

无机化合物 合成手册 第三卷

日本化学会 编

化学工业出版社

无机化合物合成手册

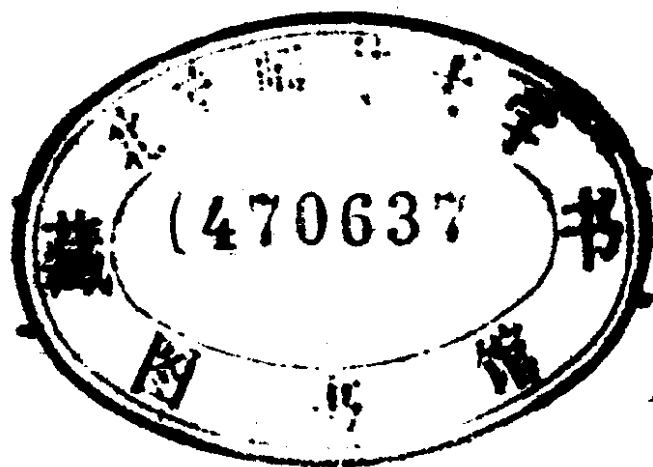
第三卷

日本化学会 编

曹惠民 译

JY1/96/16

066/6/5



化学工业出版社

内 容 提 要

本手册系日本化学会编《新実験化学講座 8 無機化合物の合成Ⅲ》的中译本，全书分三卷出版。

全手册共收入各种常见及重要无机化合物2151种，分别介绍其化学名称、英文名称、分子式、分子量、物理化学性质、合成及提纯方法、注意事项等，是实验室工作中制备无机化合物必备的工具书。

第三卷主要介绍各种金属及非金属元素的络合物、多核络合物、多酸盐，由各种非金属元素构成的螯合物以及金属络合物的离析方法等。本卷共介绍了842个化合物。

第三卷译稿中化合物名称由杨葆昌进行校订。

本手册可供化工、轻工、冶金、石油、地质、医药、环保等部门从事教学、科研、生产及分析化验人员使用。

日本化学会 編

新実験化学講座 8

無機化合物の合成(Ⅲ)

丸善株式会社 (東京・1976)

无机化合物合成手册

第三卷

曹惠民 译

责任编辑：孙绥中

封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本850×1168^{1/32}印张25^{5/8}·字数731千字

1988年7月第1版 1988年7月北京第1次印刷

印 数 1—5,9000

ISBN 7-5025-0072-3/TQ·34

定 价6.25元

第三卷 目 录

10. 络合物 I	1
10.1 氟的络合物	1
10.2 溴的络合物	1
10.3 碘的络合物	4
10.4 硒的络合物	8
10.5 碲的络合物	9
10.6 磷的络合物	10
10.7 砷的络合物	12
10.8 硅的络合物	13
10.9 锗的络合物	15
10.10 硼的络合物	18
参考文献	24
11. 络合物 II	26
11.1 铝的络合物	26
11.2 镓的络合物	31
11.3 铟的络合物	32
11.4 铊的络合物	32
11.5 锡的络合物	33
11.6 铅的络合物	39
11.7 铋的络合物	42
11.8 铊的络合物	48
参考文献	49
12. 络合物 III	52
12.1 稀土元素的络合物	52
12.2 钛的络合物	76
12.3 锆的络合物	81
12.4 铪的络合物	85

12.5 钒的络合物.....	85
12.6 铈的络合物.....	91
12.7 铈的络合物.....	93
12.8 铈的络合物.....	94
12.9 钼的络合物.....	155
12.10 钨的络合物.....	166
12.11 锰的络合物.....	171
12.12 铈的络合物.....	182
12.13 铈的络合物.....	183
12.14 铁的络合物.....	190
12.15 钴的络合物.....	205
12.16 镍的络合物.....	302
12.17 钨的络合物.....	312
12.18 铈的络合物.....	320
12.19 钡的络合物.....	333
12.20 铈的络合物.....	337
12.21 铈的络合物.....	342
12.22 铂的络合物.....	354
12.23 铜的络合物.....	377
12.24 银的络合物.....	381
12.25 金的络合物.....	383
12.26 锌的络合物.....	386
12.27 镉的络合物.....	390
12.28 汞的络合物.....	394
参考文献.....	401
13. 络合物IV.....	419
13.1 多核络合基化合物.....	419
13.2 多酸盐.....	440
参考文献.....	452
14. 络合物V.....	456
14.1 三亚甲基二胺螯合物.....	456
14.2 丙邻二胺螯合物.....	459
14.3 1,2-环己二胺螯合物.....	467

14.4 <i>N,N</i> -二乙基乙二胺螯合物	469
14.5 二亚乙基三胺螯合物	471
14.6 三亚乙基四胺螯合物	477
14.7 3,7-二氮杂壬烷-1,9-二胺螯合物	487
14.8 4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺螯合物	489
14.9 四亚乙基五胺螯合物	490
14.10 <i>N,N,N',N'</i> -四个(2-氨基)乙二胺螯合物	492
14.11 1,4,8,11-四氮杂环十四烷螯合物	493
14.12 2,2'-联二吡啶螯合物	495
14.13 1,10-二氮杂菲螯合物	516
14.14 2,2':6',2''-联三吡啶螯合物	530
14.15 二甲基乙二脞螯合物	531
14.16 酞菁螯合物	534
14.17 四苯基卟啉螯合物	537
14.18 双胍螯合物	539
14.19 缩二脲基螯合物	543
14.20 甘氨酸根螯合物	544
14.21 肌氨酸根螯合物	557
14.22 丙氨酸根螯合物	559
14.23 β -丙氨酸根螯合物	562
14.24 组氨酸根螯合物	563
14.25 门冬氨酸根螯合物	565
14.26 亚胺基二乙酸根螯合物	566
14.27 氮川三乙酸根螯合物	568
14.28 乙二胺四乙酸根螯合物	569
14.29 乙二胺二乙酸根螯合物	574
14.30 乙二胺四丙酸根螯合物	575
14.31 丙二胺四乙酸根螯合物	576
14.32 三亚甲基二胺四乙酸根螯合物	580
14.33 1,2-环己烷二胺四乙酸根螯合物	581
14.34 甘氨酸酐甘氨酸根螯合物	582
14.35 甘氨酸酐甘氨酸酐甘氨酸根螯合物	584
14.36 水杨亚氨基螯合物	585

14.37 水杨醛肟基螯合物	586
14.38 N,N' -二水杨乙二亚氨基螯合物	587
14.39 N,N' -二水杨丙二亚氨基螯合物	589
14.40 N,N' -二个(1-甲基-3-氧基亚丁基) 乙二氨基螯合物	589
14.41 N -亚水杨基甘氨酸根螯合物	590
14.42 2-氨基乙醇基螯合物	590
14.43 8-羟基喹啉基螯合物	591
14.44 丙二酸根螯合物	593
14.45 酒石酸根螯合物	595
14.46 水杨酸根螯合物	597
14.47 水杨醛基螯合物	597
14.48 邻苯二酚基螯合物	598
14.49 草酚酮基螯合物	600
14.50 乙酰丙酮基螯合物	601
14.51 二叔戊酰甲烷基螯合物	618
14.52 O -乙基二硫代碳酸根螯合物	619
14.53 二乙氨基二硫代甲酸根螯合物	621
14.54 二硫代草酸根螯合物	622
14.55 2-氨基乙硫醇基螯合物	623
14.56 (Z)-1,2-二个(三氟甲基) 乙烯-1,2-二硫醇基螯合物	624
14.57 (Z)-1,2-二氰基乙烯-1,2-二硫醇基螯合物	626
14.58 (Z)-1,2-二苯基乙烯-1,2-二硫醇基螯合物	628
14.59 半胱氨酸根螯合物	629
14.60 蛋氨酸根螯合物	630
参考文献	631
15. 金属络合物的光学离析	643
15.1 光学离析法	643
15.2 用纤维素离子交换剂的方法	649
15.3 用交联葡聚糖离子交换剂的方法	653
15.4 用光敏性交联葡聚糖离子交换剂的方法	670
参考文献	674
第三卷 化合物一览表	676

索引说明	710
中文索引	712
分子式索引	763

10. 络合物 I

10.1 氯的络合物

【1309】 四氟络氯 (II) 酸盐 [tetrafluorochlorate (II)] $M^I[ClF_4]$

a. 四氟络氯 (II) 酸钾 $K[ClF_4]=150.54$

制法⁽¹⁾ $KF + ClF_3 \longrightarrow K[ClF_4]$

将带刻度的派热克斯玻璃管与真空系统连接, 利用它称量 ClF_3 (其用量可由体积和比重确定下来。参阅第一卷[84])。然后把氟化钾装到镍制容器里, 往其中加过量的上述 ClF_3 , 进行蒸馏。把这个反应容器从真空系统卸下, 加热到 $100^\circ C$, 大约振动 1 小时。冷却后再把反应容器与真空系统连接。为了除去过剩的 ClF_3 , 将生成物在室温下放置到恒重。在充满干燥氮气的干燥箱里, 打开反应容器取出反应生成物。在干燥氮气流中贮存。

性质 该钾盐为无色固体。遇水反应则分解, 和有机溶剂混合则发生爆炸反应, 生成物为 $KClF_4 \cdot 0.8KF$ 。

b. 四氟络氯 (II) 酸铷 $Rb[ClF_4]=196.91$

制法⁽¹⁾ 用和钾盐同样的方法制备。

性质 铷盐为无色固体。

c. 四氟络氯 (II) 酸铯 $Cs[ClF_4]=244.35$

制法⁽¹⁾ 用和钾盐同样的方法制备。

性质 该铯盐为无色固体。按上述方法制备的产品都是粉红色结晶。这种粉红色可能是由于混有和容器反应生成的 $Rb_2[NiF_6]$ 及 $Cs_2-[NiF_6]$ 的缘故。

10.2 溴的络合物

【1310】 四氟络溴 (II) 酸盐 [tetrafluorobromate (II)] $M^I[BrF_4]$

四氟络溴 (Ⅱ) 酸钾 $K[BrF_4] = 195.00$

制法^[23] $6KCl + 8BrF_3 \longrightarrow 6K[BrF_4] + Br_2 + 3Cl_2$

将大约0.5克KCl装到石英容器里, 慢慢滴加大量过量的 BrF_3 。然后将其混合物在大约120℃下保温数分钟后, 迅速冷却。再将石英容器与浸泡在液体氮气中的石英捕集器相接, 并使这个捕集器的前端和真空泵相连接。这样, 过剩的 BrF_3 在石英捕集器中经真空蒸馏除去后, 就得到所要求的钾盐。

性质 该钾盐为无色结晶粉末。受热则分解, 遇水虽剧烈反应而分解, 但其反应活性比 BrF_3 小。在四氯化碳、丙酮、二噁烷中稳定。在热时可腐蚀铂金。

【1311】 六氟络溴 (V) 酸盐 [hexafluorobromate(V)]

$M^I[BrF_6]$

六氟络溴 (V) 酸钾 $K[BrF_6] = 232.99$

制法^[11] $KF + BrF_5 \longrightarrow K[BrF_6]$

用和 $K[ClF_4]$ 同样的方法制备。使过量五氟化溴和氟化钾反应。

性质 该钾盐为无色固体。遇水激烈反应, 与有机溶剂则发生爆炸反应。

【1312】 二氯络溴 (I) 酸盐 [dichlorobromate(I)] $M^I[BrCl_2]$

二氯络溴 (I) 酸铯 $Cs[BrCl_2] = 283.72$

制法^[13] $2CsCl + Br_2 + Cl_2 \longrightarrow 2Cs[BrCl_2]$

取16.9克CsCl用85毫升水溶解制备成溶液, 用8克 Br_2 进行处理。然后将此溶液轻微加热, 就生成 $Cs[ClBr_2]$ 。再用氯气使其饱和, 则析出具有光泽的黄色结晶。这就是 $Cs[BrCl_2]$ 。过滤分离, 用少量水洗涤, 然后用少量水进行重结晶。或者按上述CsCl量, 用45毫升水, 收率就会更好。接着往其中加溴, 就沉淀出来红色结晶 $Cs[ClBr_2]$, 再通入氯气就得到 $Cs[BrCl_2]$ 。

制法^[4] $CsBr + Cl_2 \longrightarrow Cs[BrCl_2]$

在室温下向常温干燥的CsBr通氯气使之反应。

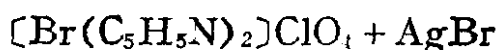
取2.0克 $[N(CH_3)_4]Br$ 在尽可能少量的 CH_3COOH 中, 和过量的氯气反应, 可以得到同样类型的 $[N(CH_3)_4][BrCl_2]$ 。

性质 本铯盐为黄色结晶。在密封管中的熔点为 205°C 。在空气中大约 150°C 下放出溴剩下 CsCl 。如果不在密闭容器里贮存，就是在室温下也放出相当量的卤素。

【1313】 二个（吡啶）络溴（I）盐 [bis(pyridine) bromine (I) salt] $[\text{Br}(\text{py})_2]\text{X}$

a. 高氯酸二个（吡啶）络溴（I） $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{ClO}_4 = 337.56$

制法^[5] $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{ClO}_4 + \text{Br}_2 \longrightarrow$



取7.3克（0.02摩尔） $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{ClO}_4$ 用15毫升干燥氯仿^①和15毫升干燥吡啶的混合物在容积为125毫升的三角烧瓶里溶解。将这个溶液^②放到冰浴中冷却，在连续搅拌下慢慢滴加1.05毫升（3.25克，比0.02摩尔稍过量）溴溶解于20毫升（30克）干燥氯仿的溶液。这样操作后就生成奶油色 AgBr 沉淀。用玻璃过滤器抽滤，将溴化银除去，沉淀用氯仿-吡啶混合物（体积比为20:1）洗涤2次，每次用5毫升。把洗液加到黄色滤液里。接着在搅拌下向此滤液添加约40毫升无水二乙醚，就得到细小的无色结晶性粉末（吸附有溴的就带有黄相）^③。将结晶收集于玻璃过滤器上，每次用10毫升无水二乙醚洗涤数次以除去溴，自然干燥。生成物再放到装有浓硫酸的减压干燥器里干燥。得量为5.75克（85.2%）。再用最低量（约40毫升）温甲醇（ 40°C ）溶解。将这个溶液放到冰-氯化钠浴里冷却，就可得到结晶。用抽滤法收集生成的无色棉毛型针状结晶，每次用10毫升无水二乙醚洗涤数次，再放到装有浓硫酸的减压干燥器里干燥1小时。得量为4.15克（约61.5%）。

性质 该高氯酸盐为无色结晶。熔点 $120\sim 123^{\circ}\text{C}$ （分解）。放在干燥的阴暗处则慢慢分解，遇光及潮气就迅速水解。可溶于氯仿、乙醇、乙酸和吡啶而且发生反应。微溶于二乙醚、四氯化碳、二硫化碳、脂肪族烃类。

① 氯仿与粒状无水硫酸钠充分摇混后，倾析出来的透明部分就可以使用。

② 由于这种溶液多少带有感光性，所以在较短时间内就起反应。

③ 如果冷却到 0°C 左右，收率会更好。

b. 硝酸二个（吡啶）络溴（I） $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3 = 300.11$

制法^[5] 取8.5克（0.05摩尔）干燥硝酸银粉末用7.9克（0.1摩

尔）干燥的精制吡啶溶解配制成溶液。此溶液经冷却就得到 $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$ 的无色结晶。将此结晶用30毫升干燥氯仿溶解。用另一个烧瓶将10克溴用50毫升氯仿溶解备用。将盛有这两种溶液的烧瓶用于冰-丙酮浴冷却，温度保持在比冰点稍高一点。往银络合物溶液里一点一点地添加溴的溶液并激烈摇混。两个烧瓶除加料的时间以外，都要加塞，以防止湿气进入。加溴一直继续到反应完了溴的棕色消失为止。在隔绝湿气的条件下过滤溴化银沉淀（例如，可以采用像图

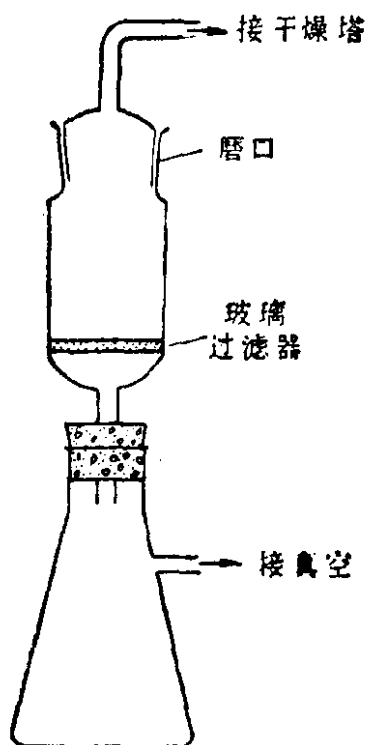


图 10-1 两个（吡啶）络溴（I）盐的过滤装置

10-1那样的装置)。将200毫升用钠干燥的二乙醚放到干冰-丙酮浴中冷却备用。在摇动下将上述滤液注加到二乙醚中。生成的沉淀在干燥空气中过滤（同样可以用图10-1那样的装置）。用干燥的冷二乙醚洗涤直至洗液无色为止。当 $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$ 中的乙醚全部除净时，立即出现极浅的黄色色相。收率在90%以上。

性质 该硝酸盐为浅黄色结晶。熔点 $79\sim 80^\circ\text{C}$ 。

10.3 碘的络合物

【1314】 四氟络碘（II）酸盐 $[\text{tetrafluoroiodate}(\text{II})]$



a. 四氟络碘（II）酸钾 $\text{K}[\text{IF}_4] = 242.00$

制法 用和铯盐同样的方法制备。

性质 该钾盐为无色固体。易水解。在20℃就热分解。

b. 四氟络碘(Ⅲ)酸铷 $\text{Rb}[\text{IF}_4]=288.37$

制法 用和铯盐同样的方法制备。

性质 铷盐为无色固体。易水解, 在70℃发生热分解。

c. 四氟络碘(Ⅲ)酸铯 $\text{Cs}[\text{IF}_4]=335.82$

制法^[6] $\text{CsF} + \text{IF}_3 \longrightarrow \text{Cs}[\text{IF}_4]$

将干燥乙腈装到带有干燥管的反应容器里, 冷却到 -40°C , 称量 IF_3 , 并溶解之。向此溶液添加充分干燥的 CsF , 加入量约为化学理论量的90%。用磁力搅拌器搅拌使这个悬浮液充分混合。在 -40°C 下大约搅拌1日后, 缓缓地使温度上升到室温。由于已经生成 $\text{Cs}[\text{IF}_4]$, 所以要在隔绝湿气条件下进行过滤, 用 CH_3CN 洗涤, 在真空中干燥。得量按加入的 CsF 量计算, 基本上是定量的。

性质 该铯盐为无色固体。吸湿性极强, 易水解, 在 120°C 热分解。

【1315】 六氟络碘(V)酸盐 [hexafluoroiodate(V)] $\text{M}^{\text{I}}[\text{IF}_6]$

六氟络碘(V)酸钾 $\text{K}[\text{IF}_6]=279.99$

制法^[7] $\text{KF} + \text{IF}_5 \longrightarrow \text{K}[\text{IF}_6]$

在石英容器里, 将氟化钾溶解于沸腾状态的五氟化碘 IF_5 中。 KF 对100克 IF_5 的溶解度为1克。将溶液冷却, 就有 $\text{K}[\text{IF}_6]$ 的无色结晶结晶出来。过剩的 IF_5 可以在2~5毫米汞柱、 $15\sim 20^\circ\text{C}$ 下蒸发除去。

性质 该钾盐为无色结晶。熔点约为 200°C 。在 IF_5 中热时易溶, 冷时稍溶。加热到 200°C 则分解。在水中放热而水解。在 CCl_4 中稳定。

【1316】 二氯络碘(I)酸盐 [dichloroiodate(I)] $\text{M}^{\text{I}}[\text{ICl}_2]$

a. 二氯络碘(I)酸钾 $\text{K}[\text{ICl}_2]=236.91$

制法^[8] $\text{K}[\text{IBr}_2] + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{K}[\text{ICl}_2] + \text{Br}_2$

干燥的 $\text{K}[\text{IBr}_2]$ 在室温下与干燥氯气作用, 数分钟后生成 $\text{K}[\text{ICl}_2]$ 并释放出溴, 可用氯气流将溴除去。但是如通氯气时间过长, 就变成 $\text{K}[\text{ICl}_4]$ 。

制法^[8] $\text{KI} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{K}[\text{ICl}_2]$

向浓 KI 水溶液通氯气, 开始生成碘, 接着通氯直至碘再溶解为

止。将溶液冷却就得到该盐结晶。

性质 此钾盐为橙红色长形结晶。在空气中相当不稳定。在密封管中60℃时变软，在215℃分离出卤素。

b. 二氯络碘 (I) 酸铯 $\text{Cs}[\text{ICl}_2] = 330.72$

制法^[8] 将16.8克CsCl用170毫升水溶解，加入12.7克碘基本上加热到沸腾。向此热水溶液通氯气使碘溶解。如通入氯气过剩则生成 $\text{Cs}[\text{ICl}_4]$ ，因此要注意。将溶液冷却就得到结晶。用少量热盐酸可以重结晶，用少量冷盐酸洗涤。

性质 此铯盐为橙色结晶。在密封管中熔点为238℃。在290℃失掉卤素而分解。比 $\text{K}[\text{ICl}_2]$ 稳定。

【1317】 **四氯络碘 (II) 酸盐** [tetrachloriodate(II)] $\text{M}^I[\text{ICl}_4]$

a. 四氯络碘 (II) 氢酸 $\text{H}[\text{ICl}_4] = 269.72$

制法1^[8] $\text{HCl} + \text{ICl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}[\text{ICl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

用6.9毫升浓盐酸（比重1.19）按理论量溶解 ICl_3 （20克）。在冰浴中冷却到过冷却状态，就结晶出 $\text{H}[\text{ICl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

制法2^[9] $\text{I}_2 + 2\text{HCl} + 3\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2(\text{H}[\text{ICl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O})$

向浓盐酸按计算量加碘，往其中通氯气。氯气一直通到溶液中碘的颜色消失，重量至恒重。接着将溶液放到冰浴中冷却，就得到该盐结晶。

性质 该酸四水合物 $\text{H}[\text{ICl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为橙黄色板状结晶。有潮解性。如和饱和水溶液接触时在19℃就熔融。对纸、皮肤有很强的腐蚀性。极不稳定。

b. 四氯络碘 (II) 酸钾 $\text{K}[\text{ICl}_4] = 307.81$

制法1^[10] $\text{K}[\text{IBr}_2] + 2\text{Cl} \longrightarrow \text{K}[\text{ICl}_4] + \text{Br}_2$

将进气管和出气管装到烧瓶上，带旋塞的进气管要接近烧瓶底部。把干燥 $\text{K}[\text{IBr}_2]$ 装入其中，往里通几个小时干燥氯气，生成的溴要及时分离掉。生成的 $\text{K}[\text{ICl}_4]$ 符合计算量。通氯气在几分钟内就可以生成 $\text{K}[\text{ICl}_2]$ ，但再继续通氯气要想得到 $\text{K}[\text{ICl}_4]$ 则需要几个小时。

虽然还有在溶液中制造的方法，但是据说在水溶液中受过剩氯气的作用易于生成 KIO_3 ，得不到纯粹的产品。为了避免向盐酸酸性的

浓碘化钾水溶液添加过量的氯气，要一边控制重量的增加一边通入氯气。这样可以得到收率为70%的 $K[ICl_4]$ 。

性质 该钾盐为金黄色针状结晶。熔点 116°C （在封闭管中）。在空气中即使在室温下也生成 ICl_3 而分解。

c. 四氯络碘（Ⅱ）酸铵 $NH_4[ICl_4]=286.75$

制法^[11] 取0.1摩尔氯化铵用水溶解，加碘（0.05摩尔），在冷却下通入足够的氯气就可得到 $NH_4[ICl_4]$ 。

性质 铵盐为橙红色针状结晶。比重2.563（ -10°C ），熔点约为 125°C 。

d. 四氯络碘（Ⅱ）酸四乙基铵 $[(C_2H_5)_4N][ICl_4]=398.97$

制法^[10] 在冰醋酸中向 $[(C_2H_5)_4N]I$ 的饱和溶液通氯气就可以制备。用乙醇溶解，冷却，通氯气进行重结晶。

性质 该四乙基铵盐为黄色针状结晶。大约在 130°C 就变为暗色。

【1318】 二溴络碘（Ⅰ）酸盐 [dibromiodate(I)] $M^I[IBr_2]$

a. 二溴络碘（Ⅰ）酸钾 $K[IBr_2]=325.81$

制法^[10] $IK + Br_2 \longrightarrow K[IBr_2]$

在冷却下向一定量的微粉状干燥KI加当量的溴。把混合物装到密封烧瓶里放置三天。反应完了后将烧瓶的塞取下，放到装有碘或氢氧化钠的干燥器中，以除去过剩的溴。

性质 该钾盐是具有光泽的红色结晶。在密闭管中于 58°C 熔融，于 180°C 放出卤素而分解。

b. 二溴络碘（Ⅰ）酸铯 $Cs[IBr_2]=419.62$

制法^[10] 26克干燥的微粉状CsI和大约17克溴在密闭烧瓶中反应3小时。打开烧瓶的塞送到干燥器（装有碘或NaOH）里以除去过剩的溴。或者取21.3克CsBr用213毫升水溶解，加入12.7克碘和8克溴。经冷却就可得到该盐的结晶产品。

性质 该铯盐是具有红色光泽的结晶。在空气中稳定，在密闭管中于 $243\sim 248^{\circ}\text{C}$ 熔融，在 320°C 分解失掉卤素。比 $K[IBr_2]$ 稳定。

【1319】 六羟络碘（Ⅶ）盐 [hexahydroxiodine(VII)salt]

$[I(OH)_6]X$

硫酸氢六羟络碘 (VII) $[\text{I}(\text{OH})_6]\text{HSO}_4 = 326.01$

制法^[12] $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow [\text{I}(\text{OH})_6]\text{HSO}_4$

取20克不含杂质的96% H_2SO_4 装到磨口烧瓶里, 加热到50℃, 在搅拌下溶解10克干燥的微粉状 H_5IO_6 。盖上磨口塞。慢慢冷却到0℃, 保持在0℃下静置1夜。析出的结晶在完全隔绝湿气的条件下抽滤, 用 CF_3COOH 洗涤3次。放到素瓷板上在减压干燥器中干燥。

性质 硫酸氢六羟络碘 (VII) 是具有吸湿性的无色结晶。在干燥空气中稳定。易溶于水。

【1320】 二个 (吡啶) 络碘 (I) 盐 $[\text{bis}(\text{pyridine}) \text{ iodine (I) salt}] [\text{I}(\text{py})_2]\text{X}$

a. 氟化二个 (吡啶) 络碘 (I) $[\text{I}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{F} = 304.11$

制法^[13] $\text{AgF} + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{I}_2 \longrightarrow [\text{I}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{F} + \text{AgI}$

在有必需量吡啶的条件下用无水乙腈溶解氟化银, 使其和碘反应。

性质 本氟化物为无色结晶。熔点112~131℃ (分解)。可溶于乙腈。

b. 氟磺酸二个 (吡啶) 络碘 (I) $[\text{I}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{SO}_3\text{F} = 384.16$

制法^[10] 以 AgSO_3F 为原料, 用和氟化物同样的方法制备。

性质 氟磺酸盐为无色结晶。

c. 高氯酸二个 (吡啶) 络碘 (I) $[\text{I}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{ClO}_4 = 384.56$

制法^[14] 碘和 AgClO_4 的吡啶溶液作用就可以制备出来。

性质 该高氯酸盐是无色结晶。在空气中比较稳定。

10.4 硒的络合物

【1321】 六氯络硒 (N) 酸盐 $[\text{hexachloroselenate (N)}] \text{M}_2^+[\text{SeCl}_6]$

a. 六氯络硒 (N) 酸钾 $\text{K}_2[\text{SeCl}_6] = 369.86$

制法^[15] $2\text{KCl} + \text{SeCl}_4 \longrightarrow \text{K}_2[\text{SeCl}_6]$

取5.5克二氧化硒 SeO_2 用盐酸溶解, 或者取4克灰色硒微粉加到50毫升浓盐酸中, 在搅拌下通入氯气, 一直通到开始生成的 SeCl_2 的暗棕色泥状物完全溶解成为黄棕色溶液, 则生成 SeCl_4 溶液。

将15毫升含有0.75克(约10毫摩尔) KCl的浓盐酸溶液加到5毫升上述SeCl₄溶液里。用和下述铵盐的同样方法制备。

性质 该钾盐为黄色八面体结晶。和铵盐相近似。

b. 六氯络硒(Ⅳ) 酸铵 $(\text{NH}_4)_2[\text{SeCl}_6] = 327.75$

制法^[15] $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SeCl}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2[\text{SeCl}_6]$

将5毫升含有5毫摩尔SeCl₄的盐酸溶液加到5毫升含有0.55克(约10毫摩尔) NH₄Cl的水溶液里, 在经常充分振动的条件下于0℃通入氯化氢。当氯化氢达到饱和时, 所要求的铵盐基本上完全沉淀出来。溶液变为无色的溶液。在隔绝湿气的条件下将沉淀过滤。

性质 该铵盐为八面体结晶。在湿气下分解。易溶于水而水解。

10.5 碲的络合物

【1322】 六氯络碲(Ⅳ) 酸盐 [hexachlorotellurate(Ⅳ)]

$\text{M}_2^I[\text{TeCl}_6]$

a. 六氯络碲(Ⅳ) 酸钾 $\text{K}_2[\text{TeCl}_6] = 418.50$

制法^[16] $2\text{KCl} + 4\text{TeCl}_4 \longrightarrow \text{K}_2[\text{TeCl}_6]$

将碲粉末用王水溶解并蒸干, 用尽可能少量的浓盐酸溶解配制成TeCl₄溶液。往该溶液中加入KCl水溶液(对1摩尔TeCl₄加入量不要超过1摩尔)。生成的沉淀受空气中湿气的作用极易分解, 因此过滤要在严密隔绝湿气下进行。

性质 该钾盐为黄色八面体结晶。在空气中分解缓慢, 有湿气时分解非常显著。易溶于水, 水溶液则水解。在盐酸中只溶解不分解。

b. 六氯络碲(Ⅳ) 酸铵 $(\text{NH}_4)_2[\text{TeCl}_6] = 376.39$

制法^[17] $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{TeCl}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2[\text{TeCl}_6]$

取5克二氧化碲用15毫升浓盐酸溶解, 将其浓缩到7.5毫升。往其中加用大约12毫升水溶解3.5克NH₄Cl的溶液(以摩尔计为TeCl₄的2倍)。混合溶液在水蒸汽浴上浓缩则析出结晶。将生成的结晶过滤分离, 送到装有苏打灰的减压干燥器里干燥。得量为8.2~9.6克。

性质 该铵盐为黄色八面体结晶。可溶于水, 但分解生成二氧化碲。在稀盐酸中只溶解, 不分解。