

国外化学

第二集

科学技术文献出版社重庆分社

国 外 化 学 (第二集)

中国科学技术情报研究所重庆分所	编 辑
科学技术文献出版社重庆分社	出 版
重庆市市中区胜利路 91 号	
四川省新华书店重庆发行所	发 行
重 庆 印 制 第 一 厂	印 刷

开本: 787×1092毫米1/16	印张: 11 $\frac{1}{2}$ 字数: 40 万
1979年12月第一版	1979年12月第一次印刷
印数: 16700	

书号: 13176·54

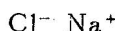
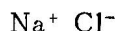
定价: 1.15 元

卤桥型气态氯络合物——同核络合物和异核络合物

Harald Schäfer

26573/106

摘 要



近几年来,关于气态卤络合物化学的大量研究,多以氯化物为例予以讨论。同核络合物(Homöokomplex),系指同种氯化物分子借助氯桥键结合而成的二聚物或多聚物,例如 $(\text{NaCl})_n$, $n=2-4$; $(\text{CuCl})_n$, $n=2-5$; $(\text{BeCl}_2)_n$, $n=2-4$; $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ 等,这类络合物在周期表中相当大的范围内普遍存在。比较它们的解离热焓和液态氯化物的汽化热焓,富有启示。异核络合物(Heterokomplex),则是不同种氯化物分子通过氯桥键结合而成的络合物,其中有1:1型络合物,如 NaAlCl_4 、 TlPbCl_3 、 KThCl_5 、 CdPbCl_4 和 AlUCl_3 ,也有较大的分子,如 CoAl_2Cl_8 、 $\text{CrAl}_3\text{Cl}_{12}$ 、 Cu_2UCl_6 、 InUCl_6 、 $\text{In}_2\text{UCl}_{10}$ 。本文对上述络合物的化学式类型,结构,特别是形成热焓,都进行了严谨的讨论。异核络合物,可应用于化学迁移反应,作为合成和气相色谱分离(铜系,铈系)的反应剂。在许多工业生产(如:矿石的氯化)和新型高压放电管中,它们也起重要作用。

1. 概 述

早在1857年,还在Damas法测定分子量的经典时期, Sainte-Claire-Deville和Troost^[1-3]就曾发现了气态三氯化铝和三氯化铁的二聚性质,不过,人们长期地认为这种现象属于一种特殊情况。

虽然Kossel学说指明有可能形成

型的气态二聚体,但是,直至1948年Nabob^[4]才利用质谱法观测到这类分子的存在。然而,上述观测,大概是由于语言隔阂的原因,并没有引起多大的反响。只有到Kusch等人^[5]发表分子束试验之后的几年中,才引起了对二聚碱金属卤化物的重视,随后, O'Konski和Higuchi^[6]又提出了静电计算予以补充。继之,许多实验室进行了质谱观测,目前,人们已经知道大约有50种元素的二聚氯化物分子^[7]。

1950年, Brewer和Lofgren^[8]又发现了气相中非常稳定的 Cu_3Cl_3 分子,第一次证实了还有复杂聚合体的存在。

我们将同种单体所构成的聚合体,命名为同核络合物(Homöokomplex)。

不同种单体相结合,形成异核络合物(Heterokomplex),其中首先被发现的是气态 NaAlCl_4 和 KAlCl_4 (Fischer, 1949^[9]; Grothe, 1950^[10])。之后,其他气态异核络合物相继不断地发现。关于 AMX_n 型(式中, A为碱金属, X为氟或氯)的气态络合物,已有综述报告^[11-14],可供参阅。

1970年, Dewing^[15]关于二氯化物(MgCl_2 、 CaCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 等)在三氯化铝或三氯化铁气流中挥发的研究,是一个新的重要推动。目前,这个领域正在迅速发展,而且侧重于探求新气态络合物的化学式及其热力学数据。至于它们的实际应用,也开始陆续报导。

络合物的稳定常数,可用现有的平衡测

量方法进行测定,例如:(a)组分熔体上的总压力测量和馏出物的化学分析;(b)利用配位场光谱进行平衡的光学测量;(c)平衡气体的质谱分析;(d)雾沫测量(Mitführungsmessung)。此外,化学迁移实验也能获得重要的数据。

2. 二聚氯化物分子

2.1 分布与稳定性:

假定二聚氯化物的分子结构与已知的 Al_2Cl_6 分子相似,其中的金属原子也以双卤桥键连接,从化学键的主要离子性质来看,这种具有高对称性的结构是可信的。

表1中列举出迄今所知的二聚二氯化物以及它们的解离热焓。

从表1中可以看到一个清晰的系统:

(a) 对于Ⅰ、Ⅱ周期中有关元素氯化物的二聚体来说,其解离热焓单调地按 LiCl 、 BeCl_2 、 BCl_3 和 NaCl 、 MgCl_2 、 AlCl_3 的顺序递减。较后的各周期中,上述顺序可适用四氯化物和五氯化物的周期,这里有一个最大值的出现和 $\text{MCl}_3/\text{MCl}_4$ 过渡时的骤然减低。由此可见,配位层的填充起着重要作用:最好是形成中心原子四面体的配位数为4,因此,达到该值有利,超过该值不利(参见 $\text{TiCl}_3/\text{TiCl}_4$ 和 $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$)。

(b) 稳定性较低的气态二聚体,预期有 Nb、Ta、Mo、W、Tc 和 Re 的五氯化物; NbCl_5 、 TaCl_5 、 MoCl_5 和 ReCl_5 形成由二聚体所构成的分子晶格,并发现 NbCl_5 能以二聚体形式溶于 CCl_4 ^[17]。在这组低稳定的氯化物中,只知道有一种气态二聚体,即 W_2Cl_6 ^[18],但这里不予考虑,因为它可能含有一个 W-W 键,而正是这些金属-金属键,对于该组中的某些低卤化物(固态)具有决定性意义。本文仅研究那些只通过卤桥键所结合的分子。 U_2Cl_{10} 分子,不仅存在于五氯化铀晶格中和 CCl_4 溶液中,而且在气相

中也具有相当大的稳定性^[19],不过,目前缺乏这种单体的数据,因此也没有 ΔH° (解离)值。

(c) Ru、Os、Rh 和 Ir 的固态氯化物,在受热时分解为元素。气相中,这些单体氯化物甚至在 Cl_2 存在时也仅有很低的浓度。因此,预期以氯桥键所结合的二聚体,其浓度是微不足道的。

(d) 在元素 Pd、Pt、Cu、Ag 的氯化物中,非离子结合力起重要作用,这意味着一定的结构(键角、配位图象)是有利的,而这种结构只有在形成复杂的聚合物($\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ 、 Cu_3Cl_3 、 Ag_3Cl_3)时才会出现。此外,还有热不稳定性: CuCl_2 受热分解成为 CuCl 和 Cl_2 。平面气态分子 Au_2Cl_6 已被发现,但是,它的三氯化物单体,由于热解为 Au_2Cl_2 (气)、 Au (固)和 Cl_2 而无法获得,故此,不能够用一般方法测量出其解离热焓。至于 Au_2Cl_2 (气)的情况,目前还不清楚。

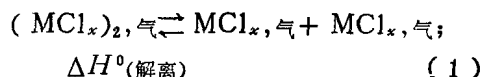
(e) 在非金属氯化物的范围内,有关形成二聚体趋势的报导自然很少。鉴于非金属原子已被卤离子配位体或孤独电子对所屏蔽,因之其配位数几乎不能增加。

(f) 值得注意的是,氯化铝或氯化铁(Ⅲ)在解离热焓中并无特别之处。这些三氯化物(和类似的三氯化物)的特殊性,表现在凝聚状态的很低稳定性以及与此有关的低汽化温度,尽管 ΔH° (解离)并不太高,然而气相主要仍由二聚体组成。

(g) 分子 Ga_2Cl_2 、 Ga_2Cl_4 ^[20-23]、 In_2Cl_2 和 In_2Cl_4 ^[21-24] 不归为气态络合物,它们中间是否含有 M-M 键,尚未确定。但若把 Ga_2Cl_4 和 In_2Cl_4 看作为 GaCl 、 GaCl_3 和 $\text{InCl} \cdot \text{InCl}_3$,也可列入异核络合物。

2.2. 二聚体的解离和液相的汽化

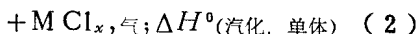
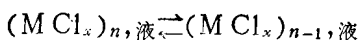
二聚体的解离和液态→气态单体的转变,



解离反应 $(\text{MCl}_x)_2, \text{气} \rightleftharpoons 2 \text{MCl}_x, \text{气}$ (ΔH° (解离, 298), 以千卡/克分子二聚体表示,

数据取自文献[7](VCl₂数据取自文献[6])

[illegible]



彼此相关, 当 $n=2$ 时聚合体最小, 而 $n=\infty$ (液态) 时则聚合体最大。因此, 将 $\Delta H^0(\text{解离})$ 和 $\Delta H^0(\text{汽化, 单体})$ 相互比较, 颇有意义。根据上述事实, 可以取一个统一的参比状态, 即氯化物的 (绝对) 沸点, 更精确地说, 即熔体上单体蒸气压相当于 1 大气压时的温度 (T_b)。鉴于我们还没有各种氯化物汽化热焓的满意实验值, 故此, 在实际应用中最好以 $T_b \cdot \Delta S^0(\text{汽化, 单体}, T_b)$ 代替 $\Delta H^0(\text{汽化, 单体}, T_b)$:

$$\frac{\Delta H^0(\text{解离}, T_b)}{\Delta H^0(\text{汽化, 单体}, T_b)} = \frac{\Delta H^0(\text{解离}, T_b)}{T_b \cdot \Delta S^0(\text{汽化, 单体}, T_b)} = f$$

如果在通常情况下 $\Delta H^0(\text{解离}, T_b)$ 和 $\Delta H^0(\text{汽化, 单体}, T_b)$ 的大小相同, 则 $f \approx 1$, 即得:

$Q = \Delta H^0(\text{解离}, T_b) / T_b = f \cdot \Delta S^0(\text{汽化, 单体}, T_b) \approx 22 \text{ 卡/K} \cdot \text{克分子}$ 。因为 $\Delta S^0(\text{汽化, 单体}, T_b)$ 具有正常的 Trouton 常数。

如表 2 所示, Q 值一般具有预期的数值, 例外的情况讨论如下:

在大多数情况下, 利用现有数据可预期达到小于 $\pm 3 \text{ 卡/K} \cdot \text{克分子}$ 的准确度。 Q 值往往也需要修正, 因为当测定蒸气压时, 不知道气相中仅含有单体还是含有复杂聚集体; 于是, 文献中给定的 T_b 值偏低, Q 值偏高。不过, 这种影响不太严重。上述方法, 尽管存在这些误差, 但仍可对二聚体的解离热焓作出有益的估计。

Q 值较大的几个例子很令人感兴趣, 下面把它们区分为两种极限情况:

(a) $\Delta H^0(\text{汽化, 单体}, T_b)$ 和 $\Delta H^0(\text{解离}, T_b)$ 近乎相等, 但二者的数值都非常之大。于是, $\Delta S^0(\text{汽化, 单体}, T_b)$ 也就特别大。这种情况, 显然存在于 $BeCl_2$ [$\Delta S^0(\text{汽化, 单体}, T_b) = 31.4 \text{ 卡/K}$] 和 $CrCl_2$

[$\Delta S^0(\text{汽化, 单体}, T_b) = 30 \text{ 卡/K}$], 并表明熔体中有聚合物结构 (是否类似于固态的链型聚合物?)。

(b) $\Delta H^0(\text{解离}, T_b)$ 明显地大于 $\Delta H^0(\text{汽化, 单体}, T_b)$, 换言之, $f > 1$, 但是 $\Delta S^0(\text{汽化, 单体}, T_b)$ 是正常值, 约为 22 卡/K 。属于这种情况的有: $LiCl$ [$\Delta S^0(\text{汽化, 单体}, T_b) = 22.8 \text{ 卡/K}$] 和 $NaCl$ [$\Delta S^0(\text{汽化, 单体}, T_b) = 22.0 \text{ 卡/K}$] 以及 $AlCl_3$ [$\Delta S^0(\text{汽化, 单体}, T_b) = 23.9 \text{ 卡/K}$]。其它三氯化物, 如: $TiCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $GaCl_3$ 和 $InCl_3$, 或许亦属此类。关于氯化铝, 人们可按以下的模型考虑: 熔态是由 Al_2Cl_6 分子组成。如果忽略分子间的作用力, 则 $\Delta H^0(\text{汽化}, Al_2Cl_6) = 0$, $\Delta H^0(\text{汽化}, AlCl_3) = 1/2 \Delta H^0(\text{解离})$, 故此, $\Delta H^0(\text{解离}) / \Delta H^0(\text{汽化}, AlCl_3) = f = 2$, 最后, $Q = \Delta S^0(\text{汽化}, AlCl_3, T_b) \times f \approx 22 \times 2 \approx 44 \text{ 卡/K}$, 或用精确的汽化熵求得: $23.9 \times 2 = 47.8 \text{ 卡/K}$ 。这是一个上限, 实验值为 $Q = 40.4 \text{ 卡/K}$ (见表 2)。

热力学解释:

如果 $\Delta H^0(\text{汽化, 单体}) = \Delta H^0(\text{解离})$, 这就表明二聚体的汽化热焓与单体的汽化热焓相同, 即 $\Delta H^0(\text{汽化, 单体}) = \Delta H^0(\text{汽化, 二聚体})$ 。但是, 由于通常 $\Delta S^0(\text{汽化, 单体}) > \Delta S^0(\text{单体, 二聚体})$, 所以在此种情况下, $P(\text{单体}) > P(\text{二聚体})$ 。

此外, 必须指出: 尽管 $Q = \Delta H^0(\text{解离}) / T_b$ 确实具有熵的量纲, 然而由于 $P(\text{二聚体}, T_b) \neq 1 \text{ 大气压}$, 所以它不是解离的标准熵。在任何情况下, 一个很大的 Q 值, 均表明二聚体有较高的浓度。

2.3 二聚体的形成与元素升华的关系:

$\Delta H^0(\text{解离}, T_b)$ 和 $\Delta H^0(\text{汽化, 单体}, T_b)$ 之间近似相等, 这适用于许多氯化物, 意味着二聚体中较短的键长, 以及液态中数目较多的相邻分子。在能量上近似得到

补偿。

Pauling^[25] 以及其后的 Goldfinger 等人^[26], 曾致力于研究元素M二聚体的解离热焓 $D^\circ_{(M_2)}$ 与单体升华热焓 ΔH° (升华)之间的关系, 研究时采用O°K时的数值。他们发现 $\alpha = \Delta H^\circ(\text{升华})/D^\circ_{(M_2)}$ 的变化范围由0.5至12。商值 α 取决于M的电子组态。就氯化物而言, 与 $1/\alpha$ 相类似的商 $f \approx 1$, 当然其改变要比上述范围小得多。这一点容易理解, 因为氯化物中各种原子M都要受到Cl配位体的屏蔽。

3. 复杂同核络合物

$$(MCl_x)_n, n=3-6$$

3.1 理论模型研究

$(MCl_x)_n$ 解离为 MCl_x , 在 $n=2$ 和 $n=\infty$ 时, 许多氯化物都符合 ΔH° (解离, T_b) $\approx \Delta H^\circ$ (汽化, 单体, T_b); 这种情况, 也可以普遍地推广到其他 n 值。下面首先讨论一个理论模型情况。

在一般方程式

$(MCl_x)_n \rightleftharpoons (n-1) MCl_x + MCl_x; \Delta H^\circ_n$
中, $(n-1)$ 是 $(MCl_x)_n$ 完全解离为单体时的解离步数, $\Delta H^\circ_n/(n-1)$ 是每步的解离热焓, 在这种模型情况中, 我们认为该量与 n 无关。因此, 当液相 MCl_x , 液 $\rightleftharpoons (MCl_x)_\infty$ 解离为 MCl_x 时, 得到 $\Delta H^\circ_\infty/(\infty-1) = \Delta H^\circ_\infty/\infty = \Delta H^\circ$ (汽化, 单体)。

$\Delta H^\circ/(n-1)$ 值与 n 无关, 也同样与汽化 n 个分子的汽化热焓无关。如果 $\Delta H^\circ_n/(n-1) = \text{常数}$, 由此即得

$$(MCl_x)_2 + (MCl_x)_4 \rightleftharpoons 2(MCl_x)_3; \Delta H^\circ = 0 \quad (4)$$

和

$$(MCl_x)_6 \rightleftharpoons 2(MCl_x)_3; \Delta H^\circ_n/(n-1) \quad (5)$$

如果每步解离的 ΔS° 为常数, 则在给定温度时每步的解离常数也应当是一个常数,

即: $K_{1,2} = K_{2,3} = K_{3,4} \dots$

$$(MCl_x)_2 \rightleftharpoons MCl_x + MCl_x; K_{1,2}; n=2$$

$$(MCl_x)_3 \rightleftharpoons MCl_x + (MCl_x)_2; K_{2,3}; n=3$$

$$\frac{(MCl_x)_4 \rightleftharpoons MCl_x + (MCl_x)_3; K_{3,4}; n=4}{(MCl_x)_4 \rightleftharpoons 4MCl_x; K_{1,4} = K_{1,2} \cdot K_{2,3} \cdot K_{3,4}} \quad (6)$$

或者普遍化为

$$(MCl_x)_n \rightleftharpoons nMCl_x; K_{1,n} = K_{1,2}^{(n-1)} \quad (7)$$

在这种模型情况适用的范围内, 只有当二聚体的浓度业已很大时, 才会观测到较高的聚合体。如果二聚体的浓度很小, 则较高聚合体的浓度随 n 的增大而迅速降低至实验检测极限以下。

3.2 实际情况

$\Delta H^\circ_n/(n-1)$ 项的大小与温度有关。但是, 对于 $(MCl_x)_n \rightleftharpoons nMCl_x$ 型的匀态气相平衡而言, $\Delta C_p/(n-1)$ 几乎与 $n(n=2 \dots 10)$ 无关。这就是说, 在任意给定温度时, 可与气态体系中各解离步骤的 ΔH° 平衡值相当。 $n=\infty$ 时, 不属于此种情况, 而是单体从液相汽化。因此, 这里 ΔC_p 和 T 起明显作用; ΔH° (汽化, T_b) $< \Delta H^\circ$ (汽化, $298^\circ K$)。所以, 下面把对汽化所计算的 $\Delta H^\circ_n/(n-1)$ 值放在大括号{ }之内。

复杂的同核络合物, 其中的金属原子通过卤原子相结合, 可按照化学键的本质把它们分作为三组:

3.2.1 基本离子键的聚合物

典型实例是三聚和四聚的碱金属-氯化物。这里看出, 按照上述模型, 可把三聚作用和四聚作用作为二聚作用与凝聚至液相之间的一个中间阶段, 在这种体系中每步的解离焓几乎恒定不变, 如下值(千卡; $298 K^\circ$)所示(参见表3):

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_n/(n-1); & Li_2Cl_2, \text{气} (49.5); \\ & Li_3Cl_3, \text{气} (49.9); \{LiCl \text{液} (46.6)\} \\ & Na_2Cl_2, \text{气} (48.6); Na_3Cl_3, \text{气} (48.0); \end{aligned}$$

表 3

(TiCl)_n和(NaCl)_n的逐步解离

反 应	$\Delta H^\circ(298)$ [千卡]	$\Delta S^\circ(298)$ [卡/K]	$\Delta H^\circ(1000)$ [千卡]	$\Delta S^\circ(1000)$ [卡/K]	文 献
$\text{Li}_2\text{Cl}_2, \text{气} \rightarrow \text{LiCl气} + \text{LiCl气}$	49.5	32.7	48.3	30.7	[28]
$\text{Li}_3\text{Cl}_3, \text{气} \rightarrow \text{LiCl气} + \text{Li}_2\text{Cl}_2, \text{气}$	50.3	39.6	49.3	38.3	[28]
$\text{LiCl液} \rightarrow \text{LiCl气}$	46.6	32.1	42.6	25.7	[28]
$\text{Na}_2\text{Cl}_2, \text{气} \rightarrow \text{NaCl气} + \text{NaCl气}$	48.6	32.0	47.4	29.9	[28]
$\text{Na}_3\text{Cl}_3, \text{气} \rightarrow \text{NaCl气} + \text{Na}_2\text{Cl}_2, \text{气}$	47.3	38.8	46.4	37.8	[29] ^{a)}
$\text{Na}_4\text{Cl}_4, \text{气} \rightarrow \text{NaCl气} + \text{Na}_3\text{Cl}_3, \text{气}$	(45.3)		(41.9)		[29] ^{a)}
$\text{NaCl液} \rightarrow \text{NaCl气}$	48.9	32.2	45.0	26.2	[28]

[a] 根据文献[28]中的数据和Cp估计值。

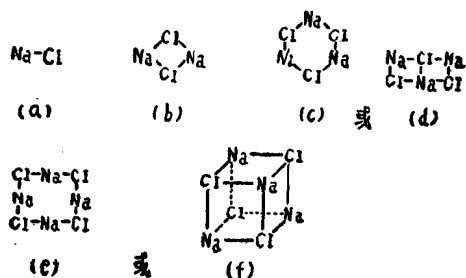
 $\text{Na}_4\text{Cl}_4, \text{气}(47.1)$; $\{\text{NaCl液}(48.9)\}$

这对 Li_4Cl_4 的定量检测, 也能同样地适用^[27]。

将解离过程细分为个别的解离步骤, 其结果列入表3。

在测量准确度的范围之内, 已观测得有些氧化物的 $\Delta H^\circ_n/(n-1)$ 值恒定, 例如:
 $n=1-6$ 的 $(\text{PbO})_n$ ^[30]; $n=1-3$ 的 $(\text{GeO})_n$ ^[31];
 $n=1-4$ 的 $(\text{SnO})_n$ ^[32]; $n=1-6$ 的 $(\text{BeO})_n$ ^[28, 33]; 以及 $n=1-4$ 的 $(\text{WO}_3)_n$ ^[28]。

显然, 这里有一个经常出现的规律性, 并可解释为: 随着 n 值加大所引起增加配位的强烈影响, 在很大程度上可由相伴的键长增加所抵偿。从聚合体的结构来看, 这个结果是明显的。



Snelson^[34]基于红外光谱所得到的结论是: Li_2F_2 具有平面环状结构; 并认为 Li_3F_3 也可能同样是平面环状结构。按照 Feather 和 Searey^[29]所进行的计算, 离子键的结构

(e)和(f), 近似地相当于四聚 NaCl ; 依据静电计算, 证实了(c)和(d)的三聚体结构。应该注意到, (a)、(b)、(d)和(f)都是 NaCl 晶格中的一些部分。

反应熵的影响:

将3-1节所概述的理论模型, 应用到 ΔH° 和 ΔS° 都保持不变的聚合步骤。然而, 如果我们现在研究已测量的熵值(见表3), 即发现它们有明显地改变。碱金属氧化物的三聚体和四聚体解离时相当大的 ΔS° 值, 会导致这样的结果, 即它们在饱和 NaCl 蒸气中的浓度从二聚体开始系统地减低。这种现象, 可以从饱和 NaCl 蒸气的质谱中清楚地看出(表4), 也可参见 Berkowitz 和 Chupka^[27]所报导的碱金属卤化物的质谱。

蒸气中聚合体的含量, 随着聚集程度的

表4 968°K时饱和 NaCl 蒸气的质谱中碎片离子的相对强度。(根据Feather和Searey^[29])。碎片主要从所选定的母分子产生。

碎片离子	碎片离子的 相对强度	母分子
Na^+	1.00	NaCl
NaCl^+	0.49	NaCl
Na_2Cl^+	0.88	Na_2Cl_2
Na_3Cl_2^+	0.0068	Na_3Cl_3
Na_4Cl_3^+	0.00010	Na_4Cl_4

增加而趋近于零, 这个事实, 与原始模型定性相符。

根据上述研究, 可以推测: $n \geq 3$ 的聚合物, 从热力学的观点来看, 只有当它们能与凝聚作用 ($n = \infty$) 相竞争时, 才可以用现行方法检测到, 预期只有 Q 值很大的氯化物才有这种可能。人们已经用质谱法检测出 Be_3Cl_6 、 Be_4Cl_8 ^[35]、 Cr_3Cl_6 、 Cr_4Cl_8 ^[37, 38]、 Al_3Cl_9 ^[39, 40]、 Fe_3Cl_9 ^[40] 和 Sc_3Cl_4 ^[41], 这是预料得到的。Rat'korsky 和 Pribytkova^[37] 曾报导关于 $(\text{CrCl}_2)_n$ 的定量数据, 他们的数据与以下的 $\Delta H_n^\circ/(n-1)$ 值 (980°K, 千卡) 相对应;

Cr_2Cl_2 , 气 (53); Cr_3Cl_6 , 气 (52); Cr_4Cl_8 , 气 (52)。

在低浓度中所观测的 Mg_3Cl_6 分子, 与上述方案不相符合, 不过, 目前 Q 值尚不肯定, 可能报导值太低。

3.2.2 基本原子键的聚合物

$(\text{CuCl})_n$ 和 $(\text{AgCl})_n$ 与碱金属卤化物的聚合物不同, $n=3$ 的分子比 $n=2$ 的分子具有明显的稳定性。只有 $(\text{PdCl}_2)_n$ 和 $(\text{PtCl}_2)_n$ 系列中的氯化物, 才能够形成 $n=1$ 和 $n=6$ 的分子。这些事实, 必须借助一种有利的特殊结构予以解释。

$(\text{CuCl})_n$: 继 Brewer 和 Lofgren^[8] 发现 Cu_3Cl_3 分子之后, 人们曾用质谱法对 $(\text{CuCl})_n$ 蒸气进行过多次研究^[43-47]。上述工作证实了 Cu_2Cl_2 、 Cu_3Cl_3 、 Cu_4Cl_4 和 Cu_5Cl_5 的存在; 只有在温度较高时单体 CuCl 才可能成为气相的主要组分。把 Cu_6Cl_6 作为一种基本组分的假定, 与质谱相矛盾。因为质谱表明: 强度按下列顺序明显地递减: $\text{Cu}_3\text{Cl}_3^+(100)$, $\text{Cu}_4\text{Cl}_4^+(80)$, $\text{Cu}_5\text{Cl}_5^+(0.5)$; 同时根据出峰电势 (Auftrittsenergie) 的测量^[48], 也可以推测出 Cu_3Cl_3^+ 不可能由 Cu_6Cl_6 碎裂产生。

将已知的 CuCl 形成热焓^[28] 与 Guido 等人^[46] 所报告的质谱数据 (和与估计的 ΔC_p 值) 结合起来, 就能计算出下述每步的解离

热焓; 把 Guido 等人^[46] 新测定的数值列入括号 () 之内; 从单体形成下列聚合物时的 $\Delta H_n^\circ/(n-1)$ 值 (298°K 时, 以千卡表示), 分别为:

Cu_2Cl_2 : 无数据, (43.5); Cu_3Cl_3 : 63.5, (57); Cu_4Cl_4 : 60, (54); Cu_5Cl_5 : 57, (无数据); CuCl 液: 53.1^[28]。

Wong 和 Schomaker^[49] 以电子衍射法测定了 Cu_3Cl_3 分子的结构, 证实是一个平面的六元环, 其中 $\angle \text{Cu-Cl-Cu} = 90^\circ$ 。这个结果, 与 Cesaro 等人^[50] 的红外光谱测量 (氨基体) 相一致。上述化学工作者曾设想 Cu_4Cl_4 的结构是一种强烈变形的立方体, 但是, 看来 Cu_4Cl_4 似乎更可能是一种类似于 Cu_3Cl_3 的平面环状结构, 图为与 Cu_4Cl_4 和 Ag_4Cl_4 等电子的 $\text{Cu}_4\text{O}_4^{4-}$ 和 $\text{Ag}_4\text{O}_4^{4-}$, 在 KCuO 、 KAgO 及有关化合物的晶体结构中以正方形的平面环状结构存在 ($\angle \text{MOM} = 90^\circ$)^[51, 52]。

$(\text{AgCl})_n$: 关于氯化银蒸汽的质谱, 已有很多化学工作者小组进行了观测^[53-59], 一致发现 AgCl 和 Ag_3Cl_3 分子是蒸气的组分, 不过, 使用特别灵敏的测量装置, 也能观测到 Ag_2Cl_2 、 Ag_4Cl_4 和 Ag_5Cl_5 的存在。至于目前尚有争议而且不大可能存在的 Ag_3Cl_2 分子, 本文不予讨论。

下面, 我们利用 Wagner 和 Grimley^[56] 从蒸气压与温度的关系所得到的 ΔH° 值, 在 950°K 时解离为单体的 $\Delta H_n^\circ/(n-1)$ (以千卡表示) 是:

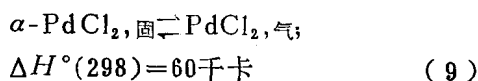
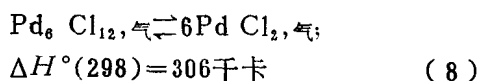
Ag_2Cl_2 (45.7); Ag_3Cl_3 (50.8); Ag_4Cl_4 (48.1); AgCl (液) (46.2)。

聚合氯化银分子的结构, 与对应的 $(\text{CuCl})_n$ 相同。

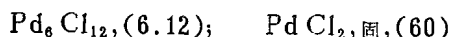
$(\text{PdCl}_2)_n$: PdCl_2 挥发时 (350°C), 于电子能量为 15 电子伏在质谱仪中只观测到 $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ 离子; 因此, 蒸气中仅含有 $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ 分子^[60]。1000°C 以上, 单体 PdCl_2 是气体中占优势的分子 (平衡: $\text{Pd} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PdCl}_2$, 气^[61])

$(\text{PtCl}_2)_n$: 如果 PtCl_2 于 240°C 在质谱

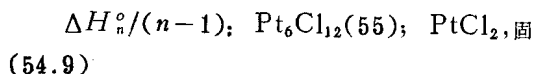
仪的加热室内挥发时, 除其他碎片之外, 还能够观测到离子 $(\text{PtCl}_2)_n^+$, 其强度由 $n=6$ 至 1 而递减。根据出峰电势的测定, 可以推知 $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ 是唯一的母分子^[44, 62]。温度高于 700°C 时, 单体 PtCl_2 , 气与 Pt 和 Cl_2 处于平衡, 其浓度随温度的升高而增大^[63]。气态中的 $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ 和 $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$, 很可能与从气相中所分离的分子晶格具有相同的结构。这种结构, 已由X射线结构分析法进行了测定。^[60, 64]。对于 PdCl_2 和 PtCl_2 而言, 最有利的是六聚体而不是其他形成的聚合体, 显然, 这是因为只有这种分子结构才能使所有 Pd (Pt) 原子取正方形平面配位。人们在固态 $\alpha\text{-PdCl}_2$ 的循环链 (unendliche Kette) 中, 也发现了这种同样的配位。上述过程的 ΔH° 值表述如下:



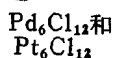
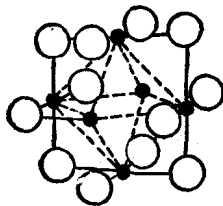
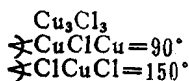
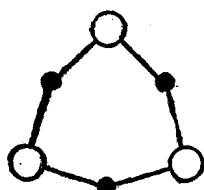
在 298K 时以千卡表示的 $\Delta H^\circ/(n-1)$ 值(取自文献^[65])为:



同样, 也得到 PtCl_2 (298K , $\text{Kcal}^{[65]}$) 的值是:



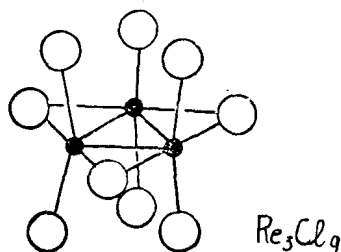
鉴于结构相似性, 在上述情况中, 不用液态而用固态二氯化物作以比较。



3.2.3 Cl桥键和金属—金属键的聚合体:

这类化合物的最重要代表是 Re_3Cl_9 , 它

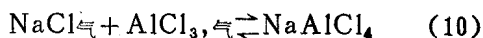
在分子晶格中的结构已由X射线分析法进行了测定。^[68, 67]。



质谱表明: 这些化合物汽化成为 Re_3Cl_9 ^[68, 69], 而且 Re_3 单元非常稳定。从原子间距来看, 上述分子不仅借 Cl 桥键而且还要借 Re-Re 键连系在一起。根据质谱法观测, W_3Cl_9 ^[18] 和 $\text{Tc}_3\text{Cl}_{12}$ ^[70] 明显地也存在类似情况。这里只提及上述分子单元, 省略示意图。

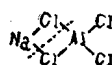
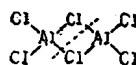
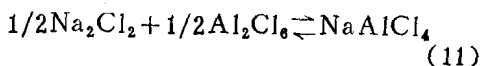
4. 1:1型异核络合物

正如两个同种单体结合形成二聚体 (或 1:1 型同核络合物一样, 两个不同种的单体相结合时, 就会形成 1:1 型异核络合物。例如

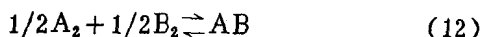


关于该领域的现况, 概括列入表 5。

将络合物形成的方程式写作配位数不变的形式 (即电二聚体开始), 是非常实用的。例如



通式是:



在上述过程中, 如果对称数 σ 的微小影响忽略不计, 则熵的改变 $\Delta S^\circ \approx 0$ ^[12]:

$$\Delta S^\circ = -RLn \left\{ \frac{\sigma(\text{AB})}{[\sigma(\text{A}_2) \cdot \sigma(\text{B}_2)]^{1/2}} \right\}$$

再者, $\Delta Cp = 0$ 是一个满意的近似值。最后, ΔH° 也接近于零^[107], 因为反应物和生成物中化学键的种类和数目都相同。除氯

表 5

1:1型异核络合物. 参考文献[71], 表中未列出重复引用的文献

阳离子的 化合价	观 测 到 的 络 合 物
1,1	AA'Cl ₂ (A, A'=Li...Cs, 见表7); NaCuCl ₂ [72]; TlCuCl ₂ [47]; A ₂ AgCl ₂ (A=Li...Cs)[73]
1,2	NaBeCl ₃ ; KBeCl ₃ ; KMgCl ₃ ; KCaCl ₃ ; KSrCl ₃ ; ACrCl ₃ (A=K, Rb, Cs)[74—76]; AMnCl ₃ (A=Li...Cs)[77—79]; AFeCl ₃ (A=Li...Cs) [78, 80, 81]; ACoCl ₃ (A=Li...Cs) [82, 83]; NaZnCl ₃ ; KZnCl ₃ [84]; TlZnCl [109]; ACdCl ₃ (A=Na...Cs, Tl); ASnCl ₃ (A=Na...Cs) [85—87]; APbCl ₃ (A=Na...Cs, Tl)
1,3	AA'Cl ₄ (A=Li...Cs)[88]; CuAlCl ₄ [47, 89, 165]; AgCl/AlCl ₃ [89]; GaGaCl ₄ [20]; BiAlCl ₄ [90]; InInCl ₄ [24]; AlInCl ₄ (A=K, Cs) [91, 92]; TlInCl ₄ [47]; CuInCl ₄ [47]; TlTlCl ₄ [24]; AFeCl ₄ (A=Na, K); AScCl ₄ (A=Li...Cs)[41]; AYCl ₄ (A=Li, Na) [93]; AlInCl ₄ (A=Li...Cs, 见表9); NaBiCl ₄ [94]
1,4	KThCl ₅ [95]; AThCl ₅ (A=Tl, Cu, Ag)[47]; AuCl ₅ (A=Tl, Cu)[47];
1,5	NaCl/NbCl ₅ [96]
2,2	CdPbCl ₄
2,3	BeAlCl ₅ ; BeFeCl ₅ ; BeInCl ₅ ; ZnInCl ₅ ; SnInCl ₅ ; HgAlCl ₅ [97]; SnBiCl ₅ [98]
2,4	BeZrCl ₆ ; BeUCl ₆ ; PbThCl ₆ [99]
3,3	AlGaCl ₆ [100]; AlVCl ₆ [101]; AlFeCl ₆ [40, 102, 166]; AlCl ₃ /AuCl ₃ [89]; AlSbCl ₆ ; AlBiCl ₆ [103]; GaInCl ₆ [104]; AlInCl ₆ [167]; FeAuCl ₆ ; EuLuCl ₆ [105]
3,5	AlUCl ₆ ; InUCl ₆ ; AlCl ₃ /PCl ₅ [106]
4,4	ThUCl ₈

桥键之外, A和B间的差别只有微小影响。

$$\Delta H^\circ(AB) = 1/2\Delta H^\circ(A_2) + 1/2\Delta H^\circ(B_2) + Y \quad (13)$$

这种方法, 类似于Pauling关于电负性的经典推导方法, 式中的Y与电负性对应。从下面的事实可以清楚地看出Y的重要性: 目前已知大约50种氯化物的二聚热焓, 将它们组合起来, 即可得到 $n(n-1)/2 = 1225$ 种 1:1型异核络合物。如果能提供一种测定Y的实用规则, 就可以得到适合于这些络合物的形成热焓, 从而可用来进行热力学计算。所以, 下面我们系统地列出由实验所得到的Y值。

1) 不含碱金属的化合物 $MM'Cl_x$ 中, 在实验误差范围之内Y是零(见表6)。

2) 两种碱金属氯化物结合为 $AA'Cl_2$ 时, Y很小, 但是它随二元组分间差别的增大而明显地表现出更大的电负性(见表7)。

表7中的Y值适用于大约 1000°K, 并且 $\Delta S^\circ_{(1000)} = 0$ 。如果满足 $\Delta S^\circ = RLn2 = 1.38 \text{ 卡/K}$ 而使对称数降低时, 则Y值就变为正值1.38千卡。

3) A=碱金属的异核络合物 $AMCl_x$, 比上述(1)和(2)中所述及的异核络合物明显地更为稳定。这里, 欲测定可

靠的热力学数据, 就会遇到特殊的困难, 其原因还是由于熔体的残留存在。在某些情况中, 得到反常的反应焓值, 在另一些情况中, 导出

表 6 无碱金属的1:1型异核络合物在298°K时的Y值, 以千卡/克分子络合物表示。未注明参考文献的数据取自文献[108]

TlZnCl ₃ (-3.9) [109]; TlCdCl ₃ (-1.7); TlPbCl ₃ (-3.4);
TlInCl ₄ (+0.7); TlThCl ₅ (-1.5); TlUCl ₅ (-2.9);
CdPbCl ₄ (-1.9); BeInCl ₅ (+1.1); ZnInCl ₅ (+2.8);
SnInCl ₅ (+0.9); PbThCl ₆ (-1.3); AlGaCl ₆ (-0.7) [100];
AlInCl ₆ (-1.8) [167]; AlFeCl ₆ (0) [166];
GaInCl ₆ (+0.7) [104]; EuLuCl ₆ (+2.5) [105];
AlUCl ₈ (+1.3) [19]; ThUCl ₈ (-0.9)

表 7 混合碱金属氯化物1:1型络合物的Y值 (约1000°K), 以千卡/克分子络合物表示

	Li Cl	Na Cl	KCl	Rb Cl	Cs Cl
Li Cl	0				
Na Cl		0			
KCl		-1.6[110]	0		
Rb Cl		-5.8[11]	0 [11] -1.1[110]	0	
Cs Cl	-7.0 [11] -5.6[111]	-5.2[11]	-2.7[11]	-10[110]	0

表 8 含一个碱金属原子的1:1型异核络合物在298°K时的Y值, 以千卡/克分子络合物表示

KMgCl ₃	-17.3(±5)[112]	KScCl ₄	-12(±2)[41]
KCaCl ₃	-17.4(±4)[112]	KLaCl ₄	-17.5(±3)[113]
NaAlCl ₄	-13.0(±3)[9, 108]	CsLuCl ₄	-11(±4)
NaSnCl ₃	-16.3(±3)[85]	NaCuCl ₂	-6.8(±3)[72]
KSnCl ₃	-16.1(±3)[86]	NaZnCl ₃	-4.5(±2)[114]
RbSnCl ₃	-16.2(±3)[87]	LiFeCl ₃	-1(±2)[115]
CsSnCl ₃	-16.2(±3)[87]	NaFeCl ₄	-8.8(±2)[116]

表 9 ACl₃气+InCl₃气=AlInCl₄气的ΔG°(1350°K; 以千卡/克分子计)

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Li	-12.6 [93]								-18.0 [117]		-14.7 [118]					-13.3 [119]
Na	-16.3 [120]	-2.55(?) [121]			-17.3 [122, 123]								-17.1 [122]			
K	-16.8 [113]	-18.8 [113]	-17.0 [124]	-15.3 [124]	-15.3 [124]								-15.8 [125]			
Cs					-17.0 [126]						-15.6 [127]		-16.4 [126]			-11.4 [119]

的热力学数据相差很大。表8中所列的络合物,是从广泛的文献中严格挑选出来的,有的还经过重新计算,所有情况,均借助估计的 ΔC_p 重新换算为298°K时的 ΔH° 值。关于Cs La Cl₄,下面将有介绍。

表8给出这样一种印象:各主族元素M的Y值(-13至-17千卡),与各过渡元

素M的Y值(1-至-17千卡)相比,前者较为接近。这里,迫切需要一些新的测量数据。

在ACl/SnCl₂(表8)、ACl/LnCl₃(表9)和ACl/ScCl₃^[41]诸体系中,Y值的大小实际上与碱金属原子(A=Li...Cs)的种类无关。

表10

复杂异核络合物,参阅文献[71],表中未列出重复引用的文献

阳离子的化合价	观 测 到 的 络 合 物
1,1	LiCs ₂ Cl ₃ Li ₂ CuCl ₃ , LiCu ₂ Cl ₃ ; NaCu ₂ Cl ₃ [72] TiCu ₂ Cl ₃ [47]; A ₂ AgCl ₃ , AAg ₂ Cl ₃ (A=Li...Cs)[73]
1,2	Na ₂ Zn ₂ Cl ₆ ; CsCd ₂ Cl ₅ ; K ₂ CdCl ₄ (?) [84]
1,3	K ₃ InCl ₆ (?) [91] Cu ₂ AlCl ₅ , Cu ₃ AlCl ₆ , CuAl ₂ Cl ₂ , Cu ₂ Al ₂ Cl ₈ [47] AgCl/AlCl ₃ [89, 96] Cu ₂ InCl ₅ , Cu ₃ InCl ₆ , CuIn ₂ Cl ₇ [47] Ti ₂ InCl ₅ [47]
1,4	Cu ₂ ThCl ₆ , CuTh ₂ Cl ₉ ; Cu ₂ UCl ₆ [47] Ti ₂ ThCl ₆ ; Ti ₂ UCl ₆ ; TiU ₂ Cl ₉ [47]
2,3	Be ₂ AlCl ₇ , BeAl ₂ Cl ₈ , Be ₂ Al ₂ Cl ₁₀ , Be ₃ Al ₂ Cl ₁₂ Be ₂ InCl ₇ , BeInCl ₈ , Be ₃ InCl ₉ , BeFe ₂ Cl ₈ , Be ₂ Fe ₂ Cl ₁₀ , Be ₃ Fe ₂ Cl ₁₂ MA ₂ Cl ₈ (M=Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Pb); M=Cr[128, 129] M=Pd[130], M=Pt[131], M=Co[132-135], M=Cu[135, 136] MF ₂ Cl ₈ (M=Mn, Co, Ni, Cd); (M=Mg, Ca, Sr, Ba)[135] MCl ₂ /AlCl ₃ (M=Fe, Cu, Ba)[96]; M=V[137] MCl ₂ /GaCl ₃ (M=Co, Ni)[96, 135] MA ₃ Cl ₁₁ (M=Mg, Ca, Mn, Co) CoAl ₄ Cl ₁₄ [133]; VAl ₃ Cl ₁₁ [101]
2,4	Be ₂ UCl ₈
3,3	Al ₃ CrCl ₁₂ ; Al ₃ NdCl ₁₂ ; Al ₄ NdCl ₁₅ ; VAl ₂ Cl ₉ [101]; FeAl ₂ Cl ₉ [40] MCl ₃ /AlCl ₃ (M=Sc, Y, La, Mo)[96]; (M=Ru, Rh, Ir)[89], M=Ln[138, 139]; M=U[140]; (M=Pu, Am, Cm)[139] CrCl ₃ /GaCl ₃ [96] MCl ₃ /FeCl ₃ M=Y[96]; M=Ir[89] GdCl ₃ /FeCl ₃ [135]
3,4	Al ₂ UCl ₁₀ ; In ₂ UCl ₁₀ ThCl ₄ ·nAlCl ₃ (可能是n=2)[96]
3,5	CrCl ₃ ·mNbCl ₅ (可能是m=3)[96]

Novikov 等人研究了碱金属氯化物与镧系氯化物的结合情况 (见表 9), 他们利用平衡位置与温度的关系, 测定了由 AlCl_3 和 LnCl_3 气形成 ALnCl_4 气的 ΔH° 和 ΔS° 。为了保持测量误差很小, 表 9 中列出在平均测定温度为 1350°K 时的 ΔG° 值, 没有采用 ΔH° 值。因此, 在这一系列的稀土金属的络合物中 (就 Li、Na、K 和 Cs 而论), 其稳定性没有多大改变。

显然, 对于所有未经测量的络合物 Aln-Cl_4 的 $\Delta G^\circ(1350)$, 能够根据表 9 作出相当

准确地估计。当改变至其他温度时, 建议采用 $\Delta S^\circ_{(298)} = -36 \text{ 卡/K}$ 和 $\Delta C_p = 3 \text{ 卡/K}$ 。极端情况 CsLuCl_4 的 Y 值 (表 8), 可由此法求得。

5. 复杂异核络合物

5.1 概述, 化学式类型, 结构

表 10 中列举出许多目前已知的复杂异核络合物。

下面的结构类型具有代表性, 从中可以清楚地看出配位层填充的重要性:

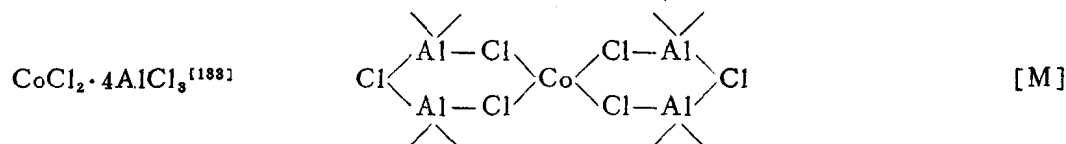
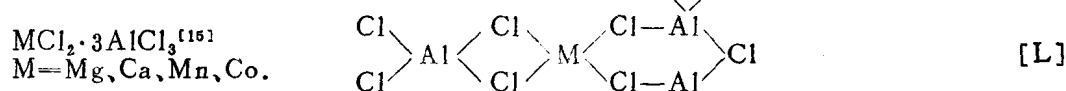
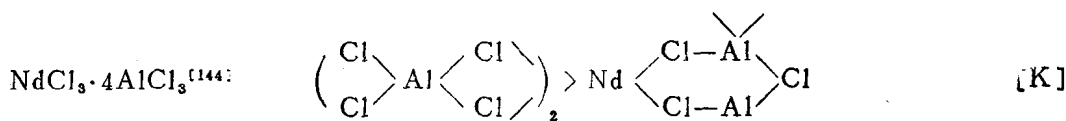
分 子	配 位 情 况
$\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$	$\text{Na} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{Al} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ [A] $\text{Na}(2); \text{Al}(4, \text{四面体})$ C _{2v} 对称
$\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{Al} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{Be} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{Al} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ [B] $\text{Al}(4, \text{四面体});$ $\text{Be}(4, \text{四面体}).$
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{FeCl}_3$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{Al} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{Fe} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ [C] $\text{Al}(4, \text{四面体});$ $\text{Fe}(4, \text{四面体}).$
$\text{FeCl}_3 \cdot \text{AuCl}_3$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{Fe} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{Au} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ [D] $\text{Fe}(4, \text{四面体});$ $\text{Au}(4, \text{平面})$
$\text{Pd}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{Al} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{Pd} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{Al} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ [E] $\text{Al}(4, \text{四面体});$ $\text{Pd}(4, \text{平面})^{[130]}$
$\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$	$\text{Cl}-\text{Al}-\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{Al}-\text{Cl}$ [F] $\text{Al}(4, \text{四面体}); \text{Cr}^\text{II}(6, \text{八面体})^{[128]}$; 类似于 $\text{NiAl}_2\text{Cl}_8^{[130]}$
$\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{AlCl}_3$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Al}-\text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl}-\text{Cr}-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Al} \end{array}$ [G] $\text{Al}(4, \text{四面体});$ $\text{Cr}^\text{III}(6, \text{八面体})^{[141]}$
$\text{UCl}_4 \cdot 2\text{AlCl}_3$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Al} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{U} \quad \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Al} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ [H] $\text{Al}(4, \text{四面体}); \text{U}^\text{IV}(6, \text{八面体})$
$\text{UCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl}-\text{U}-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Al} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ [I] $\text{Al}(4, \text{四面体});$ $\text{U}^\text{V}(6, \text{八面体})^{[19]}$

NaAlCl_4 [A] 中 Na 原子的位置还不清楚 (是在 AlCl_4 四面体的角上、边上或面上), 但是, 很有可能是在一个边上 (参见 NaAlF_4 ^[142] 和 LiAlF_4 ^[143])。

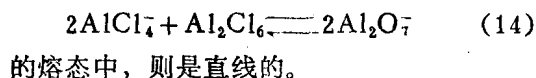
关于 BeAl_2Cl_5 的结构 [B], 基于 AlCl_3 (BeCl_2)_n AlCl_3 分子 (式中 $n=1$ 至 3) 的存在, 他们可能与固态 BeCl_2 结构中的四面体链 ($\text{BeCl}_{4/2}$)_∞ 有关, 参见 $\text{BeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 和

$\text{BeCl}_2/\text{InCl}_3$ (表10)。结构 [E] 至 [G] 和结构 [I], 与所观测的配位场光谱相对应。 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ 的观测光谱, 对于 Co 取四面体配位或八面体配位, 尚不能作出明确的说明 ^[132, 133]。

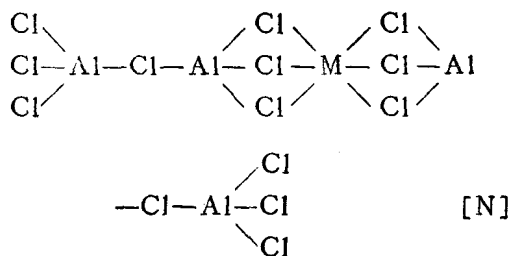
下面气态络合物 [K] 至 [N] 的式子, 包含有 Al_2Cl_7 结构单元 (参阅第 6 节):



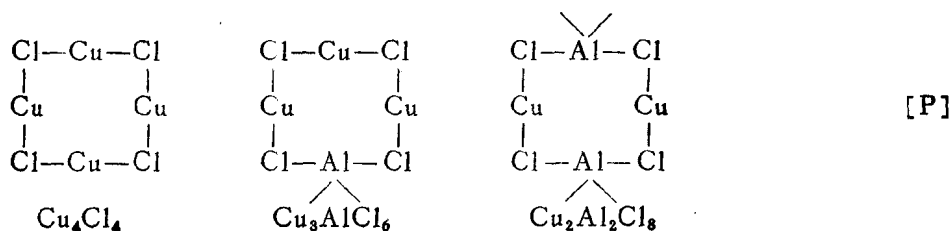
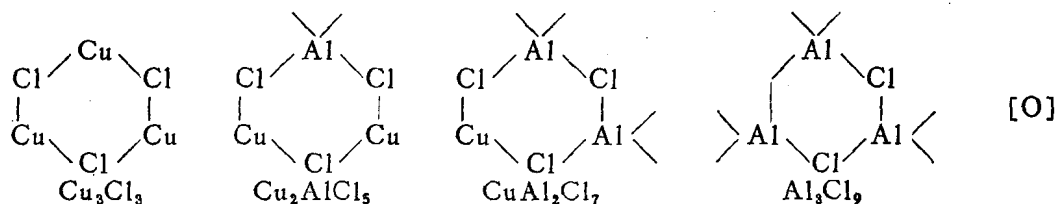
结构单元 Al_2Cl_7 中的 $\text{Al}-\text{Cl}-\text{Al}$ 键角, 显然容易改变, 人们已经知道: 该结构单元在化合物 $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{O}_7)_2$ 之内是弯曲的 ^[146], 而在包含平衡



关于 AlCl_3 熔体中 TiCl_2 、 VCl_2 、 CrCl_2 、 MnCl_2 、 FeCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 和 CuCl_2 的结构, 已由配位场光谱证实。上述各种金属 M^{2+} , 都具有八面体的 Cl^- 配位。这些络合物可认为是结构 [N] ^[147]:



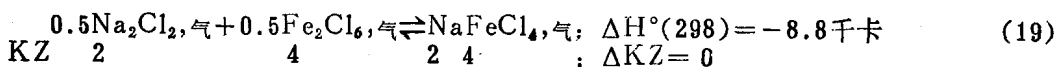
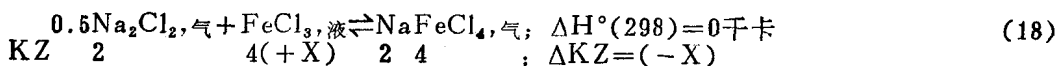
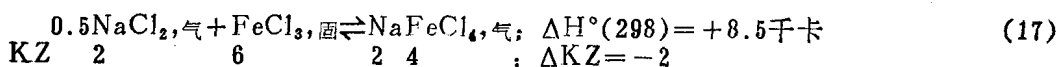
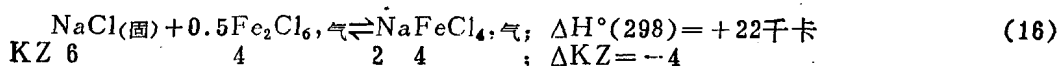
环状结构: 人们已经清楚地知道, 某些异核络合物也具有环状结构, 诸如已知的 Cu_3Cl_3 ^[49] 与推想的 Cu_4Cl_4 、 Ag_3Cl_3 和 Al_3Cl_9 。下面列举出这类化合物的结构 [O] 和 [P],



许多络合物的化学式，不得不假定固态氯化物中未知的配位数，例如 TlPbCl_3 和 TlThCl_5 分子中的配位数 3 和 5。此外， BeAlCl_5 分子，可认为是两个面接的四面体排列，尽管在晶体结构中回避面接四面体。配位晶格中无限延伸的阴离子填充，可使阳离子适当地排布，而比在小分子中可能更为有利。所以，从晶体中的配位多面体导出关于分子结构的结论，必须谨慎。当一种化合物在固态的分析组成与在气相的组成“巧合地”相同时，也必须谨慎。

5.2 热力学：

Dewing^[16] 和 Papatheodorov^[18] 先前曾经指出：键合于气态络合物 MAl_2Cl_6 中的离子 M^{2+} ，与它在固态二氯化物 MCl_2 中相似。此二情况中， M^{2+} 均被 Cl^- 离子包围。更精确地研究表明：络合物形成时配位数的改变 (ΔKZ) 与 ΔH° 之间存在一定关系。配位能的损失使 ΔH° 变为较大的正值[见下面方程式(15)–(19)]：



对于其他体系，也得到类似的结果。

如果在固态 + 气态 $\rightleftharpoons$ 气态络合物的反应类型中，选择络合物形成时配位数改变 ΔKZ 尽可能小的固态反应物，则反应热焓近似地与固态组分的熔化热相符(见表11)：固态 $\rightarrow$ 气态络合物过渡时所出现的配位能损失，与固态 $\rightarrow$ 液态转变时的能量近乎相等。这种关系可应用于估计热力学数据。

基于上述考虑，可进行如下的四点讨论：

a) 络合物 CoAl_2Cl_6 比对应的镍络合物显著稳定。这也表现在化学迁移实验中 CoCl_2 具有较大的迁移速度。因此， CoCl_2 和 NiCl_2 的熔化热完全不同(见表11)。

b) 500/400℃ 时， $\text{MoCl}_2/\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 和 $\text{WCl}_2/\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 的化学迁移实验，证实了相反的结果^[16]。这些二氯化物具有 $[\text{M}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ 的结构式。在八面体的 M_6 单元中，不仅氯桥键而且金属—金属键也会使固态稳定。无金属—金属键的气态络合物，不可能

进行有效地竞争。 AlCl_3 与 MoCl_2 或 WCl_2 的络合物不存在，而它与 CrCl_2 的络合物却存在，这些都应归诸于固态氯化物的结构。无金属—金属键的二氯化物 PdCl_2 和 PtCl_2 ，不管其单元结构 (M_6Cl_{12}) 如何，均能与 AlCl_3 形成气态络合物，这一事实，和上述见解一致。

c) 按照上述观点，表11中所列出各络合物形成的 ΔH° 值，应该与易挥发的反应——如二聚体 M_2Cl_6 (Al_2Cl_6 , Fe_2Cl_6 , Ga_2Cl_6 , ……) 的本质无关。事实上， Fe^{III} —络合物的形成反应，仅比 Al —络合物的形成反应多吸收 2 千卡/克分子的热。

d) 表11中的反应14和17亦值得注意。在这两个反应中， $\text{UCl}_4, \text{固}$ 转变为 $KZ=6$ 的络合物，而 Al 和 Tl 保持其配位数不变。故此，其 ΔH° 值几乎相等。

作者搜集了化学式与上述“基本类型”不同的络合物以及它们的热力学数据，一并列入表12。