第一版序

近年來，無機化學有令人振奮之復興，自不待言。現各學府中及工業界中對於無機化學之研究，甚爲風行，研究論文及評述之數量，增加異常迅速。

雖然如此，但關於化學之許多新發展，尤以解釋無機化合物中之鍵結及反應性等近代理論之進步，尚乏一部內容豐富之高等無機化學教科書。作者等積5—10年講授此課程之經驗，撰成此書；目的即在供應上述需要。吾人之希望，本書能在近代無機化學方面，對於現時代之學生，提供健全之基礎並激發其興趣，因學校及工業界研究室中，仍極缺乏此方面之熟練人員故也。

本書內容，包括所有已知元素及其化合物之化學，對於結構化學及原子價理論，尤以配基場理論（ligand field theory）等之最近進展，均詳予闡述並討論之。本書對於英國之大學B.Sc 級學生，及美國之大學四年級學生或第一年研究生，均能使其獲相當之心得。另據吾人之經驗，習讀本書約需80次課程講演，即可完成之。

承諸位同仁，閱讀原稿，並賜指正，感荷良深。然最後定稿中之任何疏忽及錯誤，仍屬作者自行負責。又承諸作者及出版家惠允自彼等之論文中翻印圖表，謹此致謝。此外吾人在製備稿件時，承C.M.-Ross 小姐及A. B. Blake 夫人之協助，敬表謝忱。

卡　香　　危肯生

麻薩諸塞州，劍橋鎮　　英國・倫敦

高等無機化學　　目次

第一冊

第一篇　普通理論

第一章　原子之電子結構……1
第二章　離子物質之本性……35
第三章　化學鍵結之本性……61
價鍵(VB)理論……61
分子軌域(MO)理論……87
第四章　原子、分子、化學鍵之性質……105
第五章　配位化合物……134
錯合物之結構式，異構性及命名法……154
錯離子在溶液中之安定性……164
錯離子反應之動力學與機構……174

第二篇　非過渡性元素

第六章　氫……215
概述……215
氫負離子化合物與氫錯離子……223
氫鍵……233
氫原子及氫分子之特殊性質……242
水中質子酸之強度……245

第七章 第一短週期元素…… 259
第八章 鋰…… 267
概述…… 267
元素…… 271
鋰化合物…… 272
第九章 鈹…… 278
概述…… 278
元素…… 282
鈹化合物…… 283
第十章 硼…… 290
概述…… 290
元素…… 294
硼化合物…… 295
第十一章 碳…… 335
概述…… 335
元素…… 338
碳化合物…… 345
簡單分子化合物…… 348
有機金屬化合物…… 363

高等無機化學　　目次

第二冊

第十二章　氮……373
概述……373
元素……380
氮化合物……382
第十三章　氧……417
概述……417
元素……425
氧化合物……430
第十四章　氟……446
概述……446
元素……450
氟化合物……451
第十五章　非過渡元素化合物之立體化學與鍵結……463
八隅體原子之鍵角……464
原子價層超過八電子者之鍵角……473
複鍵結……483
第十六章　第Ⅰ族元素：Na, K, Rb, Cs ……489
概述……489

元素…… 491
第Ⅰ族元素之化合物…… 495
第十七章 第Ⅱ族元素：Mg, Ca, Sr, Ba, Ra …… 503
概述…… 503
元素…… 505
第Ⅱ族元素之化合物…… 507
第十八章 第Ⅲ族元素：Al, Ga, In, Tl…… 514
概述…… 514
元素…… 516
叁價狀態之化學…… 517
低價化合物…… 536
第十九章 第Ⅳ族元素：Si，Ge，Sn，Pb …… 543
概述…… 543
元素…… 551
第Ⅳ族元素之化合物…… 554
第二十章 第Ⅴ族元素：p，As，Sb，Bi …… 583
概述…… 583
元素…… 587
二元化合物…… 590
其他化合物…… 604
含氧陰離子…… 613
第二十一章 第Ⅵ族元素：S，Se，Te，Po …… 627
概述…… 627
元素…… 630
二元化合物…… 637
含氧酸…… 657
氧鹵化物及鹵氧酸…… 669
第二十二章 第Ⅶ族元素：Cl，Br，I，At …… 677

概述…… 677
元素…… 679
氧化物，含氧酸及其鹽類…… 684
鹵化物及鹵錯合物…… 695
鹵素之正氧化態…… 701
鹵素間化合物…… 707
第二十三章 鈍氣…… 717
元素…… 717
鈍氣之化學…… 720
第二十四章 鋅鎘汞…… 729
概述…… 729
元素…… 723
鋅及鎘之化合物…… 734
汞之化合物…… 743

高等無機化學　　目次

第三冊

第三篇　過渡元素化學

第二十五章　過渡元素總論 ……757
電子結構……757
化學物質之磁性……765
施光活性……781
金屬——金屬鍵 ……789
第二十六章　過渡金屬錯合物電子結構：配基場理論……799
概述……799
靜電晶體場理論……801
軌域岐裂之結果及應用……807
共價及修正晶體場理論（ACFT）之驗證……840
分子軌域理論……847
諸理論之比較……866
第二十七章　π－受體（π－酸）配基錯合物……869
一氧化碳錯合物……871
其他π－受體配基錯合物……902
廣義之π體系配基……918
第二十八章　過渡金屬之有機化合物……925

第二十九章　第一過渡系元素……973
概述……973
29-A　鈦……977
29-B　釩……990
29-C　鉻……1004
29-D　錳……1025
29-E　鐵……1042
29-F　鈷……1063
29-G　鎳……1083
29-H　銅……1102

高等無機化學　　目次

第四冊

第三十章　第二及第三過渡系元素 ……1123
與第一過渡系之一般比較 ……1123
30-A　鋯及鉿 ……1128
30-B　鈮及鉭 ……1136
30-C　鉬及鎢 ……1153
30-D　鎝及錸 ……1196
30-E　鉑金屬 ……1223
30-F　釕及鋨 ……1241
30-G　銠及銥 ……1264
30-H　鈀及鉑 ……1282
30-I　銀及金 ……1303
第三十一章　鑭系；鈧及釔 ……1321
三價態鑭系元素及釔之化學 ……1332
鈧之化學 ……1338
Ⅳ氧化態 ……1340
Ⅱ氧化態 ……1344
第三十二章　錒系元素 ……1351
鋂 ……1367
釷 ……1369

鐨……1374
鈾……1377
鎄，鈰，鋂……1389
超鋂元素……1399
附錄：
A．能量單位……1406
B．能階圖……1408
英文索引……1414
中文索引……1449

第三十章

第二及第三過渡系元素

與第一過渡系之一般比較

一般而論、同族之第二及第三過渡系元素，化學性質相似。但二者皆與其較輕之同族元素之間，則性質迥異。茲舉數例以解釋此通則。Co^{II}雖可構成甚多四面體及八面體錯合物，且爲水溶液化學中特有之價態；但Rh^{II}及Ir^{II}者則甚稀少，且係非重要價態。同理，Mn^{2+}離子極爲安定，但Tc及Re之二價態僅于少數錯合物中見之。Cr^{III}可構成極多陽離子性之氨錯合物，爲其化學中最著項目之一；但Mo^{III}及W^{III}在任何狀況下，皆非甚安定之價態，僅能構成少數之錯合物，且無一者能特別安定存在。再者Cr^{VI}之物種爲強氧化劑而化學範圍欠廣；然Mo^{VI}及W^{VI}則十分安定，且可形成多核含氧陰離子之廣範系列。

此並非謂三個過渡系元素之間，缺乏適當相似之處。例如，Rh^{III}錯合物化學通常與Co^{III}者十分相似，又二者相同氧化態錯合物之光譜中，配基帶（ ligand field bands ）相似。然而，整體論之其間有一貫之差異，上述之比較僅爲特別明顯之處。

茲將第二及第二過渡系元素之游離電位，列於表30－1中。

表 30-1　第二及第三過渡系元素游離電位（ev）

元素	原子序	第一	第二	第三	第四	第五	第六	第七	第八	第九	第十
Zr	40	6·95	14·03	24·11	33·99	83	98·8	118	143	163	181
Nb	41	6·77	13·5	28·1	38·3	49·5	103	125	145	172	193
Mo	42	7·18	15·2	27·0	40·5	56	72	125	153	174	204
Tc	43	7·45	15	29	43	59	76	94	162	184	206
Ru	44	7·5	16·4	28·6	46·5	63	81	100	119	194	217
Rh	45	7·7	18·1	31 0	45·6	67	85	105	126	147	228
Pd	46	8·33	19·9	33·4	48·8	66	90	110	132	155	178
Ag	47	7·574	22·0	39·7	52	70	89	116	139	167	187
Hf	72	5·5	14·9	21	31						
Ta	73	6		22·3	33·1	45					
W	74	7·98	14	24·1	35·4	48	61				
Re	75	7·87	13·1	26·0	37·7	51	64	79			
Os	76	8·7	15	25	40	54	68	83	99		
Ir	77	9·2	16	27	39	57	72	88	104	121	
Pt	78	8·96	18·56	28·5	41·1	55	75	92	109	127	146
Au	79	9·223	20·1	30·5	43·5	58	73	96	114	133	153

關於此兩系元素之某些重要特性及其與第一系相對應之特性比較，茲分述如下：

1. 半徑。關於較重之過渡原子及離子之半徑，除少數例證外，多數尚未十分知悉。另有一重要特性爲鑭系諸元素依次填充 4*f* 軌域時，可促使原子及離子之大小，作有規則之收縮，稱爲鑭系反縮（lanthanide contraction）。於是，第二與第三系相較：後者由于

電子數增加及具有較高之主量子數，所預期之半徑增大率；幾乎恰被此反縮作用所抵銷。一般而論，各族中兩個較重之原子間，原子及離子之大小相差甚少。而第一過渡系中相應之原子及離子，皆屬較小。（有關鑭系反縮將於第1325頁討論之）

2　氧化態。關于較重之過渡元素，彼等之較高氧化態的安定性，通常皆遠超於第一過渡元素者。因此Mo，W，Tc，Re　等元素所構成之高價含氧陰離子，皆不易被還原，例如MoO_4^{2-}。而第一過渡元素有相似之化合物存在時，皆爲強氧化劑。又較重之元素可構成許多高價化合物，例如RuO_4，WCl_6，PtF_6等，輕元素則乏類似者。同時，錯合物化學及低價（尤以Ⅱ及Ⅲ價）水合離子化學，爲較輕元素化學之主要部分，而對于大多數輕重元素，則少重要性。

3　水溶液化學。對於任何較重之過渡元素，其低價態及中等價態之水合離子，通常皆未予個別論述，亦乏重要性；其中若干（例如Zr，Hf，Re等），似不能構成任何簡單陽錯離子。雖然有些（例如Ru，Rh，Pd，Pt等）能構成重要之陽錯離子，但大多數較重元素在水溶液化學中，主要爲含氧及含鹵陰錯離子。

4　磁性。通常一過渡系元素化合物磁化係數之簡單說明，即足以顯示其未對電子數，因此顯示其價態與d軌域組態等。但在較重元素化合物中，則常有更複雜之情形。

較重元素之一重要特質，爲彼等趨向于生成低自轉化合物，意即凡氧化態之d電子爲奇數者，常僅有一個未對電子；又凡離子具有偶數d電子者，多爲反磁性。關子此種內在的較大趨向於電子之成對，有二主要原因。第一，$4d$及$5d$等軌域較$3d$之空間性爲大，以致一個軌域被二電子佔駐時，電子間斥力不大。第二，配基原子團所造成之$5d$軌域岐裂，大於$4d$軌域者，又二者均有較$3d$爲大之岐裂

（參閱第822頁）

在有未對電子之情況中，磁化係數數據常不易解釋。例如，低自轉之八面體Mn^{III}及Cr^{III}錯離子具有t_{2g}^3組態，故有兩個未對電子。彼等之磁矩在3.6 BM左右，此與兩個未對自轉之存在相符，即此未對自轉分擔2.83 BM，再加上軌域角動量之貢獻。而Os^{IV}亦形成具有t_{2g}^4組態之八面體錯離子，但彼等之磁矩常爲～1.2 BM，就表面數值論此磁矩殊少意義，更不能簡易說明有兩個未對電子之存在。實際上，在較舊之文獻中，很自然的認爲僅有一個未對電子，因此遂導出一錯誤結論，即鐵離子爲一種奇數氧化態而非IV態。

在其他例證中亦遭遇類似之困擾。彼等之原因在於較重離子之高自轉－軌耦合常數(spin-orbit coupling constant)。圖30-1，顯示t_{2g}^4組態有效磁矩，依kT（熱能）與λ（自轉－軌耦合常數）之比值而定。關于Mn^{III}及Cr^{II}，λ值皆小，足使在室溫時（$kT \approx 200\ cm^{-1}$）二者均在曲綫之高平部分，故彼等性質相似。然而，Os^{IV}具有甚高之λ值，致在室溫時kT/λ仍甚小。因之，在平常溫度時，八面體之Os^{IV}化合物應（實際亦然）有低磁矩，却與溫度關係較強。顯然，設在足夠高溫——常不可能——測定Os^{IV}化合物時，彼等應有正常之磁矩。反之，在極低溫時，Mn^{III}及Cr^{II}化合物應呈不正常之低磁矩。

圖30-1中關于t_{2g}^4曲綫之形成，係因爲自轉－軌耦合之下列效應：第一，自轉－軌耦合使最低三綫態岐裂之狀況，致使在最低能量之分量中，自轉矩及軌域矩完全互相抵銷。當λ及所導致之岐裂，較所有熱能爲大時，則在數種自轉－軌岐裂分量(split component)間，諸體系之波茲曼分配(Boltzman distribution)，大都爲最低者，此對于平均磁矩完全無貢獻。在°K 時所有體系當然係在此種非磁性態(nonmagnetic atate)，物質應圖爲完全反磁性。第二，然而自轉－軌耦合，可促使此種最低之非磁性態與某些高位激動態（

high-lying excited state ）相互作用，以致最低能階，實際上並非在所有溫度時皆完全爲非磁性，其在 kT/λ 甚小於 1 之溫度範圍內，有效磁矩與溫度之平方根成正比。

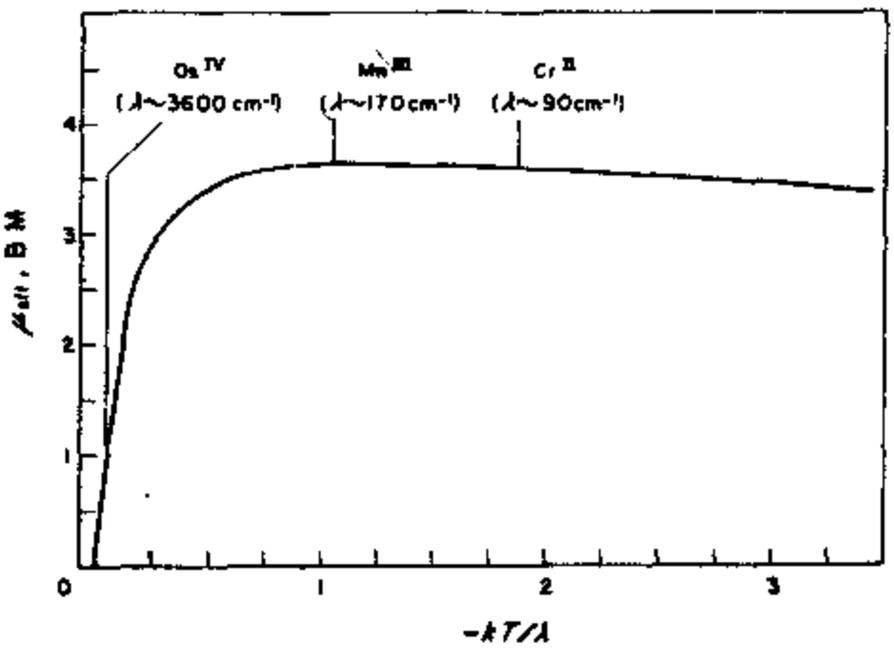


圖 30-1　曲線顯示在八面體配位中，d^4 離子之有效磁矩與溫度及自轉－軌耦合常數 λ 之關係。

當 λ 大時，在八面體場中 d^1 離子亦有類似之困難。例如，設 $\lambda = 500$（如 Zr^{III}），非磁性基態（ nonmagnetic ground state ）在自轉－軌耦合影響下自 $^2T_2$ 岐裂，此基態之低，以致在室溫時，所測得與溫度無關之磁化係數，僅與有效磁矩～0.8BM 相應。所以應用離子之未對電子數來解釋此種磁矩。有多種說法，尚難一致。

關於此課題作較深入討論*，出乎本書範圍，但必須謹記如前例

*關於此理論及現象之完整集述，請參閱 J. Lewis and B. N. Figgis, Prog. Inorg. Chem., 6, 37 (1964).

所示：高自轉－軌耦合常數使第二及第三過渡系金屬離子，在室溫時所具之磁矩，不能用未對電子數解釋之；除非對於磁性稀釋物種，作相當溫度範圍之測定，再將結果與理論計算對照之；所謂理論計算，例如圖 30-1 關於低自轉 d^4 體系之曲綫所示者。至於其他體系中，頗具複襍性質者（此處僅考慮八面體配位）應爲 d^1，d^2，d^7，d^8，d^9 等。關於 d^6 體系因係 t_{2g}^6 組態無未對電子，故無順磁性（除非有些爲溫度無關之類型）。又關於 d^3 體系之磁矩，不論 λ 值之大小，皆與溫度無關。再關於 d^5 體系之磁矩，僅於 kT/λ 值極低時，方能因溫度而變，甚至斯時其溫度關係亦不太大；雖然如此，此等體系亦能呈現複襍性質，因化合物（非磁性稀釋者）中分子間磁性相互作用之故。

30A 鋯及鉿

因爲鑭系反縮之影響，Zr 及 Hf 二者之原子半徑（分別爲 1.45 及 1.44 A）以及 Zr^{4+} 與 Hf^{4+} 離子半徑（分別爲 0.74 及 0.75 A）實際上相等。此促成兩元素之化學性質極爲相似，較任何其他同族元素對爲甚。

茲將彼等之氧化態及立體化學彙列於表 30-A-1 中。

鉿之化學研究遠少于鋯者，但就檢證所悉，其與鋯間差別甚小；所以對于鉿之化學之特別資料不需論列。其間稍微之差別，大都爲化合物之溶解度或揮發性等，以及在離子交換及溶劑之萃取性質方面。[1]

彼等與鈦之最重要差別，爲彼等之低氧化態較少重要性。元素化

[1] W. Fischer, et al., Angew. Chem. (Internat.), 5, 15 (1966).

合物除四價態者外，餘即少見。其與鈦類似之處，爲可構成間隙硼化物、碳化物、氮化物等等，但此等化合物自不能視爲金屬具有固定之氧化態。因半徑之增大使其氧化物鹼性較鈦爲強，其水溶液化學之研究稍爲廣範；又其化合物之配位數通常爲8，惟亦有7配位存在。

表30-A-1　鋯及鉿之氧化態及立體化學

氧化態	配位數	結構幾何學	例
Zr^0	6	八面體(?)	$[Zr(dipy)_3]$?
Zr^{II}, d^2	?	?	$ZrCl_2$
Zr^{III}, Hf^{III}, d^1	?	?	$ZrCl_3$, $HfBr_3$
Zr^{IV}, Hf^{IV}, d^0	4	四面體	$ZrCl_4(g)$
	6	八面體	Li_2ZrF_6, $Zr(acac)_2Cl_2$
			$ZrCl_6^{2-}$, $ZrCl_4(s)$
	7	五角雙角錐體	Na_3ZrF_7, Na_3HfF_7
		如 TaF_7^{2-}	$(NH_4)_3ZrF_7$
		（第147頁）	
		參閱本書，圖	ZrO_2, HfO_2(單斜)
		30-A-1	$Zr(acac)_4$, $[Zr_4(OH)_8($
	8	正方反稜柱體	$H_2O)_{16}]^{8+}$, $Zr(SO_4)_2\cdot$
			$4H_2O$
			$[Zr(C_2O_4)_4]^4$, $[ZrX_4$
		十二面體	$(diars)_2]$

30-A-1　元　素

鋯在地殼中分佈甚廣，但濃積不太集中。其主要礦石爲鋯石（zircon），$ZrSiO_4$及鋯礦（baddeleyite），係ZrO_2之一種形態。鋯與鉿之化學相似性，可由彼等之地質化學獲得良好例證，即自然界中所有鋯礦石內，皆能發現或多或少若干分數之鉿。此二元素之分離極爲困難，甚至難於鑭系中相鄰元素之分離，但現在利用離子交換法或溶劑分步萃取法，可獲得滿意之結果。

鋯m1855±15°，類似鈦，爲堅硬並抗侵蝕之金屬。外表似不銹鋼。可用苦爾法（Kroll Process）冶煉而得（第978頁）。金屬鉿m 2222 ± 30°，性質與鋯類似。此等金屬與鈦相似，對於酸類皆頗有抗拒性；彼等甚溶于HF，有陰離子性氟基鋯離子之生成，在溶液之安定性方面甚爲重要。在高溫時鋯可於空氣中燃燒，與氮之反應甚至快于與氧反應，生成一種混合物，內含氮化物，氧化物，氮氧化物（oxonitride）（Zr_2ON_2）等。

30-A-2 鋯及鉿之化合物

鹵化物。$ZrCl_4$爲一種白色固體，在331°時昇華。其蒸氣爲四面體結構之單體分子。$ZrBr_4$及ZrI_4性質與$ZrCl_4$相似，雖然有若干證據，認爲前二者之固態結構，爲鹵離子立方密集排列，Zr原子位於八面體洞中，但$ZrCl_4$在晶體中結構則尚未確定。$ZrCl_4$在化學性質方面與$TiCl_4$相似。其製備法，係加熱鋯或碳化鋯或ZrO_2及炭之混合物，使與氯作用之。其在潮濕空氣中可發烟，可被水急劇水解。惟在室溫時水解作用僅進行一部分，產生安定之氯氧化物，

$$ZrCl_4 + 9H_2O = ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + 2HCl$$

$ZrCl_4$亦可與供電子者結合，例如醚類、酯類，$POCl_3$，CH_3CN等。

其與 Cl^- 離子則生成六配位物種。

六氯鋯鹽類（ hexachlorozirconate ），可將 CsCl 或 RbCl 加於 $ZrCl_4$ 之濃 HCl 溶液中而製備之。$ZrCl_n^{2-}$ 離子在溶液中不安定，甚至 15M HCl 溶液中尚含若干陽離子性氫氧物種（ cationic hydroxo species ），並自此種溶液中能結晶出氯氧化物。

$ZrCl_4$ 亦可與兩莫耳之二胂類（ diarsines ）結合（如同 $TiCl_4$，$HfCl_4$ 以及第 IV 族元素之其他數種四氯化物所爲），生成 $ZrCl_4(diars)_2$，此物質具有八配位十二面體結構；[2a] 亦可生成 1：1 錯合物，但彼等可能爲八面體 Zr 之二聚物。又有數種含氮配基亦可加兩莫耳於 $ZrCl_4$，但此等錯合物之配位數尚未確定。[2b]

$ZrBr_4$ 及 ZrI_4 與 $ZrCl_4$ 相似。至於 ZrF_4 則爲一種白色固體，在 903° 時昇華，其不同於其他鹵化物者，爲不溶于供電子之溶劑中。其爲八配位結構，具正方反稜柱形共用氟而結成之。又其水合氟化物，$ZrF_4 \cdot 1$ 或 $3H_2O$，能自 $HF-HNO_3$ 溶液中結晶之。[3] 此三水合物爲八配位結構，有兩個氟橋，$(H_2O)_3F_3ZrF_2ZrF_3(H_2O)_3$。[4]

氧化鋯及混合氧化物。加氫氧化物於鋯（IV）溶液中，可生成白色膠狀 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ 沉澱，其含水量不定，[5] 亦無眞正之氫氧化物 $Zr(OH)_4$ 存在。強熱之，此含水氧化物變爲堅硬不溶之白色 ZrO_2

[2a] R. J. H. Clark, J. Lewis and R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1962, 2460.

[2b] G. W. A. Fowles and R. A. Walton, J. Chem. Soc., 1964, 4330.

[3] S. Maricic, P. Strohal and I. Veksli, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 791 (1963).

[4] T. N. Waters, Chem. and Ind., 1964, 713.

[5] A. Clearfield, Inorg. Chem., 3, 146 (1964).

其有極高之熔點（ 2700°），對酸類及鹼類皆有特別之抗侵蝕性，並有良好之機械性質，故可用于坩堝及爐心。單斜形態（鋯礦）之 ZrO_2 與 HfO_2 形態之一爲同晶形，其結構中金屬原子爲七配位，但極不規則，如圖 30 - A - 1 所示。又 ZrO_2 亦有兩立方形態， Zr 在其中爲八配位。

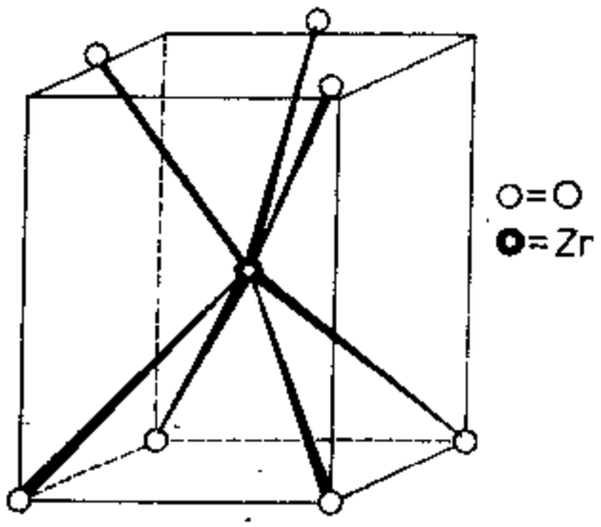


圖 30- A - 1 單斜 ZrO_2（鋯礦）之近似結構圖。 Zr－O距離範圍自 2.04 至 2.26 A， O－Zr－O角自 72 至 91° 又距 Zr 次近之氧原子爲 3.77 A。

鋯有些化合物，稱爲“鋯酸鹽類”（ zirconates ）。其製備法，係將其他金屬之氧化物、氫氧化物，硝酸鹽等等與類似之鋯化合物混合，在 1000－2500° 灼燒而製得。彼等與鈦類似，爲混合金屬氧化物，但悉並無獨立之鋯酸根離子。$CaZrO_3$ 與鈣鈦礦（ perovskite ）爲同晶形。並有些 $M_2^{II}ZrO_4$ 化合物爲尖晶石結構。

水溶液化學及鋯離子。 ZrO_2 之鹼性較 TiO_2 爲強，在過量鹼液中不溶解。因完全水解之趨向較低，故鋯有甚爲廣泛之水溶液化學。雖然如此，但仍有水解作用發生，甚至在強酸溶液中，水合 Zr^{4+} 離子之存在，亦爲極令人懷疑者。故水解之離子常被認爲“氧鋯”離子

(*zirconyl ion*)，寫爲ZrO^{2+}。然而，在溶液中或晶體鹽類中，此種含氧離子之存在，即使有，亦甚少可靠證據。最重要之“氧鋯”鹽類可寫爲$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$，係自稀鹽酸溶液中結晶而得者，其與同晶形之溴化物類似，皆含有$[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$離子。[6]此處之諸Zr 原子組成一個畸變之四邊形，相鄰Zr 之間，以兩個氫氧基爲橋而連之。彼等並皆連結四個水分子，因之各Zr 原子被六個氧原子配位之，成爲一種畸變正方反柱排列(square antiprismatic arrangement)。 對于其他鹽類現時雖尚乏X－射綫數據，但在某些化合物中，例如$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$，$ZrO(C_2H_3O_2)_2$，$HfOF_2$，$ZrOC_2O_4 \cdot nH_2O$等等，尚不能證明有“ZrO^{2+}”或HfO^{2+}離子。惟有些化合物所具有之紅外光譜，其譜帶在850～900 cm^{-1}，接近M= O基之特定區域；但此等譜帶可能源自Zr －O— Zr基之反對稱模式。。

在酸液中Zr^{IV}有聚合性；於2.8M HCl中，主要物種爲三聚者，[8]可能係$[Zr_3(OH)_8Cl_2]^{8+}$。但聚合的程度隨酸度降低而增加，並受溶液放置時間之影響。此等聚合作用在溶液中達成平衡甚爲緩慢；亦足使研究變爲複雜。自氯化物溶液結晶所得之安定相，爲四聚物種；在Zr 及Hf濃溶液中對於四聚物種，曾有X－射綫散射證明其可能爲$[M_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$。在1—2M 過氯酸溶液中，Zr 可高達0.02M,其主要物種亦顯示有$[Zr_3(OH)_4]^{8+}$及$[Zr_4(OH)_8]^{8+}$。在低酸度(0.5－2.5M)之HCl 及$HClO_4$中，所有可採證據皆與

[6] A. Clearfield and P. A. Vaughan, Acta Cryst., 9, 555 (1956).

[7] L. M. Zaitsev, Russ. J. Inorg. Chem., 9, 1279 (1964).

[8] R. L. Angstadt and S. Y. Tyree, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 917 (1962).

三聚或四聚離子相符合。

某些表面上簡單之鋯鹽，最好視爲共價分子或錯合物，例如羧酸鹽類 $Zr(OCOR)_4$，乙醯丙酮化物，[9] 硝酸鹽等，其硝酸鹽之製備法，與其同族元素 Ti 相似，係加熱其初生成之 N_2O_5 及 N_2O_4 固態加成物，此加成物能以下列反應製得之，

$$ZrCl_4 + 4N_2O_5 \xrightarrow{30^\circ} Zr(NO_3)_4 \cdot xN_2O_5 \cdot yN_2O_4 + 4NO_2Cl$$

形成無色昇華晶體，可溶於水，但不溶于甲苯，而可硝化苯環。鉿則僅生成 $Hf(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$。[10a] 現已知彼等之硝酸基錯離子 $M(NO_3)_6^{=}$，但此等離子或其硝酸鹽類之結構則尚未確定，惟可能含有鉗形硝酸基。[10b]

以硫酸根爲陰離子之鋯溶液，顯示與 Cl^-，NO_3^- 或 ClO_4^- 等溶液頗爲不同。甚至在低酸度時，亦可生成甚強之中性及陰離子性之錯合物，且有若干可發生聚合。自 6M H_2SO_4 中，可生成 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 晶體。此種錯合物中 Zr 組成正方反柱狀，每 Zr 原子結連有四個水分子及四個硫酸基，用後者爲橋結合成無限單元之薄片。[11] 在其他狀況下，可獲得鹼性鹽類．具有配位硫酸根及氫氧基；又在鹽類中亦可爲陰離子，例如 $(NH_4)_2[Zr(SO_4)_3] \cdot 3H_2O$ 以及 $M_4^I[Zr(SO_4)_4] \cdot nH_2O$。

Zr^{IV} 類似 Ce^{IV}，Pu^{IV} 以及其他同型離子，可生成不溶性之碘酸

---

9 J. V. Silverton and J. L. Hoard, Inorg. Chem., 2, 243 (1963); M. Cox, J. Lewis and R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1964, 6113.

10a B. O. Field and C. J. Hardy, J. Chem. Soc., 1964, 4428 and references therein.

10b K. W. Bagnall, D. Brown and J. G. H. du Preez, J. Chem. Soc., 1965, 5532.

11 J. D. Singer and D. T. Cromer, Acta Cryst., 12, 719 (1959).

鹽，能自硝酸溶液中結晶之；具有以 IO_3 基爲橋之反柱形結構。[12] 鋯之草酸鹽 $Na_4[Zr(C_2O_4)_4]\cdot 3H_2O$ 以及 Hf 之同型物，爲同晶形者，係十二面體配位。[13] 理論上雖然可能有異構物，但因水解作用及（或）水合作用，陰離子失去草酸根，以致迅速發生消旋。[14] 鋯與 EDTA 以及類似之配基，亦可生成錯合物。[15]

在最熟悉之 Zr^{IV} 錯鹽中，皆係以鹵陰離子爲配基者，許多 $M^{I}_2ZrF_6$ 類型之錯鹽，久經假設其含有八面體之 $[ZrF_6]^{2-}$ 離子，如前述之 $[ZrCl_6]^{2-}$ 然。但 Li_2ZrF_6 雖含有八面體離子，而 K_2ZrF_6 則能共用 F^- 離子，形成 ZrF_6 單元。$[ZrF_7]^{3-}$ 離子亦顯然存在，依陽離子之不同，而有兩種相異之結構。Na_3ZrF_7 及 Na_3HfF_7 皆含有 $[MF_7]^{3-}$ 離子，爲五角雙角錐體（pentagonal bipyramid）（IF_7 結構），然而在 $(NH_4)_3ZrF_7$ 中，$[ZrF_7]^{3-}$ 則爲第 146 頁所示之 $[TaF_7]^{2-}$ 結構。在水溶液中 ZrF_7^{3-} 可完全解離爲 ZrF_6^{2-}。

又已知若干 $M^{II}_2ZrF_8$（$M=Zn^{2+}$，Cd^{2+}，Cu^{2+}，Ni^{2+}）類型之化合物，惟彼等結構尚未獲研究。$[ZrF_8]^{4-}$ 離子或許存在，但此不能視爲必要之假設。

低氧化態。現悉 $ZrBr_2$ 及 $ZrBr_3$，可在 450° 通 $ZrBr_4$ 及 H_2 之混合物於鋁綫上而製備之；至於 ZrI_2 及 ZrI_3 則可用 Zr 還原 ZrI_4 而得之。又在 450° 以金屬 Zr 還原 $ZrCl_4$，可

---

[12] A. C. Larson and D. T. Cromer, Acta Cryst., 14, 128 (1961).

[13] G. L. Glen J. V. Silverton and J. L. Hoard, Inorg. Chem., 2, 250 (1963).

[14] F. A. Johnson and E. M. Larson, Inorg. Chem., 1, 159 (1962).

[15] B. J. Intome and A. E. Martell, Inorg. Chem., 3, 81 (1964); L. P. Varga and D. N. Hume, Inorg. Chem., 2, 201 (1963).

有頗不揮發之 $ZrCl_3$ 殘留；然 $HfCl_4$ 則昇華不適用此法。在675°以金屬 Zr 使 $ZrCl_3$ 作進一步之被還原時可生成黑色之 $ZrCl_2$。[16] 又 ZrF_3 似亦可信其存在。關於此等化合物未曾作詳盡研究，但 $ZrCl_3$，$ZrBr_3$，ZrI_3，HfI_3 等顯示爲鏈狀結構，含有金屬－金屬鍵及 MX_6 八面體。[17] 惟在水溶液中尚未證明有低氧化態者。另者紫色之鋯(O)化合物，〔$Zr(dipy)_3$〕之製備，係在有2，2^1－聯吡啶存在之四氫呋喃溶液中，以鋰還原 $ZrCl_4$ 而獲得之。

30-B 鈮(Niobium)及鉭(Tantalum)

此等元素在許多方面雖爲金屬性，但在氧化態爲 V 時，則甚似標準的非金屬。彼等實際上無陽離子化學，而可形成甚多陰離子物種。其鹵化物及氧鹵化物，爲彼等最重要之簡單化合物，大都爲揮發性並甚易水解。茲將彼等之氧化態，以及之體化學，彙列於表30-B-1中。

30-B-1 元 素

鈮與鉭在自然界存量約略相等，且常相伴共存。彼等常係以 $Fe(NbO_3)_2$，$Fe(TaO_3)_2$ 或爲一種中間成分存在。又鐵有時可

---

[16] B. Swaroop and S.N. Fleugas, Can. J. Chem., 43, 2115 (1965).

[17] L.F. Dahl, T. Chiang, P.W. Seabaugh and E.M. Larson, Inorg. Chem., 3, 1236 (1964).

表 30-B-1　鈮與鉭之氧化態及立體化學

氧化態	配位數	幾何構法	舉例
Nb^{-1} , Ta^{-1}	6	八面體(?)	$[M(CO)_6]^{-1}$
Nb^{I} , Ta^{I}		π－錯合物	$(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_4$
Nb^{II} , Ta^{II} , d^3	?	?	NbO(?) ; $TaCl_2$ (?)
Nb^{III}, Ta^{III}, d^2	?	?	MCl_3 , MBr_3
Nb^{IV} , Ta^{IV} , d^1	6	八面體	MO_2 , MX_4 , MCl_4Py_2
	8	十二面體	$NbX_4(diars)_2$
Nb^{V} , Ta^{V} , d^0	5(?)	?	$MF_5(g)$
		三角雙角錐體	MCl_5 (蒸氣)
	6	八面體	$NaMO_3$ (鈣鈦礦)
			$NbCl_5 \cdot OPCl_3$, $TaCl_5 \cdot S(CH_3)_2$, TaF_6^- , $NbOCl_3$, M_2Cl_{10} , MCl_6^-
	7	?	$TaX_3(diars)$
	7	參閱本書第146頁	K_2MF_7 , K_3NbOF_6
	8	正方反柱體	Na_3TaF_8
	8	?	Nb(troponate)$_4$
		π－錯合物	$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TaH_3$

被錳代替之。

此二種元素之分離，可藉分步結晶彼等之氟錯合物，或分餾彼等之五氯化物而達成之。彼等鹵錯合物之鹼金屬鹽類，皆可用作電解質，以電解澱積金屬。鈮與鉭皆爲光亮高熔點金屬（Nb，1950°；Ta 3010°），對酸類極具抗拒性；故最佳之溶劑，爲硝酸與氫氟酸之混合物，因可生成氟錯合物溶液故也。又此二金屬可被熔融之鹼類緩慢侵蝕，另能于高溫時與種種非金屬反應。

30-B-2 五價鈮及鉭

氧化物。Nb_2O_5 及 Ta_2O_5 等皆爲白色粉末，可自含水氧化物（所謂鈮酸及鉭酸）脫水而製得之；或於過量氧中煅燒其硫（或碳，氮等）化物，硫等生成氧化物被驅出，因而獲得鈮與鉭等之五氧化物；又 Ta_2O_5 亦可將金屬於氧中加熱製備之。

彼等皆爲沉重並相當安定之氧化物。若與鹼金屬之 HSO_4^- 鹽，CO_3^{2-} 鹽或 OH^- 化物熱熔之，可獲得溶液狀態；又以濃氫氟酸處理亦可溶解之，但與其他酸類則無作用。

Nb_2O_5 與過量碳酸鈉熱熔之產物，即所謂正鈮酸鹽（orthoniobate），

$$Nb_2O_5 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3NbO_4 + 3CO_2$$

鉭(V)氧化物雖有相同情形，但反應較爲緩慢，鈮酸鹽或鉭酸鹽之化學式，皆係依 CO_2 被代出之量而推斷者。然而，若將其與碳酸鹽熔融物溶于水，其殘渣並非正鈮酸鹽，而爲偏鈮酸鹽（metaniobate），$NaNbO_3$ 具鈣鈦礦結構（第 54 頁）。另有其他若干偏鈮酸鹽，例如鐵錳以及其他二價金屬者，$M(NbO_3)_2$。此等亦非含有獨立“

鈮酸根"離子之鈮酸鹽，而爲混合之金屬氧化物。[1]含鉭之混合氧化物類似鈣鈦礦型，如同混合氧化物具有鎢青銅（ tungsten bronze ）結構[2]（第1161頁）。

在水溶液中鈮與鉭皆可生成聚合性含氧陰離子。此類聚合陰離子與以後所討論之Mo及W者（第1164頁）有相似性。鉭酸鹽聚合陰離子能存在於晶體鹽及溶液中，曾被廣泛研究之。[3,4,5] 曾證明有 $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$，$HNb_6O_{19}^{7-}$，$Nb_6O_{19}^{8-}$ 等物種存在，並曾估計彼等之酸度常數。[6]

將 Ta_2O_5 與KOH共熱熔之，其水萃取液以乙醇使生沉澱，再將沉澱自稀KOH 液中結晶之，可獲得一種結晶鹽類，成分爲 $K_8Ta_6O_{19}\cdot 16H_2O$，經X－射綫之研究，顯示含有獨立之 $Ta_6O_{19}^{8-}$ 離子。每一鉭原子被氧原子以八面體圍繞之，有六個 TaO_6 八面體集成一個大八面體、其中鉭原子亦作八面體排列（參閱圖30-B-1）。此種離子本質上可存在于鹼性溶液中，無解離其聚合現象，爲與Mo及W聚陰離子不同之處。高電荷之 TaO_6^{7-} 及四面體之 TaO_4^{3-}，依推測皆頗不安定。由于 $Ta_6O_{19}^{8-}$ 之抗拒加添質子爲 $HTa_6O_{19}^{7-}$ 以及有一紅外譜帶約出現于 $950\ cm^{-1}$，認爲周圍之氧原子對鉭原子可能爲複鍵結合。當溶液酸性化時，Nb及Ta 等之聚合陰離子即退化爲含水之五氧化物。

---

[1] F. Galasso and J. Pyle, Inorg. Chem., 2, 482 (1963) ; G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1191 (1964).

[2] E. Sawaguchi and A. Kikuchi, J. Phys, Soc., Japan, 19, 579 (1964).

[3] W.H. Nelson and R. S. Tobias, Inorg. Chem., 2, 985 (1963).

[4] W.H. Nelson and R.S. Tobias, Inorg. Chem., 3, 653 (1964).

[5] J. Aveston and J.S. Johson, Inorg. Chem., 3, 1051 (1964).

[6] G. Neumann, Acta Chem. Scand., 18, 278 (1964).

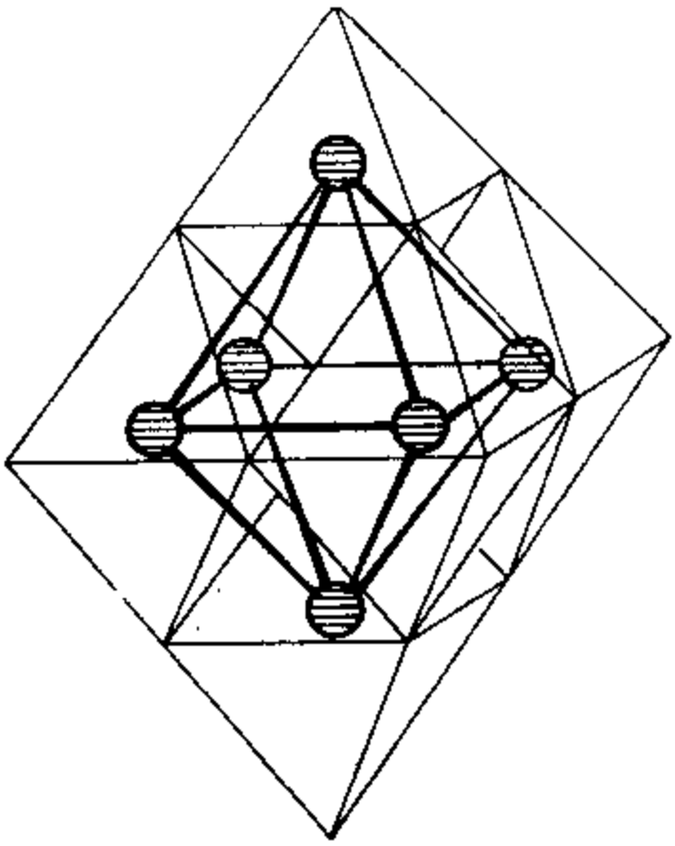


圖 30 - B - 1　$Ta_6O_{19}^{8-}$ 離子之結構。中心氧原子被六個八面體所共用。

當 Nb^V 及 Ta^V 之鹵化物以水處理時，亦可獲得含水五氧化物，如膠狀白色沉澱。彼等可再溶于強鹼或氫氟酸中。

氟化物及氟錯離子。五氟化物可由金屬，或五氧化物，或五氯化物等，直接行氟化作用而製備之。Nb 與 Ta 二者之五氟化物皆爲揮發性白色固體（Nb者m 80°，b 235°；Ta者m 95°，b 229°），生成無色液體及蒸氣。彼等具四聚結構如圖 30 - B - 2所示；又當熔化時仍顯示聚合性。

TaF_5 與 SiO_2 在高溫時，可反應生成 $TaOF_3$，又 Nb 之氟氧化物亦爲已悉者。[7]

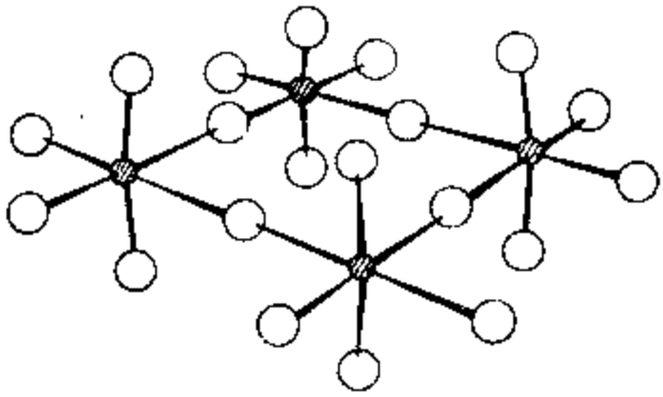


圖 30-B-2　NbF_5 及 TaF_5 之四聚結構（MoF_5 亦然；RuF_5 及 OsF_5 稍有畸變）。M—F 鍵長度：橋連者＝2.06A，非橋連者＝1.77A。

此兩種金屬及其五氧化物，皆可溶于 HF 之水溶液中，生成氟錯離子，其組成與情況有顯著關係。鈮在 50% HF 之溶液中，設加入 CsF 可澱出 $CsNbF_6$。[7] 在弱酸性溶液中可生水解物種 $[NbO_xF_y \cdot 3H_2O]^{5-2x-y}$，又化合物如 $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ 亦可分離出來；按 $[Nb(OH)_2F_5]^{2-}$ 及 $[NbOF_5]^{2-}$ 二式，雖皆能符合此化合物之化學式，但在溶液中或結晶化合物中，皆無氫氧基物種之例證。拉曼光譜顯示 HF 溶液約爲 25% 時，$[NbF_6]^-$ 開始生成，但 HF 高達 35% 時，即有 $[NbOF_5]^{2-}$ 出現。[8] 又 Nb^V 及 Ta^V 之六氟錯合物能用乾法反應製得之，例如

$$M_2O_5 + 2KCl \xrightarrow{BrF_3} 2KNbF_6$$

---

[7] (a) H. Schafer, et al., Naturwiss., 51, 241 (1964); (b) F. P. Gortsema and R. Didchenko, Inorg. Chem., 4, 182 (1965).

[8] O. L. Keller, Jr. Inorg. Chem., 2, 783 (1963).

依 nmr 之研究,[9] 證明在溶液中 NbF_6^- 即爲最高之氟合鈮離子（參閱圖 30-B-3）。然而，自 F^- 濃度極高之溶液中，能結晶出含 NbF_7^{2-} 離子之鹽類。此種離子因結晶力而獲安定；又 NbF_7^{2-} 及 TaF_7^{2-} 皆爲眞正之七配位物種（參閱第 146 頁）。

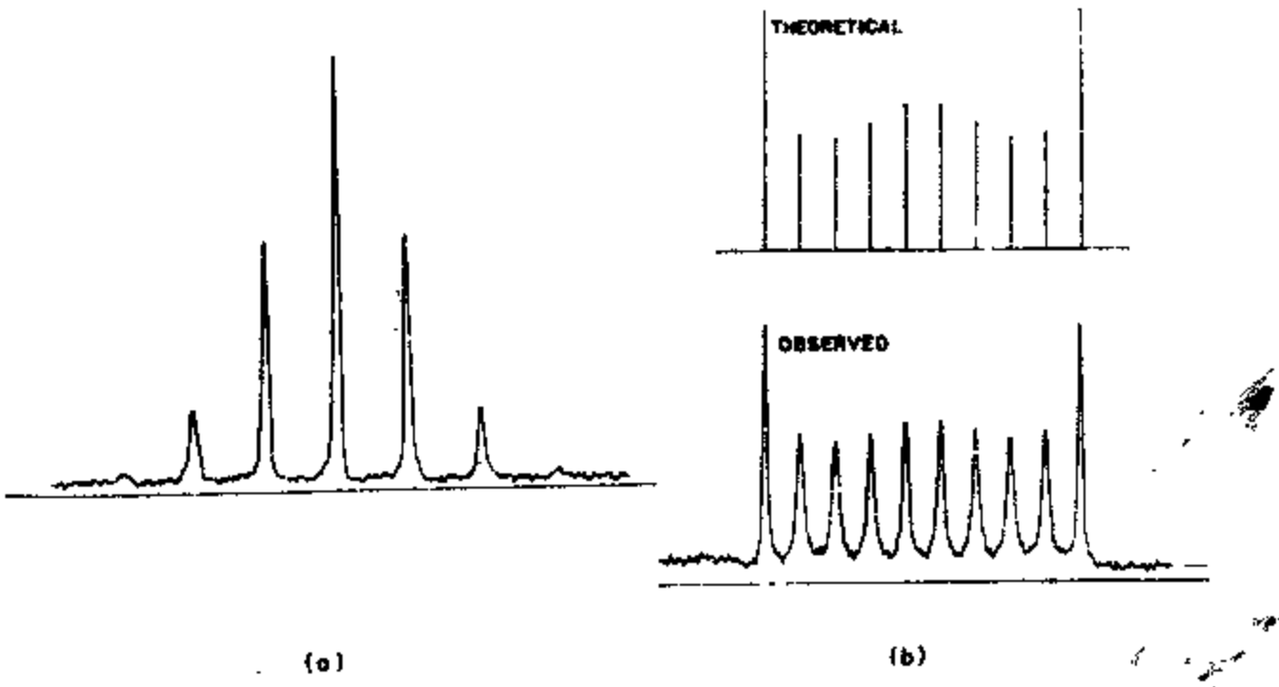


圖 30-B-3 NbF_6^- nmr 譜；(a)在 14.2 Mc/sec ^{93}Nb（自轉 $\frac{9}{2}$）譜；(b)在 54.6 Mc/sec，^{19}F（自轉 $\frac{1}{2}$）理論譜與觀測譜之比較。

自低酸度及高 F^- 濃度之溶液中，能製得 $[NbOF_6]^{3-}$ 離子之鹽類。又此種鹽類以及 $[TaOF_6]^{3-}$ 之鹽類，亦可由金屬在甲醇中行溴化作用，繼加 NH_4F 或 KF 以製備之。[10]

---

[9] K. J. Packer and E. L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3035 (1963).

[10] A. E. Baker and H. M. Haendler, Inorg. Chem., 1, 127 (1962).

Ta^{V} 氟化物與 Nb^{V} 者稍有不同，即前者在溶液中之物種可高達 TaF_8^{3-}，並可能有 TaF_9^{4-} 存在。在IM $HClO_4$ 中有若干證據認爲 TaF_4^{+} 及 TaF_5 亦可能存在。[11] 現已悉者有 $[TaOF_5]^{2-}$, $[TaOF_6]^{3-}$, $[TaF_6]^{-}$, $[TaF_7]^{2-}$, $[TaF_8]^{3}$ 等之鹽類；$[TaF_8]^{3-}$ 具有正方反柱組態。較高之氟錯離子在水中可水解爲氟氧化物、甚或爲 Ta_2O_5。

彼等之氟化物，除能接受 F^- 之外，並能與種種供電子之配基結合爲加成物，[12] 例如，$NbF_5 \cdot OEt_2$，$TaF_5 \cdot SEt_2$。

鈮(V)及鉭(V)之其他鹵化物。所有六種鹵化物皆爲固體，顏色由黃至棕或紫紅；彼等之製備，皆可由金屬與過量鹵素直接反應之，亦可用其他方法獲得之。例如，

$$2Nb + 5I_2 \xrightarrow{300-400^\circ} 2NbI_5$$

$$Ta_2O_5 + 5C + 5Cl_2 \xrightarrow{ca\ 400^\circ} 2TaCl_5 + 5CO$$

又二者之五氯化物，以 $SOCl_2$ 作用於含水氧化物，亦爲適當製法。所有鹵化物在 200～300° 時可熔解及沸騰，皆可溶于種種有機液體，例如醚類 CCl_4 等等。彼等可被水迅速水解爲含水五氧化物及氫鹵酸，但氯化物在濃鹽酸中則至少可構成清澈溶液，可能係生成氯錯離子。氯化物可用爲有效之福－克催化劑（Friedal-Crafts catalyst），亦能使炔類聚合爲環己烯類。彼等可與氯離子[13]及多種分子（爲

[11] L. P. Varga and H. Freund, J. Phys. Chem., 66, 21, 187 (1962).

[12] F. Fairbrother, K. H. Grundy and A. Thompson, J. Chem. Soc., 1965, 765.

[13] K. W. Bagnall and D. Brown, J. Chem. Soc., 1964, 3021.

電子供體）如$OPCl_3$,[14] 醚類，二甲胂苯類（diarsines），二烷基硫化物類等,[15] 生成1:1錯合物，證明彼等有路以士酸性質。當氯化物與醇類或鹼金屬烷氧化物共熱，可生成鈮及鉭烷氧化物之二聚分子$[M(OR)_5]_2$。與鋰胺類$LiNR_2$，可生成胺類及亞胺類化合物，例如$Ta[N(CH_3)_2]_5$及$Ta(NCH_3)[N(CH_3)_2]_3$。以胺類處理氯化物可發生還原作用，例如與吡啶作用可獲致$NbCl_4py_2$。[16] 又鹵化物（Cl，Br）能自某些氧供出者將氧移去,[17] 例如，

$$NbCl_5 + 3(CH_3)_2SO = NbOCl_3 \cdot 2(CH_3)_2SO + (CH_3)_2SCl_2$$

$$(CH_3)_2SCl_2 = ClCH_2SCH_3 + HCl$$

VCl_4及$MoCl_5$可進行相似之移氧反應。

所有五鹵化物在相當之鹵素大氣中，皆可昇華而並不生分解，在蒸氣中皆爲單體分子。電子繞射研究顯示彼等爲三角雙角錐體，但並非決定性之結論。結晶形$NbCl_5$爲二聚結構，如圖30-B-4a所示；$NbBr_5$，$TaCl_5$，$TaBr_5$等結構與之相同。在CCl_4及$MeNO_2$中，$TaCl_5$及$NbCl_5$皆爲二聚分子、但在配位性溶劑中，則生成加成物。[18a] NbI_5顯示可能爲碘原子作六角密集排列，鈮原子在八面體格隙；[18b] 而TaI_5並非同晶形者，其結構尚屬未知。

---

[14] C. I. Brauden and L. G. Sillen, Acta Chem. Scand., 17, 353 (1963).

[15] D. B. Copley, F. Fairbrother and A. Thompson, J. Chem. Soc., 1964; 315; K. Feeman and G. W. A. Fowles, J. Chem. Soc., 1965, 2449; R. T. H. Clark, D. L. Kepart and R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1965, 2877.

[16] M. Albrutt, K. Feenan and G. W. A. Fowles, J. Less Common Metals, 6, 299 (1964).

[17] D. B. Copley, F. Fairbrother, K. W. Gundy and H. Thompson, J. Len Common Metals, 6, 407 (1964).

[18a] D. L. Kepert and R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1965, 2871.

[18b] W. Littke and G. Brauer, Z. anorg. Chem., 325, 122 (1963).

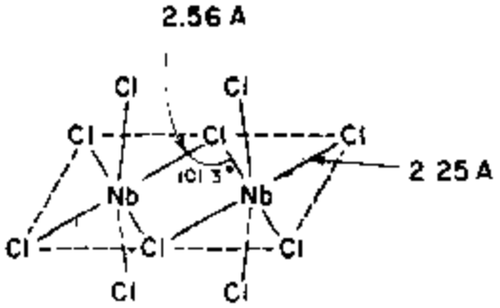


圖 30-B-4a　$NbCl_5$ 在固體中之雙核結構、其中八面體發生畸變。

彼等除可能存在於五氯化物之濃鹽酸溶液外，在五氯化物與鹼金屬氯化物（LiCl 例外）之熔融混合物中，亦顯示有〔MCl_6〕$^-$離子存在。因有化學組成爲$M^I NbCl_6$或$M^I TaCl_6$之化合物，故合理之假設，爲彼等含有〔MCl_6〕$^-$離子。[18]

氧鹵化物。現已悉者有$NbOCl_3$，$TaOCl_3$，$NbOBr_3$，$TaOBr_3$，$NbOI_3$，NbO_2I等等。[7,19] 其氯化物爲白色，溴化物爲黃色，皆爲揮發性固體，但彼等之揮發性則較其相當之五鹵化物爲低。在製備五鹵化物而未徹底排除氧氣時，常有小量之氧鹵化物生成，故用分餾法頗易分離之。

彼等之最佳製法：如爲$TaOCl_3$，可用$TaCl_5$之單醚化物（monoetherate）的熱分解而獲得之。如爲其他氧鹵化物，則係將五鹵化物與分子氧之間，在控制下反應之。彼等皆可水解爲含水五氧化物。

曾有報導，謂在彼等濃氫鹵酸並含鹼金屬陽離子之溶液中，可結晶出氧鹵錯合物，例如$M^I NbOCl_4$及$M^I_2 NbOCl_5$，後者具有Nb=O基。[20]

---

[19] H. Schafer and R. Gerken, Z. anorg. Chem., 317, 705 (1962).

此等氧三鹵化物在蒸氣狀態爲單體分子，其揮發性較相當之五鹵化爲低，可自$NbOCl_3$之結構（圖 30-B-4b）而獲得了解。

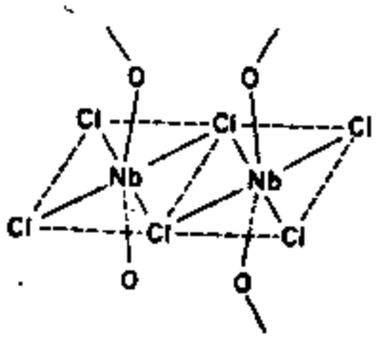


圖 30-B-4b　$NbOCl_3$在晶體中之結構。在平面之Nb_2Cl_6間以氧爲橋，作無限鏈狀連接。

五鹵化物在游離性溶劑如CH_3CN中，可與N_2O_4作用，生成媒合之氧硝酸鹽，例如$NbO_2NO_3 \cdot 0.67CH_3CN$，具有以氧爲橋之聚合性。在無溶劑狀況下可製得$NbO(NO_3)_3$及$TaO(NO_3)_3$等。[21]

其他化合物。鈮及鉭另有氮化物、硫化物、矽化物、硒化物、磷化物，以及許多合金等等。[22] 又氫化物亦顯示存在。

鈮及鉭皆乏簡單鹽類如硫酸鹽硝酸鹽等等。所謂硫酸鹽如$Nb_2O_2(SO_4)_3$，可能具有氧橋及配位性之硫酸基。[23a] 在HNO_3，H_2SO_4或HCl 溶液中，Nb^V依不同狀況能以陽離子物種或中性或陰

---

[20] D. Brown, J. Chem. Soc., 1964, 4944.

[21] K.W. Bagnall, D. Brown and P. J. Jones, J. Chem. Soc., 1964, 2396.

[22] L. H. Brixner and G. Teufer, Inorg. Chem., 2, 992 (1963); E. Bjerkelund and A. Kjekshus, Z. anorg. Chem., 328, 235 (1964); F. Jellinek, J. Les Common Metals, 4, 9 (1962).

[23a] Ya. G. Goroschenko and M. I. Andreava, Russ. J. Inorg. Chem., 8, 505 (1963)

離子物種存在，並能以水解、聚合、膠態等形態存在且達平衡。[23b]

Nb及Ta與托平酮離子可生成8－配位錯離子，[24] 化學式爲 $\{(C_7H_5O_2)_4M\}^+$。

$TaCl_5$ 作用於含 $NaBH_4$ 之環戊二烯鈉溶液，可獲得一種揮發性白色結晶化合物，$(\pi-C_5H_5)_2TaH_3$。其質子共振譜，證明Ta與三個氫原子接合，其中僅兩個有相同情形（參閱第930頁）。

30-B-3　低氧化態

Nb(IV)及Ta(IV)之氧化物。 NbO_2 及 TaO_2 爲暗灰以至黑色粉狀，不溶於水或酸，但溶于熱鹼水溶液發生氧化作用。NbO_2 可於氫氣流中加熱 Nb_2O_5 至白熱狀況以製備之。TaO_2 則可在高溫時以碳還原 Ta_2O_5 而製得之。此等氧化物爲金紅石結構，金屬離子在相鄰 MO_6 八面體中相互拉引，彼等具低磁化係數。故在氧化物及硫化物 MS_2 中，顯然有金屬－金屬鍵存在。[25]

較低之鹵化物。 以金屬（Nb或Ta）或鋁還原五鹵化物，可獲得甚多低價鹵化物，[26-28]其中若干爲非化學比量者，很多爲金屬原子

[23b] B. I. Nabivanets, Russ. J. Inorg. Chem., 9, 590 (1964).

[24] E. L. Muetterties and C. M. Wright, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4706 (1965).

[25] B. O. Marinder, Acta Chem. Scand., 15, 707 (1961).

[26] R. E. McCarley, et. al., Inorg. Chem., 2, 540, 547 (1963); 3, 1232 (1964); 4, 1482, 1486, 1491 (1965); P. W. Seabaugh and J. D. Corbett, Inorg. Chem., 4, 176 (1965).

[27] H. Schafer, et. al., Z. anorg. Chem., 300, 1 (1959); 311, 134 (1961); 331, 154 (1964).

群化合物（參閱第794頁）。茲將已知之無水化合物——或曰相——彙列于表30-B-2及30-B-3中。此外，雖有水合化合物$M_6X_{14}\cdot 7H_2O$，但吾人將先討論無水物。

表30-B-2　低價鈮之鹵化物

X/Nb	F	Cl	Br	I
2		a	$NbBr_2$	NbI_2（?）
2.33		$NbCl_{2.33}$		
2.50	$NbF_{2.5}$			
2.67		$NbCl_{2.67}$ —	$NbBr_{2.67}$ —	$NbI_{2.67}$ —
3	NbF_3	—$NbCl_3$	—$NbBr_3$	—NbI_3
4	NbF_4	$NbCl_4$	$NbBr_4$	NbI_4

a 早期認爲$NbCl_2$，現悉爲$NbCl_{2.33}$

表30-B-3　低價鉭之鹵化物

X/Ta	F	Cl	Br	I
2				
2.33			$TaBr_{2.33}$	$TaI_{2.33}$
2.50		$TaCl_{2.5}$	$TaBr_{2.5}$	
2.67				
3		$TaCl_{2.9}$—$TaCl_{3.1}$	$TaBr_{2.9}$—$TaBr_{3.1}$	TaI_3
4		$TaCl_4$	$TaBr_4$	TaI_4

二鹵化物僅 $NbBr_2$ 及尚未完全確定之 NbI_2，彼等之結構皆屬未悉者。前曾認爲有 $NbCl_2$，但已悉爲 $NbCl_{2.33}$ 或 Nb_6Cl_{14}。其爲 $Nb_6Cl_{12}^{2+}$ 離子（參閱圖 30-B-6）以 Cl^- 離子爲橋，連接而成。$TaI_{2.33}$ 顯示有相似構造。[28a]

三種 $MX_{2.5}$ 化合物，亦顯示由 M_6X_{12} 基以 X^- 爲橋，及不同情狀連接之。

所謂三鹵化物，除 TaF_3 外，餘皆爲已知。彼等能用多種方法製備之，例如，熱分解，較高之鹵化物的自身氧化還原作用，以 H_2 還原較高之鹵化物等等。反應過程與所用溫度及溫度之差度，有極大關係，其安裝情形，爲促使生成物凝結于裝置之某部分，而較爲揮發者則逸出之。

三鹵化物最特殊之處，爲缺乏固定之化合比量，爲此，曾建議下列推論解釋：[28] $NbCl_{2.67}$（Nb_3Cl_8）包含 Cl^- 離子之畸變 hcp 排列，Nb 原子塡充八面體晶格之方式，在使相鄰之八面體中的 Nb 原子，成三角形排列，其接近之程度足可結爲金屬原子群。在本質上，此種排列與 Mo 及 O 原子在 $Zn_2Mo_3O_8$ 中相同，曾描繪其輪廓於第796頁中。因而 $NbCl_{2.67}$（或其他有此化合比量之鹵化鈮）在結構上有一圓滿清晰情景。此外依 $NbCl_4$ 之研究，其結構與上述有密切關係，即自 $NbCl_{2.67}$ 中移出三分之一鈮原子可導出 $NbCl_4$，如此則每一 Nb_3 三角形即變爲 Nb_2 對矣。於是可推測 $NbCl_4$ 及 $NbCl_{2.67}$

---

[28] H. Schafer and H. G. Schnering, Angew. Chem., 76, 833 (1964); M. B. Robin and N. A. Kuebler, Inorg. Chem., 4, 978 (1965); H. Schafer, et. al., J. Less Common Metals, 8, 95 (1965).

[28a] D. Bauer, H. G. Schnering and H. Schafer, J. Less Common Metals, 8, 388 (1965).

中之固態溶液，能高達$NbCl_{3.13}$仍屬安定，過此即有純$NbCl_4$相析出矣。類似之解釋顯然適用於$NbBr_3$及NbI_3體系，並可能亦適用於鉭之三鹵化物。然而此一問題在未獲確切解決之前，現仍需進一步之研究也。

至於四鹵化物，可在溫度梯度爲300　600°時，以金屬或鋁還原其五鹵化物而製備之，例如，

$$4NbBr_5(g) + Nb(s) = 5NbBr_4(g)$$

TaI_4之最易製備法，可能爲熱分解其吡啶錯合物：

$$2TaI_5 + 5py = 2TaI_4py_2 + pyI_2$$

$$TaI_4py_2 \xrightarrow{200^\circ} TaI_4 + 2py$$

NbI_5可熱分解爲NbI_4。

四鹵化物皆爲淺黑色固體。除NbF_4以外，溫度約高於300°即具揮發性。M^{IV}離子雖有一個d電子，但此等化合物皆爲反磁性；現悉NbI_4之結構如圖30-B-5所示，故反磁性顯然歸因於Nb－Nb鍵結。曾有文獻報導$TaCl_4$及$NbBr_4$與$NbCl_4$爲同晶形者，後者結構已述及之。至於NbF_4顯示F以八面體配位於Nb。

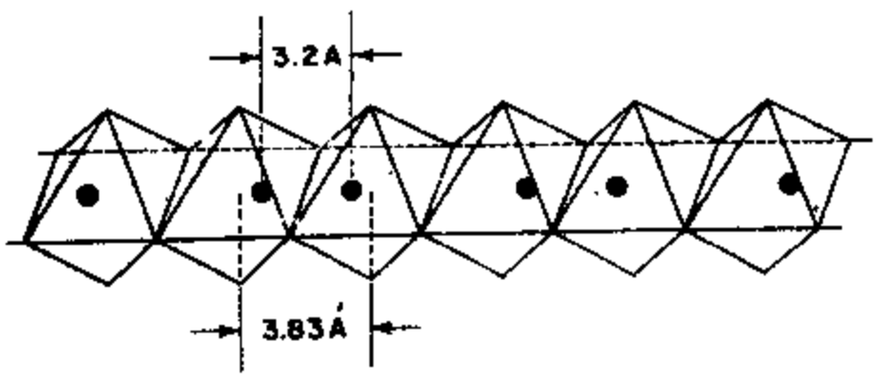


圖30-B-5　NbI_4結構。碘原子在八面體之各尖角，黑圓點爲Nb原子。

化合物 $Nb_6Cl_{14}\cdot 7H_2O$，$Nb_6Br_{14}\cdot 7H_2O$，$Ta_6Cl_{14}\cdot 7H_2O$，$Ta_6Br_{14}\cdot 7H_2O$ 等之最佳製法爲下列反應（X＝Cl 或 Br）

$$NbX_5 + Cd \xrightarrow{\text{紅熱}} Nb_6X_{14}(?) + CdX_2 \xrightarrow[\text{稀 HX}]{\text{溶于溫熱}} \xrightarrow{H_2S} CdS + Nb_6X_{14}\cdot 7H_2O$$

$$TaX_5 + Pb \xrightarrow{\text{紅熱}} Ta_6X_{14}(?) + PbX_2 \xrightarrow{\text{溫熱稀 HX}} Ta_6X_{14}\cdot 7H_2O$$

彼等可溶于水及酒精，所含之鹵原子僅兩個可立即被 Ag^+ 所沉澱。依其酒精溶液 X－射綫之研究，證明此等物質在溶液中，游離爲動力學上安定之 $[M_6X_{12}]^{2+}$ 離子，其結構如圖 30-B-6 所示之 $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$ 此種 $[M_6X_{12}]^{2+}$ 基爲金屬原子群化合物中，重要類型之一

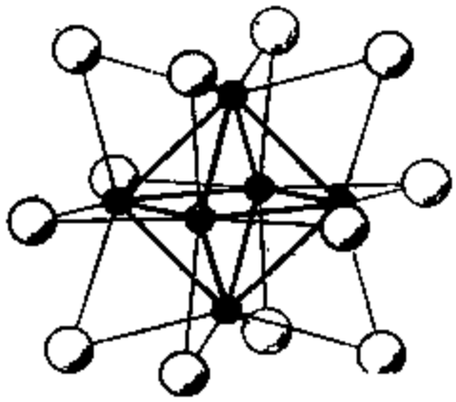


圖 30-B-6　錯離子 $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$ 之結構

若干較低之氧鹵化物例如 $TaOCl_2$ 及 $NbOI_2$ 等，亦顯示有金屬－金屬鍵。

鈮(IV)及鉭(IV)之錯合物。僅能在酸溶液中被活性金屬或電解還原，生成尚未確定本性之藍色溶液。在硫酸中可獲 $[Nb_6O_4(SO_4)_{12}]^{6-}$，內含 Nb^{IV} 及 Nb^{III} 二者。

當 $NbCl_5$ 在飽和 HCl 之醇類溶液中被電解而還原時，可獲得對

空氣極敏感並由橙至棕色之溶液，自此類溶液中可沉澱出〔$NbCl_5(OR)$〕$^{2-}$ 離子之鹽類。[29] 其他物種亦可用乙醇分離出來：

$$NbCl_5 \xrightarrow[+e]{C_2H_5OH/HCl} NbCl_4 ? \xrightarrow{py/C_2H_5OH} [NbCl(OC_2H_5)_3py]_2$$

紅—紫　　紅

$$[Nb(OEt)_4]_n \xleftarrow{NaOC_2H_5} HCl/C_2H_5OH \text{ 及 } pyH^+$$

$$(pyH)_2[NbCl_5(OC_2H_5)] \xleftarrow{PY/HCl/C_2H_5OH}$$

〔$NbCl_5(OR)$〕$^{2-}$ 之化合物具有一個未對電子之磁矩，但〔$NbCl(OC_2H_5)_3py$〕$_2$ 則爲反磁性，顯示有 Nb－Nb 之交互作用。又上列之反磁性四乙氧(基)化物（ tetraethoxide ） 爲聚合性，惟極易水解。

NbX_5（X＝Cl，Br，I）及 TaI_5 易被吡啶還原，生成MX_4py_2錯合物。[26] 彼等爲非電解質，能以兩種形態存在，例如紅色及綠色之 $NbBr_4py_2$。此可能爲順－及反－異構物，但亦有若干證據與此種解釋抵觸。此等錯合物之磁矩較低，例如 NbI_4py_2 爲 1·05 BM；$TaBr_4py_2$ 爲 0·43 BM。此源於八面體對稱中，配基場畸變作用與自轉－軌耦合之聯合效應。

曾有一系列之Nb二肿錯合物（但Ta 無此性質）被製得，其方法例如 $NbCl_5$ 與二肿之相互作用。彼等與類似之 Ti，V，Zr，Hf 等錯合物爲同晶形。又彼等爲順磁性，但磁性複雜。[30]

---

[29] R. A. D. Went worth and C. H. Brubaker, Jr., Inorg. Chem., 2, 551 (1963); 3, 47 (1964).

[30] R. J. H. Clark, et al., J. Chem. Soc., 1965, 2865.

脂肪胺類亦可還原五鹵化物；又M^{IV}若干π－環戊二烯錯合物亦爲已知。

I及－I氧化態。此等僅發現於CO及$\pi-C_5H_5$錯合物中，例如$[M(CO)_6]^-$及$\pi-C_5H_5M(CO)_4$。[31] MCl_5之二格林醚溶液在有CO及催化量之$Fe(CO)_5$存在時，以鈉還原可產生黃色$[Na(diglyme)_2][M(CO)_6]$。設將此等化合物與NaC_5H_5及$HgCl_2$（用作氧化劑）反應時，可獲得$\pi-C_5H_5$羰化物，例如，$\pi-C_5H_5Ta(CO)_4$爲紅色固體（m 171°），可昇華及溶于烴類。

$$[Na(diglyme)_2][M(CO)_6]+NaC_5H_5+HgCl_2=$$
$$\pi-C_5H_5M(CO)_4+2CO+2NaCl+Hg+2diglyme$$
$$[M=V, Nb, Ta]$$

$[Ta(CO)_6]^-$之二格林醚鹽類亦可與C_2H_5HgCl作用；生成化合物$C_2H_5HgTa(CO)_6$，其顯示有7－配位並一個Hg－Ta鍵。[32]

30-C 鉬及鎢

鉬與鎢在化學方面可說十分相似，惟在種種類型化合物中彼等仍有相異之處，且不易解釋其原因。又若干同類型化合物，例如六羰化物，對各種藥劑之反應性方面，亦有十分顯著之不同，且可能無簡單之解釋，例如$Mo(CO)_6$能與醋酸反應生成二醋酸鹽（diacetate），而$W(CO)_6$則不能。

---

[31] R. P. M. Werner, A. M. Filbey and S. A. Manostyrsky, Inorg. Chem., 3, 298 (1964).

[32] K. A. Keblys and M. Dubeck, Inorg. Chem., 3, 1646 (1964).

彼等與鉻，除皆能與π－酸配基構成化合物外，即無其他太多相似之處。譬如 Cr之二價狀態甚爲明確，而關于Mo及W者則所知甚少；又 Cr^{III}在其錯離子中甚爲安定，而在 Mo及W 化學中則乏相似物種。關於較重之元素，其高氧化態較爲常見，且不易被還原。

Mo及W二者除氧化態之變化外，立體化學方面亦有多種類型。彼等之化學係在過渡元素之最複雜部分。鈾有時與Mo 及W同列入第VI族，此雖常屬表面上觀點，但亦確有若干合理之相似性。此三元素皆能構成揮發性之六氟化物，氧鹵化物，含氧陰離子等，此等物種在某些方面有其相似性。彼等與硫族除化合比量方面有相似之處外，例如 SeF_6，WF_6，SO_4^{2-}，MoO_4^{2-} 等，即無其他類似之處，故此種比較實無意義。

吾人雖不依上述順序討論此等元素，但Mo及W之化學，能粗略分類如下：

1. 含氧化合物之水溶液化學：

(a) Mo^{VI} 及W^{VI} 皆可生成四面體含氧陰離子MO_4^{2-}，其鹼金屬鹽類均可溶于水。此等陰離子在酸性溶液中有聚合性，生成同聚陰離子（ isopolyanions），具有一種複雜之系列，其本性依環境而定；設有其他元素存在，則可獲得異聚陰離子（ heteropolyanions）。

(b) Mo^{VI} 及W^{VI} 與有機羥基化合物，可生成種種錯合物，例如與醣類、酒石酸等等，惟其結構尚不太了解。對此類物種所以感興趣者，部分的因爲Mo係生物體系中主要元素之一，例如，在固定氮之菌中。有關Mo^{VI} 錯合物水溶液之研究雖屬甚夥，但許多物種之正確本性，仍難予確定。[1]

---

[1] 參閱 J. T. Spence and J. Y. Lee, Inorg. Chem., 4, 385 (1965)，對于Mo配之錯合物及有關參攷資料。

(c)　水液中Mo^{VI}及W^{VI}等物種之還原，能得到Mo^{V}及W^{V}之種種含氧物種。此等含氧物種具有M＝O及（或）M－O－M鍵，是爲此等元素之特性。Mo^{V}及W^{V}溶液常有空氣敏感性，但使發生適當錯合作用。即獲安定。

(d)　較低氧化態 III 及 IV，可在水溶液中得之，但物種常屬複雜並對空氣敏感；實際無陽離子化學。

2　僅以固態存在之化合物：氧化物、碳化物、硫化物等等，皆曾獲得廣泛研究，尤以氧化物皆爲深色之非化合比量化合物。

3　氧化態爲 II 及更低之化合物：範圍廣且樣式多，幾乎皆有一種特性，即包含π－酸配基及（或）金屬－金屬鍵。極大多數此類化合物，係以六羰化物$Mo(CO)_6$及$W(CO)_6$爲原料而製得（參閱第27章）。

4　無水化學：此類化學除第(3)項所論化合物外，主要爲鹵化物，氧鹵化物以及彼等之衍生物等。其原料物質常係$MoCl_5$及WCl_6，彼等可存於有機溶劑例如乙腈及苯，亦可存在于液態SO_2中。此種鹵化物能被胺類還原；並能自氧供體取得氧，而生成含氧化合物。又Mo及W之氟化學大都需在無水情況下行之。

茲將Mo及W之氧化態及立體化學彙列於表30-C-1中。

30-C-1　元　素

關於Mo及W二者之存在（存量約10^{-4}%）　冶煉，以及性質等，有顯著之相似性。

鉬主要以硫鉬礦存在，但亦可爲鉬酸鹽類存在，例如$PbMoO_4$（鉬鉛礦）及$MgMoO_4$。　鎢幾乎皆爲鎢酸鹽類存在，其中主要者爲鎢

表 30-C-1　鉬及鎢之氧化態及立體化學

氧化態	配位數	結構幾何	舉例
Mo^{-II}, W^{-II}	5	?	$[Mo(CO)_5]^{2-}$
Mo^0, W^0, d^6	6	八面體	$W(CO)_6$, $Py_2Mo(CO)_3$, $[W(CO)_5X]^-$
			$Mo(diphosphine)_3$, $[Mo(CO)_5I]^-$,
			$[Mo(CN)_5NO]^{4-}$
Mo^I, W^I, d^5		π－錯合物	$(C_6H_6)_2Mo^+$, $\pi-C_5H_5MoC_6H_6$, $[\pi-(C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$
Mo^{II}, W^{II}, d^4		π－錯合物	$\pi-C_5H_5W(CO)_3Cl$
	5	參閱本書	$[Mo(OCOCH_3)_2]_2$
	6	八面體	$Mo(diars)_2X_2$, $Mo(CO)_2diarsI_2$,
			$[Mo(CN)_6]^{4-}$
	7	?	$[Mo(diars)_2(CO)_2X]^+$, $[W\,diars(CO)_4I]^+$
	9	參閱本書	Mo_6Cl_{12}, W_6Cl_{12}
Mo^{III}, W^{III}, d^3	6	八面體	$[Mo(NCS)_6]^{3-}$, $[MoCl_6]^{3-}$, $[Mo(CN)_6]^{3-}$
	7	?	$[W\,diars(CO)_3Br_2]^+$
	8	十二面體(?)	$[Mo(CN)_7(H_2O)]^{4-}$

化　態	配位數	結構幾何	舉　例
Mo^{IV}, W^{IV}, d^2		π－錯合物	$(\pi-C_5H_5)_2WH_2$, $(\pi-C_5H_5)_2MoH_2$
		π－錯合物	$(\pi-C_5H_5)_2WH_3^+$
	6	八　面　體	$[Mo(NCS)_6]^{2-}$, $[Mo(diars)_2Br_2]^{2+}$ $WBr_4(MeCN)_2$
	6	三　角　柱	MoS_2
	8	十二面體[a]	$[Mo(CN)_8]^{4-}$, $[W(CN)_4(OH)_4]^{4-}$, $MoCl_4(OAsPh_3)_4$
	5	TBP	$MoCl_5$(g)
	6	八　面　體	Mo_2Cl_{10}(s), $[MoOCl_5]^{2-}$, WF_6^-
	8	十二面體(?)	$[Mo(CN)_8]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{3-}$
Mo^{VI}, W^{VI}, d^0	4	四　面　體	MoO_4^{2-}, MoO_2Cl_2, WO_4^{2-}, WO_2Cl_2
	5(?)	?	$WOCl_4$, $MoOF_4$
	6	八　面　體	MoO_3, WO_3（聚酸型）, WCl_6, MoF_6, $[MoO_2F_4]^{2-}$, MoO_3（畸變）, WO_3（畸變）
	8(?)		MoF_8^{2-}, WF_8^{2-}, WF_7^-

[a] $[Mo(CN)_8]^{4-}$在水中之拉曼光譜曾被解釋爲亞基米德反柱體（Archimedean Antiprism）。此離子及相似之八配位離子解釋爲十二面體結構，係基于X－射綫對結晶鹽類之研究。

錳鐵礦（wolframite）（係一固態溶液及（或）同晶形之$FeWO_4$與$MnWO_4$之混合物），灰重石（scheelite）$CaWO_4$，鉛重石（stolzite）$PbWO_4$等。

鉬礦中含MoS_2之量相當低，但可用泡沫浮選法（foam flotation process)濃縮之；此濃縮物常再被煅燒爲MoO_3。復以胺水萃取，可分離出$(NH_4)_2MoO_4$；再煅燒生成相當純淨之MoO_3，最後用氫還原而獲得金屬鉬。應避免用碳爲還原劑，因將生成碳化物而非金屬故也。

鎢礦石係用機械法及磁選法濃縮之，其濃縮物與NaOH共熔；再以水處理冷却後之熔融物，可得鎢酸鈉溶液；復經酸化可澱出含水WO_3，最後將含水物乾燥並用氫使還原爲金屬鎢。

最初所煉得之Mo及W皆爲暗灰色粉狀，但熔凝爲塊狀時，即爲有光澤之銀白色，具金屬之標準外表及性質。彼等導電性約爲銀之30%，又皆有極高之耐火性，鉬熔于2610°，鎢3880°。

二種金屬皆不易被酸侵蝕。濃硝酸起初可與鉬作用，但金屬表面迅即鈍化。又二者皆能被濃硝酸與氫氟酸之混合物所溶解，惟鎢較緩慢。具氧化力之鹼性熔融物，例如熔KNO_3-NaOH或Na_2O_2，甚易與之作用；但鹼溶液則無效應。

在平常溫度時兩金屬對氧皆安定，但紅熱時彼等則可與之快速結合爲三氧化物。又二者當加熱時皆可與氯結合，但與氟則在室溫時即可作用，生成六氟化物。

二者之主要用途爲生產合金鋼，甚至微量即可使硬度及強度方面大爲增加。“高速”鋼含有W及Cr，可用於製造切割工具，其甚至在紅熱時仍能保持硬度。鎢亦廣泛用作電灯絲。

30-C-2　氧化物，硫化物及簡單含氧陰離子

氧化物。現已知之Mo及W氧化物爲數甚夥。其簡單者爲MoO_3，WO_3；Mo_2O_5；MoO_2，WO_2 等。其他非化合比量者亦皆悉其特性，其結構雖屬複雜但亦獲確定；[2] 譬如$M_2^{II}Mo_3O_8$ 已悉其含有Mo_3O_{13} 金屬群（參閱第794頁）。配位作用常係八面體，但MoO_7五角雙角錐體爲單元，亦存在於若干氧化物中。

三氧化物爲在氧中加熱金屬或其他化合物（如硫化物）之最終產物。彼等不能與酸作用，但溶于鹼即形成鉬酸鹽及鎢酸鹽溶液，茲討論如下。

MoO_3在室溫時爲白色固體，熱之變爲黃色，在795° 時熔爲一種深黃色液體。其爲鉬酸酐，但並不能直接構成水合物。然而，$MoO_3 \cdot 2H_2O$及$MoO_3 \cdot H_2O$ 可自接近中性之鉬酸鹽溶液澱出之。MoO_3之晶體結構，爲一種罕見之片層結構，其中每一鉬原子被氧原子以暗變八面體圍繞之。

WO_3爲檸檬黃色固體，m 1200° 其結構與CrO_3 相似，皆爲稍生畸變之立方三氧化銖型（第1202頁）。

Mo_2O_5 爲一種紫色固體，溶于溫熱之酸液中，其製備法係將MoO_3與適當量之鉬粉（很細）於750° 時作用之；當加氨於含Mo^V之溶液時，生成棕色$MoO(OH)_3$沉澱，再熱之可得Mo_2O_5。

MoO_2之製備，可用H_2或NH_3在低於470° 時，還原MoO_3而

---

[2] L. Kihlborg, Arkiv for Kemi, 21, 443 (1964); E. Gebert and R. J. Ackermann, Inorg. Chem., 5, 136 (1966).

獲得之（高於470°即還原爲金屬鉬）；亦可在800° 時使鉬與蒸汽作用之。MoO_2爲棕紫色固體，具銅之光澤，不溶于非氧化性礦酸，但溶于濃硝酸可將鉬（IV）氧化爲Mo^{VI}。MoO_2之結構相似金紅石，但因畸變以致形成強金屬－金屬鍵（參閱第789頁）。WO_2與MoO_2類似。

藍色氧化物。此類亦名爲鉬藍（molybdenum blue）及鎢藍。製備法，可用Sn^{II}，SO_2，N_2H_4，H_2S等等，溫和還原鉬酸鹽及鎢酸鹽之酸性溶液，或MnO_2及WO_3在水中之懸浮液而得之。濕潤之氧化鎢（VI）則僅在曝露於紫外綫光下，方現淡藍色。

Mo之“藍色氧化物”實際含氧化物及氫氧化物二者。茲將藍色化合物中，凡已獲證明或頗獲了解爲純質者。列舉於表30-C-2中。

表30-C-2 鉬之“藍色氧化物”

Mo之平均氧化數	結晶質	非法晶質（不定形）
5.76	$MoO_{2.88} \cdot H_2O$	$MoO_{2.88} \cdot xH_2O$
5.66		$H[Mo_8O_9]$
5.50	$MoO_{2.5}(OH)_{0.5}$	$MoO_{2.75} \cdot xH_2O$
5.20	$MoO_{2.60} \cdot xH_2O$	
5.00	$MoO_{2.0}(OH)$	

此似爲一完整系列之“遺傳型”化合物（genotypic compaund）（即基本結構相同，但陰陽離子之電荷相異），以（橄欖綠）$MoO(OH)_2$爲一極限及MoO_3爲另一極限。Mo之平均氧化態，凡介于5及6之間者，皆爲藍色，例如$MoO_{2.0}(OH)$及$MoO_{2.5}(OH)_{0.5}$。關于藍色之詳細電子解釋雖尚未獲得，但一般觀念認爲Mo_2金屬原子群，應司其責。

關于W之“藍色氧化物”，曾獲得類似之結果。現已確悉之純質計有$WO_{2.67}(OH)_{0.33}$及$WO_{2.7}(OH)_{0.1}$；但在一種遺傳型系列中，某特殊之組成（如後者），其中不同類型之陰離子之比，與結晶學之位置的重複性無關，而此特殊之組成，何以皆屬安定，尚未清楚其原因。可能在“遺傳型”範圍內，所有各種組成似皆可被分離出來。

鎢青銅（Tungsten bronze）。酸性鎢酸鈉在紅熱狀況時被氫還原，可生成類似青銅外觀之安定物質。其他能產生類似物質之方法：在氫中加熱鈉、鉀或鹼土金屬之鎢酸鹽或聚鎢酸鹽；電解還原熔融之鎢酸鹽；以及用鈉、鎢或鋅還原鎢酸鈉。

鎢青銅爲非化合比量物質、有鈉存在時其化學通式爲Na_nWO_3（$0<n\leq 1$）。其顏色因組成不同變動甚大，可自$n\sim 0.9$之金黃色至$n\sim 0.3$之藍紫色。鎢青銅化性極不活潑，具有半金屬性，尤以金屬光澤及良好導電性爲顯著，其導電時係以電子爲電荷載體。[3] 彼等皆不溶于水，除氫氟酸外對其他酸類皆有抗拒性。又彼等能將氨合硝酸銀（ammoniacal silver nitrate）還原爲金屬銀；而彼等在有鹼存在時，能被氧氣氧化爲鎢酸鹽（VI）：

$$4NaWO_3 + 4NaOH + O_2 = 4Na_2WO_4 + 2H_2O$$

在結構上，鈉鎢青銅（sodium tungsten bronze　）可視爲$NaWO_3$之缺陷相，具有鈣鈦礦結構。茲回溯至第53頁有關混合氧化物ABO_3之論述，設一陽離子遠大於另者，則最常見之結構爲鈣鈦礦結構，其中O^{2-}離子與較大之陽離子形成立方密堆排列，較小之陽離子填於八面體格隙。而今在缺陷相Na_nWO_3中，與純$NaWO_3$相比較，計有$(1-n)$個W^{VI}原子，及有$(1-n)$個

[3] W. McNeill and L. E. Conroy, J. Chem. Phys., 36, 87 (1962)；亦參閱M. J. Sienko and S. M. Morehouse, Inorg. Chem., 2, 485 (1963).

Na 格位（ site ）來被填充。所以，雖加熱 $n \sim 0.85$ 相及鈉金屬，使鈉增至 $n \sim 0.95$ 相，而完全純淨之 $NaWO_3$ 仍未製得之。在另一方面，發現 $n \sim 0.3$ 時，立方結構崩潰爲斜方，繼變爲三斜。在 $n=0$ 極限時，自然爲 WO_3 具有三斜畸變之 ReO_3 結構。立方體之 ReO_3 結構，與移去大陽離子之鈣鈦礦結構，恰屬相同。於是鎢青銅組成之實際範圍約爲 $Na_{0.3}WO_3$ - $Na_{0.9}WO_3$ 。

鎢青銅之半金屬性質與一現象有關：在晶格中 W^V 及 W^{VI} 原子不能予以顯著區分，即所有W原子現示相同。因之，每莫耳有 n 個“額外”電子（ WO_3 且超過此數目 ），分佈於全部晶格，而不局限於能帶（ energy band ）， 此與金屬有若干相似處。

將鹼金屬鉬酸鹽與 MoO_3 之熔融物電解，其還原作用不但生成 MoO_2 晶體，並且在適當情況下，可生成藍色及紅色似板狀之青銅，紅色之青銅 $K_{0.26}Mo_{1.01}O_3$ 爲一種半導體。[4]

硫化物。[5] 在已知之硫化物 Mo_2S_3 ， MoS_4 ， Mo_2S_5 ， MoS_n ， MoS_2 中，僅後三者有重要性。僅有之硫化鎢， WS_2 及 WS_3 ，顯示與同型之鉬化物相似。

MoS_2 之製備：可由元素間直接結合之，或在硫化氫中加熱氧化鉬（ VI ），或將氧化鉬（ VI ）及硫－碳酸鉀混合物熱熔之。其爲在高溫時最安定之硫化物，其他含硫較多者在眞空中加熱時，即復變爲此種硫化物。 MoS 僅能溶解于強氧化性酸類，例如王水及沸濃硫酸。氯及氧在高溫時可與之作用，分別生成 $MoCl_5$ 及 MoO_3 。

MoS_2 具層狀結構，其中之循環單元爲一種三明治型，係由鉬原

---

[4] A. Wold, W. K. Kunnmann, R. I. Anholt and A. Ferretti, Inorg. Chem., 3, 545 (1964).

[5] J. C. Wilderwande and F. Jellink, Zeit. auorg. Chem., 328, 309 (1964). A Summary Paper with data and references.

子之一個六角片，夾於硫原子之兩個六角片之間所構成。此三明治之堆積法，爲硫之兩個六角片重疊，鉬六角片移入，使每個鉬原子皆位於硫原子所成之三角柱（上下各三個硫原子）之中心。此等似三明治層（sandwich-like layers）間之引力，即相鄰層之硫原子間之引力，爲相當弱者。故MoS_2類似石墨之外表並具有潤滑性。

棕色之水合MoS_3，可由H_2S通入微酸性之鉬酸鹽溶液而澱出之，但鎢酸塩則無相似之反應。含水MoS_3以鹼金屬硫化物溶液浸漬之，可溶解生成棕紅色之硫代鉬酸鹽（thiomolybdate）。水合Mo_2S_5可由Mo^V溶液中沉澱之。此兩種含水硫化物皆能生脫水作用

現已悉許多硫代鉬酸鹽類及硫代鎢酸鹽類。鹽類中存在有獨立四面體離子MS_4^{2-}。又塩類之結構與K_2SO_4之一種型式相同。[6]

簡單之鉬酸鹽及鎢酸鹽。鉬及鎢之三氧化物溶於鹼金屬氫氧化物中，自此等溶液中可結晶出簡單的正鉬酸鹽及鎢酸鹽。彼等之通式爲$M^I_2MoO_4$及$M^I_2WO_4$，在晶體中皆含有四面體離子MoO_4^{2-}及WO_4^{2-}，在鹼金屬及少數其他金屬之鹽類中，此等離子爲正四面體；但在其他陽離子之鹽類中，則可發生畸變。又在水溶液中，現已獲十分確定MoO_4^{2-}及WO_4^{2-}等離子亦爲四面體。[7] 鉬酸鹽及鎢酸鹽在水溶液中，雖皆能被還原（參閱下述），但彼等缺乏似鉻酸鹽之強氧化性。許多金屬之正鎢酸鹽及鉬酸鹽皆能用複分解反應製備之。其鹼金屬、銨、鎂、亞鈷等之鹽類，皆溶于水，但其他金屬者幾皆不溶。

當鉬酸鹽及鎢酸鹽溶液，使成弱酸性時，可生聚合性陰離子，在較強之酸溶液中，所獲純質常稱爲鉬酸或鎢酸；在室溫時可結晶出黃色之$MoO_3\cdot 2H_2O$及$WO_3\cdot 2H_2O$，但前者結晶極爲緩慢。自熱溶

---

[6] K. Sasvari, Acta Cryst., 16, 719 (1964).

[7] R.H. Busey and O.L. Keller, Jr., J. Chem. Phys., 41, 215 (1964).

液中則迅速獲得一分子水之水合物。[8] 此等化合物皆爲水合物，不含獨立之H_2MO_4分子。寬綫 nmr 之研究，顯示此等化合物之氫皆爲水分子態存在。鉬及鎢之化合物因係同晶形者，故結論亦相同。由於$MoO_3 \cdot 2H_2O$之部分X-射綫之研究，證明有MoO_6八面體存在，共用角隅形成片狀。

此等含氧陰離子與硫酸根及羥基化合物（如甘油，酒石酸離子，糖類），亦可生成錯離子。在鹼溶液中，與過氧化氫可生成過氧陰離子，相信爲$M_2O_{11}^{2-}$類型者。[9]

胺類與鉬酸鹽通常係生成不太顯明之錯合物或鹽類，但與二次乙基三胺（diethylenetriamine），則生成甚佳之八面體錯合物，$MoO_3 \cdot dien$，此處之氧原子互成順位[10]（參閱圖27-6a）。

30-C-3 同聚及異聚酸類及其塩類（iso-and heteropoly acids and their salts）

鉬及鎢之化學，具一種重要並獨有之特徵，即可形成甚多聚鉬(VI)酸（polymolybdate (VI) acid）與聚鎢(VI)酸以及彼等之鹽類。此等聚鉬酸及聚鎢酸，與Si，P，B 等等元素之聚酸或聚陰離子，其間雖有同型物存在；但彼等僅屬於極普通之本性相似，而對於研討鉬及鎢化合物之詳細知識，則殊少幫助。至於其他過渡元素，亦

---

[8] M. L. Freedman, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3834 (1959); J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 575 (1963).

[9] W. P. Griffith, J. Chem. Soc., 1963, 5345.

[10] W. F. Marzluff, Inorg. Chem., 3, 395 (1964); F. A. Cotton and R. C. Elder Inorg. Chem., 3, 397 (1964).

僅 V^{V}, Nb^{V}, Ta^{V}, U^{VI} 等稍有相似之性質，且關于此等物種以及鉬、鎢化合物相似之幅度，皆所知尚少。

鉬及鎢之聚酸有兩種類型：(a)同聚酸（ isopoly acids ）及其有關之陰離子，爲僅含氧與氫以及鉬或鎢者。(b)異聚酸（ heteropoly acids ）及陰離子，爲含有氧、氫、鉬或鎢之外，並含有其他元素之一個或兩個原子。所有聚陰離子皆含有八面體之 MoO_6 或 WO_6 基，以致 MoO_4^{2-} 或 WO_4^{2-} 轉變爲聚陰離子時，需要增加配位數。現仍未了解清楚者：何以僅某些金屬氧離子能生聚合作用？何以此等金屬在一定狀況下，僅優先生成某些物種，例如、$Mo_7O_{24}^{6-}$，$HW_6O_{21}^{5}$，$Ta_6O_{19}^{8-}$？何以鉻酸鹽之聚合作用，止於 $Cr_2O_7^{2-}$？凡此，必皆涉及金屬及氧等之軌域重疊產生 π －鍵結之能力，M＝O（參閱第424頁）；亦必涉及氧原子之鹼性強度;以及起初加添質子之物種 $MO_3(OH)^-$，因水分子配位而擴張其配位中心之能力，亦有關連性。因之，金屬離子之大小顯然重要，因其不僅影響 π －鍵結能力，並且依照半徑比（ radius ratio ）觀念亦影響配位數故也。關于對配位數之影響，可由事實證明之，即 RuO_4^{2-} 在溶液中爲四面體，但較大之鐵酸根離子則爲〔$OsO_2(OH)_4$〕$^{2-}$。當一個氧原子接受質子生成 $WO_3(OH)^-$ 時，能減弱W—O鍵，增加鍵長及半徑比值，以致產生八面體配位。設金屬半徑較大，則M—O鍵之離子性較強，π －鍵結重疊較差；顯著之例證，爲U, Nb, Ta 等較大之金屬離子，所生成之物種甚至在鹼液中亦發生聚合；而V, Cr, Mo, W 等之含氧陰離子在高 pH 值時，仍爲單體者，僅在酸中始發生聚合。至於較小之金屬 Tc 與 Re，以及鉑金屬，則僅生成單體陰離子存在于溶液中。

關于各種聚合物種的性質，以及在水溶液中之平衡等，曾經多種方法研究之，例如，酸鹼滴定，低溫觀察，光譜分析，熱計滴定。擴散及離子交換之測定，超高速離心作用，光之散射，拉曼光譜，

X－射綫繞射等等。自擴散作用之測定所獲結論－在舊文獻中此數據甚重要——，最不可靠，因在解釋時需作某些欠合理之假設故也；其中尤以遷移率（ mobility ）與聚陰離子重量之關係爲甚。自其他類型研究所獲數據，常能作不同之解釋，直至近年仍有相當之混淆。茲將同聚及異聚陰離子之若干鹽類的晶形化合物，所作之X 射綫研究，討論如下。應用所測之結構爲準，在解釋溶液方面曾有相當之成功；尤其近年之研究，已獲得可靠並內涵相符之數據。然應加註釋者，X－射綫之研究不能顯示氫原子之位置，又結晶學上所測定之基本單元，常存在於溶液中，但在溶液中之水合作用及加添質子作用，則又依情況而定。另需註釋者，爲在某種狀況下，自溶液結晶出特別結構之鹽類，而並不須認爲溶液中主要物種即係此種陰離子—甚或亦不認爲實際存在于溶液中。有頗多顯明之例證；發現離子在溶液中與自彼所獲之晶體中，根本不同。

同聚鉬酸鹽（ isopolymolybdates ）。當僅含$[MoO_4]^{2-}$及鹼金屬離子（或銨離子）之鹼性溶液被酸化時，鉬酸根離子可經一定步驟，凝聚爲一系列聚鉬酸根離子。現悉CrO_4^{2-}及MoO_4^{2-}在某pH開始凝聚時，生成之物種爲$MO_3(OH)^-$：

$$MoO_4^{2-} + H^+ = MoO_3(OH)^-$$

推測在此處可發生水分子之配位作用，可能係生成$[MoO(OH)_5]^-$，此OH基在雙鍵氧之反位，並悉其在某些錸錯合物中不夠安定（第1217頁）；凡在Mo＝O鍵反位之基，常結合較弱，[11] 以致次一步驟爲生成一個氧橋：

$$2[MoO(OH)_5]^- = [(HO)_4OMo-O-MoO(OH)_4]^{2-} + H_2O$$

此後各步驟必將更爲複雜。且當溶液之 pH 值降低約達6時，其聚合作用尚能檢定之。Lindqvist主要依據存在於晶體之情況，建議在此階段第一個主要反應爲形成仲鉬酸根離子（ paramolybdate ion ）：

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ = Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O$$

近期之研究,[12] 顯示一些結論，謂較前稍強之酸中,可生成八鉬酸根離子，$[Mo_8O_{26}]^{4-}$。由此兩物種之平衡，似可說明大多數之實驗現象。在聚鉬酸根體系中，Mo 原子數能大于 1 而小于 7 之任何物種，迄乏可信之例證。然有若干證據，說明較高級之聚合物可以存在。上述之兩種主要聚陰離子，當然能以水合形態或部分質子化,$[H_8Mo_7O_{28}]^{6-}$存在。另有證據認爲此種高電荷離子中，亦可縛結有相反之離子例如 Li^+ 或 Na^+。在極強之酸液中將發生解聚合作用（depolymerization；若應用鹽酸高於 6M時，所生成之物種顯示爲 MoO_2Cl_2。

所謂二鉬酸鹽類（dimolybdates）例如 $Na_2O \cdot 2M_6O_3 \cdot nH_2O$ 常自 pH範圍爲 5—6 之溶液中結晶而出，其可能爲正鉬酸鹽與仲鉬酸鹽之混合物。無水仲鉬酸鹽，例如 $Na_2Mo_2O_7$，可得自熱熔之鹼金屬氧化物—氧化鉬體系，但彼等並不含簡單之 $Mo_2O_7^{2-}$ 離子；而係包含結構頗爲複雜之無限鏈狀陰離子。又通式爲 $M'_2O \cdot 3MoO_3 \cdot nH_2O$ 之種種三鉬酸鹽（trimolybdates），顯示含有酸式仲鉬酸根離子或具有七個或更多 Mo 原子之其他離子。

四鉬酸鹽（tetramolybdats）或偏鉬酸鹽（metamolybdates）之通式爲 $M_2^IO \cdot 4MoO_3 \cdot nH_2O$，可將鹼金屬鉬酸鹽之濃溶液，以 HCl 處理（每莫耳 HCl 處理 1.5 莫耳之鹽類）而製得之。八鉬酸鹽可用類似之方法製得，惟溶液中爲每莫耳 HCl 相對 1.75 莫耳鹽類。亦可加定量之 MoO_3 於仲鉬酸銨溶液而得之。四及八鉬酸鹽兩者皆

---

[11] F. A. Cotton, S.M. Morlbouse and J.S. Wood, Inorg. Chem., 3, 1603 (1964).

[12] J. Aueston, E. W. Anecker and J.S. Johnson, Inorg. Chem., 3, 735 (1964). His paper contanis extensive references and a ifique of experimental techniques.

導自 $[Mo_8O_{24}]^{4-}$ 離子。

在晶體中七鉬酸根離子及八鉬酸根離子二者之結構，將在第1171頁與異聚－及同聚陰離子等之結構，一併討論之。

同聚鎢酸鹽（ isopolytungstates ）。鎢酸鹽體系之性質，與鉬酸鹽體系者相似。[13] 而在溶液中聚積之程度係因 pH 之降低而增加；甚多鎢酸鹽 $M'_2O \cdot nWO_3 \cdot mH_2O$，自不同 pH 之溶液中結晶者，其 n 值亦異。

在溶液中之各種關係，繪示於圖 30-C·1 中。

$$WO_3 \cdot 2H_2O \underset{pH1}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} WO_{4aq}^{2-} \underset{沸\,OH^-}{\overset{pH6,\,7H^+,\,快}{\rightleftharpoons}} HW_6O_{21}^{5-} \overset{H_2O,緩慢}{\rightleftharpoons} W_{12}O_{41}^{10-}$$

仲鎢酸鹽 A　　仲鎢酸鹽 Z

pH 4，H^+，緩慢　　H^+

$W_{12}O_{39}^{6-}$

偏鎢酸鹽

圖 30-C-1　水溶液中同聚鎢酸鹽類

現已有若干證據，認爲在仲鎢酸鹽 A 與 Z 之間，以及在兩仲鎢酸鹽與偏鎢酸鹽之間，均有中間步驟。上圖所列物種可生水合作用，例如 $W_{12}O_{41}^{10-}$ 亦可寫作 $H_{10}W_{12}O_{46}^{10}$。其最重要之物種爲仲鎢酸鹽 Z；Na_2WO_4 溶液以每莫耳 W 加 1.167 莫耳 HCl 予以酸化時，可結晶出玻璃狀之大晶體。此種鹽類之水溶液主要包含 $W_{12}O_{41}^{10-}$，能緩慢水解，生成此物種及 $HW_6O_{21}^{5-}$ 之混合物，與直接酸化 WO_4^{2-} 所生成者相似。在高濃度時十二鎢酸鹽佔優先。

---

[13] J. Aveston, Inorg. Chem., 3, 981 (1964).

於茲應予註釋者，即十二鎢酸根離子之X－射綫結晶學化學式爲 $W_{12}O_{46}^{20-}$（圖30-C-2d）。此與分析所獲之化學式 $W_{12}O_{41}^{10-}$（爲中性鈉鹽所需），並無直接關係。所以，較正確之化學式，可能爲 $Na_{10}[W_{12}O_{36}(OH)_{10}]\cdot 23H_2O$ 而非 $Na_{10}W_{12}O_{41}\cdot 28H_2O$，因氫之存在並非酸性，且nmr譜顯示有OH基存在故也。[14] 惟因水合作用之程度未能確定，故溶液物種通常係寫作 $W_{12}O_{41}^{10-}$。主要論點爲在此離子中有相連之十二個八面體故也。近期曾有建議一種化學式爲 $W_{12}O_{42}^{12-}$ 或其質子化形態如 $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$，可與X－射綫所測定以及其他數據相符合。[15]

異聚酸類（Heteropoly Acids）及其鹽類。設若鉬酸鹽及鎢酸鹽溶液中，含有其他含氧陰離子（例如，PO_4^{3-}，SiO_4^{4-}）或金屬離子，當此溶液被酸化時，即可生成異聚酸類及其鹽類。現知至少有35種元素有用作異聚原子之功能。其自由酸類以及異聚陰離子之鹽類，皆極易溶于水以及種種含氧之有機溶劑中，例如醚類、醇類、酮類等。當自水溶液中結晶時，所獲之異聚酸類及鹽類永係強烈水合情況。彼等與同聚酸類相似之處，爲能被強鹼分解之：

$$34OH^- + [P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-} = 18MoO_4^{2-} + 2HPO_2^{2-} + 16H_2O$$

$$18OH^- + [Fe_2W_{12}O_{42}]^{6-} = 12WO_4^{2-} + Fe_2O_3\cdot nH_2O + 9H_2O$$

與同聚酸類相異之處，爲在甚強之酸液中，許多異聚酸皆安定，不生解聚作用；又彼等自身常爲強酸。一般而論，小陽離子之異聚鉬酸鹽及鎢酸鹽，含若干重金屬者，皆爲水溶性；但大陽離子者常屬不溶。因此，Cs^+，Pb^{2+}，Ba^{2+} 等鹽類常係不溶；NH_4^+，K^+，Rb^+ 等鹽類有時不溶；$[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe]^+$，$R_4N^+$，$R_4P^+$ 等以及生物鹼（

---

[14] E. Schwarzmann, Naturwiss., 50, 519 (1963).

[15] W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 4, 133 (1965).

alkaloids）之鹽類，則一定不溶。茲將異聚鉬酸鹽之主要類別，列舉于表30-C-3中，其中有許多爲異聚鎢酸之同型物或相似物。另按照IUPAC體系解釋彼等之命名法則於表30-C-4中。

表30-C-3 異聚鉬酸鹽之主要類別

異原子與Mo原子之比值	主要異原子	陰離子化學式
1：12	A系列：P^{V}, As^{V}, Si^{IV}, Ge^{IV} Sn^{IV}(?), Ti^{IV}, Zr^{IV}	$[X^{n+}Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$
	B系列：Ce^{IV}, Th^{IV}, Sn^{IV}(?)	$[X^{n+}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$
1：11	P^{V}, As^{V}, Ge^{IV}	$[X^{n+}Mo_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$ （可能爲二聚）
1：10	P^{V}, As^{V}, Pt^{IV}	$[X^{n+}Mo_{10}O_{x}]^{(2x-60-n)-}$ （可能爲二聚）
1：9	Mn^{IV}, Ni^{IV}	$[X^{n+}Mo_{9}O_{32}]^{(10-n)-}$
1：6	Te^{VI}, I^{VII}, Co^{III}, Al^{III}, Cr^{III}, Fe^{III}, Rh^{III}	$[X^{n+}Mo_{6}O_{24}]^{(12-n)-}$
2：18	P^{V}, As^{V}	$[X_{2}^{n+}Mo_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$
2：17	P^{V}, As^{V}	$[X_{2}^{n+}Mo_{17}O_{x}]^{(2x-102-2n)}$
1m：6m[a]	Ni^{II}, Co^{II}, Mn^{II}, Cu^{II}, Se^{II}, P^{III}, As^{III}, P^{V}	$[X^{n+}Mo_{6}Ox]_{m}^{m(2x-36-n)-}$

[a] Co^{II}化合物之鎢鹽同型物的m=2。

同聚及異聚陰離子之結構。在所有例證中，皆曾被X－射綫繞射確切研究之。鎢及鉬原子皆係位於氧原子所成之八面體中心；由此等八面體共用角隅或共用邊楞（但不共用面），而形成此等陰離子結構

。於此，吾人所繪之結構圖中，MoO_6 或 WO_6 八面體將以圖 30-C-2a 所示之輪廓代表之。惟應注意者爲聚陰離子之整體結構中，八面體常爲畸變者。

表 30-C-4　代表性之若干異聚鹽類及其命名法則[a]

化　學　式	IUPAC 名稱
$Na_3[P^{V}Mo_{12}O_{40}]$	Sodium 12-molybdophosphate; sodium dodecamolybdophosphate
$H_3[P^{V}Mo_{12}O_{40}]$	12-molybdophosphoric acid; dodecamolybdophosphoric acid
$K_6[Co_2^{II}W_{12}O_{42}]$	Dimeric potassium 6-tungstocobaltate; dimeric potassium hexatungstocobaltate (II)
$Na_8[Ce^{IV}Mo_{12}O_{42}]$	Sodium 12-molybdocerate (IV); sodium dodecamolybdo cerate(IV)

[a] IUPAC公佈

關于同聚陰離子之結構，由於X－射綫對晶體之研究，現已確知爲仲鉬酸根離子，如 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ 中之 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 以及八鉬酸根離子，如 $(NH_4)_4Mo_8O_{26}\cdot 5H_2O$ 中之 $[Mo_8O_{26}]^{4-}$。二者之結構分別示於圖 30-C-2b 及圖 30-C-2C中。偏鎢酸根離子，在其鈉鹽如 $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]\ 3H_2O$ 或 $Na_6[W_{12}O_{38}(OH)_2]$ 中最爲明顯，具有A體系之 12－鎢－及 12－鉬異聚陰離子之相同結構（圖 30-C-3），將予簡述於後。圖 30-C-2d 爲 $Na_{10}[W_{12}O_{36}(OH)_{10}]$ $23H_2O$ 中之仲鎢酸根離子。

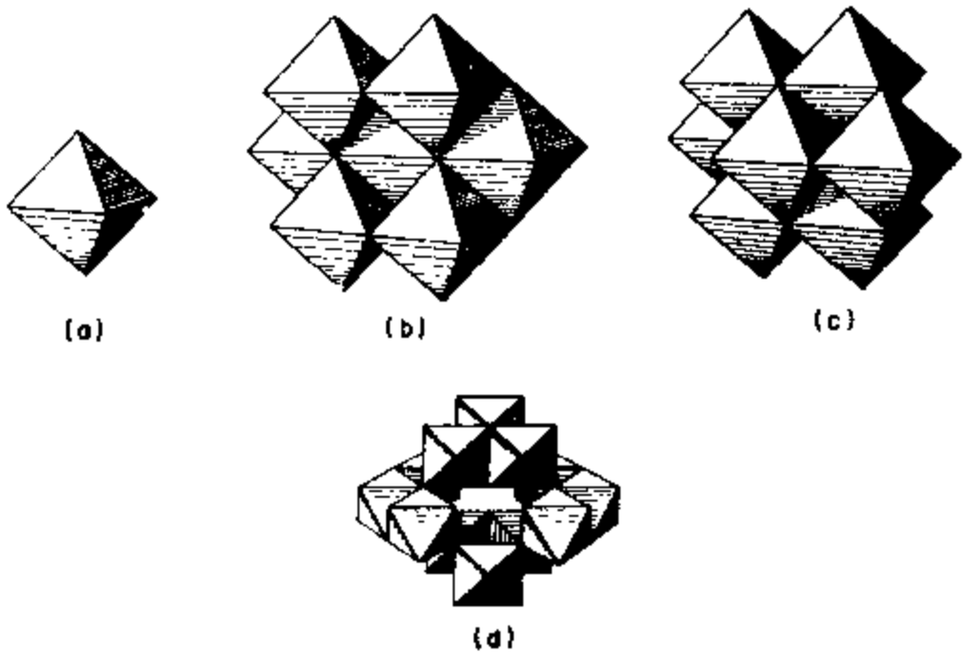


圖 30-C-2 (a)MoO_6 及WO_6 八面體之圖形表示法。爲用于表示若干同聚及異聚陰離子結構者。(b)仲鉬酸根陰離子〔Mo_7O_{24}〕$^{6-}$ 之結構。(c)八鉬酸根陰離子〔Mo_8O_{26}〕$^{4-}$之結構（注意有一個MoO_6八面體爲圖中其他七個八面體所遮蔽）。(d)在十二鎢酸根離子中，$W_{12}O_{46}$ 單元之結構。

所有含 P^{V}，As^{V}，Ti^{IV}，Zr^{IV} 等之 12− 鉬異聚陰離子，以及同晶形含 B^{III}，Ge^{VI}，P^{V}，As^{V}，Si^{IV} 等之 12−鎢物種，皆爲圖 30-C-3 所示之結構。可視爲四組三個MoO_6或WO_6 八面體所構成。每組中皆有一個氧原子爲所有之三個八面體所共用。在整體結構中，諸組間共用氧原子而排列，以致四個“三共用氧原子”分布在中心四面體之角上。異原子則位於此四面體之中心。惟在偏鎢酸根離子中則乏異原子。另須註明者，爲 12− 異聚陰離子之A體系（表 30-C-3）中，各種異原子均較小，足能適應四個氧之配位作用。

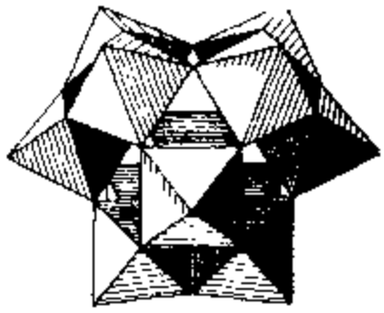


圖 30-C-3　通式爲〔$X_n^+Mo_{12}O_{40}$〕$^{(8-n)-}$之A體系 12－鉬及 12－鎢異聚陰離子的結構

在B體系之 12－異聚酸中，異物種較A體系者爲大；故可推想彼等之結構，爲異原子位于諸氧原子所成八面體之中心。彼等之結構現尙未知悉，但 12－鎢酸根結構（圖 30-C-2d） 顯然有一個此種中心八面體。

9－鉬異聚陰離子爲MoO_6－八面體堆積而成，並產生由氧原子所構成之一個中心八面體。此結構繪于圖 30-C-4 中。精密分析此種結構，顯示其爲不對稱者，此等陰離子有相對體（enantiomorphic form）存在，但尙乏分離鑑別方法之報導。

〔$TeMo_6O_{24}$〕$^{6-}$陰離子結構如圖 30-C-5 所示。六個MoO_6八面體共用一楞邊，如此形成一個環並由氧原子組成一個中心八面體，Te 原子位於其中。仲鉬酸根離子〔Mo_7O_{24}〕$^{6-}$在形式上雖可視爲 6－鉬鉬酸根離子〔$MoMo_6O_{24}$〕^{6}，但詳論之，其結構則與〔$TeMo_6O_{24}$〕$^{6-}$離子不同。

另有可能者，爲各種二聚 9－鉬—及 9—鎢異聚陰離子（通式爲〔$X_2Mo_{18}O_{62}$〕$^{6-}$）具有〔$P_2W_{18}O_{62}$〕$^{6-}$離子之相同結構，如圖30-C-6 所示。此種結構可視爲由兩個半單元組成；每個半單元皆係自A體系 12—鉬異聚陰離子結構（圖 30-C-3）中，移去三個MoO_6

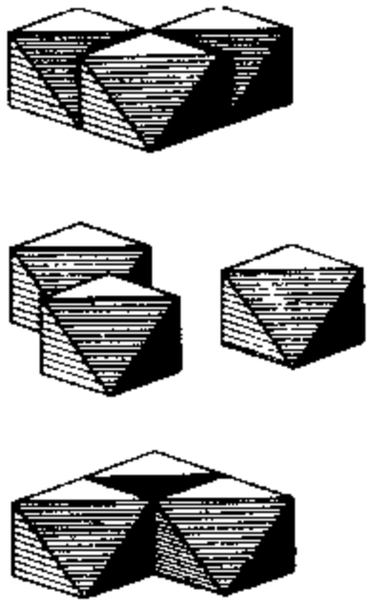


圖 30-C-4　9—鉬異聚陰離子 $[X_n^{+}Mo_9O_{32}]^{(10-n)-}$ 結構分解圖，顯示其 9 個 MoO_6 八面體。當上下兩組移向中間，使與腰部者共用若干角隅，氧原子即形成一個中心八面體，異原子位於其中心。

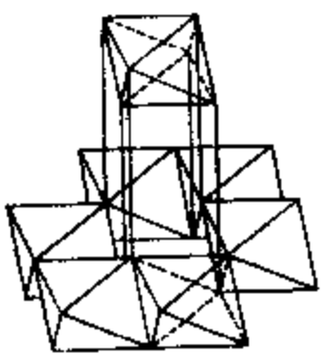


圖 30-C-5　$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ 離子結構，其中心 TeO_6 八面體被提升，以現示六個 MoO_6 八面體所形成之環。

陰離子所衍生。又 11－鉬－及 10－鉬異聚陰離子亦可二聚，並包含不完整之 12－鉬結構，但彼等之確切結構尚屬未悉。

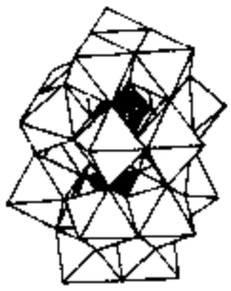


圖 30-C-6　二聚陰離子〔$P_2W_{18}O_{62}$〕$^{6-}$ 之結構

關於異聚陰離子在溶液中情況，曾有廣泛研究。X－射綫對于 $12WO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$之研究，顯示有〔$SiW_{12}O_{40}$〕$^{4-}$ 離子，其結構如圖 30-C-7所示，與晶體結構相符（圖 30-C-3 ）。

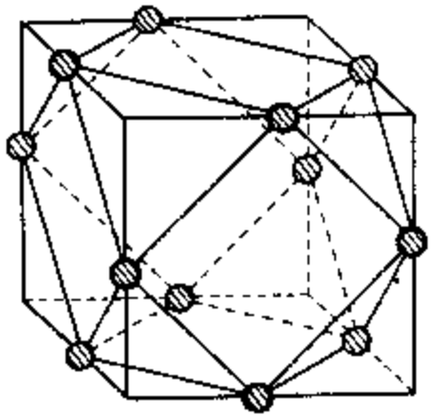


圖 30-C-7　在〔$SiW_{12}O_{40}$〕$^{4-}$ 離子之 0.3M 水溶液中，W原子之排列。

最後吾人應該意者，爲圍繞中心原子之鎢—氧籠，雖甚爲寬大，但發現某些中心原子仍能實施氧化—還原反應，例如，在 12 －鎢酸鈷（Ⅱ）及（Ⅲ）兩種離子之間，彼等中心四面體之鈷原子的電子互換作用，即曾被詳爲研究之。[16]

---

[16] P. G. Rusmassen and C, H. Brubaker, Inorg. Chem., 3, 977 (1963).

30-C-4 鹵化物及氧鹵化物

鉬及鎢二者皆能與所有鹵素形成化合物，參閱表30-C-5。

表30-C-5 鉬及鎢之氟化物與氯化物[a]

Ⅱ	Ⅲ	IV	V	VI
	MoF_3 黃棕色， 不揮發	MoF_4 綠色，不揮發 WF_4 紅棕色，不揮發	$(MoF_5)_4$ 黃色，m67°，b213° —	MoF_6 無色，m17.5° b35.0° WF_6 無色，m2.3° b17.0°
$MoCl_2$[b] 黃　色	$MoCl_3$ 暗紅色	$MoCl_4$ 暗紅色	$(MoCl_5)_2$ 綠黑色，m194°，b628°	—
WCl_2 灰　色	—	WCl_4 黑　色	$(WCl_5)_x$ 綠黑色	WCl_6 藍黑色，m275°，b346°

[a] 其他鹵化物：$MoBr_2$, $MoBr_3$, $MoBr_4$；MoI_2, MoI_3, MoI_4；WBr_2, WBr_3, WBr_4, WBr_5, WBr_6；WI_2, WI_3, WI_4。

[b] 金屬原子群化合物。

氟化物。此二種金屬之直接氟化作用，皆產生揮發之反磁性六氟化物。彼等之化學性質尚不太詳悉，惟彼等皆甚易水解，必須以極爲乾燥之眞空器裝貯之。其乾燥之氣態雖不侵蝕玻璃，但若有極微量之濕氣，即可產生極微之 HF，侵蝕即甚快速。MoF_6 頗易被還原並能與有機物作用，而 WF_6 在此二方面則欠活潑。WF_6 具有路以士酸性質，下列兩反應可作說明：

$$WF_6 + 4NH_3 = WF_6 \cdot 4NH_3$$

$$WF_6 + 3Am = WF_6 \cdot 3Am \qquad (Am = 吡啶或 CH_3NH_2)$$

鎢在此等加成物中之結構尚屬未知，以致其眞正配位數亦屬未知者。WF_6 又可與 SO_3 反應，所產生之一種化合物，其組成爲 $WF_4(SO_3F)_2$。MoF_6 及 WF_6 二者均可緩慢與 NaF 行不完全之反應（雖然 UF_6 可行完全反應），生成結晶固體 $MF_6 \cdot 2NaF$，內含八配位之陰離子。[17]

在 400° 時，以 Mo 處理 MoF_6 可獲得 MoF_3，其 Mo 原子被氟以八面體圍繞之；此與 V, Cr, Fe, Ru, Ga 等之三氟化物相類似。

在 −75° 時，以氟（以氮稀釋）處理羰（合）鉬，所獲產物之組成爲 Mo_2F。此物質之本性尚未獲深究，但加熱至 150° 時，可產生揮發性之 MoF_5，凝於裝置之較冷區域，剩餘爲不揮發性之殘渣。又在 400° 時以稀釋之氟作用于 Mo 或由下列反應，亦可製得 MoF_5：

$$5MoF_6 + Mo(CO)_6 \xrightarrow{25^\circ} 6MoF_5 + 6CO$$

X－射綫之研究，顯示結晶形 MoF_5 爲四聚性，如圖 30-B-2 （第 1141 頁）。若干他種五氟化物與此相似，[18] 例如 NbF_5 及 TaF_5 等與 MoF_5 爲同樣之結構，但 RuF_5 則係一種畸變型。ReF_5 之結構尚屬

---

[17] S. Katz, Inorg. Chem., 3, 1598 (1964).

[18] A. J. Edwards, R. D. Peacock and R. W. H. Small, J. Chem. Soc., 1962, 4488

未知，但$\alpha-UF_6$則有UF_6單元之無限鏈，以U—F—U鍵連接之。此等化合物可說明一種趨向：較小的F原子爲構成一個橋，而較大之氯及溴原子常構成雙橋（參閱第698頁）。

鎢之唯一較低之氟化物爲WF_4，可於110°時由苯使WF_6發生還原作用而獲得之。

氯化物。在高溫時，金屬之直接氯化作用，產生WCl_6或$MoCl_5$。鉬之六氯化物似不能存在。

WCl_6稍具揮發性，其蒸氣爲單體的。WCl_6可溶於許多有機溶劑，例如CS_2，CCl_4，乙醇、乙醚等。其微溶于冷水，係能與水起緩慢作用之故；但溫水可使其水解迅速，生成鎢酸。其可被第一胺類還原，生成低氧化態之胺基錯合物。

$MoCl_5$亦稍具揮發性，蒸氣亦爲單體質，可能爲三角雙角錐體結構。然而在晶體中形成以氯爲橋之二聚物，故每一鉬原子皆爲六配位。此結構實際與Nb_2Cl_{10}（第1145頁）者相同。Mo_2Cl_{10}爲順磁性，由磁矩可知兩個鉬原子（Mo—Mo = 3.84A）之電子自轉耦合，僅達略而不計之程度。Mo_2Cl_{10}可溶于苯，亦可溶于較有極性之有機溶劑。在溶液中其爲單分子質並可能被媒合。其能自含氧成分之溶劑上，甚易掠取氧而生成含氧物種；其亦可被第一胺類還原，生成胺基錯合物。又Mo_2Cl_{10}遇水即迅速水解。茲將其若干反應列舉於圖30-C-8及30-C-9中，並含有較低之氯化物及氧氯化物的製法。又其中四氯化物對於空氣氧化作用以及水解作用，皆特別敏感。

氯化物因能被額外增加配位鹵離子，例如$[Mo^{III}Cl_6]^{3-}$，故能視爲錯氯化物之母。此類錯合物將於後討論之。

低價鎢氯化物之製備，皆係在適當溫度，壓力，反應時間等狀況下，於氫氣中使WCl_6生還原作用而完成之。溫和之狀況可獲WCl_5之最大產量，爲揮發性黑綠色針狀晶體，蒸氣爲單體分子。但結晶

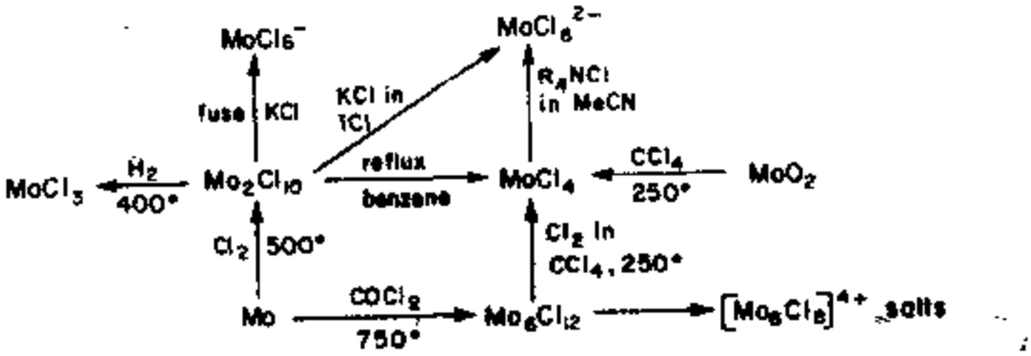


圖 30 - C - 8　氯化鉬及鉬之氯錯離子之製法

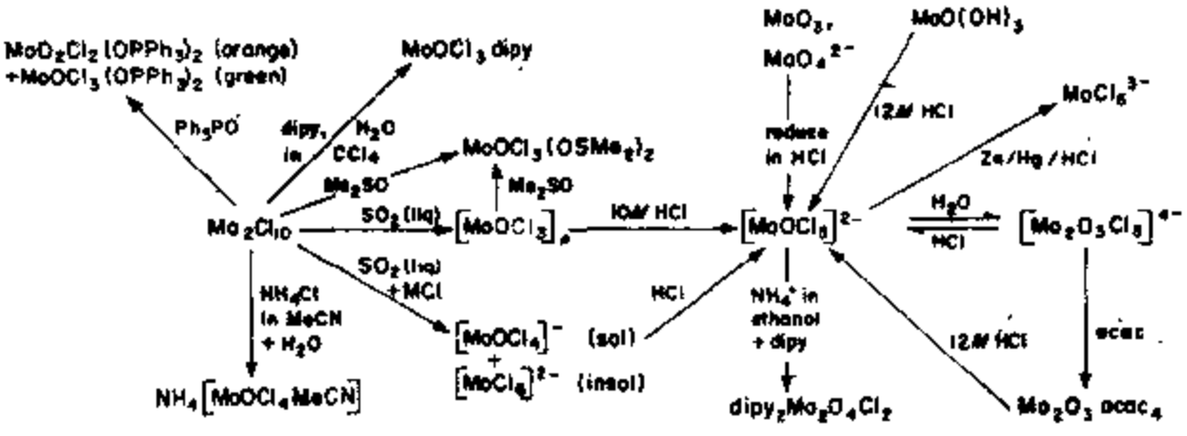


圖 30 - C - 9　五氯化鉬及氧鉬化合物（ oxymolybdenum compound ）之若干製法及反應。

WCl_5 是否與同型鉬化物爲同晶形者，則尚未獲確證。

在較猛烈之狀況時，上述之還原作用可生成 WCl_4 及 WCl_2 ，但迄目前爲止，在所用之狀況下皆乏 WCl_6 之存在。又在還原反應中，若用極高之溫度，將可產生金屬鎢。

四氯化鎢之最佳製法，[10] 係以 Al 實施熱梯度還原作用（Thermal gradient reduction ）；續熱之則可生自身氧化還原作用，生成二

氯化物：

$$WCl_6 + Al \xrightarrow{475 \to 255^\circ} WCl_4$$

$$3WCl_4 \xrightarrow{500-25^\circ} WCl_2(s) + 2WCl_5$$

所製得之 WCl_4 與 WBr_4，皆爲黑色針狀，與 TaX_4 或 NbX_4 爲同晶形者。彼等爲反磁性物質，此雖非 d^2 所應有之性質，但金屬－金屬鍵之存在有以致之。

鉬及鎢之“二氯化物”並非簡單化合物。曾發現[20] $MoCl_2$ 內含 $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ 基，將於次節討論之。另外之 Cl^- 離子佔據Mo 原子之配位上，並有若干用作 $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ 單元間之連橋。此種 $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ 基爲金屬原子群化合物之一種典型範例，然而有關 $[M_6X_8]^{4+}$ 物種之數據，極大多數得自“二氯化物”之衍生物。其中若干衍生物之特性，已獲詳細，並知彼等亦爲金屬原子群化合物。

關於鉬之氯化物知之最確。“$MoCl_2$”溶液含 $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ 基，其結構如圖 30-C-10 所示，爲一種穩定實體，其每一Mo 原子能額外結連一個配基，合計六個配基。Ag^+ 僅能自新配製之 Mo_6Cl_{12} 溶液中，沉澱出四個氯離子。在水溶液及酒精溶液中，可獲得下列化合物：[21,22]

$(H_3O)_2[Mo_6Cl_{14}]\cdot H_2O$，$[(Mo_6Cl_8)(OH)_4(H_2O)_2]\cdot 12H_2O$

$[(Mo_6Cl_8)L_6](ClO_4)_4$ 等；$L=(CH_3)_2SO, (CH_3)_2NCHO$

在此等化合物中可確定有六個配位基存在，但亦有其他許多化合物，

---

[19] R. E. Mc Carley and T. M. Brown, Inorg. Chem., 3, 1232 (1964).

[20] H. Schofer and H. G. Schnering, Angew. Chem., 76, 833 (1964)（特別是第7表）.

[21] 參閱 J. C. Sheldon, J. Chem. Soc., 1964, 1287 及其中參考資料。

[22a] R. Siepmann and H. Schafer, Naturwiss. 52, 345 (1965).

例如 $(Mo_6Cl_8)Cl_4 \cdot 2C_5H_5N$. $(Mo_6Cl_8)Br_4 \cdot 6H_2O$. $(Mo_6Cl_8)I_4 \cdot 6H_2O$, $[(CH_3)_4N]_2[(Mo_6Cl_8)Cl_6]$ 等,可能有類似之結構存在。$[Mo_6Cl_8]^{4+}$ 基對於強親核基例如 OH^-, CN^-, S^{2-} 等不安定,且通常不是還原劑。依推測應有一系列之 $[Mo_6Br_8]^{4+}$ 化合物存在，惟有關彼等之特性，則甚少報導。

鎢之“二氯化物”顯示與鉬之同型物類似，但有關之研究則相當缺少。[22a] $[(CH_3)_4N]_2[(W_6Cl_8)Cl_6]$ 與鉬之同型物爲同晶形。[22b] 此類鎢化合物甚不安定。“WCl_2”具有活潑之還原劑性質，能與水作用放出氫。

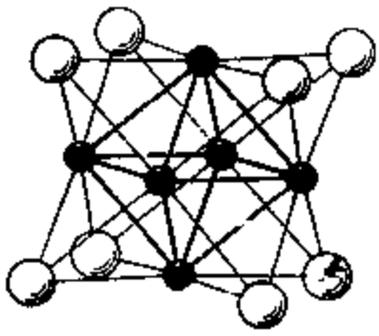


圖 30-C-10　$[Mo_6Cl_8(OH)_4(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$ 中 $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ 之結構

30-C-5　與非金屬構成之格隙化合物

Mo 及 W 二者皆可生成堅硬，耐火且化性安定之非金屬化合物，

[22b] F. A. Cotton and N. F. Curtis, Inorg. Chem., 4, 241 (1965) 以及未出版之報告。

尤以 B，C，N，Si 等者爲甚。彼等之性質，可使其用爲爐窯，氣渦輪，噴氣引擎，噴砂嘴，切割工具等之結構材料。

所有此類格隙化合物或相，皆可在高溫時於鈍性或還原性（H_2）大氣中，直接與金屬作用而製備之。所用成分之相對量及反應溫度，可決定生成物之相（phase）。氮化物可於氨中加熱金屬而製得之。

在已確悉之硼化物中，其成分爲M_2B，MB，MB_2，M_2B_5 等。其中除M_2B_5 外，餘者Mo 及W 之對應相，皆爲同結構。此等硼化物，可爲各種類型格隙硼化物之良好例證，前已於第296 頁論述之。因之，M_2B 相爲金屬原子作密堆排列，由各個硼原子填於四面體格位；MB 化合物具有高溫及低溫等不同形體，但二者皆有硼原子之鋸齒狀鏈，以貫穿金屬原子之排列。在MB_2 及M_2B_5等相（常於非化合比量狀況中見之）中，具有硼原子之二因次六角網穿入金屬原子之排列中。

各個金屬本身之碳化物與氮化物，相互十分類似。兩種金屬皆可形成下列諸相：M_2C，M_2N，MC，MN等。均爲格隙化合物。關於M_2C及M_2N相，皆具有兩種關係密切之結構，係金屬原子作六方或立方密堆排列，C或N原子駐進八面體（或微畸變之八面體）格隙中。至於MC及MN相，則係金屬原子作立方密堆排列，C及N原子駐進八面體格隙。

兩金屬可構成一系列同晶形之矽化物相，其最著稱者爲M_3Si，M_3Si_2，M_5Si_3，MSi_2 等。M_3Si 及M_5Si_3 之結構相，皆係金屬原子作立方及六方排列，矽原子在格隙中。M_3Si_2相之結構尚屬未知者。在MSi_2 相中，具有矽原子的互相貫穿之六角網，形成之多面體爲錐狀尖端正方柱。每一金屬原子位於每一多面體之中心。

30-C-6　錯合物

在彼等之化學中，錯合物亦有他種化合物之情景，即鉬及鎢所構成之錯合物，在種類及數目兩方面與鉻極爲不同。鉻可構成極多安定的三價態陽性錯離子，而鉬及鎢則僅能形成相當少的陽錯離子。

氧化態爲 0 及 1 之錯合物。此等錯合物完全爲 π －鍵結配基。曾概論於第 27 及 28 兩章中，又表 30 - C - 1 中亦曾列舉數則特有例證。其中化合物 $K_4[Mo(CN)_5NO]$ 雖有若干不能確定之處，但顯示具有此種化學式。又通式爲 $M(NO)_2Cl_2L_2$ 之錯合物，爲一廣泛的系列；[23] 設若 NO 被視爲 NO^+ 則彼等即爲 Mo^0 及 W^0 之化合物。

鉬(Ⅱ)及鎢(Ⅱ)錯合物，d^4。此類錯合物與前述之含 $[M_6X_8]$ 基者，大不相同；因主要以六羰（合）鉬爲原料物質而導出故也。彼等通常含有 CO 及其他 π －鍵結配基，能形成 6 －或 7 － 配位。π －環戊二烯化合物，$\pi-C_5H_5M(CO)_3R$（M＝Mo 及 W，R＝Cl，H，CH_3，等等），亦爲二價錯合物。彼等之結構能視爲三角雙角錐體，或考慮 $\pi-C_5H_5$ 佔有三個鍵位，將結構視爲 7 －配位近似 $NbOF_6^{3-}$ 之結構。此等非有機金屬錯合物（nonorganometallic complex）能利用下列反應製備之：[24a, b]

$$Mo(CO)_6 + MeSCH_2CH_2SMe(L) \xrightarrow{熱} Mo(CO)_4L \xrightarrow{I_2} Mo(CO)_3LI_2$$

---

[23] F. A. Cotton and B. F. G. Johnson, Inorg. Chem., 3, 1609 (1964).

[24a] C. Mannerskautz and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1962, 4454.

[24b] R. S. Nyholm, et al., J. Chem. Soc., 1965, 6570; 1966 A, 16.

$$W(CO)_6 \xrightarrow{I_2,\ 120^\circ} WI_4 \xrightarrow{diars} W(diars)_2\ I_2 \xrightarrow{CO} [W(CO)_2(diars)_2I]I$$

此種反磁性 7 －配位之錯合物，據推測在其低位 d_{xy} 及 d_{yz} 軌域中爲電子對。另Mo（II） 之鄰一雙（二甲胂）苯錯合物，可用二胂在乙醇鹽酸溶液中處理 $[Mo^{III}(H_2O)Cl_5]^{2-}$ 或 $[Mo^{III}Cl_6]^{3-}$ 而製得之。此 $Mo(diars)_2Cl_2$ 爲鮮黃色，八面體結構之中性氯化物，氯可能爲反位。其與 Tc^{II}，Re^{II}，Fe^{II} 等類似之錯合物爲同晶形，係順磁性，磁矩與 t_{2g}^4 組態之兩個未對電子的純自轉值相近似。[25] 又在反應中有 Mo^V 同時生成，故認爲二胂促進了自身氧化還原反應：

$$3Mo^{III} \longrightarrow 2Mo^{II} + Mo^V$$

鉬可生成反磁性之雙核羧酸鹽類 $[Mo(OCOR)_2]_2$，[26a] 由酸與 $Mo(CO)_6$ 作用生成者爲黃色針狀。彼等對熱極爲安定，例如醋酸鹽在 300° 以上始昇華。此種醋酸鹽具有四個橋連羧酸根之醋酸銅型結構；並有顯著之短 Mo－Mo 鍵，[26b] 此大概由于 Mo－Mo 之複鍵結，猶如其等電子之 $[Re_2X_8]^{2-}$ 物種中者（第793及1209頁）

鉬（Ⅲ）及鎢（Ⅲ）錯合物，d^3。 其陽性錯離子以鉬者爲主要。鉬（Ⅱ）可在水溶液中還原高價態而獲得；此物種之本性與狀況有關，但此項溶液常係紅色，對空氣敏感。在乙醇鹽酸溶液中，以 1,10－啡囉啉或 2,2′－聯吡啶處理 K_3MoCl_6，可獲 $[Mo(phen)_3]Cl_3$ 及 $[Mo(dipy)_3]X_3$ 等化合物。[27] 至於鎢，僅唯一單核陽性 W^{III}

---

[25] J. Lewis, R. S. Nyholm and P. W. Smith, J. Chem. Soc., 1963, 2592.

[26a] T. A. Stephenson and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 2538.

[26b] D. Lawton and R. Mason, J. Amer. Chem. Soc., 87, 921 (1965).

[27] W. M. Carmichael, D. A. Edwards and R. A. Walton, J. Chem. Soc., 1966 A, 97.

錯離子，爲7-配位之〔$W(CO)_2(diars)Br_2$〕$^+$，係以溴氧化相應之W^{II}物種所獲得。其$\mu_{eff}=1.54$，相當於d^3之自轉成對。

鉬(III)能與數種鹵素及類鹵素形成〔MoX_6〕$^{3-}$錯離子。MoO_3之濃鹽酸溶液經長期電解還原作用，可生成Mo^{III}之氯錯離子溶液。其與較大的鹼金屬陽離子作用，能將〔$MoCl_6$〕$^{3-}$及〔$MoCl_5(H_2O)$〕$^{2-}$等澱出。此等鹽類爲紅色，對乾燥空氣頗爲安定，但有水存在時則迅即水解並被氧化；故彼等爲強還原劑。

K_3MoCl_3與熔融之KHF_2作用，可產生棕色立方結構之K_3MoF_6。又其與不含氧之KCN溶液反應，生黑色晶體之$K_4Mo(CN)_7\cdot 2H_2O$，但有氧存在時，則獲得Mo(IV)之錯合物$K_4Mo(CN)_8\cdot 2H_2O$。又與鹼金屬硫氰化物溶液作用，甚至有氧存在，亦可生成鹽類其通式爲M_4^I〔$Mo(NCS)_8$〕$\cdot n H_2O$。又此種N—鍵結之〔$Mo(NCS)_6$〕$^{3-}$離子，亦可將鉬酸銨溶液於過量NH_4SCN存在時，在光亮鉑陰極上行電解還原而獲得之。至於Mo^{III}及W^{III}之六氰錯離子與二價者相同，皆能用乾燥氫還原八氰錯離子而製備之。[28]

其叁(乙醯丙酮)錯合物，爲對空氣敏感之暗棕紫色化合物，可於乙醯丙酮中加熱$Mo(CO)_6$或K_3MoCl_6而製得之。又有一種紅色晶形之$K_2Mo(CN)_5$爲低磁矩且在雙核的陰離子中具有Mo－Mo鍵。

關於現在所知之Mo^{III}錯合物的磁性及光譜性質，皆可應用配基場理論，予以滿意之解釋。Mo^{III}八面體錯離子與Cr^{III}類似，應有三個未對電子，其磁矩應稍低於純自轉值(3.86 BM)，蓋因自轉軌耦合(spin-orbit coupling)之故。因之，在錯離子如〔$Mo(phen)_3$〕$^{3+}$，〔$Mo(dipy)_3$〕$^{3+}$，〔$MoCl_6$〕$^{3-}$，〔MoF_6〕$^{3-}$，〔$Mo(NCS)_6$〕$^{3-}$

---

[28] J. S. Yoo, E. Griswdd and J. Kleinberg, Inorg. Chem., 4, 365 (1965).

等之中，其磁矩在 3.7－3.85 BM範圍。在〔$MoCl_6$〕$^{3-}$ 光譜中曾測其 $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 及 $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 等過渡；由彼等之能量，知其配基場參數Δ值爲 19,200 cm^{-1}，其 Racah 參數 B 爲 435 cm^{-1}。關於〔$CrCl_6$〕$^{3-}$，其Δ值僅 13,600 cm^{-1}，此可供作優良例證，以解釋一個通則（第823頁）—— 由某過渡系至較重之次一過渡系，彼等之同型錯離子之間，Δ值常增加約 30％； B值約爲自由 Mo^{3+} 離子之 70％。此處B值之降低可謂十分標準（第847頁）。

Mo^{III} 之唯一非八面體的錯離子，爲 $K_4Mo(CN)_7 \cdot 2H_2O$；曾作磁性研究，知其磁矩爲 1.75 BM，顯示其恰有一個未對電子之存在。關於此錯合物中之陰錯離子式，曾有兩種建議，即〔$Mo(CN)_7$〕$^{4-}$ 或〔$Mo(CN)_7(H_2O)$〕$^{4-}$，其配基場之對稱性應較低。故其僅有一個未對電子，應歸因於有一個或兩個 d 軌域甚低於他者，有以致之。

W^{III} 之錯離子中，與上述之陽錯離子大相逕庭者，爲〔W_2Cl_9〕$^{3-}$。其製備係用電解法或化學法使 K_2WO_4 之強鹽酸溶液還原，可分離出黃綠色之〔W_2Cl_9〕$^{3-}$ 鹽類。至於 $W_2Cl_9^{3-}$ 離子之結構，爲兩個八面體共用一個三角面，並由氯原子分別位於九個尖頂上；因之，其中有三個爲搭橋氯原子。關於 $K_3W_2Cl_9$ 之磁性，曾經兩組學者測定之，一者報導爲反磁性；另者報告其爲極弱之順磁性，其磁化係數相當於每個鎢原子僅有 0.46 BM 的磁矩。由此二結果，可說明相鄰之鎢原子的電子自轉，設非完全成對，亦必爲相當的成對。早先論述之另種多核離子——紅色 $W_2Cl_{14}^{3-}$，似欠正確；其顏色似乎由于〔$W^{IV}Cl_4OH$〕$^{3-}$ 之混合物。[29a]

鉬（IV）及鎢（IV）錯合物， d^2。鉬（IV）之物種，被認爲係還原 Mo^{VI}（用 Sn^{II} 或其他藥劑）及氧化 Mo^{III} 等作用之易變性中間產

[29a] E. Konig, Inorg. Chem., 2, 1238 (1963).

物。彼等能於一定狀況下，在水溶液中混合Mo^{III}及Mo^{VI}溶液而獲得之。[29b]又此二元素亦有若干可析出之陰錯離子；其暗綠色之鹼金屬鹽類，例如K_2MoCl_6，可由$MoCl_5$與MCl在ICl中作用而製備之；又其黃色四－烷基銨鹽類（tetra-alkylammonium salts）亦可在液態SO_2中製之。另有類似之紅色鎢鹽，可於130°加熱WCl_6及KI而製得之。此等化合物因顯示有K_2PtCl_6之結構，故顯然含有八面體之鹵基陰錯離子。[30]用脂肪族胺類還原WCl_6，可形成胺鹽（amine salt）。又$K_2[WCl_5OH]$及類似之鹽類，能於鹽酸中還原鎢酸鹽而製得之。

W^{IV}之鹽類以及橙色之錯合物WCl_4Py_2，係由吡啶處理K_2WCl_6或WCl_4而獲得者。彼等之磁矩皆甚低於兩個未對電子之純自轉值。其中若干化合物且確爲反鉄磁性；係由于WCl_6^{2-}之鹽類晶體結構相似$IrCl_6^{2-}$鹽類，而$IrCl_6^{2-}$之相鄰氯原子間發生反鉄磁性交相作用，故此種解釋較爲通用。

一種8－配位，反磁性，非導性之錯合物，$MoCl_4(OAsPh_3)_2$可由$MoCl_4$與此氧化物作用而成，迄仍爲此類型之唯一例證。[31]尚有其他許多種錯合物，通式爲$MoCl_4L_2$，業經製得，但配位數尚未獲確悉。[27, 32]

六氟鉬酸鹽類，例如暗棕色之Na_2MoF_6，可由過量NaI使MoF_6發生還原作用而製得。此種六氟Mo（IV）錯鹽，在水解方面，甚較Mo(V)者爲安定。

[29b] A. A. Bergh and G. P. Haight, Inorg. Chem., 1, 688 (1962).

[30] A. J. Edwards, R. D. Peacock and A. Said, J. Chem. Soc., 1962, 4643, C. D. Kennedy and R. D. Peacock, J. Chem. Soc., 1963, 3392.

[32] E. A. Allen, K. Feenan and G. W. A. Fowles, J. Chem. Soc., 1965, 1636.

[31] S. M. Horner and S. Y. Tyree, Inorg. Chem., 1, 947 (1962).

最重要之Mo^{IV}及W^{IV}錯離子爲八氰基者，即$[Mo(CN)_8]^{4-}$及$[W(CN)_8]^{4-}$。鉬者可用過量較多之KCN，處理Mo^{III}或Mo^{V}溶液而構成之。前曾述及在處理Mo^{III}溶液時，必須有分子氧存在用作氧化劑。而在Mo^{V}例證中還原作用之性狀，則尚未獲確定。$[Mo(CN)_8]^{4-}$及$[W(CN)_8]^{4-}$二者，對於熱、水解、酸、氧化等作用，皆甚爲安定。彼等僅能被極強之氧化劑如MnO_4^-或Ce^{IV}氧化之，生成相應之Mo^{V}及W^{V}黃色八氰錯離子，兩者皆類似IV－價態錯離子，能析出彼等之鹽類或自由酸例如$H_4[W(CN)_8]\cdot 6H_2O$。Mo^{IV}與W^{IV}陰錯離子，以及相應之V－價錯離子，皆能發生溫和的光解作用（photolysis），爲失去CN^-；惟關於反應機構及產物本性則未深悉。[38a]

關於$[Mo(CN)_8]^{4-}$離子之結構，已於第1157頁論述之。此八氰基錯離子爲反磁性，含示八個CN^-離子之排列，爲立方體之畸變，使d_{z^2}及$d_{x^2-y^2}$等軌域充份分開，以致兩個d電子在能量較低之一個軌域中成對。由於$[Mo(CN)_8]^{4-}$拉曼光譜之研究，證明此種錯離子之組態爲正方反柱體，而非以前由X－射綫所推論之十二面體結構（第161頁）；所以當其結晶鹽溶解于水時，究係實驗工作之誤差，抑係組態上發生變化，爲猶待解決者。然而，考慮此二種排列在本質安定性方面（第148頁），無大差別；於是組態之變化似最爲可能。

鉬(V)及鎢(V)錯合物，d^1。此處所論之錯合物，不同於一部分氯烷氧化合物，例如藍色順磁性之$WCl_3(OEt)_2$及紅色反磁性之$WCl_4(OEt)_2$等，[38b]因此處Mo^{V}及W^{V}皆係構成陰錯離子，並以氧、鹵素、硫氰基、氰基等爲配基之故。六氟鉬(V)及六氟鎢(V)等陰離子，皆可由下列反應，獲得彼等之Na，K，Rb，Cs等鹽類：

[38a] J. R. Perumareddi, Mellon Institute, Theoretical Chemistry Preprint, No. 19, Dec. 1964, 以及參攷資料。

[38b] O. J. Klejnot, Inorg. Chem., 4. 1668 (1965).

$$W(Mo)(CO)_6 + M^I I + IF_5 \rightarrow M^I W(Mo)F_6 + 6CO$$
$$+ 其他未驗證之產物$$

此處 IF_5 兼用作氟化劑及溶劑。在此等錯合物中，離子間有相當之電子自轉耦合，致彼等爲反鉄磁性（ Neél 溫度爲 100 − 150°K級 ）。至於此類耦合之發生，係因在晶體中相鄰之 $[MF_6]^-$ 單元的氟離子，發生軌域重疊；亦即超交換作用（ superexehange process ）所致。此種作用在原理上類似第一過渡系金屬二價態之鹵化物及硫族化物者（ 第843頁 ）。如此解釋，必需假設金屬之 $d\pi$（t_2軌域與 F^- 之 $p\pi$ 軌域間，有重要重叠。

在某種狀況下，自上列反應系亦可能分離出 K_3MoF_6 及 K_3WF_6。至於此等化合物是否含有八配位之金屬離子，尚屬未悉者。

$MoCl_5$ 與 Et_4NCl 在 CH_2Cl_2 中作用之，可生成 $MoCl_6^-$ 之四乙基銨鹽，爲黑色晶體。相應之綠色 WCl_6^- 及 WBr_6^- 鹽類，可用相似方法或其他方法製得之。[84] 此等化合物之磁矩較純自轉值爲低。另 Et_4NWCl_6 實際上爲反鉄磁性。又此等鹽類可熱分解爲紅色之 W^{IV} 錯合物，

$$2M^IWCl_6 \underset{}{\overset{280-300^\circ}{\rightleftharpoons}} M_2^I WCl_6 + WCl_6$$
綠　色　　紅　色

鉬(VI) 及鎢(VI) 錯合物 d^0。大多數此類錯離子爲陰離子性，並以氟及（或） 氧爲配基原子。

在有 KI 存在之情況，$W(CO)_6$ 與 IF_5（ 亦用作反應媒 ）反應

---

[84] B. J. Brisdon and R. A. Wolton, J. Inorg. Nucl, Chem., 27, 1101 (1965); idem., J. Chem. Soc., 1965, 2274; K. W. Bagnall, D. Brown and G. M. du Preez, J. Chem. Soc., 1964, 2603; R. N. Dickinson, et al., Inorg. Chem., 3, 1602 (1964).

，可生成K_2WF_8。此化合物以及$CsWF_7$，$RbWF_7$等之晶格單元，皆爲立方體，但圍繞鎢原子之配位多面體（coordination polyhedron）的形狀，則尚爲未悉者。類似之MF_7^-物種（結構尚未確定）可由MF_6與NOF及NO_2F（可視爲NO^+及NO_2^+之鹽類）作用而生成之。[35]

30-C-7 含氧錯合物

鉬有氧化態爲V及VI之許多化合物，其成分中有一個或多個氧原子以複鍵與鉬連結，由于近似雙鍵，故能以Mo＝O代表之。此種鍵之本性曾於第424頁討論之。另有含氧之物種，具有直綫橋連M—O—M以及非直綫氧橋存在。在此種含氧物化學中，雖然與Cr者有某些相似之處，又鎢亦可構成若干同型化合物，但鉬在此方面的化學爲最廣泛者。其若干重要關係曾彙列於圖30-C-9中（第1179頁）。

鉬(V)化合物。鉬之氧氯化物，$MoOCl_3$，爲一種暗棕色不揮發之固體，其最佳製法，爲液態SO_2使$MoCl_5$發生媒解作用（solvolysis），或回流氯苯使$MoOCl_4$還原。[36] 其可能具有$NbOCl_3$結構（圖30-B-5）。[36] 由於$MoCl_5$不但能自SO_2取得氧，並可與其他供電子之配基如Me_2SO，ph_3PO等等，互相作用生成八面體錯合物，例如$MoOCl_3(OSMe_2)_2$；[37] 此種單核化合物顯示有Mo＝O鍵。

---

[35] J. R. Geichman, E. A. Smith and P. R. Ogle, Inorg. Chem., 2, 1012 (1963).

[36] M. L. Larson and F. W. Moore, Absbact 149th A. C. S. Meeting, Detroit, 1965; D. A. Edwards, J. Inorg. Nacl. Chem., 25, 1198 (1963).

[37] K. Feeman and G. W. A. Fowles, Inorg. Chem., 4, 310 (1965).

另$MoOCl_4^-$離子，能被視爲Cl^-配位於$MoOCl_3$所衍生（參閱下述）。

許多Mo^V化合物之製備，係利用化學法（與汞共搖）或電解法還原鉬酸鹽，或於酸性溶液中還原MoO_3而獲得之。生成物之本性與陰離子，pH，濃度等有密切關係。有一種翠綠色離子$[MoOCl_5]^{2-}$，可能爲最重要者，常用作製備其他Mo^V化合物之原料；此種離子能以多種鹽類型態分離出來。又此等鹽類，亦可由還原Mo^{VI}之鹽酸溶液或自$MoCl_5$製備之。$MoCl_5$在含氧溶劑中所形成之溶液，內有含氧物種；前已述及；是以在乙醇或甲醇中之綠色溶液，即能應用；加$MoCl_5$於含HCl之濃鹽酸中，並將此溶液以HCl氣飽和之，可獲得結晶鹽類，例如$K_2[MoOCl_5]$。此種鹽類皆爲順磁性，其μ_{eff}約爲1·67，此顯示有一個未對電子，並具有甚微之反鐵磁性或其他效應。[38a] 在溶液中及晶體中之$MoOCl_5^{2-}$曾被廣泛研究，其光譜綫應屬於八面體對稱發生甚強之四角畸變。[38b] 設$MoOCl_5^{2-}$溶液之HCl小於ca 10M，其色變深，Mo^V之順磁性降低。又由於此體系之吸收光譜esr譜以及pH之關係，認爲有以氧爲橋之二聚作用發生。在4－10 M HCl範圍內，現示順磁性二聚分子，亦現示反磁性者，但低於2 M HCl時則溶液完全爲反磁性；又低於4M HCl時，$MoOCl_5^{2-}$即不存在。關於此等物種之本性尚未完全確悉。其第一步驟可能爲下式

$$[MoOCl_5]^{2-} \rightleftharpoons [MoOCl_4 \cdot H_2O]^- + Cl^- \rightleftharpoons [MoOCl_4OH]^{2-} + H^+$$

此處氯基與氧相對立，因反位效應而使其易生變化，遂繼之以縮合（condensation）而生成Mo—O—Mo鍵：

[38a] D. Brown, J. Chem. Soc., 1944, 4944.

[38b] G. P. Haight, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 663, 673 (1962); H. B. Gray and C. R. Hare, Inorg. Chem., 1, 363, 831 (1962).

$$2[MoOCl_4OH]^{2-} \rightleftharpoons [Cl_4OMoOMoOCl_4]^{4-} + H_2O$$

$$[Cl_4OMoOMoOCl_4]^{4-} \underset{HCl}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} [Cl_3OMoO_2MoOCl_3]^{4-} + 2H^+ + 2Cl$$

（Mo_2O_3 單元）　　（Mn_2O_4 單元）

至於在HBr中，則無$[MoOBr_5]^{2-}$存在之證明，因其Mo^V及Mo^{VI}之物種在溶液中皆顯示二聚性。[39]

關於此種氧橋錯離子之結構圖樣，雖然所知不多，但所有Mo^V含氧錯離子，主要含有MoO，Mo_2O_3，或Mo_2O_4單元。又關於陽離子性物種如MoO^{3+}雖少證明，但陰性及中性錯合物則爲常見者，[40]例如$MoOCl_3(dipy)$，$Mo_2O_3Cl_4dipy_2$，$Mo_2O_4Cl_2dipy_2$等，以及草酸基錯離子例如$\{[MoO(ox)H_2O]_2O_2\}^2$　後者爲雙核陰離子，[40b]具有雙氧橋，其反磁性顯然由於Mo—Mo鍵（2.51A）之關係。另有一種乙基黃原酸錯合物（ethylxanthate complex）$[(C_2H_5OCS_2)_2MoO]_2O$顯示其結構爲兩個畸變八面體，以直綫之Mo—O—Mo相連，每一Mo原子並有雙鍵結氧原子(double-bonded oxygen atom）且皆在順位。[40c]又乙醯基丙酮作用于$[MoOCl_6]^{2-}$，可生成棕色反磁性化合物$[O=Mo(acac)]_2O$；[41]

---

[39] J. F. Allen and H. M. Neumann, Inorg. Chem., 3, 1611 (1964).

[40a] P. C. H. Mitchell and R. J. P. Williams, J. Chem. Soc., 1962, 4570; P. C. H. Mitchell, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 963 (1963); 26, 1967 (1964) and references therein; H. Funk, Messelbart and F. Schmeil, Zeit, anorg. Chem., 318, 318 (1962); D. A. Edwards, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 303 (1965).

[40b] F. A. Cotton and S. M. Morehouse, Inorg. Chem., 4, 1377 (1965); see also idem., Inorg. Chem., 4, 922 (1965).

[40c] A. B. Blake, F. A. Cotton and J. S. Wood. J. Amer. Chem. Soc., 86, 3024 (1964).

[41] M. L. Larson and F. W. Moore, Inorg. Chem., 2, 88 (1963).

在此例證中，其直綫Mo—O—Mo 橋至少必須有 $d\pi-p\pi$ 鍵結，與黃原酸基物種者相似。

有若干十分安定之 Mo(V) 含氧物種，係與某些陰離子結合者，[42] 其著名者如 EDTA，以及其衍生物類——例如在 3MHCl 中二乙三胺五乙酸（diethylene triaminepentaacetic acid）與 Mo^{V} 作用，生成結晶產物，據報導爲 $H_3[Mo_2O_2(OH)_2DPTA]$，在空氣中可永遠安定。又 8－羥基喹啉—5—磺酸（8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid） 亦可生成安定物種。

吾人前曾論述 $[MoOCl_4]^-$ 鹽類之生成，[43] 與 $[MoOCl_5]^{2-}$ 及 $MoOCl_3$ 有關。此種鹽類之最佳製法係在液態 SO_2 中爲之，例如

$$MoCl_5 + R_4NCl \xrightarrow{SO_2} R_4N^+[MoOCl_4]^- + SOCl_2$$

鹽類之顏色依陽離子而變；Rb 及 Cs 之鹽類爲淡綠色，而吡啶者則爲黃色。由於晶體及溶液（在 SO_2 中） 之光譜不同，知晶體含八面體 Mo^{V}，並係經由 $Mo=O\rightarrow Mo=O$ 類型之作用而成；而溶液中則無疑的含有媒合離子 $[MoOCl_4OSO]^-$。並悉有相似之媒合鹽類，例如 $K[MoOCl_4\cdot MeCN]$。

鎢(V)可構成一些與上述相應之衍生物。例如，當 WO_4^{2-} 在12M HCl 中被還原時，可自此藍色溶液中獲得 $[WOCl_5]^{2-}$ 之結晶鹽類。另 $[WOCl_4]^-$ 及 $[WOCl_4\cdot H_2O]$ 之鹽類，亦已獲悉。

Mo^{VI} 及 W^{VI} 之化合物。彼等之氧鹵化物爲 MOX_4 及 MO_2X_2 等

---

[42] R. E. Sievers and J. C. Bailer, Inorg. Chem. 1, 174 (1962); J. T. Spence and E. A. Peterson, Inorg. Chem., 2, 277 (1962); D. J. Sawyer and J. M. McKimie, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4191 (1960).

[43] A. E. Allen, et al., J. Chem. Soc., 1963, 4649.

類型之化合物，鉬化合物之安定性較鎢者爲小，但兩類皆可被水快速水解。在鉬及鎢等之鹵化作用過程中，除非首先將金屬徹底還原及反應體系中嚴格清除氧氣，則可生成彼等之氧鹵化物爲副產物。

$MoOCl_4$ 之最佳製法，係將由 $SOCl_2$ 回流 MoO_3 所獲之紅色溶液蒸發之，爲綠色晶體（m 101－103°）；"其甚至在 25° 時即可分解爲 $MoOCl_3$ 及 Cl_2；又其甚易被有機溶劑還原爲 Mo^V 物種。$MoOF_4$ 及 W 及 WOF_4 等二者，能用相同類型之反應製備之，

$$\left.\begin{array}{l} M + O_2 + F_2 \\ MO_3 + F_2 \\ MOCl_4 + HF \end{array}\right\} \rightarrow MOF_4 \quad (M = Mo \text{ 或 } W)$$

彼等皆爲無色揮發性固體，不似六氟化物之活潑。

關於 WO_2F_2 雖有報導，但對其眞正存在仍有若干懷疑。至於 MoO_2F_2 則能由 HF 作用於 MoO_2Cl_2 而獲得之，爲白色固體，於 1 atm 及 270° 時昇華。

MoO_2Cl_2 之最佳製法，係由氯作用於熱而乾燥之 MoO_2 而獲得之。據 MoO_2Cl_2 蒸氣之電子繞射研究，證明有四面體分子存在。

在 150－200° 時以乾燥之氯化氫處理 MoO_3，可獲得一種物質，其化學式爲 $MoO_3Cl_2 \cdot H_2O$，係淡黃色極爲揮發之化合物，可溶于各種極性有機溶劑。其分子結構尙屬未知，但化學式 $MoO(OH)_2Cl_2$ 似屬合理。

鎢之兩類型氧氟化物，可於 CCl_4，或光氣或 PCl_5 等之蒸氣中，加熱 WO_3 而一併製得之。因 $WOCl_4$ 甚較 WO_2Cl_2 揮發，故彼等易被分離之。當在 200° 以上強熱之，可發生下列反應，

---

[44] R. Colton, I. B. Tompkins and P. W. Wilson, Aust. J. Chem., 17, 496 (1964).

$$2WO_2Cl_2 = WO_3 + WOCl_4$$

$WOCl_4$ 可構成深紅色晶體，其蒸氣爲紅色單體質；一般而論，其反應性甚強。水能使其水解劇烈。WO_2Cl_2 以黃色晶體存在，反應性不似$WOCl_4$ 之強；冷水僅能使其緩慢水解。

現已悉若干二氧錯合物（ dioxo complex ），依據紅外光譜之研究，證明其中某些所含有之兩個氧原子爲反位，例如 $[MoO_2Cl_4]^{2-}$ 及 $[WO_2Cl_4]^{2-}$ 。其他尚未確定組態之二氧錯合物，計有 $MoO_2Cl_2L_2$ [45] 與 $MoO_2(S_2CNMe_2)_2$ 等類型，以及 $MoO_2(acac)_2$；後者係以乙醯基丙酮回流 MoO_3 而製得。另有未知結構之數種硫酸基－氧錯合物（ sulfato-oxo complex，例如 MoO_2SO_4，係加熱 MoO_3 與濃硫酸而製得，並知其鹽類顯然包含 $[Mo_2O_6SO_4]^{2-}$ 及 $[MoO_4SO_4]^{4-}$ 等離子，係將其與金屬硫酸鹽加熱而製者。

Mo^{VI} 可構成多種雙核含氧錯合物（binuclear oxo complex），皆含有 Mo＝O 及 Mo－O--Mo 等基。在結構上最獲確定者爲 $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ 之陰離子，具有中心對稱結構（ centrosymmetrical structure ）如圖 30-C-11 所示，其橋連基 Mo-- O－Mo 爲直線並對稱者。

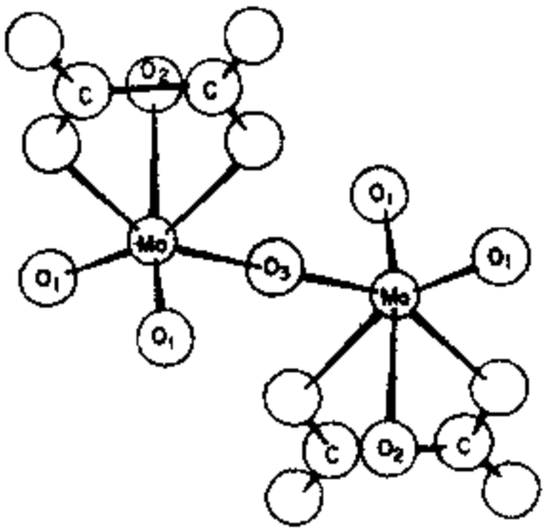


圖 30-C-11　$K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ 之陰離子結構

另已悉若干π－環戊二烯氧鉬錯合物，例如π-$C_5H_5MoO_2Cl$ 及〔π-$C_5H_5MoO_2$〕$_2O$等。[46]

30-D 鎝及錸（Technetium and Rhenium）

鎝與錸在化學上甚爲相似。而與錳雖有化合比量上之相似，例如MoO_4^-與ReO_4^-，以及若干錯合物，譬如羰合物之具有π－鍵結配基；但化學性質則顯然相異。錳之最安定且最特殊之氧化態爲 II 價，通常構成高自轉錯合物，至於構成低自轉化合物或錯合物則頗爲勉強。然而鎝及錸之大多數化合物及錯離子皆爲低自轉者；且乏證據顯示此二元素能構成簡單之 2＋陽離子——雖然在磷酸鹽緩衝溶液中TcO_4^-之陰極還原作用，可生成綠色易氧化之Tc^{III} 溶液；錸亦有相似性質；但實際上完全不能證明有簡單陽離子之存在。一般而論，較高之氧化態最爲安定。關於 Tc，IV及 VII 態最爲常見，其 III，V，VI 等態製備困難，且對彼等了解不多，至於 II 態僅見於少數錯離子中。關於錸，III，IV，V，VII 等價皆甚爲常見，而 VI 價態則不易獲得。又Re^{III} 在其鹵化合物中之特徵，爲構成金屬原子群。

關於彼等之陽離子水溶液化學，雖所知極少，但含氧陰離子如TcO_4^-及ReO_4^- 在水溶液中則甚著名。在含有不同陰離子之水溶液中，曾對此等離子之還原作用實施偏極譜研究。[1] 雖然標準電位值能與測定之還原步驟相符，但存在之物種的正確本性仍欠顯明。最後之

---

[46] H. L. Kraus and W. Huber, Chem. Ber., 94, 2865 (1961).

[46] M. Cousins and M. L. H. Green, J. Chem. Soc., 1964, 1567.

[1] G. B. S. Salaria, C. L. Rulfs and P. J. Elving, J. Chem. Soc., 1963, 2479.

還原作用顯示有氫化物類生成（第1222頁）。茲將若干電位數據——有限度的可靠性——列於圖 30-D-1中。至於元素之氧化態及化合比量則彙列於表 30-D-1 中。

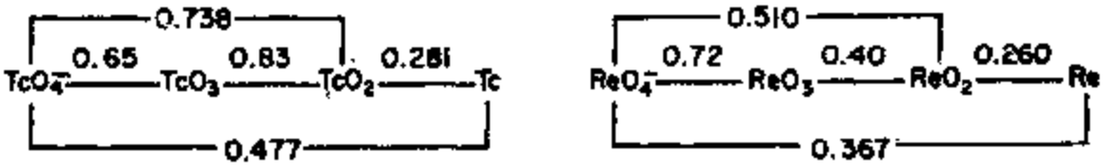


圖 30-D-1　鎝及錸之電極電位數據

30-D-1　元　素

早在週期表發展完成之前，雖然已有預言錸之存在，但其最初之測出，係在 1925 年經由其X－射綫譜而確定。起先曾有多次企圖分離出此種元素，均歸失敗，主要因爲地殼中存量甚微（～1×10^{-7}%）。後來經其發現者Noddack, Berg, Tacke 等自輝鉬礦（molybdenite）中分離約一克。現在則可自煅燒硫化鉬礦之煙囱灰中，以及自鎔煉某些銅礦之殘渣中，可收回爲量頗豐之錸；此元素通常係以過錸酸根離子ReO_4^-存留于氧化性溶液中，經濃縮後，加氯化鉀使產生不溶解之過錸酸鹽$KReO_4$而澱出。

又錸之發現者相信彼等曾測出第 43 號元素，並予以命名爲“masurium”。然而，現在了解此元素之所有同位素，皆不安定，有β蛻變或電子捕獲之趨向；在自然界中僅以鈾之自動分裂碎片作極微量之存在。此元素被其第一個放射同位素之發現者——Perrier 和

Segre，命名爲鍀。其同位素中有三種之半化期皆大於10^6年，但僅一種得較大量劑，即^{99}Tc（β^-，2.12×10^5年）。鍀之獲得，係自分裂產物經移去鈰及鈾後之廢液中提取之，其提取法係以過氯酸根離子載體（carrier），使產生過鍀酸四苯鉮（tetraphenylarsonium pertechnetate）而沉澱之；將沉澱溶于酒精再通過Cl^-型之陰離子交換樹脂，TcO_4^-離子被吸收，而溶解之氯化四苯鉮（tetraphenylarsonium chloride）被洗出並收回之。TcO_4離子復被2N $HClO_4$洗出，並以蒸餾法自$HClO_4$溶液中精製之（爲Tc_2O_7）。其他萃取法亦能應用之，例如甲乙酮（melhyl ethyl ketone）爲溶劑之萃取。

表面看來此二金屬與鉑相似，但通常所獲得者爲灰色粉狀。Re有甚高之熔點（3180°），在金屬中僅次於W（3400°）。彼等可於氫氣中，熱分解NH_4MO_4或$(NH_4)_2MCl_6$而製備之。鍀之製備，亦可於2N H_2SO_4中電解NH_4TcO_4，並不斷加入H_2O_2以使同時產生之一種棕色固體被氧化。錸亦能於H_2SO_4溶液中電能澱積之，惟需特別狀況以期獲得凝聚性沉澱物。兩種金屬皆爲六方密集排列之晶體。彼等加熱於400°以上可在氧中燃燒，生成氧化物M_2O_7，昇華而去。在潮濕空氣中，兩金屬皆可緩慢被氧化爲含氧酸。又含氧酸亦可使金屬溶于濃硝酸或熱濃硫酸而獲得之。又兩金屬皆不溶于氫氟酸及鹽酸，但適於被溫熱之溴水溶解。另錸可溶于過氧化氫，而鍀則否。

現時錸之用途欠廣。其與鎢之合金可用作閃光燈絲，惟其各種合金皆因易與O_2氣反應而感困擾；於鈍氣保護之下可製得極有用之Pt—Re熱耦。TcO_4^-離子在極低濃度中即顯示爲鋼鐵之強力抑制侵蝕劑，惟此種性質尚無商業上應用價值。

表 30-D-1　鎝及錸之氧化態與化合比量化學

氧化態	配位數	幾何結構	舉例
Tc^{-1}, Re^{-1}	5	?	$[Re(CO)_5]^-$
Tc^0, Re^0, d^7	6	八面體	$Tc_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$
Tc^I, Re^I, d^6		π－錯合物	π-$C_5H_5Re(CO)_2C_5H_5$, π-$C_5H_5Re(CO)_3$
	6	八面體	$Re(CO)_5Cl$, $K_5[Re(CN)_6]$, $Re(CO)_3py_2Cl$, $[CH_3C_6H_4NC)_6Re]^+$
Tc^{II}, Re^{II}, d^5	5	?	ReX_2TAS
	6	八面體	$Re(diars)_2Cl_2$, $Tc(diars)_2Cl_2$
Tc^{III}, Re^{III}, d^4		π－錯合物	$(\pi$-$C_5H_5)_2ReH$, $(\pi$-$C_5H_5)_2ReH_2^+$
	5	TBP(?)	$(Ph_3PO)_2ReCl_3$
	6	八面體	$[Tc(diars)_2Cl_2]^+$, $ReCl_2acac(PPh_3)_2$
		三角柱	$Re(S_2C_2Ph_2)_3$
	?	金屬原子群[a]	$Re_2X_8^{2-}$, $Re_3X_{9+n}^{n-}$, $Re_3X_9L_3$
Tc^{IV}, Re^{IV}, d^3	4?	金屬原子群(?)	ReF_4, $ReCl_4$
	6[b]	八面體	K_2TcI_6, K_2ReCl_6, ReI_4py_2, $TcCl_4$, $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$, $ReCl_4diars$
	7	?	$[ReCOdiars_2I_2]ClO_4$

氧化態	配位數	幾何結構	舉例
Tc^{V}, Re^{V}, d^2	5	TBP?	$ReCl_5$, ReF_5, $NReCl_2(PPh_3)_2$
		正方角錐體	$[ReOX_4]^-$
	6*	八面體	$ReOCl_3(PPh_3)_2$, $[ReOCl_5]^{2-}$
	7	?	$ReOCl_3$ TAS
	8	十二面體(?)	$[Re(diars)_2Cl_4]^+$, $K_3[Re(CN)_8]$
Tc^{VI}, Re^{VI}, d^1	6	八面體	ReO_3, ReF_6
	7	?	$ReOCl_6^{2-}$
	8	十二面體(?)	$[Re(CN)_8]^{2-}$
Tc^{VII}, Re^{VII}, d^0	4*	四面體	ReO_4^-, TcO_4^-, ReO_3Cl, Re_2O_7
	6	八面體	$ReO_3Cl_3^{2-}$
	7	?	ReF_7
	8	阿基米德反柱體 (Archimedean antiprism)	$KReF_8$
	9	(見第1222頁)	ReH_9^{2-}

* 最常見態

鎝與錸之二元化合物

30-D-2　氧化物及硫化物

茲將已知之氧化物列於表 30-D-2 中。彼等之七氧化物係燃燒各該金屬而製得，皆具強揮發性。設將含 TcO_4^- 之酸溶液蒸發時，可驅出此種氧化物，故此現象可用于分離鎝。至於錸者則不能自酸溶液蒸發（即在 100° 時）失去，但能自熱濃 H_2SO_4 蒸餾獲得之。兩種七氧化物皆易溶于水生成酸性溶液，Re_2O_7 並具潮解性。此二種氧化物並非同晶形，又其他方面亦多相異，例如液態 Tc_2O_7 雖不導電，而恰低於熔點時則可導電，至於 Re_2O_7 之性質恰與相反其原因未明。

表 30-D-2　鎝及錸之氧化物 *

錸		鎝	
氧　化　物	顏　色	氧　化　物	顏　色
$Re_2O_3 \cdot xH_2O$	黑		
ReO_2	棕	TcO_2	黑
ReO_3	紅	TcO_3	紫
Re_2O_5	藍		
Re_2O_7	黃（m 220°）	Tc_2O_7	黃（m 119.5°）

* 較低之水合氧化物，其化學式爲 $ReO \cdot H_2O$ 及 $Re_2O \cdot 2H_2O$，可由 Zn 使 ReO_4^- 之弱酸液還原而製得之。惟對彼等之研究尚欠完善。

較低之氧化物，可於 200－300° 時使 NH_4MO_4 熱分解或加熱

$M_2O_7 + M$ 而製備之。水合二氧化物 $MO_2 \cdot 2H_2O$ 之製備，係加鹼於 M^{IV} 溶液，例如 $ReCl_6^{2-}$ 溶液；又關於 Tc 則可於鹽酸加 Zn 使 TcO_4^- 還原而製之。至於錸有一種水合倍半氧化物 $Re_2O_3 \cdot xH_2O$，可加鹼於 Re_3Cl_9 水溶液而製得之；此氧化物易被氧化爲 $ReO_2 \cdot xH_2O$。其五氧化物可於硫酸溶液中電解還原過錸酸鹽製備之；在 200° 以上可分解。[2a]

錸（VI）氧化物之結構，亦見之於其他三氧化物例如 CrO_3 及 WO_3。此種結構通常名爲 ReO_3 結構，如圖 30-D-2 所示。

另悉多種混合氧化物[2b]爲含有 Re 者；其中若干爲鈣鈦礦結構。

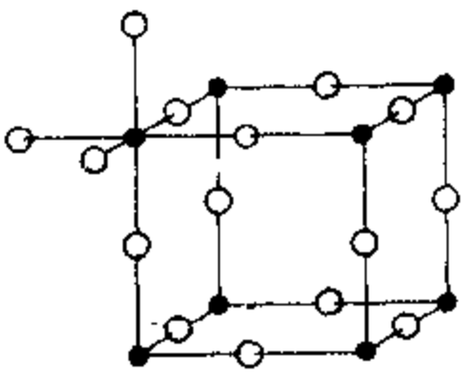


圖 30·D-2　ReO_3 結構。各個金屬原子分別位于氧原子八面體之中心。此結構與鈣鈦礦結構有密切關係，因後者之形成，係大陽離子位于立方體中心故也。

彼等之硫化物 TcS_2 與 ReS_2，以及 Tc_2S_7 與 Re_2S_7，均爲同晶形。黑色之七硫化物，可由 TcO_4^- 或 ReO_4^- 之 2－6NHCl 溶液，以 H_2S 飽和之而製得；其沉澱作用對於反應狀況敏感，故常不能沉澱

[2a] S. Tribolat, D. Delafosse and C. Piolet, Compts Rendus, 261, 1008 (1965).

[2b] J. M. Lungo, L. Katz and R. Ward, Inorg. Chem., 4, 235 (1965).

完全。若以硫代乙醯胺（ thioacetamide ） 或硫代硫酸鈉處理中性之MO_4^-溶液，繼予酸化，可獲較佳產率。沉澱中之過量硫可用CS_2萃出之。ReS_3可用氫還原R_2S_7而獲致之。[3a] 至於彼等之二硫化物則係在眞空中加熱七硫化物與硫而製備；具有非化合比量之趨勢。

錸之硫化物對於有機物氫化作用，皆爲有效之催化劑，其優點超過鉑金屬催化劑，因彼等不會被硫化物毒害而失效之故。另有一無機還原作用爲NO在100°變爲N_2O，欲等亦可催化之。[3b]

30-D-3　鹵化物

茲將此二元素已知之鹵化物彙列於表30-D-3中。TcF_6可於400°時自鍀之氟化作用而生成之，其在鍍玻璃或乾燥的派來克斯（ pyrex ）玻璃器皿中，可安定貯藏一個長時間。其水解作用與ReF_6類似，生成黑色沉澱，可能係含水TcO_2。$TcCl_4$爲一種紅色順磁性晶體，其製備：可於一反應球中以CCl_4作用于Te_2O_7上製之，或$TcCl_6$之熱分解而得之，至於$TcCl_6$則係由金屬直接行氯化作用而得之。$TcCl_4$包含八面體之$TcCl_6$單元，以Cl 原子爲橋連成直綫鏈，其Tc－Tc距離（ 3.59 A ）顯示僅有微弱之金屬—金屬相互作用。[4a]

ReF_6可由元素在120°時直接相互作用生成之。光譜術之研究已證明其爲一種八面體分子，又曾分析其d^1體系之吸收光譜，可被

[3a] K. Traore, G. Coefficer and J. Brenet, Bull. Soc. Chim., 1962, 361.

[3b] L. H. Slaugh, Inorg. Chem., 3, 920 (1964).

[4a] M. Elder and B. R. Penfold, Chem. Comm., 1965, 308.

強自轉軌耦合（ spin-orbit coupling ） 影響。同理ReF_6及TcF_6二者物質之磁矩皆甚低於純自轉者。ReF_6對于濕汽甚爲敏感，水解時生成ReO_2，$HReO_4$，HF等。ReF_7亦可於400° 時由金屬在稍低壓力下與氟直接作用製得之。ReF_5可用金屬羰化物還原ReF_6製得，同時有ReF_4及氟氧化物之生成。不揮性ReF_4之最佳製法，[4b] 係在500°時以Re還原ReF_6而獲致之。

表30-D-3　鎝及錸之鹵化物

	$TcCl_4$		$TcCl_6$	
	血紅色		綠　色	
	ReF_4	ReF_5	TcF_6	ReF_7
	藍色，	綠黃色, m48°	金黃色, m33°	淡黃色
	昇華>300°			
Re_3Cl_9	$ReCl_4$	$ReCl_5$	ReF_6	
暗紅色	黑　色	暗紅棕色	淡黃色, m18.7	
Re_3Br_9	$ReBr_4$	$ReBr_5$	$ReCl_6$	
紅棕色	暗紅色	藍綠色	綠棕, m～22°	
ReI_2	Re_3I_9			
黑　色	黑　色			

設將金屬錸（係過錸酸銨在氫中行熱分解新製備者）於不含氧之氯氣中加熱，可生成六氯化錸爲綠色蒸氣，可冷凝爲綠棕色固體。$ReCl_6$可水解並生自身氧化還原反應，生成ReO_4^-及水合ReO_2；其與$TcCl_6$不同，意指加熱時並不能生成四氯化物。[5]若錸之金屬粉（

[4b] D. E. Lavalle, R. M. Steele and W. T. Smith, Jr., Inorg. Nucl. Chem., 28, 260(1966)

混有KCl）於氯氣中加熱至500°，主要產物爲$ReCl_5$，係暗紅棕色蒸氣，能冷凝爲紅棕色固體；在更高之溫度時，則生成$ReCl_5$及$ReCl_6$之混合物。$ReCl_5$亦可用沸CCl_4萃取$ReCl_6^{2-}$之各種鹽類而製得之；因爲此等鹽類甚易製備，其法係在400°時以CCl_4還原相當之錸酸鹽類，故此爲不需要金屬之有用製法。[6] 至於$ReCl_6$能被水或濕空氣快速水解；設在氮氣中將其加熱，其將失去氯，而獲得頗不揮發之"三氯化物"爲暗紅色晶體（參閱下述）。關于其四氯化物之唯一製法，係用$SOCl_2$[7a]處理其水合二氧化物。據$ReCl_4$之磁化係數之測定，顯示其實際爲Re_3Cl_{12}分子所組成，含有金屬原子群。其結構類似Re^{III}氯化物中之Re_3Cl_9基（參閱下述）。然而，因爲此化合物尚未獲得其結晶型，[7b] 故乏直接證明。$ReCl_5$及$ReCl_6$亦顯示不尋常之磁性，且後者具有d^1高磁矩。

錸之五溴化物可於650°時使Re生溴化作用而製得之，熱之即分解爲Re_3Br_9。[8] 其四溴化物及四碘化物，可在過量HBr或HI中，審愼蒸發$HReO_4$溶液而獲得之；此種碘化物不安定，在密閉管中加熱至350°即生成ReI_3在氮中及110°時可獲得ReI_2；爲反磁性並相信能以Re—Re鍵而聚合之。[9]

Re^{III} **鹵化物**。關于碘化物，所知甚少。而對於氯化物及溴化物則曾有廣泛之研究，彼等之眞正分子式爲Re_3X_9。彼等並非同晶形，

---

[5] R. Cotton, Nature, 194, 374 (1962).

[6] W. W. Horner, F. N. Collier, Jr., and S. Y. Tyree, Jr., Inorg. Chem., 3, 1388 (1964).

[7a] D. Brown and R. Colton, J. Chem. Soc., 1964, 714.

[7b] R. Colton and R. L. Martin, Nature, 205, 239 (1965).

[8] R. Colton, J. Chem. Soc., 1962, 2078.

[9] J. E. Fergusson, B. H. Robinson and W. R. Roper, J. Chem. Soc., 1962, 2113

但二者[10,11]皆含有Re_3X_9單元以共用X－原子而連接，茲將Re_3Cl_9繪示如圖30-D-3。Re_3X_9單元爲金屬原子群化合物；其中R_3群爲實驗誤差內之等邊三角形（在Re_3Cl_9中則爲正確等邊者），Re－Re距離約2.48A。其金屬一金屬鍵結甚強，依分子軌域理論，其鍵級約爲2。[12] Re_3X_9單元極爲安定，例如溫度約在600°時兩類化合物之蒸氣仍能持久存在。[13] 現在又悉Re_3X_9單元亦存在于許多錯合物中。早期之研究認爲是Re_2Cl_5，應屬錯誤者。Re_3Cl_9能自大氣中吸收水蒸汽，可高達每Re約1－2 H_2O，但此種水分子甚易被泵氣法排出；惟經此種處理後，Re_3Cl_9即變爲甚易溶解，可能由于水分子破壞了Re－Cl－Re橋而構成弱Re－OH_2鍵之故。當將水排去後，Re_3Cl_9單元即不全部再連接恢復原來結構。

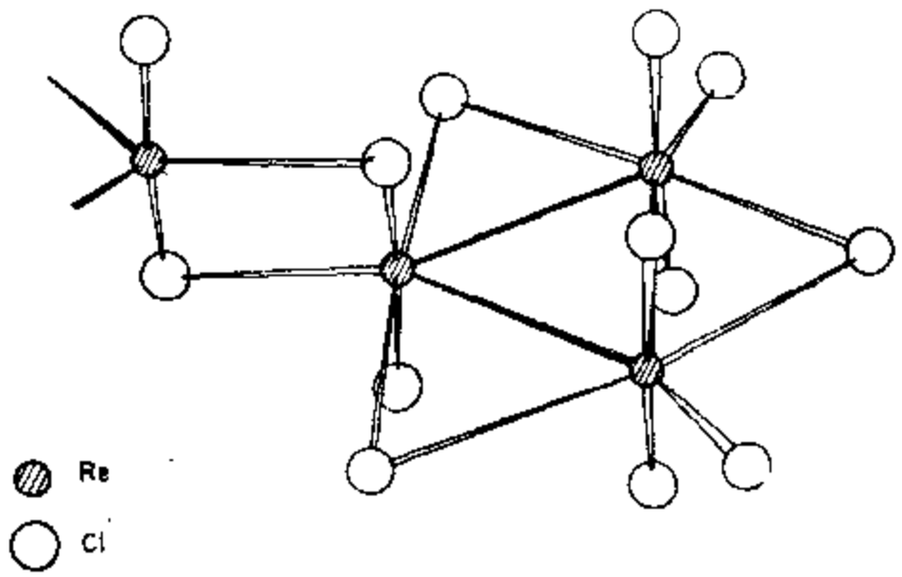


圖30-D-3 Re_3Cl_9結構。顯示三核分子如何以氯橋連接之

[10] F. A. Cotton, S. J. Lippard and J. T. Mague, Inorg. Chem., 4, 508 (1965).

[11] F. A. Cotton, J. T. Mague, Inorg. Chem., 3, 1402 (1964).

鹵化物。 Tc^{IV} 及 Re^{IV} 二者皆能構成一系列安定之六鹵錯離子 MX_6^{2-} 。氟鎔錯鹽理論上雖應能製出，但迄今尚無實例。而 ReF_6^{2-} 則爲水溶液中極安定之離子，甚至在鹼性溶液中亦然。其鹽類之製備計有數種方法：加熱 K_2ReBr_6 與 MF；加熱 K_2ReI_6 與 KHF_2；在液態 SO_2 中以 KI 還原 ReF_6；加熱 $KReO_4$ 與水溶液之 HF 及 KI。K_2ReF_6 爲綠色八面體；又液體 ReF_6 與鹼金屬氟化物作用，可生成 ReF_8^{2-} 離子。[14]

最重要且最有用之錯合物爲六氯錯塩類。可用 8－13 M HCl 還原 TcO_4^- 或 ReO_4^- 而製得，能增加 KI 爲還原劑更佳。鹽類 K_2TcCl_6（黃色）及 K_2ReCl_6（黃綠色），可構成八面體同晶形之較大結晶。彼等以及其他鹽類之溶解度與 $PtCl_6^{2-}$ 者相似，即較大之一價陽離子，可生成不溶性鹽類。在水中，K_2ReCl_6 可水解生成 $ReO_2 \cdot xH_2O$ 又以鹽類還原 TcO_4^- 或 ReO_4^- 時，可析出氧化態爲 V 之錯合物，爲中間產物（參閱下述）。Tc 及 Re 之六溴錯離子，可用 HBr 作用於氯錯離子而製得；至於六碘錯離子則可加熱其溴化物與 HI 而得之。

Re_3Cl_9 及 Re_3Br_9 能分別溶于濃 HCl 或 HBr 中；溶液中之確切物種現尚未悉，但應用各種較大之一價陽離子 M^+，可獲得下列類型之物質：[10, 15-18] $M_3Re_3X_{12}$，$M_2Re_3X_{11}$，MRe_3X_{10}，$M_2Re_4Br_{15}$

---

[12] F. A Cotton and T. E. Haas, Inorg. Chem., 3, 10 (1964); J. E. Fergussen, et al., J. Chem. Soc., 1965, 5500.

[13] K. Rinke and H. Schafer, Angew. Chem. (Internat.) 4, 148 (1965). Ri_3Cl_9; A Buchler, private comm., Re_3Cl_9 and Re_3Br_9

[14] E. G. Ippolitov, Russ. J. Inorg. Chem., 7, 485 (1962); P. A. Kozmin, Zhur. Struct. Khim., 5, 70 (1964).

[15] J. A. Bertrand, F. A. Cotton and W. A. Dollase, Inorg. Chem., 2, 1166 (1963)

[16] F. A. Cotton and S. J. Lippard, Inorg. Chem., 4, 59 (1965).

[17] B. H. Robinson and J. E. Ferguson, J. Chem. Soc., 1964, 5683.

[18] J. E. Ferguson, B. R. Penfold and B. R. Robinson, Nature, 201, 181 (1964).

等。前三者之特殊化合比量，可由Re_3X_9單元之存在而簡單解釋之。即單元中三個較外之位置（參閱圖 30-D-4），係用作與外來X^-離子接合者，當此種錯合陰離子被澱出時，究竟係1，2，或3個位置被塡充，將依何種陽離子與可能之晶體結構，以及溶液中之平衡而定。最後類型之化合物$M_2Re_4Br_{15}$，係由Re_3Br_9基及$ReBr_6^{2-}$離所組成，其後者爲Re^{III}之部分氧化而得。此種化合物能自等莫耳之Re_3Br_9及$ReBr_6^{2-}$溶液中，直接澱出之。又X－射綫數據證明所增加之配基（X 或其他）與Re之結合，較弱於Re_3X_9中X原子與Re之結合。

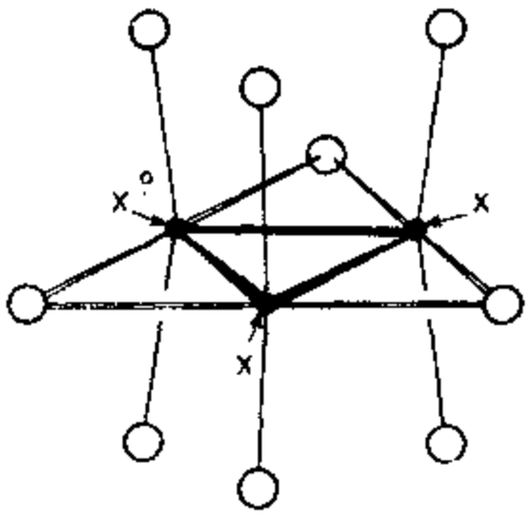


圖 30-D-4　單獨Re_3X_9單元之輪廓爲D_{3h}對稱。增加配基所能接合之三個位置，特以X→標示之

利用H_2或H_3PO_4在HCl或HBr還原，能獲得一種特別離子$Re_2X_8^{2-}$（X=Cl，Br）。[19] 經X－射綫之研究，顯示其具有圖30

[19] F. A. Cotton, N. F. Curtis, B. F. G. Johnson and W. R. Robinsor, Inorg. Chem., 4, 326, (1965).

-D-5 所示 $Re_2Cl_8^{2-}$ 之結構。[20,21]此結構有兩個最顯著之特徵，即 Re－Re 鍵極短及蝕合之疊影組態（ rotomeric configuration ）（爲 D_{4h} 對稱），可應用四極 Re－Re 鍵（ quadrupole Re－Re bond ）解釋之（詳細請閱第 793 頁）。另有一個 Tc 化合物，$(NH_4)_3Tc_2Cl_8$，經證明含有類似之陰離子，[22] 但其平均氧化態爲分數（2·5）之原因則未明瞭。

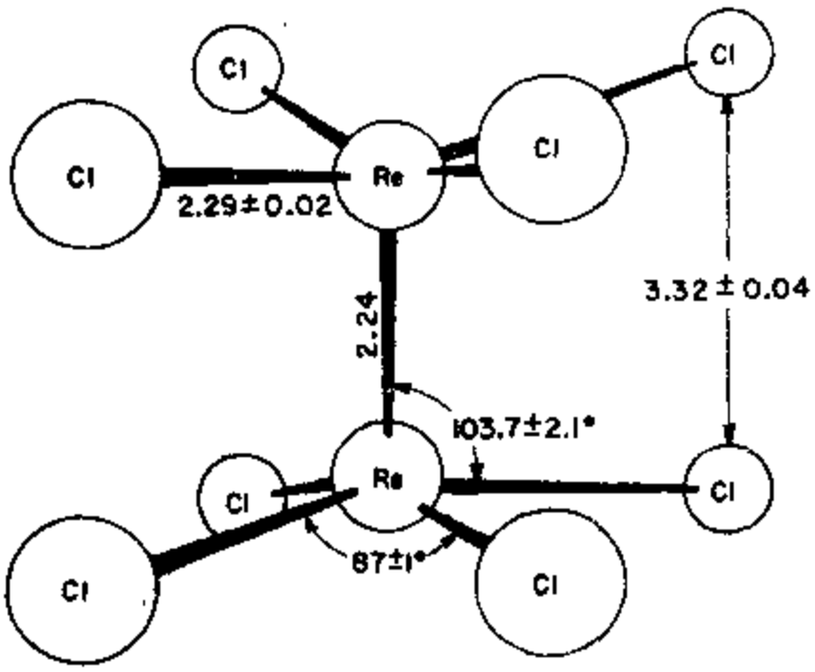


圖 30-D-5　$Re_2Cl_8^{2-}$ 離子之結構

30-D-4　含氧酸及氧鹵化物

過鎝酸根及過錸酸根離子的形成，爲鎝及錸的化學中最重要項目

[20] B.G. Kuznetsov and P.A. Kozmin, Zhur. Strakt. Khim., 4, 55 (1963).

[21] F.A. Cotton and C.H. Hairis, Inorg. Chem., 4, 330 (1965).

[22] F.A. Cotton and W.K. Bratton, J. Amer. Chem. Soc., 87, 921 (1965).

之一。此等酸類及其鹽類水溶液，可由硝酸過氧化氫或其他強氧化劑，氧化所有鍀或錸化合物而生成。純淨的過錸酸，尚未能分離出來；但$HTcO_4$則曾獲得一種紅色結晶產物。兩酸在水溶液中皆爲強酸。鹼金屬過錸酸鹽類之溶解度與過氯酸鹽者相似，但過鍀酸鹽則較二者更甚溶解于水（在20°時，$KReO_4$，9.8 g/l；$KTcO_4$，126 g/l）。至於其極不溶解之沉澱可適用于重量分析者，可由氯化四苯鉮（tetraphenylarsonium chdoride）及4,5－二氫1,4－二苯基－3.5－苯基亞胺基－1,2,4－三氮唑（nitron）與此二種陰離子生成之。

TcO_4^-及ReO_4^-等離子在晶體及溶液中，皆爲四面體結構。[23] TcO_4^-及ReO_4^-不同於MnO_4^-之處，爲在鹼性溶液中皆能十分安定。又彼等之氧化性則甚弱於MnO_4^-，但能被HCl，HBr，HI 等還原之。在酸液中彼等能被萃入種種有機溶液中，例如磷酸三丁酯（tribytyl phosphate），而在鹼性溶液中則用環胺類，（cyclic amines）可將彼等萃出之。惟此種萃取法常受有機物還原此等離子之困擾。又此等離子能被離子交換樹脂吸收，而後再以過氯酸洗出之。

關於錸，尚有不能存在於水溶液之若干含氧陰離子，彼等之特性尚欠詳悉；例如熱熔ReO_2及NaOH，可獲ReO_3^{2-}離子之鈉鹽，又金屬錸與KOH在空氣中熱熔時，有顏色之變化。此事可證明在其氧化爲無色ReO_4^-離子之過程中，有中間產物之階段。另在過量氫氧化物中加熱過錸鹽可吸收氧氣，並曾分離出一種黃綠色鹽類$Ba_3(ReO_5)_2$。惟此等陰離子之本性及結構，則皆尚未知悉。

氧鹵化物。所有此類化合物皆易被水水解。茲將彼等彙列於表30-D-4中。

---

[23] R. H. Busey and O. L. Keller, Jr., J. Chem. Phys., 41, 215 (1964).

表 30-D-4 鎝及錸之氧鹵化物

V	VI	VII	
$ReOF_3$	$ReOF_4$	TcO_3F ?	
黑色，非揮發性	藍色，t.p. 107.8°	黃色，m18.3°	
	$ReOCl_4$	TcO_3Cl	
	綠棕色，m 30°	無色	
	$ReOBr_4$	ReO_3F	$ReOF_5$
	藍色，d. > 80°	黃色，m147°	奶油色，t.p.40.8°
	ReO_3Cl	ReO_2F_3	
	無色液體，b131°	淡黃色，m20°	
	ReO_3Br		
	無色，m 39.5°		

氟化過氧鎝（pertechnetylfluoride）TcO_3F之熔點，介于MnO_3F及ReO_3F之間，其結構及化學性亦與二者相似；係在150°時TcO_2與F_2行氟化作用製備之。[24] 至於氯化物則係在18M 硫酸中，加12M HCl於$KTcO_4$獲得之；以氯仿萃出此產物，再將溶劑蒸發而收囘之。

錸有數種氟氧化物。最重要者爲氟化過氧錸，ReO_3F，係以IF_5作用於$KReO_4$而製得之。

另有相關之化合物爲$ReO_2(SO_3F)_3$及$ReO_3(SO_3F)$等，可由$S_2O_6F_2$作用於Re而製得之。[25] 又$SOCl_2$作用於Re_2O_7及

[24] H. Selig and J.G. Malm, J. Inorg. Nucl, Chem., 25, 349 (1963).

[25] G.C. Kleinkopf and Jeanine M. Shreeve, Inorg. Chem., 3, 607 (1964).

NH_4ReO_4，可分別生成紅色之$(ReO_3Cl)_2SO_2Cl_2$及$NH_4ReO_2Cl_4SO_2Cl_2$。前者可能有一個—O—SCl_2—O—橋。[26]

含氧鹵陰離子（oxohalogeno anion）。在原理上，X^-配位於氧鹵化物能生成含氧陰離子，並已知悉其若干種。

$KRe^{VI}OF_5$以及此藍色離子之其他鹽類，可由K_2ReF_8之水解而獲得之。彼等可溶於某些醚類及酮類，但能被水所水解。[14]

Re^V氧鹵陰離子$[ReOX_4]^-$（$X=Cl^-$，Br^-，I^-，SCN^-）及$[ReOCl_5]^{2-}$等皆爲已知者。[27a,b] 前者之Cl及Br物種之製備，可於CH_3OH及濃硫酸中，以鋅粒還原ReO_4^-而獲得之；[27a] 又彼等並能以複分解反應互相轉變之。X－射綫之研究，證明此種離子爲正方角錐體（C_{4v}），氧在其尖頂位置。Re－O鍵較短（1.72±0.02A）顯示有複鍵性。$[ReOCl_5]^{2-}$之鹽類的最佳製法，係在濃鹽酸中以氯化四烷基銨或其他氯化物處理$ReCl_5$。

至於Re^{VI}之離子，亦可於$SOCl_2$中加CsCl於$ReOCl_4$而製得之。[27b]

關於氧橋（oxo-bridge）物種$[Re_2OCl_{10}]^{4-}$將討論於次。

鎝與錸之錯合物化學

鎝的化學在錯合物方面之研究，相當稀少；甚至錸之錯合物化學亦不如其相鄰元素之詳悉。彼等以低自轉錯合物居多；其中有順磁性發生時，則較大的自轉軌耦合效應即使解釋困難（惟d^3物種則屬例

[26] K.W. Bagnall, D. Brown and R. Colton, J. Chem. Soc., 1964, 3017.

[27a] F.A. Cotton and S.J. Lippard, Inorg. Chem., 4, 162 (1965); 5, 9 (1966).

[27b] R. Colton, Austral. J. Chem., 18, 435 (1965).

外）。

吾人將以討論錸化學爲主，並隨時註釋鎝的一些特殊性質。又鹵錯合物將先予敘述之。

30-D-5　錸及鎝(-1、0、1)

此等狀態之錯合物，主要爲具有π－鍵結配基者（參閱第869頁）。其他之唯一物種爲氰化物。在KCN溶液中以K/Hg或BH_4^-還原K_2ReCl_6，可生成一種綠色鹽$K_5[Re^I(CN)_6]$。相應Tc錯合物，可由K/Hg在KCN溶液中還原TcO_4^-而獲得之。[29] 然而，還原ReO_4^-則生成$[Re(CN)_5H_2O]^{3-}$，[30] 此物種若不含Re－H鍵（爲十分可能者），則顯示爲Re^{II}物種。

30-D-6　錸(Ⅱ)，d^5

此種氧化態之錯合物已獲確定者，僅屬少數；且彼等皆係與多齒胂類所構成。$Re^{II}Cl_2$(diars)可用亞錫鹽還原Re^{III}物種（見下述）而製得，但若與三鹵胂類TAS及四齒胂類QAS等作用，則分別生成ReX_2QAS及ReX_2TAS；[31] 彼等分別爲八面體及5－配位，但彼

[28] P. H. L. Walter, J. Kleinberg and E. Griswold, Inorg. Chem., 1, 10 (1962).

[29] K. Schwachau and H. Herr, Z. anorg. Chem., 319, 148 (1962).

[30] S. Sen, Z. anorg. Chem., 333, 160 (1964).

[31] R. J. Mawby and L. M. Venanzi, J. Chem. Soc., 1962, 4447.

等極不溶解致不能作分子量之測定，彼等並可能爲多核質。又彼等之磁矩小於低自轉 d^5 組態之純自轉值。

曾經報導之膦基錯合物，[37] $ReX_2(PPh_3)_2$，業已證明爲 Re^V 之氮基錯合物（nitrido complex）（參閱 30-D-9 節）。

以肟（hydroxylamine）還原 Tc^{IV} 生成一種錯離子[38]，可能爲 $[Tc(NH_2OH)_2(NH_3)_3(H_2O)]^{2+}$，但其組成並未確定。

30-D-7 錸(Ⅲ)，d^4

關於錸之錯合物，此爲常見之氧化態。現已知有許多類型。但了解最清楚之類型，係自 Re_3Cl_9，Re_3Br_9 或彼等之水合物，丙酮媒合物等所衍生者。[10,34a] 設製備時之狀況溫和，則極大多數含有完整的 Re_3X_9 基。故其最簡式雖爲 $LReX_3$，但分子式則爲 $Re_3X_9L_3$；在結構上與前述之 $Re_3X_{12}^{3-}$，$Re_3X_{11}^{2-}$，$Re_3X_{10}^{-}$ 等離子相似。其配基 L 係位于圖 30-D-4 中有 X →標記之處。

然而有若干單分子 Re^{III} 錯合物，亦係自 Re_3X_9 所衍生者，並能自他種方法製得之。[34b] 例如，[35,36] 得自 Re_3X_9 之 $ReX_3(PR_3)_3$ 型的某些錯合物，以及一種媒合物 $(CH_3COOH)_2ReCl_3$，[37] 與一種錯

---

[32] J. Chatt and G. Rowe., J. Chem. Soc., 1962, 4019.

[33] J. D. Eakins, D. G. Humphrey and C. E. Mellish, J. Chem. Soc., 1963, 6012.

[34a] F. A. Cotton and J. T. Maque, Inorg. Chem., 3, 1094 (1964).

[34b] F. A. Cotton N. F. Curtis and W. R. Robinson, Inorg. Chem., 4, 1696 (1966).

[35] R. Colton, R. Levitus and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1960, 4121.

[36] J. Chatt and G. Rowe, J. Chem. Soc., 1962, 4109.

[37] F. I. M. Taha and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1963, 5406.

合物（$Ph_3PO)_2ReCl_3$。[38] 後二者爲反磁性物質，其是否具有三角角錐體結構，尚屬未知，而具有胂類配基之八面體物種，則甚獲了解，例如在酒精鹽酸溶液中並有鄰－苯貳二甲基胂存在時（*o*-phenylenebisdimethylarsine），以H_3PO_2還原$HReO_4$可生成〔Re(diars)〕Cl_3；其能被氧化爲Re^V或被還原爲Re^{II}之物種。另已悉一種七配位之二胂錯合物。[42b] β－二酮與$ReO(OEt)Cl_2(PPh_3)_2$（參閱第1217頁）作用可生一系列之錯合物，例如$ReCl_2acac(PPh_3)_2$及$ReCl(acac)_2PPh_3$。[39] 此等錯合物爲順磁性，但有自轉軌耦合效應。

Re_3Cl_9與羧酸在無空氣存在時，經長時間之作用後，可生成多種橙色結晶羧酸鹽類，[37] 例如〔$ClRe(OCOCH_3)_2$〕$_2$ 等。此等分子亦能回流$ReOCl_3(PPh_3)_2$與醋酸而獲得；以及能用RCOOH處理$Re_2X_8^{2-}$而製得之，並具有下列可逆之平衡：[19]

$$Re_2X_8^{2-} + 4RCOOH = Re_2(RCOO)_4X_2 + 4HX + 2X^-$$

此等羧酸鹽類大都具有醋酸鉻（II）結構，氯基位于末端，因Cl^-基甚易被SCN^-取代故也。在有空氣存在時，此反應可生成兩類含氧化合物，即紫色之〔$ReOCl(OCOR)_2$〕$_2$及〔$ReO_2(OCOR)_2$〕$_2$。前者顯示於橋連羧酸基上另有一個Re—O—Re橋，但後者則增加一個Re＝O末端基。彼等必須爲Re^{IV}或Re^V之錯合物。

以BH_4^-使$K_4[ReO_2(CN)_4]$發生還原作用，可生成一種藍黑色之鹽類，即$K_3[Re^{III}(OH)_3(CN)_3]$。[28]

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2ReH$爲單分子Re^{III}錯合物中，最具表徵者之一。

---

[38] N. P. Johnson, C. J. L. Lock and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 1054.

[39] D. E. Grove, N. P. Johnson, C. J. L. Lock and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1965, 490.

此錯合物之重要，係因其爲第一個化合物，被測出高場 nmr 綫(high field nmr line）以說明H連結于過渡金屬者。其亦爲金屬原子發生添質子作用之第一個過渡金屬錯合物。此種氫化物之鹼性強度約與 NH_3 相同，能生成 $(\pi-C_5H_5)_2ReH_2^+$ 離子之鹽類（參閱第766頁）。現尚悉相應之鹵化物以及其他衍生物。[40] 鍀與其不同之處，爲僅能生成 $[(\pi-C_5H_5)_2Tc]_2$。

關於 $ReH_3(PPh_3)_4$ 類型之其他 Re^{III} 氫化物，亦曾有論述。彼等可被 HCl 轉變爲 $ReCl_4(PPh_3)_2$。[41]

30-D-8 錸(Ⅳ)，d^3

凡已確定之鹵錯合物，前曾討論之，茲不贅述。

加鹵素於 $ReX_3(PR_3)_3$（X = Cl, Br），生成 $ReX_4(PR_3)_2$。[42a] 又 Ph_3P 之化合物亦可由醋酸與 $ReOCl_3(PPh_3)_2$ 作用而製得之。Trans-$[ReCl_4(PEt_2Ph)_2$ 在 20° 時具有 $\mu_{eff}=3.64$ BM，此與 d^3 離子之八面體錯合物相符。其二肿錯合物 $ReCl_4$ diars，可由 Re(CO)−diars Cl 之氯化而製之；至於 Re(CO)diars Cl 本身，則由二 對於 $Re(CO)_5Cl$ 之直接取代作用而製備之。[42b]

$K_4[ReO_2(CN)_4]$爲一種灰黑色易被氧化之錯合物，可由KCN之水溶液作用於 K_2ReCl_6 而獲得之。然而，加KCN於 T_2TcI_6之甲醇液，可生成暗紅色 $K_2[Tc(CN)_6]$，此物溶于水，即被水快速水

---

[40] R. L. Cooper and M. L. M. Green, Z. Naturforsch., 196, 652 (1964); R. L. Cooper, M. L. H. Green and J. T. Moelwyn-Hughes, J. Organometal. Chem., 3, 261 (1965).

[41] M. Freni and V. Valenti, Gazetta, 91, 1357 (1961).

解。同理，利用 K_2ReI_6 可生成 $K_3[Re^{V}(CN)_8]$（參閱第1221頁）

30-D-9　錸(V)，d^2

在最廣泛了解之錸化合物中，Re^{V} 錯合物亦爲其中之一類。彼等有數類型，具 Re－O 鍵者較多。又彼等皆爲反磁性。

含氧錯合物。簡單之氧鹵物種如 $ReOX_4^-$ 及 $ReOX_5^{2-}$ 等前已敍及。在氧錸錯合物所有之研究中，紅外光譜之 R－O 伸縮譜帶之形貌，有甚大之幫助。例如在 $ReOX_4$ 離子中頻率約在 1000 cm^{-1}，而其他錯合物則約在 920－970 cm^{-1} 範圍。

在含有鹽酸之酒精或醋酸溶液中，$HReO_4$ 或過錸酸鹽與第三膦類（tertiary phosphine），胂類或睇類作用時，可生成錯合物。例如 $ReOCl_3(PR_3)_2$，其中之氧原子有強反位效應(trans-effect)，[39] 故在反位之鹵基皆欠安定，其不安定順序爲 Cl＜Br＜I。此效應之結果，能使乙醇用作溶劑時，發生乙醇解（ethanolysis）；如爲碘化物，僅以乙醇冲洗即可生成 $ReO(OEt)I_2(PR_3)_2$，又 R=O 之易變趨勢亦可由下述現象說明之，即〔$ReOX_4$〕離子對於附加配基之縛束力較弱，易再失去之。

二氯乙氧錯合物（dichloroethoxo complex）及三氯錯合物，皆爲製備其他錸錯合物極有用之原料（圖 30-D-6）。此等錯合物具有畸變八面體結構，並有同分異構型存在，可於不同溶劑中分別結晶而得之，但在溶液中則顯示迅速達成平衡。[39] 又綠色之

[42a] J. Chatt, J. G. Garforth, N. P. Johnson and G. A. Rowe, J. Chem. Soc., 1964, 601.

[42b] W. J. Kirkham, et. al., J. Chem. Soc., 1965, 550.

$ReOCl_3(PEt_2Ph)_2$ 具有反位之 PR_3 基，以及短的Re－O鍵；"曾有導報其鍵距爲1.6A，實欠正確及似嫌過小，但得認爲鍵級是2或更高。在π鍵結中包含氧之孤立電子對，顯示Re＝O 之化合物不致被質子化而生成Re－OH基。惟在下述之含氧物種中，則能發生生質子化作用。

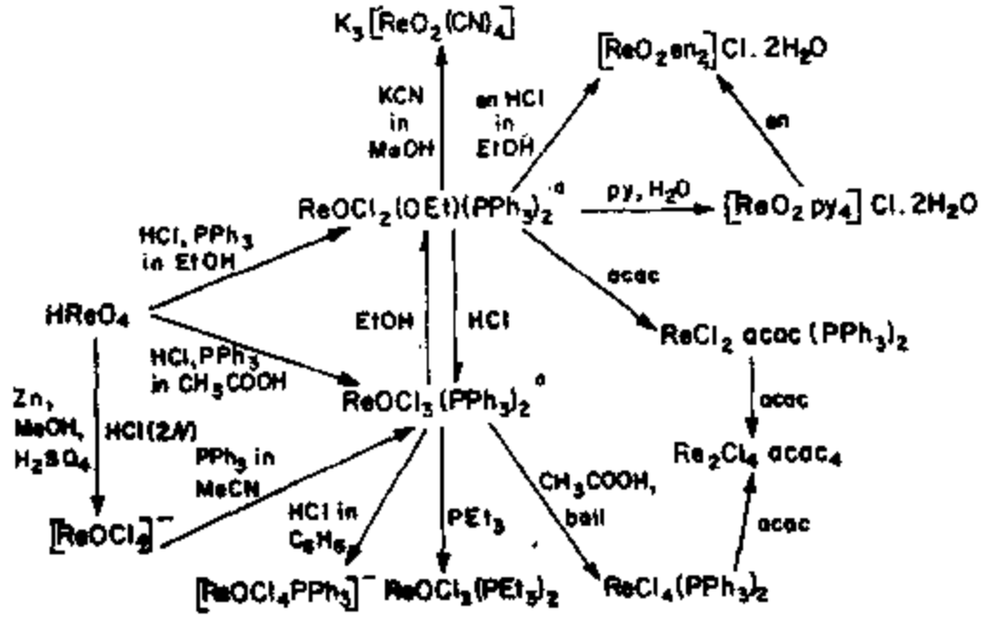


圖 30-D-6　氧錸(V)錯合物之若干反應圖

* 異構物有不同顏色。包含 Ph_3P 之反應雖然通常爲 R_3P 或 R_3As，但亦可有不同之處，將依配基之本性即定。

關於 $ReOCl_3(PPh_3)_2$，$ReO(OEt)Cl_2(PPh_3)_2$ 或 $[ReOX_4]^-$ 等的特殊反應之一，爲與潮濕吡啶作用，最終產物爲橙色之 $[ReO_2py_4]Cl\ 2H_2O$。另能分離出一種中間產物 $Re_2O_3Cl_4py_4$，[44] 與Mo之若干錯合物類似。此說明Re＝O反位的易變性氯被取代時，可

[43] H.W.W. Erlich and P.G. Owston, J. Chem. Soc., 1963, 4368.

[44] N. P. Johnson, F. I.M. Taha and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 2614.

產生一種不獲分離之氫氧物種，能縮合爲氧橋錯合物。此種機構亦可由下列現象證示之：最終產物爲反位二氧物種，以及相應之反位氧乙氧化合物（ trans oroethoxo compound ）之安定（圖 30-D-7 ）

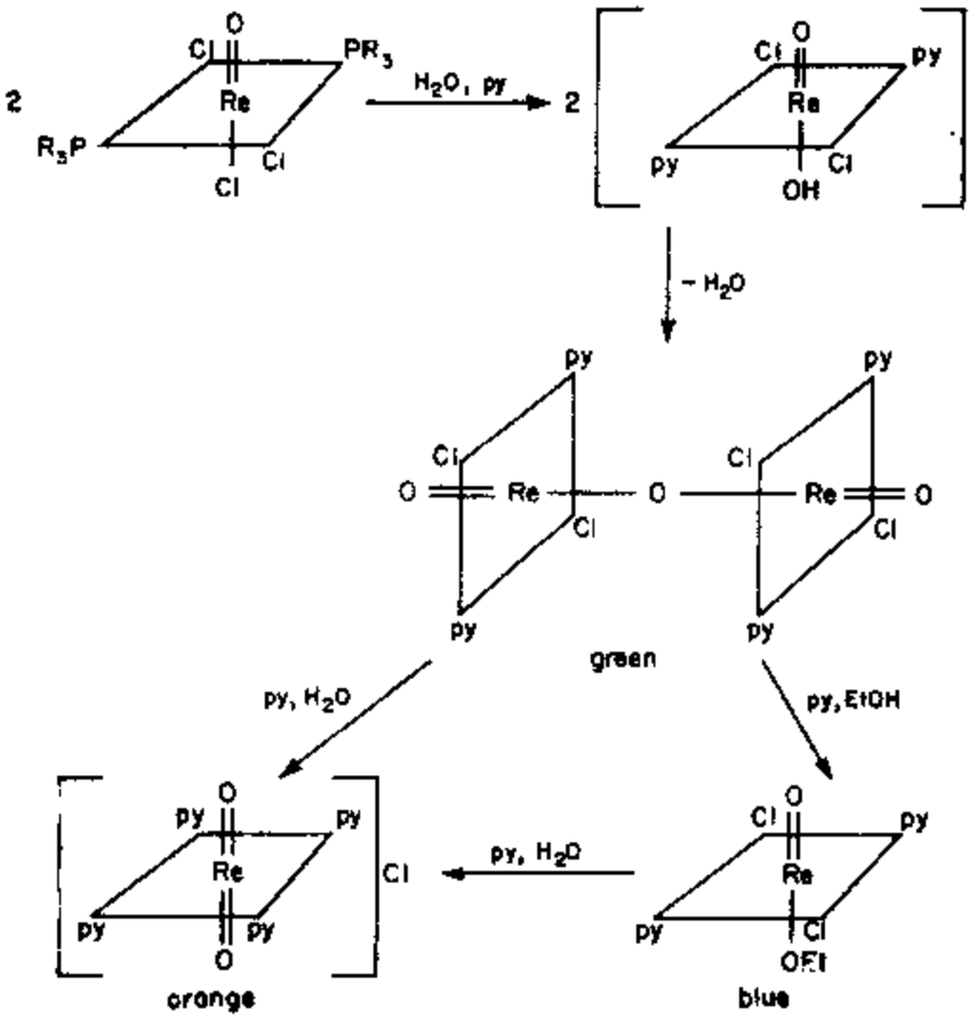


圖 30-D-7　$ReOCl_3(PPh_3)_2$ 與水及吡啶之相互作用

現在最獲確定之含氧橋錯合物，爲 Re^{IV} 離子，$[Cl_5ReOReCl_5]^{4-}$，其爲鹽酸使 $KReO_4$ 還原爲 K_2ReCl_6 之中間產物，並能被分離出來。其晶體結構顯示有直線之 Re—O—Re 鍵，[45] 如同釕（ ruthenium ）（

[45] J. C. Morrow, Acta. Cryst., 15, 851 (1962).

第 1255 頁）及鉬（第1192頁）類似之錯合物中者。此種二聚離子之順磁性甚受溫度之影響。

二氧物種（ dioxo species ）。有許多反位二氧錯合物存在，例如〔$ReO_2(CN)_4$〕$^{3-}$，〔ReO_2py_4〕$^{+}$，〔ReO_2en_2〕$^{+}$ 等。在此種錯離子中測得不對稱之 O—Re—O 伸縮頻率，其值相當低小，蓋因兩個氧原子應用同一金屬之 $d\pi$ 軌域，而完成 π 鍵結之故。因之，當一鍵伸長時，則他鍵因獲得更多使用 $d\pi$ 軌域之方便，致較易收縮。遂使此種不對稱之運動變爲容易並爲低頻率者。其他金屬之反位二氧錯合物，皆具有相同效應。

在單氧物種中，兩個 Re—O $p\pi-d\pi$ 作用可同時存在，形成強 ReO鍵，如前所述 $ReOCl_3$ 或 $ReOL_4$ 等物種即不能加添質子。然而在反位二氧物種中，加添質子作用能甚快發生。[27b, 38, 46] 因之，對於〔ReO_2en_2〕$^{+}$，吾人能分離出〔$ReO(OH)en_2$〕$^{2+}$ 及〔$Re(OH)_2en_2$〕$^{3+}$ 等之鹽類，雖然後者之鹼常數（ base constant ）極小，仍能析出之。[46]

Re^{V} 之氮基錯合物。Os 甚易生成含 Os—N鍵之化合物（第1162頁），Re 類似 Os，有生成 Re＝N及 R≡N鍵之能力，例如在〔$NReO_3$〕$^{2-}$ 之中。按通式爲 $ArN=ReX_3(PR_3)_2$，$N\equiv ReX_2(PR_3)_2$，$N\equiv ReX_2(PR_3)_2$ 等之許多化合物，現已皆能製備之；例如，在選擇性例證中，可用聯氨之還原作用製之：[47]

$$Re_2O_7 + Ph_3P + N_2H_4\cdot 2HCl \xrightarrow{EtOH} NReCl_2(PR_3)_2$$

---

[46] R.K. Murman and D.R. Foerster, J. Phys. Chem., 67, 1383 (1964); J.H. Beard, J. Casey and R.K. Murman, Inorg. Chem., 4, 797 (1965).

[47] J. Chatt, J.D. Garforth, N.P. Johnson and G.A. Rowe, J. Chem. Soc., 1964, 1012.

或用下列縮合反應製之

$$C_6H_5NH_2 + O = ReCl_3(PPh_3)_2 = C_6H_5N{=}ReCl_3(PPh_3)_2 + H_2O$$

此反應與有機C＝O化合物之西符（Schiff）鹼反應相埒。

氮基錯合物之另一例爲淡紫色鹽類，$K_2[NRe^{V}(CN)_4H_2O]$，係由KCN及N_2H_5OH作用於$KReO_4$而製得之，同時有$K_2[ReO_2(CN)_4]$之生成。[48]

其他Re^{V}錯合物。於甲醇中加KCN於K_2ReI_6，可生成反磁性鹽類$K_3[Re(CN)_6]$[48] 此種Re^{IV}—Re^{V}氧化作用之發生，大概因爲8－配位之Re^{IV}錯合物係順磁性，在高位軌域中有一個電子（參照Co^{II}—Co^{III}）。

此種八氰錯離子在酸液中，可被空氣迅速氧化爲一種紫色順磁性離子，$[Re^{VI}(CN)_8]^{2-}$；其雖然能以鹽類狀態被分離出來，但可水解還原爲$[RoO(OH)(CN)_4]^{2-}$。

30-D-10　錸(Ⅵ)，d^1及錸(Ⅶ)，d^0錯合物

Re^{VI}錯合物十分稀少。適才論述之八氰化物，以及早前討論之氟錯離子ReF_8^{2-}，皆可爲例證；但亦應有他者能被製得之。

關於Re^{VII}，已悉者爲ReF_8^-離子之鹽類，但其他唯一物種氫基陰離子ReH_9^{2-}，爲極令人感興趣者。

1937年，Lundell及Knowles發現當ReO_4^-之酸液在Jones還原器中，被Zn/Hg還原時，結果還原之物種，其形式氧化態（formal oxidation state）爲－1。彼等認爲此物種爲“錸”離子

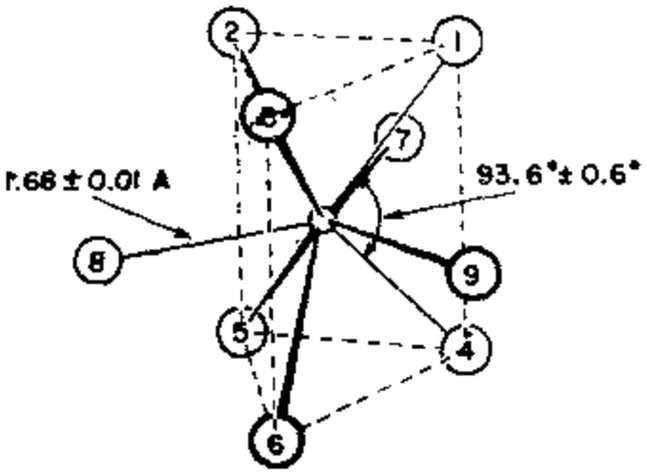
---

[48] C. J. L. Lock and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 2281.

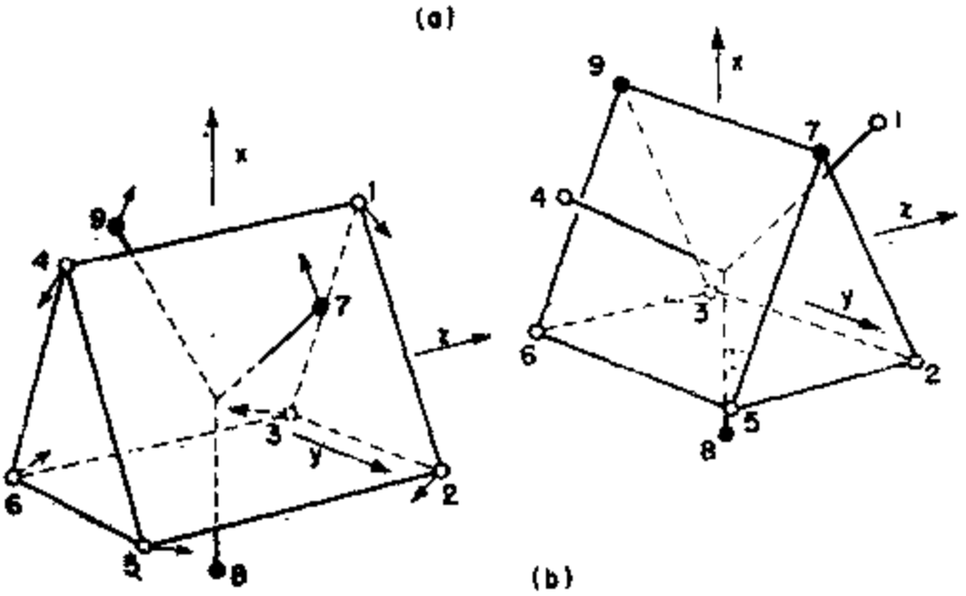
Re^-。其後經偏極譜之研究證示爲一種八電子還原作用：

$$Re^{VII} + 8e = Re^{-1}$$

再後，經複雜步驟一包括加ReO_4^-之濃水溶液于含鉀之乙 胺中，分離出若干白色晶形之“鍊”鹽，認爲係KRe或K〔$Re(H_2O)_n$〕。然而 nmr 之研究，證明ReO_4^-之鹼性水溶液被 Na/Hg 還原，可生成含Re —H鍵之物種。 關于氫基陰離子之正確化合比量 雖有若干爭



(a)



(b)

圖 30-D-8 (a)ReH_9^{2-} 之結構。 Re－H之距離爲 1.68A ，與單鍵半徑（Re＝1.28A）之和相符。(b)此圖說明一變形方式如何使稜柱形與其腰部H原子之互變。

論，但根據X－射綫及中子等綫射之研究，現悉其顯然爲ReH_9^{2-}。[49] 此種離子係存在于還原之鹼性水溶液中，Lundell 及 Knowles 物種係得自酸液，故不應相同。但亦可能爲氫基化物；唯迄未獲得足夠濃度以供確切證明之。

鎝之一種同型物TcH_9^{2-}與ReH_9^{2-}相似，但較爲活潑。係以乙二胺—乙醇混合液中之鉀，還原TcO_4^-而製得。[50]

K_2ReHg（D_{3h}對稱）之結構如圖30-D-8(a) 所示。此鹽之溶液的nmr 譜僅顯示一個單綫，而九個H中之三個，與另外六個不相同，此似與結構不符。其解釋可參閱圖30-D-8(b) 所示，爲稜柱形與其腰部位置之互變，此種變形方式可能十分快速，以致所有九個H原子在nmr時—標（time-scale）中爲相同者。

30-E 鉑金屬

30-E-1 概 述

釕、鐵、鉱、銠、鈀、鉑等爲第VIII 族元素之六個較重者。彼等皆爲稀有元素；鉑爲其中最普通者，地殼中存量約10^{-6}%，而其餘元素之存量，各約爲10^{-7}%級。此等元素在自然界常以合金存在，例如鐵鉱礦（osmiridium）即爲鐵之數種來原之一。含鉑甚豐之礦石雖僅含少量，但此數元素通常不僅相伴共存，並且與其他貴金屬如

---

[49] K. Knox and A. P. Ginsberg, Inorg. Chem., 3, 555 (1964); S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg and K. Knox, Inorg. Chem., 3, 528 (1964).

[50] A. P. Ginsberg, Inorg. Chem., 3, 567 (1964).

銅銀金等同在。又彼等亦存在于砷化物，硫化物以及其他礦石中。鉑金屬之主要產地爲加拿大，南非，蘇俄等國。

由於各元素及其相伴元素相對存量，差別頗大，故提煉方法亦頗爲不同。其重要來源之一，爲南非之鎳一銅硫化物，此礦石先經重量選礦法及浮選法（ flotation ）予以濃縮，再混以石灰，焦碳，砂等於迴轉爐中熱熔，以柏塞麥冶煉法處理之。所獲之 Ni－Cu 硫化物坯，復以 Na_2SO_4 冶熔，則上部爲 Cu_2S 及 Na_2S 層，底部爲 NiS 層，後者經煆燒爲氧化物，再用煤還原並將金屬鑄爲陽極。上部之銅層予以類似之處理，鑄成銅陽極。電解精製金屬其陽極區殘餘之泥糊中，含有鉑金屬及金、銀等。精煉鉑金屬方法頗多而且皆屬複雜。但已獲良好發展途徑；精煉處之金屬，純度皆可超過99.5％。（請閱參考資料）

分離諸元素之化學步驟，皆依其特有反應而定：茲條述如下：

1. Os 及 Ru不爲任何酸所能侵蝕者，甚至達酸之沸點亦不被侵。但 Pd 則頗易溶于硝酸，其他金屬則或多或少的易溶于王水。

2. Os 及 Ru能被鹼性氧化熔劑侵襲，例如 Na_2O_2 或 $NaOH+NaClO_3$ 等。將熔物溶於水中可獲鋨酸鹽及釕酸鹽。後者可被酒精水溶液還原爲黑色不溶性之 $RuO_2\cdot nH_2O$，而前則仍以鋨酸鹽（VI）留存於溶液中，能以銨鹽形態沉澱出來。此等元素能以蒸餾其三氧化物而純製之。

3. 曾經氧化處理之其他元素的氯化物溶液，再以 $FeSO_4$ 使還原，金即可被沉澱出來，並獲低氧化態之 Rh ，Ir，Pd 等；而 $PtCl_6^{2-}$ 爲對於水解最安定之氯基陰離子，能以銨鹽形態沉澱出來。

4. 在 $NaHCO_3$ 緩衝溶液中，以 ClO_2^- 或 BrO_3^- 處理 Rh^{III} 及 Ir^{IV} 等溶液，可獲得銠及銥之含水氧化物沉澱。

5. 在水溶液中以 $SnCl_3^-$ 處理 $PtCl_6^{2-}$，可獲得一種紅色含 Pt

及 $SnCl_3^-$ 之錯合物，能用乙醚或乙酸乙脂將其萃出，爲實驗室中一種有用的分離鉑之方法，惟商業上可能不適用。

6. 六氯銠（III）酸鈉（ sodium hexachlororhodate ） 不論含水與否，皆不溶于乙醇，並能藉此與 Pd(IV)，Pt(IV)，Ir(IV) 等之六氯陰離子的鈉鹽分離之，因後三者皆甚溶于乙醇故也。

30-E-2 金　屬

茲將彼等之若干性質，彙列於表 30 - E - 1 中。將各金屬之六氯陰離子的銨鹽灼熱之，最初所獲得之金屬皆爲海棉狀或粉狀。諸元素所有之錯合物及二元化合物，當在空氣或氧中受熱高于 200° 時，幾乎皆能產生金屬。惟鐵能被氧化爲揮發性之 OsO_4，銠在暗紅熱度時即可生成 RuO_2，故在氫中還原仍屬需要。又此等金屬之製備：亦可將其鹽類或錯合物酸性溶液還原之，還原劑爲鎂、鋅、氫氣、草酸、甲酸等等。或在一定狀況下電解而製得之。

表 30 - E - 1　鉑金屬之若干性質

元素	熔點°C	形　　態	最　佳　溶　劑
Ru	~2310	灰白色，性脆，頗硬	鹼性氧化熔劑
Os	~3050	（同上）	（同上）
Rh	1960	銀白色，軟有延性	熱濃硫酸， 在125 -150°時，濃 $HCl+NaClO_3$
Ir	2443	銀白色，脆硬	在125 -150°時，濃 $HCl+NaClO_3$
Pd	1552	灰白色，光澤，具展性及延性	濃硝酸，$HCl+Cl_2$
Pt	1769	（同上）	王水

此等金屬廣泛用作催化劑。關于鉑金屬鹽類在各種載體上之還原作用，須有特別技術；密緻的金屬如紗網或箔狀亦可應用；又此等金屬用作電器接觸部分等等，亦甚廣泛。

Ru 及 Os 在～100° 以下不受磺酸之作用，但甚溶于鹼性氧化熔劑中，例如 $NaOH+Na_2O$，$KClO_3$ 等等。Rh 及 Ir對於酸有極強之抗拒性，在鈍態時甚至皆不溶于王水。而極細分之 Rh（海綿態銠）能溶于王水或熱濃硫酸。又在 125－150° 之間於密閉管中，此二金屬在壓力氧下或有 $NaClO_4$ 存在時，能溶于濃 HCl 中。另在紅熱狀態 Cl_2 可與彼等生成三氯化物。

Pd 及 Pt 較其他金屬頗爲活潑。Pd 可溶于硝酸；而在鈍態時則作用變緩，但有氧及氮之氧化物存在時，則又可加速之。海綿態之Pd，亦可溶于有氯或氧存在之HCl 中。鉑由於，

$$PtCl_4^{2-}+2e=Pt+4Cl \qquad E^\circ=0.73\,v$$

$$PtCl_6^{2-}+2e=PtCl_4^{2-}+2Cl^- \qquad E^\circ=0.68\,v$$

其難甚溶于王水，甚至有空氣存在時可緩慢溶于HCl；但對於酸有強抗拒性，不能被任何單純磺酸所作用。

鉑常被認爲係不活潑的物料，其實不然。現悉最少有 70 種氧化還原分解反應，係由金屬鉑所催化者，例如，$Ce^{IV}-Br^-$ 反應，及 N_2H_4 分解爲 N_2 與 NH_3，根據反應耦之電化學性質的知識，[1] 可能預言催化作用能否發生。

Pd 及 Pt二者皆能與熔融之鹼金屬氧化物快速作用，尤以過氧化物更甚；又在紅熱狀況，F_2 及 Cl_2 亦可與之快速作用。鉑於加熱時，可與元素態之 P, Si, Pb, As, Sb, S, Se 等化合；以致此等元素之化合物，於還原之狀況下加熱且與Pt 接觸時，則鉑亦

[1] M. Spiro and A. B. Bavno, J. Chem. Soc., 1965, 78.

將被作用之，此應屬於實驗室中使用鉑質儀器時之重要注意事項。

Pd 及 Pt 二者皆能吸附大量氫氣。在 80° 及 1 atm時，Pd 可吸附 900 倍其體積之氫，約相當 $PdH_{0.7}$ 組成。在一定壓力下溫度昇高則吸附體積較小。此種吸附作用可使導電度及磁化係數均降低，又此種現象以及其他觀測所得，遂使吾人相信有氫化物相之存在惟其組成及結構則未獲切實確定。經加熱鈍化之 Pd ，將仍允許 H_2 之擴散通過之。

30-E-3 鉑金屬化學

此六元素之化學有若干相同特徵，但因氧化態之安定性，立體化學等等之不同，以致有甚多相異之處。茲將一般相似之主要部分，條述如下：

1. **二元化合物**。有甚多氧化物，硫化物，磷化物等等，但最重要之二元化合物則爲鹵化物。

2. **水溶液化學**。彼等之水溶液化學幾乎專屬於錯合物化學。Ru^{II}，Rh^{III}，Pd^{II} 等雖能以水合離子存在，但如有陰離子（ClO_4^- 除外）時，即形成錯離子。許多在想像上爲簡單溶液，例如 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$之溶液，其眞實之本性則屬複雜，且常係未知者。

甚多錯離子，尤以含鹵配基或氮爲供體之配基時，均爲水溶性。彼等大多曾經交換反應及動力學研究之，蓋因研究重點，爲(a)反位效應，尤以正方形 Pt^{II} 者，(b) 在三個過渡系的離子之間，取代作用之機構多有不同，(c)重金屬錯離子，具有非常快速之電子轉移程序。[8]

3. **π－鍵結配基化合物**。(a)諸元素除 Pd 及 Pt外皆可構成二

元羰化物。此外，鉑金屬則皆可生成羰鹵化物及其他羰錯合物。(b)關於Ru，則氧化氮錯合物爲其化學之主要特徵。(c)所有元素皆有顯著趨勢與碳結鍵，尤以烯屬及炔屬爲甚；Pt 並可構成許多化合物，其中與碳結合爲σ鍵（參閱第959頁）。(d)一個特別被廣泛研究之範疇，係與R_2S，R_3P，R_3As 等配基所構成之錯合物。此等配基在分離安定之烷基及氫基錯合物時，特別有用。(e)當鉑化合物在高氧化態並有某些配基存在而被還原時，生成氫基錯合物爲鉑金屬之特徵。

吾人將彼等之二元化合物列爲一族，其餘則在論述各個元素時討論之。

鉑金屬之二元化合物

30-E-4 氧化物

茲將無水氧化物及其若干性質列於表30-E-2中，Ru及Os之四氧化物當於後討論之（第1258頁）。此等元素通常不受酸液作用，能被H_2還原爲金屬，加熱可分解爲金屬及氧。

RuO_2很少能獲得十分純淨者，通常在氧中其晶體皆有缺點，爲含有相當量之Ru^{III}取代$3Ru^{IV}$。OsO_2之活動性與製備方法有關，但一般而論，在空氣中加熱易被氧化；其可溶于HCl(aq)中生成氯鋨(IV)酸鹽溶液。

又關于此等元素，已知有混合氧化物體系，其中若干並曾被詳細

---

[1] N. Sutin, Ann. Rev. Nucl. Sci., 12, 285 (1962); P. Hurwitz and J. K. Kustin, Inorg. Chem., 3, 823 (1964).

研究之。[3] 譬如$BaRuO_3$，知其具有密堆之BaO_3層及RuO_6八面體，以及Ru原子間有金屬鍵結。

含水氧化物。加鹼金屬氫氧化物于鉑之鹵化物或硝酸鹽溶液中，可獲含水氧化物沉澱。此等氧化物甚少純淨者；因甚難使其不含鹼離子之故，且有時易變爲膠體。當彼等剛澱出時，能溶于酸中。

自Ru^{III}氯化物溶液中能製得一種黑色固體，可能爲$Ru_2O_3 \cdot nH_2O$，於空氣中易被氧化，可能爲$RuO_2 \cdot nH_2O$；此亦可由還原RuO_4或RuO_4^{2-}溶液而獲得之。以H_2還原RuO_4水溶液，可獲$RuO_2 \ H_2O$。$OsO_2 \cdot 2H_2O$則係得自OsO_4之還原或加OH^-於$OsCl_6^{2-}$溶液中。

$Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$係自Rh^{III}溶液中製得，爲黃色沉澱。在鹼液中強氧化劑可使其轉變爲唯一已知之Rh^{IV}氧化物，$RhO_2 \cdot nH_2O$；此物如脫水時則失去O_2。$Ir_2O_3 \cdot nH_2O$僅能於潮濕大氣中製得之；其至少可部分的被空氣氧化爲$IrO_2 \cdot nH_2O$，此物亦可用溫和氧化劑作用於$Ir_2O \cdot nH_2O$製之，或加OH 於$IrCl_6^{2-}$而得之。

$PdO \cdot nH_2O$爲一種黃色膠狀沉澱，在空氣中可乾燥爲棕色並含水較少之形態；在100° 熱之可失去更多之水，甚至變爲黑色。設不失去氧，即不能完全脫水。

當$PtCl_6^{2-}$與Na_2CO_3共沸時，可獲紅棕色$PtO_2 \cdot nH_2O$。可溶于酸，亦可溶于強鹼生成$[Pt(OH)_6]^{2-}$。此含水氧化物如經加熱約200°，即變爲不溶性矣。

加OH^-於$PtCl_4^{2-}$可得到一種極不安定之含水Pt^{II}氧化物；在CO_2中於120－150° 乾燥之，大概爲$Pt(OH)_2$；但在較高濕度則生RtO_2及Pt。

---

[3] P.C. Donohue, L. Katz and R. Ward, Inorg. Chem., 4, 306 (1965).

表 30-E-2　鉑金屬之無水氧化物*

氧化物	顏色及形態	結構	備註
RuO_2	藍黑色	金紅石	在 500－700° 時，O_2 在 Ru，RuS_2 或 $RuCl_3$ 之上而獲得之。高於 700° 則失去氧。
RuO_4	橙黃色晶體，m 25°，b 100°	四面體分子	參閱第 1258 頁
OsO_2	棕黑色	金紅石	於 NO 或 OsO_4 中加熱 Os，或乾燥 $OsO_2 \cdot 2H_2O$ 製得
OsO_4	無色晶體，m 40°，b 101°	四面體分子	於空氣中加熱 Os 之正規產物（見第 1258 頁）
Rh_2O_3	棕　色	剛玉(α-Al_2O_3)	加熱硝酸銠（III）或 $Rh_2O_3(aq)$ 製得。分解＞1100°
Ir_2O_3	棕　色		加熱 $K_2IrCl_6 + Na_2CO_3$ 得不純物
IrO_2	黑　色	金紅石	Ir + O_2 之正規產物，分解＞1100°
$IrO_{2.7}$	黑　色	可能爲過氧化物	以 Ir 與 Na_2O_2 共熔製之，強氧化劑
PdO	黑　色		Pd + O_2 製之；875° 分解，不溶于任何酸中
PtO_2	棕　色		$PtO_2(aq)$ 脫水而製之，高於 200° 即分解

* 在 800－1500° 於氧中，能存在之氣體氧化物：RuO_3，OsO_3，RhO_2，IrO_3，PtO_2。尚未確定本性之其他一些固體：RuO_3，OsO_3，Ru_2O_5，Rh_2O_5，Os_2O_3，Ru_2O_3。

關於尚未獲良好確定特性之 Pt^{III}，Pd^{III}，Pd^{IV} 等之含水氧化物，亦曾有報導。

30-E-5　硫化物，磷化物等等

所有鉑金屬與非金屬或兩性元素，如 S, Se, Te, P, As, Bi, Sn, Pb等，可生成極複雜之體系。彼等之硫化物及磷化物，通常與其他過渡元素者頗爲相似。例如，確有許多磷化物與鐵族者相似，即 Ru_2P 與 Co_2P；RuP 與 FeP 及 CoP；RhP_3，PdP_3 與 CoP_3 及 NiP_3。除化合比量之化合物外，並有許多相（phase）爲非化合比量者。且兩類皆可在不同溫度及不同組成下，安定存在。此種複雜性可用鈀——硫體系例釋之，即 Pd_4S，$Pd_{16}S_7$，Pd_4S_3，PdS，PdS_2。

種種化合物皆可由元素在適當比例及特定情況下，直接作用而製備之。彼等皆爲深暗色物質，除 HNO_3 及王水外可抗拒其他酸類。某些且爲兩性。

通 H_2S 於鉑金屬鹽類溶液亦可製得之硫化物。因之自 $PtCl_4^{2-}$ 及 $PtCl_6^{2-}$ 可分別獲得 PtS 及 PtS_2；自 Pd^{II} 溶液可得 PdS，與 S 共熱可生 PdS_2；至於 Rh^{III} 及 Ir^{III} 等之硫化物，則假定爲 $M_2S_3 \cdot nH_2O$，但眞正之組成尚未確定。

茲將鉑金屬之非金屬化合物，列舉數例于表 3C-E-3 中。

表 30 - E - 3　鉑金屬與非金屬元素結合之若干化合物

結構類型	舉例
黃鐵礦（第641頁）	PtP_2，$PtAs_2$，$PdSb_2$，MS_2，MSe_2MTe_2（M=Ru，Os）
白鐵礦（第641頁）	RuP_2，OsP_2
NiAs結構（第640頁）	PdTe，RuP
$Cd(OH)_2$結構	$PdTe_2$，PtS_2，$PtSe_2$，$PtTe_2$
正方配位	PtS

30-E-6　氟化物

茲將鉑金屬氟化物及某些性質列于表 30 - E - 4 中。其中許多物質有不尋常之融性。

六氟化物。在所有鉑金屬氟化物中，六氟化物可能是最令人感興趣者，惟 Pd 尚未悉有此類化合物。OsF_6 係 Os 在 300° 時，行氟化作用之正規產物，並爲此族中最安定者，而其他氟化物則爲氟化作用之初產物，但由於彼等受熱即不安定，故欲收集時必須自氣相冷凝之。以電流法使鉑絲在氟中灼熱，可不斷發生放熱反應，而生成紅色 PtF_6 蒸氣。

六氟化物在安定性方面，漸降順序爲 W > Re > Os > Ir > Pt，以及 Ru > Rh，彼等能解離爲氟及較低之氟化物，如 RuF_5，RhF_5，PtF_4 等。PtF_6 甚不安定，爲已知最強氧化劑之一；可與氧及氙反應生成 $O_2^+PtF_6^-$ 及 $Xe(PtF_6)_n$，前已有論述（第431及720頁）。又此類化合物之揮發性，將隨質量之增大而降低。

表 30-E-4 鉑金屬氟化物

II	III	IV	V	VI
—	RuF_3	RuF_4	$(RuF_5)_4$	RuF_6
	棕 色	沙黃色	暗綠色[b], m86.5°, b 227°	暗棕色 m54°
—	—	OsF_4	$(OsF_5)_4$	OsF_6
		黃 色	綠色[b], m70°, b 225.9°	黃綠色[b], m33.2°, b 47°
—	RhF_3	RhF_4	$(RhF_5)_4$	RhF_6
	紅 色	藍 色	紅 色	黃 色
—	IrF_3	—[c]	$(IrF_5)_4$	IrF_6
	黑 色		黃色, m104°	黃色, m44.0° b 53°
PdF_2	—	PdF_4	—	—
淡紫色		磚紅色		
—[a]	—[a]	PtF_4	$(PtF_5)_n$	PtF_6
		黃棕色	深紅色, m80°	暗紅色, m61.3°, b 69.1°

[a] 早先認爲有存在，後經 Bartlett 及 Lohmann 證明其無，J. Chem. Soc, 1964, 619。

[b] 蒸氣爲無色。

[c] 曾經認定之 IrF_4，實係 IrF_6，N. Bartlett and P. R. Rao, Chem. Comm., 1965, 252。

所有六氟化物皆甚活潑，且爲有侵蝕性的物質，正規之貯存係在

鎳器或蒙銅（ monel ）器中，必要時石英亦能應用之。在室溫時僅 PtF_6 及 RhF_6 能實際與玻璃作用（甚至極端乾燥時亦然）。除熱分解外，紫外綫照射亦可促彼等分解爲較低之氟化物，甚至最安定之 OsF_6 亦可生出 OsF_5 。彼等之蒸氣能與水汽發生水解作用，如與液態水則反應劇烈，例如 IrF_6 可生出 HF, O_2, O_3, IrO_2（aq）等，OsF_6 可生出 OsF_4, HF, OsF_6^- 等。所有六氟化物皆爲八面體。彼等之磁性及光譜性質皆曾詳細研究，對於其性質之解釋，常需應用配位場理論以牽強附會之。

五氟化物。使 MF_6 熱分解，或在不安定之狀況下行氟化作用，皆可生成五氟化物。因之，在 300° 時 Ru 之氟化作用產物通常爲 RuF_5；在 350° 時 $PtCl_2$ 可被氟化爲 PtF_5。OsF_5 之製備，通常採用UV使 OsF_6 分解或用 I_2 在 IF_5 中使生還原作用而得之。在 400° 時 Rh 之氟化作用生成 RhF_5, Ir 在～ 360° 時生 IrF_5。[4a]

五氟化物亦皆甚活潑，並爲極易水解之物質。PtF_5 多生自身氧化還原作用，而變爲 PtF_4 及 PtF_6。五氟化物最不平常之特徵爲聚合作用；RuF_5 顯示此作用最爲確切，[4b] 其爲 4 聚性，有非直綫之 M—F—M 橋，類似 Nb, Ta, Mo 等（第1141頁）之五氟化物，惟有些許畸變。IrF_5 及 OsF_5 與 RuF_5 爲同晶形，故亦可能爲四聚性。加熱時皆有顏色變化，例如，綠色的〔OsF_5〕$_4$ →綠色液體→藍色液體→無色蒸氣，此可能由于解聚作用（ depolymerization ）。

四氟化物。此類化合物係以下列反應製備之：

[4a] N. Bartlett and P. R. Rao, Chem. Comm., 1965, 252; J. H. Holloway, P. R. Rao and N. Bartlett, Chem. Comm., 1965, 306.

[4b] J. H. Holloway and R. D. Peacock, J. Chem. Soc., 1963, 527; J. H. Holloway, R. D. Peacock and R. W. H. Small, J. Chem. Soc., 1964, 645.

$$10\,RuF_5 + I_2 = 10\,RuF_4 + 2\,IF_5$$

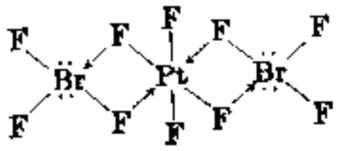
$$OsF_6 \xrightarrow{W(CO)_6} OsF_4$$

$$RhCl_3 \xrightarrow{BrF_3(l)} RhF_4 \cdot 2BrF_3 \xrightarrow{熱} RhF_4$$

$$Pt \xrightarrow{BrF_3(l)} PtF_4 \cdot 2BrF_3 \xrightarrow{熱} PtF_4 \xleftarrow{F_2} PtBr$$

$$PdBr_2 \xrightarrow{BrF_3(l)} Pd^{II}Pd^{IV}F_6 \xrightarrow{F_2,\,100\,lb/sq\,in,\,150^\circ} PdF_4$$

上列BrF_3加成物之構成，爲製備重金屬氟化物時，一種頗爲普通之形式。此種加成物或許爲離子性者，即$[BrF_2^+]_2 \cdot MF_6^{2-}$，但其更似氟橋物種如30-E-I式所示，或爲單橋聚合物（singly bridged polymer）。



(30-E-I)

（30-E-1）

SeF_4可構成類似之加成物，SeF_4爲甚佳之供出F^-者，故加成物具有離子性，[5]即$(SeF_3^+)_2\,PtF_6^{2-}$。又四氟化物可被水劇烈水解。PdF_4及PtF_4之結構與UCl_4者相似；金屬位于兩個低平四面體之中心，爲八配位。

三氟化物。RuF_3之最佳製法，爲下列反應

$$5RuF_5 + I_2 \xrightarrow{250^\circ} 2\,IF_5 + 5RuF_3$$

---

[5] N. Bartcott and D. H. Lohmann, J. Chem. Soc., 1964, 619.

至於銠，可於 500　600° 時由 Rh 或 $RhCl_3$ 之直接氟化作用，生成 RhF_3 ；此固體不受水或鹼之影響。水合物 $RhF_3 \cdot 6H_2O$ 及 $RhF_3 \cdot 9H_2O$ 能自 Rh^{III} 之氟化物溶液中結晶之。IrF_3 僅能由還原 IrF_6 而製得，例如在 50° 時用 Ir 處理之。IrF_3 對於水亦相當安定。關於 Rh 及 Ir 等之三氟化物的結構，爲一種稍有畸變之 ReO_3 結構。

至於所謂之三氟化鈀，經證明爲 $Pd^{II}\,Pd^{IV}F_6$ 。

二氟化物。氟化亞鈀（ palladous floride ） 能用下列反應製得之，

$$Pd^{II}\,Pd^{IV}F_6 + SeF_4 \xrightarrow{\text{回流}} 2PdF_2 + SeF_6$$

其爲 Pd^{II} 唯一之簡單化合物，具順磁性，磁矩亦能與所測定之八面體配位相符合。又 Pd^{2+} 離子亦可存在於 $Pd^{II}\,Pd^{IV}F_6$ ，$Pd^{II}Sn^{IV}F_6$，或 $Pd^{II}Ge^{IV}F_6$ 中，此等化合物能由加 BrF_3 於 $PdBr_2$ 及 $SnBr_4$ 等之混合物而製備之。[6]

氟氧化物。無色之 $RuOF_4$ 係由 Ru 與 BrF_3 作用而構成，惟其中之氧則係來自侵襲玻璃。BrF_3 在有 KBr 存在時，作用於 OsO_4 可生成一種橙色固體 $KOsO_3F_3$ ，乾燥情況下可安定存在。當在 100° 有過量 OsO_4 存在，或 OsO_4 直接氟化作用，皆可生成橙色揮發性之 OsO_3F_2 ， m 170° 。OsO_2 之直接氟化作用可生成 $OsOF_5$ ，[7] 爲翠綠色。m 59.8° ，與 UF_6 爲同晶形故大概爲八面體；與其他氟氧化物相似，亦爲乾燥情況下安定。$OsOF_4$ 及 $PtOF_4$ 亦有存在；$PtOF_4$ 爲一種深紅色固體，m 75° ，可於矽石（ silica ）儀器中，Pt 行氟化作用而製得。[5] 現尚未悉 Rh 或 Ir 之氟氧化物。

---

[6] N. Bartlett and P.R. Rao, Proc. Chem, Soc., 1964, 393.

[7] N. Bartlett, N. K. Tha and J. Trotter, Proc. Chem. Soc., 1962, 277.

30-E-7　氯化物，溴化物，碘化物

茲將無水鹵化物列于表 30-E-5 中。除此之外尚有許多含水鹵化物，因彼等之性質與水合錯離子關係密切，將分別于討論各該元素時敘述之。至於氧氯化物亦將隨後討論之。

釕。其三氯化物如 β-$RuCl_3$，[8] 係一種暗棕色毛蓬蓬的粉狀，爲最重要釕化合物之一。其最佳製法，爲混有一氧化碳之氯氣，作用于 370° 之金屬上；或蒸發 Ru^{IV} 氯基錯離子之乙醇溶液。其可溶于乙醇中。溫度高於 500° 時，在 Cl_2 中其將轉變爲黑色有光澤羽狀之 α-$RuCl_3$，不溶于水及乙醇。α-$RuCl_3$ 具有層狀晶格結構，爲反鉄磁性。至於三溴化物迄未獲得純淨者，而爲綠色吸濕性晶體，係於 HBr 中蒸發 $Ru_2O_3 \cdot nH_2O$ 而製得；其在水中爲不安定之溶液，若溶于 HBr 或 Br^- 溶液可生成錯離子。至於碘化物係加 KI 於 $RuCl_3$ 溶液而澱出之。其不溶于普通溶劑，頗易被氧化而釋出碘；在其紅外光譜中幾乎恒含有強 OH 譜帶，顯示在其晶格中有 OH 橋。

鋨。Os 之氯化作用生成 $OsCl_3$ 及 $OsCl_4$ 之混合物；僅在 500° 以下及有限度供應 Cl_2 時，三氯化物爲優先。高於 650° 及過量 Cl_2 時則得純 $OsCl_4$。$OsCl_3$ 之最佳製法，爲在 Cl_2 中使 $(NH_4)_2OsCl_6$ 熱分解之；其爲吸濕性粉狀，能溶于水及乙醇，約在 350° 以上即昇華；在高於 550° 時可自身氧化還原爲不揮發之 $OsCl_2$ 及揮發性之 $OsCl_4$；此爲製備安定之二氯化物的唯一方法，至於其他氯化物則與

[8] K. R. Hyde, E. W. Hooper, J. Waters and J. M. Fletcher, J. Less Common Metals, 8, 428 (1965).

表 30-E-5　鉑金屬之無水鹵化物[a]

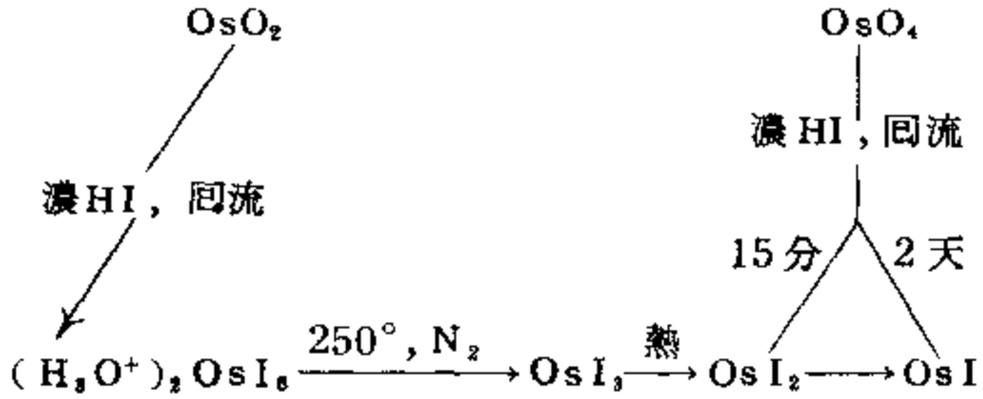
氧化態	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Ⅱ	$RuCl_2$	$OsCl_2$	—	—	$PdCl_2$	$PtCl_2$
					紅　色	黑紅色
		—			$PdBr_2$	$PtBr_2$
					紅黑色	棕　色
		OsI_2			PdI_2	PtI_2
		黑　色			黑　色	黑　色
Ⅲ	$RuCl_3$	$OsCl_3$	$RhCl_3$	$IrCl_3$	—	—
	黑　色	棕　色	紅　色	棕紅色		
	$RuBr_3$	$OsBr_3$	$RhBr_3$	$IrBr_3$	—	—
	綠　色	暗灰色	暗紅色	棕　色		
	RuI_3	OsI_3	RhI_3	IrI_3	—	PtI_3 ?
	黑　色	黑　色	黑　色	黑　色		
IV	—	$OsCl_4$	—	—	—	$PtCl_4$
		黑　色				紅棕色
	—	$OsBr_4$	—	$IrBr_4$?	—	$PtBr_4$
		黑　色				棕黑色
	—	—[b]	—	IrI_4 ?	—	PtI_4
						棕黑色

[a] 其他鹵化物：關于灰色金屬性之 OsI，及 Rh 與 Ir 之低鹵化物，皆有若干證據，承認彼等之存在。

[b] 早先認爲有 OsI_4，現知其爲不確實（J. E. Fergnsson, B. H. Robinson and W.R Roper, J. Chem. Soc., 1962, 2113）。

HCl(aq)及水共沸使逸出之。$OsCl_4$約在650°即昇華；除溶解於氧化劑如HNO_3(aq)外，不溶于普通藥劑；其與水反應緩慢，最終可生成$OsO_2 \cdot nH_2O$。關於同型之四溴化物，係於密閉管中直接作用而製得者。[9]

關於鋨之碘化物，近年曾予研究之如下列反應：[10]



此種一碘化物在室溫時之有效磁矩約爲0.5 BM，故認爲有Os－Os相互作用。

銠。Rh之氯化作用可獲$RhCl_3$，溫度高於900°時，能昇華爲紅色葉狀；其結構與$AlCl_3$相同，形成似六角晶格層並爲具有缺點之層堆積。[11a] $RhCl_3$(aq)在180°時於乾燥HCl中脫水，可生成紅色$RhCl_3$，甚活潑可溶于水；惟加熱高於300°時此種性質即消失。此等變型之結構本性尚爲未知者。

銥。其唯一重要之鹵化物爲$IrCl_3$；最佳製法爲在～600°時Ir之氯化作用，其有兩種型態—棕色者及暗紅色者；[11b] 皆不溶于水。

---

[9] I. Semenov and N. I. Kolbin, Russ. J. Inorg. Chem., 7, 111 (1962); 6, 638 (1961).

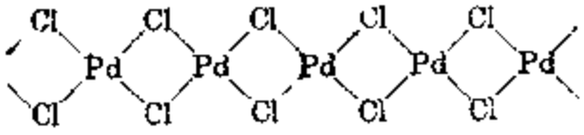
[10] J. E. Fergusson, B. H. Robinson and W. P. Roper, J. Chem. Soc., 1962, 2113.

[11a] H. Barnighausen and B. K. Handa, J. Less Common Metals, 6, 225 (1964).

[11b] K. Broderson, F. Moers and H. G. Schnering, Naturwiss., 52, 205 (1965).

其溴化物及碘化物，可由其含水物脫水而製得之，另含水之四氯化物亦有存在，惟性質方面尚有少許未獲確定之處。當三鹵化物熱分解爲金屬時，有證據顯示有二鹵化物及一鹵化物等中間產物之存在。

鈀及鉑。氯化亞鈀可能爲鈀之最重要的簡單化合物；可由氯與紅熱之金屬作用製備之，爲紅色晶體或橙紅色粉，具有吸濕性且可溶于水。自水溶液中可獲得二水合晶體，$PdCl_2 \cdot 2H_2O$。在無水氯化亞鈀中，有 30 - E - II 式之無限平板型鏈，氯化鈀(Ⅱ)因能構成$[PdCl_4]^{2-}$離子，故甚溶于鹽酸及鹼金屬氯化物溶液中。此種氯化物可與許多配基反應，生成L_2PdCl_2及$(LPdCl_2)_2$型之錯合物，此處L爲胺類，膦類，硫化物類，以及其他等等。



(30 - E - II)

$PdBr_2$係在有硝酸存在時由元素互相化合而製之。爲一種棕色質，不溶于水但溶于氫溴酸。加碘離子於Pd^{II}氯化物溶液可生PdI_2沉澱，其顏色自暗黑至黑，極不溶于水，但微溶于過量KI生成紅色溶液，液中顯然含有$[PdI_4]^{2-}$離子。自此溶液中可分離出$K_2[PdI_4]$。惟$PdBr_2$及PdI_2在結構上皆尚未獲確定。

Pt^{II}鹵化物與Pd^{II}者相較，前者頗欠安定。$PtCl_2$之製備，可于氯氣中加熱金屬達500°，或四氯化物之熱分解。其黑紅晶體經X－射綫研究，證明有Pt_6Cl_{12}金屬群存在。係以Pt原子爲八面體並以氯原子橋連之，以致Pt被Cl以正方配位之。[11] 正常之$PtCl_2$爲一種棕綠色固體，不溶于水，但溶于鹽酸形成含有$[PtCl_4]^{2-}$離子之

溶液；含此種離子之鹽類，已發現甚多。另棕色二溴化物及黑色之二碘化物，皆可由其四鹵化物之熱分解而製得之；三鹵化物可能爲中間產物。關於二鹵化物之熱安定範圍均窄，故極難獲致純態化合物。

Pt^{IV}之氯化物爲一種紅棕色晶形物質；其製法，可在250～300°範圍加熱金屬及氯氣，或鉑與$AsCl_3$，$SeCl_4$於密閉管中加熱而得之。其亦常由加熱氯鉑酸（$(H_3O)_2PtCl_6 \cdot nH_2O$）達300°而製得之。易溶于水及丙酮，自水溶液中可結晶出數種含水型態，其中可能含有混合氯羥錯離子，例如$[PtCl_4(OH)_2]^{2-}$。

$PtBr_4$及PtI_4皆可於～150°時由元素直接作用生成之；兩者皆爲棕黑色粉狀，僅微溶于水，但頗溶于酒精及乙醚。加熱達～180°時彼等即分解爲Pt及Pt^{II}鹵化物。加KI於冷$PtCl_6^{2-}$溶液中，可生成黑色沉澱，其化合比量爲PtI_3；但在270°時則生PtI_2。"PtI_3"雖然爲反磁性，[12] 但其本性尚未確定，惟其顯示並非PtI_4及PtI_2之混合物。而宜列爲金屬原子群化合物之種類中。

30-F 釕及鐵

此兩元素之化學與鉄之化學相比較，除某些固態化合物如硫化物，或磷化物等，以及在錯合物中有π-鍵結配基如CO或π-C_5H_5等，有相似情形外，其他方面即殊少相似之處。彼等之較高氧化態如Ⅵ及Ⅷ之達成，遠較鉄爲易，且關於MO_4，氧鹵化物以及含氧陰離子等化學，皆既廣泛又重要。在Ru，Os，Re等之化學中，有十分接近之同型體，尤以含氧化物爲甚。釕可形成一獨特系列之亞硝基化合物

[11c] K. Broderson, G. Thiele and H. G. Schnering, Zeit. anorg. Chem., 337, 120(1965)

[12] G.R. Augneand J. J. Banewicz, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 923 (1963).

而Re及Os 皆無其同型物。

關于二元素所謂"簡單"溶液之本性，實際並不簡單。譬如，不能證明有簡單水合離子，實際上所有水溶液皆可被視爲含有錯離子。

茲將Ru及Os之氧化態及化合比量列於表30-F-1中。

30-F-1 釕(Ⅱ)及鋨(Ⅱ)，d^6

此二元素除鋨之二鹵化物外，即未悉有簡單之鹽類或化合物。但彼等皆可生成極多之錯合物。一般之製法，爲還原Ru^{III}，Os^{III}，Ru^{IV}，Os^{IV}等之鹵化物，或在有配基存在時還原彼等之鹵基錯離子。有若干例證中配基本身即可用作還原劑。所有Ru^{II}及Os^{II}之錯離子，皆爲八面體，反磁性，以及在動力學方面常屬惰性。此等特性與d電子之t_{2g}^6組態相符合；唯一之顯著例外爲$RuCl_2(PPh_3)_3$，其在形式上爲5-配位，[1] 然而，其第六個位置實際上被苯基之氫原子所阻塞，以致形成一種似八面體錯合物。似此種欲達成有利配位數．由未鍵結之配基原子佔據一配位位置的現象，亦將見之於其他例證中（參閱第1285頁）。

當應用氫（在壓力下），或用Ti^{3+}，或利用電解還原等，以處理Ru氯化物溶液時，可獲得藍色之氯基錯離子溶液。然而，若係處理其四氟硼酸鹽（tetrafluoroborate）或對—甲苯磺酸鹽（p-toluenesulfonate）溶液，可獲得六水合離子$[Ru(H_2O)_6]^{2+}$。設有其他離子存在甚至爲三氟醋酸根離子；即形成錯離子；又設爲ClO_4^-則被還原。關於Ru^{III}/Ru^{II}耦，據估計約爲0.22v（亦見之於參

[1] S. J. La Place and J.A. Ibers, Inorg. Chem., 4, 778 (1965).

表 30-F-1　釕及鋨之氧化態及化合比量

氧化態	配位數	結構	舉例
Ru^{-II}	4	四面體(?)	$Ru(CO)_4^{2-}$(?), $[Ru(diphos)_2]^{2-}$
Ru^0, Os^0	5	TBP?	$Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$, $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$
Ru^I, d^7	?	?	$NORu(S_2CNEt_2)_3$ (?)
Ru^{II}, Os^{II}, d^6	5	(參閱本書)	$RuCl_2(PPh_3)_3$
	6[a]	八面體	$[RuNOCl_5]^{2-}$ $[Ru(dipy)_3]^{2+}$, $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$, $[Os(CN)_6]^{4-}$, $RuCl_2CO(PEtPh_2)_3$, $OsHCl(diphos)_2$
Ru^{III}, Os^{III}, d^5	6[a]	八面體	$[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$, $[RuCl_5H_2O]^{2-}$, $[Os(dipy)_3]^{3+}$, K_3RuF_6, $[OsCl_6]^{3}$
Ru^{IV}, Os^{IV}, d^4	6[a,b]	八面體	K_2OsCl_6, K_2RuCl_6, $[Os(diars)_2X_2]^{2+}$, RuO_2 (金紅石)
Ru^{V}, Os^{V}, d^3	5 蒸氣態(?)		RuF_5
	6	八面體	$KRuF_4$, $NaOsF_6$, $(RuF_5)_4$
Ru^{VI}, Os^{VI}, d^2	4	四面體	RuO_4^{2-}
	5	?	$OsOCl_4$
	6[b]	八面體	RuF_6, OsF_6, $[OsO_2Cl_4]^{2-}$ $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$, $[OsNCl_5]^{2-}$
Ru^{VII}, Os^{VII}, d^1	4	四面體	RuO_4^-
	6	八面體	$OsOF_5$
Ru^{VIII}, Os^{VIII}, d^0	4	四面體	RuO_4, OsO_4, $[OsO_3N]^-$
	5	?	OsO_3F_2
	6	八面體	$[OsO_3F_3]^-$, $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$

[a] Ru 最常見之狀態。
[b] Os 最常見之狀態。

考資料 15 ），此等溶液易被空氣氧化。[2a] 又藍色氯基錯離子甚至可被水還原之。[2b]

氨配基。磺酸之任何釕化合物，在氨化 NH_4Cl 溶液中被鋅粉還原時，可自此溶液中分離出橙色晶體，即 $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$。此鹽類能與 Zn 或 Cd 之鹵化物結成黃色晶形之複鹽。其爲一種強力還原劑。關於其相關化合物，現已悉有廣泛之系列。[3,15]

$[Ru(dipy)_3]Cl_2$ 及其 Os 同型物之最初製法，雖係在 250° 時由吡啶分別與 Ru^{III} 氯化物或 K_2OsCl_6 共熔而獲得；但較爲適宜之製法，則係 $K_2[Ru^{III}Cl_5H_2O]$ 或 $(NH_4)_2OsBr_6$ 之水溶液與配基再加上還原劑共熱之而得。若用蔗糖或 *d* – 酒石酸鈉爲還原劑，可導致一種顯著不對稱之合成，有較高之左旋—異構物產生。[4a] 還原劑之功能不僅必須如上述現象，並且爲中間產物之錯合劑，因之可支配反應之立體化學。此種不對稱合成之例甚爲稀少，但于 Co^{III} 及 Cu^{II} 錯離子中已發現之。此等離子之甚多鹽類以及其相應之 1，10—啡囉啉錯合物，皆能由複分解法製得之。Ru之草酸根錯合物 $[Rudipy_2ox]\cdot 4H_2O$，可用草酸鉀還原 $K[Ru^{IV}Cl_5H_2O]$ 而製得之；爲製備其他 Ru^{III} 錯合物之適宜原料，例如，以氯氧化之。

$[Ru(dipy)_3]^{2+}$ 離子極爲安定（其氯化物在 300° 時不分解；在濃 HCl 或 50% KOH 中沸之亦不分解），對于其所有化合物可付與一種強烈紅色。其旋光對映物（optical antimers）在冷溶液中不能消旋，即在 90° 時亦僅緩慢進行之。$[Os(dipy)_3]^{2+}$之相對

[2a] E.E. Mercer and R.R. Buckley, Inorg. Chem., 4, 1692 (1965).
[2b] G.A. Rechnitz and H.A. Catherino, Inorg. Chem., 4, 112 (1965).
[3] F.M. Lauer and A.R. Powell, Special Publication No. 13, Chem. Soc., London, 1959.
[4a] C.F. Liu, N.C. Leu and J.C. Bailer, Inorg. Chem. 3, 1085 (1964).
[4b] Idem, Inorg. Chem., 3, 1197 (1964).

體（enantiomorphs）皆十分安定，此離子最顯著之特徵，爲其能被氧化爲〔Os(dipy)$_3$〕$^{3+}$，能再被還原爲原來的〔Os(dipy)$_3$〕$^{2+}$，而旋光活性並未失去。

Ru^{II} 及 Os^{II} 二者皆可構成極安定之六氰基陰離子，其錯合物可經種種方法製得之，例如

$$Ru + (NaOH + NaNO_3\ 熱熔) \rightarrow RuO_4^{2-} \xrightarrow[100^\circ]{KCN/H_2O} K_4[Ru(CN)_6]$$

又在水浴鍋上將$RuCl_3$及過量KCN反復蒸發之，直至獲得一無色殘渣，或將K_2OsO_4與KCN蒸發再灼熱殘渣而得之。利用此等手續所製得之鉀鹽，可由複分解法製備甚多其他鹽類。關於釕，曾分離出自由酸$H_4[Ru(CN)_6]$。

Ru^{II} 及 Os^{II} 二者皆可構成〔M(diars)$_2$X$_2$〕型之錯合物（此處X爲鹵基或SCN^-）。此類錯合物之製備，可在酒精中用過量之二胂（其功能爲還原劑）處理Ru^{III}之鹵化物或〔$Os^{IV}X_6$〕$^{2-}$而得之。又此類錯合物有爲黃色，有爲棕色或橙色；且皆爲非電解質。現悉非電解質單體三胂錯合物類[5]，以及膦，胂混合之許多錯合物，皆有存在（參閱下述）。

亦有報導謂Ru^{II}可構成一系列錯合物，其中除含有NH_3外，並另有一個含硫配基（sulfur-containing ligand）如SO_2，HSO_3^-，SO_3^{2-}等，也可能再含有氯離子。標準例證爲〔$Ru(NH_3)_5SO_3$〕·$2H_2O$，〔$Ru(NH_3)_4SO_2Cl$〕Cl，$Na_4[Ru(NH_3)_2(SO_3)_2(SO_3H)_2]\cdot 6H_2O$。彼等可用亞硫酸鈉作用于$Ru^{III}$氨錯合物而製得之。又其中〔Rn($NH_3$)$_4$$SO_2$Cl〕Cl曾經X—射綫研究之，證明其$SO_2$之單齒配位作用，係經由S原子而成者。[5a]

---

[5] J.G. Hartley and L.M. Venanzi, J. Chem. Soc., 1962, 182.

釕及鋨之氮化氮錯合物。現悉Ru及Os有種種類型之氮化氮錯合物，唯Os者不甚安定或重要。釕之氮化氮錯合物爲數極多——較任何其他元素者爲多——，亦爲釕的化學中最重要之特徵。釕氮化氮之物種含有RuNO基，此基能存在于八面體陰及陽錯離子中，其在錯離子中甚爲安定，能歷經取代反應及氧化還原反應而維持不變。釕之溶液或化合物，不論何時被硝酸處理時，即有包含NO連于金屬之嫌；誠然，商業上釕之產品可能含有結鍵之NO，故在用於其他製備前，應先檢驗之。NO之存在甚易用紅外光譜證示，因所有RuNO錯合物在1845～1930 cm^{-1} 內，有一個強譜帶故也。

幾乎所有之配基皆能與RuNO締合；其標準錯合物如$K_2[RuNO(OH^-)(NO_2)_4]$，$K_2[RuNOCl_5]$，$K_2[RuNO(CN)_5]$，$[RuNO(NH_3)_4Cl]$，$RuNO[S_2CN(CH_3)_2]_2$等。此等錯合物可由不同方法製得之，其NO之來源可自HNO_3，或NO，NO_2，NO_2^-等。茲舉數例以解釋其製法。設RuO_4在～8M HCl中，混同HNO_3蒸發之，可獲一淺色溶液；加NH_4Cl將自此溶液中沉澱出鹽類$(NH_4)_2[RuNOCl_5]$。設將此鹽類與氨共沸，即轉變爲金黃色鹽類$[RuNO(NH_3)_4Cl]Cl$。當商業上之"四氯"化釕在HCl溶液中與NO及NO_2共熱，將獲得一暗深紫色溶液；能自其中結晶出磚紅色之$RuNOCl_5 \cdot 5H_2O$。設加鹼于此溶液，則可生成暗棕色膠狀沉澱，爲$RuNO(OH)_3 \cdot H_2O$。當此氧化物與8M HNO_3共沸蒸發時，所獲之紅色溶液，以離子交換分離並予驗證之物種計有$[RuNO(NO_3)_4H_2O]^-$，$[RuNO(NO_3)_2(H_2O)_2]^+$，$[RuNO(NO_3)(H_2O)_4]^{2+}$，$[RuNO(H_2O)_5]^{3+}$等，另有其他陰離子以及中性物種，後者之主要例證爲$[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2]$，可被磷酸三丁酯萃取之。[4] 又氯化物體系亦

[4a] L. H. Vogt, Jr., J. L. Katz and S. E. Wiberley, Inorg. Chem., 4, 1157 (1965).

曾經離子交換法研究之，其物種範圍自〔$RuNOCl(H_2O)_4$〕$^{2+}$ 至〔$RuNOCl_5$〕$^{2-}$ 皆獲確定。其中〔$RuNOCl_4(H_2O)$〕$^-$ 及〔$RuNOCl(H_2O)_2$〕 皆爲弱酸，能解離出羥基物種。[7]

如上所述，RuNO 錯合物之極大多數爲 RuNOL，類型者，假設吾人認爲電子自 NO 轉移至金屬 Ru^{II}，繼自 NO^+ 供應電子對結爲 RuNO基，那麼在形式上金屬應爲二價狀態。至於鉄除 CN^- 爲締合配基外，甚少此種八面體錯合物。此二元素性質之不同，部分的歸因於釕之 $t_{2g}^5e_g^2$ 離子之安定能較低，結果 Ru^{III} 容易自 NO 接受一個電子而變爲 Ru^{II}（t_{2g}^6）。又 Ru^{3+}（～0.72A)較 Fe^{3+}（～0.64A)爲大，亦有利於 NO π 鍵結之 $d\pi$ - $p\pi$ 重疊。至於鉄，NO 錯合物頗少，彼等不如同型釕化物之堅強，但相異之原因，可能爲二價鉄錯合物，對於氧化作用抗拒性較低之故。同理，大概因爲＋1 價態易被氧化，以致此等元素之八面體錯合物中，不允許有兩個 NO 基連于金屬上。

有些 X—射綫研究，已證明在若干錯合物中 Ru—N—O 鍵非直綫者，但在唯一精確之研究 Na_2〔$Ru(NO_2)_4NO(OH)$〕，則此基爲直綫性，有一個短的 R—N鍵，亦與 $R{=}N^+{=}\dot{O}$: 組態相符合，至於NO及OH基則互佔反位。NO具有高反位效應，此可由其反位如爲 NH_3 或 Cl^- 等配基時，甚易被取代而獲得證明。[9]

釕(Ⅱ)及鉄(Ⅱ)之羰及膦錯合物。 Ru 及 Os 與其他鉑金屬一樣皆易構成羰基物種，其 CO之來源，或由甲酸所製之 CO,或自某些

---

[6] R.M. Wallace, J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 283 (1961); D. Scargill, et. al., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 161 (1965).

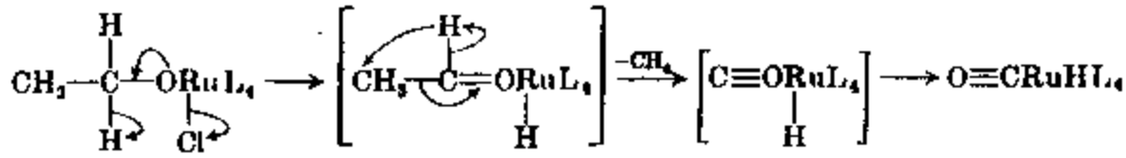
[7] E.E. Mercer, W.M. Campbell and R.M. Wallace, Inorg. Chem., 3, 1018 (1964).

[8] S.H. Simonsen and M.H. Mueller, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 309 (1965).

[9] O.E. Zvjagintsev, N.M. Sinitsyn and V.N. Pitchkov, Proc. I.C.C., 8, Springer-Verlag, Vienna, 1964, P. 142.

醇類尤以在鹼性溶液爲宜；後者之反應並可生成氫基物種。大多數已知之衍生物皆爲Ru^{II}者，但亦有若干密切關係之Ru^{III}化合物。

CO與商業品$RuCl_3 \cdot 3H_2O$之酒精溶液作用時，能生成許多類物種，茲彙列多種例證于圖 30 - F - 1 中，其中膦常係指PEt_2Ph而言。雖然其他膦類及胂類亦有相似情形，但並不完全相同。[10] 吾人知悉錯合物如 cis-〔$PtCl_2(PEt_3)_2$〕，在乙醇中與鹼反應，有氫基錯合物之生成；而在此處例證中，則生成氫基羰錯合物；關於此種生成，相信最初形成乙氧基錯合物，然後自α—碳原子將H^-轉移之：



此種特別反應有欠純淨，另有副反應。

若干最有趣之釘化合物[10b]，爲萘基鈉（sodium naphthalenide）還原 trans-$RuCl_2(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2$之產物。彼等顯示有互變異構平衡，其中結于 Ru 之氫原子能轉移至配基上，如 30 - F - I 及 30 - F - II 兩式所示。此種自金屬轉移氫基至配基（或相反）之現象，無疑的在與醇類作用之許多反應中常見之，又在生物化學中，氫轉移體系亦屬常見者，但現時僅悉此已確定之例證。

在無π - 鍵結配基且僅用催化量之氯化釘時，應用種種醇類，能使發生分子間及分子內之氫轉移現象。[11]

10(a) J. Chatt, B.L. Shaw and A. E. Field, J. Chem. Soc., 1964, 3466; (b) J. Chatt and J.M. Davidson, J. Chem. Soc., 1965, 843; (c) T. E. Stephenson and G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 28 (1966).

11 J.K. Nicholson and B.L. Shaw, Proc. Chem. Soc., 1963, 282.

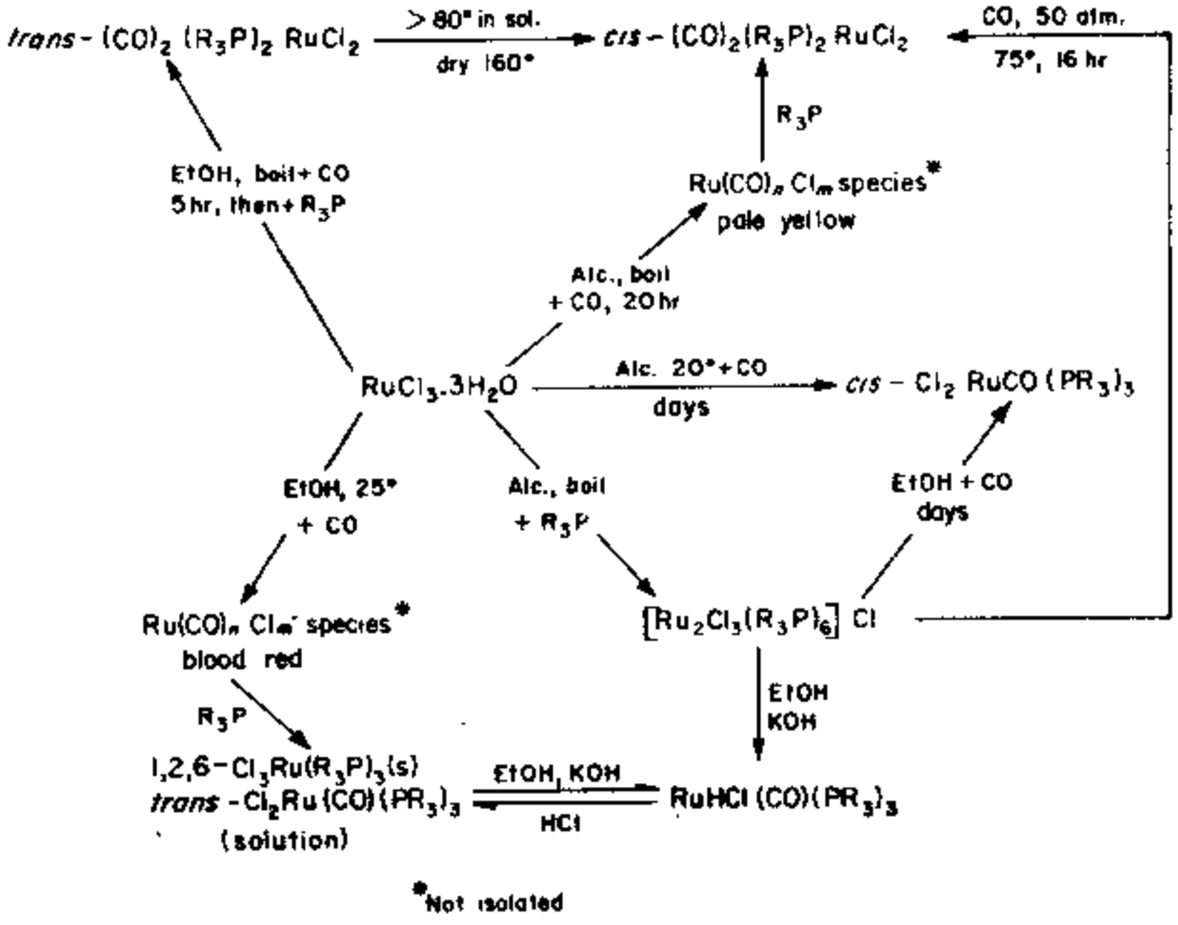
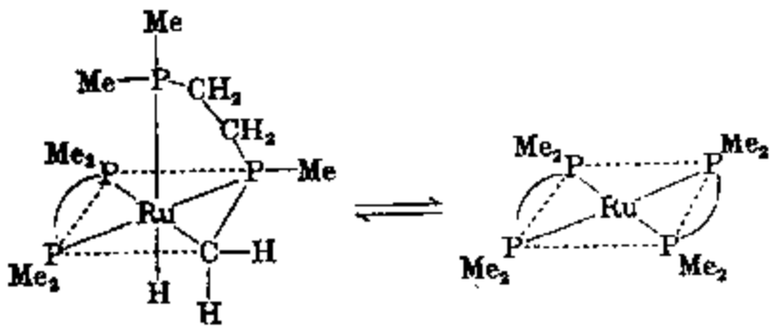


圖 30 - F - 1　釕的若干膦衍生物。EtOH＝乙醇；Alc.＝2-甲氧基乙醇。不同之膦類常生不同之反應。



(30 - F - Ⅰ)　　(30 - F - Ⅱ)

鐵能生成一些相似類型之錯合物，如自 $Os^{III}Cl_3(PEt_2Ph)_3$ 可

獲得化合物 $Os^{II}HCl(CO)(PEt_2Ph)_3$。又 Rn 及 Os 之鉗形二牙或二肿齒錯合物，能被 LiR 作用，使轉變爲烷基衍生物.[12] 例如 cis-$Ru^{II}(CH_3)Cldiars_2$ 或 $Os^{II}(C_6H_5)Cl[Ph_2P(CH_2)_2PPh_2]_2$。

30-F-2 釕(Ⅲ)及鋨(Ⅲ)錯合物，d^5

釕之三價態的安定性稍大于鋨者，在彼等之錯合物中至爲明顯。故 Ru^{III} 錯合物爲數相當多於 Os^{III} 者。

在通 HCl 氣流下蒸發 RuO_4 之鹽酸溶液，可產生水合物“$RuCl_3 \cdot 3H_2O$”。商業上之水合“三氯化釕”爲氯基或氯羥基物種之複雜混合物，其中甚多爲聚合體，且主要含 Ru^{IV}。此物料之深紅色水溶液，每因水解而迅即變暗。[13] 爲使此商業鹽類確實不含 Ru^{IV}，必須與濃 HCl 蒸發數次；當其轉變爲氯基陰錯離子時，主要爲 $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$。

商業產品之“三氯化物”在 0.3M HCl 中被汞還原時，可生成含 Ru^{III} 錯合物溶液，能再被空氣氧化爲 Ru^{IV}。用離子交換分離法，可確定 Ru^{III} 溶液中含有 $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$，$[RuCl(H_2O)_5]^{2+}$，cis- 及 trans-$[RuCl_2(H_2O)_4]^{+}$ 等離子，彼等之電子光譜記錄，可作迅速驗證之用。[14]

三氯化鋨之水溶液或乙醇溶液，均能獲致之；惟各物種之正確本性尚未獲確定。彼等與釕之溶液不同，對于溫和之還原劑或煮沸均有

---

[12] J. Chatt and H. Hayter, J. Chem. Soc., 1963, 6017.

[13] F. Pantani, J. Less Common Metals, 4, 116 (1962)，以及所列參攷資料。

[14] R.E. Connick and D.A. Five, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4187 (1960).

抗拒性，但加強鹼於熱溶液，則可生成含水氧化物。

氨化物（aminnes）。現已悉 Ru^{III} 之數類氨化物。無色之六氨化物，$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ 的最佳製法，係用 $HgCl_2$ 氧化 $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$。$Ru^{III}-Ru^{II}$ 耦之標準電位爲 0.214 V。[15] 其六氨化物與強鹽酸共沸可產生鹽類 $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$。設以氨水處理此種氯基五氨化物，繼愼予酸化之，亦可獲 $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$。又 $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ 之鹼水解較酸水解約快 10^6 倍，[16] 因之與相當之 Co^{III} 錯離子相似，與 Cr^{III} 及 Rh^{III} 之同型物則相異，蓋後二者之鹼水解較緩慢故也。其四氨化物 $[Ru(NH_3)_4X_2]X$ 亦爲已知者，係由氯基化合物製得，有兩種形態，想係順位及反位異構物。另悉兩種不安定之三氨化物 $[Ru(NH_3)_3X_3]$（X＝Cl，Br）。又聯吡啶錯合物如 $[Rudipy_2Cl_2]Cl$ 係由 $Ru^{II}dipy_2ox$ 製得，已論述如上。

關於鋨（Ⅲ）氨錯合物，僅有少數報導。用液態氨作用於六溴鋨酸鹽（Ⅳ）（hexabromoosmates（Ⅳ）），可獲得六氨化物，$[Os(NH_3)_6]X_3$，並有其他產物。又悉 Os^{II} 及 Os^{III} 皆有聯吡啶錯合物及 1,10-啡囉啉錯合物。[17] 另悉一種五氨化物 $[Os(NH_3)_5Br]Br_2$。

鹵基錯合物。Os^{III} 尚未悉其有氯基錯合物，但以熔融之 KHF_2 處理 $RuCl_3$，則可製得 K_3RuF_6；爲黑灰色物質，不與水作用，但溶于稀酸，所生之溶液中 $[RuF_6]^{3-}$ 離子顯然維持完整或僅少有水解。Ru^{III} 有甚多之氯基錯合物，其中若干有溴同型物存在，惟溴者之性質尚欠充份了解；但尚未悉有同型碘基錯合物存在。其氯基錯合物之

---

[15] J. F. Endicott and H. Taube, Inorg. Chem., 4, 437 (1965).

[16] J. A. Broomhead, F. Basol and R. G. Pearson, Inorg. Chem., 3, 826(1964).

[17] D. A. Buckingham, F. P. Dwyer, H. A. Goodwin and A. M. Sargeson, Aust. J. Chem., 17, 325 (1964).

化合量類型，計有$M^{I}RuCl_4 \cdot H_2O$，$M_2^{I}RuCl_5$，$M_2^{I}RuCl_5 \cdot H_2O$，$M_3^{I}RuCl_6$，$M_4^{I}RuCl_7$等。其中六氯錯合物（有時溴無同型物存在）可能皆含有$[RuCl_6]^{3-}$離子，但其他諸型之結構，則尚未獲了解。

關於Os之鹵基錯合物，僅有之報導，皆爲含$[OsCl_6]^{2-}$及$[OsBr_6]^{2-}$者，惟後者尚有些許未獲確定。

其他物種。 Ru^{III}及Os^{III}與以氧原子爲供體之配基可構成少數錯合物，例如與β-二酮基及草酸基$[Ruox_3]^{3-}$。[18]

Ru及Os二者皆可構成一類頗爲安定之錯合物，原先給以化學式$M_2^{I}[M^{III}(NO_2)_5]$，但這些橙色可溶於水之鹽類，後經紅外光譜之研究，證明含$[M^{III}(NO_2)_4(OH)NO]^{2-}$離子（見第1246頁）。

陽性錯離子$[Ru(diars)_2X_2]^{+}$及$[Os(diars)_2X_2]^{+}$可由氧化同型之Ru^{II}及Os^{II}錯離子而製得，前曾予以論述，茲不再贅。又某些膦類與Ru^{IV}及Os^{IV}六鹵錯合物反應，可產生$[MX_3(R_3P)_3]$型錯合物。

所有已知之Ru^{III}及Os^{III}錯合物，皆爲低自轉型，有一個未對電子。在用配基場對正八面體對稱之近似算法中，彼等之電子組態爲t_{2g}^5。而此等錯合物光譜之解釋及研究，則尚未獲確切定論；因爲在彼等所預期之區域內，有較強之電荷轉移譜帶，以致$d-d$型過渡之觀測頗爲困難。誠如本章概述中所論，低自轉之d^5離子，除非kT/λ值變爲極小，則其磁性必屬正常。所以在室溫時Ru^{III}錯合物（$\lambda \approx 1.5\times10^{3}cm^{-1}$）之磁矩在1.8－2.1 BM範圍，甚至$Os^{III}$錯合物之$\lambda$值已相當大（$\sim 5\times10^{3}cm$），其磁矩幾乎仍屬“正常”，即在1.6－1.95 BM範圍。

---

[18] R.W. Olliff and A. L. Odell, J. Chem. Soc., 1964, 2467.

30-F-3　釕(Ⅳ)及鋨(Ⅳ)之錯合物，d^4

已知之此類錯合物爲數不多，其中最重要者爲鹵基錯合物，尤以鋨者爲甚。

Ru^{IV} 及 Os^{IV} 二者皆有六氟錯合物。釕之錯合物K_2RuF_6及Cs_2RuF_6，皆可將水作用於相應之M^IRuF_6而製得；另一種銫鹽則由$RuCl_3$及$BaCl_2$混合物直接氟化製備之。銫鹽爲藍色，其他則依相應之 Ru^V 錯合物顏色、而爲黃色或淡紅色（參閱下述）。此等化合物在潮濕空氣中能緩慢分解；冷的水溶液靜置之可澱出含水Ru^{IV}氧化物。溫熱或鹼性溶液則可分解快速。當用鹽酸或氫溴酸處理時，彼等即轉變爲$[RuCl_6]^{2-}$或$[RuBr_6]^{2-}$離子。六氟鋨(Ⅳ)離子可由強鹼溶液處理M^IOsF_6鹽類而製得之，自此類溶液中可分離出K，Cs，Na，NH_4，Ba 等之鹽類。彼等爲奶油色或白色，對於水及稀酸均安定。

$[RuCl_6]^{2-}$及$[RuBr_6]^{2-}$雖皆屬已知，但並不特別安定。將釕與氯酸鉀熱熔，並加過量氯化鉀於溶解產物；或通氯氣於含過量氯離子之Ru^{III}溶液；可獲鉀鹽，其他者則可與鉀鹽發生複分解而得之。此等鹽類之陽離子較大者溶解度即較小，此一通則於製備其他鹽類時甚爲有用。此等鹽類爲棕色或紫色；有八面體$[RuCl_6]^{2-}$離子存在，此可由彼等與相應之 Os、Ir，Pd，Pt等的鹽類爲同晶形，而獲得證明。在溶液中$[RuCl_6]^{2-}$離子爲黃色，但此溶液分解頗爲快速，而轉變爲黑色。

至於相應之黑色六溴化物．與氯者相似，但較易水解，故乏重要性。

氯化釕（IV）僅以水合狀態$RuCl_4 \cdot 5H_2O$，及相關之羥基氯化物$Ru(OH)Cl_3$存在。二者顯然爲RuO_4 在鹽酸中，於不同狀況下還原或分解之產物。當$(H_3O)_2RuO_2Cl_2$之鹽酸溶液，加熱並通以氯氣，再於P_2O_5上蒸發時，可獲水合氯化物，爲一種紅色吸濕性晶體。此必須假設在此奇巧之反應中，水之功用爲還原劑。將RuO_4之鹽酸溶液蒸發至乾，可獲得羥基氯化物，其亦爲暗紅色固體，極溶于水。由彼等之顏色，可認爲其中一者或二者在性質與釕紅（ruthenium red）（參閱第1256頁）相似，所以顯示其較上述簡單化學式複雜甚多。

$Ru^{IV}-Cl$體系之性質在Cl^-之低濃度水溶液中甚爲複雜——關於動力學及平衡——，故尚未十分了解。其似較Ru^{III} 體系不易處理。當加氯離子於含Ru^{IV} 之過氯酸溶液時，顏色發生連續變化，其順序及持續時間爲pH之函數，亦爲Cl^-濃度函數。在$[Cl^-]>0.1M$及$[H^+]>0.4M$之溶液中其次序爲，

$$Ru^{IV}\text{（紅色）}\longrightarrow\text{黃色（Ⅰ）}\longrightarrow\text{紫色}\longrightarrow\text{黃色（Ⅱ）}$$

黃色（Ⅰ）狀態相信包含數種易變物種，並可能爲多核者。在紫色階段判斷爲$[Ru(H_2O)_2(OH)_2Cl_2]$，當加添氯離子時，可供其轉變爲黃色陰錯離子，$[Ru(H_2O)(OH)_2Cl_3]^-$及$[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$。惟此等判斷頗屬推理性。

在最重要之許多鐵錯合物中，$[OsCl_6]^{2-}$及$[OsBr_6]^{2-}$二者之鹽類，最常被用作起始物料，以製備其他錯合物。所有鐵之錯塩，其色有自紅至棕種種，但溶液則皆爲橙色，在低酸度時彼等即沉澱爲黑色之$OsO_2\ 2H_2O$。[19] K_2OsCl_6之製備，可於氯中加熱鐵及氯化鉀，或用過量KCl之酒精水溶液還原OsO_4而得之。許多其他鹽類則多自

[19] R. R. Miano and C. S. Garner, Inorg. Chem., 4, 337 (1965).

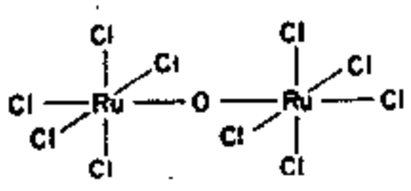
K_2OsCl_6 或自含自由酸之溶液製備之。至於自由酸之製備則係於鹽酸中熱沸$OsCl_4$溶液，直至彼變爲棕色，終至紅色。顯然$[OsCl_6]^{2-}$對於水合作用，遠較$[RuCl_6]^{2-}$或$[IrCl_6]^{2-}$爲安定。

至於$H_2[OsBr_6]$溶液，則係$OsCl_4$在過量氫溴酸中熱沸而製得，並曾製備其鹽類多種。彼等通常爲黑色，溶液則爲暗紫色。關于$[OsI_6]^{2-}$之鹽類皆爲黑色，因頗不安定，故甚少重要性。

關於羥鹵基錯合物（hydroxohalo complex）迄已有報導者爲：$M_2^I[RuCl_5(OH)]$，$M_2^I[OsCl_5(OH)]$，$M_2^I[OsBr_5(OH)]$等。但其中之第一種，經證明爲$M_4^I[RuCl_5ORuCl_5]\cdot H_2O$，並有若干證據，顯示鐵錯合物亦有類似情形。[19]

釕(IV)不能構成眞正之陽錯離子，Os^{IV}亦僅能構成兩類。前曾論及Os^{III}二胂錯合物，對於鹵素，過錳酸鹽或鈰離子等之氧化作用有抗拒性；但用15N之HNO_3，則可使其變爲$[Os(diars)_2X_2]^{2+}$離子；並曾製得其過氯酸鹽。另有若干Os^{IV}錯合物，含有乙二胺分子自其N上失去一個質子（en－H），亦即$[Os(en-H)_2en]^{2+}$及$[Os(en-H)(en_2)X_3]$等，但彼等之結構則尚未確證。

最令人感興趣者爲化合物$K_4[Ru_2Cl_{10}O]\cdot H_2O$；曾歷經甚久時間認爲其爲$K_2[RuCl_5OH]$，惟依據此式對其反磁性則難以解釋。現悉其爲雙核陰錯離子，具有圖30-F-2所示之結構。其反磁性



Ru — O, 1.80 A　Ru — Cl, 2.34 A
∠RuORu, 180°　∠ClRuO, 90°

圖30-F-2　$[Ru_2Cl_{10}O]^{4-}$離子結構

可用 Ru—O— Ru 之簡單MO而解釋之。假設其三原子位於配位體系之 Z 軸上，再假設圍繞每一 Ru^{IV} 離子之配位場爲八面體，則 Ru(IV) 離子每個皆有 $d_{xy}^2 d_{xz} d_{yz}$ 組態，以與氧相互作用。由於每 Ru^{IV} 之 d_{xz} 軌域與氧之 p_x 軌域互相作用，將形成三個中心 MO，一爲鍵結，一爲近似非鍵結，另爲反鍵結。其四個鍵結電子（每 Ru^{IV} 有一個，氧提供兩個）將佔駐較低之兩個MO。在 $Rud_{xz} — Op_y — Rud_{yz}$ 軌域組中亦有相同情形，因之所有電子自轉皆成對矣。

釕紅（ ruthniam red ）。釕之氨錯合物化學有一特徵，即皆可構成深紅色或棕色物種，通常名爲釕紅。所以，商業生產之“四氯”化釕，因通常含有大量之 Ru^{IV} 錯合物，設於空氣中以氨處理數日，即可獲得紅色溶液。另外，若將此“四氯化物”與乙醇回流還原，所得之三氯化物在鹽酸中以氨處理，在90°暴露于空氣中，其間並加更多之氨，亦可得紅色溶液；將溶液結晶之即得釕紅。此物種之結構顯示爲三核離子，金屬之間以氧爲橋（推測爲直綫），$[(NH_3)_5Ru—O—Ru(NH_3)_4—O—Ru(NH_3)_5]^{6+}$。因爲 Ru 之平均氧化態爲 $3\frac{1}{3}$，故金屬原子必須爲不同之形式氧化態。此離子在酸性溶液中，能被空氣 Fe^{3+} 或 Ce^{4+} 等氧化，產生組成相同之棕色離子，惟電荷爲 +7。此種棕色離子之硝酸鹽及硫酸鹽爲順磁性，$\mu = 1.1$ BM。此甚似在 $RuCl_3$ 之紫色溶液中有相應之三核氯錯合物，例如 $[Ru_3O_2Cl_6(H_2O)_6]$，因釕紅係自此等溶液中加氨而製得之故。

Ru^{IV} 及 Os^{IV} 錯離子皆爲八面體或畸變八面體結構，因之應爲 t_{2g}^4 電子組態。如第1126—1127頁所論，當金屬離子之自轉軌耦合常數變高，如在 Os^{IV} 中者，則此種組態特別具有不正常之磁性。此種例證中之主要效應，爲將有效磁矩甚低於純自轉值（2.84 BM），即 Os^{IV} 錯離子在平常溫度時之標準值約在1.2—1.7 BM，當溫度降低，μ_{eff} 以絕對溫度之平方根降低之。至於 Ru^{IV} 之錯離子在平常溫度時

，實際爲正常之磁矩（2.7—2.9 BM），但溫度降低時，磁矩亦爲 $T^{\frac{1}{2}}$ 之降低。

在 Ru^{IV} 及 Os^{IV} 錯離子中，實際上未見有 $d-d$ 過渡，因其適當之吸收譜帶，被強烈之電荷轉移譜帶嚴厲掩蔽故也。

30-F-4　釕(V)及鋨(V)錯合物，d^3

此種氧化態對於兩元素顯然極不適宜，除氟化物及少數錯合物外，即無其他簡單化合物。

彼等之六氟錯合物可由種種非水溶劑反應製備之，下列爲具有代表性者：

$$RuCl_3 + M^ICl + F_2 \xrightarrow{300^\circ} M^I[RuF_6]$$

$$Ru + M^{II}Cl_2 + BrF_3 \longrightarrow M^{II}[RuF_6]_2$$

$$OsCl_4 + M^ICl + BrF_3 \longrightarrow M^I[OsF_6]$$

其中有數者經X－射綫研究，確定有八面體 $[MF_6]^-$ 離子存在。此等化合物有一種奇特性質，即其顏色因不同製法而異；例如 $KRuF_4$ 在高溫氟化作用製得者爲淡藍色，而自三氟化溴溶液中製得者，則可爲淡紅色或奶油色。此等顏色相信爲微量雜質所致。

六氟釕(V)酸鹽類可溶于水放出氧被還原爲 $[RuF_6]^{2-}$ 並產生微量 RuO_4。至於鋨之相似鹽類，溶于水則不生反應，但加入鹼時則放出氧並生成 $[OsF_6]^{2-}$。

$[MF_6]^-$ 離子爲 t_{2g}^3 組態有三個未對電子。彼等之磁矩與溫度無關，$[RuF_6]^-$ 之鹽類平均爲～3.7 BM，$[OsF_6]$ 之鹽類爲～3.2 BM，此等數據與純自轉（3.87 BM）之差，可能係部分的由于

二次自轉軌耦合效應（second-order spin-orbit coupling effect）但因爲所測得之磁矩，可能低於此效應所能解釋者，故或許另有反鉄磁性作用

據報導有一種錯合物其化學式爲〔Os(en−H)$_3$(en)I$_2$〕·4H$_2$O，係唯一之他種Ru^{V}或Os^{V}錯合物，而獲得證明者。其磁矩爲1.78 BM，表面配位數爲8，此種唯一化合物，在完全確證其化學式之前，尚應作較爲詳盡之研究。

30-F-5 釕(Ⅵ)-(Ⅶ)-(Ⅷ)及鋨(Ⅵ)-(Ⅷ)之含氧化合物

釕及鋨之最高氧化態，主要爲四氧化物及含氧陰離子；此等物種在其化學中，提供了若干非常的並有用的特徵。茲將主要化合物或離子列於表30-F-2中。

表30-F-2　Ru及Os之若干含氧化合物及離子

Ⅷ	Ⅶ	Ⅵ
RuO_4	RuO_4^-	RuO_4^{2-}
		$RuO_2Cl_4^{2-}$
OsO_4		$[OsO_2(OH)_4]^{2-}$
OsO_3N^-		$[OsO_2X_4]^{2-*}$
$OsO_4X_2^{2-*}$	$OsOF_5$	$[OsO_2(OH)_2X_2]^{2-*}$

* X = Cl, CN, NO_2, 0.5 ox, 等等

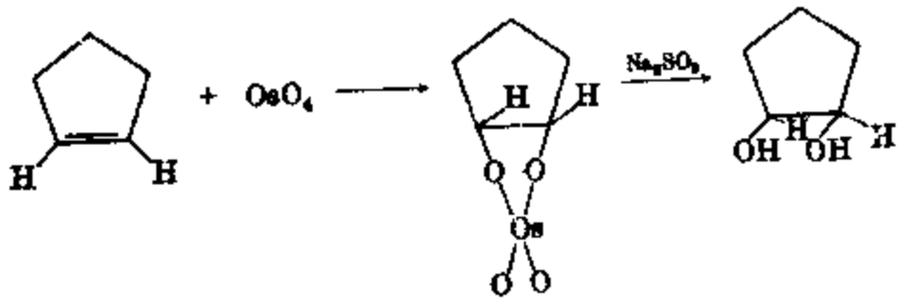
四氧化物，RuO_4及OsO_4。此等揮發性晶形固體（第1230頁，表30-E-2）皆爲極毒物質、具有特殊並銳利之似臭氧氣味。OsO_4

爲一種特別危害品，尤以對眼睛爲甚。因爲其易被有機質還原爲黑色氧化物，故其稀溶液可用于生物學上之染色。

當含釕之酸溶液與強氧化劑如 HIO_4，MnO_4^-，Ce^{4+}，BrO_3^-，Cl_2 共熱之，可生成四氧化釕，能自溶液中蒸餾出來或由氣流帶出。其亦能自濃過氯酸溶液蒸餾之，或將釕酸鹽（Ⅵ）溶液予以酸化及氧化而製備之。

四氧化鐵可由燃燒鐵製得之，或用硝酸使鐵溶液生氧化作用製備（RuO_4 不能單獨使用硝酸氧化而得之），又或于硫酸中以過氧二硫酸鹽或類似之藥劑，使鐵溶液發生氧化作用而製之。

兩化合物皆顯示有一個四面體結構。彼等極溶于 CCl_4，故可用 CCl_4 將此二化合物自水溶液中萃取之。RuO_4 甚溶于稀硫酸形成金屬色溶液。而 OsO_4 則微溶。四氧化物皆爲強氧化劑；在～180° 以上，RuO_4 能爆炸，生成 RuO_2 及 O_2，又光可促使其緩慢分解。而 OsO_4 對於此兩狀況均較安定；OsO_4 在有機化學方面有相當用途，即其能加於稀屬之雙鍵上，生成順一酯，繼可用 Na_2SO_3 將其還原爲順一二羥化合物：



在有 H_2O_2 或 ClO_3^- 存在時，此氧化物能被用爲催化劑，而達相同目的。

RuO_4 及 OsO_4 雖皆溶于鹼金屬氫氧化物溶液，但性質則十分不同。RuO_4 被氫氧化物首先還原爲過釕（Ⅶ）酸鹽，繼而進一步再被還

原爲釕(Ⅵ)酸鹽。

$$4RuO_4 + 4OH^- = 4RuO_4^- + 2H_2O + O_2$$

$$4RuO_4^- + 4OH = 4RuO_4^{2-} + 2H_2O + O_2$$

然而，OsO_4 則係生成 $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ 離子，將討論於後，關於 Ru 及 Os 間之差異，似可歸因於 5*d* 金屬含氧陰離子，增大配位殼之能力不同所致。ReO_4^- 有類似性質，在濃鹼液中可生成黃色新過錸酸鹽（meso-perrhenate）

$$ReO_4^- + 2OH^- = ReO_4(OH)_2^{3-} = ReO_5^{3-} + H_2O$$

釕酸鹽。Ru 及 Mn 等之含氧陰離子，如 MO_4^- 及 MO_4^{2-}，有密切相似之處。

在有氧化劑存在之下，將 Ru 或其化合物與強鹼熱熔之，可生成一種綠色熔體，內含有過釕酸根離子 RuO_4^-。因鹼之濃度高，故溶子水後，通常可獲得安定之 RuO_4^{2-} 橙色溶液。然而，設若於冰冷之 1 *M* KOH中收集 RuO_4 時，則能獲得黑色之 $KRuO_4$ 晶體，乾燥之仍十分安定。過釕酸溶液爲黃綠色，能被氫氧離子還原，依動力學之研究，認爲含有 OH^- 配位之不安定中間產物——此與 3*d* 金屬含氧陰離子性狀相反，因 3*d* 者無增加 OH^- 之證據故也。由於在還原作用中有 H_2O_2 之生成，以及 H_2O_2 並不能將 RuO_4^- 完全還原爲 RuO_4^{2-}，故下列步驟似能存在

$$[RuO_4(OH)_2]^{2-} = RuO_4^{2-} + H_2O_2$$

釕(Ⅵ)酸根離子 RuO_4^{2-} 爲深橙色，在鹼性溶液中頗能安定。其爲順磁性，具兩個未對電子，此爲與鐵(Ⅵ)酸根離子不同之處；結構經證明爲四面體。另須註釋者爲釕之大多數低氧化態物種，在鹼性溶液中能被 $KMnO_4$ 明確氧化爲 RuO_4^{2-}；又用次氯酸鹽則生成 RuO_4^- 與 RuO_4^{2-} 之混合物，若用 Br_2 則生成 RuO_4^-。RuO_4^- 離子能被 I^- 適當還原爲 RuO_4^{2-}，惟過量 I^- 可促使進一步之還原作用。

鎝酸鹽。OsO_4 頗溶于水，其在水溶液中之吸收光譜與在己烷中者相同，故顯示其仍爲四面體。然而，在強鹼性溶液中則發生 OH^- 離子之配位，形成一種深紅色溶液

$$OsO_4 + 2OH^- = [OsO_4(OH)_2]^{2-}$$

自此溶液中可分離出紅色鹽類，例如 $K_2[OsO_4(OH)_2]$。依照紅外光譜，證明此等“過鐵酸鹽”皆有反位羥基。[20] 此種過鐵酸溶液被乙醇或其他藥劑還原時，可生成鐵(Ⅵ) 酸根離子，在水溶液中爲淺紅色而在甲醇中爲藍色。其鹽類亦係得自金屬之鹼性氧化熔體，常給以化學式 $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ 代表之，但在溶液中及鹽類中則證明爲八面體 $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ 離子。其爲反磁性，爲不同於 RuO_4^{2-} 之處。此種離子，與其取代衍生物例如 $[OsO_2Cl_4]^{2-}$，以及 $[RuO_2Cl_4]^{2-}$ 等，皆含有反位二氧基（ trans dioxo group ）；彼等之反磁性皆能應用配基場理論解釋之。設 z 軸爲通過兩個氧配基，x 及 y 軸通過 OH，則 e_g 能階將有一個四角岐裂爲兩個單綫，即 $d_{x^2-y^2}$ 及 d_{z^2}，但 t_{2g} 能階則岐裂爲一個單綫，即 d_{xy}，及一個雙綫，即 d_{xz}，d_{yz}。氧配基（ oxide ligand ）將構成 Os = O 鍵，主要爲 d_{xz} 及 d_{yz} 之 π 重疊，因之將減少此等軌域之安定性，餘留一個低位（ low-lying ） d_{xy} 軌域，將被兩個電子所佔駐，遂導致反磁性。

其他含氧陰離子。當 RuO_4 以氣態 HCl 及 Cl_2 處理時，可產生吸濕性晶體 $(H_3O)_2[RuO_2Cl_4]$，自此化合物可製得 Rb 及 Cs 等之鹽類。$[RuO_2Cl_4]^{2-}$ 離子可立即被水水解，

$$2Cs_2RuO_2Cl_4 + 2H_2O = RuO_4 + RuO_2 + 4CsCl + 4HCl$$

惟在溶液中並證明尚有 Ru^{VI} 之物種存在。設 RuO_4 在稀 H_2SO_4 溶液中以 $NaNO_2$，Na_2SO_3 或 $FeSO_4$ 還原之，皆可獲得綠色溶液；內含 Ru^{VI}

[20] W. P. Griffith, J. Chem. Soc., 1964, 245.

雖然其正確本性尚屬未知，但可能爲〔$RuO_2(SO_4)_2$〕$^{2-}$。又此種綠色離子，能用新配製之 Ru^{IV} 溶液（爲鮮棕色），與 RuO_4 之稀 H_2SO_4 液混合而形成之，

$$Ru^{IV} + Ru^{VIII} = 2Ru^{VI}$$

此綠色溶液在數小時內即分解爲 Ru^{IV}，即與 Ru 之Ⅵ，Ⅶ，Ⅷ等氧化態物種相似，能被過量碘離子還原爲 Ru^{III}。

鋨酸根離子〔$OsO_2(OH)_4$〕$^{2-}$ 能與多種離子，例如 Cl^-、Br^-，CN^-，$C_2O_4^{2-}$，NO_2^-，等等，進行種種取代反應，生成橙色或紅色晶形鹽類，有時認爲係氧鋨（osmyl）衍生物。彼等亦能直接自 OsO_4 製得，例如，KCN之水溶液與之作用可生成 K_2〔$OsO_2(CN)_4$〕。此一特殊離子不受鹽酸或硫酸之影響，但其他含氧陰離子在水溶液中則不太安定；惟頗較氧釕（ruthenyl）鹽爲安定，前已論及矣。

另有〔$OsO_2(OH)_2X_2$〕$^{2-}$ 類型之衍生物，[21]例如在低溫時鹼金屬氟化物作用于 OsO_4 上，可生成紅色或棕色之〔OsO_4F_2〕$^{2-}$離子鹽類，彼等能溶于水，但不安定。

鋨（Ⅷ）及鋨（Ⅵ）之氮基錯合物。[22]〔OsO_3N〕$^-$ 離子爲氮以複鍵與過渡金屬連接之錯離子中，首先被製出者。現已悉類似之離子，爲〔MoO_3N〕$^{3-}$ 及〔ReO_3N〕$^{2-}$。

當 OsO_4 在KOH 溶液中以強氨處理時，〔$OsO_4(OH)_2$〕$^{2-}$之黃棕色變爲黃色，自此溶液中可獲得K〔OsO_3N〕爲橙黃色晶體。此離子爲畸變四面體（C_{3v}）。其紅外光譜顯示有三個主要譜帶，分別在 1023，858，890cm^{-1} 等位置；其中第一個當以 ^{15}N同位素取代時，其中第一個譜帶即發生位移，證明爲伸長頻率；其數值之高，認爲

[21] W. P. Griffith, J. Chem. Soc., 1964, 3249.

[22] W. P. Griffith, J. Chem. Soc., 1965, 3694.

有相當之複鍵性的緣故，在形式上吾人可寫爲 $Os \equiv N$。

$[OsO_3N]^-$ 在鹼性溶液中雖屬安定，但易被 HCl 或 HBr 還原，獲紅色溶液，並能結晶出紅色晶體爲 $K_2[Os^{VI}NCl_5]$ 此種氮氯陰離子爲反磁性，大都有兩個電子在低位 d 能階（參閱氧鐵衍生物）。以酸性之氯化亞錫實施進一步還原，能獲得 $[Os^{III}NH_3Cl_5]^{2-}$ 離子之鹽類。

第三丁銨（tert-butylamine）作用于 OsO_4 石油醚溶液，可生成黃色之 $OsO_3NC(CH_3)_3$ 晶體，可溶于有機溶劑；此化合物有一個 Os—N 鍵伸長頻率在 $1184\,cm^{-1}$。其他若干胺類與此相似，不再論述。

液態氨作用 OsO_4 上，可生成揮發性之 $OsO_4 \cdot NH_3$，當脫水時，可獲致黃色無水鐵氧氮酸（Osmiamic acid）及一種三核錯合物 $Os_3N_7O_9H_{21}$。[23]

RuO_4 及 OsO_4 之加成化合物。多種供電子之配基與兩種四氧化物作用，可生成黑色吸濕固體，例如 $RuO_4 \cdot PF_3$，$(RuO_4)_2PF_3$，$RuO_4(NO_2)_2$ 等。但此等加成物之結構，尚屬未知者。

氧氯化物。在 400° 時鐵與氧及氯作用，生成棕色針狀晶體，相信爲 $OsOCl_4$。設將此固體溶于濃鹽酸，並加 CsCl 于此深綠色溶液中，可獲得 $OsOCl_6^{2-}$ 之一種鹽類。次將此鹽於 2NHCl 中實施再結晶時，其溶液爲橙色，可獲得 $Cs_2OsO_2Cl_4$ 爲淺黃色固體。

在 650—700° 時 Os 與 Cl_2 及空氣作用，生成一種甚易水解之化合物，推測係 $Cl_4OsOOsCl_4$。[24] 另氧氯化物 Ru_2OCl_4，Ru_2OCl_5，Ru_2OCl_6 等，可用乾燥之商業製品“$RuCl_3(aq)$”之氯化作用而製

---

[23] G.W. Wattand W.C. McMordie, Jr. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2013 (1965).

[24] R. L. Schaaf, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 903 (1963).

得之。[25]

30-G 銠及銥

銠及銥與前述元素不同之處，爲二者不能構成含氧陰離子或四高價氧化物。彼等之化學屬於銠者，將主要論述Ⅰ及Ⅱ價態，而屬於銥者則爲Ⅰ，Ⅲ，Ⅳ等價態。價態高於Ⅳ時，即僅限於六氟化物及IrF_6^-之鹽類。

與前述之重元素相比較，銠及銥構成陽錯離子之趨勢甚大。在很多胺錯合物中銠（Ⅲ）與鈷（Ⅲ）類似。

兩元素之Ⅰ價態在正方錯合物中甚爲重要，尤以CO，第三膦（tertiary phosphine），烯屬等等爲配基時爲更甚。

關於二價態，尚不能證明有類似著名之鈷（Ⅱ）錯離子者，例如$[Co(NH_3)_6]^{2+}$或$[CoX_4]^{2-}$；但銠在還原反應中可能有Rh^{II}物種爲中間產物。

茲將氧化態及立體化學彙列於表30-G-1中。

30-G-1 銠(Ⅳ)與銥(Ⅳ)，d^5以及銥(Ⅴ)，d^4

Ⅳ價態對於Rh甚少重要性。現僅知少數幾個錯合物，但無疑的應能製得更多者。其鹼金屬鹽類$M_2^I[RhF_6]$之製備，可由F_2或BrF_3作用於$RhCl_3$與CsCl類之混合物而得之。所得之黃色固體與

[25] J.M. Fletcher, et al., Nature, 199, 1089 (1963).

表 30 - G - 1　銠及銥之氧化態與立體化學

氧　化　態	配 位 數	結　構	舉　例
Rh^{-1}, Ir^{-1}(?)	4	四面體(?)	$Rh(CO)_4^-$
	5?	?	$[Rh(NO)_2Cl]_4$(?)
Rh^0, Ir^0	?	?	$Rh_6(CO)_{16}$, $Ir(NH_3)_5$
Rh^I, Ir^I, d^8	4[a,b]	平　面	$[Rh(CO)_2Cl]_2$, $C_8H_{12}RhCl(AsPh_3)$, $IrClCO(PEt_3)_2$
	5	TBP	$HRh(diphos)_2$, $HIrCO(PPh_3)_3$, $(C_8H_{10})_2RhSnCl_3$
Rh^{II}, Ir^{II}, d^7	?	?	$[Rh_2I_2(CNPh)_8]^{2+}$
	4	正　方	$[Rh\{S_2C_2(CN)_2\}_2]^{2-}$
	5	?	$[Rh(dipy)_2Cl]^+$
	5	醋酸銅結構	$[Rh(OCOR)_2]_2$
	6	醋酸銅結構	$[Ph_3PRh(OCOCH_3)_2]_2$
Rh^{III}, Ir^{III}, d^6	5	TBP	$IrH_3(PR_3)_2$
	6[a,b]	八面體	$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$, $RhCl_6^{3-}$, $IrH_3(PPh_3)_3$, $RhCl_3(PEt_3)_3$, $IrCl_6^{3-}$ $[Rh(diars)_2Cl_2]^+$, RhF_3, IrF_3 (ReO_3 類型)
Rh^{IV}, Ir^{IV}, d^5	6[a]		K_2RhF_6, $[Ir(C_2O_4)_3]^{2-}$, $IrCl_6^{2-}$, IrO_2 (金紅石型)
Ir^V, d^4	6	八面體	$CsIrF_6$
Rh^{VI}, Ir^{VI}, d^3	6	八面體	RhF_6, IrF_6

[a] Rh 之最普通狀態。
[b] Ir 之最普通狀態。

水接觸可完全水解。磁矩～1.8BM與 t_{2g}^5 組態相符。

當 Na_3RhCl_6 溶液在有CsCl存在下以 Ce^{4+} 氧化之，可獲暗綠色沉澱 Cs_2RhCl_6；此鹽類於乾燥狀態時安定。

以鉍酸鈉或臭氧氧化硫酸銠（Ⅲ）溶液，可產生尚未確定性質之紅色溶液。在次溴酸鹽與 Rh^{III} 之反應中，認爲有V及VI等高氧化態產物。[1]

Ir^{VI} 價態甚爲普通，其最重要之錯離子爲 IrX_6^{2-}，X＝F, Cl, Br。又悉有一種參草酸基錯合物 $K_2[Irox_3]\cdot 4H_2O$；由於可分離其旋光異構物，證明其爲動力學上之安定。

因爲 F_2 或其他強氟化劑甚易生成 Ir^V 錯合物，故 IrF_6^{2-} 之鹽類，僅能用間接方法製備之。用水處理 $K[IrF_6]$ 時，還原作用可產生 IrF_6^{2-} 離子，其在動力學方面對水，酸，鹼等顯然皆不易作用。又 IrF_6^{2-} 之鹽類亦可用乾法製之。

六氯銥（IV）酸鹽類之製備，可將銥粉及鹼金屬氯化物之混合物，予以氯化作用而得之；或含水 IrO_2 之鹽酸懸浮液中，加入鹼金屬氯化物製之。其鈉鹽 Na_2IrF_6 常用作原料，以製備其他Ir錯合物。

所有 $IrCl_6^{2-}$ 之鹽類皆爲暗紅色固體，溶液則爲棕紅色，稀釋之可退色爲黃色。一般而論，彼等之溶解度因陽離子之增大而降低：因之，$Na_2[IrCl_6]$ 極溶于水，而銫鹽及許多較大的有機陽離子或陽錯離子（例如，$[Co(NH_3)_6]^{3+}$）之鹽類，則僅微溶，故易分離之。$IrCl_4^{2-}$ 離子在動力學方面似乎頗爲安定；其溶液僅有緩慢水解，又在稀鹽酸中其似可延長安定性。

Cl_2 或王水作用於 $(NH_4)_2IrCl_6$，可生成 $IrCl_4$ 之水合態，但不能製得純淨者；加熱可失去水及氯。另曾驗證出有一種陽錯離

[1] F. Pantani, Talanta, 9, 15 (1962) 及所列參攷資料。

子，〔$Ir(H_2O)_3Cl_3$〕$^+$ 及〔$Ir(H_2O)_2Cl_4$〕之存在。[2]

六溴銥（Ⅳ）酸鹽，可自含水 Ir^{IV} 氧化物之氫溴酸溶液中分離出來。此種鹽類爲深藍黑色晶體或暗藍色粉狀，其溶液則爲艷藍色。彼等之溶解度與六氯同型物之趨勢相同，即亦爲陽離子大小之函數。$IrBr_6^{2-}$ 亦係在動力學方面安定，但與氟或氯之同型物有相異之處，爲在溶液中其緩慢之分解作用，不僅包含水解並且放出自由態鹵素。$IrBr_6^{2-}$ 在含有少量溴之氫溴酸中，顯然可長期安定。

八面體配位之 Ir^{IV} 爲 t_{2g}^5 組態，具有一個未對電子。測定六氯銥（Ⅳ）酸鹽之磁化係數，顯示其有效磁矩爲 1.6－1.7 BM，而理論上獨立之〔$IrCl_6$〕$^{2-}$ 磁矩爲 1.7　1.8 BM。曾將〔$IrCl_6$〕$^{2-}$ 混入同晶體反磁性〔$PtCl_6$〕$^{2-}$ 鹽類中，改變〔$IrCl_6$〕$^{2-}$ 之濃度以研究磁化係數之改變狀況；很清楚的顯示〔$IrCl_6$〕$^{2-}$ 離子間，有反鉄磁性作用（由於橫越氯離子之間，有一種超互換機構（superexchange mechanism）），以致磁矩低於其理論值。Cs_2RhCl_6 有相似之磁性質。[2a]

〔$IrCl_6$〕$^{2-}$ 及〔$IrBr_6$〕$^{2-}$ 等離子之光譜曾予研究之。彼等之顏色係由于在可見光範圍內，有中等強度之電荷轉移譜帶（莫耳吸收度～2500）。由于 $d-d$ 過渡，所生之弱譜帶，則不能測出，可能因錯離子中軌域之重疊，足使兩種譜帶區分模糊。

關於銠（Ⅴ）及銥（Ⅴ）等之錯合物，唯一已知者爲 M^I〔MF_6〕及 M^{II}〔IrF_6〕$_2$ 類型之氟化合物。以 BrF_3 處理 $IrBr_3$ 與 M^ICl 或 $M^{II}Cl_2$ 之化合比量混合物，可製備 Ir 錯合物類；彼等爲淡紅色並爲順磁性，溶于水可放出氧並還原銥，因而生成〔IrF_6〕$^{2-}$ 離子。又彼等含有稍爲畸變之〔IrF_6〕$^-$ 八面體，預計其應爲 t_{2g}^4 組態。彼等

---

[2] J.C. Chang and C.S. Garner, Inorg. Chem., 4, 209 (1965).

[2a] I. Feldman, R.S. Nyholm and E. Walton, J. Chem. Soc., 1965, 4724.

之磁矩，在平常溫度時爲～1.25BM並因溫度而變。雖然其有兩個未對電子，但在平常溫度時，一個〔IrF_6〕$^-$ 離子僅有如此大小之磁矩（且有顯著之溫度效應）。蓋因有強自轉軌耦合並可能在晶格中〔IrF_6〕$^-$ 單元之間，有反鉄磁性耦合之故。

$CsRhF_6$ 可由CsF與RhF_5 在 IF_5 溶液中互相作用而製得，爲紅棕色，與$CsPtF_6$ 爲同晶形。[3]

30-G-2 銠(Ⅲ)及銥(Ⅲ)，d^6

兩元素皆有甚多陰性及陽性錯離子，並中性錯合物；但僅銠者曾獲廣泛研究之。彼等與 Co^{III} 錯離子不同，即 Rh^{III} 或 Ir^{III} 不能被還原生成二價態之錯離子（僅少數特殊例外）。於是其還原作用依配基本性以及狀況，可生成金屬—通常係鹵素，水或胺爲配基時—,或M^{III}之氫化物種，或有π-鍵結配基存在時，生成M^I 物種。

彼等在與CN^- 及NO_2^-生成陰錯離子時，皆與 Co^{III} 相似。但與鹵基生成八面體錯離子時，Rh 與 Ir 則相異，例如〔$RhCl_5H_2O$〕$^{2-}$及〔$IrCl_6$〕$^{3-}$；又與含氧配基如草酸基，EDTA等結合時，亦相異。

所有此三元素之陽錯離子及中性錯合物，通常皆係動力學方面欠活潑，但 Rh^{III} 之陰錯離子常甚爲易變。相反的，Ir^{III} 陰錯離子則欠活潑，故製備此類錯離子較相應之 Rh 物種爲困難。

在彼等之磁性及光譜方面，Rh^{III} 錯離子頗爲簡單。Rh^{III}所有錯離子，實際可視爲所有化合物，皆爲反磁性。此甚至包含〔RhF_6〕$^{3-}$離子，在 Co^{III}，Rh^{III} 或 Ir^{III}八面體配位中有高自轉者,僅〔CoF_6〕$^{3-}$

[3] J.H. Holloway, P.R. Roo and N. Bartlett, Chem., 1965, 306.

爲唯一例證。因之八面體 d^6 組態，有接受低自轉 t_{2g}^6 排列之內涵趨勢（參閱第 811 頁），再加以在較高過渡系正三價離子之錯離子中，有相當高之配基場強度；以及所有 $4d^n$ 及 $5d^n$ 組態較 $3d^n$ 同型物易傾向自轉成對，故此種內涵趨勢爲數種因素之合併作用，於茲顯然不可能有 Rh^{III} 或 Ir^{III} 高自轉八面體錯離子之生成。

Rh^{III} 錯離子之可見光譜與 Co^{III} 錯離子者解釋相同。圖 30-G-1 爲 $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ 及 $[RhCl_6]^{3-}$ 離子之光譜。通常有兩個譜帶達可見光之藍端，再加以電荷—轉移過渡（參閱第 862 頁）在藍色之吸收作用，遂使銠（Ⅲ）化合物類具有橙、紅、黃或棕等色。[4] 此等譜帶被認爲係 $^1A_{1g}$ 基態過渡到 $^1T_{1g}$ 及 $^1T_{2g}$ 較上態，恰與第1054頁所示之 Fe^{II} 及 Co^{III} 能階圖相埒。至於 Ir^{III} 錯離子之光譜，解釋相同。[4]

銠水合離子。銠與鈷不同，其可生成明確之黃色水合離子，$[Rh(H_2O)_5]^{3+}$，可由 $Rh_2O_3(aq)$ 溶子冷礬酸而製得之，或重複蒸發 $RhCl_3(aq)$ 之 $HClO_4$ 溶液，而獲得其過氯酸鹽。利用 $H_2{}^{18}O$ 之交換研究，證明水合數爲 5.9 ± 0.4。[5] 此離子爲酸性，$pKa\sim3.3$ 在溶液中生成 $[Rh(H_2O)_5OH]^{2+}$，其濃度較在酸中約 0.1 M爲低。其潮解性晶形氯酸鹽與其他含八面體陽離子之鹽類爲同晶形，例如，$[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$，又其亦可存在于礬類，$M^IRh(SO_4)_2\cdot12H_2O$ 及黃色硫酸鹽 $Rh_2(SO_4)_3\cdot14H_2O$ 中，後者可於 0° 時蒸發 $Rh_2O_3(aq)$ 在 H_2SO_4 之溶液而獲得之；另一種紅色硫酸鹽 $Rh_2(SO_4)_3\cdot6H_2O$，則係在 100° 時蒸發此黃色溶液而得之，與 Ba^{2+} 離子不生沉澱，故推測可能爲一種硫酸基錯合物。

至於水合銥（Ⅲ）離子尚未能顯示其確實存在。惟自 $Ir_2O_3(aq)$

---

[4] H. H. Smidke, Proc. I. C. G. 8, Abstr 7A3 (1964); Z. Phys. Chem. (Frankfort), 40, 96 (1964), 及所引證之參攷資料。

[5] W. Plumb and G. M. Harris, Inorg, Chem., 3, 542 (1964).

之水溶液以 SO_2 飽和之，可結晶出一種亞硫酸鹽 $Ir_2(SO_3)_3 \cdot 6H_2O$；又於隔絕空氣下自此含水氧化物之硫酸溶液中，可分離出一種硫酸鹽；但此等化合物之結構則尚屬未悉者。

Rh^{III} —Cl 體系。當 $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ 與稀鹽酸共熱所生成之產物，曾經離子交換法研究之；其黃色陽離子 $[RhCl(H_2O)_5]^{2+}$ 與 $[RhCl_2(H_2O)_4]^{+}$，以及彼等之生成常數（formation constant）與光譜等皆獲確定。[6] 當續增酸量時可生成紅色 $[RhCl_3(H_2O)_3]$ 之順及反異構物，繼則生成紅色陰離子 $[RhCl_4(H_2O)_2]^{-}$ 及 $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$ 等，最終變成玫瑰紅之 $[RhCl_6]^{3-}$。

$RhCl_3 \cdot nH_2O$，n 常係 3 或 4，爲暗紅色潮解性晶體，係銠(III)化合物最重要者之一，並常爲製備銠錯合物之起始原料（參閱圖 30-G-2及3）。其可由溶解含水 Rh_2O_3 於塩酸再經蒸發而獲得之。甚溶于水及醇類生成紅棕色溶液。惟其水合物或其水溶液之正確本性，則尚未確定。其新製備之溶液與 Ag^+ 不生沉澱，推斷其含有一個或多個中性（可能爲多核性）之氯基錯合物。沸之，溶液產生 $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$；與過量 HCl 共熱之則生成 $[RhCl_6]^{3-}$。六氯銠酸塩類之製備，通常，係在氯中加熱金屬銠及鹼金屬氯化物（加少許碳）而得，再以水萃取熔物並繼續而結晶之。

三氯化銠曾被用于催化某些有機反應，惟其作用之正確途徑尚未確定。例如，在水乳濁液中，其能促進丁二烯（butadiene）之規則性立體聚合作用，生成各種反一聚丁二烯。[7] 其亦可催化烯屬在乙醇溶液中之異構作用（第 967 頁）。又其在有烯屬及其他 π 一鍵結配基存在之還原作用，將討論於後。

---

[6] W. C. Wolsey, C. A. Reynolds and J. Kleinberg, Inorg. Chem., 2, 463 (1963).

[7] P. Teyssie and R. Dauby, J. Polymer Sci., Part B., Polymer Letters, 2, 413 (1964) 以及引用之參攷資料。

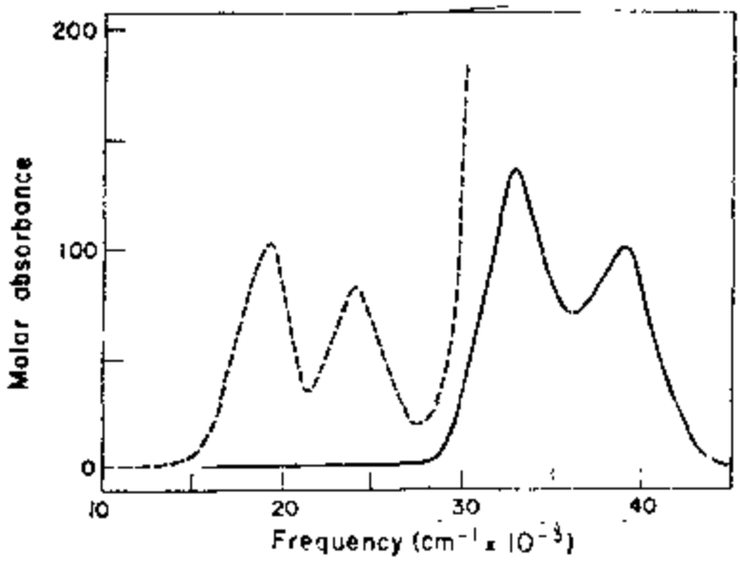


圖 30-G-1　$[RhCl_6]^{3-}$（……）及 $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$（——）等離子之可見光譜

尚有其他類型鹵基錯合物，例如：M^IRhX_4，$M^I_2RhX_5$，$M^I_4RhX_7$，$M^I_3Rh_2X_9$ 等，惟對於彼等了解欠豐，尤以溴化物爲甚。彼等無疑的爲聚合物，以鹵素爲橋且可能有金屬一金屬鍵。至於 RhF_6^{3-} 離子之塩類與其他鹵基離子者，甚少相似；其能被水水解。又此塩類能熱熔 $K_3[Rh(NO_2)_6]$ 與 KHF_2 而製得之

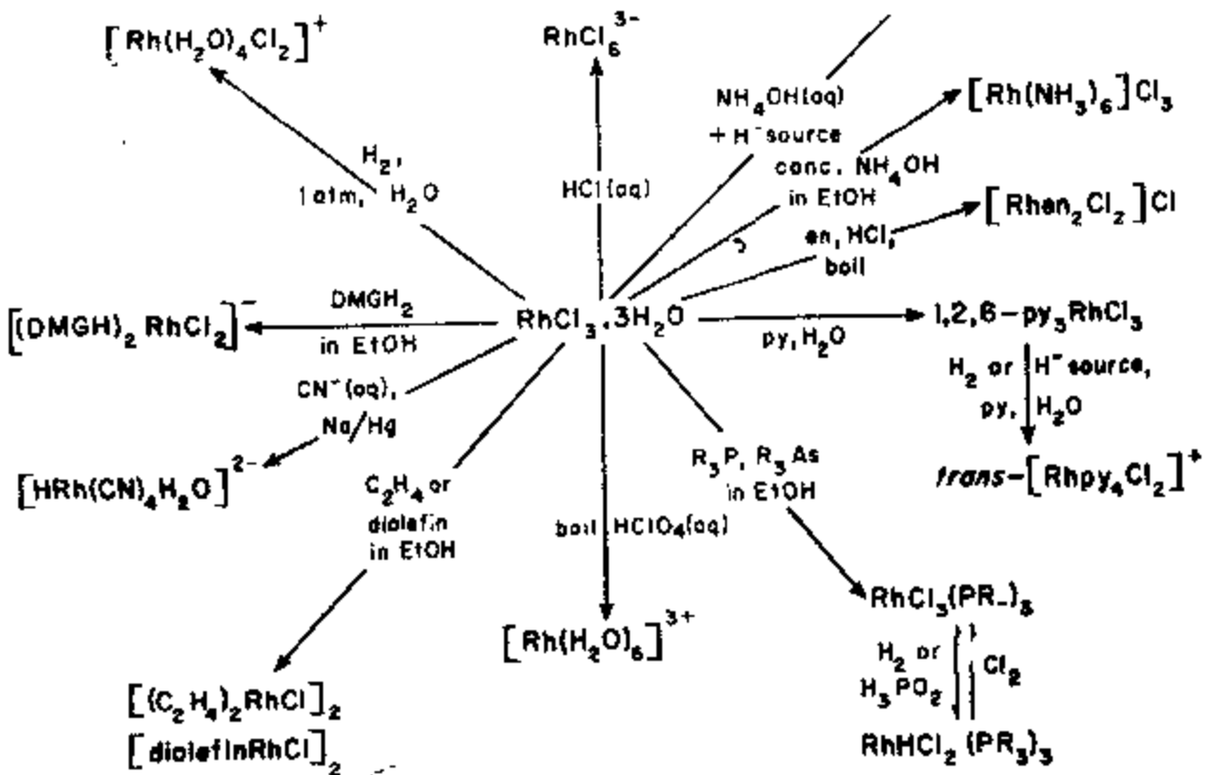


圖 30-G-2　三氯化銠之若干反應。

溶$Ir_2O_3(aq)$於適當酸中，可獲得數種暗綠色水合Ir^{III}鹵化物。由$[IrCl_6]^{3-}$之水合作用，所生成的幾個物種之性質，例如：$[Ir(H_2O)Cl_5]^{2-}$，$[Ir(H_2O)_2Cl_4]^-$，$[Ir(H_2O)_3Cl_3]$等，曾獲得甚詳細之研究。[2]

陽錯離子。Rh與Ir二者皆可生成類似鈷氨錯離子，其類型爲$[ML_6]^{3+}$，$[ML_5X]^{2+}$，$[ML_4X_2]^+$等。$[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$爲其中之典型例證。此塩類有多種製備方法，但通常係由$RhCl_3(aq)$水溶液與配基作用製得之。[8]

自$RhCl_3(aq)$，$[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$或$[RhCl_6]^{3-}$形成錯離子時，常加入能提供負氫離子（H^-）之還原劑以催化之；配基中爲乙二胺等本身皆能行催化作用。在承認此種催化作用很久以前，[9 10 11] Delepine 即發現乙醇有此效用。現在好像許多銠錯合物，僅因乙醇爲溶劑而製得之。吡啶即可爲解釋此催化作用之一例，其與$RhCl_3(aq)$主要生成$Rhpy_3Cl_3$；[8b] 與$[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$則生成$[Rhpy_2Cl_4]^+$。[9] 當加入乙醇或聯氨，BH_4^-，甚或其他還原物質（甚至在25°及≤1 atm之分子氫）時，即快速的轉變爲反—$[Rhpy_4Cl_2]^+$。

在生成Ir^{III}錯合物時可有類似之催化作用，但速率則較銠體系爲慢。因之，在轉變$Na_2Ir^{IV}Cl_6$爲1,2,3-py_3IrCl_3及反—$[Irpy_4Cl_2]Cl$時，正常的爲使用彈室反應（bomb reaction），可獲

---

[8] 參閱 (a) S.A. Johnson and F. Basolo, Inorg. Chem., 1, 925 (1962); (b) R.D. Gillard and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 1224; (c) G.C. Kulasingam and W.R. McWhinnie J. Chem. Soc., 1965, 7145.

[9] J.V. Rund, F. Basolo and R.G. Pearson, Inorg. Chem., 3, 659 (1964).

[10] R.G. Gillard, J.A. Osborn and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1965, 1951; 4107.

[11] B.N. Figgis, R.G. Gillard, R.S. Nyholm and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 5189.

[12] R.D. Gillard, J.A. Obborn, P.B. Stockwell and G. Wilkinson, Proc. Chem. Soc., 1964, 284.

得十分快速之反應如下：[13]

$$Na_2IrCl_6 \xrightarrow[\text{熱沸 30min}]{NaH_2PO_2(aq)+py} 1,2,3\text{-}py_3IrCl_3 \xrightarrow[6\ hr]{} [Irpy_4Cl_2]Cl$$

$$H_2IrCl_6 \xrightarrow[\text{熱沸 10 min}]{HCl\text{ 在 2-甲氧基乙醇中}} IrCl_6^{3-} \xrightarrow[\text{熱沸 1 hr}]{+py} 1,2,6\text{-}py_3IrCl_3$$

現尚不能充分確定在催化過程中，是否含有Rh^I物種爲中間產物，抑含有負氫基物種。[10 11 12] 由於已知Rh—H鍵易於形成，且nmr證明在氫壓力下，$Rhpy_3Cl_3$於溶液中可生成Rh—H鍵，[13] 故後者解釋率爲可取。

Rh^{III}與胺配基之負氫陽性錯離子能確被分離出來而研究之，而Ir^{III}錯離子雖存在，但尚未十分了解其特性。設BH_4^-水溶液爲親核負氫離子之來源時，可促進迅速取代反應：

$$cis\text{-}或\ trans\text{-}[Rhen_2Cl_2]^+ \xrightarrow{H^-} [Rhen_2ClH]^+ \xrightarrow{H^-} [Rhen_2H_2]^+$$

此反應能由電子光譜及nmr譜追隨測定之。[14] 此等負氫基物種在鹼性溶液中頗爲安定，而予酸化或加熱時，則分解爲金屬及某些錯合物。

中性錯合物。含水Rh_2O_3與乙醯丙酮作用，可生成三乙醯丙酮化物，能被析離爲d及ℓ型。其可進行配基親電子之許多取代反應，譬如氯化作用。[15] 另關於不對稱之三氯乙醯丙酮化物的順反異構物，

---

[13] J. A. Osborn and G. Wilkinson, nnpublished work.

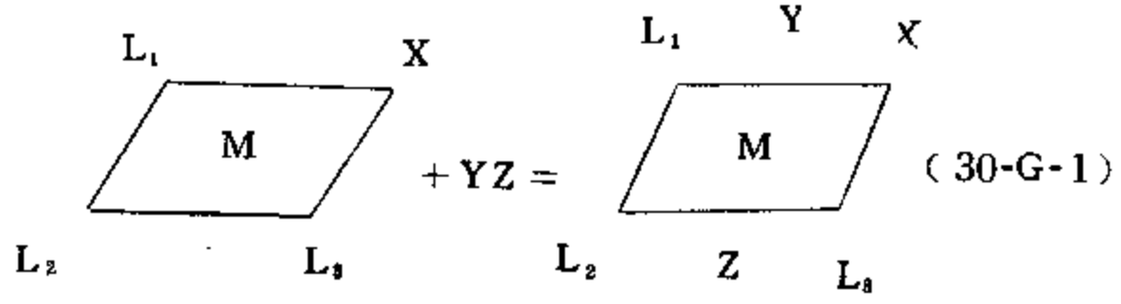
[14] J. A. Osborn, R. D. Gillard and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 3168.

[15] J.P. Collman, R. P. Blair, R. L. Marshall and L. Slade, Inorg. Chem., 2, 576(1963)

其立體化學及消旋作用，均經 nmr 予以研究之，此化合物對於異構化作用極爲安定。[16]

三氯化銠不僅可生成上述之中性$Rhpy_3Cl_3$，並且與各種膦類及胂類，可形成$RhCl_3L_3$，$Rh_2Cl_2L_4$，$Rh_2Cl_6L_3$ 等類型之錯合物後兩類型分別顯示有兩個及三個鹵橋。[17 18 19] 銥可生成相似之錯合物例如 $IrCl_3(OSMe_2)_3$。又與某些胂類及膦類，兩金屬皆能獲得負氫物種，如$MHCl_2L_3$，MH_2ClL_3，MH_3L_3 等類型；[20] 在某些例證中，係得自相應之正方 M^I 錯合物。銠之此類物種與銥者相較，前者欠安定且不甚了解其特性。又 $IrX_3(CO)L_2$ 類型之羰基錯合物亦可製得，[12 20] 例如由CO作用于 IrX_3L_3。

Rh^{III} 及 Ir^{III} 與CO，PR_3，H，CH_3 以及其他配基結合之八面體錯合物，亦可由適當之正方 M^I 錯合物被氧化而製得，其反應：



(30-G-1)

以後將討論此等反應之若干例證。

最後應述明者，爲烯屬及炔屬之均態氫化作用中，銠之錯合物爲 $Rh(R_3P)_3Cl$，能用作催化劑（參閱第 966 頁）；而 $IrCl_3(OSMe_2)_3$

[16] R. C. Fay and T. S. Piper, Inorg. Chem., 3, 348 (1964).

[17] J. Chatt, N. P. Johnson and B. L. Shaw J. Chem. Soc., 1964, 1625, 2508.

[18] J. W. Collier and F. G. Mann, J. Chem. Soc., 1964, 1815.

[19] R. G. Hayter, Inorg. Chem., 3, 301 (1964).

[20] L. Malatesta, et al., J. Chem. Soc., 1964, 961; 1965, 6974; J. Chatt. R. S. Coffey, and B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1965, 7390; R. C. Taylor, J. F. Young and G. Wilkinson, Inorg. Chem., 5, 26 (1965).

則催化氫之自醇類轉移至酮類（參考Meerwein-Pondorff　還原作用）。[21]

30-G-3　銠(Ⅱ)及銥(Ⅱ)，d^7

關于此類化合物僅有少數類型爲已知者，且有些爲特殊例證。銠（Ⅱ）與一些胺配基類所成之物種，早期之報告已被證明爲不正確。被還原催化作用實際獲得之產物爲負氫物種，或較爲常見之 Rh^{III} 錯合物。[10,11]（參閱第1272－1273頁）。

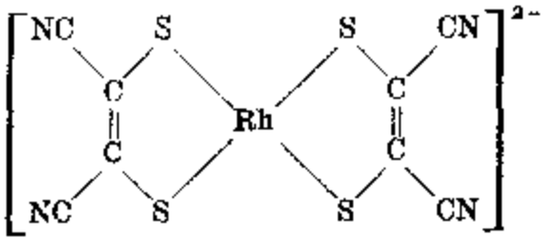
$Rh_2O_3(aq)$ 與醋酸或其他烷基羧酸作用，可形成深綠色之化合物 $[Rh(OCOR)_2]_2$，蘇俄研究者，曾證明其爲醋酸銠（Ⅱ）結構（第1008頁）。在此等化合物末端位置，易加上水，醇類或其他供電子者而生成錯合物，例如 $[Ph_3PRh(OCOR)_2]_2$。其與 π 一鍵結配基之加成物爲橙色或紅色，但與氧供電子者則爲綠色或藍色。其他羧酸塩類例如三氟醋酸塩，則能由交換法製之。所有此等化合物皆爲反磁性，[22] 故如同其他橋式羧酸塩類，具有金屬一金屬相互作用。此究應最好視爲反鐵磁性自轉耦合，抑良好之金屬一金屬鍵，尚未確定。

在甲醇中醋酸塩與氰烯酸基二硫磺酸鈉(sodium maleonitrile dithiolate）及四基氫氧化銨(quaternary ammonium bydroxide）相互作用，可生成一種紅色溶液及一種綠色塩類，內含 30-G-1式陰離子。[23]

---

[21] Y. M. Y. Haddad, H. B. Henbest, Mrs. J. Hunbunds and T. R. B. Mitchell, Proc. Chem. Soc., 1964, 371.

[22] S. A. Johnson, H. R. Hunt and H. M. Neumann, Inorg. Chem., 2, 961(1963); T. A. Stephenson, et. al., J. Chem. Soc., 1965, 3632.



(30-G-I)

此爲唯一之正方順磁性Rh^{II}物種。但因配基之性質特殊(第919頁)，故金屬之氧化值爲何，尚有稍許未能確定之處。

Rh^{II}亦有若干異氰衍生物，尚未詳其特性。又由BH_4^-，或Na/Hg或Zn/Hg，使Rh^{III}之聯吡啶及1,10-啡囉啉錯合物，發生還原作用，可生成有色之錯合物，內含有Rh^{II}，但可能更似含有Rh^{I}。並悉彼等皆非負氫化物。

以Cr^{2+}使$[(NH_3)_5RhX]^{2+}$以及Ir^{III}同型物還原，[24] 關於反應動力學上之研究，提供若干證據，認爲在溶液中有Rh^{II}氨合物存在；但物種爲何，則未獲結論。

曾有報導謂二價銥可存在于某些錯合物中，譬如氨合物$[Ir(NH_3)_4]Cl_2$及亞硫酸基錯合物$Na_6[Ir(SO_3)_4]\cdot 10H_2O$，但其中未有任一者獲確切明證。

30-G-4 銠(I)及銥(I)，d^8

兩元素I價態之化學範圍至廣，但又幾乎僅限於含π一鍵結配基者(亦參閱第27及28章)。

---

[23] E. Billing, et. al., J. Amer. Chem. Soc., 86, 926 (1964); A. Davison et, al., J. Amer. Chem. Soc., 86, 4580 (1964).

[24] G. T. Takaki and R. T. Fraser, Proc. Chem. Soc., 1964, 116.

平面錯合物。銠（I）錯合物之製備，常係將$RhCl_3(aq)$之乙醇或其他醇類溶液，與π－酸配基，加熱而獲致之。此處醇類爲還原劑，在某些例證中本身又可爲配基；但如另外加入還原劑時，反應可較爲快速。例如環辛－1，5－二烯錯合物$[C_8H_{12}RhCl]_2$可在乙醇中歷經數小時直接作用生成之，但亦可加添氯化亞錫使立即生成之。茲將Rh^I錯合物之若干製法及反應，繪示于圖30-G-3中。

銠之羰氯化物$[Rh(CO)_2Cl]_2$爲最重要化合物之一，且適用爲原料物質。其最易之製法，爲約在100°時通CO于含水$RhCl_3$上，即可生成並昇華爲紅色針狀。爲反磁性，在溶液中爲二聚物，偶極矩爲1.65D。此等數據加以紅外光譜之某些特性，遂假定爲一種氯橋結構，繞每一Rh^I爲平面配位，沿Cl－Cl綫有一個小兩面角（dihedral angle）。此種結構曾經X－射綫研究，證實存在于固態化合物中，如圖30-G-4所示。關於兩面角之原因尚未知悉，但可能係垂直配位面之銠軌域中，電子間有少許直接作用之故。此種羰氯化物及類似之橋式錯合物，能被供電子配基劈裂，[25] 在某些例證中亦可被Cl^-離子劈裂之，例如：

$$[Rh(CO)_2Cl]_2+2Cl^-=2[Rh(CO)_2Cl_2]^-$$

$$[C_8H_{12}RhCl]_2+2Ph_3P=2C_8H_{12}RhClPPh_3$$

水合三氯化銠在有第三膦存在時，亦可被醛類或熱雙－2－羥基乙醚（diethylene glycol）還原，或在醇類中被CO還原，生成$Rh(R_3P)_2COCl$類型錯合物。Ir^{III}及Ir^{IV}鹵化物或鹵基錯合物有相似性質。[26] $Rh(Ph_3P)COCl$雖有熱力學上之安定性，但其中羰

[25] D. Lawson and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1965, 1900; L. M. Vallarino, Inorg. Chem., 4, 161 (1965).

[26] R. F. Heck, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2796 (1964); L. Vaska and J. W. Diluzio, J. Amer, Chem. Soc., 84, 679 (1962).

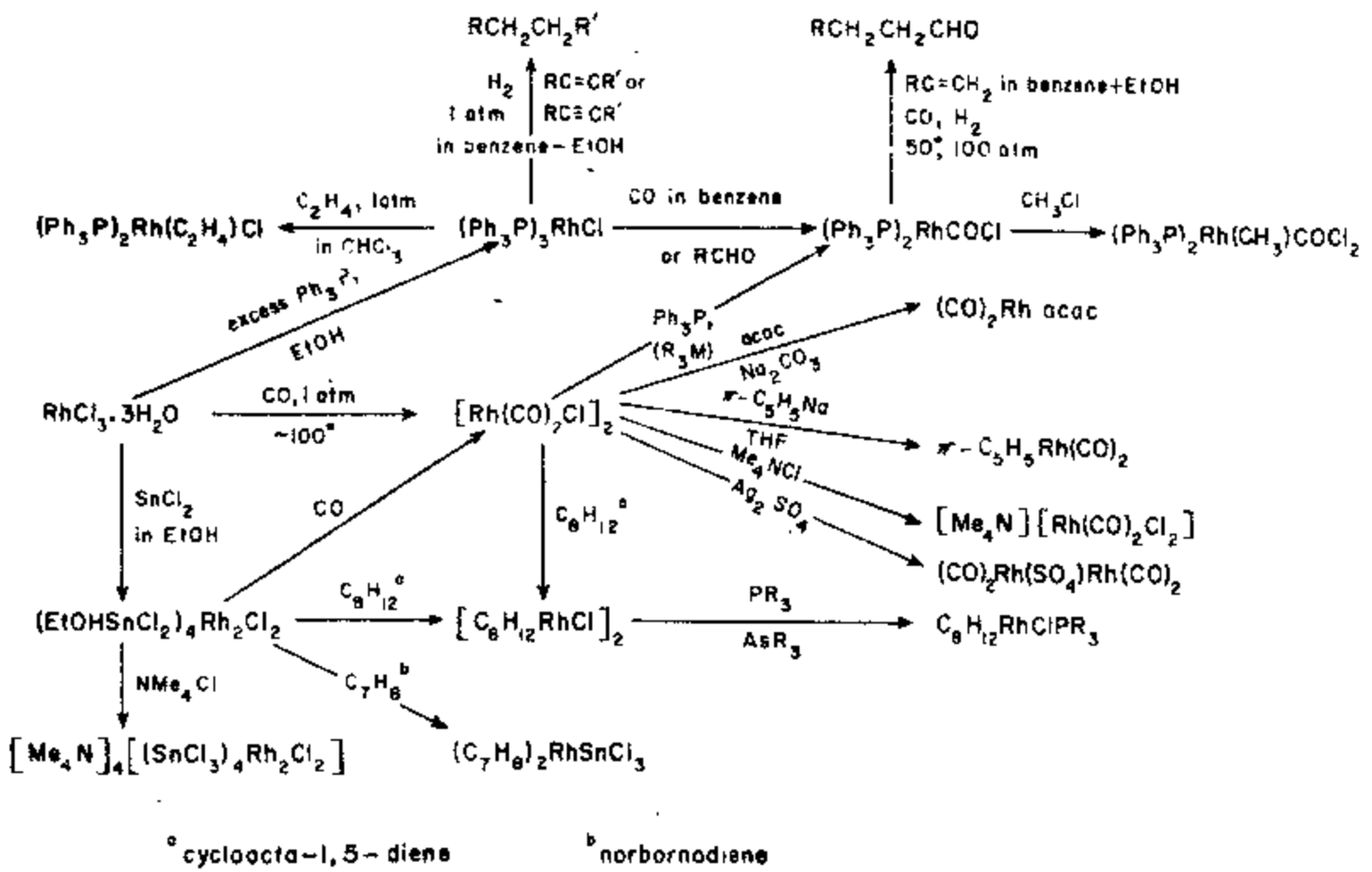


圖 30-G-3 銠（I）錯合物之某些製法及反應

基則可進行迅速交換作用。[27] 此種錯合物爲烯屬及炔屬之氫甲醯作用最有效的催化劑（第964頁）。

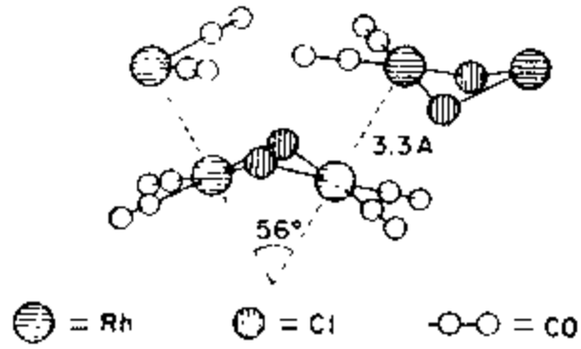


圖 30-G-4　晶形 $[Rh(CO)_2Cl]_2$ 之結構

Rh^I 及 Ir^I 之中性正方錯合物，有一種共同反應，即增加分子，例如 HCl，CH_3I 或 H_2，因而生成八面體錯合物（第 1274 頁方程式 30-G-1）。在某些例證中，此種加成作用將不獲成功，例如：$RhCO(PPh_3)_2Cl$ 不能加上氫分子，又鈷加成物常欠安定，但對於如此形成之銥（III）錯合物，則有較佳之了解。

在很多令人感興趣之加成作用中，銥（III）錯合物能與分子 H_2，O_2，SO_2 等發生可逆的作用，產生晶形錯合物，[28] 例如：

$$IrClCO(PPh_3)_2 \underset{\text{眞空}}{\overset{O_2\text{ 在苯中}}{\rightleftharpoons}} O_2IrClCO(PPh_3)_2$$

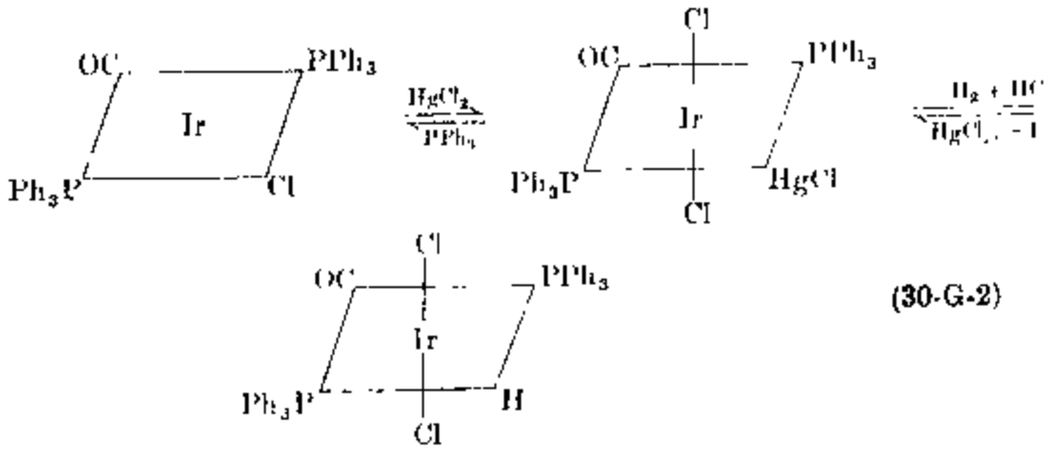
利用X一射綫研究此種氧錯合物，[29] 證明CO及Cl爲不規則分佈，O_2 可自平面之任一邊來作用之，故兩個氧原子佔於八面體之順位。其O—O距離爲1.30A，亦即具有 O_2^-（1.28A）性質而非 O_2^{2-}(1.49A)；Ir—O 之距離則相等，故認爲係對稱鍵結。

---

[28] L. Vaska, Science, 140, 800 (1963).

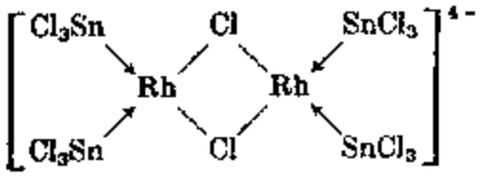
[29] S. J. La Place and J. A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc., 87, 258 (1965).

另一不平常之例證，爲加成作用能構成 Ir —Hg 鍵，[30] 如方程式 30-G-2 所示。相應之 Rh^{I} 錯合物則不能被 $HgCl_2$ 氧化，但 Rh —Hg 鍵，則能由 $HgCl_2$ 作用於 Rh —H 鍵而獲得之。[30]



(30-G-2)

三氯化銠在水或乙醇溶液中與氯化亞錫作用，得深紅色錯合物，當與 Me_4NCl 生加成作用時，可分離出結晶塩類。此塩類曾經證明含有 30-G-II 式之離子，其中 $SnCl_3^-$ 爲供電子配基。[31]



(30-G-II)

並相信乙醇溶液可含有相似之錯合物，惟配基爲 $SnCl_2(EtOH)$。又鉗形二烯類加子此等溶液，或與 CO 作用，皆爲構成此等配基錯合物之有用途徑。

$RhCl_3$ 之乙醇溶液，被過量之三苯膦還原時，生成 $(Ph_3P)_3RhCl$ 爲紅色結晶。在 25° 及 1 atm 時烯屬與炔屬等之均系氫化作用中，此一錯合物爲最有效之催化劑（第 967 頁）。

---

[30] R. S. Nyholm and K. Vrieze, J. Chem. Soc., 1965, 5331, 5337.

[31] J. F. Young, R. D. Gillard and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 5174.

五配位錯合物。關於兩金屬之此類化合物，現已獲悉多種。$Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ 與$[Rh(CO)_2Cl]_2$ 作用，可生成黃色塩類，爲$[Rh(diphos)_2]^+Cl^-$ 爲此塩類與$LiAlH_4$作用 可生成空氣敏感之橙色負氫化物即$HRh(diphos)_2$，[32] 其偶極矩爲 4·35D，故認爲其類似$HCo(CO)_4$爲一種畸變三角雙角錐體結構。其他負氫之五配位物種具有 $HMCO(PPh_3)_3$ 化合比量者，曾用一種特殊反應製得之[33]——正方平面錯合物與聯氨在乙醇中作用——

$$2IrClCO(Ph_3P)_2(s) \xrightarrow{N_2H_4\text{在EtOH中}} HIrCO(PPh_3)_3(s) + IrCO(PPh_3)(N_2H_4)(soln) + N_2H_5Cl + N_2$$

利用X一射綫對於$HRhCO(PPh_3)_3$之研究，顯示其爲一種畸變三角雙角錐體結構。[34a] 其他$HRh(Pr_3)_4$及$HIr(PF_3)_4$等，推測有類似結構。[34b]

關于非氫錯合物迄今所知者，僅係 $SnCl_3$ 連接于Rh 或 Ir 並結以烯或膦配基，例如在$(C_2H_{12})_2IrSnCl_3$或$(C_7H_8)_2RhSnCl_3$中者。[31] 前者曾經X一射綫證明爲五配位。[35]

30-G-5　鈸(0)

零價態者存在于羰化物中（第879頁），又顯然存在于一種黃色

---

[32] A. Sacco and R. Ugo, J. Chem. Soc., 1964, 3274.

[33] S. S. Bath and L. Vaska, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3500 (1963).

[34a] S. J. La Placa and J. A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3501 (1963).

[34b] Th. Kruck and W. Lang. Angew. Chem. (Internat.), 4, 870 (1965).

[35] H. M. Powell et. al., Proc. I. C. C. C. 8, Abs. 1133 (1964).

反磁性物質中，其組成近似 $Ir(NH_3)_5$。係在液態氨中以鉀還原 $[(NH_3)_5IrBr]Br_2$ 而製得之。

30-H 鈀及鉑

二價態之鈀及鉑在化學方面通常甚爲相似。又若干化合物與鎳(Ⅱ)者亦類似，例如：$[M(CN)_4]^{2-}$（M = Ni，Pd，Pt）離子之塩類爲同晶形。

Ni^{III} 雖有若干錯合物存在，但關於 Pd^{III} 及 Pt^{III} 者則乏明顯例證（參閱第 919 頁）。有些錯合物就化合比量而論似含有 M^{III}，而現時則知爲含有 M^{II} 及 M^{IV} 者。

關於Pd及Pt，四價態者最爲常見，並有甚多化合物爲已悉，其中若干且甚爲重要。

彼等與鎳尙有若干不同之處：(a)無二元羰化物；(b)Pd^{II} 之正方錯離子頗安定，Pt^{II} 者極爲安定，而 Ni^{II} 者則爲動力學的不安定。(c) Pd^{II} 及 Pt^{II} 通常爲正方配位，5 或 6 一配位者僅限於特殊例證，而 Ni^{II} 通常則爲 6 一配位。關于 d^8 離子利於正方配位之原因，尤其利於較重元素，前已論述之（第 860 頁）；但在某些例證中則有軸互相作用之現象，將論述於後。

在過渡金屬中，鈀及鉑與碳結鍵之趨勢可能爲最大者。Pd^{II} 易生成丙烯基物種，而 Pt^{II} 通常則構成烯錯離子。在錯合物中能與碳結合爲安定之 σ 鍵者，以 Pt^{IV} 爲甚，Pt^{II} 亦可，Pd^{II} 則較少。

茲將彼等之氧化態及立體化學彙列於表 30-H-I 中。

表 30-H-1　鈀及鉑之氧化態與立體化學

氧化態	配位數	結構	舉例
Pd^0, Pt^0	?	?	$[Pd(NO)_2Cl_2]_n$, $Pt(NH_3)_3$, $Pten_2$, $Pd(Ph_3P)_3$
	4	四面體	$Pt(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2$, $Pd(PF_3)_4$
Pd^{II}, Pt^{II}, d^8	4[a,b]	平面	$[PdCl_2]_n$, $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, PdO, PtO, $PtCl_4^{2-}$, $HPtBr(PEt_3)_2$, $[Pd(CN)_4]^{2-}$, PtS, $[Pdpy_2Cl_2]_2$, PdS, $Pt(PEt_3)_2(C_6F_5)_2$
	5	TBP	$[Pd(diars)_2Cl]^+$, $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$
	6	八面體	PdF_2（金紅石型）, $[PtNOCl_5]^{2-}$, $Pd(diars)_2I$, $Pd(DMGH)_2$[c]
Pd^{IV}, Pt^{IV}, d^6	6[b]	八面體	$[Pt(en)_2Cl_2]^{2+}$, $PdCl_6^{2-}$, $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$, $[Me_3PtCl]_4$
Pt^{VI}, d^5	?	?	PtF_5
	6	八面體	PtF_6^-
Pt^{VI}, d^4	?	?	$PtOF_4$, PtO_3
	6	八面體	PtF_6

[a] Pd 之最常見態。

[b] Pt 之最常見態。

[c] 具有N原子平面組並弱Pd—Pd鍵，構成一種畸變八面體。

30-H-1 鈀(Ⅱ)及鉑(Ⅱ)錯合物(d^8)

通則。 Pd^{II} 及 Pt^{II} 之主要錯離子的形狀多爲正方。但亦顯示在空虛之八面體格隙中，可另形成較弱之鍵結。在溶液中此種位置可被溶劑分子所佔據；[1] 在此等金屬錯離子之催化反應中，或在配基置換反應中，最初之作用大抵在軸之位置。

在晶形化合物中，於堆積之正方單元間，亦有軸互相作用之現象，例如在二聯乙醯二肟錯合物 $Pd[DMGH]_2$ 中，與其 Ni^{III} 同型物相似，具有金屬原子鏈垂直于面，其間距離明示有若干鍵結。其與 $Ni(DMGH)_2$ 不同之處，爲 Pd 錯合物能溶于鹼，又含示另有配位作用。

$$Pd[DMGH]_2 + OH^- = [Pd(DMGH)_2OH]^-$$

至於鉑錯合物 $Pt(DMGH)_2$ 則具有不同結構，在每 Pt 原子與相鄰 $Pt(DMGH)_2$ 單元之氧原子間，有較弱之分子間互相作用。

另有其他證據，顯示與金屬連結之配基，其中有某些原子，亦能與軸位置作用。晶形錯合物 *trans*-$PdI_2(PMe_2Ph)_2$，(30-H-1式)可爲一例，其膦配基中苯基上之 α 一氫即佔據軸位置，在其反位之軸上則爲相鄰分子之碘佔據之。[2] 結果構成一種畸變的似7一配位錯合物。

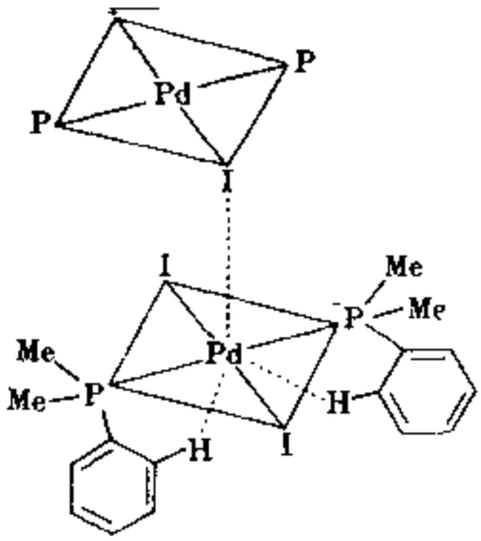
又配基原子有與非鍵結電子密度作用之現象，此源子錯合物如

---

[1] S.E. Livingstone and B. Wheelahau, Austral. J. Chem., 17, 219 (1964).

[2] K. Burger and D. Dyrssen, Acta. Chem. Scand., 17, 1489 (1963).

[3] N. A. Bailey, J. M. Jenkins, R. Mason and B. L. Shaw, Chem. Comm., 1965, 296; of also the quasi-octahedral complex $RuCl_2(PPh_3)_3$ on page 993.



(30-H-I)

$Pt(NH_3)_2Cl_2$〕中，N—H不正常之伸縮及變形（deformation）頻率；於此錯合物中，並認爲在H與金屬d_{z^2}或d_{x^2}軌域(已滿電子)之間，有氫鍵類型之作用。[4a] 鈀錯合物則無此效應，可能由于 4*d* 軌域之空間範圍較小所致。類似之作用亦曾發現於過渡金屬之環戊二烯及環己二烯錯合物中（見第939頁）。

再需論述之一種例證，爲配基上之基——如〔$Pd(Et_4dien)Cl$〕$^+$中之乙基——阻塞於平面之軸位置，而構成似八面體錯合物。此顯然可解釋一種現象：在25°時此離子與數種藥劑反應，其半化期皆約爲5分種，而與未取代之〔$Pd(dien)Cl$〕$^+$，所生之類似反應，則十分快速。[4b]

Pd^{II}及Pt^{II}之正常八面體錯離子十分稀少；且有數例能證明其並非眞正八面體，譬如由$Pt(MeCN)_2Cl$氨化所得之錯合物，可給以$Pt(NH_3)_4(MeCN)_2Cl_2\cdot H_2O$式，但實際含有平面離子 *trans*-

[4a] K. Nakamoto, et al., Inorg. Chem., 4, 36 (1965).

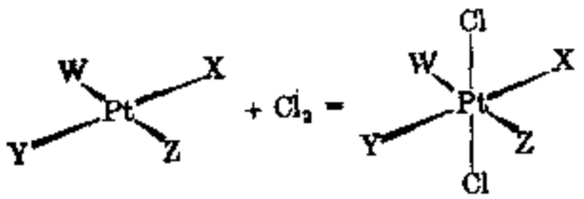
[4b] W. H. Baddley and F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2075 (1964).

[5] N. C. Stephenson, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 801 (1962).

$[Pt(NH_3)_2\{HN=C(Me)NH_2\}_2]^{2+}$。[5] 在$K[PtClacac_2]$及$Na_2[PtCl_2acac_2]$中，前者有單齒乙醯基丙酮，經γ－碳原子而結連；而後者爲兩個單齒基經由氧或碳，或經由二者而結連之；致配位再爲正方形。[6]

關於Pd^{II}及Pt^{II}之5－配位過渡態的可能性，前曾於第193頁論述之，現已悉少數晶形化合物具有5－配位，將來可能有更多發現。

Pd^{II}錯合物在熱力學上及動力學上，均較Pt^{II}之同型物稍欠安定，可視爲一種定則；但在其他方面，兩系列之錯合物則常相似。由於Pt^{II}錯合物（Pt^{IV}亦然）在動力學方面之安定性，遂使彼等在配位化學發展中，爲重要角色。關於彼等在幾何異構性及反應機構的許多研究，曾對吾人有了解錯合物方面，有重大貢獻。Pt^{II}錯合物被許多氧化劑氧化爲Pt^{IV}錯合物時，能保持其原來組態未被破壞，足證其安定性之大，例如：



若係Rh^{I}及Ir^{I}（d^8）正方錯合物時，分子（如HCl或CH_3I）即能橫越其平面（參閱第1274頁）。

單核錯合物可能之類型，即$[ML_4]^{2+}$，$[ML_3X]^{+}$，*cis*-及*trans*-$[ML_2X_2]$，$[MLX_3]^{-}$，$[MX_4]^{2-}$等，其M代表Pd^{II}或Pt^{II}，L代表中性配基，X爲負一價酸基（acido group）。各類型皆爲已悉；並悉一部分雙鉗合物（bis-chelates）之內塩類型，其配基如β－二酮類（β-diketones），二烷基乙二醛二肟類（dia-

[6] R.A.D.Wentworth and C.H.Brubaker, Jr., Inorg. Chem., 3, 1472 (1964); J. Lewis, R.F. Long and O. Oldham, J. Chem. Soc., 1965, 6740.

lkylglyoximes），柳醛二亞胺類（salicylaldoximines）等等。一般而論，Pd^{II} 及 Pt^{II} 對於氮（在脂芳胺及NO_2中者），鹵素、氰基、以及能供電子之重原子（如磷、硫、砷、硒），均有甚大之親和性，而對於氧及氟則相當小。彼等與重原子能結連堅強之原因，大都由于金屬—配基間構成π—鍵之故；至於構成方式，係金屬之已滿電子之$d\pi$軌域（d_{xz}，d_{xy}，d_{yz}）與重原子價殼之空$d\pi$軌域，發生重疊之。此種π—鍵結曾討論於第194頁反位數應理論中，於茲不贅。氰離子，硝基以及一氧化碳亦可由π—鏈結與Pd^{II}及Pt^{II}連結之，惟此種π—鍵結，係由於金屬$d\pi$軌域與配基之空$p\pi$反鍵結分子軌域，重疊而成之。

在Pt之R_3P錯合物中，π—鍵結之重要性，可由^{31}P及^{195}Pt核共振（圖30-H-1）所測定Pt—P自轉耦合常數，[7]明確證示之。關於$Pt(R_3P)_2X_2$，Pt—P之$d\pi-d\pi$鍵結在順位異構物中應當較強，其中P原子各得接近一個面外（out-of-plane）$d\pi$軌域（d_{xz}，d_{yz}），而共用面內（in-plane）一個$d\pi$軌域（d_{xy}）；而在反位異構物中，則有一個面外軌域不被利用，但另一個爲兩P原子所共用。故J_{Pt-P}值因此而昇高；又X^-陰離子具最低之π—鍵結能力時，其順—反之差應當最大。由于順—〔$Pt\{(n\text{-}C_4H_9)_3P\}_2Cl_2$〕與順—〔$Pt\{(EtO)_3P\}_2Cl_2$〕之比較，確證$J_{Pt-P}$值係計量$\pi$—鍵結者，而非計量$\sigma$鍵結者。亞磷酸根與膦相較，前者爲較差之$\sigma$電子供應者，但爲較佳之$\pi$—接受者。

關於此等錯合物，由其耦合常數所獲之事實，與異構化反應之反學安定性亦相符合：

$$\text{反—亞硫酸根錯合物} \xrightarrow{\text{與}CHCl_3\text{共沸}} \text{順—錯合物}$$

---

[7] A. Pidcock, R. E. Richards and L.M. Venanzi, Proc. Chem. Soc., 1962, 184.

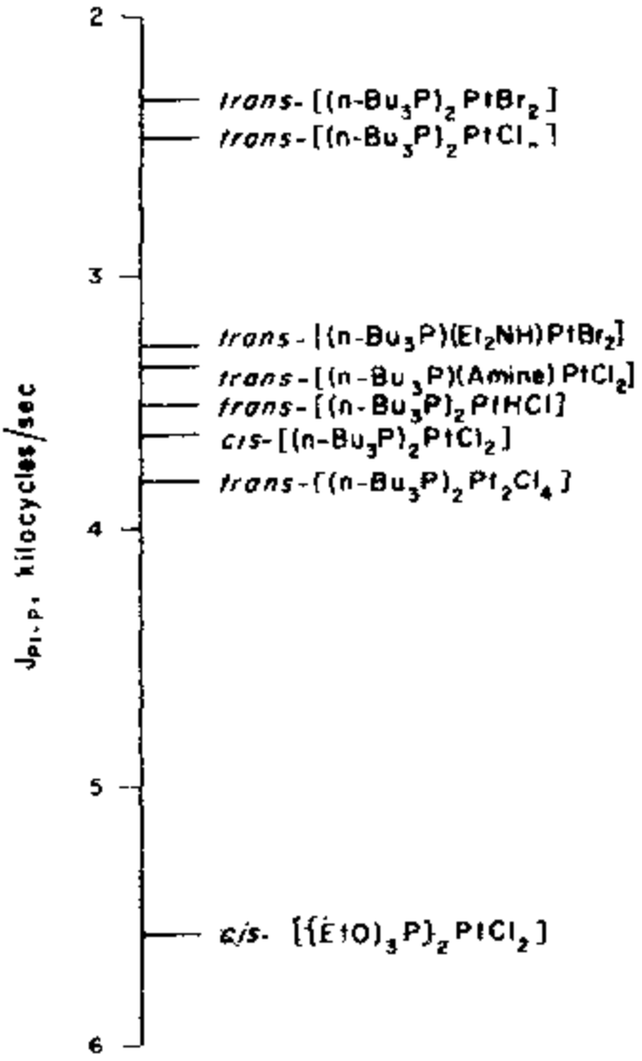


圖 30-H-1　某些鉑膦錯合物中 $^{31}P-^{195}Pt$ 之核自轉軌耦常數。

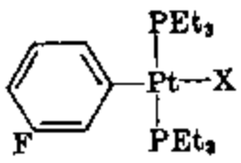
$$\text{反一膦錯合物（95％）} \underset{\text{苯}}{\rightleftharpoons} \text{順一錯合物（5％）}$$

但需強調者，爲單憑異構化反應不能獲致結論，因任何一對異構物，其媒合能（solvation energy）間之差別大小爲未知也。相對安定性受媒合作用之熵所左右，因之，反一異構物可不計偶極矩，具有較低極性及水合性，故欠安定。研究上列兩種反應，由于極性之$CHCl_3$較非極性C_6H_6，有利于極性之順一異構物，故上列之比較實成問題。所以，依順及反異構物之相對安定性，導出有關 π 一鍵結之任何結論，恐皆有未妥之處。除熱異構化作用（thermal isomerigation）之

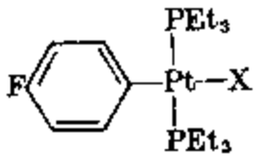
外，亦能發生光異構化作用（photo-isomerization），惟係三綫態（triplet state）爲中間產物，而非媒合成5－配位之中間產物。[8]

關於PtL_2X_2類之順及反異構物之其他研究，爲在紅外範圍Pt－X鍵之伸縮長頻率的計量，爲配基L之函數。在L之反向影響性及伸縮頻率之間，有一種粗略之反比關係。但環－辛－1，5－二烯（（cyclo-octa-1,5-diene 縮寫爲COD）錯合物，$CODPtX_2$，雖烯類具有高的反位效應，而Pt－X仍有高伸縮頻率。此與另種解釋相符合：配基因感應及π－鍵結等二種機構，而發揮其反位效應(trans effect），此處Pt－X鍵之變弱，主要由于感應關係（參照第196頁）。[9]

在親核取代作用中，對於反位效應有貢獻之兩種電子效應之間，近年有一良好之區別方法，[10a,b] 係測定隣－及對－氟苯鉑錯合物（30-H-II 及 III 兩式）之 ^{19}F nmr 屏蔽參數。其隣位參數因X之σ－供



(30-H-II)



(30-H-III)

電子性質而變；並發現諸參數與鹼性順序 $CH_3^- > C_6H_5^- > FC_6H_4^-$ 及 $CN^- > Cl^- > Br^- > I^-$ 等相同。而對位參數則因X之π－受體性質而變，蓋金屬$5d_{xy}$軌域不僅與碳（連接Pt者）之$p\pi$相重疊，並且亦與X者重疊。此等結果並證明其他特徵，即CH_3爲非－π－鍵結

[8] V. Balzani, et. al., Inorg. Chem., 4, 1243 (1965).

[9] D.M. Adams, J. Chatt, J. Garralt and A.D. Westland, J. Chem. Soc., 1964, 734

[10a] G.W. Parshall, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5367 (1964).

[10b] R. V. Lindsay, Jr., G. W. Parshall and U. C. Stolberg, J. Amer. Chem. Soc., 87, 658 (1965).

配基，苯配基對于 Pt 主要爲π鍵，以及鹵基則爲弱π—供電子者。所以有兩種配基可產生反位效應：(a)強供電子之配基如Me或Ph，因Pt 原子之極化作用，可將反位之金屬—配基鍵減弱；並推測 H^- 亦亦屬於此類。(b)強π—受體配基，在取代反應過程中，因穩定其過渡態，能利於反位位置之親核取代作用。此二效應之聯合，可解釋CN^-及R_3P等配基具有強反位效應之原因；因彼等能兼司σ供電子者及π—受體故也。

在 *trans*-$PtXH(PR_3)_2$類型之錯合物中，配基之反位效應，Pt—H伸縮頻率數值，以及連於Pt 之反位氫之nmr 綫位置等，三者有相互關係，特列於表 30-H-2 中。另有一令人感興趣者，爲關於$SnCl_3^-$配基（彼之錯合物將於後討論之），^{19}F nmr方法證示其爲一種弱σ—供電子者與強π—受體，且其數據證明其反位效應之高，可與CN^-比擬之。

表 30-H-2　*trans*-$PtXH(PEt_3)_2$中光譜數據與反位效應之相互關係。*

X	*trans*-$PtXH(PEt_3)_2$ 中之X					
	Cl	Br	I	NCS	$SnCl_3$	CN
ν_{Pt-H} cm^{-1}	2183	2178	2165	2112	2105	2041
τ_H	26.8	25.6	22.7	23.0	19.2	17.8

* 關於參考資料及其他數據，請參閱 J. Powell and B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1965, 3879.

水合鈀(II)離子及含氧酸塩類。唯一之水合離子爲$[Pd(H_2O)_4]^{2+}$，可將含水PdO 溶於稀硝酸，或過氯酸或稀硫酸而製得之，能分離出棕色潮解性晶形塩類。將Pt 金屬溶于濃硝酸。並無氣體放出；溶液中可

有亞硝酸塩或其他錯合物。

當Pd 溶于含HNO_2 之冰醋酸中並沸之，能獲一棕色結晶，爲三聚醋酸塩〔$Pd(OCOCH_3)_2$〕$_2$，[11]其結構尚屬未悉者。此種醋酸塩及其他羧酸塩類能被胺類或其他配基所劈裂，而生成黃色反位錯合物$L_2Pd(OCOR)_2$。醋酸亞鉑（platinous acetate） 亦爲三聚分子，但與Pd 者並非同晶形，亦不能被配基所劈裂。

另有一種昇華性的無水硝酸塩〔$Pd(NO_3)_2$〕$_n$，可由$N_2O_5(\ell)$作用於水合硝酸塩上而製得之。[12] 其顯示兼有橋連基及非橋連基二者。

鹵基陰離子。在Pd^{II} 及Pt^{II} 之最重要化合物中，紅色之四氯金屬酸塩更爲重要，當種種Pd^{II} 及Pt^{II} 化合物溶于塩酸並加入一價陽離子時，彼等即可自溶液中結晶而出。氯鉑(II)酸塩（chloroplatinate(II)）亦能由還原$PtCl_6^{2-}$塩而製得。氯鉑(II)酸鈉或鉀皆溶于水，通常並爲製備其他鉑化合物之起始物料。

四氯金屬酸之鉀塩，具有平面之陰離子，一者恰在另者之上而堆積之，惟相鄰二者之距離太大，不能視爲眞正之鍵結：在K_2PdCl_4中金屬一金屬距離爲4.10A，在K_2PtCl_4中爲4.13A。然而，尚有若干塩類包含$[ML_4]^+[M'X_4]^-$類型之鹵基錯離子，其中M′爲Pd 或Pt，而M則可爲Pd，Pt 或其他某些元素如Cu；至於L爲代表一個中性配基，X則爲鹵離子或類鹵離子（pseudohalide ion）。

最著稱例證之一，爲Magnus 綠塩〔$Pt(NH_3)_4$〕〔$PtCl_4$〕；其他爲〔$Pd(NH_3)_4$〕〔$Pd(SCN)_4$〕，〔$Pt(CH_3NH_2)_4$〕〔$PtBr_4$〕，〔$Cu(NH_3)_4$〕〔$PtCl_4$〕等。彼等結構皆與Magnus 綠塩相同，其中陰、陽離子以平行面方式堆積之，遂生金屬原子鏈。設M及M′皆爲Pt 時，物質即呈綠色（雖然其組成中陽離子爲無色或淡黃色，陰離

[11] T. E. Stephenson, et al., J. Chem. Soc., 1965, 3632.

[12] B. O. Field and C. J. Hardy, J. Chem. Soc., 1965, 4428.

子爲紅色）。在金屬鏈方向偏極光之強吸收作用，曾觀察到顯著之兩色性（dichroism）；[18] 此曾以Pt—Pt 鍵結解釋之。設立體組碍太大時如在〔Pt($C_2H_5NH_2$)$_4$〕〔$PtCl_4$〕中，將有不同之結構，此物之顏色爲淡紅色，此僅係成分顏色之總和而已。

於茲特論述多色化合物（pleochroic compound）之一種相似類型，亦爲含有鏈式結構者。Pt(en)Br_3 及Pt(NH_3)$_2Br_3$ 可爲例證，彼等皆可視爲正方。Pt^{II} 錯合物與八面體Pt^{IV} 錯合物之交替堆積，並以Pt^{IV} 錯合物中在反位之Br^- 離子爲橋（圖30-H-2）。另悉其他化合物具有類似之成分；此等化合物通常與Pt^{II} 及Pt^{IV} 錯合物有

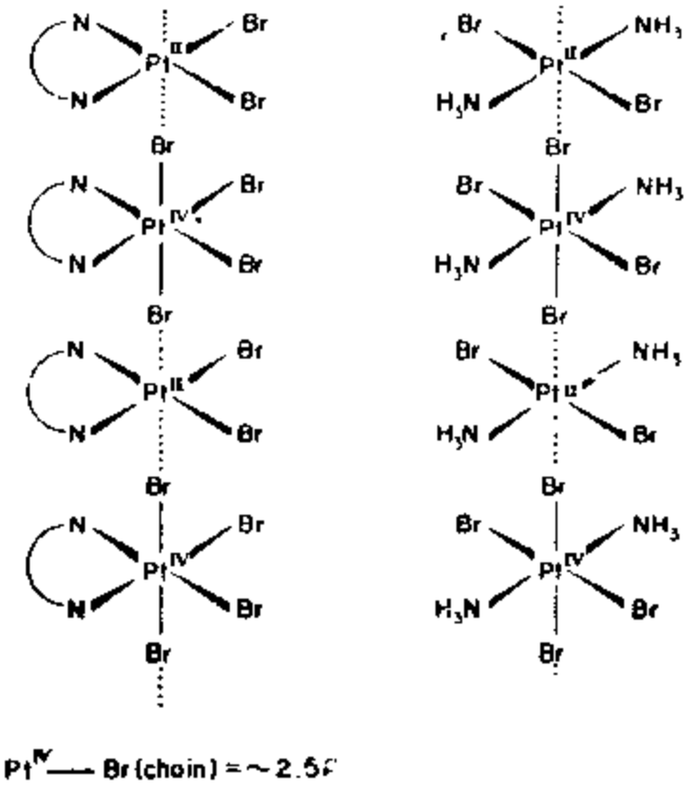


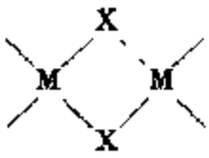
圖30-H-2 圖示在PtenBr$_3$ 及Pt(NH_3)$_2Br_3$ 中以Br^-離子爲橋，Pt^{II} 及Pt^{IV} 原子交替成鏈。

[18] J. R. Miller, J. Chem. Soc., 1965, 713 and reference therein; see also G. Basu, G. M. Cook and R. L. Belford, Inorg. Chem., 3, 1361 (1964); D. S. Martin and C. A. Lenhart, Inorg. Chem., 3, 1368 (1964).

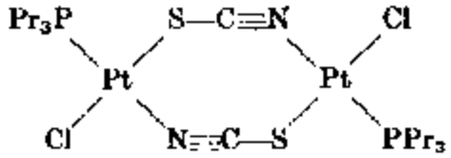
十分不同之外表，而後者可視爲彼等之成分。更有一錯合物名爲 Wolfram 紅塩，具有八面體之〔$Pt(EtNH_2)_4Cl_2$〕$^+$及平面〔$Pt(EtNH_2)_4$〕$^{2+}$，經由氯離子連接成鏈，並在晶格中有其他四個氯離子。

金屬—金屬相互作用，亦顯然存在於其他種種錯合物中，例如〔$M(CN)_4$〕$^{2-}$之塩類（M＝Ni，Pd，Pt）；其具有堆積之陰離子；並存在于“鉑藍”（platiunm blue）中，[14] 一種乙醯胺基（acetamido）錯合物，成分爲 $Pt(MeCONH)_2$，係水解 $(MeCN)_2PtCl_2$ 而製得之。

橋連雙核錯合物。單核錯合物之外，並有相當數目之 30-H-IV 類型者，其橋連基X通常爲鹵離子，RS^-基或硫氰離子，橋連之硫氰離子可經由硫及氮配位之、如30-H-V所示

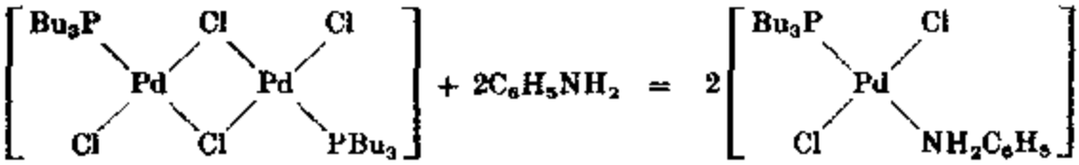


(30-H-IV)



(30-H-V)

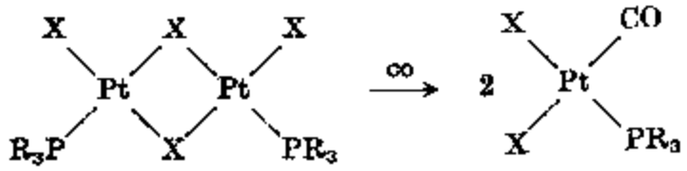
此種橋連雙核錯合物，通常易受其他配基作用，因而橋被斷裂並形成兩個單核物種　例如：



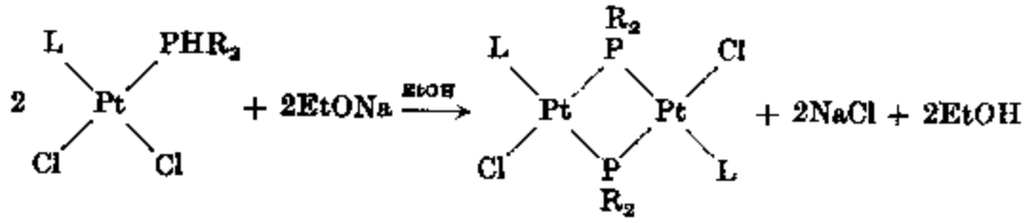
當Cl^-或Br^-爲橋時，此平衡通常傾向於單核錯合物；並可推想此種橋裂反應（bridge-splitting reaction）應生成反位單核錯

[14] R. D. Gillard and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 2835.

合物；實際上，反應之初期產物可能皆爲反位異構物。然而，由于順位及反位異構物之相對安定性，與配基特性及溶劑有關（參閱第1287頁之討論），結果亦可爲二者之混合物。在某些例證中，例如膦錯合物因CO或C_2H_4而裂開，獲得順位產物，[15] 大概由於π一鍵結配基之強反位效應，以致彼等在熱力學方面較反位異構物爲安定之故。



亦有許多錯合物，除Cl^-，Br^-，CNS^-外，其他原子或基亦可爲橋。因之，NaOEt作用於二烷基膦或胂錯合物，可生成以R_2P或R_2As爲橋之錯合物（30-H-VI）。[16] 此等亦能由其他方法製得之如SR爲橋之物種。



(30-H-VI)

在此種錯合物中所形成之四元環，可具有若干非局部性之鍵結；此係由于已填電子之金屬d_{xz}及d_{yz}軌域與橋連原子之相似空軌域重疊所致之。

負氫基及烷基錯合物。鈀與鉑相似其他過渡金屬，可與氫及烷基

[15] J. Chatt, N. P. Johnson and B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1964, 1662.

[16] R. G. Hayter and S. F. Humiec, Inorg. Chem., 2, 306 (1963); R. G. Hayter, Inorg. Chem., 3, 301 (1964); J. Chatt and J. M. Davidson, J. Chem. Soc., 1964, 2433 and references therein.

形成安定鍵（參閱第227及959頁），爲鉑（II）化學之一種特性，最先被發現之鉑氫化物類，爲$Pt(R_3P)_2HX$類型者。[17] 至於鈀之此類錯合物則欠安定，未獲充分研究；又Ni^{II}之同型錯合物，因極不安定，致僅悉少數例證。迄今已知之鉑氫錯合物中，除一種氫氰錯合物外，尚未獲含有其他氮配基者。

鉑（II）膦及胂之氫化物的製得，係由種種氫轉移劑(hydrogen transfer agent) 作用於相應之鹵化物（通常係順異構物最爲活潑）。氫轉移劑之例：KOH之乙醇溶液，H_2在50 atm/95°，$LiAlH_4$在THF中，而最適宜者則爲90%之聯氨水溶液。此類製法之例如下式：

$$cis\text{-}Pt(Et_3P)_2Br_2 \rightarrow trans\text{-}Pt(Et_3P)_2HBr$$

KOH－乙醇之還原作用，爲製備氫基錯合物或氫基羰錯合物之最常用者，但詳細機構之研究則尚付缺如（參閱第1248頁）。

Pt^{II} 氫基化物通常對空氣皆屬安定，爲無色，晶形固體，能昇華，可溶于有機溶劑。彼等之化學反應皆類似其他氫基物種。亦皆可加成HCl或CH_3I而生成八面體之Pt^{IV} 錯合物，惟通常皆易失去加成之分子。

烷基化物，例如$Pt(R_3P)_2BrCH_3$，彼等標準製法係利用RMgBr或RLi。[18a] 在某些例證中，乙基化物能自氫化物製備之。

$$trans\text{-}Pt(Et_3P)_2ClH + C_2H_4 \underset{\text{加熱 } 180^\circ}{\overset{40\,atm/95^\circ}{\overset{\text{在環已烷中}}{\rightleftharpoons}}} Pt(Et_3P)_2ClEt$$

彼等亦可進行羰化作用反應，而生成乙醯類（acetyls），鈀之烷基

---

17 J. Chatt and B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1962, 5075, and references therein, R. Eisenberg and J. A. Ibers, Inorg. Chem., 4, 773 (1965); see also ref. 28b.

18a D. T. Rosevear and F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., 1965, 5275.

化物可在大氣壓力及溫度下反應之，但鉑者則需 50-100 atm/95°,[18b]

$$Pt(R_3P)_2XR' \xrightarrow{CO} Pt(R_3P)_2X(COR')$$

鉑亦可寧與鍺結鍵而不與碳結鍵，以構成錯合物，例如：

cis-或 *trans*-$(Et_3P)_2PtCl_2 + 2Ph_3GeLi \rightarrow$

$(Et_3P)_2Pt(GePh_3)_2$

彼等在平常溫度及壓力下與分子氫作用，具有分裂之性質：[19]

$$Pt(Et_3P)_2(GePh_3)_2 + H_2 = Pt(Et_3P)_2(H)GePh_3 + Ph_3GeH$$

配位數爲 5 及 6 之 Pd^{II} 與 Pt^{II} 錯合物。關于高配位數者，除上述正方形錯合物平面之上下，能有較弱之作用外，另有眞實高配位者存在。

關于 $[PtCl_5NO]^{2-}$ 及 $[Pt(NO_3)_3Cl_2NO]^{2-}$ 等錯離子，紅外光譜證示NO 在形式上爲NO^+ 而構成Pt^{II} 錯離子。[20]

Pd^{II} 及Pt^{II} 錯離子具有三角雙角錐體結構者，曾用叁（鄰一二苯胂基苯）胂（*tris*-(o-diphenylorsinophenyl) arsine, QAS）製得之，[21] 爲 $[Pd(QAS)X]^+X$ 型塩類，在溶液中爲 1：1 電解質。如與貳（鄰一二苯胂基苯）苯胂（*bis*(o-diphenylarsinophenyl) phenylarsine, TAS）作用，則獲一種 5 一配位錯合物 $PdI_2(TAS)$，其在硝基苯中，可解離出 $[PdI(TAS)]^+$。Pd 及 Pt 錯離子具畸變方底角錐體結構者，能用一種特殊並頗爲複雜之牌而製得之。[22] 至

[18b] G. Booth and J. Chatt, Proc, Chem. Soc., 1961, 67.

[19] R. J. Cross and F. Glockling, J. Chem. Soc., 1965, 5422.

[20] R. Levitus and J. Raskovan, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1534 (1963).

[21] L. M. Venanzi, et al., J. Chem. Soc., 1965, 2771, 5210, 5521, Angew. Chem. (Internat.), 3, 453 (1964).

[22] J. W. Collier, F. G. Mann, D. G. Watson and R. H. Watson, J. Chem. Soc., 1964, 1803.

於Pd或Pt與二牙類，二胂類，Ph_3Sb等構成之錯合物，通常在非水溶劑中雖然可解離爲5—配位物種，[23a] 而結晶中此碘化物$Mdiars I_2$則確爲八面體，其碘原子爲反位。　又錯合物$Pt(SbPh_3)_4(NO_3)_2$顯示有最大之解離作用，但$[Pt(SbPh_3)_4NO_3]^+$中之NO_3係單齒抑雙齒，則尚未確悉。

雖然有若干證據，顯示過量鹵離子作用于鉑合物，例如$[Pdphen_2]^{2+}$及四鹵基合鈀（II）（tetrahalogenopalladate（II），可發生加成配位作用，　但在此等狀況下用$PtCl_4^{2-}$形成較高配位數，似可不予考慮。

與單齒配基構成5—配位物種之良好例證，僅有$[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$，$[HPt(SnCl_3)_2(PEt_3)_2]$，$[HPt(SnCl_3)_4]^{3-}$等。[25] 其中$[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$可自一種紅色溶液中分離出來，爲R_4N^+或R_4P^+之塩類。此種紅色溶液之配製：可加過量$SnCl_3^-$於$PtCl_4^{2-}$之3M HCl溶液中，或加$SnCl_2$於Na_2PtCl_4之乙醇溶液中，此種$[[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$離子似乎僅能存在于固體中。又$SnCl_3$—$PtCl_4^{2-}$溶液之本性極爲複雜，且與濃度、酸度、時間、溫度等有關；其中包含數種取代作用，第一取代爲

$$[PtCl_4]^{2-} + SnCl_3^- \rightleftharpoons [PtCl_3(SnCl_3)]^{2-} + Cl^-$$

$SnCl_3^-$離子有強反位效應（參閱第1290頁），以致反位之Cl^-將

[23a] A. D. Westland, J. Chem. Soc., 1965, 3060.

[23b] N. C. Stephenson, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 791, 797 (1962); N. C. Stephenson and G. H. Jeffrey, Proc. Chem. Soc., 1963, 173.

[24] C. M. Harris, S. E. Livingstone and I. H. Rees, J. Chem. Soc., 1959, 1505.

[25] R. D. Gramer, R. V. Lindsay, Jr., C. T. Prewitt and U. G. Stalberg. J. Amer. Soc., 87, 658 (1965).

[26] J. F. Young, R. D. Gillard and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 5176.

[27] R. D. Cramer, E. I. Jenner, R. V. Lindsay, Jr., and U. G. Stolberg, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1691 (1963).

爲易被取代而生成 *trans*-$[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$，實際亦係如此。反位異構物及熱力學上較爲安定之黃色順位異構物，二者皆能存在于溶液中。當 $SnCl^-$ 之濃度較高時，其他取代物種（含最大取代者）必皆存在。惟其平衡則極易改變。在丙酮溶液中可獲得一種陰離子 $[Pt_3Sn_8Cl_{20}]^{4-}$。相信其中有 Pt_3Sn_2 群。[28a]

Pt—Sn 錯合物可催化乙烯及其他烯屬化合物之氫化作用。[27, 28b] 此種作用無疑的與其在溶液中易解離有關，因能遺留空位以備烯及氫之配位作用故也（亦參閱第996頁）。

30-H-2 鈀(Ⅳ)及鉑(Ⅳ)之錯合物

鈀（IV）之錯合物較其簡單化合物稍爲安定。雖然如此，但已悉之 Pd^{IV} 錯合物爲數甚少，且不常見，亦欠重要。彼等有兩種類型：$M^I_2[PdX_6]$（$X=F^-, Cl^-$，Br^- 等）及 $PdAm_2X_4$ 型之二氨類（其中 $X=Cl^-$ 或 Br^-）。

彼之六鹵錯合物皆較爲安定，其氯及溴者皆易於製備且較氟者稍爲安定。X一射綫研究證示在 $Rb_2[PdBr_6]$ 中有八面體之 $[PdBr_6]^{2-}$ 存在。當鈀溶于王水，或用氯飽和于氯化鈀（II）溶液，皆可形成 $[PdCl_6]^{2-}$ 離子；且不生水解。又 $M^I_2PdBr_4$ 之飽和溶液置於溴蒸氣中，可形成 $[PdBr_6]^{2-}$ 離子。此兩種錯離子之銨塩以及 K，Rb，Cs 等塩類，皆曾被製得並分離之。$[PdCl_6]^{2-}$ 之塩類皆爲紅色，而 $[PdBr_6]^{2-}$ 者則皆爲黑色。溫熱之，彼等皆可失去鹵素，遺留爲 $[M^I_2[PdX_4]$ 塩類。又彼等可與濃氨水迅速作用放出氮氣；遇熱水可

[28a] R. V. Lindsay, Jr., G. W. Parshall and U. G. Stolberg, Inorg. Chem., 5, 109 (1966).

[28b] J. C. Bailar and H. Itani, Inorg. Chem., 4, 1618 (1965).

分解放出氯或溴，遺下相應之 Pd^{II} 錯合物。

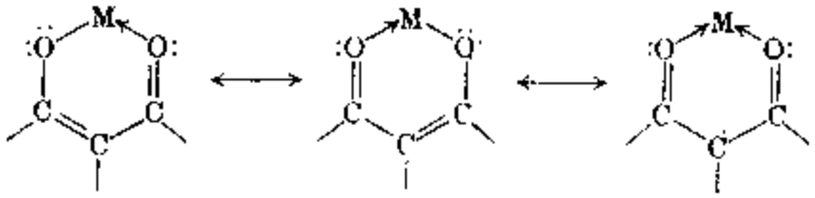
關于$M^{I}_{2}[PdF_{6}]$ 化合物，M爲K，Rb，Cs 等皆爲黃色，彼等之製備法：三氟化溴與$M^{I}_{2}[PdCl_{4}]$ 或$M^{I}_{2}[PdCl_{6}]$化合物作用，或元素氟與$M^{I}_{2}[PdCl_{4}]$ 化合物作用。X一射綫之研究證明在晶體中有八面體之$[PdF_{6}]^{2-}$存在。此種$[PdF_{6}]^{2-}$ 離子可立即被水水解，生成含水氧化鈀沉澱。

Pd^{IV} 之二氨類錯合物，如$Pdpy_{2}Cl_{4}$，可用氯處理$Pdpy_{2}Cl_{2}$之氯仿懸浮液而製得，爲深橙色結晶粉狀，此類錯合物皆屬於暫時安定性，置於潮濕空氣中，即迅速失去氯或溴。然而，錯合物如$Pd(NH_{3})_{2}(NO_{2})_{2}Cl_{2}$之類者，則皆安定。

鉑（IV）顯然與Pd^{IV}者相反，其能構成甚多種爲安定，且在動力學上並不活潑之錯合物。就現在所知，Pt^{IV}錯離子皆應爲八面體者；雖然其有若干化合物具十分特殊之結構，但Pt^{IV}顯然具有6一配位之顯著趨勢。關於此通則之一個顯著例外爲π-$C_{5}H_{5}Pt(CH_{3})_{3}$，但如仿π-$C_{5}H_{5}$之其他錯合物，可視其佔有八面體之三個位置。另有數例顯示Pt^{IV}有6一配位趨勢之存在，其間並且需要介紹新奇之鍵結方式。前于第 151 頁敘及之三甲基鉑鹵化物爲四聚者，$[Me_{3}PtX]_{4}$，具有三向鹵橋（three-way haloges bridge）。而四甲基鉑規則相信不能存在。[20a]惟關于三甲基鉑氫氧化物之四聚分子，曾經X一射綫結構測定之。三甲基鉑乙醯丙酮化物，久悉其在非配位溶劑中爲二聚分子，$[(CH_{3})_{3}Pt(O_{2}C_{5}H_{7})]_{2}$，其結構如圖 30-H-3 所示。

乙醯丙酮在此處可視爲三齒配基，除兩個氧原子爲正常的供電子者外，第三個供電子者爲環之中央碳原子，此碳原子供電子之能力的最佳解釋，可能以鉗合環之共振結構爲之，如 30-H-VII 式所示。通

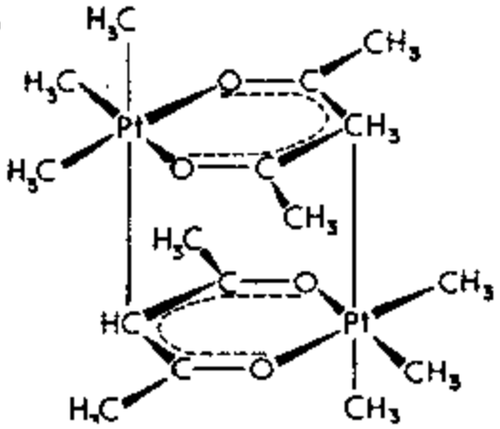
[20a] Private communication from C. H. Brubaker.



(30-H-VIIa) (30-H-VIIb) (30-H-VIIc)

圖 30-H-3　三甲基鉑乙醯丙酮化物之二聚分子結構，顯示 Pt^{IV} 如何達成八面體配位作用。

常僅考慮 30-H-VIIa 及 30-H-VIIb 兩式，但在 Pt^{IV} 二聚分子中，30-H-VII 式亦甚爲正當並需優先考慮之。其他 Me_3Pt 之衍生物中 Pt 亦具有八面體配位。[29b]



在單體化合物 $(CH_3)_3Pt(dipy)(O_2C_5H_7)$ 中，如同前述之 Pt^{II} 錯合物一樣，對于乙醯丙酮離子僅構成一個鍵，故仍爲六配位而非七配位（圖 30-H-4）。其中 Pt—C 鍵強度甚大，可由下述現象證明之；即聯吡啶作用於 $[(CH_3)_3Pt(O_2C_5H_7)]_2$ 以製備此化合物時，爲 Pt—O 鍵被斷裂，而非 Pt—C 鍵被破壞。

Pt^{IV} 錯合物中有一最廣泛之典型系列，其範圍自六氨合物，

[29b] J. E. Lydon and M. R. Truter, J. Chem. Soc., 1965, 6899.

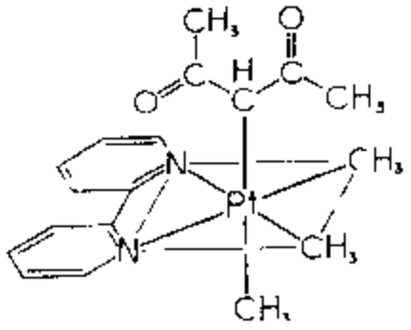


圖30-H-4　$(CH_3)_2Pt(dipy)(O_2C_5H_7)$ 分子結構之圖示。

$[PtAm_6]X_4$ 經所有中間產物例如 $[PtAm_4X_2]X_2$, $M^I[PtAmX_5]$, ……等等，而達 $M^I_2[PtX_6]$。其中有若干已被引用（第 137 頁）爲傳統例證，以供未納（Werner）確定 Pt^{IV} 之配位數爲 6。在此等錯合物中之氨類，包括氨、聯氨、羥胺、乙二胺等；其酸根（X）則包括鹵素、硫氰、以及羥基與硝酸等。此兩類配基在各種化合物中所有可能之組合，雖未完全發現；但可以說除少數例外，彼等通常皆可互變之。

一個很著稱之例外爲氟離子，其僅能存在於 $[PtF_6]^{2-}$ 離子中。此種錯離子之鹼金屬塩類，可由氟或三氟化溴作用於相應之 $M^I_2[PtCl_6]$ 或其他方法製得之。$[PtF_6]^{2-}$ 離子之性質與 $[PdF_6]^{2-}$ 相異之處，爲 $[PtF_6]^{2-}$ 僅能被水緩慢水解，故此等塩類能被結晶出來。現悉此離子爲正八面體結構。[80]

有一種化學比量爲 $PtF_6(CO)_2$ 之特殊化合物，可能係 $(FCO^+)_2[PtF_6]^{2-}$。

反位效應（trans effect），在 Pd^{II} 及 Pt^{II} 等之平面錯合物中，決定反應之立體化學課題爲重要角色；又在 Pt^{IV} 之八面體錯合物

---

[80] N. Bartlett and D. H. Lohmann, J. Chem. Soc., 1964, 619.

的取代作用，亦有此效應。在設計某些特定立體之合成時，利用此效應可獲相當之便利。誠如前述（參閱第1286頁），加Cl_2或Br_2，H_2O_2氧化適宜之Pt^{II}錯合物，可獲許多具有明確結構之Pt^{IV}錯合物。

30-H-3 鉑(V)錯合物，d^5

僅有之一些例證，皆係自PtF_6所衍生（參閱第1234頁）用IF_7爲溶劑以KI處理二氧基六氟合鉑(V)(dioxygenylhexafluoroplatinate(V)，$O_2^+PtF_6^-$）可獲得鹽。[30]

30-H-4 鈀(0)及鉑(0)錯合物

早先報導鈀等與 配基構成零價化合物時，雖然必須被考慮承認金屬—氫易於結鍵，但於今則顯示數種眞正零價化合物。

$[Pddiars_2]^{2+}$類型之鉗合二胂或二膦亞鈀，與BH_4^-或萘鈉（sodium naphthalenide）所成之塩類，被還原時，可生成無色易被空氣氧化之錯合物，$[Pddiars_2]$。當用一種三齒膦時，可分離出兩種異構物，彼等顯然不同之處，爲連接點之數目；現認爲一者係正方平面形，另者係八面體。[31]

$Pt[(C_6H_4F)_2P]_2Cl_2$被聯氨還原時，生成黃色安定之$Pt[(C_6H_4F)_2P]_2$，但是否爲眞正之3—配位，則尚未獲確定。[32] 又對于

[31] J. Chatt, F. A. Hart and H. R. Watson, J. Chem. Soc., 1962, 2537.

[32] A. D. Allen and C. D. Cook, Proc. Chem. Soc., 1962, 218.

$Pt(Ph_3P)_2$(olefin) 亦有相同之疑問[33]（olefin＝反一二苯乙烯（stilbene），反－4，4－二硝基二苯乙烯，或萘駢乙烯（acenaphthalene）等等）。另三苯膦錯合物$Pt(Ph_3P)_4$及$Pt(Ph_3P)_3$亦屬確實存在。[34] 此等物種在溶液中似有易變之平衡；又可自溶劑獲氫原子因而生成Pt－H鍵。在$Pt(Ph_3P)_3$中，配位作用可能多于三個，蓋因在晶體中配基原子能與金屬相互作用（參閱第938及1285頁）或在溶液中，能與溶劑發生相互作用之故也。

與$Ni(CO)_4$相類似之Pd(0)及Pt(0)羰化物雖不存在，但曾製得$Ni(PF_3)_4$之同型物，皆爲揮發性液體，熱安定性則小於$Ni(PF_3)_4$者。彼此之製備，係在100°並有Cu存在時，由PF_3在高壓下與$PdCl_2$及$PtCl_2$作用而得之。[35a] 另有爲第三膦所取代之羰化物類，[35b] 其中若干顯然爲金屬原子群化合物，例如：$Pt_3(CO)_4(PPh_3)_4$。

30-1 銀及金

此二元素之組態與銅相同，皆係在已滿之d殼之外有一個s電子，但除在電子結構及游離電位等方面有相似之處外，其他方面金銀與銅之間，即少相似；且關於許多相異之處，並無簡單之解釋。

此族元素間，除相同氧化態具有相似化合比量之化合物外（結構並不一定相同），另有其他相似之處一或至少有二者之間相似，茲列

---

[33] J. Chatt, B. L. Shaw and A. A. Williams, J. Chem. Soc., 1962, 3269.

[34] L. Malatesta and R. Ugo, J. Chem. Soc., 1963, 2080, cf also, A. D. Allen and C. D. Cook, Can. J. Chem., 42. 1063 (1964).

[35a] G. F. Svatos and E. E. Flagg, Inorg. Chem., 4, 422 (1965); T. Kruck and K. Baver, Angew. Chem. (Internat.), 4, 521 (1965).

[35b] G. Booth, J. Chatt and P. Chini, Chem. Comm. 1965, 639.

舉如下：

1. 三金屬之晶體皆爲面心立方晶格。

2. Cu_2O及Ag_2O同爲體心立方結構，其中金屬原子具有兩個氧爲近鄰，每個氧則被四個金屬原子以四面體圍繞之。

3. 許多金屬之鹵錯合物安定性常數（stability constant）順序，皆爲F > Cl > Br > I；而Cu^I及Ag^I則屬於較貴重金屬離子類，彼等之上述常數順序，則適屬相反。

4. Cu^I及Ag^I（及有限度之Au^I）可構成極多相同之離子與化合物。例如$[M(CN)_2]^-$，$[Et_3AsMI]_4$，K_2MCl_4等等。

5. Cu^{II}及Ag^{II}之某些錯合物爲同晶形者；Ag^{III}，Au^{III}，Cu^{III}等亦可生成類似之錯合物。

除錯離子外，唯一安定之陽離子物種爲Ag^+，金（III）在所有溶液中必爲錯離子，通常係陰離子物種，例如$[AuCl_3OH]^-$。其他氧化態如Ag^{II}，Ag^{III}，Au^I等，或遇水不安定，或僅能以不溶性化合物或錯離子存在。相互比較彼等之標準電位，爲相當有用者，尤其因電位與陰離子之本性有密切關係之故。關于銀之若干有用電位爲：

$$Ag^{2+} \xrightarrow{1.98} Ag^+ \xrightarrow{0.799} Ag$$

$$Ag(CN)_2^- \xrightarrow{-0.31} Ag + 2CN^-$$

關于金者爲：

$$AuCl_4^- \xrightarrow{1.00} Au + 4Cl^-$$

$$Au(CN)_2^- \xrightarrow{-0.6} Au + 2CN^-$$

茲將銀與金之氧化態及立體化學彙列于表30-I-1中。

表 30-I-1　銀及金之氧化態與立體化學

氧化態	配位數	結構	舉例
Ag^{I}, d^{10}	2[a]	直綫	$[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, AgSCN
	3	三角形(?)	$(Me_2NC_6H_4PEt_2)_2AgI$
	4[a]	四面體	$[Ag(SCN)_4]^{3-}$, $[AgIPR_3]_4$, $[AgSCNPPr_3]_n$, $[Ag(PPh_3)_4]^+ClO_4^-$
	6	八面體	AgF, AgCl, AgBr (NaCl 結構)
Ag^{II}, d^9	4	平面形	$[Agpy_4]^{2+}$
Ag^{III}, d^8	4	平面形	AgF_4^-, AgO中Ag原子數的$\frac{1}{2}$ $[Ag(ebg)_2]^{3+}$
	6	八面體(?)	$[Ag(IO_6)_2]^{7-}$
Au^{I}, d^{10}	2[a]	直綫	$[Au(CN)_2]^-$, $Et_3P\cdot AuC{\equiv}C\cdot C_6H_5$, $(AuI)_n$
	4	四面體	$[Au(diars)_2]^+I^-$
Au^{III}, d^8	4[a]	平面形	$AuBr_4^-$, Au_2Cl_6, $[(C_2H_5)_2AuBr]_2$, R_3PAuX_3
	5	三角雙角錐體	$[Au(diars)_2I]^{2+}$
	6	八面體	$AuBr_6^{3-}$, $[Au(diars)_2I_2]^+$, $KAuF_4$ (暗變)

[a] 最常見態。

迄未獲證明有二價金化合物（保留一可能者，請參閱第1315頁）。又關於銀（I）態，其立體化學與配基性質特別有關；配基數雖以2爲優先，但有若干類型之配基，則生四配位作用。

30-I-1 元 素

兩元素以自由態及硫化物與砷化物廣泛分佈於自然界；銀亦可呈 AgCl 存在。又自提煉過之銅礦及鉛礦中亦可煉取銀。兩元素常於空氣存在下，以氰化物溶液萃取之，再加鋅將其取代出來。彼等之精製係採用電沉積法（electrodeposition）。

銀爲白色光澤，軟而有展性之金屬（m 961°），導電及導熱皆爲最快。其化學活性較銅爲差，惟與硫及硫化氫作用，則較銅活潑，故彼等可致銀表面迅速變黑。銀可溶于氧化性酸中，亦可溶于有氧或過氧化物存在之氰化物溶液中。

金爲一種黃色軟性金屬（m 1063°），其展性及延性爲所有元素中最高者，化學性質欠活潑，不受氧或硫作用。而鹵素則易與金作用；又能產生鹵素之溶液，例如王水，亦可與金作用之。金可溶于有空氣或過氧化物存在之氰化物溶液中，生成$[Au(CN)_2]^-$。

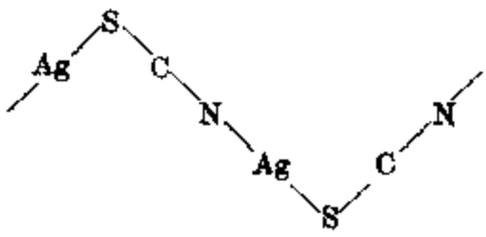
由于此等元素化合物之化學十分不同，故予分別論述之。

30-I-2 銀之化合物

銀（I）（d^{10}）化合物。銀(I)態（argentous state）爲銀之正常並重要之氧化態。在水溶液中有明確之無色銀(I)離子，Ag^+。惟其

媒合作用殼（solvation shell）之本性尚未確定。水合離子似不存在于銀塩類中，實際上所有銀(I)塩類正常皆爲無水者。有數種顯著水溶性塩類，例如：$AgNO_3$，$AgClO_3$，$AgClO_4$等；另有少數頗不溶解之塩類，例如：Ag_2SO_4及$AgOCOCH_3$。此種塩類與$AgNO_3$相似，依據其Ag—O之距離，顯示以離子價爲主。[1] AgCl 及 AgBr 具有 NaCl 結構，但在Ag……X 相互作用中有少許共價性；而具有鏈式結構（30-I-I 及30-I-II）之化合物，例如AgCN及AgSCN，化合鍵則以共價爲主。

30-I-I



30-I-II

Ag^I 與Au^I 以及Cu^I 與Hg^{II}有形成直綫2—摺配位作用（2—fold coordination）之顯著趨勢，其解釋[2]被認爲由于已填電子之 d 軌域與未有電子之 s 軌域之間（AgI 爲 $5d$，$5s$），能量差別相當小，可允許 d_{z^2} 與 s 軌域有甚強之混成，如圖30-I-1所示。起初在 d_{z^2} 軌域之電子對，佔有 ψ_1 構成電子密度較高之一種環形區域，因之配基有少許互斥作用，並於環之上下，構成電子密度較低之區域，配基即被引向此等區域。由于 ψ_2 進一步與 p_z 混合，能構成兩個混成軌域，形成兩個直綫與價鍵。

氧化銀(I)（Argentous oxide）。將鹼金屬氫氧化物加入Ag^+溶液中，可產生一種暗棕色沉澱；惟甚難使其中不雜有鹼金屬離子。Ag_2O爲強鹼，其懸浮水液爲鹼性，

[1] R. E. Long and R. E. Marsh, Acta Cryst., 15, 448 (1962).

[2] L. E. Orgel, J. Chem. Soc., 1958, 4186.

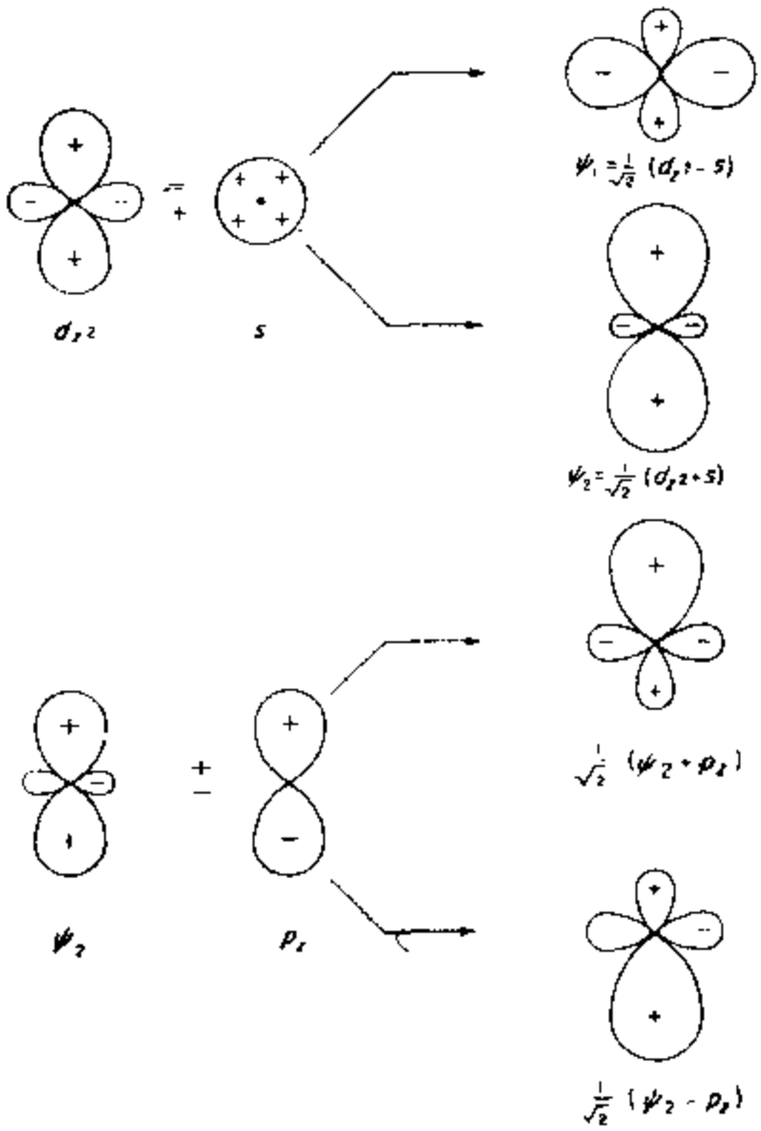


圖30-I-1　圖示由一個d_{z^2}與一個s軌域形成之混成軌域ψ_1及ψ_2，以及由ψ_2與p_z軌域所形成之混成體。在每一圖中，z軸皆爲直立者，實際軌域皆爲繞z軸轉動所成之圖樣。

$$\frac{1}{2}Ag_2O(s)+\frac{1}{2}H_2O=Ag^++OH^- \qquad \log K=-7.42\ (25^\circ,\ 3M\ NaClO_4)$$

$$\frac{1}{2}Ag_2O(s)+\frac{1}{2}H_2O=AgOH \qquad \log K=-5.75$$

能自空氣中吸收二氧化碳，生成碳酸銀(I)。此氧化物約在160°以上

即分解；又用氫甚易使其還原爲金屬。Ag_2O 在強鹼溶液中比在水中較易溶解，並顯示形成$Ag(OH)_2^-$ 離子。以氧化銀懸浮液處理水溶性鹵化物，爲製備氫氧化物之有用方法，因鹵化銀皆不溶于水故也。

硫化銀(I)(argentous sulfide)。以硫化氫通入銀(I)之溶液，可生黑色Ag_2S 沉澱。Ag_2S 爲所有銀化合物中最不溶于水者($\log K_{sp} \approx -50$)。銀器物上常發現之黑膜即爲硫化物，此硫化物可於稀碳酸鈉溶液中與鋁接觸而還原之。

鹵化銀(I)(argentous halides)。AgF 可由Ag_2O 溶於氫氟酸水溶液中而製得之。蒸發此溶液可獲甚溶于水之$AgF \cdot 2H_2O$ 晶體，溫度高於40°能生脫水作用。

不溶于水之AgCl，AgBr，AgI 等化合物，可加適當之鹵化物於Ag^+ 溶液而沉澱之。彼等之顏色及不溶性依Cl＜Br＜I 順序漸增。AgCl 頗溶于濃硝酸，亦溶于濃塩酸及鹼金屬氯化物之濃溶液，因生成氯基錯離子之故。AgCl 溶于濃$AgNO_3$ 溶液證明有Ag_2Cl^+ 及Ag_3Cl^{2+} 之生成，並可確定AgCl 爲弱電解質。其亦易溶于氨，氰化物，硫代硫酸塩等之溶液中，生成錯離子。AgBr 有類似之溶解特性。至於AgI 雖易溶于氰化物及硫代硫酸塩溶液，但僅微溶于氨水；因與氰等配基之生成常數(formation comstant)較大於與NH_3 之常數。

銀(I)錯合物(argentous complex)。銀與π一鍵結配基及非π一 鍵結配基，皆可構成甚多錯合物，並能存在于溶液及固體中。在強鹼性溶媒中雖爲$[Ag(OH)_2]^-$ 離子，但氧爲唯一不易與銀結合者。由于最安定之Ag^+ 錯離子爲直綫結構，L－Ag－L，故鉗合配基不能構成此種簡單離子，而趨向於生成多核錯離子。對於單齒配基AgL，AgL_2，AgL_3，AgL_4 等皆能存在，但常數K_1 及K_2 通常較高，而K_3 及K_4 相當小，所以主要物種常係AgL_2 類型。然而此配位

數對于配基本性甚敏感，除前述之直綫混成作用外，因尙有 sp^2 及 sp^3 之可能，故有種種類型之配位數。凡具有 $d\pi-$ 鍵結趨勢之配基，及其S，Se，P，As等配基，則3—及4—配位物種爲優先。茲列舉若干生成常數於圖30-I-2及表30-I-2中。

表30-I-2　若干銀錯離子之生成常數。

配　　基	K_1 ,l mole^{-1}
吡　　啶	110
乙　　胺	2340
氨	1740
氯	700
溴	1.4×10^4
I	1.3×10^6
m-$Ph_3PC_6H_4SO_3^-$	1.4×10^8

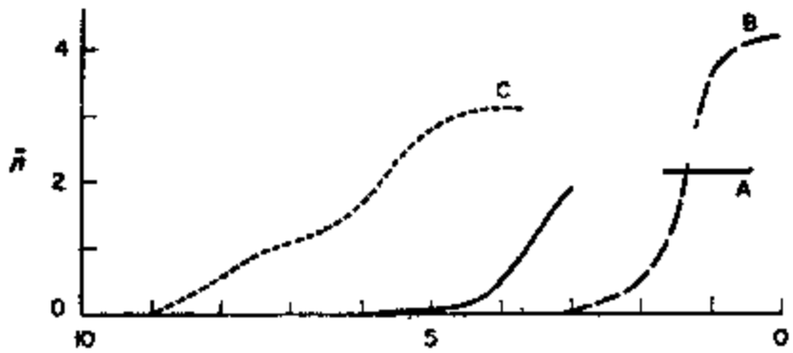
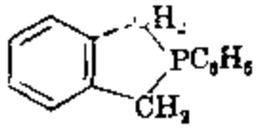


圖30-I-2　Ag^+ 與三類普通配基形成錯離子之生成曲綫（formation curve）。A．配基之$\pi-$ 鍵結能力甚小或至於無者；B．配基具有中等$\pi-$鍵結能力者；C．配基具有顯著$\pi-$鍵結能力者。

配基之主要類別有三：(1)配基之 $d\pi$ 一鍵結能力甚小或至於無者，在錯離子常數曲綫中其顯著之反曲點（ inflection ）或極限值，將出現於 $\bar{n}=2$ 處（例如 NH_3 甚至在最大濃度時，亦僅生成 $[Ag(NH_3)_2]^+$）；(2)配基具有強 $d\pi$ 一鍵結能力者，則限于 $\bar{n}=1$ 或 $\bar{n}=2$，例如P，As，I 等；(3)配基具有中等 $d\pi$ 一鍵結能力者，則皆形成高達 $\bar{n}=4$。

$[AgL_4]ClO_4$ 型之結晶錯合物，能由 Ag^+ 與膦[3]或某些亞磷酸塩而生成之。[4] 另有多種 AgL_2X 及 AgL_3X 等類型錯合物，亦爲已悉者。一種特殊之第三膦，2一苯膦吲哚（ 2-phenylphosphindoline）（30-I-III 或），可構成類型 Ag^I 錯合物。[5]



(30-I-III)

乙二胺亦可因狀況不同而生成不同類型之 Ag^I 錯合物，但 Ag^I 之2一配位作用，則顯示或因聚合或因橋連（如在 $ClAgNH_2CH_2CH_2NH_2AgCl$ 中）而保留之。[6]

炔屬及烯屬錯合物。乙炔作用于 Ag^+ 溶液，初生成黃色沉澱，繼變爲白色，此種反應爲可逆者。

$$C_2H_2 + 2Ag^+ = AgC{\equiv}CAg + 2H^+$$

若與 $AgNO_3$ 之強溶液，則可獲 $C_2Ag_2NO_3$ 沉澱，此可能與前曾論述之炔亞銅錯合物相似。又乙炔之取代衍生物在有膦類配基存在時，

[3] F.A. Cotton and D.M.L. Goodgame, J. Chem. Soc., 1960, 5267.

[4] J.G. Verkade and T.S. Piper, Inorg. Chem., 1,543 (1962).

[5] J.W. Colber, A.R. Fox, I.G. Mimon and F.G. Mann, J. Chem. Soc., 1964, 1819.

[6] G. Newman and D.B. Powell, J. Chem. Soc., 1962, 3447.

可與Ag^+生成其他型錯合物，例如$[(C_2H_5)_3PAgC\equiv C\cdot C_6H_5]_2$，其與$Au^I$炔化物（第1316頁）類似，在銀原子與三鍵之間可能有π一鍵結現象。

實際上，所有烯屬以及許多芳香族化合物，皆可生成銀離子之錯合物（第28章）。甚至於不能獲得晶形固體錯合物時，仍可研究銀離子在水及有機溶劑間之分配，而確定其平衡常數。

銀（II），d^9化合物。在過氯酸及硝酸中以臭氧氧化Ag^I，可獲Ag^{2-}離子之溶液。依動力學上之證據，認爲此種氧化作用所以發生，係藉着含有Ag^{III}之下列機構而成：

$$Ag^+ + O_3 = AgO^+ + O_2$$

$$AgO^+ + Ag^+ + 2H^+ = 2Ag^{2+} + H_2O$$

在4M $HClO_4$中Ag^{2+}/Ag^+耦合電位爲$+2.00$v，在4M HNO_3中則爲$+1.93$v，皆顯示Ag^{2+}係一種強氧化劑。另有證示其在溶液中能被NO_3^-，SO_4^{2+}，ClO_4^-等錯合之，[7]例如在$HClO_4$溶液中，其電子光譜（electronic spectrum）與酸之濃度有關。在溶液中Ag^{2+}顯示有分解作用。[8]

$$2Ag^{2+} = Ag^+ + Ag^{3+} \qquad \text{快速}$$

$$Ag^{3+} + H_2O = AgO^+ + 2H^+ \qquad \text{快速}$$

$$AgO^+ = Ag^+ + \frac{1}{2}O_2 \qquad \text{決定反應速率}$$

Ag^{III}在溶液中之濃度現示極微。在過氧二硫酸根離子實行種種氧化作用中，Ag^+離子有催化的效用，即係由于有Ag^{2+}及（或）Ag^{III}中間產物之生成。茲有一曾經詳細研究之例證，[8b]即在$HClO_4$溶液中Ag^+可催化Co^{III}之還原作用，係由于下述之快速氧化作用。

---

[7] G. A. Rechnitz, and S.B. Zamochnick, Talanta, 11, 1645 (1964).

[8] J.B. Kirwin, F.D. Peat, P. J. Proll and L.H. Sutcliffe, (a) J. Phys. Chem., 67, 1617 (1963); (b) 67, 2288 (1963).

$$Cu^{III} + Ag^{I} = Ag^{II} + Co^{II}$$

繼則爲Ag^{II}行上述之分解作用。

現已獲確知之二元化合物，僅有AgO及AgF_2二者。氧化銀(AgO)之最佳製法，係在～90°時於鹼性媒中以過氧二硫酸塩，氧化Ag_2O而得之。亦可于中性或HNO_3溶液中，以過氧二硫酸塩氧化而製得之，唯生成物之組成爲$Ag_{14}O_{16}SO_4$或$Ag_7O_8NO_3$，皆係黑色沉澱；如在水中煮沸2－3小時即產生AgO。黑色之AgO爲半導體，安定態可達～100°；溶于酸可放出氧，但在溶液中有若干Ag^{2+}離子；其爲強氧化劑。由于AgO爲反磁性，實際上其不能以Ag^{II}氧化物存在，且化學上證示其可能爲一種過氧化物。中子繞射之研究證明其有兩種銀原子，一種（Ag^{I}）爲以直綫與兩氧子配位，另種（Ag^{III}）圍氧爲正方平面，故其爲$Ag^{I}Ag^{III}O_2$。當AgO溶于酸中，有Ag^{II}生成，可能爲下列反應：

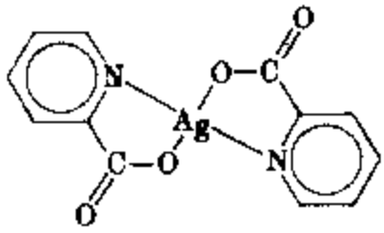
$$AgO^{+} + Ag^{+} + 2H^{+} = 2Ag^{2+} + H_2O$$

但如在鹼性溶液中有錯合劑存在時，則可獲得Ag^{III}錯合物（參閱下述）。[9]設將AgF於氟或氟化劑中加熱時，可獲得一種暗棕色固體AgF_2。此確爲眞正之Ag^{II}化合物。具反鐵磁性，在室溫時，其有效磁矩頗低於一未對電子純自轉值。又其爲強氧化劑，亦爲強氟化劑。

現已知之Ag^{II}錯離子，已達相當數目。當Ag^{+}在適當之配基存在時，被過氧二硫酸氧化，可獲致陽離子性由黃色至紅色之錯離子，即$[Agpy_4]^{2+}$，$[Ag(dipy)_2]^{2+}$，$[Ag(phen)_2]^{2+}$等，皆以晶形過氧二硫酸塩形態而被製出。其他非還原性陰離子之塩類，例如NO_3^-，ClO_3^-，ClO_4^-，HSO_4^-等之塩類，能用複分解法製得之。因$[Agpy_4]S_2O_8$與銅(II)同型物爲同晶形，故$[Agpy_4]^{2+}$離子可

[9] G. L. Cohen and G. Atkinson, Inorg. Chem., 3, 1741 (1964).

能爲正方形。同理，雙一羧基吡啶錯合物（bis-picolinate complex）（30-I-IV式）與Cu^{II}同型物，亦爲同晶形者，經證明爲反位一平面結構（*trans*-planar structure）。在所有已研究之例證中，Ag^{II}錯合物具有之磁矩爲1.75～2.2BM，恰與d^9組態相符；又光譜之研究，亦與平面結構相符。[10a]



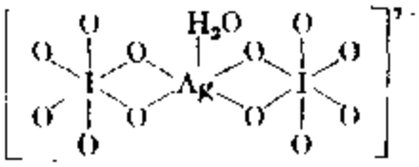
(30-I-IV)

銀（III），d^8化合物。Ag^I 在鹼性溶液中之陽極氧化作用，生成黑色氧化物，被認爲不純淨之Ag_2O_3。不易精製，其化學式定爲Ag_2O_3，雖獲最近之研究所支持，但仍非定論。

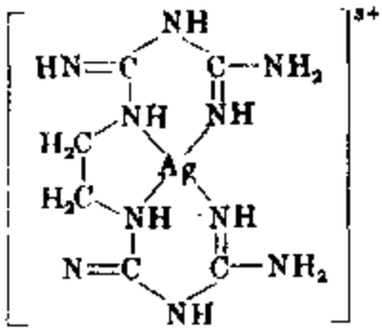
當鹵化鉀或銫與鹵化銀作成1：1混合物，在氟氣流中加熱時，可獲得黃色之$KAgF_4$及$CsAgF_4$等。彼等爲反磁性，對濕氣極敏感。當Ag^+在含有過碘酸根或碲酸根離子強鹼溶液中，被過氧二硫酸塩氧化時，可獲得過碘酸基及碲酸基塩類，爲反磁性及黃色；其代表性化合物爲：$K_6H[Ag(IO_6)_2]\cdot 10H_2O$及$Na_6H_3[Ag(TeO_6)_2]\cdot 18H_2O$。此等物種與$Cu^{III}$者爲同型物，因此，與過碘酸基所形成之陰離子的結構，可能爲30-I-V型，與碘相連之氧原子中，有一或兩個能獲取質子，所成之OH基以氫鍵與水結合之，Ag^{III} 有一個甚爲安定之錯離子，係與乙烯二（雙胍）（ethylenedibiguanide）（30-I-VI式）所成者；其製得產物爲紅色硫酸塩。其製法爲在有硫酸乙烯二雙胍（ethylendibiguanidinium solfate）存在下，以過氧二硫酸鉀之水溶液處理Ag_2SO_4而得此錯離子之硫酸塩。Ag^{III}之

[10a] R. S. Banerjee and S. Basu, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 821 (1964).

氫氧化物、硝酸塩、過氧酸等，皆用複分解法製備之。此等塩類皆爲反磁性，並且每克原子銀可氧化兩當量的碘離子。



(30-I-V)



(30-I-VI)

30-I-3　金化合物

金(*i*)，d^{10}，化合物。 Au^{I} 之化學主要爲錯合物化學，並且在此方面與Pt^{II}類似。在水溶液中無簡單之陽離子存在。故亞金離子 Au^{+}，類似亞銅離子，除非在極端微小之濃度中，即不能存在；甚至AuCl 亦可被水分解爲金及水解性之金(III)物種。因之，Au^{I}之水溶液化學，主要爲陰錯離子化學，例如$AuCl_2^-$或$Au(CN)_2^-$…等。關于安定之二價金化合物，除$[Au(MNT)_2]^{2-}$錯離子(dithiomaleonitrile complex)外，[10b]（參閱第869頁），迄未證明有其他任何存在。

氧化亞金尚未詳細其特性。

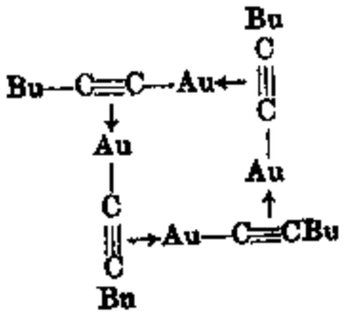
約在185°時氯化金Au_2Cl_6可熱分解爲氯化亞金。此亞金化物淡黃色粉狀，遇熱欠安定，並可被水分解，而鹼金屬鹵化物能將其轉變爲氯金(I)酸塩類。碘離子作用於$Au^{III}Cl_4^-$溶液，可生碘化亞

[10b] J.H. Waters and H.B. Gray, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3543 (1965).

金(AuI)沉澱，同理加氰離子可獲AuCN 沉澱。碘化物及氰化物皆有連續之齒形鏈，通過其晶格之間。

有數種亞金錯離子，能安定存在于水溶液中，其最重要者爲$Au(CN)_2^-$，$AuCl_4^-$，以及硫代硫酸物種。其氰錯離子最爲安定（$K = 4\times10^{29}$），可用過量氰化物處理AuCN 而生成之；或採較爲常用方法，即在有空氣或過氧化氫存在時，以鹼金屬氰化物處理金而生成之。能製得其結晶化合物例如$K[Au(CN)_2]$；又自由酸$HAu(CN)_2$亦可蒸發其溶液而分離之。Au^I與取代性膦、 、硫化物等配基，能構成甚多錯離子，並亦能製得一氧化碳錯合物。金（I）錯離子與銅（I）及銀（I）者不同，後二者有聚合性使金屬原子爲四配位，而前者則常係單體（雖非必然）。因之，三氯化磷或三烷基膦與氯化金作用於乙醚中，可將Au^{III}還原生成R_3PAuCl結晶。此種鹵化物能以標準方法與鈉塩作用之。又具有金屬—金屬鍵之化合物亦能製得之，例如$R_3PAuCo(CO)_4$。[11] R_3PAuR'型之烷基化物爲久已知悉者，且係十分安定。

苯乙炔或$t\text{-}C_4H_9C\equiv CH$與已還原之$HAuCl_4$溶液作用，可生成黃色聚合物質。其丁基錯合物爲四聚性，具有30-I-VII 式結構。以第三膦或其他配基處理此種錯合物，可生成單體炔化物，例如



(30-I-VII)

[11] A.S.Kasenally, et al., J. Chem. Soc., 1965, 3407.

$Et_3PAu-C\equiv CPh$。[12]

自硫化脈石（sulfurized vein）所衍生之烷基硫醇化金（gold alkyl mercaptide）及金化合物，皆可作鍍金之用，因彼等甚溶于有機溶劑（"液金"（liquid gold）且在低溫度即能分解之故。

金（III），d^8，化合物。金化合物（Auric compound）大都爲錯合物，且皆爲強氧化劑。

加鹼金屬氫氧化物於$AuCl_4^-$溶液中，可生成黃棕色沉澱，$Au(OH)_3$，能被脫水變爲棕色Au_2O_3。溫度高於～150°，Au_2O_3即不安定，分解產物可能爲金及氧化亞金之混合物。其氫氧化物爲弱酸性，溶于鹼類可生成$[Au(OH)_4]^-$或$[AuO_2]^-(aq)$型之陰離子。

金能溶于三氟化溴，獲致一種晶形塩$AuBrF_6$推測爲$BrF_2^+AuF_4^-$）。在300°時$AuBrF_6$即分解生成晶形AuF_3，後者之安定性可達～500°，但遇水即立刻分解。AuF_3與任何已知之三氟化物之晶形皆不相同，可能具有平面之AuF_4單元，結連爲螺旋狀鏈。[13a]又氟金酸塩類例如$KAuF_4$亦能製得，其中Au顯示爲畸變之八面體配位。

氯化金及溴化金。二者皆可由元素在～200°直接相互作用製成之。彼等在紅色晶形中及蒸氣中皆爲二聚分子。二者皆溶于水，並部分水解爲$[AuCl_3OH]^-$等。加過量鹵酸時，可生成$AuCl_4^-$及$AuBr_4^-$等離子。氯金酸（chloroauric acid）爲金溶于王水之產物；並能製得其黃色晶體$H_3O^+AuCl_4^-\cdot 3H_2O$。亦能形成明礬塩類例如$KAuCl_4$等。此二種無水鹵化物與其氫鹵酸相似，皆可溶于供電子之有機溶劑中。故金（III）在稀酸水溶液中，能利用高分配係數（partition coefficient）將其萃入乙酸乙酯或乙醚，如$[AuCl_3OH]^-$；

[12] G.E. Coates and C. Parkin, J. Chem. Soc., 1962, 3220.

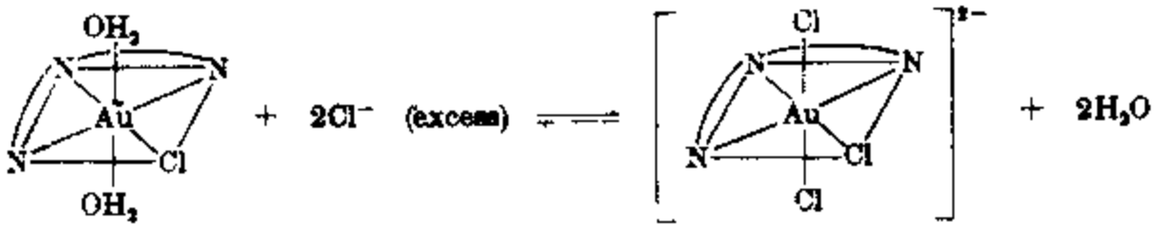
[13a] L.B. Asprey, F.H. Kruse, K.H. Jack and R. Maitland, Inorg. Chem., 3, 602 (1964).

推測其係與鎓離子（oxonium ion）締合爲一個離子對。

金(III) 之配位數高於4者雖極稀少，但四溴金（III）酸根離子與溴離子在硝基苯或硝基甲烷溶液中作用，曾證明有$AuBr_6^{3-}$，$AuBr_5^{2-}$，$Au_2Br_{10}^{4-}$等離子之生成。又$[Au(CN)_4]^-$以及其取代性離子$[Au(CN)_2Cl_2]^-$等之塩類，亦爲已悉者；其與$[Ni(CN)_4]^{2-}$離子不同，而似Pd及Pt物種，即不能再增加CN^-離子之意。[13b]

含氧酸之金（III）塩類雖皆不太安定或重要，但能製得硫酸基及硝酸基之金（III）錯離子，例如$[Au(NO_3)_4]^-$。另有甚多四配位錯合物，例如$[AuCl_2py_2]Cl$，$[AuphenCl_2]Cl$……等等。氯金酸與二次乙基三胺（diethylenetriamine）反應，得依濃度及pH而生成四氯金酸化銨或$[AudienCl]Cl_2$，或$[Au(dien\text{-}H)Cl]Cl$。[14]

在$[AudienCl]^{2+}$中種種陰離子之取代作用動力學，曾與平面Pt^{II}者相比擬，證明在溶液中亦係發生軸部作用(axial interaction)，例如



其電子光譜已可按照MO而加以解釋矣。

重要金(III)錯合物之製備，係用鉗合二砷配基在有NaI存在下，與四氯金酸鈉作用獲得者，爲碘化物$[Au(diars)_2I_2]I$及其他陽離子$[Au(diars_2I]^{2+}$及$[Au(diars)_2]^{3+}$。相信Au(III)在此三個

[13b] J. M. Smith, L. H. Jones, I. K. Kressin and R. A. Penneman, Inorg. Chem., 4, 369 (1965).

[14] W. H. Baddley, F. Basolo, C. Nolting and A. J. Poe, Inorg. Chem., 2, 921 (1963); W. H. Baddley and F. Basolo, Inorg. Chem., 3, 1037 (1964).

物種中，分別爲六、五、四配位，並分別爲八面體，三角雙角錐體，平面等結構。平面者想係 dsp^2 混成，而在五配位離子中，則 $6p$ 軌域用于增加鍵結；又在六配位離子中，則 $6p6d$ 混成軌域用於增加鍵結。鉗合膦錯合物亦存在。[15]

金之烷基化物，爲過渡金屬最初所得有機金屬化合物類之一。彼等有數種類型，但二烷基類如 R_2AuX（$X=Cl^-$，Br^- CN^-，$SO_4^{=}$ 等等）較爲安定並最爲重要。其中鹵化物者在溶液中爲二聚並以鹵素爲橋；而氰化物則爲四聚，大概由于CN 不能構成 CO 類型之橋所致。故氰化物係以 $Au\leftarrow N\equiv C-Au$ 爲橋之正方形。至於三烷基化物類（trialkyls）例如 $(Me_3Au)_2en$，能被第三膦類所斷裂，生成錯合物類，例如 Me_3PAuMe_3。[16]

參考資料

References

Avtokratova, T. D., *Analytical Chemistry of Ruthenium*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1963. (Oldbourne Press, London.) This Russian work contains a vast amount of ruthenium chemistry, including preparative details, in addition to analytical matters.

Chaston, J. C., *Platinum Metals Review*, **8**, 50 (1964); **9**, 51 (1965). Reactions of O_2 and Pt metals at high temperatures.

第三十一章

鑭系；鈧及釔

31-1 引　言

鑭系（lanlhanides）—— 有時稱爲鑭族元素（lanthanons）——嚴格而論係指鑭後之十四個元素，爲 14 個4f 電子連續加于鑭組態而成。由于鑭系一詞，常用於表示此等元素爲關係密切之一族，且彼等之化學可以鑭爲典範，故此名詞亦常用于包含鑭本身。茲將鑭系原子與離子之若干主要特性列於表 31 - 1 中。

此等高正電性元素之化學，大都爲離子性，並以M^{3+}離子之大小而決定之。由於釔位於第三過渡系鑭元素之上，且有鈍氣核心(noble-gas core）之+3 離子，其原子及離子半徑皆與鈥及鏑之相應值接近（一種鑭系反縮之結果，隨後將討論之），故此元素亦將於本章討論之。又其在自然界常與鑭系同在，化合物並與鈥（III）及鏑（III）者類似。

鈧爲第三過渡系中較輕之元素，亦僅有一種氧化態Sc^{III}。鈧離子半徑較小，不在鑭系離子半徑範圍之內；故鈧與現所論述之元素，雖有若干相似之處，但詳論之則有頗多差異，理應分別處理之。

表 31-1 鑭系原子與離子[a,b]之外層電子組態，以及M^{3+}之半徑[c,d]。

原子序	名稱	符號	原子	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}	M^{3+}半徑(Å)
57	鑭(Lanthanum)	La	$5d6s^2$	—	〔Xe〕	—	1.061
58	鈰(Cerium)	Ce	$4f^26s^2$	—	$4f$	〔Xe〕	1.034
59	鐠(Praseodynium)	Pr	$4f^36s^2$	—	$4f^2$	$4f$	1.013
60	釹(Neodymiuin)	Nd	$4f^46s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$	0.995
61	鉕(Promethium)	Pm	$4f^56s^2$	—	$4f^4$	—	0.979
62	釤(Samerium)	Sm	$4f^66s^2$	$4f^6$	$4f^5$	—	0.964
63	銪(Europium)	Eu	$4f^76s^2$	$4f^7$	$4f^6$	—	0.950
64	釓(Gadolinium)	Gd	$4f^75d6s^2$	—	$4f^7$	—	0.938
65	鋱(Terbium)	Tb	$4f^96s^2$	—	$4f^8$	$4f^7$	0.923
66	鏑(Dysprosium)	Dy	$4f^{10}6s^2$	—	$4f^9$	$4f^8$	0.908
67	鈥(Holmium)	Ho	$4f^{11}6s^2$	—	$4f^{10}$	—	0.894
68	鉺(Erbium)	Er	$4f^{12}6s^2$	—	$4f^{11}$	—	0.881
69	銩(Thulium)	Tm	$4f^{13}6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$	—	0.869
70	鐿(Ytterbium)	Yb	$4f^{14}6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$	—	0.858
71	鑥(Lutetium)	Lu	$4f^{14}5d6s^2$	—	$4f^{14}$	—	0.848

[a] 僅寫寫電殼電子，即〔Xe〕殼以外之電子。

[b] 橫綫表示在製得之任何化合物中，尚未見有此氧化態。關于M^{2+}離子使取代CaF_2中之Ca^{2+}以安定之，M^{2+}之性質曾被研究之。參閱D.S.Mc Clure and Z. Kiss, J. Chem, Phys.; 39,3251(1963)及第1344頁。

[c] D.H. Templeton and C.H. Dauben, J. Amer, Chem. Soc, 76, 5237(1954).

[d] 半徑：$Y^{3+}=0.88A$，$Sc^{3+}=0.68A$；W, H, Zachariasen in G.T.Seaborg and J. J. Katz, The Actinide Elements, McGraw-Hill, New York (1954).

31-2 存 在

鑭系元素原名稀土元素（Rare Earth elements），源自彼等係存在于氧化物（或舊術語土（earth））混合物中，然彼等並非特別稀少之元素。彼等之豐富沉積物，產於斯干的那維亞半島(Scandinavia）、印度、俄國、美國等地；少量之沉積則廣泛分佈于其他許多地區。此等沉積物爲多種礦石組成，其中最重要者之一，爲獨居石（monazite）；常以暗黑色重砂狀存在，而成分不固定。獨居石主要爲一種正磷酸鑭，但在大多數獨居石砂中，含有多量之釷（可高達 30%）。在礦石中鑭系各元素之分配，通常係La，Ce，Pr，Nd 等約佔 90%，其餘則爲釔及較重元素聯合組成之。獨居石及其他礦石爲鑭系之+3氧化態，常不含鈰；因鈰生成+2態之趨勢相當強，常聚存在于鈣族礦石之故。鑭系在地殼（lithosphere）之絕對存量相當高，即如存量最少之銩，亦可與鉍相埒（～2×10重量%），且較As，Cd，Hg，Se 等爲豐，而此等元素通學並不認爲稀有。

31-3 鉕（Promethium）

鉕$_{61}$Pm，除鈾礦中鈾之自然蛻變，有正在消失之微量鉕存在外，自然界並無鉕存在。早在 1926 年，有數組研究者以光學及X一射綫所獲證據，報導在各種鑭礦積物中有第 61 號元素存在；伊利諾及佛羅倫斯（Florence）兩大學之研究者，並分別建議

Illinium, Il 及Florentium, Fl 等名稱。

就核之穩定性而論，現在相信第 61 號元素所有同位素，皆不安定，具有β^-及β^+蛻變或電子捕獲，且半化期皆短。雖然在迴旋加速器之撞擊中，可能有極微量之生成；但僅於第二次大戰期間，考瑞耳（Coryell）及其共同工作者，在橡嶺（Oak Ridge）自分裂產物中分離出質量 147之同位素，其量足敷確切驗證之用。此元素被命名爲鉕（Promethium）。現已證明其有十二種同位素，即自 ^{141}Pm 至 ^{151}Pm。其中 ^{147}Pm 之生命最長（2.64 年），曾經分離出紫色^{147}Pm之塩類達毫克量劑。

其他鑭系元素亦有數種含天然放射同位素者，即 ^{176}Lu（β，γ，4.6×10^{10}年），^{138}La（K，β^-，～2×10^{11}年），^{144}Nd（α，～5×10^{15}年），^{147}Sm（α，1.14×10^{11}年）。

31-4 電子結構，氧化態

鑭系在週期表中之位置，前曾予論述之（第758頁）。彼等之電子結構以及已知之各種離子電子組態，均列于表31-1中。惟由於原子及離子之光譜甚爲複襍，致分析困難，故並非所有電子組態皆能完全確實了解。

鑭系元素皆可形成M^{3+}離子。Sc 及Y之原子結構分別爲〔Ar〕$3d4s^2$及〔Kr〕$4d5s^2$，亦皆能形成+3離子。有數種鑭系元素可具有其他氧化態存在，惟不如+3價者安定。至於有部分+2及+4氧化態之存在，則與電子結構有關；即吾人假設f殼爲空殼或半塡滿或全塡滿時，特別安定，此稍與正規過渡系（特別是Mn^{2+}），及第一短週期游離電位中（參閱圖7-1），所見之現象相同。因之Sc，

Y， a等由於移去三個電子，即遺留爲鈍氣組態，故僅能形成M^{3+}離子。又鎦及鑥亦僅形成＋3離子，蓋因二者之離子分別爲安定之$4f^{14}$及$4f^{7}$故也。在此五個例證中，移去之電子不能少于三個，因M^{2+}及M^{+}離子甚大於M^{3+}離子故也。關于M^{3+}離子較小，成塩類時之晶格能及水合能，超出M^{2+}及M^{+}者甚多；以之補償形成M^{3+}時較多之游離能而有餘。

最安定之＋2及＋3離子爲f^{0}，f^{7}，f^{14}等組態者，鑭系中鈰及鋱變爲IV氧化態時，可分別達成f^{0}及f^{7}組態；而銪及鐿則在II氧化態中分別爲f^{7}及f^{14}組態。此等現象似乎證明一種觀點，即對于鑭系元素而言，f^{0}，f^{7}，f^{14}等組態之特別安定性，對于判定＋3以外諸種氧化態之存在，甚屬重要。然而，當吾人論及釤及銪可生成M^{2+}物種，爲f^{6}及f^{18}組態，但無M^{+}離子；又鐠及鈰生成f^{1}及f^{2}組態之M^{4+}離子，而無5價或6價物種時，則上述論斷之可靠性減低。再者，Sm^{II}尤其是Tm^{II}，Pr^{IV}，Nd^{IV}等價態，皆極不安定，以致僅趨于f^{0}，f^{7}，f^{14}等組態（雖然實際上不能達成）方利子安定性之觀念，又屬未盡可信。復因Nd^{2+}，f^{4}之存在，以及在晶格中有Pr^{2+}及Ce^{2+}之例證，可提供特別令人信服之證據，認爲f^{0}，f^{7}，f^{14}等之特別安定性，或許僅爲一種因子，必另有熱力學及動力學之因子，在判斷氧化態安定性方面，具有相同或更大之重要性。

31-5 鑭系反縮（the lanthanide contraction）

前於討論第三過渡系元素時，因鑭系反縮對於彼等性質有某些重要效應，故曾略予論述之。鑭系反縮係原子序增加，彼等之原子及離子大小，必作相當之降低；亦即鑭之半徑最大，鎦最小(參閱表31-1)。

再就La^{3+}之半徑較Y^{3+}者約大0.18A而論，設無鑭系14 個元素介于其間，則可預期Hf^{4+}之半徑較Zr^{4+}者約大0.2A。但因鑭系反縮約爲0.21A，幾恰可抵償預期之增加數，結果如前章所述Hf^{4+}及Zr^{4+}之半徑幾乎相等。

鑭系反縮之原因，與d區過渡系稍現反縮之原因相同，即一電子不能被同副層之其他電子完全遮蔽。當吾人經由鑭系逐步向前行進時，每一步驟皆將增加核電荷及$4f$電子數各一。由於軌域形狀，一$4f$電子被他者之遮蔽甚不完全（遠甚於d電子），以致每增$4f$電子其有效核電荷即增加；因之，達成整體$4f^n$殼之大小降低。累積此等連續反縮即爲總鑭系反縮。

亦應注意者，即此種降低雖屬必然，但必不十分規則，當加第一個f電子時降低最大，又f^7之後（即Tb與Gd之間）顯示降低亦較大。鑭系化合物之某些化學性質的規則性，有因離子大小之不規則而呈對應之數觀者。故如離子交換之溶劑作用，在分離Gd與Tb時，規則性中斷；另者，以磷酸三丁酯（tributyl phosphate）之CCl_4溶液，自強硝酸溶液中萃取鑭系元素時，Gd 之分配常數，即有變異。此外，關於半塡滿殼效應，亦曾見之於鑭系EDTA 錯合物之不同安定性中。

31-6 磁性及光譜性質

鑭系之磁性及光譜性質，在數方面與d一區過渡元素者有根本之不同。其原因爲負責鑭系離子之磁譜諸性質者爲$4f$電子，而$4f$軌域由于外圍的$5s^2$及$5p^6$殼，遂將外力作用，作最有效之遮蔽。所以各種$4f^n$組態形成之能態，受離子周圍環境之影響甚微，實際上同一種

離子在其所有化合物中能保持其組態不變。

拉塞爾—桑德士耦合方式可將 $4f^n$ 組態之能態完全導出。達有用之近似值。此外，自轉軌耦合常數皆甚大（1000 cm^{-1} 級）；結果爲鑭系離子（僅少數例外）之基態的總角動量 J，具有顯明之數值；其次一最低J態約在其上數倍KT（在平常溫度約等於 200 cm^{-1}）之能量處；因而幾不爲系統所佔用（圖 31-1 a）。因之，磁化係數及磁矩可僅考慮明確之丁態而由公式簡單算出；且此種計算結果亦確與實驗

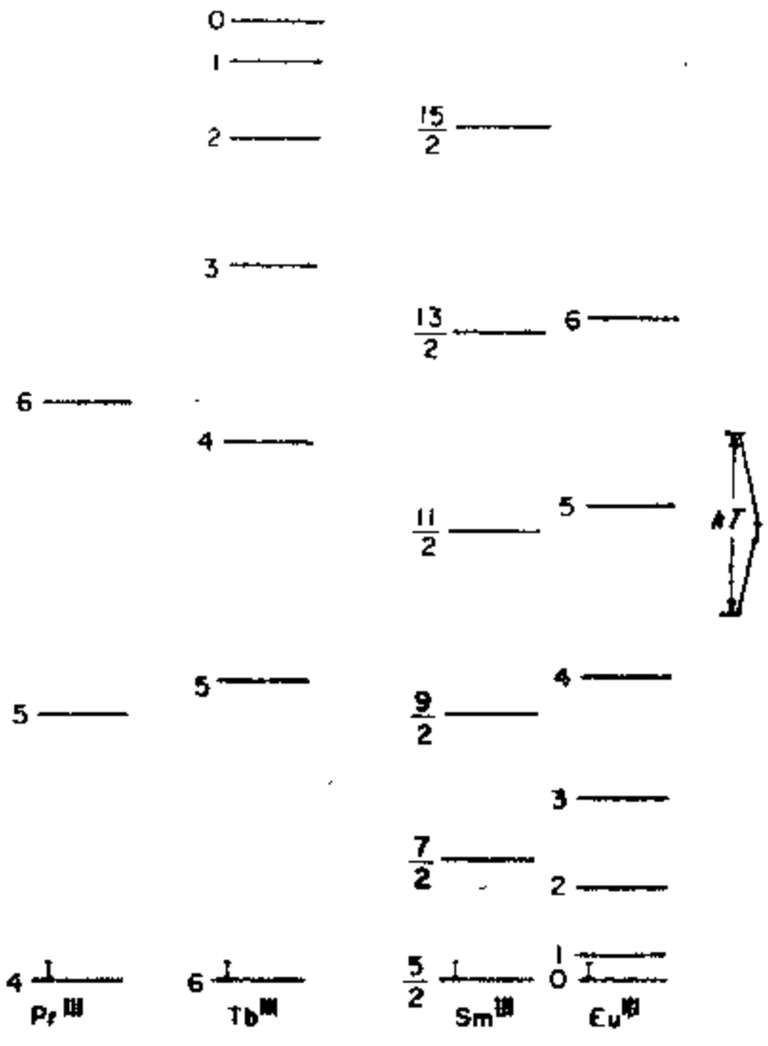


圖 31-1　數種三價鑭系離子之 J 態：(a)以 kT 爲標準，二者之 J 態分開較寬擴。(b)另二者之 J 態與 kT 同級或較 kT 爲小之分開。

值極相符合（僅兩個例外）（圖31-2）至於Sm^{3+}及Eu^{3+}，因其第一激動J態，頗接近基態（甚至Eu^{3+}之第二及第三激動態亦接近基態）（圖31-1b），遂致此態在平常溫度時被顯著佔用。由于激態較基態有較高之J值，故實際之磁矩高於僅由基態所計算者。若將諸激動態被佔用情形一併考慮計算之，結果與實驗值極相符合（圖31-2）。

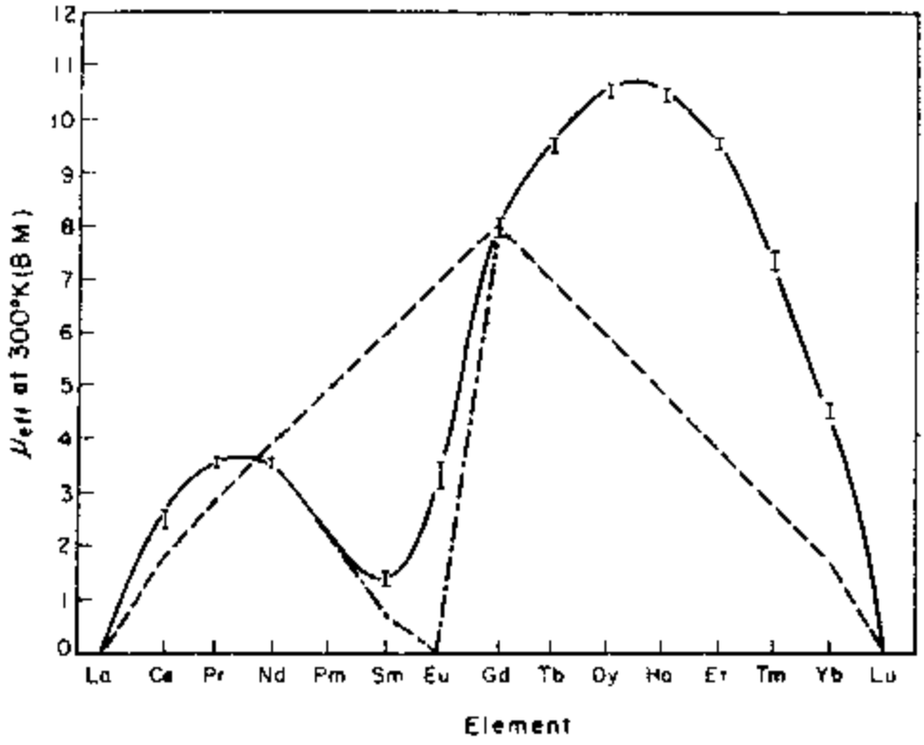


圖31-2　鑭系M^{3+}離子在300°時有效磁矩（BM）實驗值及計算值。I爲各實驗值範圍；—— 綫爲依各適當J基態所得之計算值，並考慮Sm及Eu之不正常性；—·—·—爲不考慮Sm及Eu之不正常性所獲之計算值；- - - - - 爲依純自轉之計算值。

於茲應強調者，爲依J值所獲之磁性與依S值所獲者有差異；後者爲純自轉性，用於許多正規過渡元素時可獲頗佳之近似值。關于在f^0，f^7，f^{14}等組態情形中，因無軌域角動量（J＝S），故兩種處

理方法可獲相同答案。又關于鑭系元素，外磁場既不能將自由離子之各譜項發生顯著分開，亦不能困阻其軌域角動量。

因爲 f 軌域與離子之周圍遮蔽頗厚，以致自 f^n 組態所形成之各態，被外磁場分開之程度僅達～ $100\,cm^{-1}$，因之，當 f^n 組態之一個 J 態至另一個丁態所發生之電子過渡（稱爲 $f-f$ 過渡）時，其吸收譜帶極爲尖峻。與自由原子者相似，而與 $d-d$ 過渡者甚爲不同。實際上在鑭系離子之可見光及近紫外光譜中，出現之所有吸收帶皆有類似綫狀之特性。然而，在某些例證中亦發現頗寬之譜帶，此被認爲在過渡中一個 f 電子被激動至較外層之 d，或 s，p 軌域。由於此等較外層之能階可被外磁場增廣甚大，故此種過渡所形成吸收譜帶之寬度，應歸因于此等上部能態（upper state）之寬度。另有某些寬譜帶，[1] 係由於還原性配基對金屬之電荷轉移所致。

茲將三正價離子之顏色及電子基態臚列于表 31-2 中。請注意其巧妙排列，爲強調La—Gd 與Lu—Gd兩系列，在顏色上有巧合之重複，誠如上述討論所示，由於顏色係來自 $f-f$ 過渡，實際上與離子環境無關。

表 31-2　M^{3+} 離子之顏色及電子基態

離子	基態	顏　色	離子	基態
La	$^1S_0$	無　色	Lu	$^1S_0$
Ce	$^2F_{5/2}$	無　色	Yb	$^2F_{7/2}$
Pr	$^3H_4$	綠　色	Tm	$^3H_6$
Nd	$^4I_{9/2}$	淡紅色	Er	$^4I_{15/2}$
Pm	$^5I_4$	桃紅色黃色	Ho	$^5I_8$
Sm	$^6H_{5/2}$	黃　色	Dy	$^6H_{15/2}$
Eu	$^7F_0$	淺紅色	Tb	$^7F_6$
Gd	$^8S_{7/2}$	無　色	Gd	$^8S_{7/2}$

[1] J. C. Brans, J. Chem. Soc., 1964, 3880.

31-7 金 屬

較輕之金屬（La，Ce，Pr，Nd，Gd）之製備，可於1000°或更高溫度時，以鈣還原彼等之三氯化物而得之，但其他如Tb，Dy，Ho，Er，Tm，Y等之製備，則因三氯化物太易揮發，故改用三氟化物。Pm可用鋰還原PmF_3而製得。Eu，Sm，Yb 等之三氯化物被還原時，僅生成二鹵化物。但此等金屬能於高溫時，用鑭還原其倍半氧化物（M_2O_3）而製得之。

此等金屬皆爲銀白色，化性極活潑。在空氣中皆甚易變污，又皆易燃燒生成M_2O_3（僅鈰生成CeO_2爲例外）。週期表中釔在鑭系之上，而其對於空氣則有顯著之抗拒性，甚至高達1000°仍然，蓋由於構成氧化物薄膜故也。[2] 諸金屬與氫作用皆爲放熱反應，惟常需加熱至300－400°以引發之生成物爲MH_3及MH_2等相，常係缺陷狀態，具顯著之熱安定性，有些甚至可達900°。MH_2相具有氟石結構，爲類似塩類之性質，屬於離子型而非格隙型氫化物（interstitial type hydride）。其易與氧及水作用，又約在800°時與NH_3作用可生成氮化物。[3] 在高溫時諸金屬皆易與碳、氮、矽、磷、硫、鹵素以及其他非金屬作用。又彼等皆可與水直接作用放出氫，低溫時反應緩慢，而熱之則快速，彼等之標準電位皆高（表31-1），與彼等之正電性特徵相符合。

---

[2] H. J. Borchardt, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 711 (1964).

[3] D. E. La Valle, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 930 (1962).

表 31-3　鑭系元素之標準電位

元　素	E^0（v）	元　素	E^0（v）
La	−2.52	Tb	−2.39
Ce	−2.48	(Y	−2.37)
Pr	−2.47	Dy	−2.35
Nd	−2.44	Ho	−2.32
Pm	−2.42	Er	−2.30
Sm	−2.41	Tm	−2.28
Eu	−2.41	Yb	−2.27
Gd	−2.40	Lu	−2.25
		(Sc	−1.88)

諸金屬之原子體積（atomic volume）密度以及其他若干性質，除 Eu，Yb，（偶爾 Sm，Tm）以外，其餘則爲平穩之改變，例如：圖 31-3 所示之原子體積及氣化熱等曲綫，有偏差之元素，顯然爲二價態趨勢最大者。故認爲此等元素對于傳導能帶（conduction band），僅供應兩個電子，遂有較大之果心，致結合力變低。

銪（Europium）及鐿（Ytterbium）在 −78° 時可溶于液態氨，生成藍色溶液（參閱鹼金屬及鹼土金屬），但釤（samarium）則不溶。[8a]

[8a] R. Catherall and M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., 1965, 3763.

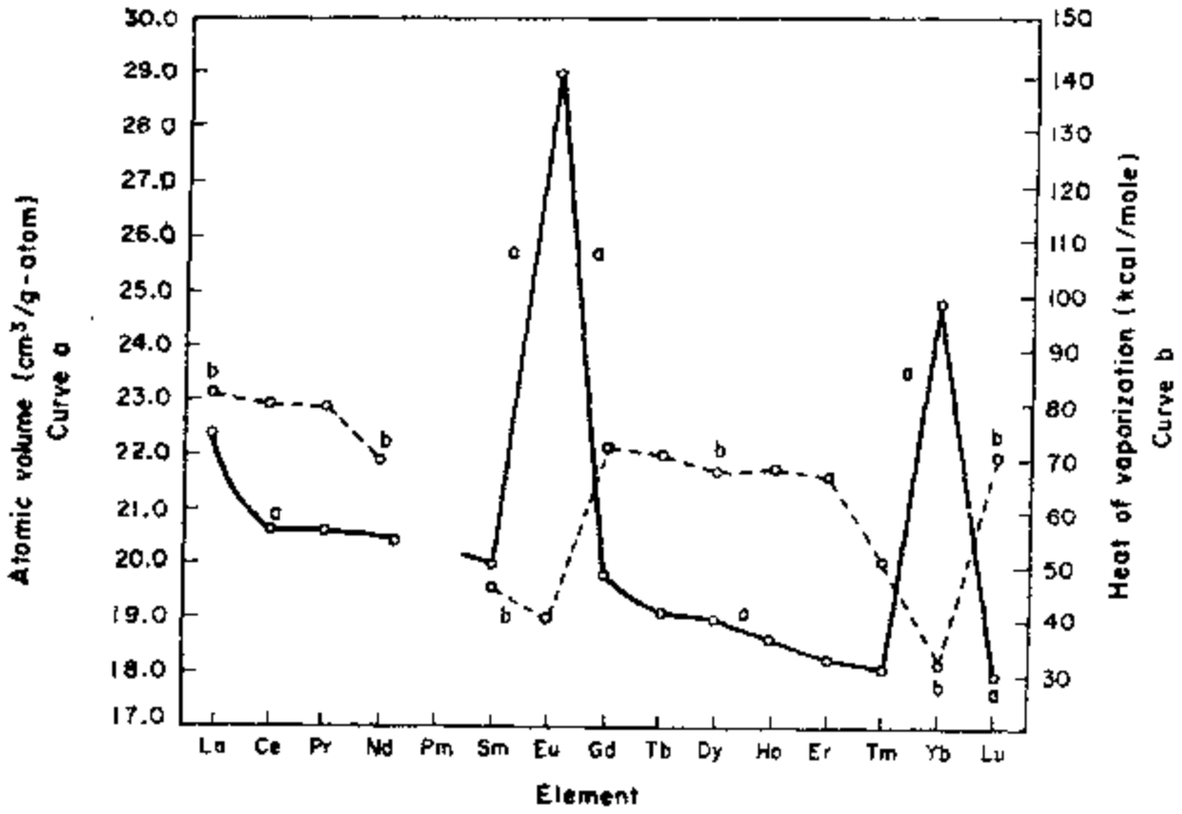


圖 31-3　鑭系金屬之原子體積（曲綫a）及氣化熱（曲綫b）。

三價態鑭系元素及釔之化學

31-8 概　論

三價態爲所有鑭系元素之特性。彼等可構成氧化物M_2O_3與Ca，Sr，Ba 族氧化物類似，能自空氣中吸收二氧化碳及水，分別生成碳酸塩及氫氧化物。$M(OH)_3$ 爲明確之化合物，具六角結構，並非全爲含水氧化物。諸氫氧化物之鹼性隨原子序之增加而遞降，應係離子半徑漸減之故。彼等能自水溶液中被氨或稀鹼液所澱出，爲膠狀沉澱。但彼等並非兩性化合物。

在鹵化物中，氟化物因其不溶解性而特別重要。加氫氟酸或氟離子於鑭系離子溶液，甚至在3MHNO$_3$溶液中，可沉澱出氟化物，爲鑭系離子之特有檢驗法。諸氟化物尤其是較重之鑭系元素者，在過量HF由於生成錯離子而有微溶性。彼等可溶於飽和硼酸之3NHNO$_3$中，因能生成BF_4^-將F^-移去之故。至於氯化物則可溶於水，並能結晶出水合物。加熱水合物失去HCl（生成MOCl）較失去水爲易，故不易自水合氯化物製取無水物。（但鈧及鈰則分別生成Sc_2O_3及CeO_2）。至於無水氯化物之最佳製法，則爲將氧化物（或草酸塩等等）與氯化銨加熱約300°而得之

$$M_2O_3 + 6NH_4Cl = 2MCl_3 + 3H_2O + 6NH_3$$

關于溴化物及碘化物之化學，皆頗似氯化物者。

許多含氧酸之鑭系塩類，例如硫酸塩、硝酸塩、過氯酸塩、溴酸塩……等等，皆爲已悉者。彼等大都溶于水，並可結晶出水合物。然碳酸塩、磷酸塩、草酸塩則不溶，且自稀硝酸溶液沉澱草酸塩之作用，爲定量者；係分離鑭系之特有步驟；灼熱之，變爲氧化物，可用作鑭系之重量分析法。此種草酸塩沉澱之實際本質與狀況有關；[4] 在硝酸溶液中主要爲Hox^-離子，加銨離子可生成複塩$NH_4Mox_2 \cdot yH_2O$（y＝1或3）；在中性溶液中草酸銨可使較輕之鑭系元素生成正草酸塩，但與較重者則生成混合物。以0.1*N* HNO_3洗複塩可生成正草酸塩，並有若干離子。

複塩類極爲常見，其最重要者爲硝酸複塩及硫酸複塩，例如：$2M(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$，$M(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$，$M_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$等。後一類型硫酸複塩之溶解度，粗略分爲二組，即鈰組La－Eu及釓組Gd－Lu及Y。鈰

[4] M. F. Barrett, T. R. R. McDonald and N. E. Topp, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 931 (1964).

組者僅極微溶于硫酸鈉，而釔組者則頗爲溶解。因之，能將鑭系元素頗爲快速的分離爲兩組。在往昔每應用種種硝酸複塩，以分步結晶法，作進一步之分離。

鑭系元素除與氧及鹵素結合外，並可與其他非金屬及類金屬（metalloid）構成許多明確化合物。彼等之一般製法，爲在高溫時由元素直接結合之。諸如M_2S_3（但鈰則無此種硫化物），M_2Se_3，M_2O_2S 等。彼此之氮化物（MN）磷化物（MP），砷化物（MAs），銻化物（MSb），鉍化物（MBi）等，皆爲NaCl 結構。另MB_6及MB_4型之硼化物，以及各種碳化物（carbide）與前述之MH_2及MH_3等相，亦皆明悉其特性。就整個鑭系元素而言，偶而亦有某些差異；譬如碳化物M_3C，爲 *ccp* 晶格，惟碳有短缺之情形；此種碳化物Sm－Lu 諸元素可構成之，而La，Ce，Pr，Nd等則否。又鹵化物方面，在鑭系列中部之數元素，亦發生改變結構之情形；譬如碘化物在系列之初者，爲斜方晶系，而與系列之末所構成者，則爲六角晶系。鋼系元素三溴化物具有相似之改變，其中$NpBr_3$ 實際爲同質二形（dimorphic）者。[5]

水合M^{3+} 離子可稱爲水解：

$$[M(H_2O)_n]^{3+}+H_2O=[M(H_2O)_{n-1}(OH)]^{2+}+H_3O^+$$

水解之趨勢係隨原子序之增加而增加，此應爲半徑收縮所致。鈧及釔有相似情形，[6] 優先生成MOH^{2+}，亦可構成$M_2(OH)_2^{4+}$離子；然而Ce^{3+}僅1%之水解，[7] 無沉澱產生，其主要平衡似爲：

$$3Ce^{3+}+5H_2O\rightleftharpoons Ce_3(OH)_5^{4+}+5H^+$$

與 *d* 一區過渡元素相較，鑭系元素僅構成極少數之錯合物；且彼

---

[5] L. B. Asprey, T. K. Keenan and F. M. Kruse, Inorg. Chem., 3, 1137 (1964).

[6] G. Biedermann and L. Ciavatta, Arkiv Kemi, 22, 233 (1964).

[7] G. Biedermann and L. Newman, Arkiv Kemi, 22, 303 (1964).

等幾皆係與氧化合物結合而成，此係部分的由於不能利用 f 軌域，以形成混成軌域增強共價鍵；另因鑭系離子（半徑0.85－1.06A）較過渡元素者（例如Cr^{3+}及Fe^{3+}半徑爲0.60－0.65A）爲大，此將降低靜電引力。彼等唯一安定之錯合物類，且甚爲常見或重要者，係與鉗合配基所構成；β－二酮類例如乙醯基丙酮(acetylacetone)，二苯甲醯基甲烷（dibenzoylmethane），噻吩甲醯基三氟丙酮（thenoyltrifluoroacetone）等，能構成化合比量爲M(β-二酮)$_3$之錯合物，通常係與溶劑結合而結晶之，且配位數或係高於6。又利用某些錯合劑，例如在有濃塩酸存在之磷酸三丁酯（tributyl phosphate），可將鑭系離子自水溶液中萃入有機溶劑。鉗合配基能構成水溶性錯合物者，爲醇酸（hydroxo acid）類例如酒石酸或檸檬酸；以及$RN(CH_2COOH)_2$，$N(CH_2COOH)_3$，$EDTAH_4$等類型之種種胺基酸。雖然有些錯離子顯示八面體結構，但較高配位數如在$[Nd(H_2O)_9](BrO_3)_3$中，以及某些8－，9－，10－配位物種，皆獲得確證；[8] 例如$[Euacac_4]^-$及$[La(OH_2)_4EDTAH]\cdot 3H_2O$。又某些鑭系托平酮化物（lanthanide tropolonate）之不溶性，認爲由于交叉連結以致配位超過6，甚至鈧亦能構成8－配位之托平酮離子，ScT_4^-。[9a]

由于鑭系元素爲強正電性者，彼等沒有（或甚少）趨向與 π－鍵結配基構成錯合物；但1，10－啡囉啉則能生成$[phen_2MCl(H_2O)]Cl_2$及$[phen_3M](SCN)_3$，皆不溶子有機溶劑，但可被水分解。[10]

---

[8] M. D. Lind, B. Lee and J. L. Hoard, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1611, 1612(1965).

[9] L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson and J. C. Cairns, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5117(1964); [b] H. Bauer, J. Blanc and D. L. Ross, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5125(1964); [c] E. L. Muetterties and C. M. Wright, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4706(1965).

[10] F. A. Hart and F. P. Lanning, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 579(1964).

又聯吡啶錯合物〔dipy$_2$M(H_2O)$_n$〕可自氯化物及硝酸塩之乙醇溶液製得之。此等鉗合物中有若干爲螢光性，[9b] 尤以含四（β—酮烯醇式）陰離子（tetra（β—ketoenolate）anion）者爲甚，如{Eu(PhCOCHCOPh)$_4$}$^-$；或有閃光性，並或有適于雷射（laser）操作之性質。又經錪活化之釩酸釔（yttrium vanadate）可用作彩色電視映像管之紅色磷光質。

由于對鉗合物如2—甲基吡啶亞胺基乙酸(2-picolyliminoacetic acid)之研究，[11] 認爲N— 供體之親和力約與OH^-相埒。

含硫配基之唯一錯合物類，爲甚易水解之叁一胺基二硫代甲酸塩類（tris-dithiocarbamate）。

關于零價化合物之僅有例證，爲Sc及Y之叁一聯吡啶化物(tris dipyridyls)，係於THF中以Li還原相應之氯化物而製得。[12]

關於有機化合物，除環戊二烯化物如$(C_5H_5)_3M$，$C_5H_5MCl_2$ 3THF，$(C_5H_5)_2MCNC_6H_{11}$等以外，[13] 尚無所悉。彼等對熱極安定，然對於空氣則敏感；在眞空中約於～200° 時可昇華，雖然推測似爲分子性，但彼等爲離子性，磁矩與M^{3+}離子本身者相似，惟彼等之結構仍屬未悉者。關於Eu及Yb已悉彼等有二價態物種。

31-9 鑭系元素之分離

在離子交換法問世之前，稀土元素之分離，即令爲少量，亦係極

[11] L.C.Thompson, Inorg. Chem., 3, 1015(1964).

[12] S.Hertzog and K.Gustav, Z.Naturforsch., 176, 62(1962).

[13] E.O.Fischer and H.Fischer, J.Organomet. Chem., 3, 181(1965); Angew Chem. (Internat.), 4, 246(1965).

辛苦之工作。曾歷經多年所採用之唯一方法，爲分步結晶或分步分解，但隨後予以改善，係先將Ce（以Ce^{IV}態）及Eu，Sm，Yb等（皆以二價態）析出。所有此等手續除特殊情況（如Eu之析離）外，皆被離子交換樹脂分離法所代替。鑭系元素三價態之化學，雖幾乎相同，但在程度上有稍微之差別，即自La至Lu（Y可介于Dy及Ho之間）爲有規則之改變。離子交換分離法即基于一種現象：離子之大小作規則性漸降，結果鹼性度漸降；意即與配基結合時，隨原子序之增加作規則性增強。此現象之最先應用，爲鑭系（III）離子之水合半徑隨原子序之漸昇而增大；由於陽離子與交換樹脂之陰離子性位置的結合，似爲陰性位置與水合陽離子作靜電吸引，故發現離子之水合半徑大者，其結合即較弱。因之，當含有數種離子之溶液緩慢通過陽離子交換樹脂柱筒時，僅憑此效應即可將鑭系（III）離子分開，較重者首先流出。此種狀況可用下列平衡表示之

$$3H^+_R + M^{3+}(aq) = M^{3+}_R + 3H^+(aq) \quad K = \frac{[H^+(aq)]^3}{[H^+_R]^3} \cdot \frac{[M^{3+}_R]}{[M^{3+}(aq)]}$$

此處H^+_R及M^{3+}_R分別代表氫離子及鑭系離子對樹脂之結合，由于$[M^{3+}_R]/[M^{3+}(aq)]$因原子序之漸昇而漸降，致常數值漸減小。

利用交換樹脂對於水合離子之優惠不同，所完成之分離作用，能應用錯合物於適當pH時，使其增強之。EDTAH$_4$及其他多種羥基羧酸或胺基酸皆可應用，但實驗室分離法，則檸檬酸塩在pH 2.8—3.4時爲適當之溶離劑（eluant）。鑭系離子以氯化物溶液注於柱筒之頂部，因較重的兩個鑭系離子具較小之半徑，致有較大之水合半徑，遂使與樹脂結合趨勢較小，且較小之半徑可構成較強之錯離子，終致增強對於水相之優惠。圖31-4顯示一種陽離子交換樹脂之標準溶離作用。關於鑭系及錒系兩類元素之離子交換程序，將於第1401頁作進

一步討論之。現在大型柱筒之技術，已可將鑭系元素分離極純狀態並能以公斤計量之。

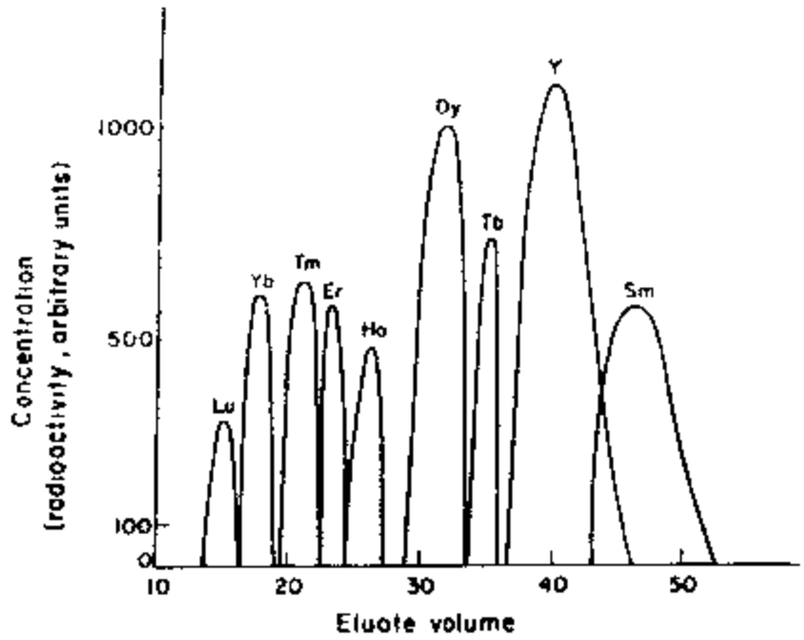


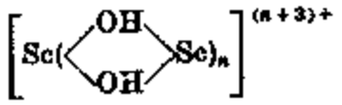
圖31-4　利用Dowex-50 號柱筒及緩衝之檸檬酸銨溶液爲溶離劑，分離鑭系離子之標準溶離曲綫圖。溶離劑體積（ eluate volume ）係以轉動型試料接收器之試料管號數表示之。濃度係以示踪劑放射性強度而測定之。

應用溶于煤油或其他安定性溶劑之磷酸三丁酯(butyl phosphate)，雖然甚易自硝酸溶液中將硝酸鈰(IV)（以及Zr，Th，Pu等之+4硝酸塩）萃出之，因而快速與+3鑭系離子分開；但三價態之鑭系硝酸塩，亦能於適當情況下被各種磷酸酯類或酸類萃出之。在固定狀況下之被萃取性，得因原子序之增加而增大；又在強酸或硝酸塩之濃液中，被萃取性亦較大。

鈁之化學

鈧之電子組態爲〔Ar〕$3d\,4s^2$，與鋁爲同類，但在性質上顯然鹼性較強。又其在許多方面與　及鑭系相似，惟鈧(III)離子半徑較小（～0.70A，與　及鑭系之0.85－1.06範圍相較），即化學上有若干差異之處。鈧 並非稀有元素，而如砷之普遍，自然界存量爲硼之兩倍，但其全部化學並未詳悉；部分原因爲元素之製得量欠豐，亦因純態之製備，迄近仍屬困難。鈧僅有三價態，能生成氧化物Sc_2O_3，鹵化物ScX_3，氧鹵化物ScOX，以及許多含氧酸塩類。其正二價態之可能性曾經愼予檢定之，而迄未證明其存在。

鈧離子較小，故水解趨勢遠較鑭系離子爲大；曾顯示有31-1型之聚合物，其鏈之長度隨pH之增大而增加。



(31-I)

此可能由於鈧與鋁及第一過渡系元素有密切關係，致鈧離子構成錯離子甚較鑭系者爲易；因之，在其過氯酸溶液中加Cl^-離子，可構成錯離子$ScCl_2^+$及$ScCl^{2+}$等。[14]

茲列舉鈧與三價鑭系離子之重要差異如下：

1. 鈧可構成硫酸複塩$K_2SO_4\cdot Sc_2(SO_4)_3\cdot nH_2O$，此塩極不溶子$K_2SO_4$溶液。其亦能以氟化鉀複塩及酒石酸銨複塩而沉澱，又可被磷酸氫二鈉沉澱之。

2. 在有硫氰離子存在時，能生成黃色硫氰塩$Sc(NCS)_3$，此塩能被萃入乙醚中。

3. 鈧之噻吩甲醯基三氟丙酮錯合物（thenoyltrifluoroacetone

[14] G. L. Reed, K. J. Sutton and D. F. C. Morris, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1227(1964).

complex），可自其pH 1.5—2.0之水溶液，萃入以苯爲溶劑之過量TTA中；此爲與相應之鑭系錯合物不同之處。又鈧之8—羥喹啉鉗合劑化物（oxine chelate），以氯仿萃取時，在一次採作中亦能獲定量之萃取作用。鈧之乙醯基丙酮化物在～200° 時可昇華，但鑭系者則爲熱分解。

4. 鈧雖不能構成明確之氫氧化物，僅可生成水合氧化物$Sc_2O_3 \cdot nH_2O$；但已發現含OH之一種水合氧化物，ScO(OH)，結構與AlO(OH)相似。此“氫氧化物”易溶于濃NaOH，並且能結晶出$Na_3[Sc(OH)_6] \cdot 2H_2O$；此種錯合物在NaOH濃度小于8M之溶液中可水解。氧化鈧之鹼性較氧化鋁爲強，但弱於鑭系氧化物。設其氧化物與Li_2O或Na_2O共熱，可生成易水解之化合物$Li(Na)ScO_2$。

當然，鈧與鑭系元素有許多類似之處。例如，草酸塩、磷酸塩、碳酸塩、氟化物等皆不溶于水。但氟化物易溶于過量HF或NH_4F中，有明確之氟錯離子存在，例如ScF_6^{3-}。其氯化物$ScCl_3$之昇華溫度，甚低於鑭系氯化物者，但$ScCl_3$之蒸氣爲單體分子，無Friedel-Crafts之催化活性（不同於揮發性$AlCl_3$之處）。

Ⅳ 氧化態

31-10 鈰(Ⅳ)

鈰爲鑭系中唯一能以正四價態，安定存在於水溶液及固態化合物者。常用鈰及亞鈰以表示Ⅳ及Ⅲ兩種價態，現已知悉之Ce^{IV}固態化合物，計氧化物CeO_2，含水氧化物$CeO_2 \cdot nH_2O$，氟化物CeF_4等。CeO_2之純淨者爲白色，其製備法，係於空氣中或氧氣中，加熱

金屬鈰或Ce(OH)$_4$或下列任一一種含氧酸Ce^{III} 塩如草酸塩、碳酸塩、硝酸塩而獲得之。其爲頗安定之物質，強酸或強鹼皆不能與之作用。但能溶于含還原劑（H_2O_2，Sn^{2+} 等等）之酸中，因而生成Ce^{III}溶液。水合氧化鈰$CeO_2 \cdot nH_2O$，係加鹼于Ce^{IV}溶液而製得，爲黃色膠狀沉澱，頗易溶于酸。CeF_4爲在室溫時以氟處理無水$CeCl_4$或CeF_3而製得。其對於冷水相當安定，在200－300°時，氫又將其還原爲CeF_3。

溶液中 Ce^{IV} 之製備，可用極強之氧化劑，例如過氧二硫酸塩或鉍酸塩在硝酸中，處理Ce^{III} 溶液。Ce^{IV} 之水溶液化學與Zr及Hf相似，尤其四價鑭系元素爲甚。因之，Ce^{IV}所構成之磷酸塩類皆不溶于4N NHO_3，碘酸塩不溶于6N HNO_3，草酸塩亦然。磷酸塩及碘酸塩沉澱作用，可用作自三價鑭系元素分離出Ce^{IV}。又以磷酸三丁酯及類似之溶劑將Ce^{IV} 萃入有機溶劑中，亦甚較M^{III} 鑭系離子爲易速。

高電荷之 Ce^{4+} 離子，有構成水合物之顯著趨勢；其水合離于$[Ce(H_2O)_n]^{4+}$ 且爲一種頗強之酸。因之，除非在極低之pH時，鈰離子將有相當之水解及聚合作用；$[Ce(H_2O)_n]^{4+}$離子可能僅存在於濃過氯酸溶液中。如在其他酸中，無疑的發生陰離子之配位作用。此對於Ce^{IV}/Ce^{III} 耦之電位與酸（媒劑）之本性有關，提供了合理解釋，茲列舉有關數字如下：

$$Ce^{IV} + e = Ce^{III} \qquad E^0 = +1.28\ (2M\ HCl),$$
$$+1.44\ (1M\ H_2SO_4),$$
$$+1.61\ (1M\ HNO_3),$$
$$+1.70\ (1M\ HClO_4)$$

將其在硫酸中之電位與水氧化作用之電位相比較

$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O \qquad E^0 = +1.229$$

顯示通常用於分析上之Ce^{IV}酸溶液，爲不太穩定者。水之被氧化雖有動力學上之控制，但能被新鮮之玻璃表面暫時催化之。[15]

Ce^{IV}易生成複塩，其最知名者爲硝酸銨，$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$，能自硝酸溶液中結晶之。$Ce^{IV}$有很多陽錯離子或陰錯離子，且無疑的可存在于溶液中，但能分離出來者則屬少數。例如：在許多複塩中雖有陰錯離子存在，但如上之例中，仍不能確定其爲$Ce(NO_3)_6^{2-}$。然而，Ce^{IV}雖可將濃塩酸氧化爲Cl_2，但CeO_2與HCl在二氧陸圜（dioxane）中反應，則生成橙色針狀之$H_2CeCl_6 \cdot 4C_4H_8O_2$。又$CeCl_6^{2-}$吡啶塩（pyridinium salt）之安定性，足可在120°於眞空中乾燥之。

此種啶吡塩能用于製鈰之烷氧基化物

$$(C_5H_5NH)_2CeCl_6 + 4ROH + 6NH_3 = Ce(OR)_4 + 2C_5H_5N + 6NH_4Cl$$

其異丙氧基化物（isopropoxide）爲一種結晶固體，在170°時可於眞空中昇華；但由異丙基化合物與酒精交換，所製備之其他烷氧基化物，皆爲不揮發性者，想係以Ce—O(R)—Ce爲橋而聚合之。至於氟錯合物如Na_2CeF_6及Cs_3CeF_7等，能由$M^ICl + CeO_2$之氟化作用而製得之。

31-11 鐠(Ⅳ)（Praseodymium）

現僅悉少數鐠(IV)之固態化合物。Pr—O體系有一種甚複雜之相圖；於空氣中加熱鐠塩，可獲得一種黑色物質，其組成約爲Pr_6-

[15] D. Grant, I. Inorg. Nucl. Chem., 26, 335(1964).

O_{11}；但相信爲 $Pr_{35}O_{58}$ 或 $Pr_{22}O_{39}$，類似Tb 之中間性氧化物（第31-12 節內）有若干氧位置空虛着，爲理想 $M_{22}O_{64}$ 相之衍生物質。於100 atm及500° 狀況下，加熱氧與細粉狀 PrO_n（$n=2$）約8—12小時，能製得 PrO_2，爲氟石結構。甚至應用臭氧，亦不能製得Pr（IV）態以外之Pr—O化合物。PrF_4 不能由 PrF_3 之氟化作用製之，但在混合體系中可由氟化作用製得 Pr^{IV} 態，例如，鹼金屬氟化物與鐠塩作正確化合比量之混合，再於 300 — 500° 以氟處理時，可獲 $NaPrF_5$，Na_2PrF_6，K_2PrF_6，$RbPrF_6$，$CsPrF_6$ 等化合物。在此等化合物中Pr 之四價態，曾被磁性、光譜、以及 X 一射綫等數據證明之。

Pr^{IV} 爲一種極強之氧化劑，其 Pr^{IV}/Pr^{III} 耦之電位，估計約爲 +2.9 v，此種電位顯示 Pr^{IV} 能氧化水，故 Pr^{IV} 之不能存在於水溶液中，並不令人驚疑。Pr_6O_{11} 溶于酸可生成水合 Pr^{III}，並依所用之酸類不同，而放出氧、氯等等。

另有若干證據，顯示如 N_2O_5 及 O_3 作用于 PrO_2，可部分的生成 $Pr(NO_3)_4$。[16]

31-12 鋱(Ⅳ)（Terbium）

鋱（Ⅳ）之化學與 Pr^{IV} 者相似，惟所知較少。其 Tb—O體系亦複雜，當鋱或其普通含氧酸塩類在平常狀況下灼熱時，可生成一種氧化物，其成分近似 Tb_4O_7。實際上此化學式（$TbO_{1.75}$）並非所獲安定相之正確式，但係利用小整數將眞正化學式作最接近之表示，其眞正之化學式依灼熱溫度、氧之壓力、冷却速率等而定，其範圍爲 Tb-

[16] J. Soriano and Y. Marcus, Inorg. Chem., 3, 901 (1964).

$O_{1.71}$ — $TbO_{1.81}$。要之，此體系具有非化合比量之特性，關于平均化學式 Tb_4O_7 應爲等量 Tb^{III} 及 Tb^{IV} 之存在。TbO_2 具氟石結構，能於450°時用原子氧氧化 Tb_2O_3 而製得之。無色之 TbF_4 與 CeF_4 及 ThF_4 爲同結構，可於 300 — 400° 時用氣態氟與 TbF_3 反應而製之。亦有報導謂有 M_nTbF_{n+4}（M＝K，Rb 或 Cs；$n \geq 2$）類型之化合物，但資料欠豐。關于 Tb^{IV}/Tb^{III} 之電位尚未估計其數值，但由于溶解任何 Tb^{IV} 氧化物，僅生成 Tb^{III} 於溶液中並放出氧，故信其必定大于＋1.23 v。TbF_4 甚至尚不如 CeF_4 活潑，即令在熱水中反應亦欠快速。

31-13 釹(Ⅳ)（Neodymium）及鏑(Ⅳ)（Dysprosium）

雖然有許多報告，謂製得此二元素之較高氧化物，推想其爲 Nd^{IV} 及 Dy^{IV} 者，但近年之研究則認爲此種論斷爲錯誤的；因甚至以原子氧處理 Nd_2O_3，仍無含 Nd^{IV} 之產物故也。僅於 RbCl 及 CsCl 與 $NdCl_3$ 及 $DyCl_3$ 混合物行氟化作用時，所生之產物中證明有 Nd^{IV} 及 Dy^{IV} 存在；顯然有 Cs_3NdF_7 及 Cs_3DyF_7 等化合物之生成，至少部分的如此。

Ⅱ 氧化態

31-14 銪(Ⅱ)（Europium）

在鑭系之五個二價態元素中，Eu 一直爲最安定者；由於 $Eu^{III}/$

Eu^{II} 耦之電位爲－0.43v，即可爲明證。Eu^{II}之水溶液爲無色，可由Eu^{III}之水溶液被種種還原劑處理而製得之，此等還原劑爲鎂、鋁、鐵、鋅等等。又此種還原作用亦可於電解之汞陰極發生之。其固態鹵化物之製備，常用氫或氨還原固態三鹵化物；亦可行熱分解製得之

$$EuI_3 \rightarrow EuI_2 + \frac{1}{2} I_2(g)$$

其他塩類之製備，可與其鹵化物發生複分解作用而得之。

現已悉甚多含Eu^{II}之化合物，計鹵化物、硫酸塩、磷酸塩、過氯酸塩、氫氧化物、碳酸塩、氧化物、硫化物、硒化物、碲化物等等。其中多數之結構曾獲研究，發現大多數與M^{II}塩類同晶形，尤似Ba及Sr塩。Eu^{II}離子之晶體半徑約爲1.10A（Eu^{III}之r＝0.95A）其氧化物、硫化物、硒化物、碲化物等與一般$M^{II}O$化合物，類似，皆爲NaCl結構。$EuSO_4$結構與$BaSO_4$相同。$EuCl_2$與$PbCl_2$爲同結構，$NdCl_2$亦然（見下述）；$EuBr_2$與$SrBr_2$結構相同，但EuI_2則不同於SrI_2，且其結構尚未詳悉。

Eu^{II}在溶液中爲溫和之還原劑，但其他在化學方面則類似鋇。其氫氧化物可溶於水，故能用不含碳酸塩之氨，自Eu^{II}溶液中將其他鑭系以氫氧化物澱出之。或將Eu^{II}生成硫酸亞銪(europous sulfate)沉澱而移去之。

31-15 釤(II)（Samarium）

Sm^{II}甚較Eu^{II}爲不安定，甚至尚不及Yb^{II}之安定。其標準電位之最近估計約爲－1.55v，此符合其爲極強還原劑之性能；誠如其水溶液之欠安定，即因Sm^{II}可將水還原之故。以鹼金屬汞齊(alkali

metal amalgams）或電解法處理Sm^{III}水溶液，可製得血紅色Sm^{II}溶液。其二價鹵化物可用氫或氨在高溫時還原無水Sm^{III}鹵化物製得之。而SmI_2可由Sm^{III}化合物熱分解製得，但其他鹵化物則不能。Sm^{II}之他種化合物可與其鹵化物之複分解作用製之。要之，所有Sm^{II}化合物由於能被水或氧所氧化，故皆欠安定，但在鈍氣中則可永保安定。

現已悉多種Sm^{II}化合物，計有鹵化物、硫酸塩、鉻酸塩、磷酸塩、氫氧化物、碳酸塩、氧化物等等，並已悉某些化合物之結構。Sm^{II}之離子半徑約爲1.11A。SmO爲NaCl結構。SmF_2爲氟石結構，但易溶于SmF_3中，因之不易獲得純淨者。$SmCl_2$及$SmBr_2$結構與$SrCl_2$及$SrBr_2$相同，但SmI_2則不同於SrI_2，而與EuI_2爲同結構。$SmSO_4$及$SmCO_3$結構與相應之鋇化合物相同。

Sm^{II}化合物在化學性質方面與鋇者相似，惟Sm^{II}具有強還原性耳。

31-16 鐿(Ⅱ)(Ytterbium)

綠色之Yb^{II}離子爲一種強還原劑，在水溶液中即快速被水所氧化。依最近之估計其標準電位約爲$-1.15v$。

一般而論，Yb^{II}較Sm^{II}爲安定，但顯然較Eu^{II}爲差。其在水溶液中之製備，主要爲Yb^{III}在汞或鉛汞齊陰極之電解還原作用，或用鋰汞齊之電解作用。

現已知之固態化合物，計爲鹵化物、硫酸塩、碳酸塩、氧化物、硫化物、硒化物、碲化物等等。彼等之製法，與上述之Eu^{II}及Sm^{II}化合物者相同。在無空氣及水存在時，固態Yb^{II}之塩類皆安定。其

氧化物、硒化物、碲化物等爲NaCl結構，碳酸塩與$BaCO_3$結構相同。其硫酸塩結構類同$CePO_4$。氟化物爲氟石結構，但與 EuF_2 及 SmF_2 相似，即甚溶于其三氟化物，可能迄未製得純態者，$YbCl_2$及$YbBr_2$之結構尚未詳悉，而YbI_2與CdI_2爲同結構。Yb^{II}之離子半徑約爲0.93 A。

31-17 銩(II)（Thulium）及鉕（II）

此等二價物種極不安定且稀少。僅於近期方獲得彼等存在之證據。關於Tm^{II}過去雖有若干不太確切之證明，但於1959年，以Tm在500-600°時還原TmI_3而製得TmI_2，可爲Tm^{II}存在之唯一明確證據。此種碘化物類似YbI_2具有CdI_2結構。Tm^{II}爲一種極強之還原劑，與水反應劇烈；其標準電位相信較−1.5 v爲更負。

研究NdX_3—Nd體係，顯示除$NdCl_2$之外，尚有中間產物如：$NdCl_{2.27}$；$NdCl_{2.37}$，$NdI_{1.95}$等存在。[17]其黑色之氯化物及紅紫色之碘化物皆對空氣敏感，並可與水反應。磁性之測定證明有Nd^{2+}離子（$4f^2$）之存在。$NdCl_2$與$SmCl_2$及$EuCl_2$類似，皆具有$PbCl_2$結構。

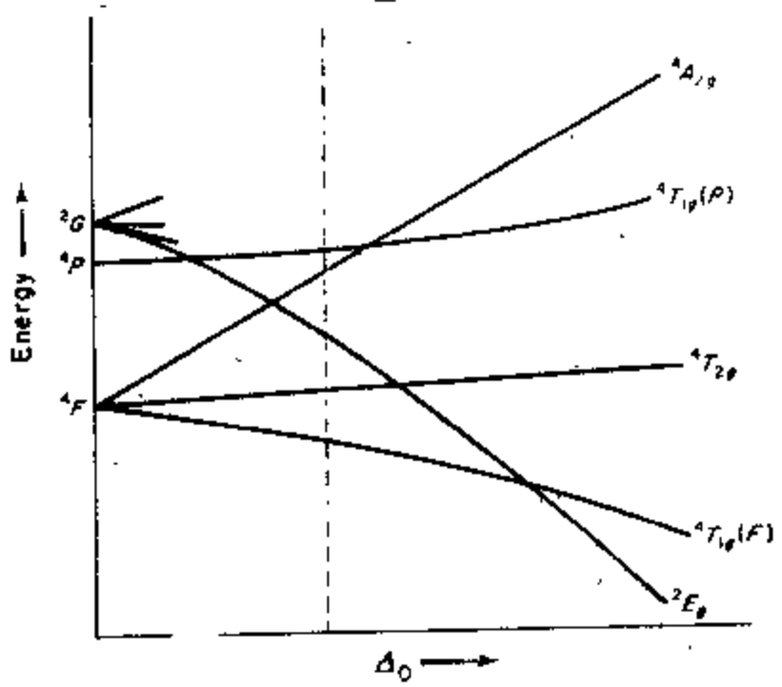
31-18 其他二鹵化物

將La，Ce，Pr，Gd等之碘化物，分別與各該金屬混合而熔融

[17] R. A. Sallach and J. D. Corbett, Inorg. Chem., 3, 993 (1964).

之，能製得化合比量爲 MI_2 之固態化合物。[18] 然而，彼等並不含 M^{2+} 離子，而爲金屬性質。關于 LaI_2，曾經證明此物質必須視爲 $La^{3+}(I^-)_2e$，具有奇數價電子位於傳導能帶（conduction band），推測爲金屬軌域對碘離子之重疊而構成。此物質與一硫化物（例如金黃色之LaS）及炔化物（acetylide）相似，後二者亦可爲類似之 $M^{3+}(S^{2-})e$ 及 $M^{3+}(C_2^{2-})e$ 化學式，因彼等皆有類似金屬之導電性故也。然而，Gd 似生成一種氯化物 $GdCl_{1.8}$，其含有若干還原態Gd 物種，並有證明顯示 Ce^{3+} 及 Pr^{2+} 能存在于晶格中。在 Sc—$ScCl_3$ 之熔體中，則不能證明有較低之價態。[19]

參 考 資 料



[18] J. E. Mee and J. D. Corbett, Inorg. Chem., 4, 88 (1965).

References

Asprey, L. B., and B. B. Cunningham, *Prog. Inorg. Chem.*, **2**, 267 (1960). Unusual oxidation states of some actinide and lanthanide elements

Boyd, G. E., *J. Chem. Educ.*, **36**, 3 (1959). Promethium.

Cunningham, B. B., *Rare Earth Research*, E. V. Kleber, Ed., Macmillan, New York, 1961, pp. 127–134. Comparison of lanthanide and actinide chemistry.

Eyring, Le Roy, ed., *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, Pergamon Press, London, 1964. Reviews on extraction, solution chemistry, magnetic properties, analysis, etc.

Moeller, T., *The Chemistry of the Lanthanides*, Reinhold, New York, 1963. An introductory treatment, but authoritative and thorough at its level.

Nachod, J. F., and C. E. Lundin, *Rare Earth Research*, Gordon and Beach, New York, 1962. Conference proceedings.

Prog. Sci. Tech. Rare Earths, Vol. 1, McMillan, New York, 1964. Various articles on alloys, separations, etc.

Rare Earths. Special report, *Chem. and Eng. News*, 1965, May 10th, page 78. General survey of mining economics and uses.

Spedding, F. H., and A. M. Daane, Eds., *The Rare Earths*, Wiley, New York, 1961. Contains detailed discussions of occurrence, extraction procedures, preparation, and properties of metals and alloys; also describes applications.

Taylor, M. D., *Chem. Rev*, **62**, 503 (1962). Preparation of anhydrous lanthanide halides.

Topp, N. E., *J. Less Common Metals*, **7**, 411 (1964). Review on lanthanide separations.

———, *The Chemistry of the Rare Earth Elements*, Elsevier, New York, 1965.

Trifonov, D. N., *The Rare Earth Elements*, Macmillan, New York, 1964. A cursory general treatment, emphasizing historical development.

Vickery, R. C., *Analytical Chemistry of the Rare Earths*, Pergamon Press, London, 1961.

———, *Chemistry of the Lanthanons*, Academic Press, New York, 1953. A general account of the elements.

———, *Chemistry of Yttrium and Scandium*, Pergamon Press, London, 1960.

Wybourne, B. G., *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Wiley, New York, 1965. Comprehensive discussion of atomic spectra and especially of spectra of salts.

Yost, D. M., H. Russell and C. S. Garner, *The Rare Earth Elements and Their Compounds*, Wiley, New York, 1947. A classical book containing early references; still of value.

第三十二章

鋼系元素

32-1 存　在

鋼系元素所有同位素皆有放射性。茲將各元素列於表 32-1中。

表 32-1　鋼系元素之電子結構及離子半徑*。

Z	符號	名稱	價殼電子組態	半徑M^{3+},(A)	半徑M^{4+},(A)
89	Ac	錒	$6d7s^2$	1.11	
90	Th	釷	$6d^27s^2$		0.99
91	Pa	鏷	$5f^26d7s^2$ 或 $5f^16d^27s^2$		0.96
92	U	鈾	$5f^36d7s^2$	1.03	0.93
93	Np	鎿	$5f^47s^2$	1.01	0.92
94	Pu	鈽	$5f^67s^2$	1.00	0.90
95	Am	鋂	$5f^77s^2$	0.99	0.89
96	Cm	鋦	$5f^76d7s^2$	0.98	0.88
97	Bk	錇	$5f^86d7s^2$ 或 $5f^97s^2$		

（次頁續）

（承上頁）

Z	符號	名稱	價殼電子組態	半徑M^{3+},(A)	半徑M^{4+},(A)
98	Cf	鉲	$5f^{10}7s^2$		
99	Es	鑀	$5f^{11}7s^2$		
100	Fm	鐨	$5f^{12}7s$		
101	Md	鍆	$5f^{13}7s$		
102[b]			$5f^{14}7s^2$		
103	Lw	鐒	$5f^{14}6d7s^2$		

[a] 在八面體氣化物MF_6中，M—F 鍵距得因Z之增加而降低，即 U—F，1.994A；Np—F，1.981A；Pu—F，1.969A。

[b] 曾將尚未確證之同位素名爲鍩(Nobelium)。現已將第102 號元素之諸同位素，皆已確悉，但尚待確定其名稱。

表 32-2　用於巨觀量劑之主要鋼系同位素[a]。

同位素	半　生　期	來　源
^{227}Ac	21.7年	自然界；$^{226}Ra(n\gamma)^{227}Ra\xrightarrow[41.2min]{\beta^-}{}^{227}Ac$
^{232}Th	1.39×10^{10}年	自然界；佔存量之100%
^{231}Pa	3.28×10^{5}年	自然界；鈾礦中鈾之0.34 p.p.m.
^{235}U	7.13×10^{8}年	自然界；佔存量之0.72%
^{238}U	4.50×10^{9}年	自然界；佔存量之99.27%
^{237}Np	2.20×10^{6}年	$^{235}U(n\gamma)^{236}U(n\gamma)^{237}U\xrightarrow[6.75天]{\beta^-}{}^{237}Np$

（次頁續）

（承上頁）

同位素	半　生　期	來　　源
^{238}Pu	86.4 年	$^{237}Np(n\gamma)\,^{238}Np \xrightarrow[2.1天]{\beta^-} {}^{238}Pu$
^{239}Pu	24,360年	$^{238}N(n\gamma)\,^{239}U \xrightarrow[23.5分]{\beta^-} {}^{239}Np \xrightarrow[2.35天]{\beta^-} {}^{239}Pu$
^{242}Pu	3.79×10^5年	在 ^{239}Pu 中連續發生 $n\gamma$ 核反應
^{241}Am	458年	$^{239}Pu(n\gamma)\,^{240}Pu(n\gamma)\,^{241}Pu \xrightarrow[13.2年]{\beta^-} Am$
^{243}Am	7951年	對 ^{239}Pu 連續予以 $n\gamma$ 核反應
^{242}Cm	162.5天	$^{241}Am(n\gamma)\,^{242}Am \xrightarrow[160小時]{\beta^-} {}^{242}Cm$
^{244}Cm	17.6年	$^{239}Pu(4n\gamma)\,^{243}Pu \xrightarrow[5.0小時]{\beta^-} {}^{243}Am(n\gamma)$ $^{244}Am \xrightarrow[26分]{\beta^-} {}^{244}Cm$
^{252}Cf	2.2年	對 ^{242}Pu 連續予以 $n\gamma$ 核反應

[a] 雖已悉其他長半生期之同位素，例如 ^{248}Cm，^{254}Es，^{255}Fm 等，但不能獲得巨觀量劑。^{237}Np 及 ^{239}Pu 能以公斤計量而應用之，^{241}Am，^{242}Pd，^{244}Cm等爲100 g 或更高之量，^{249}Bk，$^{249-252}Cf$ 約爲毫克量劑，$^{253-4}Es$ 僅爲 μg 量劑。

地球上有鋼、鏷、鈾、釷等之存在，係由於 ^{235}U，^{238}U，^{232}Th 等之半生期甚長所使然，彼等半生期之長，足使自創世紀維持至今。又彼等爲鋼及鏷主要來源（在蛻變系中亦有其他放射同位素生成），故在鈾礦及釷礦中發現之。關于超鈾元素之最安定同位素，由于半生期關係，以致彼等之原始存量早已不復存在。然而，在鈾礦中曾分離

出極微量之鎿及鈽，此乃在鈾礦中因中子反應而不斷生成彼等所致，

$$^{238}U \xrightarrow{n\gamma} {}^{239}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Pu$$

至於中子之來源，係由于 ^{235}U 之自動分裂，或鈾礦中輕元素之 n，γ 反應。在剛果（Congo）鈾礦中 $^{237}Np/^{238}U$ 質量比值不超過 1.8×10^{-12}，而在加拿大瀝青鈾礦（pitchblende）中 $^{239}Pu/^{239}U$ 比值爲 7.1×10^{-12}。

1940 年 McMillan 與 Abelson 二人，又 Seaborg，McMillan，Kennedy，Wahl 等，分別自轟擊鈾而製得微量之鎿及鈽。至於兩元素之大量製備，則係用鈾爲燃料之核反應器（nuclear reactor）生產之。由於鈽與 ^{235}U 類似，能發生分裂，故通常僅將鈽收回並用作核反應器之燃料；但其核之性質顯然不能用於氫彈。在中子通量較高之反應器中，^{239}Pu 連續捕獲中子，可獲得較重之元素；又 Pu，Am，或 Cm 之同位素與加速之 B，C，N，O 或 Ne 等重離子，行適當之核反應，亦可製得重元素。就整個鋼系元素而言（亦可包含分裂產物以及用于核工技術之元素），現在之知識主要爲發展核能。由於此種發展之影響，遂致在化學方法上及技術上有革命性之改進與創造。於是，離子交換分離法，溶劑萃取法，微克（microgram）物質之持用法，以及活潑或強放射性物質之持用法等等，均係在核能研究中所完成者。

32-2 電子組態 —— 與鑭系相較

在表 32-1 中列有中性氣態原子之電子組態，自其中可看出仍有少數例證未獲確定。在鋼系元素中 14 個 $5f$ 電子，自釷以上依次增加（雖非必定如此），至第 103 號元素 $5f$ 殼即滿額。第 104 號元素

在性質上即應與鉿（hafnium）類似矣。

鋼系元素由於正在填充 f 殼，故與鑭系元素有密切互相印證之關係。因之，鈾與鐳二元素所佔之位置可爲兩系列元素之典範。在鋼系與鑭系之間雖有重要相似性，但亦有極重大之差別存在。其差異主要源于相當低之束縛能（binding energy），以及外層 $5f$ 電子的有效遮蔽力較 $4f$ 電子爲弱。在鑭系之前的元素中，$4f$ 軌域皆具有相當之能量，擴張于 $5s$ 及 $5p$ 以外之空間，但經過少數原子序後，至鈰以及其後之元素，即變爲較低能量之內層軌域。由於內層軌域不宜於鍵結目的，故鑭系元素實際上無應用 $4f$ 軌域之錯合物或共價化合物。

關於 $5f$ 軌域自外層變至內層之情形，與 $4f$ 者相似。有理由相信 $5f$ 電子不存在于釷中，或許亦不在鐳中，但 $5f$ 電子則存在于鈾及依次各元素中。關於最弱束縛之 $5f$ 及 $6d$ 電子之束縛，曾示其粗略圖形於圖 32-1 中。依分光數據，化學數據以及其他數據，顯示 $5f$ 能階隨原子序之增加而漸較 $6d$ 爲低。在兩系列中此種轉變之相關點不同，又能量之降低及半徑之縮小，$5f$ 軌域不似 $4f$ 之突峻。因之，以 $6s$ 及 $6p$ 爲準，$5f$ 軌域之空間擴張，較甚於 $4f$ 以 $5s$ 及 $5p$ 爲準之擴張。$5f$ 軌域之此種較大的空間擴張，曾獲實驗證明之：UF_6 在

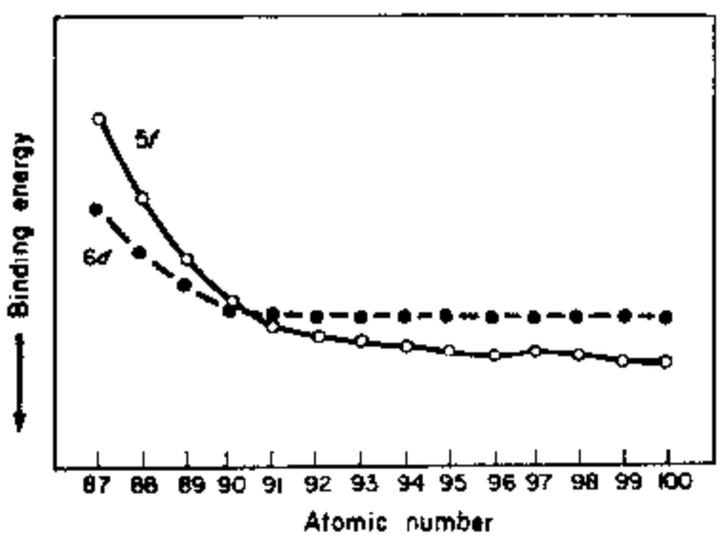


圖 32-1　最重元素中電子束縛能略示圖。

CaF_2 晶格中之esr 譜，顯示其結構屬于氟原子核與U^{3+} 離子之電子自轉間相互作用，此含示 $5f$ 與氟爲小重叠，遂對於離子鍵結提供 f 共價性，然而鈾離子則不能測出相同效應。

在鋼系列中，吾人獲致一種情況，即在某範圍（尤以U—Am)之元素中，$5f$，$6d$，$7s$，$7p$ 等軌域之能量大致相若。更由於諸軌域互相重叠，故鍵結時能包括任一軌域或全部軌域。在化學方面此種情況亦可獲事實證明，即鋼系甚較鑭系易事構成錯合物；鑭系之鍵結幾皆以離子性爲主。誠然鋼系除能與鹵基、硫酸根以及其他離子結合爲錯合物外，甚至能與 π 一鍵結配基，例如烷基膦、硫醚類，π 一環戊二烯等，同樣結成錯合物。其與鑭系化學之不同，常歸因於 $5f$ 電子參予共價一混成（covolent-hybrid） 鍵結所致。

另進一步之觀點，爲由于 $5f$，$6d$，$7s$，$7p$ 等之能階相若；電子自一者轉移至另者，譬如 $5f$ 至 $6d$，其能量在化學鍵結能之範圍以內；於是，其特定氧化態之元素，其電子結構在諸種化合物間可能有所不同，又在溶液中將與配基之本性有關，因之常不可能說出何種軌域正用於鍵結，或確定鍵結係共價性抑離子性。

32-3 鋼系元素之氧化態

茲將已知之氧化態列子表 32-3 中，其最常見之重要氧化態爲+3，此與鑭系者相同；故鋼系及鑭系在此種氧化態之性質上，極爲相似。關於鈰及鐠，+3 價態並不重要，而分別以+4及+5 氧化態爲優先；所以鈰與鉿有若干相似之處，鐠則與鉭相似。關子彼等可否分別置於第 IV 或V 族中，曾有頗具學術性之討論。

自鈾而上，有關係極爲密切之一組，即V，Np，Pu，Am等。彼

等之高氧化態者安定性降低。此種降低可由離子在溶液中之還原電位證明之。亦可由簡單化合物明示之，例如鹵化物之 $PuCl_5$ 即不存在，AmF_5 則需較嚴格之狀況製備之。

所有鋼系元素皆可構成陽離子性物種，彼等氧化態自＋3 至＋6 之主要離子，分別爲 M^{3+}，M^{4+}，MO_2^+，MO_2^{2+} 等。諸元素相同氧化態之離子或化合物，除氧化或還原之難易有差別外，其他性質則相同。同型之化合物大都爲同晶形。其含氧離子 MO_2^+ 及 MO_2^{2+} 之 M—O 鍵強度特別安定，此與若干其他含氧離子不同，即彼等能歷經許多化學變化，而仍保持不變。彼等性質類似某些陽離子，爲中間性質——即介于 M^+（或 M^{2+}）與其同大小而高電荷之離子之間。此 MO_2 原子團在某些氧化物及含氧離子之結構中，甚至或多或少的顯示“基”的性質（非離子性），將于後論述之。再者，MoO_2F_2 或 WO_2F_2 皆爲分子鹵化物，而在 UO_2F_2 中則爲直綫形 O—U—O 基以 F 橋連之。關于 UO_2^{2+} 及 PuO_2^{2+} 在水溶液中之安定性，可由其與 $H_2{}^{18}O$ 交換反應之半化期大於 10^4 小時，而獲得明證。此種交換作用能因其還原態之存在而催化之，另關於 PuO_2^{2+}，亦可用放射效應所致之自身還原作用（self-reduction）而催化之。[1]

由子彼等可能有數種陽離子性物種，遂導致水溶液化學之複雜，尤以 U，Np，Pu，Am 等爲甚。例如 Pu 所有之四種氧化態，能以相當濃度共存于溶液中，此溶液之化學及氧化—還原電位，復因下述諸變化更增其複雜性：(1)與離子（過氯酸根離子除外）生成錯合物種——陽離子性、中性、陰離子性等物種，均爲已知一；(2)水解、甚至在低 pH 溶液中生聚合離子；(3)自身氧化還原反應，能發生於數例證中，尤其與 pH 有關。

---

[1] B. J. Masters and S. W. Rabideau, Inorg. Chem., 2, 1 (1963).

表 32-3　鋼系元素之氧化態

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md
3[a]	3[b]	3	3	3	3	*3*	*3*	*3*	*3*	*3*	*3*	*3*
	4	4	4	4	*4*	4	4	4				
		5	5	5	5	5						
			6	6	6	6						

[a] 斜體字表示最安定態。

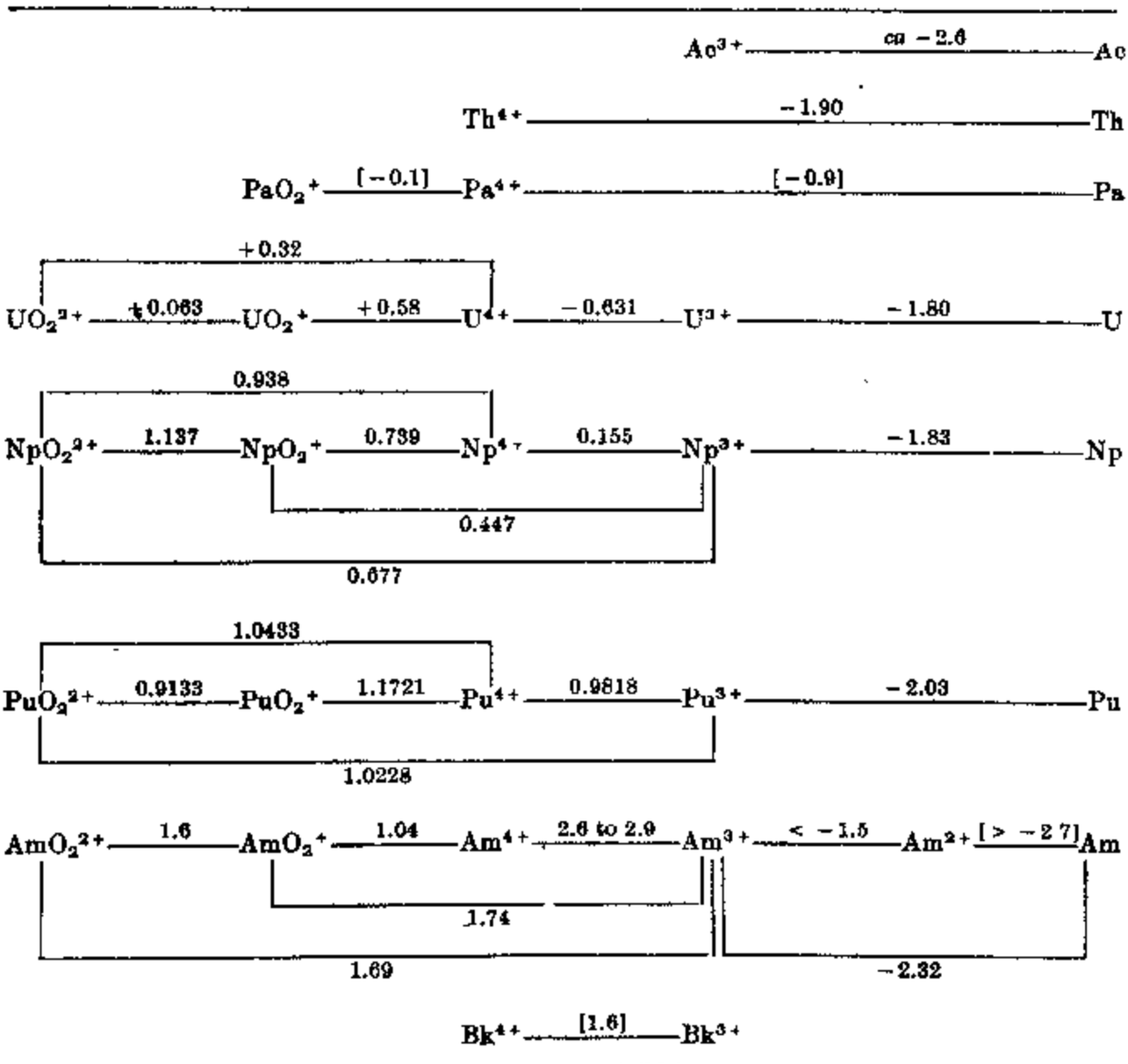
[b] 僅限固體。

因爲水解的關係，使無限稀釋外推法，不可能應用于大多數鋼系離子—例如 Pu^{4+} 在低於 0.05M 酸液中即不能存在—，致有時僅能獲得氧化電位之近似值；且電位對于陰離子及其他狀況敏感。表 32-4 中所列電位爲在 1 M過氯酸中者，可清晰看出金屬之正電性隨原子序而遞增，而高氧化態之安定性則遞降。

茲將多種鋼系離子之比較，彙列于表 35-5 中。

除上述之複雜性外，另須切記者，則爲有許多生命較短之同位素，在固態及水溶液中，皆能生 α 一發射或自動分裂之蛻變，並能因放射性之高能階而生熱效應及化學效應；例如，關于 ^{238}Pu，^{241}Am，^{242}Cm等，經計算其產生熱分別爲 0.5，0.1，122 瓦/克。又放射可誘導水分解有 H 及 OH 根，並 H_2O_2 之產生等等，遂使溶液中較高氧化態之 Pu^{V}，Pu^{VI}，Am^{VI-VI} 等被還原。所以，由短生命同位素，例如 ^{242}Cm（163 天）所獲致之化學反應每與長生命者不同；譬如高價態之 Cm^{IV} 僅於應用 ^{244}Cm（17.6 年）時，始能發現之。

表 32-4　在 1 M過氯酸溶液中鋼系元素之形式還原電位（25°，伏特單位，〔　〕爲估計值）。



註：(1)$PaO_2 + 4H^+ = Pa + 2H_2O$，E＝（−1.0）

(2)有些耦合包含氧之轉移，例如：$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = U^{4+} + 2H_2O$ 爲不可逆，且與氫離子有關。而另有耦合爲可逆者，如 PuO_2^{2+}/PuO_2。

表 32-5　水溶液中之主要鈾系離子[a]

離　子	顏　色[b]	製　　法	安　　定　　性
U^{3+}	紅棕色	Na 或 Zn/Hg 作用於 UO_2^{2+}	可被水緩慢氧化，被空氣氧化快速，皆變爲 U^{4+}
Np^{3+}	紫　色	H_2(Pt)或電解	在水中安定，可被空氣氧化爲 Np^{4+}
Pu^{3+}	藍紫色	SO_2，NH_2OH 與高價態作用	對水及空氣皆安定，易被氧化爲 Pu^{4+}
Am^{3+}	淡紅色	I^-，SO_2 等等與高價態作用	安定；氧化困難。
Cm^{3+}	淡黃色		安定；化學法不能將其氧化。
U^{4+}	綠　色	空氣或氧與 U^{3+} 作用	安定；可被空氣緩慢氧化爲 UO_2^{2+}
Np^{4+}	黃綠色	在 H_2SO_4 中 SO_2 與 NpO_2^+ 作用	安定；可被空氣緩慢氧化爲 NpO_2^+
Pu^{4+}	黃褐色	SO_2 或 NO_2^- 與 PuO_2^{2+} 作用	在 6 M 酸液中安定；在低酸液中自身氧化還原 $\rightarrow Pu^{3+}+PuO_2^{2+}$
Am^{4+}[c]	桃紅色	$Am(OH)_4$ 在 15M NH_4F 中	在 15M NH_4F 安定；能被 I^- 還原。
Cm^{4+}[c]	淡黃色	CmF_4 在 15*M* CsF 中	在 25° 僅能安定一小時。
UO_2^+	?	瞬間物種	安定性最大 pH 2—4；可自身氧化還原爲 U^{4+} 及 UO_2^{2+}

離子	顏色	製法	安定性
NpO_2^+	綠色	Np^{4+} 與熱NHO_3	安定，僅在強酸中生自身氧化還原反應
PuO_2^+	?	羥胺與PuO_2^+	恒發生自身氧化還原反應；在低酸度時最安定
AmO_2^+	淡黃色	Am^{3+} 與OCl^-，冷$S_2O_8^{2-}$	在強酸中生自身氧化還原作用；被自身α一輻射產物還原（每小時2%）。
UO_2^{2+}	黃色	用HNO_3氧化U^{4+}	極安定；還原困難。
NpO_2^{2+}	淡紅色	Ce^{4+}，MnO_4^-，O_3，BrO_3^- 等等氧化低價態	安定，易被還原。
PuO_2^{2+}	黃淡紅色		安定；甚易被還原。
AmO_2^{2+}			被自身α輻射產物還原（每小時4%）

[a] Ac^{3+}，Th^{4+}，Cm^{3+} 以及Pa之離子爲無色。

[b] 與離子之本性及濃度有關。

[c] 係氟錯離子MF_6^{2-}

32-4 離子半徑

鋼系元素之離子半徑曾列于表 32-1 中，茲再連同鑭系半徑一併繪于圖 32-2 中。

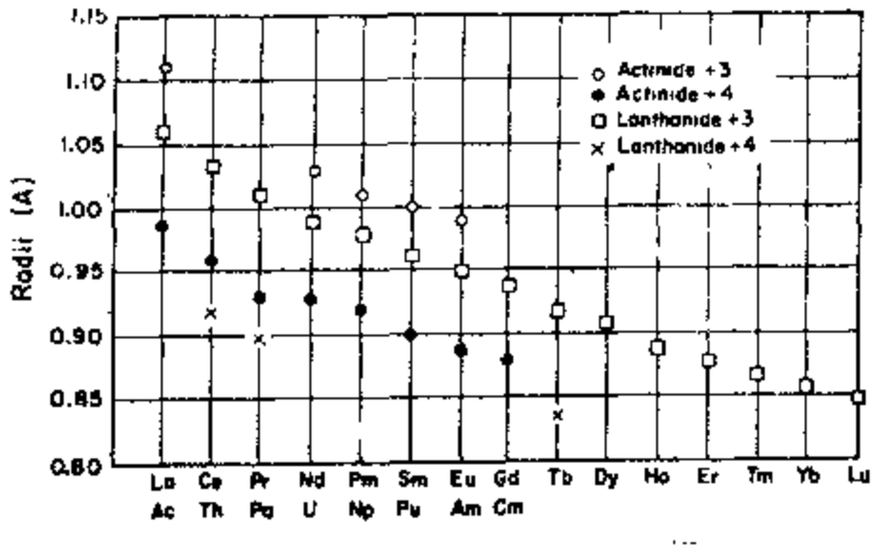


圖 32-2　鋼系及鑭系離子半徑

顯然如同鑭系離子，鋼系亦有反縮，且趨勢極爲相似。誠如預期，鋼系及鑭系 M^{3+} 及 M^{4+} 態之化學，即十分似類；設吾人將同半徑之鋼系及鑭系 M^{3+} 離子比較之，則與離子半徑有密切關係，例如水解作用，其熱化學數據，以及其他物理性質皆極爲相似。同氧化態之鋼系化合物，晶體結構相同，僅參數稍異耳。Pa^{4+}，Am^{4+}，Cm^{4+} 等除與氟結合之陰錯離子外，Pa^{4+} 易被氧化，Am^{4+} 及 Cm^{4+} 不能存在于溶液中；雖云如此，彼等之二氧化物 MO_2，由于氟石結構之高晶格能，故皆安定。

鑭系金屬在原子體積及金屬半徑方面，除 Eu 及 Yb 外餘則遞減；而 Pa，V，Np，Pu 等金屬則結構複雜，在鑭系金屬中不能發現極相

似者。惟自 Am 開始即顯示與鑭金屬晶體結構相似點。

32-5 吸收光譜及磁性

鋼系離子之吸收光譜，與鑭系離子者相似；在可見光，近紫外，近紅外等區域，皆含有窄譜帶。其受配基場之影響，小於 d 過渡金屬離子之譜帶。由于 $5f^n$ 能階內之電子轉移所生之譜帶，通常約爲鑭系譜帶強度之十倍。僅含一個 f 電子之光譜自屬簡單，爲僅含一個 $^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ 過渡。至於 f^7 組態（Cm^{3+}，可參照 Gd^{3+}），其最低激動態約高於基態 4 ev，故此等離子僅顯示紫外區之電荷轉移吸收。

鋼系離子之磁性的解釋，頗較鑭系者困難；因其情況尚未完全了解故也。實驗磁矩常低於拉塞爾－桑德士耦合之計算值；此似由于配基場效應與 d 過渡系者相似，以及此種耦合方式之不適當所致。現可十分確信 $5f$ 軌域能有若干幅度的參予共價鍵結，因而有配基場效應。

關於 Pu^{3+} 及 Am^{3+}，發現有 Sm^{3+} 及 Eu^{3+} 之相同現象；由於複綫能階（multiplet level）與 kT 相若，遂發現磁化係數與溫度有不正常之關係。

32-6 立體化學

關於鋼系化合物中共價鍵結之程度，雖有些懷疑，但應用 f 軌域所形成之軌域結合，其角度分配及相對強度均曾完成理論上之研究，其情形與吾人熟悉之輕元素方式相似，例如，sf 爲直綫，sf^3 爲四面體，sf^2d 爲正方形，d^2sf^3 爲八面體。此等混成之實例能於 Pu-

O_2^{2+}，$NpCl_4$，UCl_6 中尋得之。然而，因價殼中諸電子能階甚接近，以及此等重原子中大小相埒之軌域將五相重疊爲觀點時，在某一特例中，可舉出同樣數種合理之解釋。在此種環境中，除非甚適于第一種近似法，則所用之軌域必須視爲全部可能軌域組之若干混合，且處理鍵結時不得認定任何一組。

鋼系元素構成錯合物之趨勢較鑭系爲大。於是有廣泛系列之鹵基錯合物，並可與大多數含氧陰離子，例如NO_3^-，SO_4^{2-}，ox^{2-}，CO_3^{2-}，PO_4^{3-} ……等等構成錯離子。因在溶液中錯離子之構成，與分離鋼系元素之技術，諸如溶劑萃取，離子交換以及沉澱作用等有重要關係，故獲甚多有關錯離子構成之數據。彼等構成錯離子之一般趨勢，受離子大小及其電荷之影響，依$M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} > MO_2^+$ 順序漸降。至於陰離子，其錯合能力之大致順序：負一價離子，$F^- > NO_3^- > Cl^- > ClO_4^-$；負二價離子，$CO_3^{2-} > ox^{2-} > SO_4^{2-}$。又彼等與鹵離子及中性配基，亦可構成錯合物，惟與 π 一鍵結配基（屬氧者除外）則甚少構成，此爲與 d 一區過渡元素之顯著差別。因之，無CO，NO或烯屬與鋼系離子鍵結之例證，亦無形式氧化態低于+3之化合物。彼等之唯一有機化合物類爲 π 一環戊二烯化物，例如：$(\pi\text{-}C_5H_5)_3Am$[1a] 及 $(\pi\text{-}C_5H_5)_3UCl$。關於此種"三明治型"之鍵結，能用包含 f 軌域之適當混成作用解釋之。

茲將鋼系化合物及錯合物立體化學，舉例列于表 32-6 中。關于+3氧化態，其與鑭系之相似性即甚顯著，常出現八面體配位，但較高之配位數（例如UCl_3之9配位）亦屬常見。八配位者爲+4氧化態之一種特徵，茲有一例，$Thacac_4$，與鈾之同型物爲同晶形，具有稍爲畸變之正方反稜柱結構。此種結構係依純靜電作用爲基礎而預定

[1a] F. Baumgartner, et al., Argew. Chem., (Internat.), 5, 134(1966).

表 32-6　鋼系之立體化學

氧化態	配位數	結　　構*	舉　　例
+3	5	TBP	AcF_3，$BaUF_6$（LaF_3型）
	6	八面體	$Macac_3$，$[M(H_2O)_6]^{3+}$
	8		UI_3
	9		UCl_3，$AmCl_3$（La—GdCl_3亦然）
+4	6	八面體	UCl_6^-，UCl_6^{2-}，$UCl_4(PEt_3)_2$
	8	十二面體(?)	$K_4[U(NCS)_8]$，AmF_8^{4-}
		十二面體	$[Thox_4]^{4-}$
		氟石結構	ThO_2，UO_2
		正方反稜柱	$ThI_4(s)$，$Uacac_4$
	9	?	Th之氮基乙酸錯合物（Nitrilo acetate complex）
	12	不規則之二十面體	$[Th(NO_3)_6]^{2-}$
+5	6	八面體	UF_6^-，α—UF_5（無限鏈狀）
	7		β—UF_5
	9	複雜	K_2PaF_7中之PaF_7^{2-}
+6	6	八面體	UF_6，Li_4UO_5（畸變），UCl_6
	6—8	參閱本書	MO_2^+及MO_2^{2+}錯合物
	8	?	$M_2^IUF_8$
	10	?	[M(tropolonate)$_5$]$^-$，M=Th,U

* 關于晶體結構之詳細討論，大都甚爲複雜，請參閱A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 3rd ed. Oxford University Press, 1962, P. 959.

者。此化合物具揮發性，但不能逕判斷爲共價鍵結，而僅係分子幾近球形及外層原子價之飽和所致。至於10配位陰離子〔M(tropolonate)$_5$〕$^-$，曾明確製得Th^{IV}及U^{IV}者。[2a]

含氧離子MO_2^+及MO_2^{2+}。在過去雖有若干證據推論O—M—O並非直綫結構，但現在皆認爲在晶形化合物及溶液中，此兩種含氧離子皆屬直綫者。彼等能與負離子及中性分子等構成甚多錯合物。結晶學上的數據證明在O—M—O之腰部平面，能有四、五或六個配基原子；此等配基原子是否全部在一平面上，則依環境而定。在腰部平面五及六配位者最爲常見，其較安定之結構，似爲褶皺的六角形組態。平面五配位對於一些氫氧化物與其他結構，以及在水解溶液之多核鈾醯離子（polynuclear uranyl ion）性質，[2b]皆可予以最合理之解釋。圖32-3爲錯塩乙酸鈾醯鈉（sodium uranyl acetate）之陰離子結構，可爲一例。其羧基相同皆爲二齒者。又在其他物種中如$UO_2(NO_3)_2[OP(OEt_3)]_2$及$Rb[UO_2(NO_3)_3]$，亦曾發現類似結構。

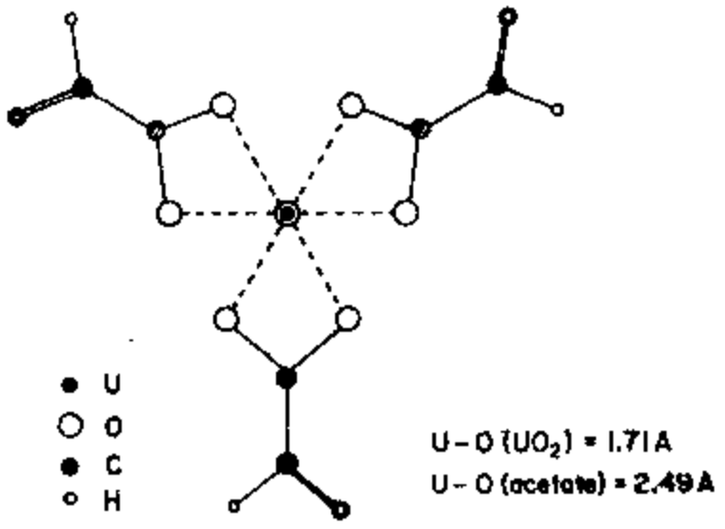


圖32-3　$Na[UO_2(OCOCH_3)_3]$之陰離子結構。

[2a] E. L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc., 88, 305 (1966).

[2b] H. T. Evans, Jr., Science, 141, 154 (1963).

對于此種重原子類正確找出氧原子位置並估計M—O之距離，殊多困難，但確悉M—O 距離並非常數；如是UO_2^{2+}中U—U爲自 *ca* 1.6至 *ca* 2.0A 之範圍。因之，曾廣泛應用紅外光譜數據。[3] 以校正鍵長度，及用 Badger's rule 以校正力常數

$$R = \beta F^{-1/3} + d$$

此式中R＝鍵長度（A），F＝力常數（millidynes/A），β＝實驗常數，1.08，d＝常數，依晶體學數據估計約爲 1.17。若屬可能互相比較之情況時，此法則常能與X—射綫數據相符。

關於MO_2^{2+}其鍵強度顯然依次漸降U > Np > Pu > Am。又U—O鍵之力常數較高，顯示複鍵性（multiplicity）大于2。Dyatkina[4] 曾首先認爲U—O鍵能於形式上被視三級$\ddot{O} \rightleftharpoons U \rightleftharpoons \ddot{O}$；$d$及$f$軌域作適當之結合，可形成分子軌域，爲一個$\sigma$鍵加上兩個$\pi$鍵。此種處理可對于含氧離子之光譜及磁性等，獲致詳細的解釋。又此亦可對於U—Am 之安定性順序及 PaO_2^{2+} 之不能存在，提供解釋。關於後者，係因Pa之$6d$能階較$5f$爲高，而 U（$5f^3 6d^1 7s^2$）則相反，所以PaO_2^{2+}之$5f\sigma - 2p\sigma$金屬—氧之重疊甚差。又關於UO_2^+ 之不安定性，可能亦因 $5f$ 電子之能量甚受制於全部電荷，於是影響3U—O之重疊。

鋼

[3] H. R. Hoekstra, Inorg. Chem., 2, 492 (1963).

[4] M. E. Dyatkina, V. P. Markov, I. V. Tsapkina and Y. N. Mikhailov, Russ. J. Inorg. Chem., 6, 293 (575) (1961)；較詳之討論以及MO處理請參閱 S. P. McGlynn and J. K. Smith, J. Mol. Spect., 6, 164, 88 (1961).

32-7 元素及其化合物

鈾礦中含有極微之鋼，最初之鋼即係自其中分離獲得者，但現在則由鐳捕獲中子，再由 ^{227}Ra 行 β 蛻變（表 32-2）而製之，獲量可達以毫克爲單位。在撞擊或蛻變過程中，並可生成 Th，Po，Bi，Pb 等之同位素。鋼之 +3 價離子，可被離子交換溶離法或噻吩甲醯三氟丙酮萃取法，自過量鐳及上述同位素中分離之。繼自溶液中製得 AcF_3 沉澱，復將乾燥之氟化物於 1100 — 1275° 以鋰蒸氣還原之，可得金屬鋼；又在350°以鉀蒸氣還原 $AcCl_3$，亦可製得銀白色金屬鋼（m 1050°）。此金屬由于放射性，故在黑暗可發輝光。鋼與鑭相似，爲一種極活潑之金屬，在潮濕空氣中能被氧化；彼之強放射性對于其活潑性甚有貢獻焉。現知 Ac^{3+} 離子之普通化學在固體化合物及溶液中，其化學與鑭者極爲相似；其相似程度，爲週期表同位置，半徑相埒（Ac^{3+}，1.10；La^{3+}，106A）以及離子爲鈍氣結構等所預期者。因之，鋼應爲第三族之一員。其與鑭之唯一不同爲鹼性度增強。此可由下列現象證明之：水合離子在陽離子交換樹脂上，有較強之吸收作用；用磷酸三丁酯自強硝酸溶液中，萃取此離子之效果欠佳；在～1000° 時水蒸氣使其三鹵化物水解爲 AcOX，而鑭之鹵化物在此溫度則被水解爲氧化物。

鋼化合物之晶體結構，曾被研究者如 AcH_3，AcF_3，Ac_2S_3，AcOCl 等，與同型之鑭化合物結構相同。

鋼蛻變系之產物，迅即積存于起初之純物料中；因產物有強 γ 輻射，甚至僅取毫克量之鋼，研究時仍頗困難。

釷

32-8 元　素

釷在自然界分佈甚廣，其大量沉澱之主要礦石爲獨居石(monazite)，係一種複雜之磷酸塩內含鈾、鈰及其他鑭系元素等。自獨居石中提煉釷之程序甚爲複雜，主要問題所在，爲破壞堅砂，及釷與鈰和磷酸塩之分離。一法係用NaOH浸漬，取出不溶解之氫氧化物，再使溶于塩酸，將溶液之pH調整爲5.8，所有釷及鈾連同約3% 鑭系元素，皆以氫氧化物澱出。復自＞6 *M*塩酸溶液中用磷酸三丁酯將釷萃出之；或自過量塩類（如$Al(NO_3)_3$爲“塩析”劑（salting out agent）存在之硝酸溶液中，以甲異丁酮（methylisobutyl ketone）或其他酮類將釷萃出之。

金屬釷之製備有數種：在有氯化鋅爲助熔劑之存在時，用鈣還原四氯化釷而得之；或用鈣、鎂、鈉還原其氧化物或四氯化物而得之；或電解ThF_4，KCN，NaCl等之熔融混合物而澱積之。極純之金屬，能由ThI_4之蒸氣於白熱絲上發生熱分解而製備之。此金屬具有高熔點 1750°，正電性甚強，其化學活潑性可與鑭系金屬相比擬。因之，其在空氣中可變污暗，細粉狀態爲忌火性；其可與沸水作用，在250° 時可與氧作用，在800° 時可與氮作用。氫氟酸、硝酸、硫酸等之稀溶液，以及濃磷酸與濃塩酸等，皆僅能與釷緩慢作用；而強硝酸則使其鈍化。12 *N* 之熱塩酸作用于釷上時，生成一種黑色澱渣，似爲一種複雜的氫化物，約係$ThO_{1.3}Cl_{0.7}H_{1.3}$。[5]

[5] R. S. Newbury and A. W. Searcy, Inorg. Chem., 1, 794(1962); L. I. Katzin, L. Kaplan and T. Stoits, Inorg. Chem., 1, 963(1932).

32-9 釷之二元化合物

茲將釷之典型化合物，彙列若干於表32-7中。

表 32-7　釷化合物

化合物	形態	熔點(°C)	性質
ThO_2	白色，結晶，氟石結構	3220	安定，耐火，溶于HF＋HNO_3
ThN	耐火固體	2500	可被水緩慢水解
ThS_2	紫色固體	1905	類似金屬，溶于酸
$ThCl_4$	白色正方結晶體	770	溶于水並水解；爲路以士酸
$Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$	白色，斜方晶體		極溶于水、乙醇、酮類、醚類等
$Th(IO_3)_4$	白色晶形固體		能自50%HNO_3中沉澱之；極不溶于水
$Th(C_5H_7O_2)_4$	白色晶體	171	於160°在眞空中可昇華
$Th(BH_4)_4$	白色晶體	204	在眞空中約於40°時昇華
$Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$	白色晶體		在高達2*M*HNO_3溶液中尙可澱出之。

氧化物及氫氧化物。唯一之氧化物爲ThO_2，可灼熱其含氧酸塩類或氫氧化物而製得之。其氫氧化物不溶于過量鹼金屬氫氧化物中，

惟與Th^{4+}或Fe^{3+} 或稀酸共熱時，即易膠化。此膠體以纖維狀存在，濃膠溶體（sol） 狀態時可捲曲成球狀，加稀則不能捲曲。加過氧化氫于Th^{4+} 塩類，可生成極不溶解且成分不定之白色沉澱，其中除含有過氧化物外，並有過量陰離子，其成分近似$Th(O_2)_{1.2}X_{0.5}{}^{-}O_{0.15}{}^{2-}$，但通常稱之爲過氧化釷。

鹵化物。其無水鹵化物可用下列乾式反應製備之：

$$ThO_2 + 4HF(g) \xrightarrow{600^\circ} ThF_4 + 2H_2O$$

$$ThO_2 + CCl_4 \xrightarrow{600^\circ} ThCl_4 + CO_2$$

彼等皆爲白色晶形固體，除ThF_4外，其餘能於 500 — 600° 在眞空中昇華。加氫氟酸水溶液於 Th^{4+} 溶液中，可生成水合四氟化物沉澱；在氟化氫氣中加熱能生脫水作用。其他鹵化物皆可溶于酸，並可被水促成部分水解。彼等爲路以士酸之性質，通常可與氨、胺類、酮類、醇類，以及供電子之分子結合成錯合物。

氧鹵化物，$ThOX_2$，能於 600° 時，ThO_2 與ThX_4 相互作用而製得之。彼等顯示有—Th —O—Th —O鍵。[6]

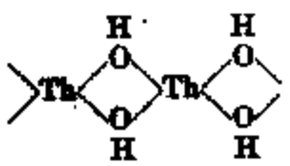
其他二元化合物。各種硼化物、硫化物、碳化物、氮化物等等，皆可於高溫時由元素直接作用製得之。又釷與其他鋼系及鑭系金屬類似，在高溫時亦能與氫反應，所獲產物有其組成範圍，惟有二相Th-H_2 及Th_4H_{15} 爲確獲證明者。

32-10 釷之含氧酸塩類、水溶液及錯合物

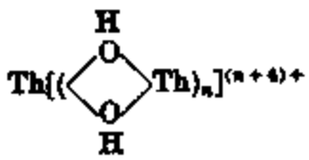
[6] D. E. Scaife, A. G. Turnbull and A. W. Wylie, J. Chem. Soc., 1965, 1432.

強礦酸之釷塩常含有不同量之結晶水。其硝酸塩$Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$爲最普通之塩類，並爲製備其他釷化合物常用之原始物料。此塩極溶于水以及醇類、醚類、醚類、酯類等。但有許多藥劑可使釷溶液產生沉澱，其中最重要者爲氫氧化物，過氧化物、氟化物、碘酸塩、草酸塩、磷酸塩等；後四者甚至在強酸（6 *M*）溶液中亦能產生沉澱，並提供釷與其他元素分離之有用方法；但與+3或+4陽離子且性質與釷相似之元素，則不能用此法分離之。

Th^{4+} 離子對于水解作用之抗拒性較其他+4離子爲強，但在水溶液之 pH 高于～3時，則有大幅度之水解，所生成之物種複雜，因與pH 狀況、陰離子本性、濃度等等有關之故。[7] 在過氯酸塩溶液中，主要離于爲 $Th(OH)^{3+}$，$Th(OH)_2^{2+}$，$Th_2(OH)_2^{2+}$，$Th_4(OH)_8^{8+}$ 等，而最後產物則爲六聚物 $Th_6(OH)_{15}^{9+}$；所有此等產物當然皆帶有額外之水分子。又 Nb^{V}，Ce^{VI}，U^{IV} 等亦有六聚離子存在，且在硫酸塩晶體中發現有 $[M_6O_4(OH)_4]^{12}$ 離子；[8] 其金屬原子經羥基或氧橋而連結之。在 $Th(OH)_4$ 及 $Th(OH)_2CrO_4 \cdot H_2O$ 之晶體中，曾證明有類似鏈狀結構，其重復單元爲 $Th(OH)_2^{2+}$；在溶液中諸聚合物可有相似之形式（32-I式）或有額外之交搀連結。



(32-Ia)



(32-Ib)

Th^{4+} 之高電荷使其適於構成錯合物；在溶液中除過氯酸根外，

---

[7] C. F. Baes, Jr., N. J. Meyer and C. E. Roberts, Inorg. Chem., 4, 518(1965); F. C. Hentz, Jr., and S. Y. Tyree, Inorg. Chem., 4, 873(1965).

[8] S. Hietanen and L. G. Sillen, Acta Chem. Scand., 18, 1018(1964).

可與其他陰離子生成錯合物種，惟可能有部分的水解及聚合。下列反應之平衡常數曾經測定之：

$$Th^{4+} + n\,Cl^- \rightleftharpoons ThCl_n^{4-n}$$

$$Th^{4+} + NO_3^- \rightleftharpoons Th(NO_3)^{3+}$$

$$Th^{4+} + 2HSO_4^- = Th(HSO_4, SO_4)^+ + H^+$$

$EDTAH_4$ 及類似之錯合劑能生成陰錯離子，[9] 其一者係與二乙三胺五乙酸（H_5L）（diethylenetriaminepentaacetic acid）所生成，爲 8—配位 $H[ThL]^- \cdot H_2O$，而在乙酸氮酯(nitriloacetate)及 N,N',N' —乙二胺三乙酸—N，2—羥乙酯(N,2-hydroxyethyl-N,N',N'-ethylenediaminetriacetate)之混合鉗劑中，則有 9—配位之若干象徵。[10]

Th 與 Zr，Hf，U 等類似，亦可生成如 $K_4[Thox_4]\cdot nH_2O$ 之塩類，惟在水中水解頗甚。依 d^4sp^3 混成之簡單觀念，有一個空 d 軌域，能用作另外之配位作用及其後之水解，因之，理論上十二面及正方反稜柱結構所有之旋光異構物，任何可能之分離皆不能達成。[11]

一系列之硝酸基錯合物（nitrato complex），$M^{II}[Th(NO_3)_6]\cdot 8H_2O$，已能製得之。其 Mg 塩顯示因鉗合 NO_3 基而含有12配位之陰離子。[12]

32-11 釷之低氧化態

在溶液中尚乏證明 Th^{IV} 有任何被還原現象。

---

[9] R.E.Sievers and J.C.Bailer, Inorg. Chem., 1, 175(1962).

[10] G.H.Carey, R.F.Bogucki and A.E.Martell, Inorg. Chem., 3, 1288(1964).

[11] F.A. Johnson and E.M. Larson, Inorg. Chem., 1, 159(1962).

[12] S. Scavnicar and B. Prodic, Acta Cryst., 18, 698(1965).

在固態中關於低氧化態釷之唯一證明，爲黑色之三碘化物及兩種形態之金黃色二碘化物。[18] 此等物質皆對空氣敏感，與水作用劇烈，至於正確本性則尚未詳悉。但相信其三碘化物含有 Th^{3+} 離子，而二碘化物則與某些鑭系元素（第 1347 頁）之二碘化物相似，具有 $Th^{4+}(I^-)_2\text{-}(e)_2$ 結構。

其硫化物如 ThS 及 Th_2S_3，顯示有 Th^{4+} 及 S^{2-} 等離子並有電子在傳導能帶（conduction band）。

鏷

32-12 元 素

鏷以 ^{231}Pa 存在于瀝青鈾礦中，但甚至在含量最豐之礦石中，亦僅含鏷約 $1/10^7$ 份。故自提煉鈾所剩之礦渣中，欲分離鏷誠屬困難；此與研究鏷化學時，由於其化合物極易水解所遇之難題相若。在水溶液中可形成聚合的離子性物種及膠體粒子，彼等粘于沉澱上及吸附於器壁上；故其溶液除非含有適量之礦酸或錯合劑或離子如 F^-，則種種困難幾不能克服。

能自 2－8 *M* 硝酸或塩酸溶液中，以磷酸三丁酯或甲·異丁甲酮（methyl isobutyl ketone），或其他有機溶劑萃取之。再以酸性之氟化物水溶液將鏷自溶劑中移去；繼加 Al^{3+} 離子或硼酸於溶液中，因彼等與 F^- 結合爲錯合物，較鏷爲強，故可實施再萃取以及將鏷作進一步之淨化。應用氟氫酸或塩酸爲溶離劑實施陰離子交換，亦

[18] D.E. Scaife and A.W. Wylie, J. Chem. Soc., 1964, 5450.

可分離鏷，因在此等溶液中可生成氟（合）鏷或氯（合）鏷陰錯離子故也。英國原子能管理局（United Kingdom Atomic Energy Authority）將比屬剛果產礦石提取鈾後，自其 60 噸礦泥中，歷經 12 階段處理，分離約 125 克鏷。前此僅分離約 1 克。其方法係先用 4 M HNO_3 − 0.5 M HF 將鏷自礦渣中洗溶之，次用 20% 之磷酸三丁酯煤油（kerosene）溶液，自前獲之溶液中萃得 Pa^V。將 Pa 收集於含水礬土沉澱（hydrous alumina precipitation）上，進一步之純淨法，係用二丁甲酮（dibutyl ketone）自 HCl − HF 溶液萃取之，自 HCl 溶液中以陰離子交換分離之，最後以 H_2O_2 使其自稀 H_2SO_4 溶液沉澱之。

金屬鏷，係於 1400°時以鋇還原其四氟化物而製備之，爲光亮並有展性之金屬，但在空氣中即變污。Th，Pa，U 等金屬系列之半徑，分別爲 1.80A，1.63A，1.54A 等，與 Zr，Nb，Mo 系列相似，而與 4f 金屬者則不同；此明示 Pa 金屬中無 5f 電子存在。

32-13 鏷(V)化合物

已確悉其特性之鏷化合物，爲數不多；茲將其中若干以及製法，繪于圖 32-4 中。

五氧化物 Pa_2O_5，可在空氣中灼熱其他鏷化合物而製得之，爲立方晶格，於眞空中加熱 Pa_2O_5，可獲次氧化物（sub-oxide）相 $PaO_{2.4}$ 及最終產物 PaO_2，但情況則較上圖所列者爲複雜。

五氟化物，可由 PaF_4 之氟化作用而製得之，[14] 爲白色有吸濕性之固體。其揮發性弱於 V；Nb，Ta 等之五氟化物，但於 500° 在眞空中昇華。甚溶于 1 M 或更強之 HF 中；Pa_2O_5 溶于 48% HF 所構成

之溶液，於110°時蒸發，可生白色針狀水合物即$PaF_5 \cdot 2H_2O$；熱之則變爲Pa_2OF_8，與U_2F_9爲同晶形，故可能有$F_4PaOPaF_4$結構。[14]

其他鹵化物亦皆爲已知者。$PaCl_5$在眞空中於160°時昇華，爲單斜晶系，與$TaCl_5$結構不同。其在空氣中即易水解，並可溶于THF。

另曾製得其硫酸基及硒酸基錯合物，例如$H_3PaO(SO_4)_4$，惟彼等之結構則尙未確定。[15]

水溶液化學。溶液中Pa^V的化學，有些類似Nb及Ta，但Pa因爲水解作用，較難控制。其陽離子物種可存在于1—3*M*磺酸中，但並非PaO_2^+，而可能爲$Pa(OH)_nX_m^{5-n-m}(H_2O)_l$型物種。且易水解爲不溶性產物。

至於其陰離子性錯合物則已獲充份證明。其氟基、草酸基、硫酸基等之錯離子，對於水解有抗拒作用，又最安定之檸檬酸基及酒石酸基錯離子，甚至不受酸或氨之影響；惟錯合陰離子之正確本性則尙未詳悉。PaF_6^{2-}，PaF_7^{2-}，PaF_8^{3-}等離子之鹼金屬塩類，皆屬已知者。關於此等物種在溶液中之性質，將依狀況而異，在K_3PaF_7中此金屬爲9配位以PaF_8爲基，由兩個氟橋連結成鏈。[16a] 又黃色之六氯鏷錯塩例如$CsPaCl_6$及八氯鏷錯塩例如$(Me_4M)_3PaCl_8$，可于$SOCl_2$溶液中由MCl與$PaCl_5$相互作用而製得之。[16b] 溶液中含SCN^-，NO_3^-，Cl^-等等亦可與鏷形成錯合陰離子。與β—二酮可構成中性錯合物，尤其是TTA，cupferron，磷酸烷酯等爲易，此

---

[14] L. Stein, Inorg. Chem., 3, 995(1964).

[15] K.W. Bagnall, D. Brown and P.J. Jones, J. Chem. Soc., 1965, 176.

[16a] D. Brown and A. J. Smith, Chem. Comm., 1965, 554.

[16b] K.W. Bagnall and D. Brown, J. Chem. Soc., 1964, 3021.

等錯合物皆自水溶液萃入苯或 CCl_4 中。

32-14 鏷(Ⅳ)化合物

鏷(Ⅳ)之氟化物、氯化物、氧化物等，皆已獲確定。PaF_4 有高熔點，不溶于 HNO_3—HF 液中。彼及 $PaCl_4$ 皆與相應之鹵化物爲同晶體。PaO_2 與 Th—Am 諸元素之二氧化物爲同晶形。在溶液中之低氧化態，亦可用 Cr^{2+} 或鋅汞劑還原 Pa^{V} 溶液而製備之，但此溶液能迅速被空氣所氧化。$PaCl_4$ 在 HCl，H_2SO_4，$HClO_4$ 等中俱有極相似之光譜，與 Ce^{III}（$4f^1$）者類似。再者 Pa^{IV} 混入 Cs_2ZrCl_6 之吸收光譜及 esr 譜，顯示 $5f^1$ 組態較 $6d^1$ 爲適宜；同法將 U^{IV} 混入而研究之，則又顯示此離子爲 $5f^2$ 組態。

鈾

32-15 元素

自 1789 年 Klaproth 發現鈾，以迄 1939 年 Hahn Strassman 發現鈾分裂爲止，其間鈾在商業上一直缺乏重要性；其礦石僅用作製鐳原料，以及少量用於彩色玻璃及陶器，而大量之鈾則被棄置之。現在鈾之重要性爲用作核燃料，又在化學方面可爲其次三元素之典範。

鈾有三種同位素：^{238}U（99.2739±0.0007%），^{235}U（0.7204±0.0007%），^{234}U（0.0057±0.007%）。其中 ^{238}U 爲（$4n+2$）放射蛻變系列之母元素，^{235}U 爲（$4n+3$）系列之母，而 ^{234}U

則爲 ^{238}U 蛻變系列中之產物。鈾－235 因能與中子發生核分裂，故最爲重要，例如：

$$^{235}U + n = {}^{140}_{56}Ba + {}^{90}_{36}Kr + 3n + \sim 200mev$$

在此程序中可獲兩組主要分裂產物，並由於分裂產物同位素與 $^{235}U + n$ 之間，總質量之差可使每一分裂而釋出約 200 mev 之能量（1 mev $=10^6$ ev ；1 ev/atom = 23.06 kcal /mole）。此外，由於此程序所產生分裂碎片之分配，每一分裂約可放出 2.5 個中子；此等中子能量極高，在純 ^{235}U 中能形成鏈反應，設 ^{235}U 超過臨界質量（數公斤），即可導致核爆炸。分裂所獲之中子可使撞擊氫或重氫或碳等原子而變慢或緩衝之；在此種情形下，於適當之反應器中，能利用自然鈾，設計一種自行持續且能控制之鏈反應，在核反應器中，^{235}U 爲燃料係消耗品，天然產之 ^{238}U 在中子通量高時實施中子捕獲反應；而構成鈽，^{239}Pu（表 32-2）。

鈾之來源中，分佈最廣亦最重要者，爲瀝青鈾礦，係一種成分不定但接近 UO_2 之氧化物。鈾之提取方法甚多，而率皆繁複。惟淨潔法之最後步驟，常係自水溶液中以溶劑萃取硝酸鈾醯（uranyl nitrate）。用於核反應之鈾必須極爲純淨，不得含有易吸收中子之元素如 B 或 Cd ；此種鈾之製備，可用鎂或鈣還原其四氟化物。

$$UF_4 + 2Mg = U + 2MgF_2$$

至於其他方法，例如用正電性金屬還原其氧化物或鹵化物，或電解其氟化物之熔融混合物。

鈾爲最重金屬之一（在 25° 時 19.04 g/cm³），在其熔點 1132° 以下有三種結晶形態。其可構成甚多種金屬間化合物(intermetallic compound)——U_6Mn，U_6Ni，USn_3 等等——，但由於其晶體結構特殊，不能構成甚多種之固態溶液。鈾之化學性質活潑，能與週期表中大多數元素直接化合。在空氣中其表面迅即變爲黃色，繼繼爲

黑色非保護性薄膜。粉末狀鈾常係忌火性。鈾與水反應複雜；與沸水可生成UO_2及氫氣，氫又能與金屬形成氫化物，其可發生蛻變。鈾可迅速溶于塩酸（常有一種黑色殘渣，參閱 Th ）及硝酸，但在硫酸、磷酸、氫氟酸中則溶解緩慢，而鹼則不能與之作用。

32-16 鈾之化合物

鈾之化學繁複，曾被廣泛研究之——爲所有金屬化學中了解最詳者之一。因之，吾人僅能討論若干較重要之性質；茲將一些代表性之化合物彙列於表 32-8 中。

表 32-8　鈾之若干代表性化合物[a]（亦參閱表 32-9）

化　合　物	形　態	熔點 °C	性　質
UO_2	棕黑色面心立方結晶	2800	溶于硝酸，化學性質安定
UC	黑色	2500	NaCl 結構；被酸類水解
U_3Si_2	正方晶體	1665	化學性質安定，具金屬性
$U(C_5H_7O_2)_4$	綠色	175	溶于有機溶劑；在眞空中昇華
$U(OC_2H_5)_5$	暗棕色		能蒸餾之液體；易被水所水解
$(\pi\text{-}C_5H_5)_3UCl$	紅色晶體	260	具空氣敏感性；溶于水生陽離子
$UO_2(NO_3)_2 6H_2O$	黃色晶體		溶于水、醚類、醇類、酯類等等
UO_2Cl_2	黃色固體	578	溶于水；生成水合物
$NaUO_2(C_2H_3O_2)_3$	淡黃色晶形固體		不溶于醋酸鈉

[a] Np，Pu，Am 等之化合物的化合比量結構及性質，經研究得悉常與鈾之同型物相似。又＋3及＋4價化合物亦常與鑭化合物相似。

氫化鈾（uranium hydride）。在250－300°時金屬鈾與氫可迅速作用，生成黑色粉末。其反應爲可逆者，

$$U+\frac{3}{2}H_2=UH_3$$

在稍高溫度時，氫化物分解爲極爲活潑之細紛狀金屬。應用X－射綫以及中子綫射等，對相同結構之氘化物（deuteride）的研究，顯示氘原子在一種畸變四面體中，惟距四個鈾原子之距離則相等。無U－U鍵存在，U－D之距離爲2.32 A。關於化合比量爲UH_3者，雖能製得，但較安定之產物，則爲含氫稍少者。

氫化物之化學性質極爲活潑，於空氣中能着火。在製備鈾之化合物時，以用氫化物較用金屬爲適宜（圖32-5）。

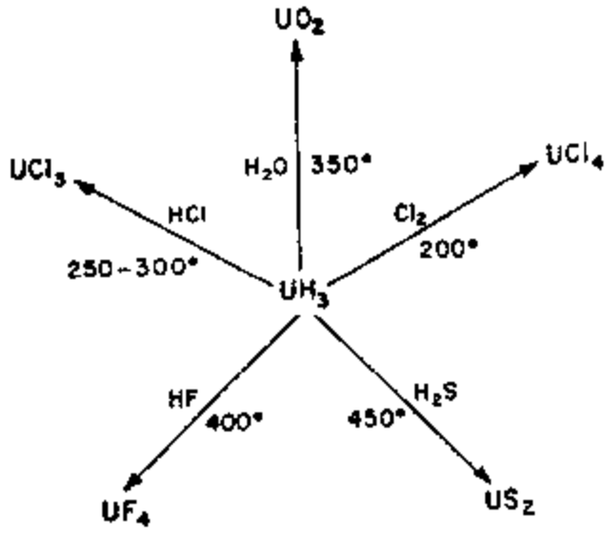


圖32-5　UH_3之若干反應

鈾之氧化物。U－O體系爲已知之最複雜氧化物體系之一；部分的原因，係由於安定之諸氧化態，具有多重性質所致；每覺不合乎化合比量者爲正常現象，並非例外。而合乎化合比量之化學式，僅視爲

理想成分。[17] 例如UO_2可使氧量增加約10%，而結構無顯明改變，故UO_2相可自UO_2至～$UO_{2.25}$。鈾之主要氧化物爲棕黑色之UO_2，綠黑色之U_3O_8以及橙黃色之UO_3。每種氧化物皆有數種結晶形式，諸形式在熱安定性，熱力學以及顏色諸方面均有差異。UO_3之製備，可於350°時由硝酸、鈾醯分解而得，更佳之製備爲二鈾酸銨（ammonium diuranate）之分解，[18]

$$(NH_4)_2U_2O_7 = 2UO_3 + H_2O + 2NH_3$$

其有一種多形體，可視爲鈾醯（uranyl ion）離子，以U—O—U鍵通過腰部諸氧原子而連結之，並形成層狀。又在UO_2F_2（以F爲橋）及某些鈾酸塩中，亦有相同類型之結構。至於其他氧化物能由下列反應製得之：

$$3UO_4 \xrightarrow{700^\circ} U_3O_8 + \frac{1}{2}O_2$$

$$UO_4 + CO \xrightarrow{350^\circ} UO_2 + CO_2$$

所有氧化物皆易溶於硝酸，生成UO_2^{2+}塩類，在pH 2.5—3.5加過氧化氫於鈾醯溶液（uranyl solution）生淡黃色沉澱，化學式近似$UO_4 \cdot 2H_2O$。但經濶綫 nmr（broad line nmr）之研究，配以過氧化物之分析，證明爲一由鈾醯過氧化物，$UO_2^{2+}(O_2^{2-})$ $2H_2O$，內含約15%之$UO(OH)_2(OOH)$或$UO(OH)_2(O_2)\cdot H_2O$。

鈾酸塩。將鈾之氧化物及鹼金屬碳酸塩或鹼土金屬碳酸塩熱熔之；或乙酸鈾醯陰離子之塩類（Solts of the uranyl acetate anion）

---

[17] M. J.M. Leask, L. E. J. Roberts, A. J. Walter and W. P. Wolf, J. Chem. Soc., 1963, 4788.

[18] V. J. Wheeler, R.M. Dell and E. Wait, J. Inorg. Nuck. Chem., 26, 1829 (1964)

的熱分解；皆可產生橙色或黃色物料，通常名爲鈾酸塩，[19] 例如：

$$2UO_3 + Li_2CO_3 = Li_2U_2O_7 + CO_2$$

$$Li_2U_2O_7 + Li_2CO_3 = 2Li_2CO_4 + CO_2$$

$$Li_2UO_4 + Li_2CO_3 = Li_4UO_5 + CO_2$$

其他金屬氧化物亦能額外併入之，且此種三元物質最好視爲混合氧化物。[20] 鈾酸塩之化合比量通常爲 $M^I_2U_xO_{3x+1}$，但亦曾發現爲 $M^I_4UO_5$，$M^{II}_3UO_6$ 等等。前述之二鈾酸銨爲一種常見之有用化合物；可加氨水於硝酸鈾醯溶液而得之。在溶液中似無同聚或異聚鈾離子（iso-or heteropohyuranium ion），此亦爲與Mo或W不同之處。

鹼土金屬鈾酸塩類並不含有獨立之 UO_4^{2-} 離子，而爲不對稱之氧配位作用，即兩個U—O鍵較短約爲 1.92 A 構成鈾醯基；另兩個較長之U—O鍵在垂直於 UO_2 軸之面上，接連成鏈狀或片狀晶格。然而，Na_4UO_5 及 M_4UO_6 則不含此種鈾醯基，前者爲連續 UO_6 八面體共用一相對角，形成無限之—U—O—U—O—鏈，另可視爲平面 UO_4 垂直此鏈；鏈上之U—O鍵較 UO_4 者爲長。

鈾之鹵化物。茲將鈾之主要鹵化物列于表 32-9 中。彼等皆曾經詳細研究，舉凡化學性質，結構，以及熱力學性質等等皆獲具體了解。三氟化鈾與氟化鑭相似；爲一種高熔點不揮發之結晶固體，不熔于水或稀酸。其製備法爲用鋁還原 UF_4

$$UF_4 + Al \xrightarrow{900^\circ} UF_3 + AlF$$

至於四氯化鈾，其水合者能於 U^{4+} 溶液中澱出之，而無水者則由下

---

[19] H. Hoekstra and S. Siegel, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 693 (1964); J. C. Allpress, J. Inorg. Nud. Chem., 26, 1874 (1964); H. Heekstra, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 801 (1965); C. Kellar, et. al., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1205, 1225 (1965).

[20] A.W. Sleight and R. Ward, Inorg. Chem., 1, 790 (1962).

列反應製備：

$$UO_2 \xrightarrow[500-600^\circ]{C_2Cl_4F_2} UF_4$$

爲不揮發固體，不溶于水，但是溶于氧化劑溶液中。

表 32-9　鈾之鹵化物

+3	+4	+5	+6
UF_3 綠色	UF_4 綠色	U_2F_9 黑色	UF_5 淡藍色	UF_6 白色
UCl_3 紅色	UCl_4 綠色	U_4F_{14} 黑色	UCl_5 紅棕色	UCl_6 黑色
UBr_3 紅色	UBr_4 棕色		———	———
UI_3 黑色	UI_4 黑色		———	———

六氟化鈾 UF_6，可由氟作用其較低之氟化物而製得之。爲無色晶體，m 64°，在 25° 時之蒸氣壓爲 115 mm．係唯一易獲得之揮發性鈾化合物。因其能被用於氣體擴散以分離鈾同位素，而獲致純 ^{235}U 爲核燃料，故對於其物理性質曾廣泛研究之。其結構在氣態時爲八面體，在分子晶體中則稍有四角畸變。UF_6 爲強氟化劑，能將許多化合物轉變爲氟化物，[31] 例如將 CS_2 變爲 SF_4，$(CF_3)_2S_2$ 等等，又 UF_6 亦可被水迅速水解之。至於中間氟化物爲 UF_5，U_2F_9，U_4F_{14} 等，可由 UF_6 與 UF_4 作用而生成之。惟彼等甚易生自身氧化還原反應，例如：

$$3UF_5 \rightleftharpoons U_2F_9(s) + UF_6(g)$$

UF_5 亦可於 240° 時以氟處理 UF_4，或於 65° 時以 HBr 處理 UF_6 而製得之；[32] 具有聚合鏈狀結構。U_2F_9 之結晶中其 U 原子之情

[31] L. E. Trevorrow, J. Fischer and W. H. Gunter, Inorg. Chem., 2, 1281 (1963).

[32] A. S. Wolf, W. E. Hobbs and K. E. Rapp, Inorg. Chem., 4, 755 (1965).

況相同，每個皆爲 九 配位；其黑色顯然源于電荷轉移過渡，生成形式的＋4及＋5原子於激動態。

三氯化鈾僅能于無水狀況下製得之，例如氯化氫作用于UH_3。他如以鋅汞齊還原 UO_2^{2+} 之酸性溶液，所獲之水溶液，將立即被空氣再氧化爲U^{4+}。鈾之最重要的氯化物爲UCl_4，其最佳製法係以六氯丙烯回流使UO_3生液相氯化作用；其初步產物相信爲UCl_6，再經熱分解而得。UCl_4溶于極性有機溶劑及水。而鈾之五及六氯化物則皆溶于四氯化碳，遇水可急劇水解。UCl_5熱之能生自身氧化還原反應，但在下列反應程序中，冷却其氣態產物，能分離出UCl_5：

$$UCl_4 + \frac{1}{2}Cl_2 \xrightarrow{500^\circ} UCl_5 \xrightarrow{120^\circ} UCl_4 + UCl_6$$

至於溴化物及碘化物，皆可由直接作用製得之；惟四碘化鈾欠安定。

鹵基錯離子。所有鹵離子皆能與鈾構成錯離子，其與F^-及Cl^-所生成者知之較詳。彼等之製備，可將鈾之鹵化物與鹼金屬鹵化物共熔，或在溶劑如$SOCl_2$中，相互作用生成之；關於氟化物之製得，有時可在水溶液中爲之。

關於氯化物現已悉者有U^{IV}及U^V等之黃色塩類，例如K_2UCl_6，$(Me_4N)UCl_6$，$(Me_4N)_3UCl_8$等。[23] 又UCl_5亦可與PCl_5作用生成$[PCl_4]^+[UCl_6]^-$。

至於氟錯合物，諸如含綠色之UF_5^-，UF_6^{2-}，UF_7^{3-}，UF_8^{4-}等離子者，能由密封管反應法製之，[24a, b] 或溶UF_4於RbF而製之，但最令人感興趣者，可能爲U^V氟錯離子在水溶液之安定性（參閱下

---

[23] J. Morrey, Inorg. Chem., 2, 163 (1963); K. W. Bagnall, D. Brown and J. G. H. du Preez, J. Chem. Soc., 1964, 2603; 1965, 5217; P. Gaus and B. C. Smith, J. Chem. Soc., 1964, 4177.

[24a] R. Benz, R. M. Douglas, F. H. Kruse and R. A. Penveman, Inorg. Chem., 2, 799 (1963).

[24b] F. H. Kruse and L. B. Asprey, Inorg. Chem., 1, 137 (1962).

述）。[25a] 因之，UF_5 在48%HF 中之深藍色溶液，僅被空氣緩慢氧化，冷却之可生成較大之藍色晶體，爲$HUF_6 \cdot 2.5H_2O$。用水加稀之，水解爲UO_2^{2+}及不溶性之UF_4；但加Rb 或Cs之氟化物時，則生成安定之藍色塩類，結構與$CsNb(Ta)F_6$相同。此等塩類之最佳製法，爲以液態 HF 爲溶劑，由ClF_5與MF 相互作用之。[25b] 吸收光譜顯示此錯離子接近八面體對稱。[26a]

關于U^{VI}者，其UF_7^-及UF_8^{2-}等離子曾發現以鈉塩及鉀塩存在之。[26b]

氧鹵化物。安定之鈾醯化合物UO_2X_2，皆溶于水。彼等之製備反應，例如：

$$UCl_4 + O_2 \xrightarrow{350^\circ} UO_2Cl_2 + Cl_2$$

$$UO_3 + 2HF \xrightarrow{400^\circ} UO_2F_2 + H_2O$$

其他二元化合物。鈾與B，C，Si，N，P，As，Sb，Se，S，Te 等等直接作用，可生成半金屬性化合物；類似其氧化物，常爲非化合比量者，其中有若干種之化學性欠活潑，例如矽化物。又硫化物能用作耐火劑，尤以US 最爲著稱。

32-17 鈾之水溶液化學

在水溶液中鈾離子能生成極繁之物種；其原因，除鈾有四種氧化

[25b] G.D.Sturgeon, R.A. Penneman, F.H. Kruse and L. B. Asprey, Inorg. Chem., 4, 748(1965).

[26a] M.J.Reisfeld and G.A.Crosby, Inorg. Chem., 4, 65(1965).

[26b] J.C.Malm, H. Selig and S. Siegel, Inorg. Chem., 5, 130(1966).

態以外，在適宜狀況下，鈾離子可與所有陰離子（ClO_4^-例外）生錯合反應；以及其水解反應可形成聚合離子。鈾離子在1 M $HClO_4$ 中之形式電位（formal potential）業列舉於表32-4中；當有其他陰離子存在時，其值即變異；於是在1 M $HClO_4$ 中U^{4+}/U^{3+} 耦爲 −0.631 v，但在1 M HCl 中即爲−0.640 v。又諸簡單離子以及彼等之性質亦列於表32-5中。鈾塩之水溶液由於水解而現酸性反應，並依$U^{3+}<UO_2^{2+}<U^{4+}$順序而增強。關於UO_2^{2+}及U^{4+}之溶液，曾特別予以充分研究。UO_2^{2+}在25°C時水解產物爲 UO_2OH^+，$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$，$(UO_2)_3(OH)_5$ 等，但此爲一種複離體系，其物種與溶媒有關，又在較高溫度時UO_2OH^+ 最爲安定，但水解爲UO_3之速率則因而增加。[27] UO_3在UO_2^{2+} 溶液中可大量溶解，亦歸因於生成CO_2OH^+及以羥基爲橋之聚合物種。[28]

U^{4+}離子在1 M酸液中僅稍微水解：

$$U^{4+} + H_2O = U(OH)^{3+} + H^+$$

$$K_{25^\circ} = 0.027\ (1\ M\ HClO_4, NaClO_4)$$

然在較低之酸液中，亦能生多核物種。

U^{4+}離子能於酸液中與F^-，PO_4^{3-}，IO_3^- 等生成不溶性沉澱（參閱Th^{4+}）。

鈾（V）離子UO_2^+極不安定，可生自身氧化還原反應；至於其存在雖能自極譜法（polarography）證明之，但在極多情況下僅爲瞬間存在。在有蔗糖及類似物質存在下，鈾醯離子行光化學還原反應時，UO_2^+亦爲中間產物。此離子在pH範圍爲2.0 — 4.0時，最爲安定，因其自身氧化還原反應甚爲緩慢故也。又UO_2^{2+}之電解還原作用或溶解UCl_5，可獲其毫莫耳濃度之溶液。又如上所述，其在HF

[27] C. F. Baes, Jr., and N. J. Meyer, Inorg. Chem., 1, 780 (1962).
[28] J. R. Lacher, K. Ensley and J. D. Park, Inorg. Chem., 1, 944 (1962).

溶液中能獲安定如UF_6。

光譜以及其他研究，顯示在UO_2^{2+}及U^{4+}之水溶液中，常易生成錯離子，例如：

$$U^{4+}+Cl^- = UCl^{3+} \qquad K=1.21(\mu-2.0;\ 25^\circ)$$

$$U^{4+}+2HSO_4^- = U(SO_4)_2+2H^+ \qquad K=7.4\times10^3\ (\mu=2.0;\ 25^\circ)$$

$$UO_2^{2+}+Cl^- = UO_2Cl^+ \qquad K=0.88\ (\mu=2.0;\ 25^\circ)$$

$$UO_2^{2+}+2SO_4^{2-} = UO_2(SO_4)_2^{2-} \qquad K=7.1\times10^2\ (\mu=2.0;\ 25^\circ)$$

硝酸基錯離子亦有存在；U^{IV}之硝酸基溶液含有$[UNO_3(H_2O)_4]^{3+}$及類似之物種，於濃硝酸中顯示能構成$[U(NO_3)_6]^{2-}$，並能沉澱出鉋塩。[29]

UO_2^{2+}之還原作用本性，尤以被Cr^{2+}還原，曾獲研究之，顯示有一種艷麗色錯離子爲中間產物，[30]可能爲$[(H_2O)_5Cr^{III}——O——UO(H_2O)_n]^{4+}$，繼續反應生成$Cr^{III}$及$U^{IV}$，至於$PuO_2^{2+}$被還原時，有類似之中間產物；關於 Np 者，曾被離子交換法分離出一種中間產物。[31]於茲應予論述者，即U^{4+}被種種藥劑之氧化，亦曾詳細研究之，[32]此種相反程序之可能性，僅因UO_2^{2+}與水有緩慢之互換作用；利用^{18}O爲示踪劑，發現PbO_2，或H_2O_2，MnO_2可使U^{4+}生成UO_2^{2+}，且所有O原子皆來自固態氧化劑；然而，用O_2及O_3爲氧化劑時，則僅一個氧自氧化劑轉移給U^{IV}。

鈾醯與檸檬酸基以及其他有機酸之陰離子，亦可構成錯離子，又

---

[29] H. A. C. McKay and J. L. Woodward, J. Chem. Soc., 1964, 717.

[30] T. W. Newton and F. B. Baker, Inorg. Chem., 1, 369 (1962); G. Gordon, Inorg. Chem., 2, 1277 (1963).

[31] J. C. Sullivan, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4256 (1962).

[32] G. Gordon and H. Taube, Inorg. Chem., 1, 69 (1962).

與硫氰基，二烷基胺基二硫甲酸基（dialkyl dithiocarbamate），磷酸基等皆可構成之。由於鈾存在于磷酸鹽礦石中，故後者具有重要性，其物種例如$UO_2H_2PO_4^+$，$UO_2H_3PO_4^{2+}$ 等；又在高濃度時，已知有陰錯離子之生成。

32-18 鈾醯之塩類

彼等爲唯一常見之鹽類；其中最重要者爲硝酸鹽，其結晶中可含有六分子水或三、二分子水，端視其係得自稀硝酸或濃硝酸抑發發煙硝酸而定。此硝酸鹽最特殊且重要之性質，爲其在有機溶劑與水之間分配時，其甚溶于許多醚類，醇類，酮類，酯類等。故甚易自水溶液中萃取硝酸鹽。此種操作曾爲傳統的分離及精製鈾之方法，因爲除鈰系有MO_2^{2+} 離子外，即甚少其他金屬硝酸鹽具有此種被萃取能力。曾利用豐富知識資料，並制定了$UO_2(NO_3)_2$—H_2O—溶劑體系之相圖。加入鹽類例如$Ca(NO_3)_2$ 或NH_4NO_3 爲“鹽析”劑，實係提高萃取比率，使達工業上之有用數值。研究其有機相（organic phase），證明$UO_2(NO_3)_2$ 携同 $4H_2O$ 分子進入溶劑，但游離作用極微，甚至於無；硝酸基無疑的配位于UO_2 體系之腰部平面中。磷酸三丁酯爲硝酸鈾醯之一種重要萃取劑，因其可達有效比值而並不需“鹽析”劑故也。至於無水硝酸鈾醯可由下列反應製得之：[45]

$$U + N_2O_4(\ell) \xrightarrow{MeCN} UO_2(NO_3)_2 \cdot N_2O_4 \cdot 2MeCN \xrightarrow{163^\circ} UO_2(NO_3)_2$$

其他之鈾醯鹽類可與有機酸，硫酸鹽，鹵化物等等作用生成之。

[45] G. C. Addison, et al., J. Chem. Soc., 1964, 2354.

其中水溶性之醋酸鹽；如在稀醋酸中有過量醋酸鈉存在時，可產生 $NaUO_2(OCOCH_3)_3$ 之結晶沉澱。

鎄，鈽，鍆

32-19 元素之分離

此等元素雖皆有數種同位素，但表32-2中所列舉，爲最重要且生命較長並能大量製得者。^{237}Np 及 ^{239}Pu 二者均可於以鈾爲燃料之核反應器中發現之，且能分離出以公斤計之鈽。至於 ^{237}Np 僅有少量存在，並由于 NpO_2 被中子之照射，轉變爲 ^{238}Pu，可用作衛星之能源。[84] 至於鍆之生成，係純鈽被強中子照射。當萃取此等元素時，所遭遇之問題，爲昂貴原料之收回，以及有害的分裂產物之移去；因在合成元素時，同時有相當有害物生成故也。不僅彼等本身之化學問題艱難，並且處理強放射性之溶液或固體，需要間接控制之操作（以鈽爲例，甚至一 μg 即可能達致死量劑，此種極高之毒性亦增危害）。於大量提取時，輻射對於結構物料及使用物料之效應，亦需詳細研究之。關于Np，Pu，Am 等之分離，手續繁複，計包含沉澱作用，溶劑萃取，化合物之差別揮發（differential volatility），以及其他等等；吾人僅能以最簡略之綱要論述之。其最重要之分離方法係以下述化學爲基礎：

1. **氧化態之安定性**。 主要離子之安定性，爲 UO_2^{2+}，$NpO_2^{2+} > PuO_2^{2+} > AmO_2^{2+}$；$Am^{3+} > Pu^{3+} \gg Np^{3+}$，$U^{4+}$。於是選擇適當氧化劑或還原劑，製備一種溶液，其中諸元素之氧化態不同；繼以沉

[84] Chem. and Eng. News, Aug. 5(1963), p.47.

澱作用或溶劑萃取將彼等分離之。例如，Pu 能被氧化爲 PO_2^{2+} ，而 Am則仍爲 Am^{3+}；前者可用溶劑萃取之，或後者沉澱爲 AmF_3 而分離之。

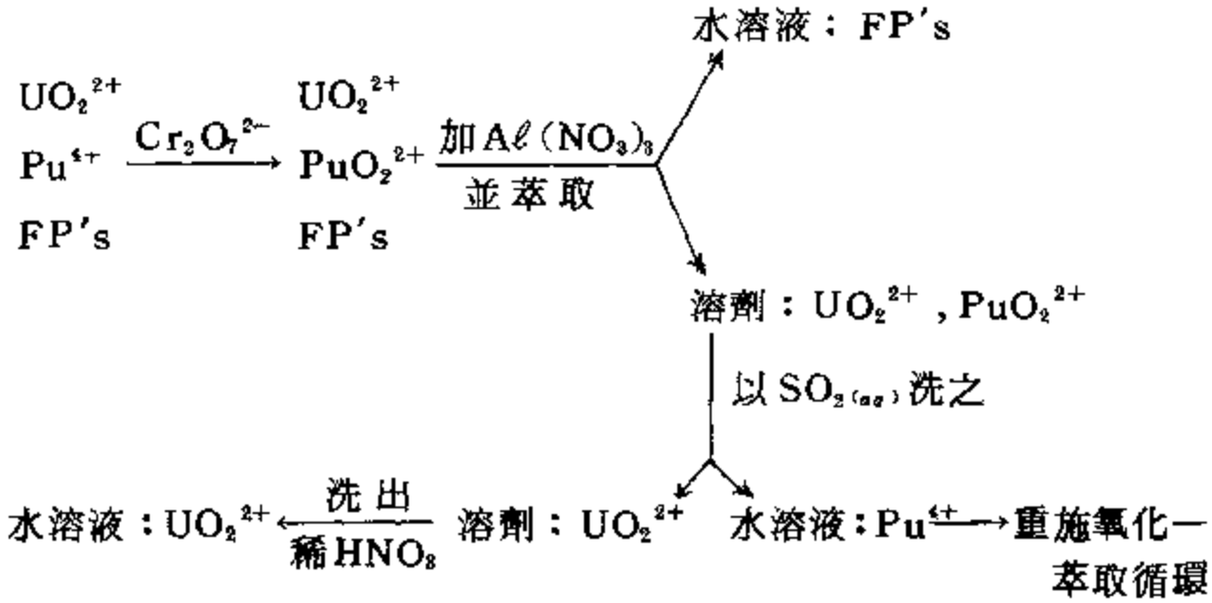
2. **萃入有機溶劑之能力**。 前曾述及 MO_2^{2+} 離子能自硝酸溶液中萃入有機溶劑。M^{4+} 離子能自 6M 硝酸溶液萃入磷酸三丁酯煤油溶液中；M^{3+} 離子則能自 10-16 M 硝酸中作類似之萃取；故相鄰之鋼系元素，能選擇狀況予以分離之。

3. **沉澱反應**。 僅 M^{3+} 及 M^{4+} 能自酸液中產生不溶性之氟化物或磷酸鹽。較高之氧化態者或不能產生沉澱，或其沉澱作用能因構成錯離子（與硫酸根或其他離子）而被阻止。

4. **離子交換**。 雖然陽離子性及陰離子性之離子交換法，皆能分離鋼系，但彼等最適於少量物料。由于此法甚適用於超鈾元素（trans-americium elements），故其手續將於後討論之。

下列數例爲自鈾中分離鈰；亦可應用相同之基本原理，設計類似之手續，以分離 Np 和 Am。萃取鈰之起始物料爲鈾燃料元素（並附有其鋁套或其他保護套）之硝酸溶液。運用有關之諸氧化還原反應，配以溶劑萃取及（或）沉澱作用，將分裂產物（FP's）整體，予以移去。然而，某些元素—較著稱者如釕，可形成陽離子性，中性，陰離子性等亞硝醯錯離子—則需特別步驟移去之。又由於硝酸不能將 Pu^{4+} 氧化爲 Pu^{V} 或 Pu^{VI}，故初用之硝酸鈾醯溶液中含有 Pu^{4+}。

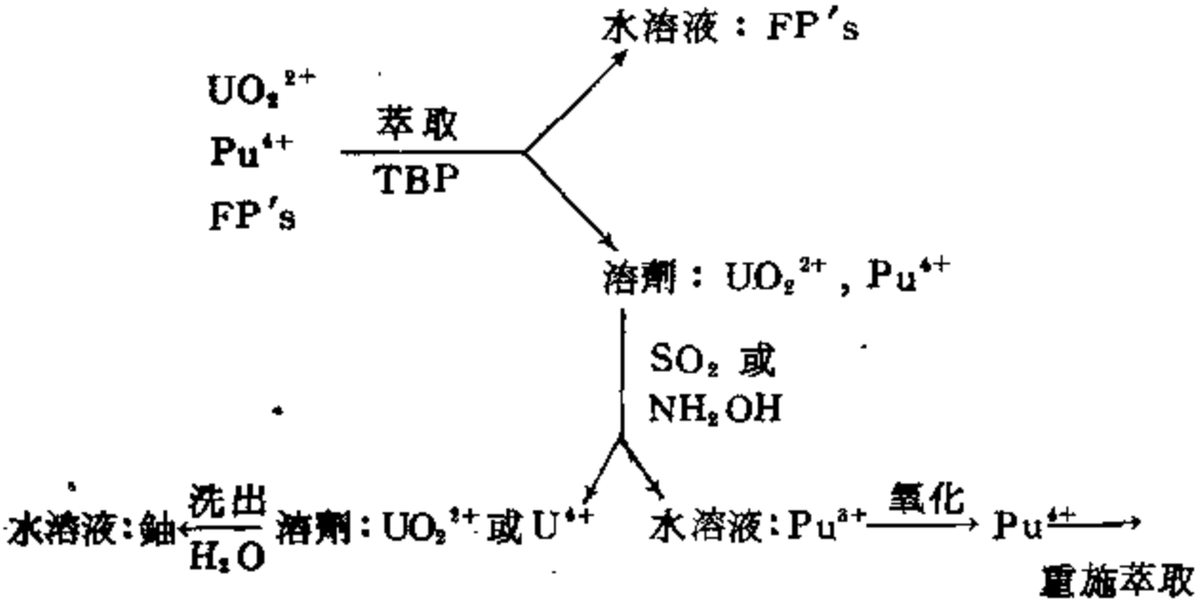
1. **異丁乙酮(己酮)法**（Methyl isobutyl ketone（hexone）method）。茲將此法示於圖解 32-1（Scheme 32-1）中。



圖解 32-1

2. 磷酸三丁酯法。 自6N硝酸溶液中之萃取係數：$Pu^{4+} > PuO_2^{2+}$；$Np^{4+} \sim NpO_2^+ \gg Pu^{3+}$；$UO_2^{2+} > NpO_2^+ > PuO_2^{2+}$。在6M酸中$M^{3+}$之萃取係數極低，但在12M鹽酸或16M硝酸中，則萃取作用增加，其順序爲Np < Pu < Am < Cm < Bk。

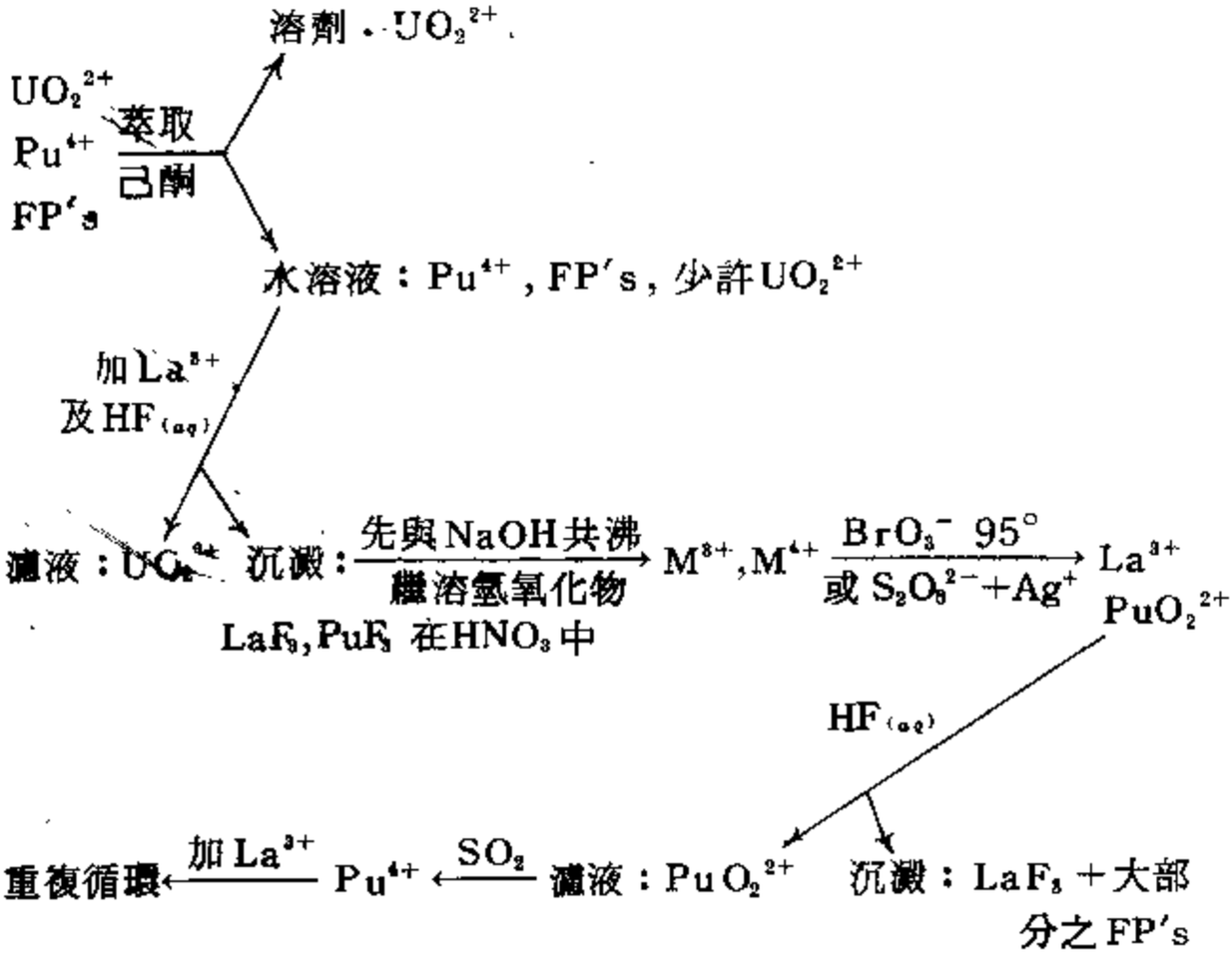
因之，在U-Pu分離中，於加NO_2^-以調整全部鈰皆爲Pu^{4+}之後，可依圖解32-2行之。



圖解 32-2

至於 ^{237}Np 之萃取，包含相似之原理，即調整氧化態及溶劑萃取之。[85] 氨基磺酸加上聯氨可將Pu還原爲不能萃取之 Pu^{III}，而 Np^{IV} 則仍存留在溶劑中；再用水自溶劑中以差別洗出法（differential strip）使與U分離之。

3. 氟化鑭循環（Lanthanum fluoride cycle）。 此種傳統方法，爲McMillan及Abelson 首先發現，雖爲分離鍊者，但能用于其他部分，且甚爲有用。茲再論U-Pu之分離，吾人可用圖解 32-3。此種循環可連續以少量鑭載體（lanthanum carrier）及小量溶液重複實施，直至鈾達到相當量劑。又此種氟化物循環亦可將起初之沉澱作用中，用磷酸鉍爲 Pu^{4+} 之載體。



圖解 32-3

[85] Chem. and Eng. News., Feb. 3(1964), p. 50.

32-20 元素及二元化合物

金屬Np，Pu，Am等之製法與製鈾相同[36]—在～1200°時以Li或Ba還原彼等之氟化物而得之。彼等爲銀色金屬，化性極活潑。金屬鈰另有若干特殊性質，如其在熔點以下至少有六種異形體，各具有不同之密度，膨脹係數，電阻係數等，而最奇特者，爲加熱時雖膨脹而電阻則降低。在物理性質方面，金屬鎂與鑭系金屬之相似，遠較U，Np或Pu爲甚。

氧化物。 三類氧化物體系，皆有種種固溶體，以及其他非化合比量之複雜性。彼等之一氧化物爲格隙化合物。而最重要者則爲二氧化物，製備法爲在空氣中加熱任何氧化態之硝酸鹽或氫氧化物；彼等之結構與UO_2相同。PuO_2通常爲非化合比量者，可具有不同顏色，但在1200°灼熱之，能生成化合比量之氧化物。[37] 在特定狀況下，可製得氧化物Pu_3O_8與U_3O_5爲同形物。以臭氧作用於M^{III}氫氧化物之懸浮液，可生成水合三氧化物，[38] 如棕色之$NpO_3 \cdot 2H_2O$與$NpO_3 \cdot H_2O$，以及金紅色之$PuO_3 \cdot 0.8H_2O$；但與U不同之處（U亦可生成$UO_3 \cdot 0.8H_2O$），爲尚未悉其無水三氧化物。在高於300°時能獲得Np_2O_5。又$NpO_3 \cdot 2H_2O$及Np_2O_5亦能於熔融$LiC\ell O_4$中，由氧化作用而製得之。[39] 在600°時用氫還原AmO_2，可生成紅棕色二形性（dimorphic）之Am_2O_3，爲鋼系中第一個與鑭系相似之“倍半氧

[36] D.B.Mc Whan, B.B. Cunningham and J.C. Wallman, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1025 (1962).

[37] E.R. Gardner, T.L. Markin and R.S. Street, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 541 (1965).

[38] K.W. Bangall and J.B. Laidler, J. Chem. Soc., 1964, 2693.

[39] D. Cohen, Inorg. Chem., 2,867 (1963); D. Cohen and A.D. Walter, J. Chem. Soc., 1964, 2696.

化物”。

鹵化物。 茲將鹵化物彙列於表 32-10 中。

表 32-10 Np, Pu, Am 等之鹵化物

+3	+4	+6
NpF_3，紫黑色	NpF_4，綠色	NpF_6，橙色，m55.1°
PuF_3，紫色	PuF_4，棕色	PuF_6，紅棕色，m51.6°
AmF_3，桃紅色	AmF_4，黃褐色	
$NpC\ell_3$，白色	$NpC\ell_4$，紅棕色	
$PuC\ell_3$，鮮綠色	—	
$AmC\ell_3$，桃紅色	—	
$NpBr_3$，綠色	$NpBr_4$，紅棕色	
$PuBr_3$，綠色	—	
$AmBr_3$，白色	—	
NpI_3，棕色	—	
PuI_3，綠色	—	
AmI_3，黃色		

* 氧鹵化物 PuOX 及 $AmOC\ell$ 亦存在。

Np, Pu, Am 等之鹵化物，在結構上與鈾者相同，在化學性質方面與鈾相似。在較高氧化態時，彼等之安定性顯然漸降；又其後諸元素亦有此種傾向。關於製備方法亦與鈾者相似，例如，

$$NpO_2 + \frac{1}{2}H_2 + 3HF(g) \xrightarrow{500^\circ} NpF_3 + 2H_2O$$

$$PuF_4 + F_2 \xrightarrow{500^\circ} PuF_6$$

$$AmO_2 + 2CC\ell_4 \xrightarrow{800^\circ} AmC\ell_3 + 2COC\ell_2 + \frac{1}{2}C\ell_2$$

MF_3 及MF_4 兩種氟化物，能自水溶液中澱出其水合物。六氟化物由於彼等具揮發性，曾獲廣泛研究；彼等之熔點及安定性爲 U > Np > Pu。PuF_6 與UF_6 相較，前者極不安定，以致在平衡時PuF_6 之分壓，僅及氣壓力之 0.004%。所以在 750° 時由 PuF_4 氣化所製得之 PuF_6，必需立即用液氮探針驟冷之。此化合物亦可因 α—輻射而自行破壞，尤以在固態中爲甚；又由于 Pu 之毒性，故必需極謹愼持用之。PuF_6 含有兩個未鍵結 $5f$ 電子自應爲順磁性；然而，其與UF_6 類似（U所有價電子皆已鍵結），僅現示與溫度無關之小順磁性。此種現象曾被解釋爲 f 能階因配基場分開，而生成低位軌域（lower-lying orbilal）被兩電子佔駐之。

NpF_6 依其 esr 及吸收光譜應有 $5f^1$ 組態；蓋因八面體配基場使此 $5f$ 電子之七個同能軌域（seven-fold rbital degeneracy）分開，以致所成之基態僅有自轉能階。軌域角動量之如此消失與第一橫列 d—過渡元素者相似。其並提供進一步證明鋼系之 $5f$ 能階與價電子之接近；與鑭系能階之 $4f$ 甚低，顯然不同。NpF_6 在固態中稍有畸變；又當其被UF_6 稀釋時，其磁性與環境有關。

其他化合物。 現已悉之化合物爲數甚多，尤以鈰者爲最。且大都與其鈾同型物甚爲相似。Np，Pu，Am 等之氫化物體系，與鈦氫化物之相似較甚於與鈾者。彼等皆屬複雜，故除化合比量氫化物如 PuH_2 及AmH_2 外，曾發現其非化合比量者可高達$MH_{2.7}$。

彼等與鈾相似，可有許多錯塩，例如$Cs_2PuC\ell_6$，$NaPuF_5$，$KPuO_2F_3$，$NaPu(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$，$CsNp(NO_3)_6$ 等。另有一種簡單的固態水合硝酸塩，$Pu(NO_3)_4$，可蒸發 Pu^{IV} 硝酸塩溶液而獲得；此物在空氣中於 150—180° 熱之，即變成 $PuO_2(NO_3)_2$。又 Pu^{V} 亦

存在于 PuO_7^{2-} 及 PuF_6^- 離子之鹽中。[40]

32-21 鎿，鈽，鍆等之水溶液化學

彼等之形式還原電位已列於表 32-4 中，以及離子之一般安定性，另列于表 32-5 中。

Pu 及 Am之 V 與 VI 價水溶液，尤以 Am^{IV} 者，由于彼等之 α 一輻射，故皆能快速發生自身還原作用。

關于 Np，其四種氧化態間電位皆可明顯區分，與鈾者相似；惟此處 NpO_2^+ 態則較爲安定。前曾述及 NpO_2^{2+} 可被 $C\ell^-$ 還原之現象，經證明係由於鉑之催化作用，惟速率甚緩。[41a]

關於 Pu，諸氧化態之電位，區分欠佳，以致在 1 MHCℓO_4 中所有四類物種皆有相當濃度之存在。PuO_2^{2+} 諸耦之電位與氫離子有密切關係，故酸度增加，PuO_2^{2+} 之安定性增加。關於 Am 離子，能以一定濃度安定存在者，計有 Am^{3+}，AmO_2^+，AmO_2^{2+} 等等，其中 Am^{4+} 爲常見價態，蓋欲達較高氧化態時，需強烈氧化作用故也。鹼性溶液較利于 Am^{IV} 之安定性；譬如 1 M鹼性溶液中 $Am(OH)_4$ — $Am(OH)_3$ 耦爲 +0.5 V，較酸性溶液中之 Am^{4+}/Am^{3+} 耦約少 2V。因之，桃紅色之 $Am(OH)_3$，甚易被次氯酸鹽轉變爲黑色 $Am(OH)_4$（或 $AmO_2(aq)$）。此種黑色氫氧化物，亦溶於 13M 氟化銨溶液，生成安定的溶液，且能自溶液中澱出 $(NH_4)_4AmF_8$。此鹽類之陰離子，可能類似 AmF_4，具有正方反稜柱結構。[41b]

---

[40] R.H. Penneman, et al., J. Amer. Chem. Soc., 87, 5803 (1965).

[41a] D. Cohen and B. Taylor, J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 151 (1961).

[41b] L. B. Asprey and R.A. Penneman, Inorg. Chem., 1, 134 (1962).

彼等之水溶液化學與鈾者相似，由于水解作用及生成多核離子，復因與陰離子（除 $C\ell O^-$ 以外）能生成錯離子，以及若干高氧化態，能發生自身氧化還原反應等，以致彼等之水溶液化學變爲複雜。其離子自 H_2O 分子取代質子之趨勢，將因離子電荷之增加及半徑之降低而增大，以致水解趨勢之增加與各氧化態之順序相同，亦即 $Am > Pu > Np > U$ 及 $M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} > MO_2^+$。另悉彼等有簡單離子如 NpO_2OH 或 $PuOH^{3+}$，以及聚合物種；鈰之此類聚合物種的分子量，有能高達 10^{19} 者。

彼等構成錯合物趨勢之降低，大致與水解趨勢之降低相同。錯合物之構成可改變氧化電位，有時並可影響氧化態之相對安定性。於是 Np^{4+} 及 NpO_2^{2+} 形成硫酸基錯離子時，其形成趨勢之強，足使 NpO_2^+ 發生自身氧化還原作用。關于此種作用曾有頗詳細之研究。圖 32-6 及 32-7 即係舉例解釋若干錯合性。

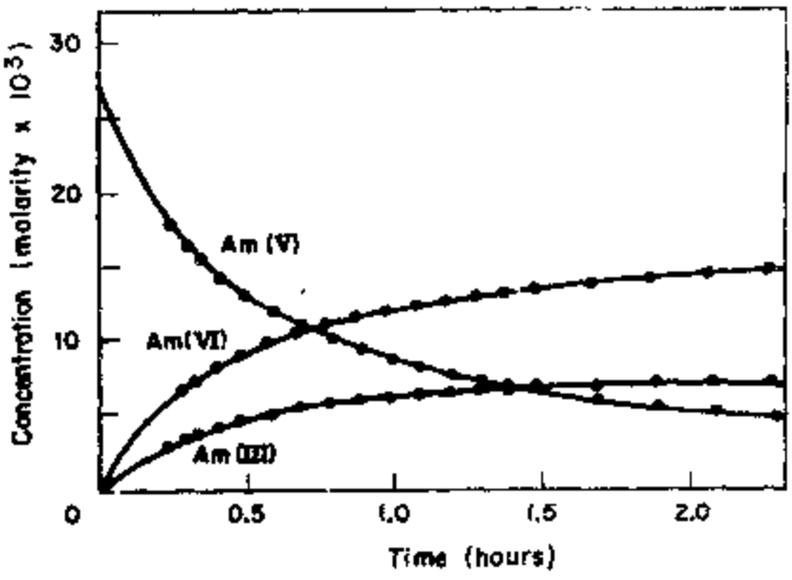


圖 32-6　在 25° 時 AmO_2^+ 在 6M $HC\ell O_4$ 中之自身氧化還原作用，其淨反應爲：

$$3\,AmO_2^+ + 4H^+ = 2\,AmO_2^{2+} + Am^{3+} + H_2O$$

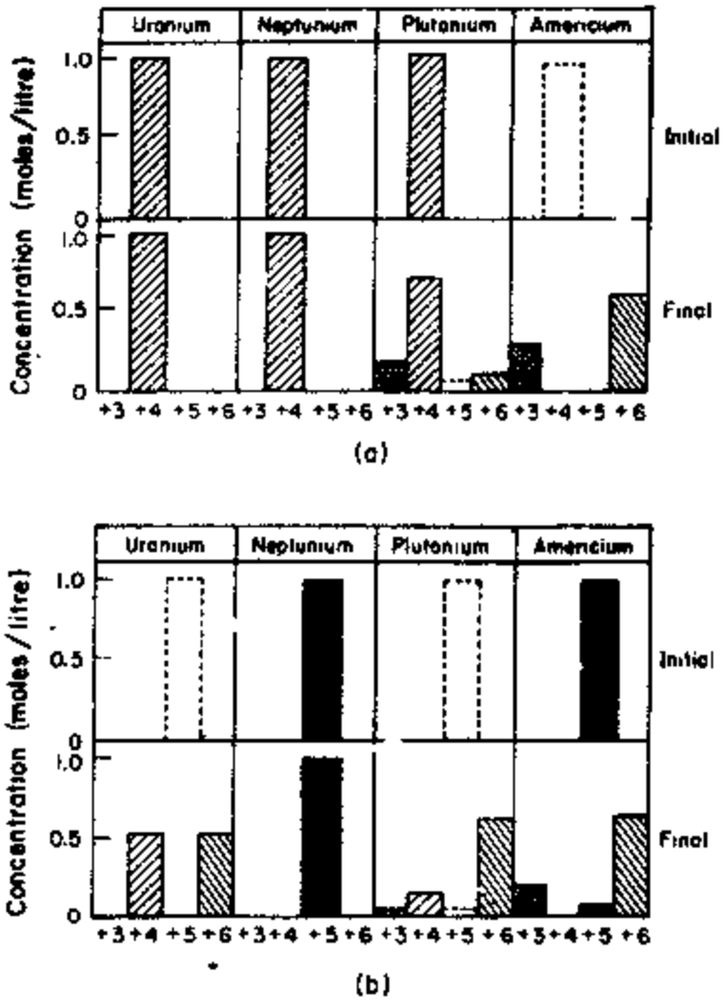


圖32-7 在5°時於1M酸中之自身氧化還原反應：
(a)四價正離子 (b)五價正離子。

下列反應，爲在低酸度時自身氧化還原作用之數種典型：

$$3Pu^{4+} + 2H_2O = PuO_2^{2+} + 2Pu^{3+} + 4H^+$$

$$2Pu^{4+} + 2H_2O = PuO_2^{+} + Pu^{3+} + 4H^+$$

$$PuO_2^{+} + Pu^{4+} = PuO_2^{2+} + Pu^{3+}$$

在25°時及1MHCℓO_4中，

$$K = \frac{[Pu^{VI}][Pu^{III}]}{[Pu^{V}][Pu^{IV}]} = 10.7$$

顯示四種氧化態皆有相當量之存在。

茲舉形成錯合物之一例，係由碳酸鹽所提供者；可作爲自 Cm 分離 Am之有用方法，因 $Cm(OH)_3$ 不溶于 $NaHCO_3$，亦不能被氧化爲溶解性之錯合物故也。然而，在25°以 O_3 處理 $2MNa_2CO_3$ 中之 Am^{3+} 時，可產生組成不定之紅棕色 $Am^{V,VI}$ 碳酸基陰錯離子。惟在90°時除非有 $S_2O_8^{2-}$ 存在，卽將還原爲 $[Am^{V}O_2CO_3]^-$ 離子。[42] 據估計在 $0.1MNaHCO_3$ 中 Am^{VI}/Am^{V} 耦約爲 1 伏特。至於 Np^{V}，Pu^{V}，Am^{V} 等之碳酸基錯離子之製備，亦能由 O_3 氧化其稀硝酸溶液，繼以 KI 還原 MO_2^{2+}，再加 $KHCO_3$ 而得之。彼等之 $KM^{V}O_2CO_3$ 鹽類結構相同，皆具有片層，以 K^+ 離子維繫之。[43] 至於鈾，僅悉其可生成 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 及 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 等離子，尚未悉有 U^{V} 之錯離子存在。

六配位 AmF_6^{2-} 鹽類亦有存在。[24b] 又 Np，Pu，Am 等之沉澱反應，常與相應氧化態之鈾相似；例如，$NaM^{VI}O_2(OCOCH_3)_3$ 或 MF_3 之類。

超鈾元素

32-22 概　述

鎄同位素 ^{242}Cm，最早係自 α－撞擊 Pu之產物中分離而出，故其被發現實際在鈽之前。至於其餘元素之諸同位素，則皆係於第一枚

---

[42] J. S. Coleman, T. K. Keenan, L. H. Jones, W. T. Carnall and R. A. Penneman, Inorg. Chem., 2, 58 (1963).

[43] T. K. Keenan and F. H. Kruse, Inorg. Chem., 3, 1231 (1964).

氫彈爆炸中，或在迴旋加速器撞擊中，初獲驗證之。Cm，Bk，Cf等雖能製備達目視量劑，但彼等之化學知識仍大都得自微量。其餘元素之認定，則僅依其微量化學之性質並配合其特有之核蛻變性質。

關于此等元素，其與鋼系及鑭系之一致性，極爲顯明。鋦之位置與釓相對應，f 殼皆爲半滿。故鋦在溶液中之正常氧化態爲＋3，惟曾製得一種固態四氟化物 CmF_4，爲與釓不同之處。鈈有＋3及＋4兩種氧化態，恰如其與鈾爲對應位所預期者；惟＋4價態之鈾不存在于溶液中，而Bk者則能存在之。

其餘元素，自Cf以上皆僅有＋3價態。Am^{3+} 與超鈾元素＋3價離子間，極爲相似之處，爲Am以前之諸鋼系元素的良好分離方法，於茲皆不適用；而大多數之分離，皆需愼重選定離子交換程序，將論述於後。又以溶劑磷酸三丁酯自10-16M HNO_3 中萃取M^{3+}離子，亦可獲合理之分離。

32-23 鋦，鈈 鉲

鋦可分離達目視量劑，並在1275°時曾用鋇還原 CmF_3 製得此金屬達微克（microgram）量劑。此金屬與其他鋼系元素相似，但迅被侵蝕，部分原因爲放射蛻變之自熱作用。

現已悉固態鋦化合物數種，例如 CmF_3，CmF_4，$CmC\ell_3$，$CmBr_3$，白色 Cm_2O_3，黑色 CmO_2 等等。曾利用X－射線作結構研究——爲避免放射性使軟片模糊並因射出粒子使晶格破壞，用量必需爲 0.5×10^{-6} g級，故研究甚感困難——，得悉其化合物與其化鋼系化合物結構相同。就Cm在鋼系之位置爲觀點，曾做甚多實驗，以確定在溶液中是否僅含＋3價態；結果未發現有更低之價態；考慮＋4態時，$Cm^{4+}/$

Cm^{3+} 耦之電位必需較 Am^{4+}/Am^{3+}（2.6至2.9V）爲大，以致 Cm^{4+} 必係不安定者。另曾發現以乾法氟化 CmF_3 所製得之 CmF_4，於0°以15MCsF處理之，可獲致一種淡黃色溶液，顯示含有 Cm^{4+} 爲一種氟基錯離子。此溶液在10°時僅能存在一小時左右。其光譜與等電子之 Am^{3+} 離子相似。

Cm^{3+} 之溶液反應與鑭系及鋼系之+3離子極爲相似，其氟化物，草酸鹽，磷酸鹽，碘酸鹽，氫氧化物等皆不溶子水。有若干證據其在溶液有錯合作用，唯其錯離子較前數元素者爲弱。

CmF_3 稀釋于 LaF_3 中的磁性測定之數值，以及 CmF_3 與 GdF_3 吸收光譜之相似，對 Cm^{3+} 離子具有 $5f^7$ 組態之假說均可作爲證明。

鉳。僅製得其少數固態化合物，較著稱者爲黃色氧化物 BkO_2，具氟石結構。

鉲。曾製得其氧化物 Cf_2O_3，鹵化物 $CfC\ell_3$ 及 $CfOC\ell$ 等。

32-24 離子交換分離法

離子交換法在論述超鈾元素特性中爲不可缺者，又對于前面諸元素亦屬重要，尤以對于微量物料爲甚。在鑭系例證中（第31章），吾人獲悉利用種種錯合劑，例如，緩衝之檸檬酸鹽，乳酸鹽或α－羥基丁酸鹽（α-hydroxy butyrate）等溶液，能自陽離子交換塔，將+3價鑭系離子溶離之；並悉其溶離順序遵循水合離子之半徑順序，所以鑭最先溶離，鎦則最後。利用鋼系之假說，並依較輕之鋼系離子 U^{3+}，Np^{3+}，Pu^{3+} 等所獲數據，實施外推（extrapolating）；可能十分正確的（甚至達點滴程度）預言，在某狀況下較重的鋼系離子應於何處被溶離而出。西保（Seaborg）與其共同研究者充分利用此等原理，

曾將較重之鋼系元素分離出來並確定其特性；甚至當溶液中僅有數個原子存在，亦能成功之。

此種工作中主要問題有二：(*a*)鋼系離子整系的與鑭系離子之分離（在產生鋼系之撞擊中所生成之分裂碎片有鑭系），(*b*)諸鋼系元素間之相互分離。

第一問題可應用強鹽酸爲溶離劑而解決之。由于鋼系離子皆較易形成氯基錯離子，彼等將首先脫離陽離子交換樹脂之吸附，於是整系分離而出；相反的，鋼系在陰離子交換樹脂上則被吸附較強。在陽離子交換塔中之強鹽酸溶離作用，雖然有若干鋼系離子本身可相互分離，但結果不太令人滿意，尤以Cf與Es爲甚。另一較爲有效之系分離法係以10M LiCℓ爲溶離劑，中等之交錯連接樹脂（across-linked resin），強鹼性之陰離子交換塔，於昇高溫度達～90°時而實施之。除能完成鋼系—鑭系之分離外，並能將鋼系元素分離爲組如Pu, Am-Cm, Bk, Cf-Es等。除發現Gd, Ho之溶離順序及Cm, Es之溶離順序，有不能解釋之顚倒外，其餘之溶離作用依Z之增加爲順序，故鑭被吸附最欠堅強。

鋼系離子間有效之分離，係用檸檬酸鹽或類似之溶離劑溶離之。某些標準溶離曲線中，亦常示出鑭系之相對位置，如圖32-8所示；可看出兩系列相對應之元素間之隔距，有極顯著之相似性。譬如Gd與Tb之間，以及Cm與Bk之間，皆有一個明晰之間隙，此應分別歸因子4*f*及5*f*殼層爲半滿電子，使離子半徑稍有改變所致。至於溶離作用之順序並非皆似圖32-8之規則性，對於某些錯合劑例如硫氰鹽類，將發現鋼系有複雜之溶離順序。鋼系離子經離子交換塔分開後，常以不溶性之氟化物沉澱收集之。

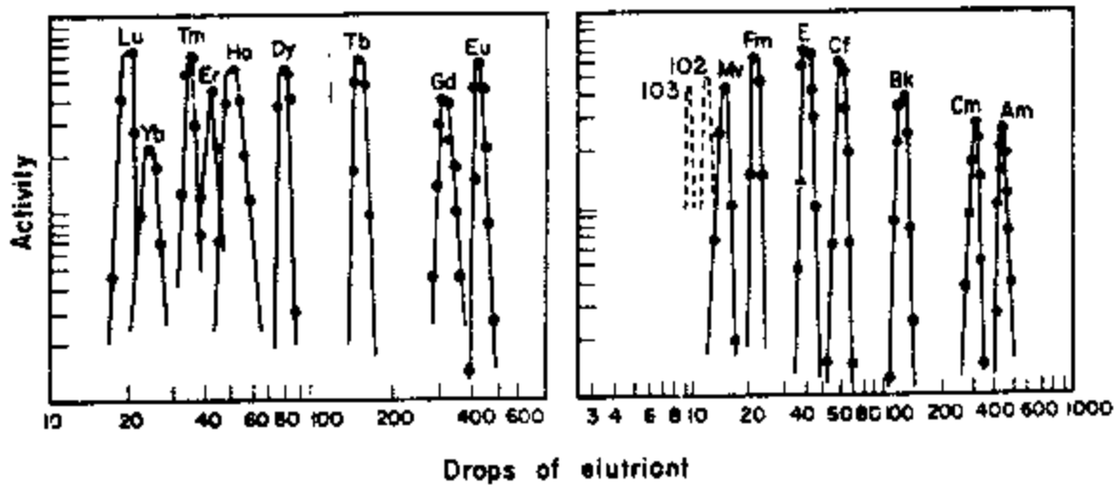


圖 32-8　應用 Dowex 50 陽離子交換樹脂及緩衝之 α－羥基丁酸銨爲溶劑，左圖爲鑭系＋3 離子之溶離作用；右圖爲錒系＋3 離子之溶離作用，虛線爲預計第 102 及 103 號元素之位置（此處未予測定）。

32-25 超鈾元素之化學性質

彼等之化學性質，皆係依據離子交換性行，以及利用非放射性＋3 離子爲載體所做的實驗而推斷者。

鈈爲 Tb 之同型物，除＋3 價態外，預期有＋4 離子。設 Bk^{3+} 之硝酸溶液，以溴酸鹽或其他強氧化劑氧化之，則可用 Ce^{4+} 或 Zr^{4+} 爲載體，以磷酸鹽，或碘酸鹽，苯砷酸鹽（phenylarsenate）將鈈沉澱之。曾以鋯沉澱爲載體，比較放射性 Ce^{4+} 及 Bk^{4+} 之量，結果 Bk^{4+}/Bk^{3+} 耦之電位約在 Ce^{4+}/Ce^{3+} 耦之 60 mv 以內，故估計其形式電位約爲＋1.62 v。鈈之＋4 價態，易被磷酸氫雙（2－乙基己烷基）酯（bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate）或類似之錯合劑的己烷

溶液萃取之（參閱Ce^{4+}）。

鉲在水溶液中無＋4價態存在；但有標準之＋3離子，能與鑭之氟化物或草酸鹽，氫氧化物等共同沉澱而出。至於Es，Fm，Md 等之離子，經予研究證明亦僅有＋3氧化態。

最後吾人將新合成之諸元素的名稱來源，予以註釋之。鎄（neptunium）及鈽（plutonium）係繼鈾（uranium）之後，以星球爲名（譯者註：Uranus 天王星，Neptune 海王星，Pluto 冥王星）。鋂（americium）爲光耀美洲（Americas）而命名，並與鑭系之銪（europium）（譯者註：Europe 歐洲）相對應。鋦（curium）係因居里（Curie）而命名，因相對應之鑭系元素釓（gadolinium）係以首倡鑭系者 Gadolin 而命名。錕（berkellium）源自 Berkey 而命名，因其對應之鋱（terbium）係因瑞典之 Ytterby 發現鑭礦而命名。鉲（californium）爲紀念發現此元素之加州及大學而命名。鑀（einsteinium）及鐨（fermium）因紀念偉大物理學家愛因斯坦（Einstein）及費爾米（Fermi）而命名。鐒（lawrencium）因紀念迴旋加速器創始者勞倫斯（Lawrence）而命名。鍆（mendelevium）則爲紀念週期表創始者之俄人而命名。

參考資料

Brown, D., and A. G. Maddock, *Quart. Rev.*, **17**, 289 (1963). Comprehensive review on protactinium.

Comyns, A. E., *Chem. Rev.*, **60**, 115 (1960). A comprehensive review of the coordination chemistry of the actinides.

Friedlander, G., J. W. Kennedy and J. M. Miller, *Nuclear and Radiochemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, 1964. Discussion of radioactivity and nuclear stability.

Gittus, J. H., *Uranium*, Butterworths, London, 1963. Ores, production, properties and applications of the metal.

Hindman, J. C., T. K. Keenan, B. B. Cunningham and G. T. Seaborg, *J. Chem. Educ.*, **36**, 15 (1959). Articles on trans-uranium elements.

Hodge, N., *Adv. Fluorine Chem.*, **2**, 138 (1961). Fluorides of the actinide elements.

Hyde, E. K., I. Perlman and G. T. Seaborg, *The Nuclear Properties of the Heavy Elements*, Vols. I–III, Prentice-Hall, New Jersey, 1964. Comprehensive reference treatise on nuclear structure, radioactive properties and fission.

Katz, J. J., and G. T. Seaborg, *The Chemistry of the Actinide Elements*, Methuen, London, 1957. A lucidly written reference text containing most of the information on these elements.

Katz, J. J., and I. Sheft, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **2**, 195 (1960). Detailed account of the halides of the actinides with a collection of physical data.

Keller, C., *Angew. Chem. (Internat.)*, **4**, 903 (1965). Synthesis of trans-curium elements by heavy ion bombardments.

———, *Angew. Chem. (Internat.)*, **5**, 23 (1966). Extensive review of the chemistry of protactinium.

Makarov, E. S., *Crystal Chemistry of Simple Compounds of U, Th, Pu and Np* (trans.), Consultants Bureau, New York, 1959.

Martin, F. S., and G. L. Miles, *Chemical Processing of Nuclear Fuels*, Butterworths, London, 1958. Procedures for isolating actinides from reactor fuels.

Rabinowitch, E., and R. Linn Belford, *Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds*, Macmillan, New York, 1964. Extensive review.

Rand, M. H., and O. Kubaschewski, *The Thermodynamic Properties of Uranium Compounds*, Wiley, New York, 1963.

Roberts, L. E. J., *Quart. Rev.*, **15**, 442 (1961). The actinide oxides.

Seaborg, G. T., *Man-Made Transuranium Elements*, Prentice-Hall, 1963. Lucid and well illustrated introduction enriched with historical development.

Weinstock, B., *Record of Chem. Progress*, **23**, 23 (1962). Comprehensive reviews of hexafluorides including actinides, especially thermodynamic and spectroscopic properties.

附 錄

A. 能量單位

本書於討論物理及化學等過程中能量之變化時，有數種能量單位及慣例爲常用者。卡（calorie）或稱“小”卡，爲1g水昇高1°C所需熱量之近似值，但正確定義則係按照電學單位而定。本質相當弱之化學能，常以每莫耳之卡數（cal/mole）表示之，然而，正規之化學鍵以及原子或分子主要能階之差，每莫耳常有數千卡，故習用仟卡（kilocalorie）（即1000卡之意）表示之。例如，將O_2，I_2，H_2等分解爲原子所需能量，分別爲118，36，103 kcal/mole。

一種較大的單位爲電子伏特（electron volt，ev）。係一電子通過電位差爲1伏特時，所獲之動能。1 ev等於23.063kcal/mole。

對于原子及分子中能階之理解，彼等之光譜爲主要根據之一。其光譜線之波長通常係直接測定者，最常用於表示波長之單位爲，

埃（Angstrom, A）：$1\,A = 10^{-8}$ cm

微米（Micron, μ）：$1\,\mu = 10^{-4}$ cm $= 10^{-3}$ mm

毫微米（Millimicron, mμ）：$1\,m\mu = 10^{-3}\,\mu$

能量不適合以任何波長單位計量之，但因下列關係

$$E = h\nu$$

能以頻率單位表示之。在上列方程式中，勃朗克常數係用其常用單位爾格—秒（erg-second），頻率爲週/秒（cycle per second）。由

于種種原因，週/秒不是一種適當的頻率單位，而最常用者爲厘米之倒數（cm^{-1}），又名波數（wave number）（無縮寫）或凱射（Kayser, K）。由於頻率f（週/秒）與波長λ（cm）有$f = c/\lambda$之關係（c爲光速），設能最以爾格爲單位則E（erg）$= hc \times$頻率（cm^{-1}）。應用適當之轉換因子，波數可視爲能量單位，與其他能量單位關係如下：

$$1\,kcal/mole = 349.75\,cm^{-1}$$

$$1\,ev = 8066.0\,cm^{-1}$$

關於能量變化之任何論述，對於釋出或吸收能量之代數符號，應有規定。吾人所採用者，爲任何放熱程序之能量皆爲負值（體系釋出或失去能量），以及任何吸熱程序之能量，皆爲正值（體系獲得能量）。

B. 能階圖

茲於以下兩頁，對於八面體對稱之 $d^2 - d^8$ 組態，繪示完整的一套半定量能階圖。（依照 Tanabe and Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 9, 753 (1954)）。

一般性參考資料

關於元素化學方面較爲特殊之參考資料，俱已列於各章之末，於茲謹將無機化學中，若干有用的一般性資料來源列舉之。

英文索引

A

Absorption spectra, of transition metal ions, 過渡金屬離子吸收光譜, 814

Acetylene complexes, 炔系錯合物, 952

Acids, binary, 二元酸, 245, 249

oxo, 含氧酸, 246

protonic, 質子酸, 245

strengths of 酸之強度, 245

Actinides, 錒系元素, 1351

electronic structures, 電子結構, 1354

ions, 離子, 1360, 1366

magnetic properties, 磁性, 1363

occurrence, 存在, 1351

oxidation states, 氧化態, 1356

spectra, 光譜, 1363

standard potentials, 標準電位, 1359

stereochemistry, 立體化學 1363

Actinium, 錒亦參閱 Actinides

Alane, 鋁烷, 528

Alkalies, 鹼金屬元素 亦參閱 Group I elements

Alkaline earths, 鹼土金屬, 參閱 Group II elements

Alkoxides, 烷氧化物, 422

Allyl complexes, 丙烯錯合物 954

Alumina, 礬土, 520

Aluminum, 鋁, 514, 參閱 Group III elements

aqueous chemistry, 水溶液化學, 517

halides, structures, 鹵化物結構, 523

hydrides, 氫化物, 528

organo compounds, 有機化合物, 532

preparation, 製備, 516

Alums, 礬類, 519
Americium, 鎇, 1389
参閱Actinides
aqueous chemistry, 水溶液化學, 1396
binary compounds, 二元化合物, 1393
isolation, 分離法, 1389
Ammonia, 氨, 383
hydrates of, 水合物, 385
oxidation of, 氧化作用, 385
reactions, 反應, 384
as solvent, 用作溶劑, 384
Ammonium salts, 銨鹽, 386
Antiferromagnetism, 反鐵磁性 776, 843
Antimony, 銻, 583
参閱Group V elements
antimonides, 銻化物, 590
elemental, 元素態, 589
halides, 鹵化物, 592
organo compounds, 有機化合物, 608
oxides, 氧化物, 598-602
oxo acids and anions, 含氧酸及陰離子, 621
oxohalides, 氧鹵化物, 604
sulfides, 硫化物, 602-604
Aquo ions, 水合離子, 166
acidity of, 酸度, 168
Arene eomplexes, 環己烯基錯合物, 苯錯合物, 935, 937
Arsenic, 砷, 583, 亦參閱Group V elements
arsenides, 砷化物, 590
arsine, 砷, 591
elemental, 元素態, 589
halides, 鹵化物, 592-598
organo compounds, 有機化合物, 608
oxides, 氧化物, 598-602
oxo acids and anions, 含氧酸及陰離子, 621
oxohalides, 氧鹵化物, 604
sulfides, 硫化物, 602-604
Astatine, 砹, 677,
参閱Group VII elements
Atomic structure, 原子結構, 1-33
Bohr's theory, 波而學說, 2
of hydrogen atom, 氫原子, 9
Aufbau principle, 建立原理, 19

Azaferrocene 氮鐵茂, 939

B

Barium 鋇, 503, 亦參閱 Group II elements
Barytes 重晶石, 505
Bent bonds 彎曲鍵, 464
Benzene complexes 苯錯合物, 937
Berkelium 鉳, 1400, 亦參閱 Actinides
Beryl 綠柱石, 282
Beryllium 鈹, 278
aqueous chemistry 水溶液化學, 284
complexes of 錯合物, 286
compound of 化合物, 283
coordination number of 配位數, 278
isolation 分離製取, 282
occurrence 存在, 282
organo compounds of 有機化合物, 287
properties 性質, 282
resemblences to Al 與鋁之相似性, 281
stereochemistry of 立體化學, 278
unipositive 正一價, 288
Bismuth 鉍, 583, 亦參閱 Group V elements
bismuthates 鉍酸鹽, 622
elemental 元素態, 589
halides 鹵化物, 592-598
oxides 氧化物, 598-602
sulfides 硫化物, 602-604
Bohr magneton 波而磁子, 767
Bohr radius 波而半徑, 3
Bond angles in AB_2, AB_3 and ACB_3 molecules, 在 AB_2, AB_3, ACB_3 等分子中之鍵角 464
Bond energies 鍵能, 105
relation to other bond properties 與鍵之其他性質的關係, 120
Bond lengths 鍵長, 113
relation to other bond properties 與鍵之其他性質的關係, 120
Bond order, in MO theory 在MO理論中之鍵級, 92
relation to other bond prop-

erties 與鍵之其他性質的關係，120
Boranes 硼烷，310
anions 陰離子，320
bonding in 鍵結，314
coordination derivatives 配位衍生物，320
structures 組態，結構，314
Borates 硼酸鹽，301
Borazine 氮硼苯，328
Borazole 氮硼苯，328
Boric acid 硼酸，299
Borides 硼化物，295
Borine 甲硼烷，313
Born-Haber cycle 波恩—哈柏循環，40
Boron 硼，290
acceptor behavior of compounds 化合物接受電子之性質，291
compounds 化合物，295
electronic structure of, 電子結構，290
hydrides 氫化物，310
isolation 分離，製取，294
isotopes of 同位素，294
lower halides 低級鹵化物，308
occurrence 存在，294
organo compounds 有機化合物，330
oxides 氧化物，298
properties 性質，294
trifluoride 三氟化物，304
trihalides 三鹵化物，303
Boronic acids 烷基硼酸，331
Boronous acids 二烷基硼酸，331
Bromine 溴，677，亦參閱 Group VII elements
elemental 元素態，680
oxides 氧化物，684
oxo acide 含氧酸，687

C

Cacodyl compounds 臭砷化合物，610
Calcium 鈣，503，亦參閱 Group II elements.
Californium 鉲，1399，見 Actinides.
Cannonical forms 正則結構，71

Carbanions 碳陰離子，336
Carbenes 亞甲基，二價碳化物，337
Carbides 碳化物，345
Carbon 碳；335
allotropy of 同素異形，339
"complexes" 錯離子，369
compounds of 化合物，348
divalent 二價態，337
halides of 鹵化物，349
oxides of 氧化物，351
phase diagram 相圖，340
Carbon disulfide 二硫化碳，362
Carbonic acid 碳酸，353
Carbon monoxide 一氧化碳，351
complexes 錯合物，亦參閱 Metal carbonyls.
Carbon suboxide 二氧化三碳，352
Carbonium ions 鎓離子，335
Carbonylate anions 金屬羰化物陰離子，891
Carbonyl halides 鹵化羰，350
Carbonyl hydrides (of metals) 金屬羰氫化物，891
Carbonyls 羰化物，871，亦參閱 Metal carbonyls.
Carboranes 碳硼烷，325
Carnallite 光鹵石，505
Catalysis 催化作用
by organometallic compounds 有機金屬化合物，963
Zeigler 齊格來爾，969
Cerium 鈰，亦見於鑭系元素，1321
tetravalent 四價態，1340
Cesium 銫，489，亦參閱 Group I elements.
Chalcogens 硫素，627，亦參閱 Group VI elements.
Chalconides 硫族化物，638
Charge transfer spectra 電荷遷移光譜，862
Chelate complexes 鉗合錯離子
racemization of 消旋作用，190
reaction of 反應，188
stability of 安定性，172
Chelate effect 鉗合物效應，172
Chlorine 氯，677，亦參閱 Group VII elements.
elemental 元素態，679
oxides 氧化物，684

oxo acids 含氧酸，687
Chromium鉻，1004
complexes 錯合物，1013
divalent 二價態，1007
electronic strnctures of compounds 化合物之電子結構，1015
elemental 元素態，1006
high oxidation states 高氧化態，1017
oxidation states 氧化態，1005
peroxo compounds 過氧化合物 1022
stereochemistry 立體化學，1005
trivalent 三價態，1010
Circular dichroism圓二色性，784
Clathrates 籠式化合物，250
Close packing緊密堆積，51
cubic 立方，51
hexagonal 六角，51
Cobalt 鈷，1063
complexes 錯合物，1077
divalent 二價態，1067
electronic structures of compounds 化合物之電子結構，1072
elemental 元素態，1065
magnetic properties 磁性，1072
monovalent 單價，1081
oxidation states 氧化態，1064
simple salts 簡單鹽類，1065
spectra 光譜，1072
stereochemistry 立體化學，1064
tetravalent 四價態，1081
trivalent 三價態，1077
Coesite，559
Complex, definition of 錯合物之定義，134
Complexes 錯合物，134，亦參閱Coordination compounds.
charge transfer spectra 電荷遷移光譜，862
d-d spectra, d-d 光譜，814
electronic structures of 電子結構，799
magnetic moment 磁矩，808
Complex ions 錯離子，134，亦參閱Coordination compounds.
Configuration, electron 電子組態，19
Constants, numerical values of 常數值，見於底封面裡
Coordination bond 配位鍵，62
Coordination compounds 配位化合物，134

aquo ions 水合離子，166
coordination number 配位數，139
coordination symmetries 配位對稱，139
eight-coordination 八配位，146
five-coordination 五配位，142
formation constants 生成常數，165，169
higher coordination numbers 更高之配位數（>9），150
kinetics of 動力學，174
nine-coordination 九配位，149
nomenclature 命名法，154
optical isomerism of 旋光異構性，158
planar four-coordination 平面四配位，142
rate of formation of 生成速率，180
reaction mechanisms of 反應機構，174
seven-coordination 七配位，146
six-coordination 六配位，146
stability 安定性，164
stereoisomerism of 立體異構，156
tetrahedral coordination 四面體配位，141
three-coordination 三配位，140
two-coordination 二配位，140
Coordination shell 配位殼，137
Copper 銅，1102
complexes 錯合物，1107
divalent 二價態，1109，1115
electronic structures of Cu^{II} compounds Cu^{II} 化合物之電子結構，1113
elemental 元素態，1104
monovalent 單價，1105
oxidation states 氧化態，1103
potentials 電位，1105
spectra 光譜，1113
stereochemistry 立體化學，1103
trivalent 三價，1121

Corundum剛石，520
Cotton effect 卡同效應，785
Covalent radii 共價半徑，113
table of 共價半徑表，113
Cristobalite 白硅石，558
Cryolite 冰晶石，525
Crystal field splittings 晶體場岐裂，801
octahedrel 八面體，801
square 正方形，807
tetrahedral 四面體，805
thermodynamic effects 熱力學效應，830
Crystal field stabilization energies 晶體場安定能，832
Crystal field theory 晶體場理論
adsorption spectra 吸收光譜，814
magnetic properties 磁性，807
Curie law 居里定理，773
Curie temperature 居里溫度，776
Curie-Weiss law 居里一外士定理 774
Curium 鋦，1399，亦參閱 Actinides
Cyanamide 腈氨，358
Cyanate ion 氰酸根離子，360
Cyanide 氰化物，355
complexes 錯離子，916
Cyanogen 氰，355
halides 鹵化物，359
Cyclobutadiene complexes 環丁二烯基錯合物，935
Cycloheptatrienyl complexes 環庚三烯錯合物，938
Cyclooctatetracene complexes 環辛四烯錯合物，950

D

Dating techniques, argon in potassium minerals 鉀礦中氬定年技術，719
helium in ^{235}U minerds 鈾礦中氦定年技術，719
using potassium, ^{40}K ，用 ^{40}K 定年，490
radiocarbon 放射碳定年，338
Deuterium 氘，242
Diamagnetism 反磁性，771
Diamond 鑽石，339
Diatomic molecules, MO theory of, 雙原子分子之MO理論，93
Diborane 乙硼烷，312，314
Difluorodiazine 二氟化二氮，409

Diimine 二亞胺，391
Dinitrogen pentoxide 五氧化二氮，401
Dinitrogen tetroxide 四氧化二氮，399
Dinitrogen trioxide 三氧化二氮，398
Dioxygenyl, O_2^+, compounds 二氧陽離子化合物，430
Dipyridyl complexes 聯吡啶錯合物，918
Dithiocarbamates 胺基二硫代甲酸鹽，362，636
Dithionates 二硫磺酸鹽，667
Dithionous acid 低亞硫酸，666
Dodecahedron 十二面體，148
Dolomite 白雲石，505
d orbitals *d* 軌域，17
  use of in bonding 用于鍵結，486
Double bonds 雙鍵，466
Dysprosium 鏑，1321，亦參閱 Lanthanides.
  tetravalent 四價，1344

E

Eight-coordination 八配位，146
Einsteinium 鑀，1351，亦參閱 Actinides. 1402
Electron affinities 電子親和力，32
  table of 電子親和力表，33
Electronegativities 負電性，陰電性，109
  table of 負電性表，112
Electron spin resonance, esr 電子自轉共振，esr，778
Electron transfer reactions 電子轉移反應，197
  two-electron transfers 兩電子轉移，204
Enclosure compounds 圍籠化合物，250
Energy level diagrams 能階圖，14
  of transition metal complexes 過渡金屬錯合物，1048
Energy sign convention 能量符號（代數）規定，1407
Energy units 能量單位，1406
Erbium 鉺，1321，亦參閱 Lan-

thanides.
Europium 銪 , 1321 , 亦參閱 Actinides.
divalent 二價態 , 1344
Exchange-integral 交換積分, 90
Exclusion principle 不相容原理 18

F

Fermium 鐨 , 1351 , 亦參閱 Actinides. 1402
Ferrocene 鐵𠰁 , 925
Ferromagnetism 鐵磁性, 776
Fiesser's solution , 666
First short period 第一短週期 259
First transition series 第一過渡系 , 973
general characteristics 一般特性 , 976
ionization potentials 游離電位 974
Five-coordination 五配位 , 142
Fluorides 氟化物 , 447
covalent 共價 , 448
ionic 離子性 , 448
molecular 分子 , 455
organic 有機 , 456
Fluorine 氟 , 446
bridging 橋連 , 449
compounds 化合物 , 451
dissociation energy of 游離能 , 446
isolation 分離 , 製備 , 450
occurence 存在 , 450
organic derivatives 有機衍生物 , 456
properties 性質 , 450
Fluoro complexes 氟基錯離子, 455
Force constants 力常數 , 121
Francium 鈁 , 489

G

Gadolinium 釓 , 1321 , 亦參閱 Lanthanides.
Gallane 鎵烷 , 528
Gallium 鎵 , 514, 亦參閱 Group III elements.
aqueous chemistry 水溶液化學 , 517
hydrides of 氫化物 , 528
preparation 製法 , 提煉 516

Gas hydrates 氣體水合物, 252
Germanes 鍺烷, 555
Germanium 鍺, 543, 亦參閱 Group Ⅳ elements.
  divalent 二價態, 574
  elemental 元素態, 551
  germanates 鍺酸鹽, 567
  germanes 鍺烷, 555
Gold 金, 1303
  alkyls 烷化物, 1319
  divalent 二價態, 1315
  elemental 元素態, 1306
  monovalent 單價態, 1315
  oxidation states 氧化態, 1305
  potentials 電位, 1303
  stereochemistry 立體化學, 1305
  trivalent 三價態, 1307
Graphite 石墨, 341
  fluoride 氟化物, 343
  lamellar compounds of 片層化合物, 342
  oxide 氧化物, 343
  structure 結構, 341
Grignard reagents 格林納劑, 510
Group I elements 第 I 族元素, 489
  group trends 族之傾向, 490
  hydroxides 氫氧化物, 496
  ionic salts 離子性鹽類, 496
  organo compounds of 有機化合物, 500
  oxides 氧化物, 495
  precipitation reactions of 沉澱反應, 497
  preparations 製法, 491
  properties of 性質, 489, 491
  solutions in $NH_3(l)$ 液氨溶液, 493
Group II elements 第 II 族元素, 503
  carbides 碳化物, 508
  hydrides 氫化物, 507
  isolation 分離, 提煉, 505
  occurrence 存在, 505
  organo compounds of 有機化合物, 510
  oxides 氧化物, 507
  physical parameters of 物理參數, 504
  properties 性質, 505

Group III elements 第III族元素，514
aqueous chemistry 水溶液化學，517
complexes 錯合物，錯離子，524
electronic structures 電子結構，514
halides of 鹵化物，521
hydrides of 氫化物，528
isolation 分離，提煉，516
occurrence 存在，516
organo compounds of 有機化合物，532
properties 性質，516
valences 原子價，514，536
Group IV elements 第IV族元素 543
complexes 錯合物，錯離子，571
compounds 化合物，554
divalent state 二價態，546
group trends 族之趨向，543
halides 鹵化物，556
isolation 分離，提煉，製取，551
lower valences 低價，574
multiple bonding 複鍵結合，547
occurrence 存在，551
oxygen compounds 氧化合物 558，566
properties 性質，551
stereochemistry 立體化學，549
Group V elements 第V族元素 583
compounds 化合物，590
group trends 族之傾向，583
halides 鹵化物，592
hydrides 氫化物，591
occurrence 存在，587
organo compounds 有機化合物，608
oxides 氧化物，598
oxo anions 含氧陰離子，613
oxohalides 氧鹵化物，604
stercochemistry 立體化學，584
sulfides 硫化物，602
Group VI elements 第VI族元素，627
chalconides 硫族化物，638
group trends 族之傾向，629
halides 鹵化物，645

hydrides 氫化物，637
occurrence 存在，630
oxides 氧化物，653
oxo acids 含氧酸，657
oxohalides 氧鹵化物，669
Group VII elements 第VII族元素，677
charge transfer compounds 電荷遷移化合物，682
fluorides 氟化物，710
halides 鹵化物，695-701
interhalogen compounds 鹵素間化合物，707
oxygen compounds 氧化合物，684-695
positive oxidation state 正氧化態，701

H

Hafnium 鉿，1128
aqueous chemistry 水溶液化學 1132
complexes 錯合物，錯離子，1132
elemental 元素態，1129
halides 鹵化物，1130
lower oxidation states 低氧化態，1135
oxidation states 氧化態，1129
oxides 氧化物 1130
stereochemistry 立體化學 1129
Halides 鹵化物，659
anhydrous, preparation 無水鹵化物之製備，698
complexes 錯合物，700
covalent 共價，697
ionic 離子性，695
Half-life 半生期，半化期，1352
Haloamines 鹵胺，411
Halogens 鹵素，677，亦參閱 Group VII elements.
Helium 氦，717，亦參閱 Noble gases.
special properties 特別性質 719
Heme 血素，1052
Hemoglobin 血紅素，1052
Heteroply acids (of Mo, W) Mo及W之異聚酸類，1164
Hole formalism 空洞法式，28
Holmium 鈥，1321，亦參閱 Lanthanides.
Hund's rules 罕德定則，29
Hybridization 混成作用，78

digonal, sp, 二角, sp, 81
using d orhitals 利用 d 軌域, 85, 474
equivalent and non-equivalent 相等及不相等; 86
octahedral, d^2sp^3, 八面體, d^2sp^3, 85
square, dsp^2, 正方形, dsp^2, 85
tetrahedral, sd^3, 四面體, sd^3, 85
tetrahedral, sp^3, 四面體, sp^3, 79
trigonal bipyramidal, dsp^3, 三角雙角錐體, dsp^3, 85
trigonal, sp^2, 三角, sp^2, 82
Hydration energy 水合能, 42
table of 水合能表, 44
Hydrazine 聯胺, 肼, 387
molecular structure 分子結構 391
preparation 製法, 388
as reducing agent 用作還原劑 388
Hydrazoic acid 疊氮酸, 392
Hydride complexes 氫基錯離子, 226
Hydride ion 負氫離子, 223
Hydrides 氫化物, 223
Hydrogen 氫, 215
bonding of 鍵結, 217
covalent compounds of 共價化合物, 229
isotopes 同位素, 242
ortho and para forms 正與仲二形態, 243
Hydrogen bond 氫鍵, 233
experimental evidence 實驗證據, 233
theory of 理論, 240
Hydrogen cyanide 氰化氫, 357
Hydrogen fluoride 氟化氫, 451
Hydrogen ion 氫離子, 218
Hydrogen molecule, potential energy eurves for, 氫分子位能曲線, 65
Hydrogen peroxide 過氧化氫, 434
commercial production 商業生產, 434
properties of 性質, 435
reaction of 反應, 436

structure of 結構，436
Hydroxide ion 氫氧離子，420
Hydroxo bridge 羥橋，氫氧橋，421
Hydroxonium ion 鋞離子，221
Hydroxylamine 羥氨，393
Hyponitrous acid 次硝酸，402
Hypophosphorous acid 次磷酸，615
Hypo(hydro)sulfurous acid 低亞硫酸，666

Ilmenite structure 鈦鐵礦結構 54
Improper rotation 非復原轉動，125
Indium 銦，514，亦參閱 Group III elements.
aqueous chemistry 水溶液化學，517
preparation 製備，提煉，516
Inert gases 鈍氣，717
Inverse spinel structure 倒轉尖晶石結構，53
Inversion, of NH_3 and amines 氨及胺類之反轉，376
as symmetry operation 對稱操作，124
Iodine 碘，681，亦參閱 Group VII elements.
cations 陽離子，703
elemental 元素態，681
oxides 氧化物，684
oxo acids 含氧酸，687
polyiodides 多(聚)碘離子，713
Ion pairs 離子對，178
Ionic crystal lattice 離子晶格 47
antifluorite 反氟石結構，51
CsCl 氯化銫，48
fluorite (CaF_2) 氟石(氟化鈣)，50
NaCl 氯化鈉，36
rutile (TiO_2) 金紅石(二氧化鈦)，51
zinc blende 閃鋅礦，48
Ionic radii 離子半徑，45
derivation of 導出，45
table of 表，47
of transition metal ions 過

渡金屬離子，824
Ionization potenteals 游離電位，31
of 1st transition series 第一過渡系，974
of 2nd transition series 第二過渡系，1124
of 3rd transition series 第三過渡系，1124
Iridium 銥，1264
binary compounds 二元化合物
divalent 二價態，1275
elemental 元素態，1225
monovalent 單價態，1276
oxidation states 氧化態，1265
pentavalent 五價態，1264
stereochemistry 立體化學，1265
tetravalent 四價態，1264
trivalent 三價態，1268
zero valent 零價態，1281
Iron 鐵，847
aqueous chemistry 水溶液化學 1049
complexes 錯離子（錯合物），1050
divalent 二價態，1048
electronic structures of compounds 化合物電子結構，1054
elemental 元素態，1045
higher oxidation states 較高氧化態，1062
oxidation states 氧化態，1044
oxides 氧化物，1046
stereochemistry 立體化學，1044
trivalent 三價態，1055
Isocyanide complexes 異腈錯合物（錯離子），902
Isonitrile complexes 亦卽異腈錯合物（錯離子），902
Isoply acids (of Mo, W), Mo 及W之同聚酸類，1164

J

Jahn-Teller effect 雅恩－特勒效應，168，826
jj coupling scheme *jj* 耦合方式，29

K

Krypton 氪，亦參閱鈍氣，717
compounds 化合物，726

L

Lanthanide contraction 鑭系反縮，1325

Lanthanides 鑭系元素，1321
color of +3 ions 正三價離子之顏色，1329
compounds 化合物，1332
divalent 二價態，1344
electrode potentials 電極電位 1331
electronic configuration 電子組態，1322，1324
elemental 元素態，1330
ionic radii 離子半徑，1322
magnetic properties 磁性，1326
occurrence 存在，1323
oxidation states 氧化態，1324
separation 分離，1336
spectral properties 光譜性質 1326
tetravalent 四價態，1340
Lanthanum 鑭，1321，亦參閱 Lanthanides.
Lattice energy 晶格能，36
Lawrencium 鐒，1351，亦參閱 Actinides. 1408
LCAO method LCAO法參閱 分子軌域，
Lead 鉛，534，亦參閱 Group IV elements.
alkyls 烷化物，571
divalent 二價態，577
elemental 元素態，553
plumbates 鉛酸鹽，567
Lepidolite 紅雲母，271
Ligand displacement reactions 配基代換反應，177
in octahedral complexes 在八面體錯離子中，183
in square complexes 在正方形錯離子（錯合物）中，192
Ligand field theory 配基場理論 799
Ligand 配基，150
chelate 鉗形，152
definition of 定義，150
monodentate 單齒，150
π-acceptor π-受體，869
π-acid π-酸，869
polydentate 多齒，150
reactions of 反應，205
types of 類別，150
Ligation energies 配位能，42
Lithium 鋰，267
comparison with congeners 與同族之比較，268
compounds 化合物，272
ion, hydrated 水合離子，272

isolation 製取，分離，271
minerals 礦石，271
occurrence 存在，271
organo compounds 有機化合物 274
properties 性質，271
valence 原子價，267
Lithium aluminum hydride 氫化鋰鋁，529
Lutetium鎦，1321，亦參閱 Lanthanides.

M

Madelung constant 麥德隆常數，37
Magnesium 鎂，503，亦參閱 Group II elements.
complexes of 錯合物，錯離子，508
production of 生產，製備，提煉，505
salts of 鹽類，508
unipositive 正一價態，509
Magnetic moments 磁矩，773
calculated from χ 自 χ 計算，
effective 有效，773
spin-only 純自轉，769
of transition metal ions 過渡金屬離子，770
Magnetic properties，見 Magnetism 條，
Magnetism磁性，765
antiferromagnetism 反鐵磁性，776
diamagnetism反磁性，771
ferromagnetism鐵磁性，776
paramagnetism順磁性，767
susceptibility 磁化係數，772
temperature independence (TIP) 與溫度無關，771
Manganese 錳，1025
divalent 二價態，1027
electronic structures of compounds 化合物之電子結構，1035 – 1042
elemental 元素態，1025
higher oxidation states 高氧化態，1033
oxidation states 氧化態，1026
stereochemistry 立體化學 1026
tetravalent 四價態，1032
trivalent 三價態，1030

Marcasite structure 白鐵礦結構，641
Mendelevium 鍆，1351，亦參閱 Actinides.
Mercuric compounds 汞化合物，747
complexes 錯合物，錯離子，754
cyanide 氰化物，749
halide 鹵化物，748
with nitrogen 與氮作用，751
organo 有機物，752
oxide 氧化物，747
sulfide 硫化物，747
Mercurous compounds 亞汞化合物，746
Mercurous ion 亞汞離子，743
Mercurous-Mercuric equilibrium 汞－亞汞平衡，743
Mercury 汞，729
complexes of 錯合物，754
compounds 化合物，743
electronic structure 電子結構，729
occurrence and isolation 存在與製備，732
properties 性質，733
Metal atom clusters 金屬原子群，794
Metal carbonyls 金屬羰化物，
binary 二元，871
bonding 鍵結，880
carbonylate anion 金屬碳基陰離子，891
carbonyl halides 羰基鹵化物 899
carbonyl hydrides 羰基氫化物，891
infrared spectra 紅外光譜，886
preparation 製法，871
reactions 反應，889
structures 結構，874－880
Metal-metal bonds 金屬－金屬鍵，789
Methanides 甲烷化物，345
Mixed oxides, structure 混合氧化物結構，53
Mixed oxides ($NO_2+N_2O_4$) 混合氧化物 ($NO_2+N_2O_4$)，400
MO 分子軌域，87，亦參閱 Molecular orbitals.
Molecular orbitals 分子軌域，

87
of complexes 錯合物，847
for heteronuclear diatomic molecules 異核雙原子分子，99
for homonuclear diatomic molecules 同核雙原子分子，93
LCAO approximation 原子軌域線性結合近似法，88
for polyatomic molecules 多原子分子，100
π-type, definition, π- 類型定義，93
σ-type, definition, σ- 類型定義，93
Molecular sieve 分子篩，564
Molecular symmetry 分子對稱，124
Molybdenum 鉬，1153
chalconides 硫族化物，1159
complexes 錯離子，錯合物，1183
elemental 元素態，1155
halides 鹵化物，1176
heteropoly acids 異聚酸類，1169
hexavalent 六價態，1190
interstitial compounds 格隙化合物，1181
isopoly acids 同聚酸類，1165
metal atom clusters 金屬原子群，1180
molybdates, simple 簡單鉬酸鹽，1163
oxidation states 氧化態，1156
oxo compounds 含氧化合物，1190
pentavalent 五價態，1188，1190
stereochemistry 立體化學，1156
tetravalent 四價態，1189
trivalent 三價態，1184
Monazite 獨居石，1321，1369
Mossbauer effect 莫士包爾效應，1042
Mulliken-Wolfsberg-Helmholz method 馬立克等三氏法，857
Multiple bonds 複鍵，466，483
Multiplet 複線譜，24

N

Neel temperature 尼耳溫度，776
Neodymium 釹，1321，亦參閱 Lanthanides.
divalent 二價態，1347

tetravalent 四價態，1344
Nephelauxetic effect 雲狀擴散效應，842
Neptunium鎿，1389，亦參閱 Actinides.
aqueous chemistry 水溶液化學 1396
binary compounds 二元化合物 1393
isolation 分離，提煉，1389
Nickel 鎳，1083
binary compounds 二元化合物
divalent 二價態，1086－1099
electronic structures of Ni" compounds, Ni" 化合物電子結構，1088
elemental 元素態，1085
higher oxidation states 高氧化態，1099
lower oxidation states 低氧化態，1101
oxidation states 氧化態，1084
spectra 光譜，1089－1091
stereochemistry 立體化學，1084
Nickel arsenide structure 鎳砷化物結構，640
Nine-coordination 九配位，149
Niobium 鈮，1136
elemental 元素態，1136
fluorides 氟化物，1140、1147
halides 鹵化物，1143、1147
lower oxidation states 低氧化態，1147
metal atom clusters 金屬原子群，1151
niobiates 鈮酸鹽，1138
oxidation states 氧化態，1137
pentavalent 五價態，1138
stereochemistry 立體化學，1137
Nitramide 硝基醯胺，403
Nitric acid 硝酸，405
Nitric oxide, NO 氧化氮，395
Nitric oxide, complexes 氧化氮錯合物，908－916
Nitrides 氮化物，382
Nitrogen 氮，373
active 活性氮，381
compounds 化合物，382
halogen compounds 鹵化物，408
hydrides 氫化物，383
occurrence 存在，380
oxides 氧化物，394

oxo acids 含氧酸，402
properties 性質，380
stereochemistry 立體化學，374
three-covalent 三共價鍵，375
Nitrogen dioxide 二氧化氮，399
Nitronium ion, NO_2^+ 硝醯離子，399，406
Nitrosonium ion, NO^+ 亞硝醯離子，397
Nitrosyl complexes 亞硝醯錯合物，908－916
Nitrosyl halides 亞硝醯鹵化物，411
Nitrous acid 亞硝酸，403
Nitrous oxide, N_2O 氧化亞氮，394
Nitryl halides 硝醯鹵化物，411
Noble gases 鈍氣，717
applications 用途，718
chemistry 化學，720
group trends 族之傾向，717
isolation 分離，718
occurrence 存在，718
properties 性質，717
Nobelium 鍩，1351
Normalization (of wave function) 波函數之正規化作用，7

O

Octahedron 八面體，131
symmetry of 對稱，131
tetragonal distortion of 四角畸變，145
trigonal distortion of 三角畸變，145
Olefin complexes 烯基錯合物，939
bonding 鍵結，945
preparation 製法，941
structures 結構，945
Olefin dithiol complexes 二硫烯基錯合物，920
Optical activity 旋光活性，781
definition 定義，781
principles 原理，781
Optical isomerism 旋光異構性 158
Orbitals 軌域，
effective nuclear charge for 有效核電荷，21

Hartree 哈垂，30
Hartree-Fock 哈垂—福克，31
of hydrogen-like atom, table 似氫原子軌域表，13
in many-electron atoms 多電子原子，30
molecular 分子的，87，參閱 Molecular orbitals.
nodes of 節，16
orthogonality of 正交性，17
penetration of 穿透作用，21
Slater type 司勒特型，77
Organometallic compounds 有機金屬化合物
of acetylenes 乙炔類，952
of arenes etc. 苯等，925
with C-M σ bonds 具有C-M σ 鍵，959
electron-deficient bridged alkyls 電子不足橋連烷基化合物，365
of heterocycles 雜環，938
of olefin 烯屬，939
survey of types 類型概述，363
of transition metals 過渡金屬，925－970
Orthophosphoric acid 正磷酸，616
Osmium 鋨，1241
binary compounds 二元化合物，1228－1236
divalent 二價態，1242
elemental 元素態，1225
osmiamates 氧鋨氮鹽類，1262
oxidation states 氧化態，1243
oxo compounds 含氧化合物，1258
pentavalent 五價態，1257
stereochemistry 立體化學，1243
tetravalent 四價態，1253
trivalent 三價態，1250—1252
Outer sphere complexes 外區錯離子，178
Overlap 重疊，
criterion of bond strength 鍵強度之重疊準則，74
examples 舉例，75，76
integral 重疊積分，74
numericalvalues of 數值，76
Oxidation potentials 氧化電位 220
Oxides 氧化物，418

acidic 酸性，419
amphoteric 兩性，419
basic 鹼性，419
types 類別，418
Oxide ions 氧離子，418
Oxygen 氧，417
allotropes 同素異形體，425
carriers of 載體，429
isotopes 同位素，425
occurrence 存在，425
properties 性質，425
stereochemistry 立體化學，422
Oxygen fluoride 氧之氟化物，431
Ozone 臭氣，426
Ozonides 臭氧化物，438

P

Palladium 鈀，1282
aquo ion 水合離子，1290
binary compounds 二元化合物，1228–1236
divalent 二價態，1284
elemental 元素態，1225
halo complexes 鹵基錯離子，1291
higher coordination 高配位作用，1296
oxidation states 氧化態，1283
stereochemistry 立體化學，1283
tetravalent 四價態，1298
zerovalent 零價態，1302
Paracyanogen 聚氰，356
Paramagnetism 順磁性，767
Pauli's principle 泡立原理，18
Perchloric acid 過氯酸，692
Periodic table 週期表，22
Perovskite structure 鈣鈦礦結構，54
Peroxides 過氧化物，438
Pexo compounds 過氧化合物，440
Phosphates (ortho) 正磷酸鹽，617
Phosphonates 磷酸酯類，615
Phosphonitrilic compounds 聚氮鹵磷化合物，605
Phosphonium compounds 鏻化合物，605
Phosphonous compounds 亞磷化合物，615
Phosphorous acid 亞磷酸，615
Phosphorus 磷，588，亦參閱

Group V elements.
anions 陰離子，613-621
elemental 元素態，588
halides 鹵化物，592-598
organo compounds 有機化合物 608
oxides 氧化物，598
oxo acids 含氧酸，613-621
oxohalides 氧鹵化物，604
phosphides 磷化物，590
phosphine 膦，591
sulfides 硫化物，602-604
π-acceptor ligands π-受體配基，869
carbon monoxide 一氧化碳，871
cyanide ion 氰離子，916
dipyridyl 聯吡啶基，918
isocyanides 異腈化物，902
nitric oxide 氧化氮，908
of phosphorus 磷的，904
π-acid ligands π-酸配基，亦參閱 π-acceptor ligands.
π-cyclopentadienyl compounds π-環戊二烯化合物，926
Pitchblende 瀝青油礦，1378
Platinum 鉑，1282
binary compounds 二元化合物 1228—1236
divalent 二價態，1284
elemental 元素態，1225
halo complexes 鹵基錯離子，錯合物，1291
higher coordination 高配位作用，1296
hydride complexes 氫錯離子 1294
oxidation states 氧化態，1283
stereochemistry 立體化學，1283
tetravalent 四價態，1298
trans effect in 反位效應，1298
zerovalent 零價態，1320
Platinum metals 鉑金屬，1223
elemental 元素態，1225
fluorides 氟化物，1232
halides 鹵化物，1237
oxides 氧化物，1228
sulfides 硫化物，1231
Plumbane 鉛烷，556
Plutonium 鈽，1389，亦參閱 Actinides.
aqueous chemistry 水溶液化學，1396
binary compounds 二元化合物，1393

isolation 分離 ,1102
Polarity 極性 ,
of bonds 鍵之極性 , 116
of molecules 分子的 , 116
Polarization of ions 離子之極化作用 , 56
Polarized light 偏極光 , 783
Polonium 釙 , 627 , 亦參閱 Group VI elements.
elemental 元素態 , 634
halides 鹵化物 , 652
occurrence 存在 , 630
oxides 氧化物 , 653
Polyhalide ions 多鹵離子 , 713
Polyphosphates 聚磷酸鹽 , 619
Polythionates 多硫磺酸鹽, 668
p orbitals *p* 軌域 , 16
Potassium 鉀 , 489 , 亦參閱 Group I elements.
Potential 電位 ,
of an electrode 電極 , 220
of a half-reaction 半反應 , 220
Praseodymium 鐠 , 1322 , 亦參閱 Lanthanides.
tetravalent 四價態 , 1342
Promethium 鉕 , 1323 , 亦參閱 Lanthanides.
Promotion energy 提升能 , 72
Proper rotation 復原轉動 , 125
Protactinium 鏷 , 1374 , 亦參閱 Actinites.
aqueous chemistry 水溶液化學 , 1376
elemental 元素態 , 1374
pentevalent 五價態 , 1375
tetravalent 四價態 , 1377
Pseudohalogens 假鹵素 , 678
Pyrite structure 黃鐵礦結構 641
Pyrosulfates 焦硫酸鹽 , 662

Q

Quartz 石英 , 558

R

Radium 鐳 , 504 , 亦參閱 Group II elements.
Radon 氡 , 717 , 亦參閱 Noble gases.
compounds 化合物 , 726
Rare earths 稀土元素 , 參閱

Lanthanides.
Rare gases 稀有氣體，717，參閱 Noble gases.
Raschig synthesis 拉希格合成法，389
Reaction mechanisms 反應機構，174
Reduction potentials 還原電位 221
Reflection (as symmetry operative) 反映（對稱操作），125
Repulsion energy, between electron pairs 電子對間排斥能，465
Resonance 共振，67
ionic-covalent 離子鍵－共價鍵，70
Resonance energy 共振能，68
Resonance integral 共振積分，90
Rhenium 錸，1196
complexes 錯合物，錯離子，1212
divalent 二價態，1213
electrode potentials 電極電位
elemental 元素態，1197
halides 鹵化物，1203
hydrido complex 氫基錯離子 1222
lower valences 低價，1213
oxidation states 氧化態，1199
oxides 氧化物，1201
oxo anions 含氧陰離子，1209
oxo cations 含氧陽離子，1220
oxo halides 氧鹵化物，1209
pentavalent 五價態，1217
stereochemistry 立體化學，1199
sulfides 硫化物，1201
tetravalent 四價態，1216
trivalent 三價態，1214
Rhodium 銠，1264
aquo ion 水合離子，1269
binary compounds 二元化合物，1275
divalent 二價態，1275
elemental 元素態，1275
monovalent 單價態，1276
oxidation states 氧化態，1265
pentavalent 五價態，1264
stereochemistry 立體化學，1265
tetravalent 四價態，1264
trivalent 三價態，1268
Roussin's salts (and esters)

羅星鹽（及酯），910
Russell-Saunderr coupling 拉塞爾－桑德士耦合，24
Rubidium 銣，489，亦參閱 Group I elements.
Ruthenium 釕，1241
binary compounds 二元化合物 1228—1236
divalent 二價態，1242
elemental 元素態，1225
nitric oxide complexes 氧化氮錯合物，1246
oxidation states 氧化態，1243
oxo compounds 含氧化合物，1258
pentavalent 五價態，1257
stereochemistry 立體化學，1243
tetravalent 四價態，1253
trivalent 三價態，1250－1252
Ruthenium red 釕紅，
Rydberg constant 黎德堡常數，3

S

Salt hydrate structures 鹽類水合物結構，253
Samarium 釤，1328，亦參閱 Lanthanides.
divalent 二價態，1343
Sandwich bonded compounds 三明治鍵結化合物，925
bonding 鍵結，930
Scandium 鈧，1328，亦參閱 Lanthanides.
chemistry 化學，1338
complexes 錯離子，錯合物 1339
Schomaker-Stevenson relationship 斯考美克－斯蒂芬遜關係式，115
Second transition series 第二過渡系，1123
generel characteristics 通性，1124
Selenic acid 硒酸，663
Selenium 硒，627，亦參閱 Group VI elements.
elemental 元素態，634
halides 鹵化物，645，651
occurrence 存在，630
oxides 氧化物，653
oxo acids 含氧酸，660，663
oxohalides 氧鹵化物，669
Selenocyanate 硒代氰酸鹽，361
Selenous acid 亞硒酸，660

Seven-coordination 七配位，146
Silanes 矽烷，554
Silica 矽石，563
Silicates 矽酸鹽，560
amphiboles 角閃石，562
feldspars 長石，564
orthosilicates 正矽酸鹽，560
pyroxenes 輝石，562
Silicon 矽，543，亦參閱 Group IV elements.
allotropes 同素異形物，553
nitrogen compounds 氮化合物 572
organo compounds 有機化合物 568
silica 矽石，563
silanes 矽烷，554
silicates 矽酸鹽，560
superpure 超純，552
Silicones 矽脂，569
Siliconium ion 鈒離子，549
Siloxanes 氧化矽烷，568
Silver 銀，1303
divalent 二價態，1312
elemental 元素態，1306
monovalent 單價態，1306
oxidation states 氧化態，1305
potentials 電位，1304
stereochemistry 立體化學，1305
trivalent 三價態，1314
Site preference energies 格位優先能，838
Six-coordination 六配位，145
Sodium 鈉，489，亦參閱 Group I elements.
amalgam 鈉汞齊，492
amide 鈉胺，494
Sodium chloride structure 氯化鈉結構，36
s orbitals *s* 軌域，15
Spectral series 光譜系，14
Spectrochemical series 光譜化學順序，823
Spin, electron 電子自轉，18
Spinel 尖晶石，520
structure 結構，53
Spodumene 鋰輝石，271
Square antiprism 正方反稜柱，147
Square coordination 正方配位，

142
Square d^8 complexes 正方 d^8 錯離子，860
Stannane 錫烷，556
States (of a multiplat) 複線態，24
Stereochemistry, general theories 立體化學普通原理，463
Stishovite，559
Strontium 鍶，503，亦參閱 Group II elements.
Sulfanes 硫烷，638
Sulfur 硫，627，亦參閱 Group VI elements.
elemental forms 元素態，631
fluorides 氟化物，646
halides 鹵化物，645，650
occurrence 存在，630
oxides 氧化物，653-656
oxo acids 含氧酸，657-668
oxohalides 氧鹵化物，669
sulfanes 硫烷，638
sulfides 硫化物，639
sulfur-nitrogen compounds 硫－氮化合物，642
Sulfuric acid 硫酸，661
Sulfurous acid 亞硫酸，657
Sulfuryl halides 鹵化硫醯，669
Superoxides 超氧化物，438
Symmetry elements 對稱要素 127
Symmetry operations 對稱操作，124
Symmetry properties 對稱性質，124，亦參閱 Molecular symmetry.
of atomic orbitals 原子軌域的，76
of molecules 分子的，124

T

Tanabe and Sugano diagrams 能階圖，1408
Tantalum 鉭，1136
elemental 元素態，1136
fluorides 氟化物，1140, 1147
halides 鹵化物，1143, 1147
lower oxidation states 低氧化態，1147
metal atom clusters 金屬原子群，1151

oxidation states 氧化態，1137
pentavalent 五價態，1138
stereochemistry 立體化學，1137
tantalates 鉭酸鹽，1138
Telluric acid 碲酸，663
Tellurium 碲，627，亦參閱 Group VI elements.
elemental 元素態，634
halides 鹵化物，645
occurrence 存在，630
oxides 氧化物，653
oxo acids 含氧酸，660，663
Tellurous acid 亞碲酸，660
Terbium鋱，1329，亦參閱 Lanthanides.
tetravalent 四價態，1343
Tetrafluorohydrazine 四氟肼，409
Tetrahedral coordination 四面體配位，141
Tetrasulfur tetranitride 四氮化四硫，642
Thallium鉈，514，亦參閱 Group III elements.
aqueous chemistry 水溶液化學，517
monovalent 單價態，538
preparation 製法，提煉，516
toxicity 毒性，539
Thermochemical cycles 熱化學循環，42
Thiocyanates 硫化氰酸鹽，360
Thionyl halides 鹵化亞硫醯，669
Thiosulfates 硫代硫酸鹽，665
Third transition series 第三過渡系，1123
general characteristics 通性，1124
Thiuram disulfides 二硫代雙甲硫羰醯胺，362
Thorium釷，1369，亦參閱 Actinides.
aqueous chemistry 水溶液化學，1371
binary compounds 二元化合物，1370
complexes 錯合物，錯離子 1371
elemental 元素態，1369
lower valences 低價態，1373
oxo salts 含氧酸鹽類，1371
Three-center bonding 三中心

鍵結，480
in boranes 在硼烷中，316
in HF_2^- 在 HF_2^- 中，241
Thulium 銩，1329，亦參閱 Lanthanides.
divalent 二價態，1347
Tin 錫，543，亦參閱 Group IV elements.
allotropes 同素異形體，553
divalent 二價態，575
elemental 元素態，553
organo compounds 有機化合物 568
stannane 錫烷，556
stannates 錫酸鹽，567
Titanium 鈦，977
alkoxides 烷氧基化物，984
aqueous chemistry 水溶液化學
elemental 元素態，978
lower valent compounds 低價化合物，987
oxidation states 氧化態，979
oxides 氧化物，981
sterochemistry 立體化學，979
tetravalent 四價態，980
Trans-americium elements 超鈾元素，1399
Trans effect 反位效應，194
in Pt^{II} complexes 在 Pt^{II} 錯離子中，1287
Transition elements 過渡元素
characteristics 特性，757
definition 定義，757
electronic structures 電子結構，764
organo compounds 有機化合物，925—970
survey 總論，757
Tridymite 鱗石英，558
Triple bonds 三鍵，469
Tritium 氚，242
Tropylium complexes 環庚三烯基錯合物，935，938
Tungsten 鎢，1153
bronzes 青銅，1161
chalconides 硫族化物，1159
complexes 錯合物，錯離子 1183
elemental 元素態，1155
halides 鹵化物，1176
heteropoly acids 異聚酸類，1169
hexovalent 六價態，1190
interstitial compounds 格隙

化合物，1181
isopoly acids 同聚酸類，1165
metal atom clusters 金屬原子群，1180
oxidation states 氧化態，1156
oxo compounds 含氧化合物，1190
pentavalent 五價態，1188、1193
stereochemistry 立體化學，1156
tetravalent 四價態，1189
trivalent 三價態，1184
tungstates, simple 簡單鎢酸鹽 1163

U

Ultramarines 群青，564
Unshared electron pairs, orbitol moment of, 未共用電子對之軌域力矩，117
Uranium 鈾；1377，亦參閱 Actinides.
aqueous chemistry 水溶液化學，1385
compounds 化合物，1379
elemental 元素態，1377
halides 鹵化物，1382
hydride 氫化物，
oxides 氧化物，1380
uranyl compounds 鈾醯化合物 1388

V

Valence bond theory 價鍵理論 61
Valence states 價態，72-
Vanadium 釩，990
divalent 二價態，1003
elemental 元素態，992
halides 鹵化物，993
oxidation states 氧化態，991
pentavalent 五價態，995
stereochemistry 立體化學，991
tetravalent 四價態，999
trivalent 三價態，1002
vanadates (V) 釩(V)酸鹽類，995
vanadyl compounds 釩醯化合物，999
Van der Waals, forces 凡得瓦力，39
radii 半徑，123
Vitamin B_{12} 維生素 B_{12}，1078

W

Water gas 水煤氣，351
Wave equation 波方程式，6

Wave mechanics 波動力學，4
Weiss constant 外士常數，775
Wittig reaction 危提反應，610
Wurtzite 鋅石，735-736
  structure 結構，736

X

Xanthates 黃原酸鹽，636
Xenon 氙，717，亦參閱 Noble gases.
  aqueous chemistry 水溶液化學，724
  chemistry 化學，720
  fluorides 氟化物，720

Y

Ytterbium 鐿，1329，亦參閱 Lanthanides.
  divalent 二價態，1346
Yttrium 釔，1329，亦參閱 Lanthanides.

Z

Zeolites 沸石，564
Zero point energy (of a crystal) 晶體之零點能，39
Ziegler, catalysts 蔡格萊催化劑，535
Zinc 鋅，729
  complexes 錯離子，錯合物，736，741
  electronic structure 電子結構，729
  halides 鹵化物，736
  hydroxide 氫氧化物，734
  occurrence and isolation 存在及製備，732
  organo compounds 有機化合物，740
  oxide 氧化物，734
  properties 性質，733
  stereochemistry 立體化學，741
Zirconium 鋯，1128
  aqueous chemistry 水溶液化學，1132
  complexes 錯合物，錯離子，1132
  elemental 元素態，1129
  halides 鹵化物，1130
  lower oxidation states 低氧化態，1135
  oxidation states 氧化態，1129

oxides 氧化物，1130
stereochemistry 立體化學，
1129

中文索引

一 畫

一氧化碳，351
　錯合物，871，亦參閱金屬羰化物．
乙硼烷（diborane），312，314

二 畫

七配位， 146
九配位， 149
二元酸，245，249
二亞氨（diimine），391
二烷基硼酸（boronous acid），331
二氟化二氮，409
二氧化三碳，352
二氧化氮，399
二氧陽離子化合物，
二硫化碳，362
二硫代雙甲硫羰醯胺（thiuram disulfide），362
二硫烯基錯合物（olefin dithiol complex），
八配位，146
八面體，131
　四角畸變（tetragonal distortion），145
　三角畸變（trigonal distortion），145
力常數（force constand），121
十二面體（dodecahedron），148

三 畫

三中心鍵結（three-center bonding），480
三明治鍵結化合物（sandwich bonded compound），925
三氧化二氮，398
三鍵，469
凡得瓦力，39
凡得瓦半徑，123

四 畫

不相容原理（Exclusion principle），18
五氧化二氮，401
五配位，142
六配位，145
分子軌域（Molecular orbital），87
　錯合物的，847
　多原子分子（for polyatomic molecule），100
　同核雙原子分子，93
　異核雙原子分子，99
　LCAO近似法，88
　σ－類型之定義（σ-type, definition），93
　π－類型之定義（π-type, definition），93
分子對稱，142
反位效應（trans effect），194
　在Pt 錯離子中，1287
反映（對稱操作用）（reflection, as symmetry operative），125
反應機構（reaction mechanisms），174
反磁性（diamagnetism），771
反鐵磁性（antiferro magnetism 776，843
水合離子（aquo ions），166
　酸度（acidity），168
水合能（hydration energy），42
　水合能表，44
水煤氣（water gas），351

五　畫

正方d^8 錯離子，860
正方反稜柱（square antiprism），147
正方配位，142
正則結構（cannonical form），71
正磷酸，616
正磷酸鹽，617
半生期（半化期），1352
外士常數（Weiss constant），775
外區錯離子（outer sphere complex），178
四面體配位，141
四氧化二氮，399
四氟肼（tetrafluorohydrazine）409
四氮化四硫，642
卡同效應（Cotton effect），785
尼爾溫度（Neel temperature），776

立體化學普通原理，463
丙烯錯合物（allyl complex），954
未共用電子對之軌域力矩（unshared electron pairs, orbital moment of），117
白硅石（cristobalite），558
白雲石（dolomite），505
白鐵礦結構（marcosite structure），641
甲烷化物（methanide），345
甲硼烷（borine），313
石英，558
石墨，341

六 畫

交換積分（exchange integral），90
光鹵石（carnallite），505
光譜化學順序（spectrochemical series），823
光譜系（spectral series），14
共價半徑，113
　共價半徑表，113
共振，67
　離子鍵－共價鍵，70
共振能，68
共振積分，90
同聚酸類（Mo及W），1164
多鹵離子（polyhalide ion），713
多硫黃酸鹽（polythionate），668
尖晶石（spinel），520
危提反應（Wittig reaction），610
氘（deuterium），242
次硝酸，402
次磷酸，615
血紅素（hemoglabin），1052
血素（heme），1052
氷晶石（cryolite），525
有機金屬化合物，
　乙炔類，952
　苯等（of arene, etc），952
　烯屬，939
　具有C－M－σ鍵，959
　過渡金屬，925－970
　電子不足橋連烷基化合物（electron-deficient bridged alkyls），365
　類型概述，363
雜環類（heterocycles），938

七 畫

低亞硫酸（dithionous acid），666
罕德定則（Hund's rules），29
氚（tritium），242
氙，717，亦參閱鈍氣
　水溶液化學，724
　化學，720
　氟化物，720
汞，729
　錯離子，（錯合物），754
　化合物，743
　電子結構，729
　存在，製備及性質，732
　汞化合物，747
　有機物，752；氰化物，749
　鹵化物，748；氧化物，747
　硫化物，747；錯合物，754
　與氮作用，751
汞－亞汞平衡，743

八　畫

亞甲基（carbene），337
亞汞化合物，746
亞汞離子，743
亞硝酸，403
亞硝醯鹵化物（nitrosyl halide），411
亞硝醯錯合物，908－916
亞硝醯離子（nitrosonium ion，NO^+），397
亞硒酸（selenous acid），660
亞硫酸，657
亞碲酸，660
亞磷化合物，615
亞磷酸，615
居里－外士定理（Curie-Weiss law），774
居里定理，773
居里溫度，776
庖立原理（Pauli's principle），18
拉希格合成法（Rashig synthesis），389
拉塞爾－桑德士耦合（Russell-Sounders coupling），24
波方程式，6
波而半徑（Bohr radii），3
波而磁子，767
波恩－哈柏循環（Born-Haber cycle），40
波函數之正規化作用，7
波動力學，4

沸石（zeolite），564
炔系錯合物， 952
矽，543，亦參閱第 IV 族元素.
同素異形物，553
氮化合物，572
有機化合物，568
超純，552
矽石，563
矽烷，554
矽脂（silicones），569
矽酸鹽，560
角閃石（amphiboles），562
正矽酸鹽，560
長石（feldspars），564
輝石（pyroxenes），562
空洞法式（hole formalism），28
肼（聯胺，hydrazine），387
分子結構，391
用作還原劑，388
製法，388
金（gold），1303
二價態， 1315
三價態， 1317
元素態， 1306
立體化學，1305
單價態， 1315
氧化態，1305
烷化物，1319
電位， 1303
金屬－金屬鍵（metal-metal bonds），789
金屬原子群（metal atom cluster），794
金屬羰化物（metal carbonyls）
二元，871
反應，889
紅外光譜，886
結構，874－880
金屬羰基陰離子（carbonylate anion），891
羰基氫化物，891
羰基鹵化物，899
製法，871
鍵結，874－880
非復原轉動（improper rotation），125

九 畫

建立原理（aufbau principle），19
氪，717，亦參閱鈍氣
化合物，726

氟，446
化合物，451
存在，製備及性質，450
有機衍生物，456
游離能，446
橋連（bridging），
氟化物，447
分子的，448
共價的，448
離子性的，448
氟化氫，451
氟基錯離子，455
砹，677，亦參閱第VII族元素
紅雲母（Lepidolite），271
苯錯合物（arene complex，環己三烯基錯合物），935，937
負氫離子（hydride ion），223
負電性（electronegativity，給電性），109
軌域（orbital），
分子的，87，亦參閱分子軌域
正交性（orthogonality of），17
在多電子原子中（in many-electron atom），30
似氫原子軌域表，13
司勒特型（Slater type），77
哈垂－福克（Hartree-Fork），31
有效核電荷，21
穿透作用，21
節（node），16
重晶石（barytes），505
重疊（overlop），
數值（numerical value of），76
積分，74
舉例，75，76
鍵強度之重疊準則（criterion of bond strength），74
釓（gadolinium），1321，亦參閱鑭系元素．
釔（yttrium），1329，亦參閱鑭系元素．

十 畫

倒轉尖晶石結構（inverse spinel structure），53
剛石（corundum），520
原子結構，1-33
波而學說（Bohr's theory），2
氫原子的，9

氨，383
反應，384
水合物，385
用作溶劑，384
氧化作用，385
氨及胺類之反轉（inversion），376
氧，147
立體化學，422
存在，性質，425
同位素，425
同素異形體，425
載體（carriers），429
氧之氟化物，431
氧化物，418
兩性，419
酸性，419
類別，418
鹼性，419
氧化亞氮，394
氧化氮，395
氧化氮錯合物，908－916
氧化電位，220
氧化矽烷（siloxane），568
氧離子，418
氦，717，亦參閱鈍氣．
特別性質，719
格位優先能（site preference energy），838
格林納劑（Grignard reagent），510
砷，583，亦參閱第V族元素
元素態，589
有機化合物，608
含氧酸及陰離子，621
砷（arsine），591
砷化物，590
氧化物，598-602
氧鹵化物，604
硫化物，602-604
鹵化物，592-598
臭砷化合物（cacodyl compounds），610
臭氧，426
臭氧化物（ozonide），438
胺基二硫代甲酸鹽（dithiocarbamate），362，636
能階圖，14，
過渡金屬錯合物的，1048
能量符號（代數）規定，1407
能量單位，1406
配位化合物，134
反應機構，174

水合離子，166
立體異構，156
生成速率，180
生成常數，165，169
安定性，164
命名法，154
配位之對稱，139
配位數，139-149
旋光異構性，158
動力學，174
配位殼（coordination shell），137
配位鍵，62
配位能（ligation energy 配基能），42
配基（ligand），150
反應，205
多齒，150
定義，150
單齒，150
鉗形，152
類別，150
π－受體（π-acceptor），869
π－酸（π-acid），869
配基代換反應（ligand displacement reactions），177
在八面體錯離子中，183
在正方錯離子（錯合物）中，192
配基場理論（ligand field theory），799
釙（polonium），627，亦參閱第VI族元素.
元素態，634
存在，630
氧化物，653
鹵化物，652
釕（ruthenium），
元素態，1225
立體化學，1243
含氧化合物，1258
氧化氮錯合物，1246
氧化態，1432
釕紅（ruthenium red），1241
馬立克等三氏法（Mulliken-Wolfsberg-Helmholz method），857

十一畫

假鹵素（pseudohalogen），678
偏極光（polarized light），783
常數值，見底封面裡，

旋光活性（optical activity），
定義，781
原理，781
旋光異構性，158
氮，717，亦參閱鈍氣
化合物 726
氫，125
正與仲二形態（ortho and para forms），243
同位素，242
共價化合物，229
鍵結，217
氫化物，223
氫化鋰鋁，529
氫分子位能曲線，65
氫氧離子，420
氫基錯離子，226
氫鍵，233
實驗證據，233
理論，240
氫離子，218
混合氧化物（$NO_2 + N_2O_4$），400
混合氧化物結構，53
混成作用（hybridization），78
二角，sp；三角，sp^2；三角雙角錐體，dsp^3；四面體，sd^3，sp^3；正方形，dsp^2
八面體，d^2sp^3；79-85
利用 d － 軌域，474
相等及不相等，86
烷氧化物（alkoxides），422
烷基硼酸（boronic acid），331
烯基錯合物，939
結構，945
製法，941
鍵結，945
硒，627，亦參閱第VI族元素
元素態，634
存在，630
含氧酸，660，663
氧化物，653
氧鹵化物，669
鹵化物，645，651
硒酸，663
硒代氰酸鹽，361
第I族元素，489
有機化合物，500
沉澱反應，497
族之傾向，490
氧化物，495
氫氧化物，496
液氨溶液，493

製法，性質，489，491
離子性鹽類，496
第 II 族元素，503
存在，提煉，性質，505
有機化合物，510
物理參數，504
氧化物，507
氫化物，507
碳化物，508
第 III 族元素，514
水溶液化學，517
存在，提煉，性質，516
原子價，514，536
氫化物，528
鹵化物，521
電子結構，514
錯合物，錯離子，524
第 IV 族元素，543
二價態，546
化合物，554
立體化學，549
存在，提煉，性質，551
低價，574
氧化合物，558，556
鹵化物，556
族之傾向，543
複鍵結合，547
錯合物，錯離子，571
第V 族元素，583
化合物，590
立體化學，584
存在，587
有機化合物，608
含氧陰離子，613
氧化物，598
氧鹵化物，604
氫化物，591
鹵化物，592
族之傾向，583
硫化物，602
第VI 族元素，627
存在，630
含氧酸，657
氧化物，653
氧鹵化物，669
氫化物，637
鹵化物，645
族之傾向，629
硫族化物，638
第VII 族元素，677
正氧化態，701
氟化物，701

氧化合物，684-695
鹵化物，695-701
鹵素間化合物（interhalogen compounds），707
電荷遷移化合物，682
第一短週期，259
第一過渡系，973
一般特性，976
游離電位，974
第二過渡系，1123
通性，1124
第三過渡系，1123
通性，1124
莫士包爾效應（Mossbauer effect）1042
週期表，22
釷，1369，亦參閱錒系元素．
二元化合物，1370
水溶液化學，1371
元素態，1369
低價態，1373
鹽酸類，1371
錯合物，錯離子，1371
釤（samarium），1328，亦參閱鑭系元素．
鈑離子（siliconium ion），549
釩（vanadium），990
立體化學，991
氧化態，991
鹵化物，993
釩（V）酸鹽類，995
釩醯化合物（vanadyl compounds），999
釹（neodymium），1321，亦參閱鑭系元素．
鹵化亞硫醯（thionyl balides），669
鹵化物，659
共價性，697
無水鹵化物之製備，698
錯合物，700
離子性，695
鹵化硫醯（sulfuryl balides），669
鹵化羰（carbonyl halides），350
鹵胺（haloamines），411
鹵素，677，亦參閱第VII族元素．
麥德隆常數（Madelung constant），31

十二畫

羅星鹽（及酯）（Roussin's salt

（and ester）），
圍籬化合物（enclusure compounds），250
復原轉動（proper rotation），125
提升能（promotion energy），72
斯考美克－斯蒂芬遜關係式（Schomaker-Stevenson relationship），115
晶格能，36
晶體之零點能，39
晶體場岐裂（crystal field splitting），801
八面體，801
正方形，807
四面體，805
熱力學效應，830
晶體場安定能，832
晶體場理論，801
氮，373
三共價鍵，375
化合物，382
立體化學，374
存在，性質，380
含氧酸，402
活性氮，381
氧化物，394
氫化物，383
鹵化物，408
氮化物，382
氮硼苯（borazole），328
氮鐵吮（azaferrocene），939
氮，677，亦參閱第VII族元素，
元素態，679
含氧酸，687
氧化物，684
氯化鈉結構，36
氰（cyanogen），355
鹵化物，359
氰化物，355
氰化氫，357
氰酸根離子（cyanate ion），360
游離電位，31
第一過渡系，973
第二過渡系，1123
第三過渡系，1123
焦硫酸鹽（pyrosulfate），662
異腈錯合物（錯離子）（isonitrile complex），902
異聚酸類（Mo及W的）（heteropoly acids (of Mo, W)），
硫，627，亦參閱第VI族元素．

元素態，631
存在，630
含氧酸，657-668
氟化物，646
氧化物，653-656
氧鹵化物，669
硫化物，639
硫氮化合物，642
鹵化物，645，650
硫代氰酸鹽，360
硫代硫酸鹽，665
硫素（chalcogens），627，亦參閱第VI族元素．
硫族化物（chalconides），638
硫烷（sulfanes），638
硫酸，661
硝基醯胺（nitramide），403
硝酸，405
硝醯鹵化物（nitryl halides），411
硝醯離子（nitronium ion），399，406
稀土元素，1321，亦參閱鑭系元素．1321－1350
稀有氣體，717，亦參閱鈍氣．
腈氨（cyanamide），
貳硫磺酸鹽（dithionates），667
超氧化物（soperoxides），438
超鋂元素（tráns-americium elements），
鈦，977
元素態，978
水溶液化學，982
立體化學，979
氧化物，981
氧化態，979，980，987
鈦鐵礦結構（Ilmenite structure），54
鈉，489，亦參閱第I族元素．
鈉汞齊（amalgam），492
鈉胺，494
鈧（scandium），1328，亦參閱鑭系元素．
化學，1338
錯離子，錯合物，1339
鈥（holmium），1321，亦參閱鑭系元素．
鈀（palladium），1282
二元化合物，1228－1236
元素態，1225
水合離子，1290
立體化學，1283

氧化態，1283，1284，1298
高配位作用，1296
鹵基錯離子，1291
鈣，503，亦參閱第 II 族元素.
鈣鈦礦結構（perovskite structure），54
鈍氣，717
化學，720
用途，718
存在，分離，性質，717
族之傾向，717
雲狀擴散效應（nephelauxetic effect），842
順磁性（paramagnetism），767
黃原酸鹽（xanthates），636
黃鐵礦結構（pyrite structure），662

十三畫

催化作用，
有機金屬化合物，963
齊格來爾（Zeigler），969
圓二色性（circular dichroism），784
極性，
鍵之極性，116
分子的，116
溴，677 亦參閱第VII族元素
元素態，680
含氧酸，687
氧化物，684
碘，681，亦參閱第 VII 族元素
元素態，681
多（聚）碘離子，713
含氧酸，687
氧化物，684
陽離子，703
硼，290
三氟化物，304
三鹵化物，303
化合物，295
化合物接受電子之性質，291
同位素，294
存在，製取，性質，294
有機化合物，330
低級鹵化物，308
氧化物，298
氫化物，310
電子結構，290
硼化物，295
硼烷（boranes），310
配位衍生物，320
組態，結構，314

陰離子，320
鍵結，314
硼酸，299
硼酸鹽，301
羥氨（hydroxylamine），393
羥橋（氫氧橋），421
群青（ultramarines），564
過氧化合物（pexo compounds）
440
過氧化物（peroxide），438
過氧化氫，434
反應，436
性質，435
商業生產，434
結構，436
過氯酸，692
過渡元素，
有機化合物，925—970
定義，757
特性，757
電子結構，764
總論，757
過渡金屬離子吸收光譜，814
鈀（berkelium），1400，亦參閱
鋼系元素．
鈰（cerium），1321，亦參閱鑭
系元素．
鉲（californium），1399，亦參
閱鋼系元素．
鈮（niobium），1136
元素態，1136
立體化學，1137
金屬原子群，1151
氟化物，1140，1147
氧化態，1137，1138，1147
鹵化物，1143，1147
鈮酸鹽，1138
鈽（plutonium），1389，亦參
閱鋼系元素．
二元化合物，1393
分離，1102
水溶液化學，1396
鉛，534，亦參閱第IV族元素．
二價態，577
元素態，553
烷化物，571
鉛酸鹽，567
鉛烷（plumbane），556
鈷，1063
元素態，1065
化合物電子結構，1072
立體化學，1064

光譜，1072
氧化態，1064，1067，1081
磁性，1072
錯合物，1077
簡單鹽類，1065
鈹，278
化合物，283
水溶液化學，284
有機化合物，287
存在，製取，性質，282
配位數，278
與鋁之相似性，281
錯合物（錯離子），286
鉍，583，亦參閱第Ⅴ族元素
元素態，589
氧化物，590-602
硫化物，602-604
鹵化物，592-598
鉍酸鹽，622
鉗合錯離子（chelate complex），
反應，183
安定性，172
消旋作用，190
鉗合物效應，172
鉈（thallium），514，亦參閱第Ⅲ族元素．
水溶液化學，517
毒性，539
單價態，538
製法，提煉，596
鉭（tantalum），1136
元素態，1136
立體化學，1137
金屬原子群，1151
氟化物，1140，1147
氧化態，1137，1138．1147
鹵化物，1143，1147
鉭酸鹽，1138
鉀，489，亦參閱第Ⅰ族元素．
鈾，1377，亦參閱鋼系元素．
元素態，1377
化合物，1379－1385
水溶液化學，1385
氧化物，1380
氫化物，1379
鹵化物，1382
鈾醯化合物（uranyl compounds），1388
鉑，1282
二元化合物，1228－1236
反位效應，1298
立體化學，1283

元素態，1225
氧化態，1283，1284，1298，1320
氫錯離子，1294
鹵基錯離子（錯合物），1291
鉑金屬（platinum metals），1223
元素態，1225
氟化物，1232
氧化物，1228
硫化物，1231
鹵化物，1237
鉬（molybdenum），1153
元素態，1155
立體化學，1156
同聚酸類，1165
含氧化合物，1190
金屬原子群，1180
氧化態，1156，1184，1188，1190
格隙化合物，1181
硫族化物，1159
鹵化物，1176
異聚酸類，1169
錯離子（錯合物），1183
簡單鉬酸鹽，1163
雅恩－特勒效應（Jahn-Teller effect），168，
電子自轉，18
電子自轉共振，esr，778
電子親和力，32
親和力表，33
電子組態，19
電子對間排斥能（repulsion energy between electron pairs），465
電位（potentials），
電極，220
半反應，200
電荷遷移光譜（charge transfer spectra），862

十四畫

對稱性質（亦參閱分子對稱），124
對稱要素（symmetry elements），127
對稱操作（symmetry operation），124
碳，335
二價態，337
化合物，348
同素異形體，339
相圖，340
氧化物，351

鹵化物，349
錯離子，369
碳化物，345
碳陰離子（carbanion），336
碳硼烷（carborone），325
碳酸，353
碲，627，亦參閱第VI族元素．
元素態，634
含氧酸，660，663
存在，630
氧化物，653
鹵化物，645
碲酸，663
維生素B_{12}（vitamin B_{12}），1078
綠柱石（beryl），282
緊密堆積（close packing），51
六角，51
立方，51
聚氰（paracyanogen），356
聚氮鹵磷化合物（phosphonitrilic compounds），605
聚磷酸鹽（polyphosphate），619
酸，
二元酸，245，249
含氧酸，246
質子酸，245
酸之強度，245
銩（thulium），1329，亦參閱鑭系元素．
鉿（hafnium），1128
元素態，1129
水溶液化學，1132
立體化學，1129
低氧化態，1135
氧化態，1129
氧化物，1130
鹵化物，1130
錯合物，錯離子，1132
鉻，1004
元素態，1006
化合物之電子結構，1015
立體化學，1005
氧化態，1005，1007，1010，1017
過氧化合物，1022
錯離子，錯合物，1013
銅，1102
元素態，1104
立體化學，1103
光譜，1113
氧化態，1103，1109，1121
電子結構（Cu^{II}化合物），1113
電位 1105

錯合物，錯離子，1107
銦（Indium），514，亦參閱第Ⅲ族元素．
水溶液化學，517
製備，提煉，516
銣（rubidium），489，亦參閱第Ⅰ族元素．
銪（europium），1321，亦參閱鋼系元素．
銠（rhodium），1264
二元化合物，1275
元素態，1275
水合離子，1269
立體化學，1265
氧化態，1265，1268，1275
鉺（erbium），1321，亦參閱鑭系元素．
銫（cesium），489，亦參閱第Ⅰ族元素．
銨鹽，386

十五畫

價態（valence state），72
價鍵理論（valence bond theory），61
熱化學循環，42
磁性，765
反磁性，771
反鐵磁性，776
順磁性，767
與溫度無關，771
磁化係數，772
鐵磁性，776
磁矩，773
有效，773
自 χ 計算，773
純自轉（spin-only），769
過渡金屬離子的，770
羰化物（carbonyl），871，亦參閱金屬羰化物，
蔡格萊催化劑（Ziegler catalysts），535
複線態（state of a multiplet）24
複線譜（multiplet），24
複鍵（multiple bonds），466，483
鋁，514，亦參閱第Ⅲ族元素．
水溶液化學，517
有機化合物，532
氫化物，528
鹵化物結構，523

製備，516
鋁烷（alane），528
鋯（zirconium），1128
元素態，1129
水溶液化學，1132
立體化學，1129
低氧化態，1135
氧化物，1130
氧化態，1129
鹵化物，1130
錯離子，錯合物，1132
鋱（terbium），1329，亦參閱鑭系元素
四價態，1343
鋦（curium），1399，亦參閱鋼系元素．
經離子（hydroxonium ion），221
鋨（osmium），1241
二元化合物，1228－1236
元素態，1225
立體化學，1243
含氧化合物，1258
氧化態，1243，1250，1253
氧鋨氮鹽類，1262
銻，583，亦參閱第V族元素．
元素態，589
有機化合物，608
含氧酸及陰離子，621
氧化物，598-602
氧鹵化物，604
鹵化物，592
硫化物，602-604
銻化物，590
鋂（americium），1389，亦參閱鋼系元素．
二元化合物，1393
分離法，1389
水溶液化學，1396
銀，503，亦參閱第Ⅱ族元素
鋅，729
立體化學，741
有機化合物，740
存在，製備，性質，732
氧化物，734
氫氧化物，734
鹵化物，736
電子結構，729
錯離子，錯合物，736，741
鋅石（wurtzite），735-736
鋰，267
化合物，272
水合離子，272

有機化合物，274
存在，製取，性質，271
原子價，267
與同族之比較，268
礦石，271

十六畫

獨居石（monazite），1321，1369
磷酸酯類（phosphonates），615
錸（rhenium），1196
元素態，1197
立體化學，1199
含氧陰離子，1209
含氧陽離子，1220
氧化物，1201
氧化態，1199
氧鹵化物，1209
硫化物，1201
氫基錯離子，1222
鹵化物，1203
電極電位，1197
錯離子，錯合物，1212
鉕（promethium），1323，亦參閱鑭系元素．
鎿（neptunium），1389，亦參閱錒系元素．
二元化合物，1393
水溶液化學，1396
分離，提煉，1389
錳，1025
元素態，1025
化合物之電子結構，1035—1042
立體化學，1026
氧化態，1026、1027、1030、1032
高氧化態，1033
錫，543，亦參閱第 IV 族元素．
二價態，575
元素態，553
同素異形體，553
有機化合物，568
錫酸鹽，567
錫烷（stannane），556
錯合物（complex），134，亦參閱配位化合物．
d-*d* 光譜，814
電子結構，799
電荷遷移光譜（charge transfer spectra），862
磁矩，808
錯合物之定義，134
錯離子，134，亦參閱配位化合物．

鍅（francium），489
銀， 1303
元素態，1306
立體化學，1305
氧化態，1305,1312,1314
單價態，1306
電位，1304
鍆（mendelevium），1351，亦參閱鍕系元素．
錒（actinium），1351，亦參閱鍕系元素．
鍕系元素（actinides）， 1351
立體化學，1363
光譜，1363
存在，1351
氧化態，1356
電子結構，1354
標準電位，1359
磁性，1363
離子，1360,1366

十七畫

環丁二烯基錯合物（cyclobutadiene complex），935
環己三烯基錯合物（苯錯合物），（arene complex），935,937
環辛四烯錯合物（cyclooctatetracene complex），950
環庚三烯錯合物（cycloheptatrienyl complex），938
磷，588，亦參閱第V族元素．
元素態，588
有機化合物，608
含氧酸，613-621
氧化物，598
氧鹵化物，604
鹵化物，592-598
硫化物，602-604
陰離子，613-621
膦，591
磷化物，590
聯吡啶錯合物（dipyridyl complex），918
聯胺（hydrazine），肼，387
還原電位，221
鎂，503，亦參閱第II族元素．
生產，提煉，505
正一價態，509
錯離子，錯合物，508
鹽類，508
鎓離子（carbonium ion），335
鏈長，113

與鍵的其他性質的關係，120
鍵級（bond order）（在MO 理論中），92
與鍵的其他性質的關係，120
鍵能，105
與鍵的其他性質的關係，120
鍶（strontium），503，亦參閱第 II 族元素.
諾（nobelium），1351
鍺（germanium），543，亦參閱第 IV 族元素.
二價態，574
元素態，551
鍺酸鹽，567
鍺烷（germane），555
鋰輝石（spodumene），271

十八畫

鎳，1083
二元化合物，1086
二價態，1086－1099
元素態，1085
化合物電子結構，1088
立體化學，1084
光譜，1089－1091
氧化態，1084
鎳砷化物結構（砷化鎳結構）640
鎢（tungsten），1153
元素態，1155
六價態，1190
立體化學，1156
同聚酸類，1165
含氧化合物，1190
金屬原子群，1180
青銅，1161
氧化態，1156、1184、1188、1189
格隙化合物，1181
鹵化物，1176
異聚酸類，1169
硫族化物，1159
錯離子，錯合物，1183
簡單鎢酸鹽，1163
鎦（lutetium），1321，亦參閱鑭系元素，
雙原子分子之MO理論，93
雙鍵，466

十九畫

瀝青鈾礦（pitchblende），1378
鏑（dysprosium），1321，亦參閱鑭系元素.

離子之極化作用，56
離子半徑，45
半徑表，47
過渡金屬離子，
導出，45
離子晶格（ionic crystal lattice），47
反氟石結構（antifluorite），51
金紅石（二氧化鈦）（rutile），51
氟石（fluorite，CaF_2），50
氯化鈉，36
氯化銫（CsCl），48
閃鋅礦（zine blende），48
離子對（ion pairs），178

二十畫

礬土（alumina），520
礬類（alums），519
鐒（lawrencium），1351，亦參閱鋼系元素．
鏷（protactinium），1374，亦參閱鋼系元素．
元素態，1374
水溶液化學，1376
五價態，1375
四價態，1377
鐠（praseodymium），1322，亦參閱鑭系元素．
鏻化合物（phosphonium compounds），605
鐨（fermium），1351，亦參閱鋼系元素．
鎝（technetium），1196

二十一畫

鐵，847
元素態，1045
水溶液化學，1049
化合物電子結構，1054
立體化學，1044
氧化物，1046
氧化態，1044，1048，1055
較高氧化態，1062
錯離子，錯合物，1050
鐵茂（ferrocene），925
鐵磁性（ferromagnetism），776
鑀（einsteinium），1351，亦參閱鋼系元素．
鐿（ytterbium），1329，亦參閱鑭系元素．
鐳（radium），504，亦參閱第II族元素．

二十二畫

彎曲鍵（bent bond），464

疊氮酸（hydrazoic acid），392

籠式化合物（clathrates），250

二十三畫

鱗石英（tridymite），558

二十四畫

鹼土金屬，503，亦參閱第Ⅱ族元素．

鹼金屬，489，亦參閱第Ⅰ族元素．

二十五畫

鹽類水合物結構，253

鑭（lanthanum），1321，亦參閱鑭系元素．

鑭系反縮（lanthanide contraction），1325

鑭系元素（lanthanides），1321

二價態，1344

化合物，1332

元素態，1330

分離，1336

正三價離子之顏色，1329

四價態，1340

存在，1323

光譜性質，1326

氧化態，1324

電子組態，1322,1324

電極電位，1331

磁性，1326

離子半徑，1322

二十七畫

鑽石，339

其　他

d－軌域，17

用于鍵結，486

LCAO法，88，亦參閱分子軌域．

jj 耦合方式（jj coupling scheme），29

MO，87，亦參閱分子軌域．

π－受體配基（π-acceptor ligands），869

π－酸配基（π-acid ligands），869，亦參閱 π－受體配基．

π－環戊二烯錯合物（π-cyclo-

pentadiene complex)，926
π－類型定義，93
p－軌域，16
σ－類型定義，93
s－軌域，15

[General Information]
书名=世界名著　高等无机化学　（第四册）
作者=F. Albert Cotton Geoffrey Wilkinson著　彭育才译
页数=1474
SS号=80409780
出版日期=1973年01月第1版