

[美] DARYLE H. BUSCH 主编

无机合成

第二十卷

科学出版社

501/96/40

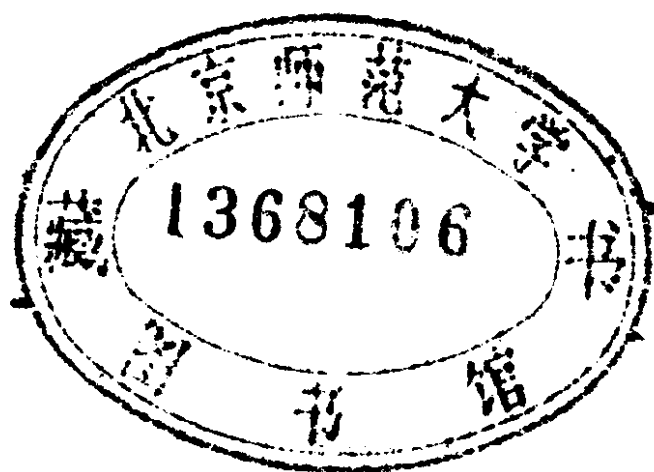
无机合成

第二十卷

〔美〕 DARYLE H. BUSCH 主编

陈声昌 阎世平 袁华堂 译
班月霞 苏兰芳

申泮文 校



科学出版社

1986

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》第二十卷译出的。全书共分七章,包括 57 项合成实验方法。重点介绍了无机化学许多当前极为活跃的领域和较新的合成技术。在每项合成方法之前对合成物作了概括介绍,最后又叙述了合成物的性质和保存方法等。

本书适于化学、化工工作者参考,也可以作为大学化学系、化工系无机化学专业师生的参考书。

Editor-in-Chief Daryle H. Busch
INORGANIC SYNTHESSES Vol. XX
John Wiley & Sons 1980

无 机 合 成

第 二 十 卷

[美] Daryle H. Busch 主编

陈声昌 阎世平 袁华堂 译
班月霞 苏兰芳

申泮文 校

责任编辑 赵世雄

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

*

1986 年 6 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1986 年 6 月第一次印刷 印张: 9 5/8

印数: 0001—3,300 字数: 246,000

统一书号: 13031·3188

本社书号: 4384·13—4

定 价: 2.75 元

译 者 的 话

无机合成是一个广阔的基础理论工作领域，同时它又在科学技术领域内起着重要的作用。翻译《无机合成》这套丛书的目的，是为该方面的研究和教学工作提供重要的参考。本书收入 57 项合成实验方法，包括 150 个单项制备。重点介绍了无机化学许多当前极为活跃的领域和较新的合成技术。在每项合成方法之前对合成物作了概括介绍，最后又叙述了合成物的性质和保存方法等。

参加本卷翻译工作的有南开大学陈声昌、阎世平、袁华堂同志，天津医学院班月霞同志和天津轻工业学院苏兰芳等同志，由申泮文同志负责最后的校核工作。由于译者的水平有限，译文中可能存在着错误和不当之处，恳请读者不吝指正。

原 序

本卷继续了《无机合成》的作用，收入了 57 项合成，包括几乎 150 个单项制备（其中有一些是重要的中间体），涉及到无机化学许多重要的、当前极为活跃的领域。这些领域在本书中分列为七章。第一章提供了一系列以双注入技术和在凝胶中生长晶体为特色的处理固体材料和晶体生长技术的内容。第二章提供了多种不同的令人感兴趣和有用的简比化合物，其中包括如 TeF_4 和 SeO_2F_2 这一类的主族元素衍生物和许多过渡元素衍生物（例如九卤化三铈）、重要的金属铬(III)氧化物(亚铬酸盐)、制备纯净乙酸铜(I)的方法，还有制备无水 PtCl_2 的最简单的方法（这是此化合物在《无机合成》中第三次出现）等。第三章包含了一系列经典配位化合物（铈的乙二胺络合物、铂(II)的 β -二酮基化合物），还有一些仅在最近才引起注意的化合物（铁的腓络合物、一种 CO_2 加成物、若干金属离子的亚磷酸酯络合物等）。第四章提供了许多特殊配体络合物的合成。这些合成包括 Goedken 的包合物、Sargeson 的墓穴状化合物、Marks 的超级酞花青络合物、以及一些隔室配位络合物的实例。第五章很长，是关于在生物学上有重要意义的化合物的合成。着重介绍的范围从金属夹层试剂起，包括合成大环、咕啉络合物和类似物，以及卟啉（包括 Collman 篱笆桩卟啉的 O_2 加合物），直到双氮分子络合物止。第六章和第七章重点介绍了有机金属化合物。第六章包含许多有代表性元素的有机金属化合物（六甲基二硅硒烷、二锗碲烷、二锗氧烷）和多种不同的过渡金属衍生物（例如锰和铈的卤代环戊二烯基络合物，新奇的金属- β -二酮化合物的例子等）。第七章介绍了时新的题材金属簇状化合物、也包括制备几种 Chini 的铈原子簇化合物、第十九卷主编 D. Shriver 合成的一些铁原子簇化合物以及 Seyfeth 合成的 μ_3 -次烷基（三羰基合钴）化合物。

（以下致谢从略）

Daryle H. Busch

目 录

第一章 固态化合物

1. 在凝胶中生长晶体	1
A. 一般实验要求	3
B. 生长晶体的标准技术	4
C. 酒石酸盐	4
D. 碳酸盐	4
E. 硫酸盐	5
F. 使用标准技术的其他实验	5
G. 络合物稀释法	7
H. Liesegang 环	8
2. 在凝胶中生长单晶	10
A. 用标准技术生长酒石酸钙晶体	10
B. 用络合物稀释法生长氯化亚铜晶体	11
3. 用双注入技术生长单晶	12
A. 双注入技术	13
B. 稀土过渡元素氰化物 $\text{Ln} [\text{M}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的单晶	14
C. 高碘酸银(I) $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ 和高碘酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$	16
4. 氯化银晶体	20
5. 部分氧化的铂络合物 一氢双硫酸根四氰合铂酸铷 (3:1:0.46): Rb_3 $[\text{Pt}(\text{CN})_4](\text{SO}_4-\text{H}-\text{O}_4\text{S})_{0.46} \cdot \text{H}_2\text{O}$	22
6. 部分氧化的四氰合铂酸铷-铯(二氟化氢)-氟离子体系	25
A. 四氰合铂酸铷(二氟化氢) (2:1:0.29) 水合物 $\text{Rb}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4](\text{FHF})_{0.29}$ $\cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$	26
B. 四氰合铂酸铷(二氟化氢) (2:1:0.38): $\text{Rb}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4](\text{FHF})_{0.38}$	28
C. 四氰合铂酸铯(二氟化氢) (2:1:0.23): $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4](\text{FHF})_{0.23}$	29
D. 四氰合铂酸铯(二氟化氢) (2:1:0.38): $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4](\text{FHF})_{0.38}$	31
E. 氟化四氰合铂酸铯 (2:1:0.19): $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{F}_{0.19}$	33

第二章 简比化合物

7. 四氟化碲·····	36
8. 四氟氧化硫·····	37
9. 二氟化硒酐·····	39
10. 五氟氧合碲(VI)酸氢·····	42
11. 使用竖管反应器通过直接氯化反应制备五氯化铯和挥发性金属氯化物·····	45
12. 九氯化三铯·····	48
13. 九卤化三铯·····	50
A. 四乙酸根二氯合二铯·····	50
B. 九氯化三铯·····	51
C. 九溴化三铯和九碘化三铯·····	51
14. β -氯化铂(II)·····	52
15. 二价金属和铬(III)的混合氧化物(亚铬酸盐)·····	54
A. 氧化铯铬(III)·····	55
B. 金属(II)与钾的混合氯化物·····	56
C. 二价金属和铬(III)的混合氧化物·····	56
16. 乙酸铜(I)·····	58

第三章 配位化合物

17. 含有顺式-双(乙二胺)合铯(III)物种的化合物·····	61
A. 高氯酸双(乙二胺)(草酸根)合铯(III)·····	62
B. 硝酸顺式-双(乙二胺)二硝基合铯(III)·····	64
C. 氯化顺式-二氯双(乙二胺)合铯(III)水合物·····	65
18. 四羟基二氧合铯(VI)酸钾和氯化反式-双(乙二胺)二氧合铯(VI)·····	66
A. 四羟基二氧合铯(VI)酸钾·····	66
B. 氯化反式-双(乙二胺)二氧合铯(VI)·····	67
19. 双[2-乙基-2-羟基丁酸根(2-)]一氧合铬酸钠·····	69
20. 双(β -二酮基)合铂(II)络合物·····	71
A. 储备溶液的制备·····	72
B. 双[2,4-戊二酮基(1-)]合铂(II)·····	72
C. 双[1,1,1-三氟代-2,4-戊二酮基(1-)]合铂(II)·····	73
D. 双[1,1,1,5,5,5-六氟代-2,4-戊二酮基(1-)]合铂(II)·····	74

21. 铁的三甲基膦络合物	76
A. 二氯双(三甲基膦)合铁(II)	76
B. 四(三甲基膦)合铁	78
C. (二氧化碳-C,O) 四(三甲基膦)合铁	81
22. d^8 过渡金属的五(亚磷酸三甲酯)络合物	84
A. 双(四苯基硼酸)五(亚磷酸三甲酯)合镍(II)	84
B. 双(四苯基硼酸)五(亚磷酸三甲酯)合钡(II)	85
C. 四苯基硼酸五(亚磷酸三甲酯)合铈(I)	86
D. 五(亚磷酸三甲酯)合铁(0)	87
E. 五(亚磷酸三甲酯)合钨(0)	89
F. 四苯基硼酸五(亚磷酸三甲酯)合钴(I)	89
23. 碘化铝和吡啶及有关碱的络合物	91
A. 三碘三(吡啶)合铝的制备	92

第四章 复杂螯合配体的络合物

24. 金属离子的笼状化合物: 钴的墓穴状化合物	94
A. 三氯化[(双环)6,6,6]烷-1,3,6,8,10,13,16,19- N_3 合钴	95
25. 通过三(2,3-丁二酮二脞)金属络合物与甲醛的反应生成的笼状螯合物: [5,6,14,15,20,21-六甲基-1,3,4,7,8,10,12,13,16,17,19,22-十二氮杂四环[8.8.4.1 ^{3,17} .1 ^{8,12}]二十四-4,6,13,15,19,21-己烯- $N^4,N^7,N^{13},N^{16},N^{19},N^{22}$]合金属(n^+)四氟硼酸盐	96
26. 隔室配体	100
A. 5,9,14,18-四甲基-1,4,10,13-四氮杂环十八烷-5,8,14,17-四烯-7,16-二酮, H_4daen (I)	101
B. [5,9,14,18-四甲基-1,4,10,13-四氮杂环十八烷-5,8,14,17-四烯-7,16-二酮(2-)- N^1,N^4,O^7,O^{16}]合铜(II), $Cu(H_4daen)$ (II)	102
C. [[6,6'-(乙二氮基)双(2,4-庚二酮基)](2-)- $N,N',O^4,O^{4'}$]合铜(II), $Cu(H_2daen-N_2O_2)$ (III)	103
D. μ -{[6,6'-(乙二氮基)双(2,4-庚二酮基)](4-)- $N,N',O^4,O^{4'}:O^2,O^{2'},O^4,O^{4'}$ }合二铜(II), $Cu_2(daaen)$ (IV)	105
E. 一水- μ -[[6,6'-(乙二氮基)双(2,4-庚二酮基)](4-)- $N,N',O^4,O^{4'}:O^2,O^{2'},O^4,O^{4'}$]合铜(II)氧钒(IV), $CuVO(daaen)(H_2O)$, (V)	106
27. [[7,12,21,26-二亚氨基-19,14:28,33:35,5-三氮5H-五苯并[c,h,m,r,w][1,6,11,16,21]-五氮杂环二十五酸根](2-)]-合二氧	

铀(VI),(超级酞花青铀酰)	108
-----------------------	-----

第五章 有生物作用的化合物

28. 金属夹层试剂: (2,2':6',2''-联三吡啶)合铂(II)的硫醇基络合物...	113
A. 二水合氯化一氯(2,2':6',2''-联三吡啶)合铂(II), [Pt(terpy)Cl]Cl · 2H ₂ O	114
B. 硝酸(2-羟基乙硫醇基-S)(2,2':6',2''-联三吡啶)合铂(II), [Pt(terpy)(SCH ₂ CH ₂ OH)]NO ₃	115
C. 硝酸(2-氨基乙硫醇基-S)(2,2':6',2''-联三吡啶)合铂(II), [Pt(terpy)(SCH ₂ CH ₂ NH ₂)](NO ₃) ₂ 和其它(2,2':6',2''-联三吡啶)(硫醇基)合铂(II)络合物	117
29. 饱和的无取代的四氮大环配体和它们的钴(III)络合物	118
A. 1,4,7,10-四氮杂环十三烷([13] ane N ₄)	119
B. 1,4,8,12-四氮杂环十五烷([15] aneN ₄)	121
C. 1,5,9,13-四氮杂环十六烷([16]aneN ₄)	122
D. 氯化反式-二氯([15] aneN ₄)合钴(III), (I)-和 (II)-高氯化-反式-二氯([16]aneN ₄)	125
30. [7,16-二氢-6,8,15,17-四甲基二苯并[<i>b</i> , <i>i</i>]-[1,4,8,11] 四氮杂环十四己烯基(2-)]合镍(II), [5,7,12,14-Me ₄ -2,3:9,10-二苯并[14]-己烯基(2-) N ₄]合镍(II)和中性大环配体	129
A. [5,7,12,14-Me ₄ -2,3:9,10-二苯并[14]己烯基(2-)N ₄]合镍(II)	130
B. 5,7,12,14-Me ₄ -2,3:9,10-二苯并[14]己烯基 N ₄ 配体	132
31. 制备钼和钨的氮分子络合物	134
A. 双(乙腈)四氯合钼(IV), [MoCl ₄ (CH ₃ CN) ₂]	135
B. 四氯双(四氢呋喃)合钼(IV), [MoCl ₄ (THF) ₂]	136
C. 三氯三(四氢呋喃)合钼(III), [MoCl ₃ (THF) ₃]	137
D. 反式-双(氮分子)双[乙撑双(二苯基膦)]合钼(0), 反式-[Mo(N ₂) ₂ (Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂]	138
E. 四氯双(三苯基膦)合钨(IV), [WCl ₄ (PPh ₃) ₂]	140
F. 四氯[乙撑双(二苯基膦)]合钨(IV), [WCl ₄ (Ph ₂ POCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂]	141
G. 反式-双(氮分子)双[乙撑双(二苯基膦)]合钨(0), 反式-[W(N ₂) ₂ (Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂]	142
32. 双[2,3-丁二酮肟基(1-)]合钴络合物	144
A. 一溴双[2,3-丁二酮二肟基(1-)](二甲硫醚)合钴(III)	145

B. 一溴双[2,3-丁二酮二脞基(1-)](4-特丁基吡啶)合钴(III).....	147
C. 双[2,3-丁二酮二脞基(1-)](4-特丁基吡啶)(2-乙氧基乙基)合钴(III)...	148
D. 双[2,3-丁二酮二脞基(1-)](4-特丁基吡啶)(乙氧基甲基)合钴(III) ...	150
33. 钴胺素和钴宾酰胺	152
A. 甲基钴胺素	154
B. 羟基钴胺素	156
C. (2,2-二乙氧基乙基)钴胺素	157
D. 二氰基钴白润酸七甲酯	158
E. 高氯酸一水一氰基钴白润酸七甲酯	159
F. 高氯酸一水一甲基合钴白润酸七甲酯	160
34. 金属卟吩化合物	162
A. [5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩基(2-)]合镍(II)	162
B. [5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩基(2-)]合氧钒(IV)	164
C. [2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩基(2-)]合镁(II)	165
35. 铁卟吩类化合物	167
A. 一氯[原卟啉酸(2-)]二甲酯]合铁(III),一氯[7,12-二乙烯基-3,8,13,17- 四甲基-21H,23H-卟吩-2,18-二丙酸(2-)]二甲酯]合铁(III)	169
B. 一氯[八乙基-21H,23H-卟吩基(2-)]合铁(III)	171
C. 一氯[中卟啉基(2-)]合铁(III), (中氯化血红素 IX), 一氯[7,12-二甲基- 3,8,13,17-四甲基-21H,23H-卟吩-2,18-二丙酸根(2-)]合铁(III)	172
D. ^{57}Fe 与卟啉的嵌合反应	174
36. 金属酞菁和苯并卟吩	176
A. [1,4,8,11,15,18,22,25-八甲基-29H,31H-四苯并[<i>b,g,l,q</i>]卟吩基(2-)] 合钴(II)	177
B. [1,4,8,11,15,18,22,25-八甲基-29H,31H-四苯并[<i>b,g,l,q</i>]卟吩]	179
C. 酞菁合二锂	180
D. [酞菁基(2-)]合铁(II)	182
37. (二氧)(N-甲基咪唑)[(全顺式)-5,10,15,20-四[2-(2,2-二甲基 丙酰胺基)苯基]卟啉基(2-)]合铁(II)	183
A. 5,10,15,20-四(2-硝基苯基)卟啉, H_2TNPP	184
B. 5,10,15,20-四(2-氨基苯基)卟啉, H_2TAPP	185
C. 全顺式 H_2TAPP 的分离	186
D. 全顺式-5,10,15,20-四[2-(2,2-二甲基丙酰胺基)苯基]卟啉, H_2TpiVPP ...	188
E. 一溴{(全顺式)-5,10,15,20-四-[2-(2,2-二甲基丙酰胺基)苯基]卟啉基 (2-)}合铁(III); $[\text{Fe}(\text{全顺式})-\text{TpiVPP}]\text{Br}$	189

- F. 双(N-甲基咪唑)[(全顺式)-5,10,15, 20-四[2-(2, 2-二甲基丙酰胺基)-
苯基]卟啉基(2-)]合铁(II), Fe (全顺式-TpivPP) (N-MeC₃H₃N₂)₂ 190
- G. (二氧)(N-甲基咪唑)(全顺式)-5,10,15,20-四[2-(2,2-二甲基丙酰胺基)-
苯基]卟啉基(2-)]合铁(II), Fe(全顺式-TpivPP)(N-MeC₃H₃N₂)(O₂) ... 191

第六章 有机金属化合物

38. 硒和碲的甲硅烷基和甲锗烷基化合物 193
- A. 六甲基二硅硒烷和六甲基二硅碲烷, [双-(三甲基甲硅烷基) 硒和双-(三
甲基甲硅烷基) 碲] 195
- B. 二锗硒烷和二锗碲烷 (二甲锗烷基硒和二甲锗烷基碲) 197
39. 二锗醚和1,3-二甲基-1,1,3,3-四甲基,和六甲基二锗醚 199
- A. 二甲锗醚 201
- B. 1,3-二甲基-1,1,3,3-四甲基和六甲基二甲锗醚 202
40. 二- μ -氯-二氯双(乙烯)合二铂(II), 二- μ -氯-二氯双(苯乙烯)合二
铂(II)和二- μ -氯-二氯双(1-十二碳烯)合二铂(II) 205
- A. 反式-二氯(乙烯)(吡啶)合铂(II) 205
- B. 二- μ -氯-二氯双-(乙烯)合二铂(II) 206
- C. 二- μ -氯-二氯双(苯乙烯)合二铂(II) 207
- D. 二- μ -氯-二氯双(1-十二碳烯)合二铂(II) 207
41. 二溴二甲基铂(IV)和二羟基二甲基铂(IV)倍半水合物 210
- A. 二溴二甲基铂(IV) 210
- B. 二羟基二甲基铂(IV)倍半水合物 212
42. 锰和铑的卤代环戊二烯基络合物 213
- A. 四氯代-5-重氮基-1,3-环戊二烯 215
1. 四氯代-2,4-环戊二烯-1-腈 C₅Cl₄NNH₂ 的制备 215
2. 四氯代-5-重氮基-1,3-环戊二烯 C₅Cl₄N₂ 的制备 216
- B. 5 重氮基-1,3-环戊二烯, C₅H₄N₂ 217
- C. (一氯代四苯基- η^5 -环戊二烯基)(η^4 -1, 5-环辛二烯)合铑, Rh(η^5 -C₅Ph₄
·Cl)(cod) 217
- D. (一溴代四苯基- η^5 -环戊二烯基)(η^4 -1, 5-环辛二烯)合铑, Rh(η^5 -C₅Ph₄
·Br)(cod) 和二羰基(氯代四苯基- η^5 -环戊二烯基)合铑, Rh(η^5 -C₅Ph₄Cl)
·(CO)₂ 218
- E. (氯代- η^5 -环戊二烯基)(η^4 -1,5-环辛二烯)合铑, Rh(η^5 -C₅H₄Cl)(cod) ... 218
- F. 三羰基(一氯代- η^5 -环戊二烯基)合锰, Mn(η^5 -C₅H₄Cl)(CO)₃ 219

G. (一溴代- η^3 -环戊二烯基)三羰基合锰, $\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})(\text{CO})_3$	219
H. 三羰基(一碘代- η^3 -环戊二烯基)合锰, $\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_4\text{I})(\text{CO})_3$	220
I. 五羰基(五氯代- η^1 -环戊二烯基)合锰, $\text{Mn}(\eta^1\text{-C}_5\text{Cl}_5)(\text{CO})_5$	220
J. (一溴四氯代- η^1 -环戊二烯基)五羰基合锰, $\text{Mn}(\eta^1\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{Br})(\text{CO})_5$	221
K. (η^4 -1,5-环辛二烯)(五氯代- η^3 -环戊二烯基)合铑, $\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_5\text{Cl}_5)(\text{cod})$...	221
L. 三羰基(五氯代- η^3 -环戊二烯基)合锰, $\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{Cl}_5)(\text{CO})_3$	222
M. (一溴四氯代- η^3 -环戊二烯基)三羰基合锰, $\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{Br})(\text{CO})_3$	222
43. (η^6 -苯)(η^5 -环戊二烯基)合钼和 (η^6 -苯)(η^5 -环戊二烯基)合钨的 衍生物	224
A. (η^6 -苯)(η^5 -环戊二烯基)合钼	225
B. (η^6 -苯)氯(η^5 -环戊二烯基)合钼	226
C. (η^6 -苯)溴(η^5 -环戊二烯基)合钼	227
D. (η^6 -苯)碘(η^5 -环戊二烯基)合钼	227
44. 顺式-[乙酰基四羰基(1-羟基-亚乙基)]合铈(顺式-二乙酰基氢四羰基合铈)	229
A. 乙酰基五羰基合铈	230
B. 顺式-[乙酰基四羰基(1-羟基亚乙基)]合铈(顺式-二乙酰基氢四羰基合铈)	231
45. 顺式-[乙酰基(1-氨基亚乙基)-四羰基合铈], [顺式-(乙酰亚胺)(乙酰基)-四羰基合氢化铈]	233
46. 含双(膦)的钴氢络合物	236
A. 负氢离子双[顺式-双二(苯基膦基)乙烯]合钴(I)	236
B. 负氢离子双[双(二苯基膦基)乙烷]合钴(I)	237

第七章 金属原子簇络合物

47. 三- μ -羰基九羰基合四铑 $\text{Rh}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})_3$	239
48. μ_6 -碳-九- μ -羰基-六羰基合六铑酸(2-)二钾, $\text{K}_2[\text{Rh}_6(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_6\text{-}\mu_6\text{-C}]$	242
49. 二- μ -羰基-八- μ_3 -羰基-二十羰基合十二铑酸(2-)钠, $\text{Na}_2[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{20}(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})_8]$	246
50. 十一羰基氢基合三铁酸(1-) μ -氮双(三苯基磷)(1+), $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]$	249
51. 十一羰基合三铁酸(2-)双[μ -氮双(三苯基磷)(1+)], $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$	253

52. 钴有机原子簇络合物, μ_3 -次烷基-三(三羰基合钴)化合物	256
53. μ_3 -次甲基-三(三羰基合钴)和 μ_3 -苯次甲基-三(三羰基合钴)	259
A. μ_3 -次甲基-三(三羰基合钴)	260
B. μ_3 -苯次甲基-三(三羰基合钴)	261
54. μ_3 -[(乙氧基羰基)次甲基]-三(三羰基合钴)和 μ_3 -{[(甲胺基)羰基]次甲基}-三(三羰基合钴)	263
A. μ_3 -[(乙氧基羰基)次甲基]-三(三羰基合钴)	264
B. μ_3 -{[(甲胺基)羰基]次甲基}-三(三羰基合钴)	266
55. μ_3 -(氯次甲基)-三(三羰基合钴)和 μ_3 -[(<i>t</i> -丁氧基羰基)次甲基]-三(三羰基合钴)	267
A. μ_3 -(氯次甲基)-三(三羰基合钴)	268
B. μ_3 -[(<i>t</i> -丁氧基羰基)次甲基]-三(三羰基合钴)	269
56. 四羰基双- μ -(2-甲基-2-丙硫醇基)合二铈(I)	271
57. 十羰基- μ -[乙硼烷(6)]- μ -氢合三锰	275
更正	279
物名索引	281
化学式索引	288

第一章 固态化合物

1. 在凝胶中生长晶体

撰稿人: A. F. ARMINGTON¹⁾ 和 J. J. O'CONNOR¹⁾

在凝胶介质中生长晶体是一种相当古老的方法,大约在 60 年前就已经取得了某些卓有成效的进展。Holmes^[1]曾对本课题早期的许多工作写过一篇评论。这种初始的兴趣过去之后,除了由于好奇,本课题的研究几乎进入停滞状态,直到后来 Henisch 等人^[2]发表了一篇文章,对此类型晶体生长的兴趣才得到复苏。此后有关本课题的论文已发表了约 100 篇。

在所有的晶体生长技术中,凝胶生长是最容易和费用最少的,因为它仅使两种物料在凝胶介质中反应,生成了一种在凝胶中结晶的产物。最简单的操作是将一种反应物与凝胶相混合,然后令凝胶在一支试管中(不要倒满)凝冻。将另一反应物的水溶液加到试管中凝固的胶冻上面。反应物通过凝胶进行扩散,直到它们发生接触,然后它们生成一种不溶的产物而以晶体的形式沉积出来。在第二种常用方法中,在一支 U 形管中部分充以中性凝胶并令其冻结。此处所谓中性是指在凝胶中未加入任何试剂。两种反应物是放在 U 形管相对两侧的凝固胶冻之上的,反应也是通过扩散来进行的。用这两种方法生成的晶体在品质和大小上都是相似的。

最常用的介质是硅胶²⁾,人们曾用过多种其它凝胶,但成功的

1) HQ Rome Air Development Center (AFSC), Deputy for Electronic Technology, Solid State Sciences Division, Hanscom, AFB, MA01731.

2) 二氧化硅凝胶,因为习惯上已通称为硅胶,故从俗。——译者注

不多,显然,这是由于凝胶的结构不同造成的。Henisch^[3]对各种不同凝胶作了比较详细的介绍。

用这种方法来生长晶体必须满足若干化学条件。首先,所选用的反应物必须能溶于溶剂中(通常是水),而产物必须相对地不溶于此同一种溶剂中。产物晶体又须有一定的溶解度以便能生长出可观大小的晶体。虽然有人认为这与产物的过饱和有关,但确切的机理尚不清楚。第二个条件是,在反应溶液的存在下所用凝胶必须保持稳定,并且不得与这些溶液或生成的产物发生反应。硅胶在酸性溶液中是最稳定的,但在 pH 很大于 8 时会趋于溶解。在这种情况下会同螯合试剂发生问题,因为这些试剂最适用于高度碱性的溶液中,而硅胶在此种溶液中是不稳定的。如果 pH 值略高于 8 (最高到 10),则仍能生成某些晶体,但靠近碱性溶液-硅胶界面上的硅胶会开始分解,有时人们需要争取时间去获取晶体生长,在凝胶本身溶解之前将晶体从凝胶中取出。

凝胶对晶体生长的影响作用还未完全弄清楚。看来凝胶的主要作用是使扩散速度降低,它使晶体以比较慢的速度进行生长。人们一般认为凝胶实际上并未与所含的溶液发生反应,但有可能的是它对溶液所能达到的饱和度发生了某种影响。凝胶在形成晶核过程中所起的作用也是不清楚的,但 Henisch^[3] 和 Armington^[4] 等人曾对形成晶核的过程进行过若干观察。

在简单实验中生成的晶体都是很微小的。大部分实验生成的晶体沿长轴不超过 5 毫米,但酒石酸盐为例外,它们的晶体生长的长度至少可达 2 厘米。采用较特殊的装置曾生长出若干较大的晶体^[5],或在某些情况中使用较大的试管并令其生长较长的时间,也能生长出大的晶体^[6]。对于大多数工作来说使用 50 毫升试管是适宜的。

尽管有一些困难,凝胶法有两种明显的优点。第一,由于晶体是在室温或接近于室温下生长的,没有受热应力,因而凝胶生长的晶体在某些工作中应比高温生长的晶体有较好的性能。第二,本法简单易行和成本低廉。

A. 一般实验要求

有两种方法生成硅胶。最常用的方法是将商品水玻璃(比重 1.06)与等量的 1N 酸(常常是盐酸或醋酸)相混合,并令凝胶冻结 2 天。一种比水玻璃更好的试剂是 500 毫升水与 244 克 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 相混合的实验室备用溶液,因为商品溶液的组成和纯度都是有变化的。作者主张用一种改进的方法^[7],即用硅酸钠溶液来滴定酸溶液以产生某一特定的 pH 值。pH 值对凝胶有两方面的影响^[8]。第一,pH 值强烈地影响着凝胶的冻结速度。pH 值大于 5 的凝胶会在几分钟内凝冻,而 pH 值为 3 的凝胶需要有数日的凝冻时间。第二,pH 值为 3 的凝胶绝不会像 pH 值略高的凝胶凝冻得那么结实。作为一般规律,凝胶的结实程度(或 pH 值)并不会明显改变生长结果。不过对此也有例外情况,特别是酒石酸盐晶体的生长^[3]。应该注意的是,生成得太快的凝胶常常是脆的。曾有人研究过凝胶的陈化,即在加入反应物溶液之前令凝胶凝冻一段时间^[9],但没有肯定性的结果。

用这种方法生成的绝大多数晶体的纯度都是相当高的;除非有意掺杂,用此法得到的晶体一般仅含百万分之几的杂质(原子级)。在溶液中存在的钠离子不会进入到生长着的晶体中。有些研究者在反应之前令钠离子扩散进入溶液上方的蒸馏水中来除去钠,但这是不必要的。作者通过 0.45 微米微孔过滤器将所有的溶液过滤^[7]以除去那些可能成为晶核的较大粒子,但没有迹象表明这对结果有多大的影响。

最后一个注意事项是引发反应时在胶体之上加入溶液的问题。凝胶是极易破碎的,特别是在低 pH 下生成的凝胶。最好是用一支移液管来加入溶液。这样你可以先加几滴溶液把凝胶覆盖住,这会保护住凝胶的表面,然后再慢慢地加入其余部分的溶液。

下面几节里包括了已进行过的三种类型反应:(1)标准生长技术,(2)络合物稀释法,和(3)还原生成金属型晶体或树枝晶

体。

B. 生长晶体的标准技术

前一节的论述适用于这种技术，并且是一种到目前为止最常用的技术。实验可在一支试管中进行，在凝胶冻结之前，在其中先加入一种反应物，或在一支U形管中用一种中性凝胶将反应物分隔开。这种技术依情况的不同而能给出较好的结果。例如酒石酸盐在试管中就能产生较好的结果。

C. 酒石酸盐

虽然选择了酒石酸钙作为示例来阐述标准技术(参看下面的合成)，但是在过去的几年中人们曾程度不同地成功地研究了许多其它酒石酸盐晶体的生长^[3,8]。Kachi^[8]曾报道过酒石酸铁、铜和锌晶体的生长，他基本上是按照本文中记述的酒石酸钙的操作手续进行的。这些实验是在室温下进行的，所用的摩尔浓度与酒石酸钙相同，产生了尺寸以厘米计的晶体，但不知他所用的反应时间。这一工作是 Henisch^[3]以前报道过的研究工作的继续，Henisch 也提到用钴、铈和铍等离子作为酒石酸盐晶体生长的可能反应物。在室温下使用同样的浓度曾已获得酒石酸铅的小晶体。

D. 碳酸盐

有些工作者曾报道过碳酸盐晶体的生长。人们对碳酸钙曾付以最多的注意力^[11-13]，也曾有人报道过其它碳酸盐仅生成很小的晶体^[13]。碳酸钙的方解石变体的生成已有很完善的文献报道。最令人满意的方法是在室温下使用U形管，用1M醋酸滴定0.5M硅酸钠来生成一种中性凝胶。pH值必须是较高的(6—8)以防止生成硅酸钙。在第一周内就生成了晶体，并在约六周内晶体达