

福 州 大 学
黄金陵教授论文集

(一)

一九八八年

黄金陵教授、1932年2月出生于福建省惠安县一个滨海村庄。1955年毕业于厦门大学化学系物理化学专业。毕业后留校任助教兼卢嘉锡教授科研助手。1960年至1962年间作为进修教师前往苏联莫斯科大学化学系与苏联科学院通讯院士 M. A. Poraiikoshts 协作开展无机物晶体结构研究。回国后在福州大学以及物质结构研究所从事教学和科研工作。1973年被任命为化学化工系副主任、主任；1978年提升为福州大学副校长。1981年调任中科院福建物构所副所长。1984年起被任命福州大学校长。

1978年以中国晶体学代表团副团长身份参加在华沙举行的第十届国际晶体学大会。接着成为中国晶体学国家委员会成员，先后参加第十一、十二、十三届国际晶体学大会，被选为国际晶体学联合会小分子委员会委员，并以组织委员会主席身份，主持1986年9月在北京召开的国际分子结构学术讨论会。该会有包括三名诺贝尔奖金得者的近三百名中外学者参加，取得较好成效。1983年应邀到美国与康奈尔大学诺贝尔奖金获得者 R. Hoffmann 教授以及西北大学 J. A. Ibers 教授协助开展结构化学研究工作。长期从事物理化学、无机物结构化学的教学和研究工作，在过渡金属配合物和过渡金属原子簇的合成、结构和反应性方面发表了一百多篇论文。尤其是在钨原子簇化学的研究成果被认为达到国际先进水平。1987年被国家委员授予有突出贡献的国家级专家称号。

被选为第六届、第七届全国人民代表大会代表。此外还任中国科协第三届全国委员会委员，福建省科协副主席，福建省化学会副理事长等职。

目 录

1. $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$ 的晶体结构	1
2. СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТРАНС-ДИРОДАНОДИАМИН-МЕДИ*	12
3. 硫氰酸根络合物的晶体化学 I	16
4. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Ag}(\text{SCN})_3$ 的晶体结构	23
5. $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Ag}(\text{SCN})_3$ 的晶体结构	31
6. 二乙烯二氯化铂的晶体结构	42
7. 偏硼酸钡低温相的晶体结构	49
8. 四甲基铵Roussin红盐 $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]$ 的分子和晶体结构	57
9. 锌银双金属硫氰酸根络合物 $\text{ZnAg}_2(\text{SCN})_4$ 的晶体结构	67
10. 过渡金属原子簇化合物——一个日趋活跃的的化学新领域	73
11. 双二硫代乙酰丙酮二羰基铁的合成晶体和分子结构	80
12. 含过氧桥双核铁络合物 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_5)_3[\text{Cl}_3\text{FeOFeCl}_3] \cdot [\text{FeCl}_4]$ 的晶体结构	82
13. $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_2[\text{SbCl}_3)_2\text{S}]$ 的晶体结构	84
14. 含烯烃配体的金属原子簇研究, —— $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ 的合成和晶体结构	86
15. 三硫氰酸根三氨合镍(II)银(I)的晶体结构	92

16. $\text{Cu(en)}_2\text{Ag}(\text{SCN})_3$ 晶体的电子结构及其注释 ————— 94
17. Boussin红盐衍生物 $[\text{Fe}_2(\mu_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{NO})_4]$ 的晶体与分子结构 ————— 99
18. 草酸氧钒钾 $\text{K}_6[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的晶体和分子结构 ————— 104
19. 过渡金属原子簇 ————— 108
20. 晶体x射线衍射效应的发现 ————— 112
21. 六氯三(烯丙基硫脲)一水合二钨(Ⅵ)的晶体与分子结构 ————— 115
22. 金属原子簇在催化中的应用 ————— 128
23. $\text{Ni(en)}_3[\text{Ag}_2(\text{SCN})_6\text{Ni(en)}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构 ————— 138
24. 中药白头翁配基 $\text{G}(\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4)$ 的晶体和分子结构 ————— 142
25. $\text{K}_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体与分子结构 ————— 148
26. Crystal Structure of Tetramethylammonium Bis- (Tetrathiocyanatovanadyl) Monohydrate ————— 158
27. 磷有机金属化合物的研究—— $\text{IrCl}_2(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ 的晶体与分子结构, ————— 162
28. Crystal structure of Benzo-15-Crown-5-Potassium Tetrafluoroborate (Ⅲ) ————— 166
29. 硫氰酸镍(Ⅱ)银(Ⅰ)乙二胺络合物晶体电子结构的实验研究和理论解释 ————— 171
30. Formation of a Chelating σ -Allyl by the Intramolecular Activation of a Cyclopropylphosphine. —Synthesis and Crystal Structure of $[\text{PdCl}(\text{P}(t\text{-Bu})_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2)]_2$ ————— 177
31. Crystal and Molecular Structure of Bis(L-Valinato) Copper(Ⅰ) Monohydrate $\text{Cu}[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ————— 181

*

32. $\text{Mo}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\text{Cl}_3$ 的晶体和分子结构 ————— 185
33. syntheses and crystal structures of Two Trinuclear Molybdenum clusters $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_3 [\text{Mo}_3(\text{S})_2(\text{Cl})_3\text{Cl}_6](\text{I})$ and $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_3 [\text{Mo}(\text{S})(\text{S}_2)_3\text{Cl}_7](\text{II})$ ————— 191
34. $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}(\text{NCS})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ 的晶体结构 ————— 195
35. 三核钼原子簇化合物 $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_3[\text{Mo}_3\text{Cl}_6]$ 的晶体结构 ————— 204
36. Crystal Structure of $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-Cl})_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3$ ————— 208
37. Synthesis and Molecular Structure of $\{\text{Mo}_n\}$ ($n=2, 3, 4$) Clusters with Diethyldithiophosphonato Ligands. ————— 211
38. The Crystal Structure of $\text{Mo}_2\text{O}_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_4$ ————— 216
39. Trinuclear Clusters of Early Transition Metals; Jahn-Teller Distortion and Electronic Structure ————— 219
40. 含硫桥过渡金属簇化合物的结构化学研究——— $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_3[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]$ 的晶体与分子结构 ————— 227
41. 三核钼原子簇化合物的合成与晶体结构分析 ————— 240

42. $\text{MoCl}_3[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_3$ 的晶体和分子结构 ————— 242
43. 钼的原子簇化合物研究——一些两核和三核钼原子簇化合物的合成与晶体结构分析 — 250
44. 三核钼原子簇化合物研究—— $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_3[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu_2-\text{S}_2)_2\text{Cl}_7]$ 的晶体与分子结构, ————— 264
45. 三核钼原子簇化合物的研究进展 ————— 282
46. 含 Mo—Mo 四重键的双钼络合物 $\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 的合成和晶体结构 ————— 293
47. 一个以甲酸氧为桥基的三核钼簇合物 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{O})(\mu-\text{Cl})_2(\text{O}_2\text{CH})_2\text{Cl}_3]$ 的制备与晶体结构测定, ————— 299
48. 三核钼原子簇化合物的红外光谱 ————— 300
49. The Structure of Tris(pyridinium) (μ_3 -sulfido) Tris- (μ -disulfido) -hepta-Chloro-Trimolybdenum, $(\text{PyH})_3[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu-\text{S}_2)_2\text{Cl}_7] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ — 305
50. Crystal Structure of $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{O})(\mu_3-\text{Cl})(\mu-\text{Cl})_2\text{Cl}_6] \cdot \text{EtOH}$ — 309
51. Crystal Structure of $\text{Mo}_3(\mu_3-\text{O})(\mu-\text{S}_2)_2[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2 \cdot \text{I}$ ————— 313
52. Crystal Structure of Hexachloro-Tris(μ -Allylthiourea) Dimolybdenum(Ⅱ) Monohydrate $\{\text{Mo}_2\text{Cl}_6[\text{SC}(\text{NH}_2)\text{NHCH}_2\text{CHCH}_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ————— 317
53. Structure of $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{O})(\mu-\text{X})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ——— 321
54. Crystal Structure of $\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu-\text{S})_2[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2[\text{SOP}(\text{OEt})_2](\text{O})_2$ — 326

55. The structure of Bis (tetraethylammonium) Bis (μ -acetato-O, O') -tri- μ -Chloro-pentachloro- μ_3 -oxo-cyclo-trimolybdate ($3\text{Mo}-\text{Mo}$) $2\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+$.
 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_5\text{Mo}_3\text{O}_5^{2-}$ ————— 330
56. The Structure of μ_3 -thio- μ_2 -tris(disulfido)Chlorato-cyclo-tris [(diethyl-dioxodithiophosphato-S-S')molybdenum]($3\text{Mo}-\text{Mo}$) $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{ClMo}_3\text{O}_6\text{P}_3\text{S}_{13}$
 Maoyu Shang, ————— 332
57. 四核钼亚硝基双硫配合物 $\text{Na}_2[\text{Mo}_4\text{O}(\text{S}_2)_6(\text{NO})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成和晶体结构—— 336
58. 4d轨道的标准重叠积分数值及若干三核钼簇合物的分子轨道分析: ————— 342
59. 三核钼原子簇化合物研究—— $\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu-\text{S}_2)_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3\text{Cl}$ 的晶体与分子结构, ————— 350
60. 两个双核络合物 $\text{Mo}_2^{(V)}\text{S}_4[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ (I)和 $\text{W}_2^{(V)}\text{S}_4[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ (II)的合成和晶体结构分析, ————— 358
61. 三核钼原子簇化合物研究—— $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{O})(\mu_2-\text{Cl})_3(\text{OAc})_2\text{Cl}_2]$ 的晶体与分子结构 ————— 366
62. 若干新型亚硝基钼硫化合物的结构特征 ————— 378
63. The Crystal Structure of Tetramethylammonium μ_3 -oxo-cyclo-tri- μ -bromo-tri- μ -formato-(O, O')tris (Chloromolybdate) ($3\text{Mo}-\text{Mo}$), $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$
 $[\{\text{MoBrCl}(\text{CHO}_2)\}_3\text{O}]$, ————— 384
64. 三核钼簇合物 $(\text{Me}_4\text{N}) [\text{Mo}_3(\mu_3-\text{O})(\mu-\text{Cl})_3(\mu-\text{O}_2\text{CH})\text{Cl}_3]$ 的制备和晶体结构测定 ————— 387
65. 一个类立方烷的四核钼簇合物 $\{\text{Mo}_4(\mu_3-\text{S})_3(\mu_3-\text{O})[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_6\} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ 的合成和晶体结构, ————— 396

66. 三核钼原子簇化合物的研究—— $\text{Mo}_3(\mu_3-\text{O})(\mu-\text{S}_2)_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3\text{I}$ 的晶体与分子结构 ————— 401
67. 三核钼原子簇化合物的研究—— $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{O})(\mu_3-\text{Cl})(\mu-\text{Cl})_3\text{Cl}_3]\cdot\text{EtOH}$ 的晶体与分子结构 ————— 418
68. 具有“松散”配位的三核钼簇合物 $\{\text{Mo}_3(\mu_3-\text{X})(\mu-\text{S})_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_4\text{L}\}$, ($\text{X}=\text{O}$, S , $\frac{1}{2}\text{O}+\frac{1}{2}\text{S}$), $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) ————— 433
69. 三核钼原子簇化合物研究—— $\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu-\text{S})(\mu-\text{Cl})_2[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_4\text{Cl}$ 的晶体与分子结构 ————— 435
70. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Na Mo}_2\text{O}(\text{S}_2)_3\text{S}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的合成和晶体结构 ————— 443
71. 多核钼簇合物的一种可能的形成机理 ————— 449
72. 具有“松散”配位的三核钼簇合物 $\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu-\text{S})_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的合成和晶体结构, ————— 462
73. 具有“松散”配位的三核钼簇合物研究—— $\{\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu-\text{S})_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_4\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}$ ($0.86\text{CH}_2\text{Cl}_2$) 的合成和晶体结构, ————— 468
74. 具有类立方烷构型的四核钼簇合物 $\beta - \{\text{Mo}_4(\mu_3-\text{S})_3(\mu_3-\text{O})[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_6\}$ 的晶体结构 ————— 478
75. Crystal structure of $\{\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu-\text{S})_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_4\cdot\text{phCH}_2\text{CN}\}$ ————— 483
76. 簇合物反应性能研究—— SbCl_3 和松散配位三核钼簇化合物的加合反应及其产物 $\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu-\text{S})_3(\text{SbCl}_3)[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_4\cdot\text{L}$ ($\text{L}=\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (I); $\text{L}=\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$ (II)) 的晶体结构 ————— 489

77. 两个含咪唑基团的三核钼簇合物 $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu-S)_2[S_2P(OEt)_2]_4(C_3H_3N_2)\} \cdot CH_3CN$ (I) 与 $\{Mo_3(\mu_3-O)(\mu-S)_2[S_2P(OEt)_2]_4(C_3H_3N_2)\}$ 的合成和晶体结构, ————— 510
78. 簇合物反应性能研究 —— Cu (I) 夺取钼簇合物配基的反应及产物 $Cu_2Cl_2[S_2P(OEt)_2]_6$ 的晶体结构, ————— 537
79. 钼铁混合金属原子簇的研究 I $Fe_2Mo_2Te_3(CO)_6(\eta^5-C_5H_5)_2$ 的合成与晶体结构 — 550
80. RESEARCH ON THE STRUCTURE AND REACTIVITY OF TRINUCLEAR MOLYBDENUM CLUSTERS ————— 556
81. 四核钼原子簇化合物研究进展 ————— 577
- Structure and reactivity of molybdenum clusters with loose coordination site, $Mo_3S_4[S_2P(OEt)_2]_4L$ ————— 585

82. 二硫代乙酰丙酮和某些金属离子络合反应的研究

83. 三核钼原子簇化合物研究——两个三核钼原子簇 ($C_6H_5S_2$) [$Mo_3(\mu_3-O)(\mu-X)_2(OAc)_2Cl_2$] ($X = Cl, Br$) 的晶体和分子结构,
84. $(Me_4N)[Mo_3(\mu_3-O)(\mu-Cl)_2(O_2CH)_2Cl_2]$ 的合成和晶体结构
85. 具有“松散”配位的簇合物 $Mo_3(\mu_3-X)(\mu-S)_2[S_2P(OEt)_2]_4 \cdot SC(NH_2)_2$
 $(X = \frac{1}{2}O + \frac{1}{2}S)$ 的合成和晶体结构,
86. 钼的原子簇化合物研究,
87. 四核钼原子簇研究进展
88. 含羧基三核钼原子簇的研究
89. $Mo_4(\mu_3-S)_2(\mu_3-O)[S_2P(OEt)_2]_6$ 的晶体与分子结构
90. Crystal and Molecular Structure of Dipotassium Tris(hydroxyacetato) vanadyl (V) Monohydrate
91. Synthesis and Crystal Structure of Two Trinuclear Mo Clusters.
92. Crystal Structure of $Mo_2(\mu-S)_2[S_2P(OEt)_2]_4$
93. Crystal Structure of Tetranuclear Mixed Metal Cluster $Fe_2Mo_2Te_2(CO)_7(C_6H_5)_2$

- 94 Molecular and Crystal Structure of (η^6 -Benzo-Phenone)-Tricarbonyl-chromium(O),
- 95 Molecular Structure of (Benzophenone) Bis (TriCarbonylChromium)
- 96 Crystal Structure Research of Some Bimetallic Thiocyanate Complexes Containing Silver Atoms.
- 97 Research on the Crystal Structure of Trinuclear Molybdenum Clusters
- 98 $\{Mo_3(\mu_3-O)(\mu-S)_3[S_2P(OEt)_2]_3\}_2Cl \cdot (FeCl_4)$ 的晶体结构.
- 99 $Mo_3(\mu_3-O)(\mu-S)_3[S_2P(OEt)_2]_3Cl$ 的合成和晶体结构,
- 100 三核簇钼合物 $(Et_4N)[Mo_3(\mu_3-O)(\mu-Cl)_3(OAc)_3(Cl_{1/2}Br_{1/2})_3]$ 的晶体结构
- 101 三核钼原子簇化合物的研究 — $(Et_4N)_2[Mo_3(\mu_3-O)(\mu_3-Cl)_3(\mu_2-Cl)_3Cl_6] \cdot EtOH$ 的晶体与分子结构
- 102 三硫氰酸根三乙二胺合钼(II)钾(1)的晶体结构
- 103 The Crystal Structure of this $(\mu$ -sulfido) - $(\mu_2$ -sulfido) - tetrakis (O, O'-diethylphosphorodithioato - s, s) - oxazole - tri - Molybdenum - Antimonouschlorid $\{ Mo_3(\mu - S) [(\mu - s)_3 \cdot SbCl_3] [S_2P(OEt)_2]_4 (C_2H_5ON) \}$
- 104 The Crystal and Molecular Structure of Tris - $(\mu$ -sulfido) - $(\mu_2$ -sulfido) - Tetrakis (O, O'-Diethylphosphorodithioato - s, s) -
- 105 Ethanol - Tri - Molybdenum - Antimonous - Chlorid Ethanol Solvate $\{ Mo_3(\mu_3 - S) [(\mu - S) SbCl_3] [SP(OEt)_2]_{24} \cdot (C_2H_5OH) \}$

$\text{CuHg}(\text{SCN})_4$ 的晶体结构**

黄金陵

М. А. Порай-Кошиц

(福州大学化学化工系)
华东物质结构研究所

(莫斯科大学化学系)

摘 要

本文研究了 $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$ 的晶体结构。晶胞参数为: $a=9.03$, $b=7.68$, $c=15.15 \text{ \AA}$; 晶体的空间群为 $D_{2h}^{14}-Pbcn$ 。结构是通过 Patterson 函数投影和电子密度投影来测定的; 硫原子和氮原子的坐标则通过相差合成和三维电子密度加以修正。研究结果得出: 晶体结构是三维骨架型的, Cu 原子由 4 个 N 原子和 2 个 S 原子组成扭曲八面体配位; Hg 原子的邻近 6 个 S 原子形成了“不正常”的构型; 两类金属原子彼此通过硫腈根联系起来。

二价铜离子的基态电子壳层为 $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^9$, 因而也具有一般过渡金属原子的特性, 在结构化学上表现出配位构型的多样性。近年来, 为了解二价铜的结构化学而进行的研究工作为数不少, 不仅有 X 射线结构分析的结果, 通过其他物理性质测定 (诸如吸收光谱、磁性、磁共振波谱等) 来研究其结构化学的工作也日渐增多。从被研究过的数量繁多的结构看来, 在大多数化合物中, $\text{Cu}(\text{II})$ 离子具有扭曲八面体构型 (八面体的两个顶点显著拉长而成为四方双锥, 其极限情况便是正方形), 因而这个构型一般认为对于 $\text{Cu}(\text{II})$ 是较具特征的。但是, 也发现过扭曲四面体 (例如在 Cs_2CuCl_4 [15] 晶体中) 和三方双锥 (例如在 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$ [16] 和 $\text{Ag}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_3]$ [17] 等晶体中) 等例外情况。为了探讨这些构型与配位体性质的关系, 有必要弄清楚 $\text{Cu}(\text{II})$ 的四硫腈根离子是否属于四面体这种例外情形。不巧的是, $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{NCS})_4]$ 类型的络合物一般很不稳定, 使得我们只好选择 Cu 和 Hg 的硫腈根复盐 $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$ 作为研究对象。从另外一个角度看, 研究这个

* 本文收到日期: 1965年2月。

** 本文是作者之一 (黄金陵) 于 1961 年在苏联莫斯科大学结晶化学实验室学习期间在 Порай-Кошиц 教授指导下完成的。论文结果曾在第六届全苏结晶学会议上报告 [1], 后又由 Порай-Кошиц 教授作为综合性论文的一部份先后在国际络合物结构与理论会议 [2], (1962 年在波兰) 和第四届国际结晶学会上 (1963 在罗马) 报告 [3], 全文未发表过。这一结构曾由另一位作者在差不多同一时期内研究过 [4]。

化合物, 还有这样一个目的: 与这个化合物相类似的二价 Co 和 Ni 的化合物早些时候已经研究过 ($CoHg(SCN)_4$ 的结构是 Jeffrey^[8] 在 1947 年发表的, $NiHg(SCN)_4 \cdot 2H_2O$ ^[9] 的结构是周介湘和 Порай-Кошиц 在 1960 年完成的), 在 Co 的化合物的结构中, Co 原子由 4 个 N 原子按四面体型配位。而在 Ni 的化合物中 (结构模型和前者有一定程度的相似), 金属原子吸引了两个水分子而成为八面体配位。 Cu 和 Co 的相似化合物有一点是共同的: 它们都不含结晶水。但这两种晶体又不是异质同晶。这些情况很自然地会使得人们产生这样两个问题: 如果在 $CuHg(SCN)_4$ 中 Cu 具有四面体配位, 那么这个晶体和结构已知的 $CoHg(SCN)_4$ 为什么不是异质同晶呢? 如果配位是八面体型的, 那么, 什么原子来补充实现这个构型呢? 这些问题也是结构分析工作所必须加以解决的。

物理性质和初步形态观测

本文根据 Straumanis^[10] 的方法制得了暗绿色细粉状 $CuHg(SCN)_4$ 晶体。所得产品难溶于一般溶剂中, 但微溶于 $100^\circ C$ 的沸水中。将所得产物部份溶于沸水, 趁热过滤后, 滤液静置保温瓶中, 慢慢冷却后, 释出斜方双锥型的细晶体。晶体的外形表现出 $\{111\}$ 和 $\{001\}$ 两套单形, 经过形态观测得出晶体的轴长比为 $a:b:c = 1.19:1:1.97$ 。

晶胞参数由摆动照片和零层魏森堡照片测得为: $a = 9.03 \text{ \AA}$, $b = 7.68 \text{ \AA}$, $c = 15.15 \text{ \AA}$; 由此算出的轴长比为 $a:b:c = 1.18:1:1.97$, 与上述形态观测结果一致。

为了初步确定晶体的点阵形式, 曾经沿三个对角线方向 $[110]$, $[011]$, $[111]$ 拍摄了摆动照片, 发现晶胞是初基的, 但在 (001) 面上表现出假面心。

晶体所属的空间群由衍射点的系统消光确定为 $D_{2h}^{14} - Pbcn$ 。晶体的密度用排量法测得为 3.205 g/cm^3 , 晶胞内含有 4 个 $\{CuHg(SCN)_4\}$ (计算值为 3.139 g/cm^3)。这个化合物是顺磁性的, $\mu = 1.83 B.M.$ 。

结构分析

空间群 $Pbcn$ 具有如下三套四重等效点:

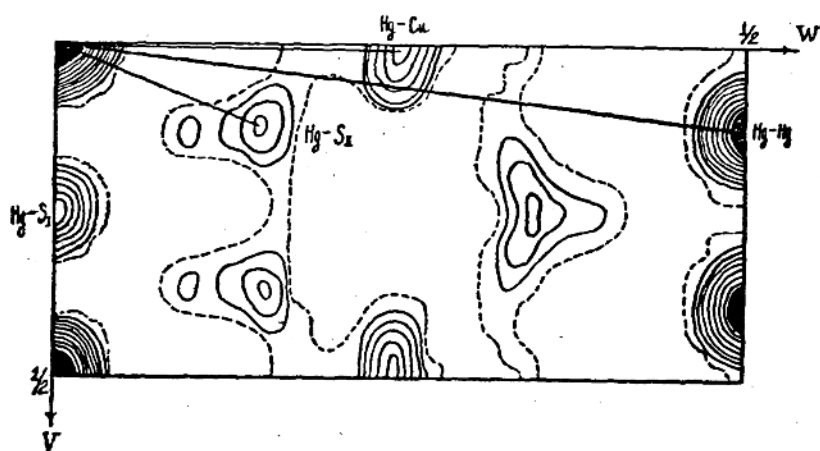
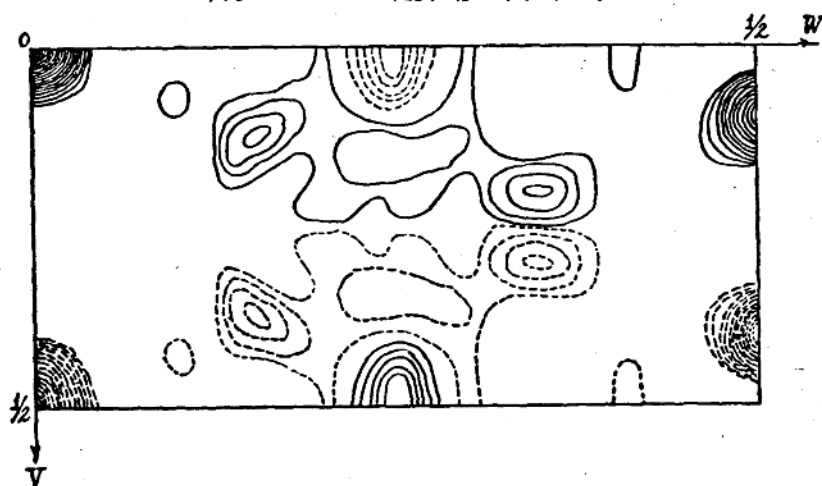
$$4(c) \quad 2 \quad 0, y, \frac{1}{2}; \quad 0, \bar{y}, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}.$$

$$4(b) \quad 1 \quad 0, \frac{1}{2}, 0; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$$

$$4(a) \quad 1 \quad 0, 0, 0; \quad 0, 0, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

由于晶胞中 Hg 原子和 Cu 原子分别都只有 4 个, 它们就只能安排在这些四重等效点 (即对称心或二次轴) 上, 而这些等效点分布在衍射图上的反映都要求 hk 类型的衍射点中只有 $h+k=2n$ 的才存在。显然这正是晶体在衍射图上表现出假底心的原因。换句话说, 如果我们在观察这个结构时只看到这两类重原子, 那么点阵是底心的。而当进一步把较轻的原子考虑在内之后, 这个底心分布的规律便被破坏了。

重原子和次重原子坐标的推引是借助于 Patterson 函数的分析来实现的。图 1a 和 1b 分别给出了沿 a 轴的 Patterson 投影 $P_0(V, W)$ 和权重 Patterson 投影 $P_1(V, W)$ 。

图1a Patterson 函数投影 $P_0(V, W)$ 图1b Patterson 函数权重投影 $P_1(V, W)$

在推求原子坐标的过程中,很自然地,我们首先注意的是最重的 Hg 原子的可能排布。如果 Hg 原子是排布在对称心的话,那么,在 $P_0(V, W)$ 图上相应于 $\text{Hg}-\text{Hg}$ 原子间矢的峰将出现在

$$V=0, W=0; \quad V=0, W=\frac{1}{2}; \quad V=\frac{1}{2}, W=0; \quad V=\frac{1}{2}, W=\frac{1}{2}$$

等位置上。反之,如果 Hg 原子是处在二次轴上,则 $\text{Hg}-\text{Hg}$ 原子间矢的峰将出现在:

$$V=0, W=0; \quad V=\frac{1}{2}, W=\frac{1}{2}-2z; \quad V=0, W=\frac{1}{2}; \quad V=\frac{1}{2}, W=2z$$

等位置上。这些峰都必然是较为突出的。从图1a可以看出,后一种情形是与 $P_0(V, W)$ 投影图的实际情况符合。分析这些峰在投影图上的坐标,便得到 Hg 原子的 y 坐标。

除了与 $\text{Hg}-\text{Hg}$ 原子间矢相对应的最大峰之外, $P_0(V, W)$ 图上的次大峰的高度恰好与 $\text{Hg}-\text{Cu}$ 原子间矢相当,这些峰的位置反映出 Cu 原子应该在 $4(a)$ 或 $4(b)$ 等效点上。

但是究竟是在这两套对称心的那一套呢?显然,这两套对称心并没有实质性的差别,它们只是在 a 轴(或 b 轴)方向彼此相隔半个周期而已。不过,在给定 Hg 原子的 y 坐标之后, Cu 原子所处的对称心就只可能是其中的一套,而不可能是任意的了。由于这两套对称心沿 a 轴投影互为重迭,因此要单纯从 $P_0(V,W)$ 图加以抉择是有困难的,不过有可能通过权重投影 $P_1(V,W)$ 的分析加以判断。这是因为权重投影图上的峰不仅位置和一般投影图一样,只由原子间矢的两个分量所决定,而且高度又受到原子间矢的第三个分量(即高度)的影响。因此,我们可以从对比权重投影图和一般投影图上对应峰的大小来估计相应的原子间矢的高度,这从以下式子可以明显地看出来:¹¹¹¹

$$P_1(V,W) = \int_0^1 P(u,v,w) \cos 2\pi u du.$$

为了进一步说明这个式子的意义,我们不妨来分析一下几种特殊的情况:如果两个原子在同一平面上(x 相同因而 $u=0$),则它们的原子间矢在权重投影图上表现出的峰与一般投影图上相应的峰不仅位置一样,而且高度相当;如果两个原子的高度相差半个周期($u=\frac{1}{2}$),则其原子间矢在 $P_1(V,W)$ 图上表现为负值的“峰”;如果两个原子的高度相差 $\frac{1}{4}$ 周期($u=\frac{1}{4}$),则其原子间矢的峰在 $P_1(V,W)$ 图上便消失了。

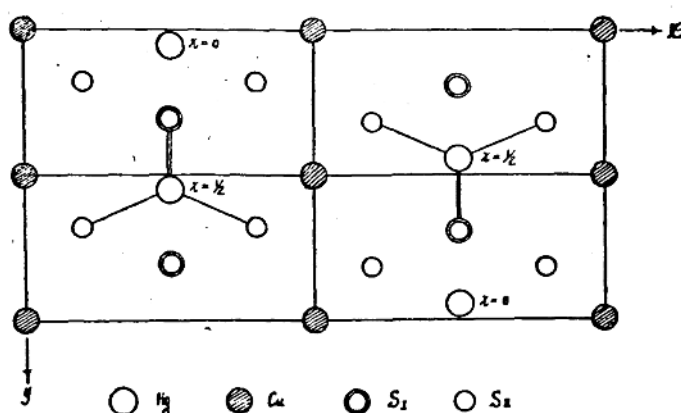
本文在确定 Cu, S 等原子坐标的过程中,这一方法起了显著的作用。首先,我们注意到 $P_1(V,W)$ 图上,与最短的 $Hg-Cu$ 原子间矢相对应的峰为负值,这说明这个矢量的两端原子的高度相差 $\frac{1}{4}a$ 周期。这样,在确定 Hg 原子的 y 坐标的基础上,便确定了 Cu 原子是在4(b)等效点上。

其次,我们进一步分析次一级峰的情况,发现无论在 $P_0(V,W)$ 或是 $P_1(V,W)$ 图上,除了 $Hg-Hg$ 、 $Hg-Cu$ 等原子间矢峰之外,相应于 $Hg-S$ 原子间矢的次一级峰还表现得相当明显。这些峰的位置给出了 S_I 和 S_{II} 原子的 y, z 坐标。不仅如此,对比这些峰在上述两个投影图上出现的情况,我们还得到了这样的启示: S_I 原子的 x 坐标基本上等于零,而 S_{II} 原子应处在 $x \sim \frac{1}{4}$ 的地方。这是因为 $Hg-S_I$ 的峰在两个图上的高度基本上一样,而 $Hg-S_{II}$ 的峰在 $P_1(V,W)$ 图上已经不见了。这样便得到这几类原子的初步坐标(表一)。

表一 重原子和次重原子的初步坐标

原子	等效点类型	x	y	z
Hg	4(c)	(0)	0.055	($\frac{1}{4}$)
Cu	4(b)	(0)	($\frac{1}{4}$)	(0)
S_I	4(d)	0.250	0.308	0.250
S_{II}	4(d)	0.000	0.178	0.100

根据表一所列的原子坐标,计算了结构因数 $F(h0l)$ 与 $F(0kl)$ 。所得的结果与观察值进行比较,除了个别衍射点偏离略大之外,大多数衍射点已相当满意地符合。然而,在这个基础上计算得到的电子密度投影 $\rho_0(x, z)$ 与 $\rho_0(y, z)$,只起了验证和调整 Hg, Cu, S 等原子坐标的作用,并没有提供有关 C, N 等轻原子位置的正确情报。相反地,由于这些图上“鬼峰”较为显著,曾经在确定轻原子坐标时造成选用错误方案的困难。最后,借助几何分析才得到了合理的构型,几何分析是建立在以下几点考虑的基础上的。

图2 Hg , Cu , S 等原子在晶胞中的分布图。

第一、利用表1所得到的几种原子的初步坐标，计算了原子间距。我们发现，硫脲根是以其 S 原子来与 Hg 原子结合的（这一点从图2可以明显地看出来），因此估计它的另一端 N 原子应朝着 Cu 原子。

第二、从这些初步计算结果还可以看出， S_I 原子除了与 Hg 原子结合之外，似乎与邻近的 Cu 原子还有一定的联系。这两个原子之间的距离约为 $3.0\text{\AA}$ ，而且 $\text{S}_\text{I} - \text{Cu} - \text{S}_\text{I}$ 联成一条直线。因此可以预期，4个 SCN 的 N 原子可能是处在垂直于这一联线而又通过 Cu 原子的平面上，围绕着 Cu 原子形成正方形，使 Cu 原子实现了扭曲八面体配位（由于 Cu 原子处在对称心上，从而排除了四面体，三方双锥等配位型的可能性）。

第三、从已研究过的结构得知， Cu 原子和 N 原子的共价键距约为 $2\text{\AA}$ ；硫脲根一般是直线形的，其长度大体上为 $2.8\text{\AA}$ 。而恰好在 Cu 原子的周围，找到4个 S 原子，这些原子与 Cu 原子的距离与 $\text{Cu}-\text{N}-\text{C}-\text{S}$ 的合理长度基本上一致。

根据以上几点分析，得到了有关硫脲根取向的比較合理的方案，并在满足第三点要求的情况下，给出了 C , N 等原子的初步坐标。

在考虑了 C , N 等原子的贡献之后，再度计算结构因数，所得结果与观察值进一步符合，并且补充决定了6个 $0kl$ 类型 and 14个 $h0l$ 类型结构振幅的符号（ Hg 原子和 Cu 原子对这些衍射点无贡献，而 S 原子的贡献也基本上等于零，因而单考虑这三类原子时这些结构振幅的符号从无决定）。在这个基础上，计算两个方向的电子密度投影 $\rho_0(x, z)$ 和 $\rho_0(y, z)$ ，相应于 C , N 的峰便在给定坐标的附近出现了。接着便通过逐步近似和相蒸合成法来修正结构。但是，由于 C , N 原

表二 全部原子的坐标

原子	等效点类型	x	y	z
Hg	4 (c)	(0)	0.048	($\frac{1}{2}$)
Cu	4 (b)	(0)	($\frac{1}{2}$)	(0)
S_I	4 (d)	0.214	0.805	0.245
S_II	4 (d)	-0.005	0.158	0.094
C_I	4 (d)	0.147	0.700	0.161
C_II	4 (d)	-0.173	0.118	0.051
N_I	4 (d)	0.108	0.607	0.097
N_II	4 (d)	-0.298	0.049	0.036

子在投影图上都有一定程度的重迭,因此,最后的修正是通过计算三维电子密度分布来实现。所得原子坐标列于表二中;结构因数经过平均温度数因数的校正($B=1.50\text{\AA}^2$);偏离因子分别为 $R_{0kl}=0.16$, $R_{h0l}=0.17$ 。图3a和图3b给出电子密度沿 a 轴和沿 b 轴的投影图。

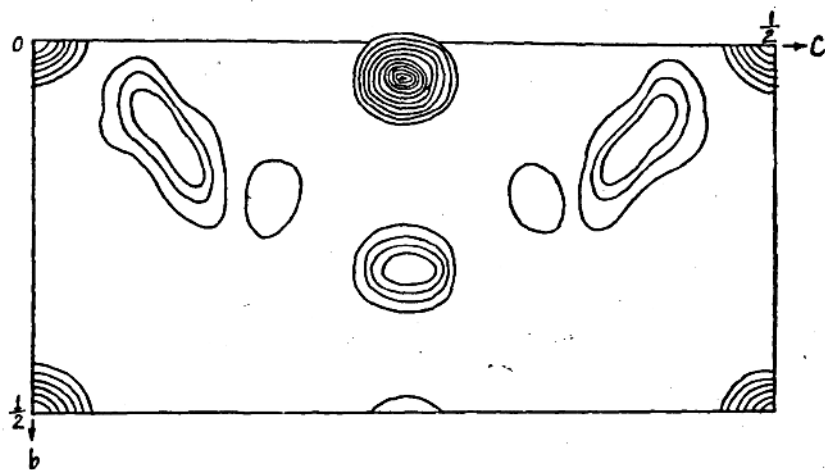
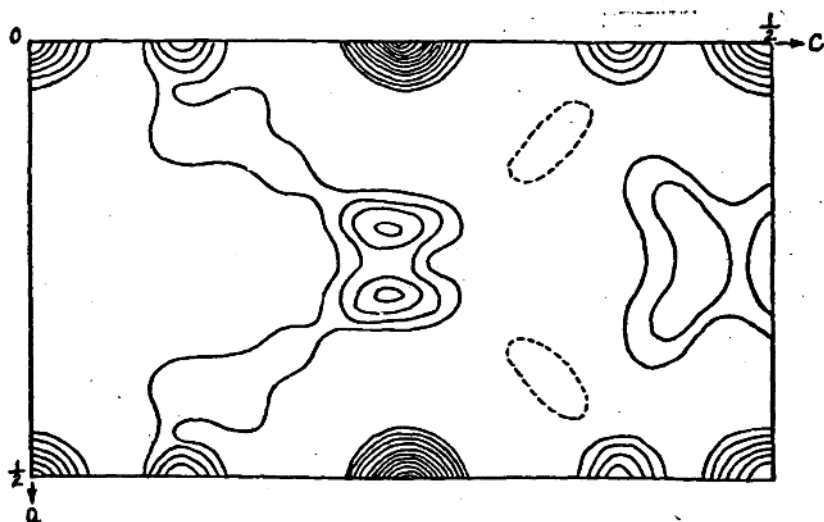


图3 电子密度投影图 3a $\rho_0(yz)$



3b $\rho_1(xz)$

结 果 讨 论

在 $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$ 晶体结构中, Cu 原子占据着晶胞的一套对称心, Hg 原子分布在晶胞的2次轴上,而硫脲根则处在空间群的一般位置上。硫脲根以其硫原子与 Hg 结合,而另一端的 N 则与 Cu 原子结合,就象是两类金属原子间的“桥樑”,把它们联系起来,使得