57
12. 一卤三(三苯基膦)合铯(I)	60
A. 一氯三[(三苯基膦)合铯(I)]	60
B. 一溴三(三苯基膦)合铯(I)	62
13. 一碘三(甲基)合铂(IV)	64
14. 双(2,4-戊二酮基)合铟(乙酰丙酮基合铟)	67
15. 硫化铟(II)	69

第二章 硼化合物

16. 硼烷阴离子	72
A. $B_3H_8^-$	73
B. $B_{11}H_{14}^-$	76
C. $B_{12}H_{12}^{2-}$	78
17. 二十面体碳硼烷和制备碳硼烷金属衍生物的中间体	81
A. 1,2-二碳代-笼形-十二硼烷(12)(碳硼烷)	84
B. 1-溴甲基-1,2-二碳代-笼形-十二硼烷(12) [(溴甲基)碳硼烷]	88
C. 1-甲基-1,2-二碳代-笼形-十二硼烷(12)(甲基碳硼烷)	92
D. 1,2-二甲基-1,2-二碳代-笼形-十二硼烷(12)(二甲基碳硼烷)	93
E. 1,2-二甲基-[3]-1,2-二碳代十二氢-十一硼酸根(1-)离子 [$B_{10}C_2H_{10} \cdot$ $(CH_3)_2^-$]	95
F. 双{[3]-1,2-二碳代十一氢十一硼烷基}合铁(III)(1-)离子和双{[3]-1, 2-二碳代十一氢十一硼烷基}合钴(III)(1-)离子 [$(\pi-B_{10}C_2H_{11})_2Fe^-$ 和 $(\pi-B_{10}C_2H_{11})_2Co^-$]	98
18. 四氯化二硼	104
19. 一正丁基二氯代甲硼烷	110

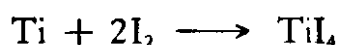
第三章 第V族化合物

3A. 氮	113
20. 氯化2,2-二甲基三氮铵	113
21. 金属和非金属的氨基和亚氨基衍生物	115
A. 三(二甲氨基)肼	116

B. 三(二甲氨基)甲硼烷	118
C. (二乙氨基)三甲基锡烷	120
D. B, B', B''-三氯代硼氮六环(2,4,6-三氯代硼氮六环).....	122
E. 硼氮六环	124
F. 对称-N, N', N'', N'''-四叔丁基-B, B', B'', B'''-四氯代八氢四氮四硼环.....	127
3B. 磷	129
22. 取代的二氟代磷和二氯代磷	129
A. (二甲氨基)二氯代磷	130
B. (二甲氨基)二氟代磷	132
C. 一卤二氟代磷	134
23. 硒化三苯基磷	138
3C. 砷	140
24. 邻双(二甲胂基)苯	140
更正	144
物名索引	145
化学式索引	148

第一章 金属化合物

1. 碘化钛 (IV)



撰稿人: R. NEIL LOWRY¹⁾ 和 ROBERT C. FAY¹⁾

复核人: B. L. CHAMBERLAND²⁾

碘化钛(IV)可以用许多种方法来制备。高温法包括: 金属钛同碘蒸气的反应^[1-3]、碳化钛同碘的反应^[4]、氧化钛(IV)同碘化铝(III)的反应^[5]以及氯化钛(IV)同氢和碘混合物的反应^[6]等。在较低的温度下, 碘化钛(IV)曾通过钛和碘在回流的四氯化碳^[7]中、在热的苯中或二硫化碳^[8]中的化合反应来制得, 可以用一种钛-铝合金来代替金属钛^[9]。曾有人报道, 如果用钠还原氯化钛(IV)而制得金属钛, 并且在将碘加入到反应室^[10]之前先将金属钛加热到高温, 碘能在室温下直接同钛化合。将干燥的碘化氢通到逐渐加热至沸点的热的氯化钛(IV)中也可以制得碘化钛(IV)^[6]。在0°时在苯溶液^[11]中和在-25°时在四氯化碳溶液^[12]中都可以发生同样的反应。

本文中叙述的方法是这两个单质在400—425°的直接化合反应。采纳这种方法有如下几点理由: (1) 这个方法能以极低成本和极高产率³⁾的情况下给出高纯度的产品。(2) 操作方便。不需要溶剂的干燥过程, 并且同一套仪器既可用于合成又可用于提纯。

1) Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N. Y.

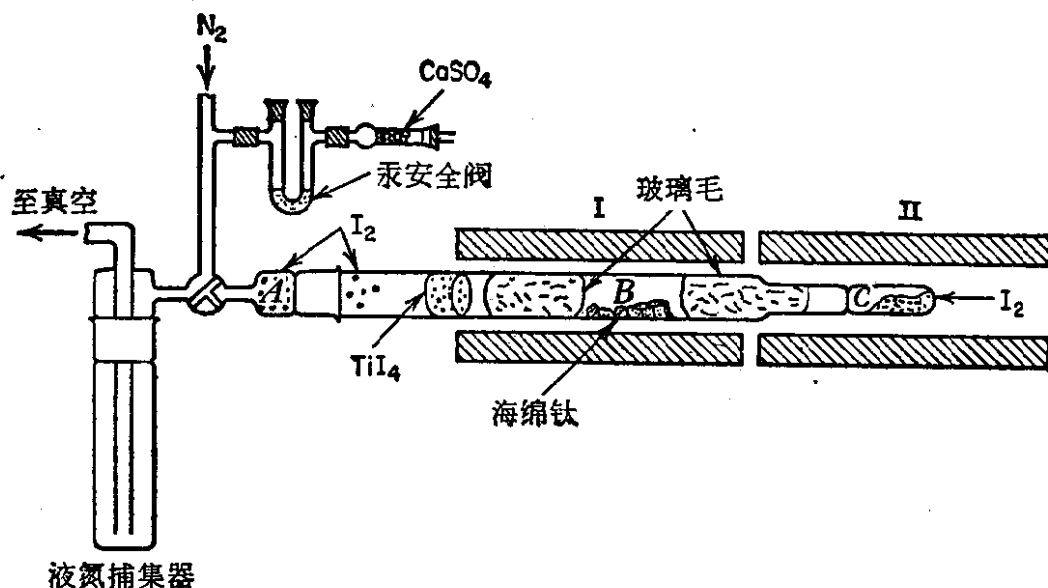
2) Central Research Department, E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del.

3) 金属钛同过量 3% 的碘在回流的四氯化碳中的反应 (24 小时) 生成的碘化钛(IV) 其产率仅在 30—50%。

(3)这个合成方法表明,它可能作为制取纯的无水金属碘化物的颇为一般的路线.由单质的直接化合作用曾制备过下列元素的碘化物: 铍(II)^[13]、镁(II)^[14]、铝(III)^[15]、镓(III)^[16]、铟(III)^[17]、硅(IV)^[18]、锗(IV)^[19]、锡(IV)^[20]、锆(IV)^[21]、铪(IV)^[22]、钽(IV)^[23]、钒(III)^[24]、铌(V)^[25]、钽(V)^[26]、铬(III)^[27]、铁(II)^[28]和铂(IV)^[29].下面所述的方法只要经过少许的修改似乎就能够应用于制备许多种金属碘化物¹⁾.

操作手续

仪器有如第1图所示.全部接头都是标准接口并涂以硅酮油活塞脂作为润滑剂.在B管中在两团玻璃毛之间装入2.56克(0.0534克原子)99+%海绵钛,两团玻璃毛的长度各为8厘米.玻璃毛用来固定住钛的位置;它也减慢了碘在钛上的扩散速度,使能发生更为接近完全的反应.将B管和A管组装起来,在使一注干燥的氮气流从钛面上慢慢地流过的同时,用管式炉I将B管加热到400—425°.氮气是通过浓硫酸然后通过装有Linde 4-A分子筛(直径为1/16吋)的干燥塔(30×45厘米)而进行干燥的.



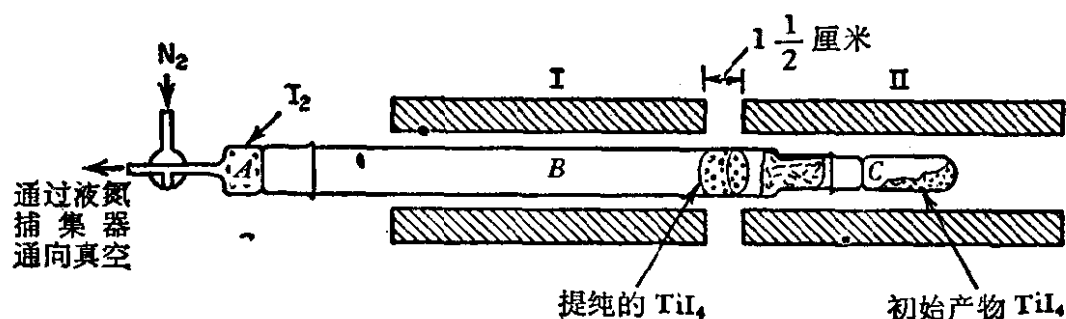
第1图 制备碘化钛(IV)的仪器

1) 这个方法在著者们的实验室中已常规地用于合成碘化锆(IV),其产率为80%^[30].

当达到 $400-425^{\circ}$ 时，在 B 管上装上盛有 27.10 克 (0.1068 克分子) 碘的 C 管。停断氮气流，并用油泵将全部装置抽成至少为 10 微米的真空。抽空之后将三通活塞转到第 1 图所示的位置上，并将管式炉 II 升温到 80° 使碘在缓慢的和有控制的速度升华进入反应区 B 中。

当碘已全部从 C 管升华出来时 (10—12 小时)，向系统中通入氮气并令仪器冷却至室温。将 C 管拿开，在用氮气冲洗的同时用一根弯成钩子的铜丝将玻璃毛塞和未反应完的钛 (0.23 克) 取出来。(■**注意事项** 从管中取出未反应完的钛时应小心行事，因为钛可能自燃。)然后将 C 管洗净、弄干并再装回到 B 管上。将 B 管从和 A 管连接处拆开并把 B 管保持成垂直位置，产物在 B 管中生成了一个暗红棕色的环，有如第 1 图所示，用一只药铲迅速地把它刮到 C 管中，然后立即用塞子把 C 管塞起来。

为了提纯产物，将 A 管和 B 管洗净并弄干，将一团干的玻璃毛塞在 B 管中，然后把 A 管和 B 管重新组装起来。将装有初始产物的 C 管照第 2 图所示连接到 B 管上。将系统抽空并在这次使系统一直通向真空。两座管式炉之间的间隔为 1.5 厘米。将管式炉 I 加热到 80° ，而管式炉 II 加热到 $130-140^{\circ}$ 。令升华持续进行直到全部的碘化钛 (IV) 都已离开了 C 管 (12—16 小时)。纯制的产物在 B 管中在两座管式炉的间隙处结晶。主要的杂质碘则在 A 管和液氮捕集器中结晶。在 C 管中则剩下一重量可以忽略不计的 (0.04—0.06 克) 绒毛状褐色残渣。如果需要的话，可以把 B 管再移进管式炉 II 中来完成进一步的提纯，这样就使产物进行了第二次升



第 2 图

华过程。

冷却后,通入氮气,将C管拆下,并将玻璃毛塞取出。将一只备有氮气进气支管和活塞的干燥烧瓶同B管连接起来,并令通过B管的氮气也吹过这只烧瓶。然后将支管同干燥氮气的供源连接起来,反转氮气流的方向,即使氮气从支管流经烧瓶再流向B管。将B管从与A管的连接处拆开之后,照前述方法将产物刮到烧瓶中。将B管拿开并用塞子把烧瓶塞起来和关闭活塞。最好在贮存之前释放掉烧瓶中任何过高的气压。碘化钛(IV)的产量为25.0克(根据参加反应的钛计算,产率为93%,根据所用的钛的总量计算则为84%)。分析 依 TiI_4 计算: Ti, 8.62; I, 91.38。分析结果: Ti, 8.61; I, 91.28。

性 质

碘化钛(IV)是一种发亮的深红棕色的晶状固体。熔点 150° ^[6],在一大气压下在 377.2° 沸腾^[3]而不分解。它在 $160-370^{\circ}$ 区间的蒸气压表示为如下的关系式:

$$\log p(\text{毫米汞柱}) = -(3.054/T) + 7.577$$

蒸发热为13.98千卡/克分子^[3]。此固体在 100 和 125° 间发生一种相变。高温晶形是立方系的,其空间群为 T_h^h-Pa3 ,每个单元晶胞含有8个分子;晶格参数 a_0 在 125° 时为12.21埃^[31],在室温时为12.00埃^[32]。低温晶形具有较低的对称性^[31]。

碘化钛(IV)是非常吸湿的。它溶解在水中时发生分解作用,它在空气中发烟,由于发生了水解作用。它能同氨^[7]、吡啶^[33]、乙酸乙酯^[34]生成2:1的加合物。它同过量氨发生氨解作用,生成氨基碱式碘化钛(IV)^[7]。当用过量的伯胺或仲胺^[35]处理碘化钛(IV)时则发生类似的氨基分解反应。碘化钛(IV)微溶于石油醚中,适中地溶解在苯中而较易溶于氯代烃和二硫化碳中。在高温下它可逆地同金属钛反应生成碘化钛(II);同碘化钛(II)反应时则产生碘化钛(III)^[10]。

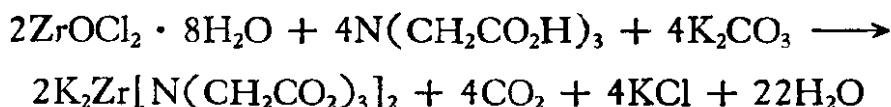
参 考 文 献

- [1] R. Weber, *Pogg. Ann.*, **120**, 291 (1863); cf. J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. 7, p. 89, Longmans, Green and Co., Inc., New York, 1927.
- [2] H. Moissan, *Compt. Rend.*, **120**, 290 (1895).
- [3] J. M. Blocher, Jr. and I. E. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2100 (1947).
- [4] A. C. Loonam, U. S. patent 2,519,385 (Aug. 22, 1950); cf. *C. A.*, **45**, 316a (1951).
- [5] M. Chaigneau, *Bull. Soc. Chim. France*, **1957**, 886.
- [6] P. Hautefeuille, *ibid.*, [2], **7**, 201 (1867).
- [7] G. W. A. Fowles and D. Nicholls, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 990.
- [8] G. Vaughn and E. Catterall, British patent 945,766 (Jan. 8, 1964); cf. *C. A.*, **60**, 8932b (1964).
- [9] W. B. Blumenthal and H. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 249 (1950).
- [10] J. D. Fast, *Rec. Trav. Chim.*, **58**, 174 (1939).
- [11] K. H. Gayer and G. Tennenhouse, *Can. J. Chem.*, **37**, 1373 (1959).
- [12] M. L. Nielsen, U. S. patent 2,904,397 (Sept. 15, 1959); cf. *C. A.*, **54**, 6062e (1960). 9Cen
- [13] G. B. Wood and A. Brenner, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 29 (1957).
- [14] W. Biltz and G. F. Hüttig, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **119**, 115 (1921).
- [15] G. W. Watt and J. L. Hall, *Inorganic Syntheses*, **4**, 117 (1953). 中译本《无机合成》, 第四卷, 科学出版社, 105 (1962).
- [16] W. Klemm and W. Tilk, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **207**, 161 (1932).
- [17] T. Moeller, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 953 (1942).
- [18] F. B. Litton and H. C. Andersen, *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 287 (1954).
- [19] L. M. Dennis and F. E. Hance, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2854 (1922).
- [20] F. F. Fitzgerald, *ibid.*, **29**, 1693 (1907).
- [21] K. C. Eberly, *Inorganic Syntheses*, **7**, 52 (1963). 中译本《无机合成》第七卷, 科学出版社, 41, (1974).
- [22] W. A. Baker, Jr. and A. R. Janus, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 2087 (1964).
- [23] D. E. Scaife and A. W. Wylie, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5450.
- [24] A. Morette, *Compt. Rend.*, **270**, 1218 (1938).
- [25] J. D. Corbett and P. X. Seabaugh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **6**, 207 (1958).
- [26] B. F. Rolsten, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2952 (1958).
- [27] N. W. Gregory and L. L. Handy: *Inorganic Syntheses*, **5**, 128 (1957). 中译本《无机合成》, 第五卷, 科学出版社, 113 (1963).
- [28] M. Guichard: *Compt. Rend.*, **145**, 807 (1907).
- [29] G. R. Argue and J. J. Baniewicz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 923

(1963).

- [30] T. J. Pinnavaia and R. C. Fay, unpublished results.
[31] R. F. Rolsten and H. H. Sisler, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5891 (1957).
[32] O. Hassel and H. Kringstad, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **B15**, 274 (1932).
[33] H. J. Emeléus and G. S. Rao, *J. Chem. Soc.*, 1958, 4245.
[34] M. F. Lappert, *ibid.*, 1962, 542.
[35] R. T. Cowdell, G. W. A. Fowles, and R. A. Walton, *J. Less-Common Metals*, **5**, 386 (1963).

2. 双(氮三乙酸基)合锆(IV)酸钾



撰稿人: E. M. LARSEN¹⁾ 和 A. C. ADAMS¹⁾

复核人: JOHN P. FACKLER, JR.²⁾

双(氮三乙酸基)合锆(IV)离子是由 Intorre 和 Martell^[1] 首先发现的, 这个离子的水合钾盐是通过蒸发含有氯化锆和氮三乙酸钾盐的溶液而制得的。经过真空脱水可以得到无水络合物。

操作手续

向 7.64 克 (0.04 克分子) 氮三乙酸和 75 毫升水混合成的浆液中缓慢地加入 8.30 克 (0.06 克分子) 无水碳酸钾。待固体溶解后, 将此溶液加到 6.44 克 (0.02 克分子) 八水合氯化锆溶于 75 毫升水的溶液中。搅拌数分钟之后最初生成的白色沉淀又完全溶解了。将溶液放在蒸汽浴上蒸发直到生成了晶体。最后的体积约为 15 毫升。经在冰浴中冷冻之后将晶体过滤并抽干。将产物进行重结晶, 办法是把此固体溶解在 25 毫升水中并在蒸汽浴上将溶液蒸发, 直到再次生成晶体。将晶体过滤并放在无水硫酸钙上真空干燥。在干燥过程中晶体可能会崩解。将少量的产物溶解在水

1) The University of Wisconsin, Madison, Wis.

2) Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio.

中, 并加入一滴硝酸银溶液来检查产物中的氯离子。如果检验肯定有氯离子, 则需再次重结晶。最后的产量为 2.3—4.3 克 (22—42%)。分析 依 $K_2Zr[N(CH_2CO_2)_3]_2$ 计算: K, 14.3; Zr, 16.7; 分析结果: K, 14.3; Zr, 16.7。

性 质

本合成制得的双(氮三乙羧基)合锆(IV)酸钾是很小的不规则晶体。不过, 如果在重结晶过程中溶液是缓慢蒸发的, 则会生成大颗粒的金刚石形晶体¹⁾。在铷盐^[2]和钾盐^[3]中, 两个氮三乙羧基配位团以微变形的十二面体排列而和锆相配位。

参 考 文 献

- [1] B. I. Intorre and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 358 (1960).
- [2] J. L. Hoard and J. V. Silverton, *Inorg. Chem.*, **2**, 235 (1963).
- [3] J. L. Hoard, E. Willstadter, and J. V. Silverton, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1610 (1965).

3. 从顺式-1, 2-二氰基-1, 2-乙二硫基和双(三氟甲基)-1, 2-乙二硫基衍生出来的金属络合物

撰稿人: A. DAVISON²⁾ 和 R. H. HOLM³⁾

复核人: R. E. BENSON⁴⁾ 和 W. MAHLER⁴⁾

自从通式为 $[MS_4C_4R_4]^z$ 和 $[MS_6C_6R_6]^z$ 的多种四配位和六配位络合物的最初制备工作以来^[1-3], 这些络合物引起了人们很大的

-
- 1) 复核人报告这些晶体和 Hoard 等人研究过的 $K_2Zr[N(CH_2CO_2)_3]_2 \cdot H_2O$ 的晶体是相同的。在室温时将晶体放在 P_2O_5 上真空干燥 24 小时则得到一种白色粉末状物质。分析 依 $K_2ZrC_{12}H_{12}O_{12}N_2$ 计算: C, 26.40; H, 2.20。分析结果: C, 26.2; H, 2.6。
 - 2) Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.
 - 3) Harvard University, Cambridge, Mass; present address: Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.
 - 4) Central Research Department, E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del.

第 1 表 $[MS_6C_6R_6]^{2-}$ 络合物¹⁾

Fe	Co, Rh	Ni	Pd	Pt	Cu, Au
$[Fe/CN]^{1-}$ $[Fe/CF_3]^{1-,0}$	$[Co/CN]^{2-,1-}$ $[Co/CF_3]^{2-,1-,0}$ $[Rh/CN]^{2-}$	$[Ni/CN]^{2-,1-}$ $[Ni/CF_3]^{2-,1-,0}$ $[Ni/C_6H_5]^{2-,1-,0}$ $[Ni/CH_3]^{2-,1-,0}$ $[Ni/H]^{2-,1-,0}$ $[Ni/C_2H_5]^0$ $[Ni/p-C_6H_4X]^0$ (X = CH ₃ , OCH ₃ , Cl)	$[Pd/CN]^{2-,1-}$ $[Pd/CF_3]^{2-,1-,0}$ $[Pd/C_6H_5]^{2-,1-,0}$	$[Pt/CN]^{2-,1-}$ $[Pt/CF_3]^{2-,1-,0}$ $[Pt/C_6H_5]^{2-,1-,0}$ $[Pt/CH_3]^{2-,1-,0}$	$[Cu/CN]^{2-,1-}$ $[Au/CN]^{1-}$

1) 详细的制备方法或鉴别方法, 参阅正文和参考文献 [2, 6-12]; 络合物缩写为 $[M/R]^{z-}$.

第 2 表 $[MS_6C_6R_6]^{2-}$ 络合物¹⁾

V	Cr	Mo	W	其它
$[V/CN]^{3-,2-,1-}$ $[V/CF_3]^{2-,1-}$ $[V/C_6H_5]^{2-,1-,0}$	$[Cr/CN]^{3-,2-,1-}$ $[Cr/CF_3]^{2-,1-,0}$ $[Cr/C_6H_5]^{2-,1-,0}$	$[Mo/CF_3]^{2-,1-,0}$ $[Mo/C_6H_5]^{2-,1-,0}$	$[W/CF_3]^{2-,1-,0}$ $[W/C_6H_5]^{2-,1-,0}$	$[Re/C_6H_5]^0$ $[Ru/C_6H_5]^0$ $[Os/C_6H_5]^0$

1) 详细的制备方法或鉴别方法参阅正文和参考文献 [3, 5, 14-17]; 络合物缩写为 $[M/R]^{z-}$.

兴趣,特别是关于试图解释它们的电子结构方面^[4,5]. 这些络合物最引人注意的化学特征是,许多具有相同M和R的络合物可以通过相对容易的单电子转移反应而互相联系起来,而这些反应从化学上或电化学上来说是容易进行的. 这样可以形成多种具有可变总电荷 z 的络合物,它们组成为一个电子转移系列的成员^[5,8,9,16]. 曾获得过这种具有两个或三个成员的系列. 第1表和第2表中列入了有代表性的这种络合物或络合物系列,它们曾被分离出来过或者曾经通过电化学测量而证明它们的存在.

这些络合物的合成化学和它们对各种氧化还原试剂的稳定性可以按照大部分这些络合物所进行的单电子反应的极谱半波电位而能加以适当的系统化. 对可逆反应来说,这些电位与标准电极电位密切相关,并能以类似的方式而加以利用. 第3表中列出了与下述合成有关系的一些电位. 第1表和第2表中所列的大部分络合物的许多电位值可从有关文献中找到^[5,9,13,16,20]. 参考了已有的电位值表明,对于给定M和 z 的络合物来说,氧化反应容易进行的程度同取代基的本性有关,对于络合物 $[MS_xC_xR_x]^z$ 而言,按 $R = H, \text{烷基} > C_6H_5 > CF_3 > CN$ 顺序而增大;对络合物 $[MS_6C_6R_6]^z$ 而言,则按 $R = C_6H_5 > CF_3 > CN$ 次序而增大. 此外,还可以作出下

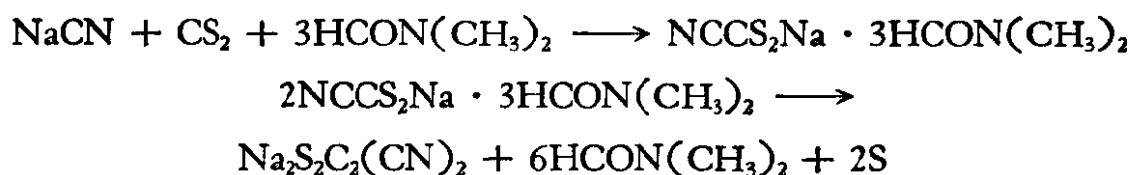
第3表 乙腈溶液中的络合物极谱半波电位

R	电 对	$E_{1/2}$, 伏 ¹⁾
H	$(Ni)^{2-} = (Ni)^{1-} + e^-$	-0.92
C_6H_5	$(Ni)^{2-} = (Ni)^{1-} + e^-$	-0.74
CF_3	$(Ni)^{2-} = (Ni)^{1-} + e^-$	-0.12
H	$(Ni)^{1-} = (Ni)^0 + e^-$	0.09
C_6H_5	$(Ni)^{1-} = (Ni)^0 + e^-$	0.22
CN	$(Ni)^{2-} = (Ni)^{1-} + e^-$	0.23
CF_3	$(Mo)^{2-} = (Mo)^{1-} + e^-$	0.36
CF_3	$(Mo)^{1-} = (Mo)^0 + e^-$	0.95
CF_3	$(Ni)^{1-} = (Ni)^0 + e^-$	1.00

1) 这些电位是在室温下用一支转动铂电极相对于用 NaCl 饱和的水溶液甘汞电极而测得的,对于 $R = H$ 诸络合物的数据来自文献 [13],所有其它数据来自参考文献 [5] 和 [9].

列几点完全是经验性的归纳：(1) 电对电位略正于 ~ 0 伏的，其还原型在溶液中容易被空气氧化；而电对电位更正于 ~ 0 伏的，其还原型对空气氧化是稳定的。(2) 电对电位更正于 $\sim +0.20$ 伏的，其氧化型对弱碱性溶剂如醇类和酮类的还原作用是不稳定的；而电对电位处于 -0.12 — $+0.20$ 伏范围内的，其氧化型都能被强碱如芳胺所还原。(3) 电对电位更负于 ~ 0.12 伏的其氧化型能被强还原剂如联氨或钠汞剂所还原。(4) 电对电位略正于 ~ 0.40 伏的其还原型能被碘所氧化。最后，可以清楚地看到，在每个系列的络合物中 $[\text{MoS}_6\text{C}_6(\text{CF}_3)_6]$ 和 $[\text{NiS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4]$ 是最强的单电子氧化剂，而且在原则上应能氧化那些电位低于它们本身的电对中的任何还原型。下述的合成操作为这种归纳的一些应用提供了例证。

A. 顺式-1,2-二氰基-1,2-乙二硫酸钠



下面介绍的是 Bähr 和 Schleitzer^[1] 简要提出的方法的详细描述，并提出了一些修改，值得注意的是，关于从水溶液中分离和提纯无水盐的记述。这种盐是一些精细的有机硫氰碳化学^[18] 的母体，而且在下面几节中叙述的无机应用方面也是重要的，在这些方面有时纯无水物质的使用占有重要地位。

操作手续

下述的操作是在一座通风橱中进行的。将粉细干燥的氰化钠 (29.4 克, 0.60 克分子) 和 180 毫升二甲替甲酰胺 (DMF) 放在一只 1 升三颈标准口圆底烧瓶中，在此烧瓶上装配着一支回流冷凝管、一只滴液漏斗和同一台高速¹⁾ 搅拌马达连接的 Hirshberg 搅拌

1) 粉细的粒度和高效搅拌可以提高产率。