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；鈾及釷……1321
三價態鑭系元素及釷之化學……1332
鈾之化學……1338
Ⅳ氧化態……1340
Ⅱ氧化態……1344
第三十二章　錒系元素……1351
鋼……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

第二十五章

過渡元素總論

本章之目的，在對於有關全部過渡元素之數種論題，提供簡單討論，而非僅對於某元素或某族者。雖然有些論題，諸如磁性及旋光性等，僅作簡單敍述，但就研究過渡元素而言，則甚爲適當。故特於茲論述之。

電 子 結 構

25-1　過渡元素之定義及一般特性

過渡元素之嚴格定義，爲元素之 d 與 f 殼僅部分的填充電子者，稱爲過渡元素。於茲吾人將接受稍爲廣泛之定義，即元素之任何常見氧化態，其 d 或 f 殼僅部分的填充電子者，此等元素亦得列入過渡元素之類。意即吾人可視造幣金屬 Cu, Ag, Au 等爲過渡元素，蓋 Cu^{II} 具有 $3d^9$ 組態，Ag^{II} 有 $4d^9$，Au^{III} 有 $5d^8$ 故也。再就純化學觀點而論，彼等之化學性質，皆十分相似其他過渡元素者，故視彼等亦爲過渡元素，應屬允當。

依上述之廣泛定義，數至最重之 103 號元素，可得 55 個過渡元

素，爲已知元素之大半數。所有過渡元素皆具下列共同性質：

1. 彼等皆爲金屬。

2. 彼等在事實上皆爲堅硬，高熔點，高沸點之金屬，並且導熱導電皆屬良好。簡言之，彼等爲吾人通常所見之標準金屬。

3. 彼等可互相構成合金，亦可與其他金屬構成之。

4. 彼等中有許多強正電性者，足可溶于礦酸，但亦有少數化性欠活潑者——即電極電位較低，不能被簡單之酸所作用。

5. 彼等除少數例外，皆有變價。彼等之離子及化合物常有顏色，若非所有氧化態皆有顏色，則至少有一種爲有色的。

6. 彼等因係部分的填充殼層，故至少有若干順磁性化合物。

如此衆多之過渡元素，可再分爲三主要類別：(1)主要過渡元素，或曰 d-區（ d-block ）元素；(2)鑭系元素；(3)錒系元素。

主要過渡或 d-區元素，其 d 殼皆係部分填充者。於是，鈦之最外層電子組態 $4s^2 3d$，爲最輕之一員。繼爲 Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu 等八元素，在彼等之自由原子的基態中，$3d$ 殼皆爲部分的填充（ Cu 例外），又彼等之一種或多種重要離子，亦係部分的填充 $3d$ 殼（ Sc 例外）。此族元素稱爲第一過渡系。至 Zn 元素其組態爲 $3d^{10}4s^2$，不能構成 $3d$ 殼游離之化合物。其次九個元素亦皆乏此種游離。直至釔，其基態外層電子組態爲 $5s^2 4d$，爲次一過渡系之開始。以後之八元素爲 Zr，Nb，Mo，Tc，Rh，Pd，Ag 等，其自由原子（ Ag 例外）或重要離子（ Y 例外），皆係部分的填充 4d 殼層，此族之九元素構成第二過渡系。

隨後之元素，在重要化學狀況下，皆無空 d 殼；直至鑭元素，其基態電子組態，外層爲 $6s^2 5d$。現若重復前兩系之形式，其後之八元素將係增加 $5d$ 電子，但並未發生此現象。而因 $4f$ 殼較 $5d$ 殼稍爲安定，致其次十四個元素，電子皆駐入 $4f$ 殼，直至鑥（ lutetium ）$4f$

被填滿，其外層組態爲 $4f^{14}5d6s^2$。因爲 La 及 Lu 二者皆爲部分的填充 d 殼，且無其他未填滿之殼層，故可將二者列入 d-區元素。但就化學性質而論，如此分類似屬不智，蓋自 La（Z＝57）至 Lu（Z＝71）十五種元素之物理及化學性質，皆極爲相似故也。復因鑭之性質具典型性，故此等元素稱爲鑭系，其化學將於第 31 章分別討論之。因Y之性質極端類似鑭系，Sc 之主要性質亦似鑭系；且二者皆與正規之 d-區元素甚爲不同，故 Sc 與 La 皆於第 31 章中論述之。

於是實際上，第三過渡系係自鉿開始，其基態之外層電子組態爲 $6s^25d^2$，　另包含 Ta，W，Re，Os，Ir，Rt，Au等。彼等之中性原子或重要氧化態，皆爲部分的填充 $5d$ 殼層（Au 例外）。

繼 Au之後，自 Hg 起，經鈍氣，以及放射元素 Fr 及 Ra，而至鋼，其外層電子組態爲 $7s^26d$。於是可推知其類似鑭系，隨後之各元素，電子將進入 $5f$ 軌域，產生類似鑭系之 15 元素。然而實際情況並不如此簡單。雖然緊隨鑭之後，電子進駐連續各元素時，$4f$ 軌域確較 5d 爲優先；而更後之 $5f$ 與 $6d$ 之間顯然無大差別。因之，緊隨鋼後之諸元素及彼等之離子，電子可在 $5f$ 或 $6d$ 軌域中，或二者皆有之。由于 Ac 組態被增入 4 或 5 個電子之後，以下之 $5f$ 軌域始確較 $6d$ 爲安定；復由于鎇（americium）以後之諸元素，化學性質頗爲相同，故實際上自 Ac 開始，以後之 15 元素（尚未盡悉）稱爲鋼系。

根據電子結構，三類過渡元素之間，有重要區別。關於 d-區元素，其未填滿之殼層爲 d 軌時，即 $3d$，$4d$，$5d$ 等。此等 d 軌域射向原子及離子之周圍表面，以致彼等之電子能受環境強烈影響，而彼等亦能對於環境作極重大之影響。於是，部分的填充 d 殼之離子，許多性質對於 d 電子數目及排列，極爲有關。至於鑭系之 $4f$ 軌域，與此有顯著不同，即彼等在原子及離子中隱沒頗深，以致被周圍電子殼層之重疊（$5s$，$5p$），遮蔽頗甚，故 $4f$ 電子與原子或離子周圍之相

互作用，殊少化學之重要性。此即所有鑭系元素之化學，何以極爲類似之原因。然而審察一系列 d- 區元素之化學性質，則每有離奇且不規則之改變。關於鋼系元素之情形，係介于上述兩類之間。蓋 $5f$ 軌域不似 $4f$ 被遮蔽之甚，復無 d- 區元素中，d 軌域之過分暴露故也。

25-2 在週期表中之位置

現在吾人討論各過渡系，在週期表中何以存在於現有位置。在中性原子中，原子諸軌域之能量爲原子序之函數；圖 25-1 中現示其定性之改變，尤其是相對改變。初視之，覺得此圖頗爲複襍。此種感覺不無價值，因其可確證在多電子（ multielectron ）原子（ 設爲20 或更多 ）中，各能階之能量，皆或多或少的依其他全部能階族群而定。此曾於計算徑波函數之自相容場法（ self-consistent field method) 中，討論解釋之。

茲詳述此圖如後；在氫原子中，各主層之副層能量皆相等。當推展至較複雜之原子，各副層如 s，p，d，f，g 等等即分開，同時能量降低。能量降低之原因，爲當原子序增高時，原子中某特定軌域之電子，被所有其他電子將核電荷遮蔽之程度，不足以阻止有效核電荷作規則性升高。換言之，每一電子不能被其他電子將核電荷完全遮蔽關于原子中某電子之能量．係依下列公式：

$$E=-\frac{2\pi^2\mu e^4(Z^*)^2}{n^2h^2} \qquad (25\text{-}1)$$

此處 Z^* 爲有效核電荷。當 Z^* 增加時，電子能量即降低。

然而此圖何以如此複襍？其原因爲所有副層未作平行式降低，而係稍欠規則之改變。此現象歸因子同主層之各個副層，被內裡之電子

球心遮蔽程度不同所致。關于此一論點，曾簡述於第1－8節，於茲再作較詳之討論。

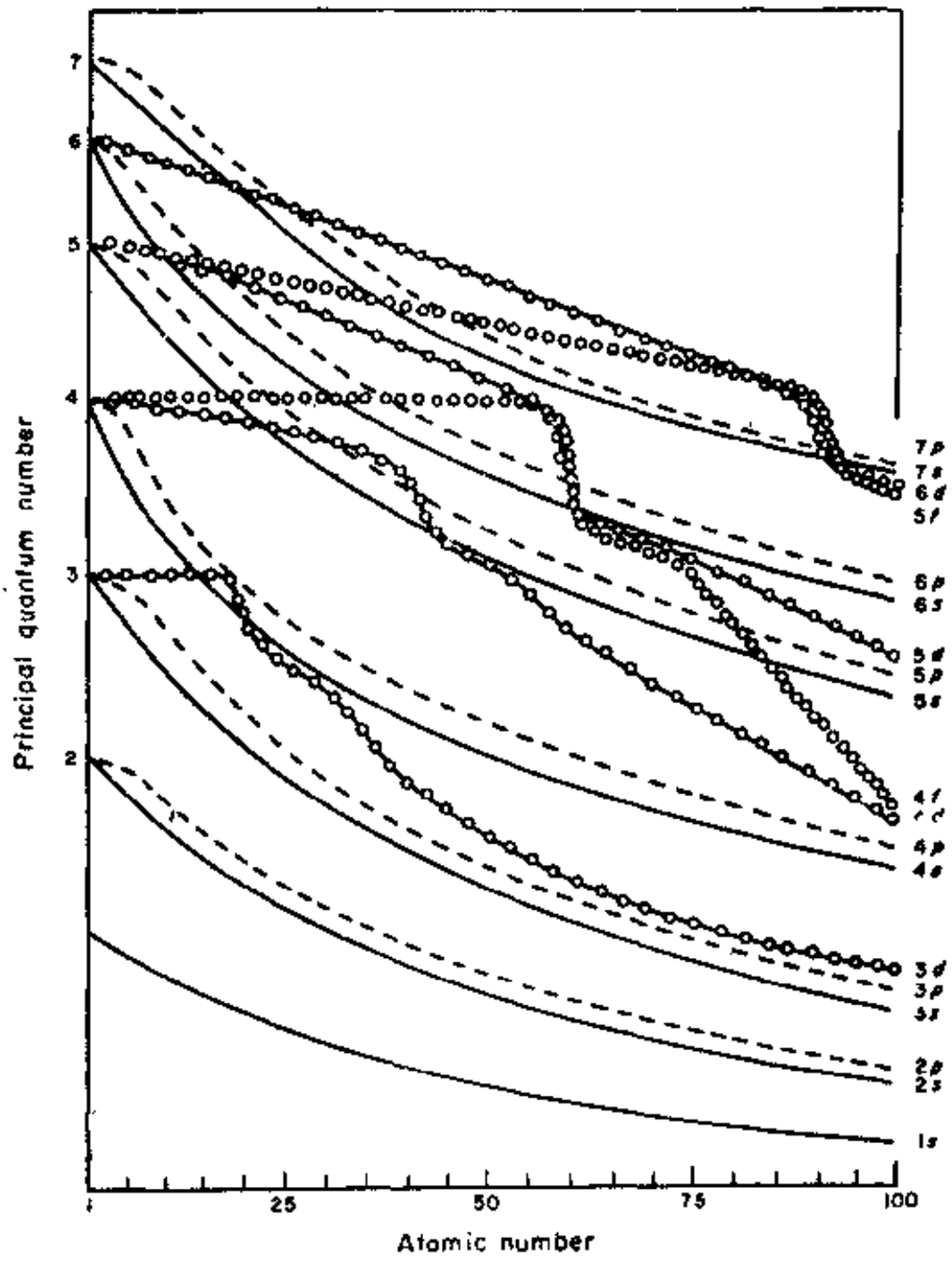


圖25-1　中性原子原子序升高，原子軌域能量之改變。

於圖 25-1 中，吾人可悉所有已知原子，皆有下列能階順序，即 $1s$，$2s$，$2p$，$3s$，$3p$ 等。自H至 Ar 填充軌域時，即依此順序。當陸續填充電子於此等軌域時，其尚未填充之諸較高軌域的能量，受首先之18電子遮蔽能力之影響不同，特別是 $3d$ 能階，穿入氬組態球心甚微，故直至氪，此 $3d$ 能階幾無降低。而 $4s$ 及 $4p$（尤其 $4s$）能階降低頗甚，能稍爲穿入氬組態之球心。因之，當再增加兩個電子於氬組態，而生成鉀及鈣時，即進入 $4s$ 軌域，蓋其降於 $3d$ 軌域之下故也。又增強此二電子時，核電荷亦增加二單位。由于 $3d$ 軌域穿入 $4s$ 電子密度頗甚，結果使核電荷對於 $3d$ 之影響突然增加，致彼等相當低於 $4p$，約同於 $4s$ 軌域之能階。所以若再增一電子時，即進入 $3d$ 殼層，故 Sc 組態爲〔Ar〕$4s^2 3d$。此 $3d$ 電子遮蔽 $4p$ 軌域，較強子遮蔽其餘之 $3d$ 軌域，致 $3d$ 仍爲最低之可用軌域，當繼續增一電子時，亦進入 $3d$ 殼層而生成 Ti，故其組態爲〔Ar〕$4s^2 3d^2$。此種程序繼續進行，直至全部 $3d$ 殼層被填滿。故 Zn 之組態爲〔Ar〕$4s^2 3d^{10}$ 於是 $4p$ 軌域現即變爲最低可用者，供後續之六元素所填充。

至 Kr 其電子組態爲〔Ar〕$3d^{10} 4s^2 4p^6$，在此元素之後，再爲重複上述之順序。因爲在此方法中遮蔽不同，諸 $4d$ 能階在1-電子原子中，其安定性較差，故能量較高於 $5s$ 及 $5p$ 軌域；以致再增兩電子即進入 $5s$ 軌域，而生成鹼金屬 Rb 及鹼土金屬 Sr。但 $4d$ 軌域被 $5s$ 電子之遮蔽極差，以致 $4d$ 軌域甚受增加兩個核電荷之影響，而急劇降低，遂較 $5p$ 爲安定。故繼續增加之電子即在 $4d$ 軌域。因之，次一元素 Y，即爲第二過渡系之第一元素。至 Ag，此系即填滿，至 Cd 即爲〔Kr〕$4d^{10} 5s^2$ 組態。次增加六個 $5p$ 電子而形成另一鈍氣 Xe。

至 Xe（$Z=54$），其次可應用之軌域爲 $6s$ 及 $6p$。就 Xe 爲球心而論，$4f$ 軌域穿透能力甚弱，以致不能獲得其安定性；而穿透較強之 $6s$ 及 $6p$ 能階則大爲降低。故陸續增加兩個電子時，即進入 $6s$

軌域，分別生成鹼金屬 Cs 及鹼土金屬 Ba。然而 $6s$ 遮蔽 $4f$ 軌域甚微，致 $4f$ 對於有效核電荷之感受，遽然增加，因之在能量方面突降。而同時 $5d$ 能階亦急降，恰如前述，增加電子於 ns 能階，其 $(n-1)d$ 能階即行急降。最終情況，在 Ba 原子中 $6s$，$5d$，$4f$ 等軌域，能量約略相同。故在元素鑭中，所再增之一個電子即進入 $5d$ 軌域。然而，其次之元素鈰（cerium）之組態爲 $6s^2 4f^2$。以下 12 元素中電子繼續進入 $4f$ 軌域，顯示在鈰中 $4f$ 本質上，即較 $5d$ 軌域爲安定，以致至鐿（ytterbium）時其組態爲 $6s^2 4f^{14}$。現 $6s$ 及 $4f$ 殼層皆已填滿，其次之最低能階無疑地爲 $5d$；自鑥（lutetium）組態〔Xe〕$6s^2 4f^{14} 5d$，以至汞組態〔Xe〕$6s^2 4f^{14} 5d^{10}$，計增加 10 個 $5d$ 電子。因鑭與鑥皆有一個 $5d$ 電子，故化學性質極爲相似。彼等中間之諸元素組態爲〔Xe〕$4f^n 6s^2$，化學性質介於鑭與鑥之間。結果，此十五元素被視爲一類，即鑭系。次自鉿〔Xe〕$4f^{14} 5d^2 6s^2$ 至金計八種元素，吾人視爲第三過渡系。

在汞之後有六元素，其電子進入 $6p$ 軌域，直至又一鈍氣氡，其組態爲〔Xe〕$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$。至于 $5f$ 電子相當缺乏穿透性，故較 $7s$ 及 $7p$ 軌域降低甚緩，以致在氡爲球心之外所增加之兩電子，皆在 $7s$ 能階，再形成鹼金屬及鹼土金屬，名曰鍅〔Rn〕$7s$ 及鐳〔Rn〕$7s^2$ 但復與週期表之上一橫列情況相同，$5f$ 及 $6d$ 軌域皆甚能穿透 $7s$ 軌域，因之，突然較 $7p$ 軌域爲安定，其次之諸電子皆進入此等軌域。自鋼至以下諸元素，其 $6d$ 及 $5f$ 等軌域之能量，頗爲相似，以致正確之電子組態，須由電子間力之關係而定，將於第 25-3 節討論之。譬如鐒之基態即不能確定下列何者爲是：〔Rn〕$7s^2 6d^2$，〔Rn〕$7s^2 6d^2 5f$，〔Rn〕$7s^2 6d 5f^2$，〔Rn〕$7s^2 5f^3$。就能量方面，此四種組態無疑地相差極微，故在化學目標上，何者爲最低能量問題，並不太重要。次一元素鈾則明確現示有〔Rn〕$7s^2 5f^3 6d$ 組態，以下諸

元素相信爲〔Rn〕$7s^2 5f^n 6d$ 組態。要之，在鋼之附近元素，其 $6d$ 與 $5f$ 能階實際能量相同。隨後，諸 $5f$ 軌域可能漸較安定。

25-3 原子及離子之電子組態

本節將對於決定過渡金屬原子及離子電子組態之因子，作較嚴格之考慮。上節所論，因僅涉及原子中電子，被其他電子對於核電荷之遮蔽，故不十分周密或精確。蓋一電子有助于決定另一電子所佔之軌域，不僅由于此種間接關係，並且與電子間相互作用有關。誠如第1－8節所作較詳之解釋。即電子間之相互作用，可致相同組態所導出之各狀態間，有能量之差別。設兩軌域能量之差，約等於或少于電子相互作用所引起之能量差；若僅考慮軌域能量之順序，並不能預測電子組態。所以此問題需要更仔細分析之[1]。

關於此種情況，最重要例證之一，爲副層被填滿或恰爲半滿時，皆係特別安定之組態。一般論斷，認爲此種組態所形成 S 態，亦即此態之 $L=0$，因互換能（exchange energy）甚大，故特別安定。

在第一過渡系中，Cr 及 Cu 原子之不正常組態，可爲例證：

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$4s$	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
$3d$	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

又在鑭系中釓（gadolinium）可爲例證：

	Sm	Eu	Gd	Tb
$6s$	2	2	2	2
$5d$	0	0	1	0
$4f$	6	7	7	9

[1] R. M. Hochstrasser, J. Chem. Educ., 42, 154 (1965).

在前二種（Cr及Cu）情況中，爲着達成互換能安定性之半滿或全滿殼層，遂不依規則地向能量相似之軌域借一電子。而鉬則爲着保持半滿排列之完整，遂將一電子驅至能量相似之其他殼層中。

在第二過渡系中，其不規則性變得較爲複襍，示於下列順序中：

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5*s*	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4*d*	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

此處僅作簡單分析，已不可能有結論，因核 — 電子力（nuclear — election forces）及電子 — 類子力（election—election forces），二者在決定組態時皆有其作用故也。在此系之末端顯然傾向於塡滿 4*d* 殼層，又Nb及Mo 兩元素傾向於半滿殼層；但Tc之組態則爲全系中不能控制者。

現仍應強調者，爲電子間之斥力以及總核電荷之改變，在決定組態時，爲主要關鍵。雖因4*s*軌域在3*d*軌域之前，但吾人不能認爲 4*s* 永較3*d*安定。否則，第一過渡系元素游離時，將失去3*d* 電子；而事實上係先失去 4*s* 電子。因之，此爲各種力之淨效應——核 — 電子引力，一電子被其他諸電子之遮蔽力，電子間斥力，互換能——以決定電子組態之定定性。不幸在許多情況中，由於諸力之相互關係，關於彼等對于核電荷之改變以及電子數之感應性等等，皆不能簡單予以描述之。

化學物質之磁性

25-4　過渡元素化學中磁學之重要性

過渡元素之化合物極大多數爲順磁性。吾人對於過渡金屬化學之了解，多源自磁學數據。因而在詳細討論其化學之前，必須就化學觀點，先將磁學上有關現象及原理，予以解釋之。

物質之磁性，根本上係由次原子粒子（ subatomic particles），電子及核子（ nucleons ）之電性決定之。因爲源自核子及原子核之磁效應，僅及源自電子者之 10^{-3} 倍，故對於化學意識之磁現象，通常無何效應。此並非說化學現象對於核磁性無重要效應，此種效應使核磁共振譜，爲化學家極有用之工具。因之，吾人將完全集中注意於電子性質，及其引起之物質磁性。吾人可獲悉，物質成分原子或離子中，未對電子數及其分布情形，與磁性有直接的密切關係。

就性質而論，磁性有數類，茲將各類之顯著特性，綜合列于表 25-1 中。在次節中吾人將首先考慮順磁性。一順磁性物質將受磁場之吸引，與磁場強度乘以場差度（ field gradient)成正比。凡具有未對電子之離子、原子或分子，所構成之物質，皆有順磁性。設無外加磁場存在時，彼等皆有一定之順磁矩（ paramagnetic moment ）

表 25-1　磁性之主要類別

類　別	χ_M之符號	χ_M之大小*（cgs 制）	χ_M 與 H 之關係	起　因
反磁性	−	$1-500\times10^{-6}$	無關	電子電荷
順磁性	+	$0-10^{-2}$	無關	各原子之電子自轉及軌域運動
鐵磁性	+	$10^{-2}-10^{-6}$	有關	各原子之磁矩間交互作用
反鐵磁性	+	$0-10^{-2}$	或許有關	

*假設分子量或離子量約在 50 − 1000 範圍內。χ_M 爲物質之莫耳磁化係數，將于 772 頁解釋之。

反磁性物質皆被磁場排拒。所有物質皆有若干此類性質。反磁性係由于磁場所感應出之小磁矩，但無磁場時即不存在。因爲被感應之磁矩與感應磁場相反，故生排斥。另有磁性較爲複雜之形式，名曰鐵磁性及反鐵磁性（ antiferromagnetism）。尙有其他形式者，於茲不作贅述。

25-5　順磁矩之起因

電子決定物質之磁性，有二途徑。第一，每一電子本身實際上爲一磁性體。依前期波動力學觀點，電子可視爲一個帶負電荷之小球，繞其自身之軸旋轉。再完全依傳統知識，知電荷自轉可產生磁矩。第二，電子在圍繞原子核之閉合路徑中運行，恰如電流在線圈中運動，自原子之前期波動力學構形來看，亦可產生磁矩。任何單獨原子或核子之磁性，皆源於此二性質之合併，亦即電子之自轉矩，及其繞核運動所生之軌域矩（ orbital moment）二性質。此種物理上之推想，當然不太精確，因未涉及波動力學，亦未能提供基礎以作量的方面之正確預測。然而，在性質而言爲有用之觀念。

原子，離子，分子等之磁矩常用單位，爲波而磁子（ Bohr magneton），簡寫爲BM 。茲用基本常數表示波而磁子之定義：

$$1\ \mathrm{BM}=\frac{e\mathbf{h}}{4\pi mc} \qquad (25\text{-}2)$$

此式中 e 爲電荷，$\mathbf{h}$爲蒲郎克常數，m爲電子質量，c 爲光速。然而，此並非一個電子之矩。因量子力學之某些特性，使關係略較複雜。

按照波動力學，一電子之磁矩 μ_s，得自下列方程式：

$$\mu_s\ (\text{單位 BM})=g\sqrt{s(s+1)} \qquad (25\text{-}3)$$

其中 s 爲自轉量子數之絕對值，g 爲磁矩角動量比（gyromagnetic ratio），常被稱爲 g 一因數（g-factor）。$\sqrt{s(s+1)}$ 爲此電子之角動量值，g 爲磁矩對角動量之比值，恰如其名稱所示。關于自由電子，其 g 值爲 2·00023，但大多數情況中，取 2·00 爲 g 值。自 25-3 式，可算出一電子之自轉磁矩爲：

$$\mu_s = 2\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = \sqrt{3} = 1\cdot 73\ \text{BM}$$

因之，任何原子或離子或分子，僅含一個未對電子時（例如 H, Cu^{2+}, ClO_2），就其電子自轉而論，應有磁矩 1·73 BM。此每因軌域矩關係而增大或減小，將論述於後。

過渡金屬離子中，有含一，二，三……以至七個未對電子者，不一而足。誠如第 1－8 節所論，視離子爲一整體，其總自轉量子數 S，爲各電子自轉量子數（$S=\frac{1}{2}$）之總和。例如，Mn^{2+} 離子有五個未對電子，其 $S=5\left(\frac{1}{2}\right)=\frac{5}{2}$。又在 Gd^{3+} 離子中有七個未對電子，其 $S=7\left(\frac{1}{2}\right)=\frac{7}{2}$。如此，設吾人已知任何原子或離子之總自轉量子數 S，即可應用方程式（25-3），以 S 代替 s，計算諸電子自轉所導出之總磁矩，即所謂「純自轉」矩（spin-only moment）。關于各種可能之實際情況，列舉其結果於表 25-2 中。

在上述 Mn^{II} 及 Gd^{III} 兩例中，彼等磁矩之測定值，與表 25-2 中所列之純自轉值，極相符合。然而，通常實驗值常與純自轉值不同，前者較後者稍大。此因爲電子之軌域運動亦對磁矩有所貢獻也。惟關于此種軌域貢獻之確切大小，其計算原理殊不簡單，於茲吾人僅作淺顯的論述此一課題。本書另於以後數處（例如第 1076, 1090, 1125 等頁），列舉數種特殊例證，作較詳之討論。

表 25-2　各種未對電子數之純自轉磁矩

未對電子數	S	μ_s, BM
1	$\frac{1}{2}$	1·73
2	1	2·83
3	$\frac{3}{2}$	3·87
4	2	4·90
5	$\frac{5}{2}$	5·92
6	3	6·93
7	$\frac{7}{2}$	7·94

關于Mn^{II}，Fe^{III}，Gd^{III}，以及其他基態爲S之離子，甚至在自由離子狀態，亦無軌域角動量（orbital angular momentum）。所以對於磁矩，軌域並無貢獻；而純自轉公式能確切適用之* 。然而一般論之，過渡金屬離子最常見之基態爲D或F，皆具有軌域角動量。波動力學顯示，關于此種離子、設軌域運動完全貢獻于磁矩，此磁矩可得自下列公式：

$$\mu_{S+L}=\sqrt{4S(S+1)+L(L+1)} \qquad (25\text{-}4)$$

其中L代表此離子之軌域角動量量子數（orbital angular mom-

*因爲某些高次效應，亦部分的因爲金屬——配基鍵之共價性；時有測得稍異於純自轉矩者（約1個BM的十分之幾）

entum quantum number)。

表 25-3 中列舉第一過渡系普通離子之實測磁矩，以及 μ_s 與 μ_{s+L} 等之計算值。

表 25-3　各種過渡金屬離子磁矩之理論值與實驗值(BM)

離　子	基態量子數		光譜學符號	μ_s	μ_{s+L}	磁矩實驗值
	S	L				
V^{4+}	$\frac{1}{2}$	2	^2D	1·73	3·00	1·7 − 1·8
Cu^{2+}	$\frac{1}{2}$	2	^2D	1·73	3·00	1·7 − 2·2
V^{3+}	1	3	^3F	2·83	4·47	2·6 − 2·8
Ni^{2+}	1	3	^3F	2·83	4·47	2·8 − 4·0
Cr^{3+}	$\frac{3}{2}$	3	^4F	3·87	5·20	～3·8
Co^{2+}	$\frac{3}{2}$	3	^4F	3·87	5·20	4·1 − 5·2
Fe^{2+}	2	2	^5D	4·90	5·48	5·1 − 5·5
Co^{3+}	2	2	^5D	4·90	5·48	～5·4
Mn^{2+}	$\frac{5}{2}$	0	^6S	5·92	5·92	～5·9
Fe^{3+}	$\frac{5}{2}$	0	^6S	5·92	5·92	～5·9

自表中可悉 μ 之實驗值常超過 μ_s，但極少高達 μ_{s+L} 值。此因爲化合物中，圍繞金屬離子之其他原子，離子，分子等之電場，限制電子

之軌域運動，以致軌域角動量及軌域矩全部的或部分的被抑制。在某些情況中，例如八面體環境之 d^5 及 d^8 離子，四面體之 d^7 離子等，依此類最簡單之討論，基態中軌域角動量，將被完全抑制。但此種體系與純自轉性狀有偏差。然而，當考慮自轉軌耦合（spin-orbit coupling）之效應時，可發現軌域角動量，自此體系之第一激態混入基態。此種現象，將於第1072頁關於 d^7 及 Co^{II} 作定量之討論。又八面體環境之 d^3 離子，軌域之貢獻與自轉之貢獻相反，所以測得磁矩略低于純自轉值，如 Cr^{II}。

最後有殊堪注意者，爲許多含未對電子之體系及少數不含未對電子者（如 CrO_4^{-2}），彼等間皆有與溫度無關之弱順磁性；乃此體系在磁場影響之下，高能量之激態，與基態耦合而發生者。此種溫度無關之順磁性（縮寫爲TIP）類似反磁性，當物質置於磁場中，並非由于分子中有磁雙極（magnetic dipole）之存在，而係感應關係。又與其溫度無關以及其 χ_M 之大小（cgs單位每莫耳爲 $0-500\times10^{-6}$，參閱表25-1），亦類似反磁性。在解說含未對電子之離子的順磁性質時，常不予顧及，但設要求精密時，則不能不予計及。誠然，當將磁化係數作反磁性之校正時（參閱次節），設有TIP存在，若不亦予校正，即不合理論矣。

25-6　反磁性

反磁性爲各種形式之物質，所必有之一種性質。所有物質之電子設非全部在閉合殼層，但至少有一部分在此種殼層中。在閉合殼層中諸電子之自轉矩及軌矩之間，相互抵銷，以致無淨磁矩存在。然而，當一原子或分子置於磁場中，即感應出其與場強度成正比之小磁矩。

電子之自轉與此種感應磁矩無關，仍維持反平行對（antiparallel pair）堅固耦合之。但諸軌域面稍爲偏斜，以致建立與外加磁場相反之一種小軌矩。因爲此種相反，所以反磁性物質受磁場拒斥。

甚至一原子具有永久磁矩，祇要此原子有一個或多個電子閉合殼層，當置入磁場中，即有反磁性作用可與順磁性相逆。因之，吾人所測出之淨順磁性，必稍弱於眞正順磁性，蓋有一部分被反磁性抵銷故也。

因反磁性遠較順磁性爲弱，常達幾個指數階。所以凡有未對電子之物質幾皆有淨順磁性。惟在反磁性溶劑中順磁性離子極稀少時，則可顯示反磁性，此係反磁性物質與順磁性物質之比值太大之故。反磁性之另一特性，爲其大小不受溫度之影響。因爲感應矩僅依閉合殼中軌域之形狀與大小而定，而與溫度無關故也。

25-7 磁化係數（Magnetic susceptibility）

測定磁矩數值並予解釋，能獲致有用之化學知識，然而磁矩並非直接測定之，而代之以測定物質磁化係數，即能計算順磁性離子或原子之磁矩。

茲述磁化係數之定義如下。設一物質置於強度爲H之磁場中，則此物質中之磁通量（flux）B應爲：

$$B = H + 4\pi I \qquad (25\text{-}5)$$

此處I爲磁化強度（intensity of magnetization）。B/H稱爲物質之導磁係數（magnetic permeability），爲

$$B/H = 1 + 4\pi(I/H) = 1 + 4\pi\kappa \qquad (25\text{-}6)$$

此處κ稱爲單位體積磁化係數，簡稱體積磁化係數。方程式 25-6 之

實際意義甚易了解，即導磁係數 B/H，恰爲物質中力線密度與無物質時力線密度之比。因爲求眞空中$B/H=1$，故眞空之體積磁化係數必爲零。又反磁性物質因感應偶極之力線，可抵銷一部分外加磁場之力線，故其磁化係數爲負值。至於順磁性物質，因物質內之磁通量大於眞空中者，故順磁性物質之磁化係數爲正值。

測定磁化係數之方法甚多，皆以物體在不勻磁場中，測定其所受之力而定。物體之順磁性愈強，則易被拉向磁場較強之處。

25-8　自磁化係數求磁矩

一般而論，依重量爲基礎討論磁化係數，較依體積基礎爲方便。因之得應用下列關係：

$$\kappa/d=\chi \qquad (25\text{-}7a)$$

$$M_{\chi}=\chi_{M} \qquad (25\text{-}7b)$$

在此等方程式中，d爲密度（$g\,cm^{-3}$），M爲分子量，χ稱爲克磁化係數（gram susceptibility），χ_M稱爲莫耳磁化係數(molar-susceptibility）。當測定體積磁化係數κ而求得χ_M數值時，可考慮其反磁性部分及TIP等而校正之，獲得校正的莫耳磁化係數，符號爲χ_M^{corr}，其數值對于確定電子結構，最爲有用。

居里（Curie）在其研究中，曾指出順磁性磁化係數與溫度成反比，常符合或近似下列方程式所示：

$$\chi_M^{corr}=C/T \qquad (25\text{-}8)$$

此處T代表絕對溫度，C爲一常數，係物質之特性，稱爲該物質之居里常數（Curie constant）。方程式25-8所示，名爲居里定理*。

*居里定律係以χ爲基礎，亦即不顧及反磁性及TIP等。然而，若顧及此等校正時，則可增強其重要性及應用。

就理論立場，此種方程式爲吾人所期望者。設將試料置於磁場中順磁性之原子或離子磁矩，將趨向排列成行；而在此同時熱力之激動將促使諸磁矩之排列混亂。此種情況，完全與物理化學中吾人所熟悉之電偶極子（ electric dipole ）的極化作用相似 。應用一種簡單之統計處理，獲下列方程式，係表示含有原子，或離子或分子之物質，各有其磁矩 μ，此等物質之磁化係數如何因溫度而變：

$$\chi_M^{corr} = \frac{N\mu^2/3k}{T} \qquad (25\text{-}9)$$

此處N爲亞佛加德羅數，k爲波士曼常數。比較 25-8 及25-9兩方程式，得

$$C = N\mu^2/3k \qquad (25\text{-}10)$$

在任何一定溫度之下：

$$\mu = \sqrt{3k/N} \cdot \sqrt{\chi_M^{corr} T} \qquad (25\text{-}11)$$

以數字表示$\sqrt{3k/N}$：

$$\mu = 2\cdot 84\sqrt{\chi_M^{corr} T} \qquad (25\text{-}12)$$

總之，首先測出一物質之體積磁化係數，繼續算出 χ_M 值，如係精密研究，復校正其反磁性及TIP。自 χ_M^{corr}及測定時之溫度（T），利用方程式 25-12 ，即可算出順磁性原子，離子或分子之磁矩。

自方程式 25-8，吾人可預期下述結果：設在數種溫度下測定一物質之 χ_M，取 χ_M之倒數，對T作圖，將獲一直線，其斜度爲C，並交於原點。有許多物質，在實驗誤差以內，雖然有此種性質，但亦有許多其他物質，其直線不能與原點相遇，而稍微類似圖 25-2 所示。在 0°K 以下溫度與T軸相交如（a），或高於 0°K時相交如（b） 。此等直線顯然可將居里方程式略加以修正而代表之：

$$\chi_M^{corr} = \frac{C}{T-\theta} \qquad (25\text{-}13)$$

此處 θ 爲直線與 T 軸相交之溫度。此方程式名爲居里－未司定理（Curie-Weiss Law），θ 爲未司常數。實際上，上述公式亦能予以導出之：若假設固態之離子（或原子或分子）中，偶極子不爲完全獨立者——導出第 25-9 式時，曾假設彼等爲獨立者——；而認爲每個離子（或原子或分子）之方位，受其鄰者之方位影響；如同其被磁場影響一樣。於是，未司常數可視爲對於離子間，或分子間相互作用之考慮，所以用下列方程式：

$$\mu = 2.84\sqrt{\chi_M^{corr}(T-\theta)} \qquad (25\text{-}14)$$

代替 25-9 式，以計算磁矩；可消除此種額外的效應。然而亦有些情況，其磁性並未將未司常數作此種簡單解釋，亦能適應居里－未司方程式。在此種情況中如應用 25-14 式，結果常十分錯誤。亦有些情況中，居里定理不能精確的適合數據，而應用居里－未司定理又有疑問（雖然甚或可適合數據），此時欲計算在一定溫度下之磁矩，最好利用居里定理 25-12 式。其結果稱爲在特定溫度下有效磁矩（effective magnetic moment），μ_{eff}。此種方法，對於實驗結果，即無不合理之處。

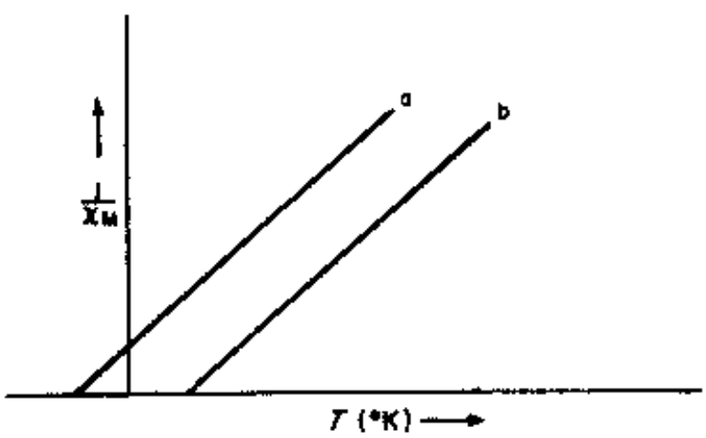


圖 25-2　對居里定理有若干偏差，而適用於居里－未司定理圖。

25-9 鐵磁性及反鐵磁性

(ferromagnetism and antiferromagnetism)

吾人曾討論簡單順磁性，可適應居里或居里－未司定理，且其磁化係數不受磁場強度影響。然此外尚有其他形態之順磁性，與溫度及場強度二者有複襍之關係。此類順磁性有二最重要者，卽鐵磁性（ ferromagnetism）及反鐵磁性（ autiferromagnetism）。關於二者之現象及理論，不擬作詳細解釋，但讀者應了解其特性則屬重要。圖 25-3 是將磁化係數與溫度之關連，作定性之比較：(1)爲簡單之順磁性，(2)爲鐵磁性，(3)爲反鐵磁性。圖(1)恰爲居里定理之粗略圖形。在圖(2)中某溫度處有不連續現象，此溫度 T_c 稱爲居里溫度。高於居里溫度時，物質可適應居里或居里－未司定理，亦卽爲簡單之順磁性。然而低於居里溫度時，則對溫度有不同之改變。亦可說係場強度有關。關於圖(3)反磁鐵性亦有一特別溫度，T_N，稱爲尼耳溫度（ Néel temperature）。高於T_N，物質具有簡單順磁性，但低於 T_N，則降低溫度磁化係數隨之降低。

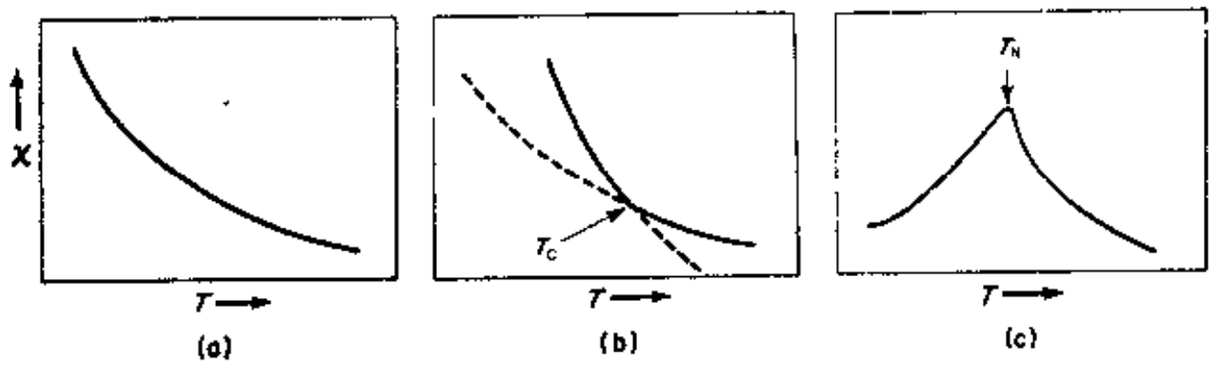


圖 25-3 磁化係數與溫度之定性關係圖，(1)簡單順磁性，(2)鐵磁性，(3)反鐵磁性。

鐵磁性及反鐵磁性物質，其低于T_c或T_N時之特性，係由于離子間之相互作用。恰在T_c或T_N溫度時，其相互作用力之大小約與熱能相符，若溫度降低，即漸漸較熱能爲大。再就反鐵磁性而論，晶格中離子之磁矩，彼等自身趨向於互相抵銷之成行排列。當高於尼耳溫度時，熱擾動阻止了極有效的成行排列。相互作用僅表現於韋司常數形式，此常數大小與尼耳溫度本身相同故也。但低於尼耳溫度時，則反對平行成線排列之趨勢，變爲優勢，以致磁化係數減低。次就鐵磁性而論，各離子之磁矩自身趨向成行平行排列，遂互相加強。當高於居里溫度時，熱能可或多或少的擾亂排列。但低于T_c時，成行排列之趨勢得以控制，設溫度降低，其磁化係數即較單獨之離子矩，增加甚速。

有許多物質，平常甚至被認爲係簡單順磁性。但因離子間有弱的相互作用，所以必定有某一較低之溫度，在低於此溫度時，將依相互作用之符號，而確定變爲鐵磁性或反鐵磁性。然而，亦有些物質其離子間相互作用太強，以致其居里溫度或尼爾溫度，接近室溫，甚或高於室溫。何以有此現象，仍爲未了解之問題。惟現時係作下述解釋：在許多情況中，確信此種磁性之相互作用，不能爲直接的偶極子—偶極子相互作用，而係偶極子之耦合。此種耦合係在氧化物，硫化物鹵化物以及類似之化合物中，透過介入原子之電子而成。

一般而論，當鐵磁性或反鐵磁性物種被各個分開時，其鐵磁性或反鐵磁性之相互作用將降低。因之，當一固體之磁性顯示爲離子間耦合效應時，其同物質之溶液卽無此種相互作用。類此情形並適用于固態溶液，例如，$K_2O_sCl_6$在300°K每一O_s原子之μ_{eff}爲1·44BM，若在反磁性同晶形之K_2PtCl_6中有≤10莫耳百分數之$K_2O_sCl_6$時，其在同溫度時μ_{eff}值升高爲1·94 BM，蓋由於O_s^{IV}離子透過介入之氯原子，將反鐵磁性耦合消去故也。

另有一些相當有趣之特別情況，其中反磁鐵性耦合發生於2或3個順磁性離子之間，彼等以多核錯合物結合在一起。此種相互作用等于鍵結之開始，當其強度是使電子達到自轉成對時，即爲結鍵狀態，其安定性可使物質在正常溫度下爲反磁性。然而亦有些情況，例如二聚銅(II)羧酸塩（ dimeric carboxylate of Cu^{II} ），在室溫時其未對電子間之作用能量，較小於熱能，則此化合物仍維持順磁性，但其 μ_{eff} 小於單獨離子者，並因溫度降低有顯著減小。例如， Cu^{II} 之 μ_{eff} 在300°K時，正常爲1·8～1·9BM，但在 $Cu_2(CH_3COO)_4 2H_2O$ 爲～1·4BM；當在較低溫度時其値即降低。在0°K或接近0°K時，熱能無用，磁矩亦可能變爲零。

25-10 電子自轉共振（ electron spin resonance ）esr

此爲相當新近發現之現象，在利用磁性之測定，以推論分子的電子結構之化學重要特性方面，開闢一新園地。因爲欲作詳確之了解，需要波動力學之廣泛知識，出乎本書範圍。於茲僅作簡單啓發性之論述，以期對於所獲之此類有用結果，引起注意。

當含有一個或多個未對電子之分子或離子，置於磁場中，即可觀察到電子自動共振。在一分子中，含有一個未對電子屬 S 狀態（ $l=0$ ）時，磁場之效應爲影響自轉同能性（ spin degeneracy ）（譯者註：關於 degenerate，dengeracy 等名詞，前曾參考原子能名詞，譯爲萎縮；但譯爲同能性，似較爲宜，以後凡遇此字皆同此改正之）亦即使電子之能量因其兩個 M_s 値（ $+\frac{1}{2}$ 及 $-\frac{1}{2}$ ）而不同。此種效應甚易理解。即可視電子爲一小磁體，置於大磁場中之效應。當小磁場與大磁場類如圖25-4a之排列時 ，位能將增大；反之，若係圖25-4b

之排列，則位能將降低。藉着一種定量之處理，可以證明兩電子自轉

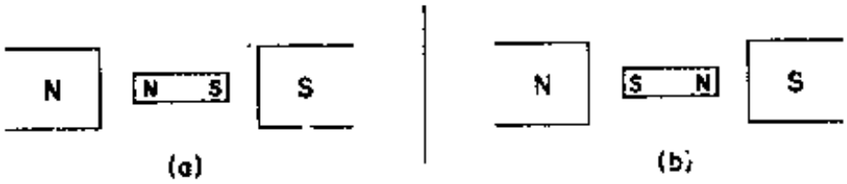


圖 25-4　小磁體（即電子）在大磁場中，
(1)不利之排列，(2)有利之排列。

排列之能差，等於 $g\beta H$ 。此處 g 爲前曾論述之磁矩角動量比，β 爲波而磁子，H 爲磁場強度。在熱平衡時，較低之能態稍多於較高者。於是當頻率爲 ν 之輻射（即 $h\nu = g\beta H$ ）加諸於此體系時，因爲吸收使能態向上之遷移，多於輻射向下之遷移，故結果爲吸收作用。如調整振盪器範圍使作適當頻率（微波部分）掠過，即可測得最大吸收之頻率。由此可計算 g 值，在簡單情況中其值爲 2·00 ，但其他情況中曾發現較複雜之性質。惟自此等增加之複雜性，常能獲得有關電子結構之詳細知識。關于較複雜之性質，茲將其三種主要類型及彼等之重要性，簡單分述如下：

1.　測定之 g 值常與 2·00 有差別，此類偏差應歸因于軌域對磁性之貢獻，自 esr 測定所獲之極精密數據，能十分精確的求出軌域之貢獻。具有此種知識後，常可對於軌域電子數以及混成程度等等，獲得較詳之了解。

有些物質中，其含有兩個（或多個）相同的離子，而二者之化學環境不同，或對于結晶軸之方位不同，當測定其整體之磁化係數時，僅能獲得二者之平均磁性，但在 esr 之測定中，即令二者僅些微差別亦能測出其共振頻率之不同。

2.　若——測定小而各有定向之單晶體時，常能察知其磁之異向

性。異向性者意指g值及共振頻率，依晶體對外加磁場方向之相對方位而異。沿任何特別選定之方向，g值可由互相垂直三個分張量（tensor component）g_x，g_y，g_z之合張量（tensor resultant）表示之，此三分張量中有二者相等之例甚多，所得兩種不同之g值分別稱爲g_{11}及$g_{\perp}$；g_{11}爲沿其唯一之方向者；$g_{\perp}$爲垂直此方向之平面中，任一方向之數值。依張量性質，概括各方向之平均g值，g_{av}應爲：

$$g_{av}^2=\frac{1}{3}(g_x^2+g_y^2+g_z^2)=\frac{1}{3}(g_{11}^2+2g_{\perp}^2) \qquad (25\text{-}15)$$

如此，利用平常方法測定粉狀試料之整體磁化係數，雖然僅能獲得g_{av}值，並不能了解各個g_x，g_y，g_z或g_{11}，$g_{\perp}$值；但應用一個小的單晶體，作相當簡單之esr測定，即能提供異向性之詳細知識。若對於相當大之單晶體，作整體磁化係數之測定時，雖亦能決定其異向性，但實驗問題艱難，結果精確度相當低。異向性數據之解釋，常能對於錯合物中金屬－配基之鍵結提供十分詳細之資料。

3. 原子核之小磁場亦常能從使esr線分開（精細結構 fine structure）。依分開之大小，可對於特殊原子之特定軌域中，未對電子之密度，獲得半定量的知悉。

在本節之結論中，應當將esr對于整體磁化係數之測定時，一種其他最大之優點及一種缺點，皆予記述之。在最適當之狀況下（屬於線寬度，儀器之感度，信號與聲響之比等等方面），esr極爲靈敏，可感出每升～10^{-12}順磁性物種；但測定整體磁化係數時，通常僅限於試料中順磁性遠超過反磁性，以及應用量相當大（≥100mg）之狀況下，方能精確。因之，esr能用于研究微小試料，或含極低濃度順磁質（離子或自由基）之大試料。esr之缺點爲常需極低溫度，例如液態氮甚或液態氦溫度，以期充分降低自轉晶格鬆弛效應（spin-

lattice relexation effect）而使線條可察。另在許多實例中，尤其對於偶數電子之順磁性離子，在任何實驗之狀況下，觀察共振僅能獲稍微的成功。同時 esr 之裝置，貴重並且複雜，譜之解釋常需相當熟練技巧。若有足夠之濃度時，整體磁化係數之測定，欲獲得順磁性離子磁矩之大略，確屬方便。然而 esr 除非情況特殊及目的特殊，決不能代替整體磁化係數之測定。所以，化學家在致力于了解過渡金屬化合物之電子結構時，整體磁化係數之測定，仍爲常用的最有價值工具之一。

旋光活性

最重要之旋光活性無機化合物，或曰近年廣泛研究者，爲包含二三個鉗形環之過渡金屬錯合物。此種旋光異構物之存在前已論述之（第 159 頁）。在旋光活性之研究中，過渡金屬錯合物特別重要之原因，係由于下列二事：第一，有數種過渡金屬離子，尤其是 Co^{III}，Cr^{III}，Rh^{III}，Ir^{III}，Pt^{IV} 等，能生成動力學的安定錯合物，其旋光異構物能被分離鑑別之。又其消旋率之慢，足供適當實施光譜學之研究。第二，關于旋光活性之詳細研究，首先應將化合物之能階及電子光譜（ electronic spectrum），需了解相當清楚；又設化合物有容易觀察之可見光吸收帶時，可使研究甚爲簡易；而此二條件爲過渡金屬化合物所特有者。

25-11　基本原理及定義

一分子結構不能重疊於其鏡像時，始有旋光活性。此種分子稱爲

雙掌式對稱（dissymmetry）者。

當一分子缺乏「非原轉動軸」（improper axis），S_n，或無對稱中心 i，或無對稱面 σ 時，皆將有雙掌式對稱存在。由于 S_2 與反轉中心（center of inversion）相同，又 σ 能視爲 S_1，故雙掌式對稱之條件，可簡明敍述爲任何非原轉動軸 S_n（$n \geq 1$）皆不存在者。凡 M（雙齒配基）$_3$ 及順 - M（雙齒配基）$_2X_2$ 類之六配位錯合物，彼等分別爲 D_3 及 D_2 對稱，顯然完全適合此種條件，故皆爲最普通之例證，其中金屬離子本身爲「雙掌式對稱中心」（center of disymmetry）。

觀測旋光活性之方法，讀者應皆已熟悉。在觀測時爲旋轉偏極面（plane of palarization）使平面偏極單色光（plane palarized monochromatic light）經過溶液，現示最大光亮。此溶液可包含兩相對體分子之一者或另者，或任一者過量之混合物。

欲較爲充分了解此種現象以及有關事項，必須將平面偏極光之本性，作較詳之討論。當沿傳播方向觀測時，平面偏極光有電向量（electric vector），限於一平面上，以光之頻率，振盪如正弦波（sine wave）。另有一振盪磁向量（magnetic vector）垂直此平面，然吾人對之並不特別感興趣。

關于平面偏極光柱特別有用之想法，係視其爲左一及右一圓偏極光柱二者之向量合成。此二光柱之振幅相等並同相（in phase）。所謂圓偏極光柱者，係電向量以每圓 2π 均勻的繞傳播方向旋轉。圖 25-5 表示兩相反的圓偏極柱如何成平面偏極合向量(plane palarized resultant）。於此應注意者，爲兩圓偏極之最重要性質，係彼等爲相對體，亦一者不能重疊於另者之鏡像。

恰如分子 AB 中，若 A 及 B 各有不同之雙掌式對稱，如 $A(+)$，$A(-)$ 及 $B(+)$，$B(-)$；所成之分子，類如 $A(+)B(+)$，

$A(+)B(-)$等，即爲不同之物質，稱爲反立體異構物（diastereoisomer）；彼等之物理性質，有數值上之差異。所以，當兩圓偏極光柱與雙掌式對稱分子之某一相對體有物理的相互作用時，亦將有量之差異。重要之不同有二：(1)對於左一及右一圓偏極光之析射率（refractive index），分別爲n_l及n_r，將有差異。(2)莫耳吸收度，ϵ_l及ϵ_r，亦將不同。

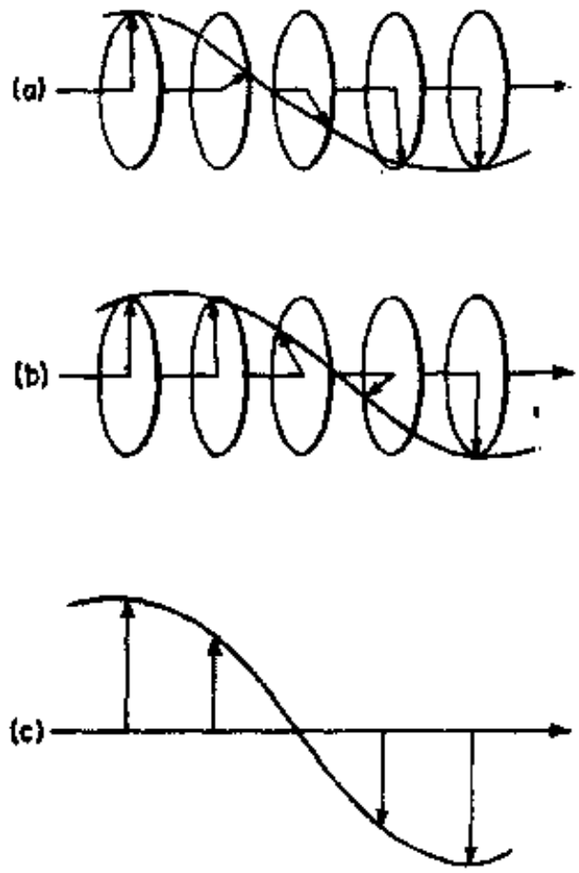


圖 25-5　(a)右圓偏極光。(b)左偏極光。(c)爲(a)及(b)之平面偏極向射水平箭頭指示傳播方向，垂直此方向之諸箭頭，指示電向量之瞬時空間方向。（Reproduced by permission from S. F. Mason, Chemistry in Britain, 1965, 245.）

設僅爲折射率之不同，則偏極面之旋轉，可於圖 25-6 獲得解釋；蓋因一圓偏極較另者滯緩，即可看出此一淨效應也。

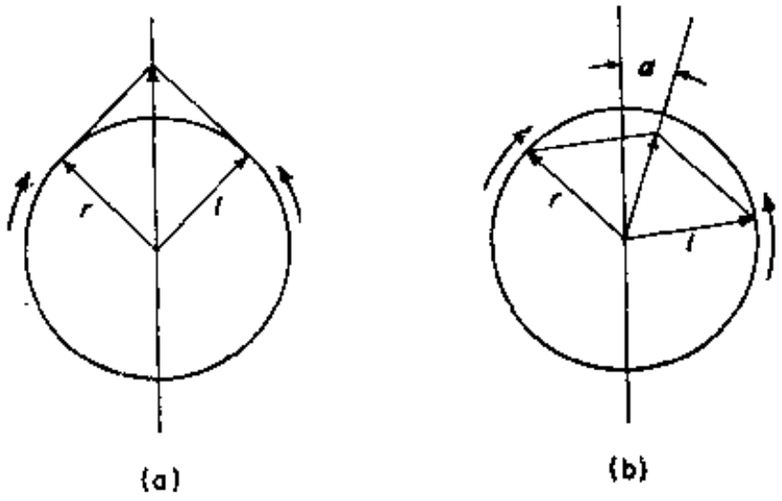


圖 25-6　(a)沿圓偏極光柱之 r 及 l 兩向量傳播方向之瞬間觀察，以及彼等之合量，位于垂直面。(b)設 $n_l > n_r$，l 光柱將較 r 遲緩，以致合量面傾斜 α 角。

實際上，ϵ_l 及 ϵ_r 之差異亦同時存在，意指此轉動面，嚴格而論已不再是平面。此可於圖25-7中見之。當兩個旋轉電向量橫渡旋光性媒質後，一者在長度方面不恰等于他者，彼等之合向量爲一橢圓，其主軸（principal axis）限制旋轉光柱之面，其短軸（minor axis）等於 $|\epsilon_l - \epsilon_r|$。此差值通常極小，故最佳之近似法仍說爲旋轉「此面」。但此差爲能測定者，並可構成圓二色性（circular dichroism）。

茲有最重要性質，即旋光作用及圓二色性二者皆與波長有關。又雙掌式對稱中心之原子或離子，彼等電子吸收帶範圍之波長，關係更切。再者，波長不變時，相對體之一，其 $n_l - n_r$，及 $\epsilon_l - \epsilon_r$ 二數值，與另一相對體者相等但相反。關於兩相對體，在吸收帶範圍（在 λ_0 吸

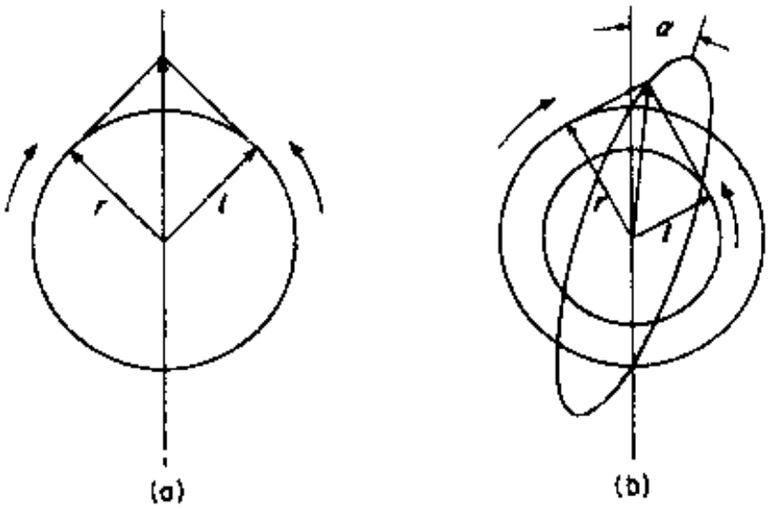


圖 25-7　(a)同圖 25-6 (a)。(b)設 $n_l > n_r$，又 $\epsilon_l > \epsilon_r$，向量 r 及 l 所受影響，作定性之繪示。彼等所生成之合向量，描繪如圖示之橢圓。惟欲使圖示清晰，此處 $\epsilon_l - \epsilon_r$ 值較實際情況，增大甚多。

收最大）中，彼二者之 $n_l - n_r$ 及 $\epsilon_l - \epsilon_r$ 隨波長而改變之情形，繪示於圖 25-8 中。因波長不同，旋光角度之改變，稱爲旋光分散（Optical rotatory dispersion），縮寫爲 ORD。旋光分散與圓二色性（CD），以及適才敍述介入旋光柱中之橢圓性等，合併稱爲卡同效應（Cotton effect）。以紀念法國物理學家卡同，因伊於 1895 年，首先研究此等現象與波長之關係故也。

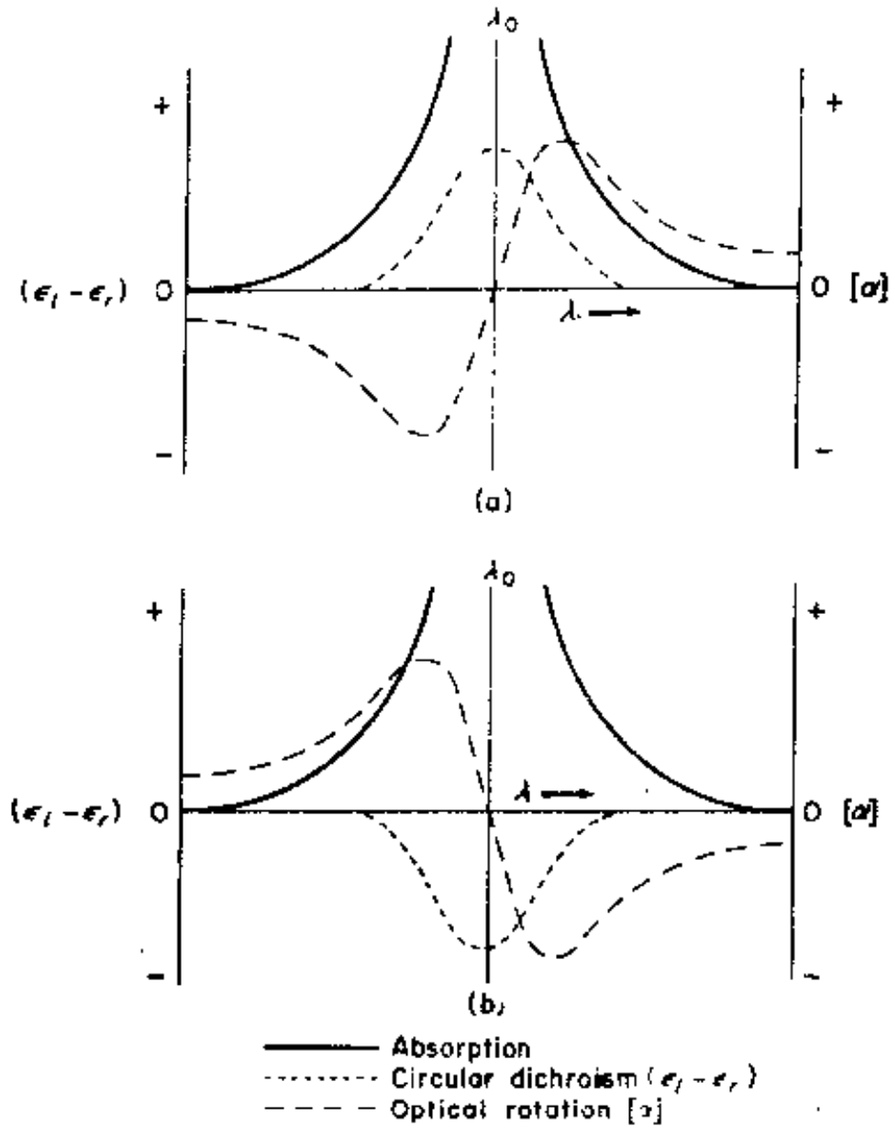


圖 25-8　設λ_0附近無其他吸收帶，雙掌式對稱化合物之吸收帶聚集于λ_0。將生成卡同效應——表現于圓二色性$\epsilon_l - \epsilon_r$，及旋光分散〔α〕。(a)正卡同效應。(b)負卡同效應。

25-12 應　用

現今無機化學家研究卡同效應，有二主要目的。第一，諸效應能被用於決定有關之雙掌式對稱分子間,其組態之相互關係。因之可了解某些反應之立體過程。第二，ORD及CD效應之大小數據，在確定或印證所選之電子吸收帶，以及增強吾人對錯合物電子結構之知識，皆甚爲有用。關於第二課題仍在積極研究階段，尚未發展出能爲公衆所接受之學說，故本書將不再作進一步之論述。

在尋求相關分子間，組態之相互關係方面；ORD及CD之利用雖正在增多。但此方面仍有問題存在供普遍研究。現時雖正值尋求卡同效應與絕對組態確切關係，但此問題並未獲明確解決。至於關係甚密之分子，其純實驗性之相互關係甚易獲得。 如圖25-9之例釋，爲(+)〔$Coen_3$〕$^{3+}$及(+)〔$Co(l-pn)_3$〕$^{3+}$之CD曲線，此處(+)號表示有相對體，在鈉D線處其〔α〕爲正值；至於*l*-pn錯離子則繪示如5-XXXVb(第161頁)。明示此兩種錯離子必須有相同之絕對組態。以不規則之X-射線分散(X-ray dispersion)曾測定(+)〔$Coen_3$〕$^{3+}$離子之組態，繪示於圖25-9中。

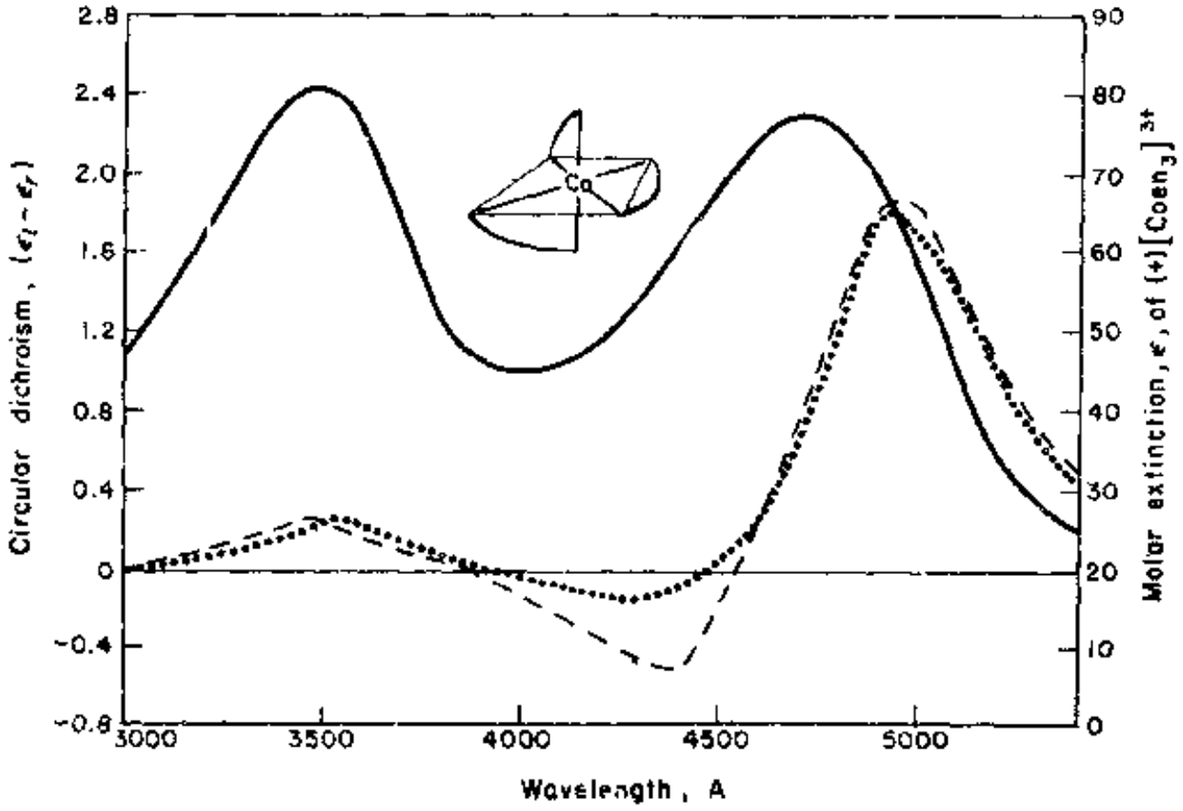


圖 25-9　(a)(+)〔$Coen_3$〕$^{3+}$之可見光吸收譜 ——— ——— 。(b)(+)〔$Coen_3$〕$^{3+}$之圓二色性，……。(c)(+)〔Co(*l*-pn)$_3$〕$^{3+}$之圓二色性 ----。莫耳吸收度在右，CD度在左。(+)〔Co(*l*-pn)$_3$〕$^{3+}$之吸收光譜實際與(+)〔$Coen_3$〕$^{3+}$相同。小結構圖表示(+)〔$Coen_3$〕$^{3+}$之絕對組態。由X-射線不規則分散所測定者。

金屬—金屬　鍵

25-13　概　述

d 區過渡元素能構成許多有趣之化合物，其中可含有兩個或多個金屬原子，而金屬原子間能結合成鍵。在不久以前，此種鍵被視爲稀有者，但現今顯示，每一 *d* 區過渡元素至少有一種此類化合物。亦有若干元素之化學中，金屬自相結鍵（同素相親性 homophilicity）列爲重要事項。尤其較重之金屬在低氧化態時爲甚。故同素相親性在 Nb，Ta，Mo，W，Re 等化學中特別顯著。

由于在種種化合物中，金屬——金屬交互作用之程度不同，其範圍可自較弱之僅電子自轉耦合（如在 $Cu_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2$ 中），以至較強之複鍵（如在 $Re_2X_8^{2-}$ 中）；故開始研討金屬—金屬鍵時，需先愼重考慮者，爲如何將此種鍵予以規範。

關於金屬——金屬鍵之存在，最可信之證明，聚於對分子結構之充分了解。在某些例證中，如 $Mn_2(CO)_{10}$ 或 $ReCl_8^{2-}$，其金屬原子互相爲鄰，且缺乏橋連基；故金屬——金屬鍵之存在爲自身證明之。一般而論，凡金屬原子間距離較短時，卽表示有鍵之存在，甚或有橋連基時亦然。但距離之標準必須愼重，因可能有很大之差別故也。例如，在 $[\pi-C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ 因爲此二聚分子具相鄰之 Mo 原子，且無橋連基存在，故必有一個 Mo－Mo 鍵；其 Mo－Mo 鍵距爲 3·22A。在另一方面，MoO_2 中亦認爲有 Mo－Mo 鍵結，Mo 原子位于許多鏈中，鏈間以氧原子對（pairs of oxygen atoms）爲橋而連之。Mo－Mo 之距離交替爲 2·50 A 及 3·10 A。其短者應爲金屬——金屬

鍵，其較長者則否。但較長者尚短于〔$\pi-C_5H_5Mo(CO)_3$〕$_2$ 中之 Mo－Mo 鍵距。

一對金屬原子間，能有不同鍵長度之原因，與氧化態，配基本性以及分子結構之其他部分，皆有密切關係。故應用原子間距離，以推斷金屬 —— 金屬鍵之存在與強度，需謹慎處理之。

另有一種論證，亦常被引用以證明有金屬 —— 金屬鍵之存在者，爲磁矩之降低（甚或爲零），意卽較獨立金屬離子之磁矩爲低。此種降低被認爲在金屬 —— 金屬相互作用中，電子自轉成對之故。因磁化係數之測定，相當容易。故此種間接論斷常被利用之。但實際上如欲避免錯誤結論，仍需特別小心。茲將注意事項列述如下：

(1) 當所論述之離子，具有偶數電子時，其電子自轉成對，常由于獨立離子之外圍發生畸變或不規則性一種成對，以致原應爲同能階之軌域分開。此種可能性特別應用於較重之過渡元素，因其離子內部之自轉成對最易達成故也。

(2) 離子間自轉成對，亦可由電子經介入之陰離子而發生相互作用，以致自轉成對。其雙核錯合物之良好例證，爲〔$(EtOCS_2)_2MoO]_2O$及〔$(RuCl_5)_2O]^{4-}$。上者皆含有直線M－O－M，將於第30章之適當節次詳述之。茲有一較爲精巧之例，爲 RuO_2。此化合物具有紅金石結構（rutile structure）（第50頁）。每一 Ru^{IV} 離子實際在氧離子八面體之中心，而每一氧離子則在三 Ru^{IV} 離子間共用之。於是，兩 Ru^{IV} 離子之間，無局部的兩中心相互作用；頗長之 Ru－Ru 距離，似亦不符合有強力的金屬 — 金屬相互作用。雖然如此，但此化合物含有八面體之 d^4 離子，本質上爲反磁性。最好之解釋，爲金屬與氧等之軌域發生擴張重疊[2]（extended overlap），

[2] J. B. Goodenough, Bull. Soc. Chim. (France), 4, 1200 (1965).

而形成擴張的分子軌域——實際上爲能帶——。另一方面之例證，MoO_2 爲畸變紅金石結構，其中 $Mo^{IV}(d^2)$ 離子成對的聚攏，前已論述。此化合物本質亦爲反磁性，但其電子自轉之成對，至少係部分的（若非全部的）歸因于金屬——金屬鍵結。於茲應強調一點，爲僅依磁性數據，上列兩種之差別，並不能鑑別出來。若單用磁論作基礎，以推定兩種化合物中金屬——金屬直接相互作用，而其實僅其中之一必須存在此現象。

(3) 較重之過渡元素，其自轉軌耦合常數（spin-orbit coupling constant）之高，在無金屬——金屬鍵存在時，可能導致極低之磁化係數。此將在第1125頁作進一步討論之。

關于一般金屬——金屬鍵之化合物類，可依研討之目的，再作種種區分。一種普通區分法，爲相同原子鍵結與不同原子鍵結。另種區分法，爲僅含二中心結合之化合物，即 M_2 基，與含三個或多個金屬原子，其中一者可與其他全部互相作用，或一部分互相作用之化合物，此種含三個以上金屬原子之化合物，稱爲金屬原子群化合物（metal atom cluster compound），將於第 25-15 節論述之。實際上，現時所知之此種群化合物，皆係包含相同原子者，以致可將不同金屬原子鍵之討論，列入二中心互相作用之討論中。然而，目前尚無已知之理由能說明包含不同原子之金屬原子群，何以不能存在。

有數位作者[3,4,5]曾研討影響生成金屬——金屬鍵之因子，特別有關同原子之鍵者；以期在發現及製備金屬——金屬鍵新化合物方面，尋求預測關係。但亦曾將金屬之昇華能，軌域大小，已填滿之軌

[3] H. Schafer and H. G. Schnering, Angew. Chem., 76, 833 (1964).

[4] J. C. Sheldon, Aust. J. Chem., 17, 1191 (1964).

[5] J. Lewis and R. S. Nyholm, Sci. Progr., 52, 557 (1964).

域間相斥效應，以及離子電荷相斥效應等相互關係，皆予以考慮，但尚無簡單準則適用之。此似應需要更多之實驗數據，尤其安定性限度與金屬在週期表中位置之關係，彼等之氧化態，以及與各金屬原子結鍵之配基性質等等，皆需有較清楚之了解。

25-14 二中心金屬——金屬鍵化合物

相同原子間結鍵，此種鍵存在於許多類化合物中，已知者爲數甚夥。茲就不同類別之化合物，舉例若干於後。

(1) 金屬羰基化物及有機金屬化合物。金屬——金屬鍵可有橋連基存在。例如 $Fe_2(CO)_9$；亦可無橋連基而存在，例如 $Mn_2(CO)_{10}$. 幾乎所有多核金屬羰基化物及其衍生物，皆含有金屬——金屬鍵。至於結構詳情將見於第27章中。

(2) 羧酸塩。前曾述及 Cu^{II} 之羧酸塩類具金屬——金屬相互作用，惟此作用之強度僅約 1 Kcal／mole，實際上不能稱爲鍵[5a]。然而，在 Mo^{II}，Rh^{II}，Re^{III} 等之醋酸塩及 Cr^{II} 之一種羧酸塩中，皆發現有此種結構。且在此等例證中，由于金屬——金屬距離相當短以及成對之電子甚多，使吾人相信金屬原子間，有眞正之化學鍵存在。在 Cu^{II}，Cr^{II}，Rh^{II}，Mo^{II} 等之醋酸塩中，彼等 M－M 距離（A）依孤立對金屬單鍵距之估計，分別爲 2·64（2·34），2·46（2·36），2·45（2·50），2·11（2·60）。至於 Cu^{II} 化合物其相互作用之弱，係因其金屬——金屬距離較長於金屬單鍵之故。關於 Cr^{II} 及 Rh^{II} 化合物，每一金屬原子有四個及三個電子成對，其距離

[5a] 參閱 D. J. Royers. Chem., 4, 1830 (1964)

可顯示金屬——金屬間顯著的互相作用；但問題所在，爲此等例證中是否有四鍵（guadruple bond）及三鍵之存在。惟據推測若干自轉成對作用（spin-pairing interaction）皆相當弱。然而，在 Mo 醋酸塩中，Mo—Mo 距離極短，故認爲其有複鍵存在。又若此類化合物與次節論述之 $[Re_2X_8]^{2-}$ 爲等電子及結構類似時，甚至有四鍵之可能。

(3) $[Re_2X_8]^{2-}$ 離子及其衍生物。在此離子中，爲兩個方形 ReX_4 不經橋連基，而由 Re 原子直接結合之。其結構異常之處，爲 Re—Re 距離僅 2·24 A，及具有內旋轉角（angle of internal rotation），以致兩個 ReX_4 基爲遮蓋排列（eclipsed orientation）而非交錯排列（staggered orientation）。$[ReCl_8]^{2-}$ 離子之結構繪如圖 30-D-5。關於結構上之此二種特性以及反磁性，最佳之解釋，係認爲 Re 原子間具有四鍵。此種鍵係由一個 σ 鍵，兩個 π 鍵及一個 δ 鍵所組成。δ 鍵者係有兩個節面（nodal plane）沿核間之軸而相交，在此情況中，係由 Re 原子之 d_{xy} 軌域所構成（取 Re—Re 線爲 z 軸）。

(4) 結晶鹵化物及硫族元素化合物。大多數此類化合物所含之金屬原子，皆位于鹵離子或硫族離子所構成之八面體中。雖然八面體有時僅連結成小集團或帶狀，但在許多例證中，彼等以密積堆集或畸變型密積堆集構成無限之排列。金屬——金屬鍵之存在，促使金屬原子移離八面體中心，橫跨八面體之面或楞而互相接近。$[W_2Cl_9]^{3-}$ 及 NbI_4 可分別爲橫越面及楞結鍵之例。二者之結構將于第 30 章解釋之。

(5) 其他化合物。在種種化合物中，例如 $Ni(DMGH)_2$ 及

---

[6] F. A. Cotton, Inorg. Chem., 4, 337 (1965).

〔$Pt(NH_3)_4$〕〔$PtBr_4$〕類型之鉑(II)錯合物等，光譜學上證明彼等有金屬——金屬相互作用，惟強度可能不大。汞雖然被列爲非過渡元素類，然而，就亞汞化合物中證明其爲 Hg_2^{2+} 離子而論，其在某些方面甚似過渡金屬。最後，Mo－Mo 相互作用存在於許多化合物中，以及 Mo^{IV} 之錯合物（例如 MoO_2）與 Mo^{V} 之錯合物（例如〔$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$〕$^{2-}$ 離子）等，亦均宜注意之。

相異之金屬原子間結鍵。關於此種結鍵，現時所知者，總數未超過數十；唯一原因爲製備之研究，尚屬甚少之故。然可能有許多種類存在，應無疑議。茲舉現知之數類如下：

在混合羰基化合物中者：

$(OC)_5M-Re(CO)_5$，

$(\pi-C_5H_5)(OC)_2Fe-Mo(CO)_3(\pi-C_5H_5)$

含金、銀及銅者：

$Ph_3PAu-Mn(CO)_5$，　$Ph_3PAu-Co(CO)_4$，

$(triars\ Cu)_2Fe(CO)_4$，$(triars\ Ag)_2Fe(CO)_4$

錫與過渡金屬結鍵者：

$R_3Sn-Mn(CO)_5$，　$Pt(SnCl_3)_5^{3-}$

汞與過渡金屬結鍵者：

$(ClHg)_2Fe(CO)_4$，　$ClHgCo(CO)_4$

25-15 金屬原子群化合物（metal atom clusters）

此爲三個或更多之金屬原子團，其中一者可與其他者全部或大部分結合之。多年來所知一直不多，故大部分爲近年所發現並承認者。所以有關此方面之研究，現甚爲活躍。金屬原子群曾發現于多種化合物

中，但主要之兩類，爲存在于金屬羰基化物及較低之鹵化物者。

在羰基化物中，計有三核金屬群，例如 $Os_3(CO)_{12}$ 之 Os_3；四核者，例如 $Co_4(Co)_{12}$ 之 Co_4；以及六核者，例如 $Rh_6(CO)_{16}$ 之 Rh_6。若干此類化合物之結構，將于第 27 章例釋並討論之。有數種多核羰基陰離子，例如 $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$ 及 $Ni_4(CO)_9^{2-}$，可能含有金屬群，但除在 $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ 中外，餘尚未證實。又化合物 $(\pi-C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ 亦含三核金屬群。關于此等金屬群中金屬——金屬鍵結情況，雖然以分子軌域圖形並引用非局部性來解釋，可能最爲適當，但尚乏詳細之研究。

在較低之鹵化物中，僅發現三角之 M_3 群及八面體之 M_6 群；但各有數種變體，爲連于金屬原子之鹵離子排列不同，茲舉最普通之四種排列於圖 25-10 中。對于含此等群之特別化合物詳細論述，將於第 30 章中適當節次爲之。

關于此等金屬群之電子結構，曾利用價鍵法及軌域法處理之。一般而論，後者似較爲有用[7]。關于結構形式茲舉代表性化合物數種於圖 25-10（見下頁）中，可供解釋所論各節。

圖 25-10a 爲三核金屬群之類型，首先發現於氧化物 $Zn_2Mo_3O_8$ 中，繼發現於 Nb_3Cl_8 中。用簡單之 LCAO—MO 處理，可導得一種結果[8]，即結鍵分子軌域之類別及相對能量爲：$A_1^{(1)} << E < A_1^{(2)}$ A_1 軌域爲單階能態（singly degenerate），而 E 軌域則爲雙同能態。在 $Mo_3O_9^{6-}$ 情況中，有六個電子生成閉合殼組態 $(A_1^{(1)})^2(E)^4$，與缺乏未對電子之情況相符。至於 Nb_3Cl_8 具有七個電子，因之 $A_1^{(2)}$ 軌域應僅爲一電子所佔用。MO 之處理，係認爲金屬群所有軌域爲

---

7 F.A.Cotton and H.E.Haas, Inorg. Chem., 3, 10, (1964).

8 F.A.Cotton, Inorg. Chem., 3, 1217 (1964).

非局部性,而VB之處理,爲用局部之二中心重疊；MO之優于 VB ，可由此化合物獲得良好的解釋。因 Nb_3Cl_8 結構中，三個Nb 之狀況相同，每一Nb 皆具有相同之氧化值分數 8／3 ，惟此種情況以傳統之二中心鍵解釋，殊爲繁瑣也。

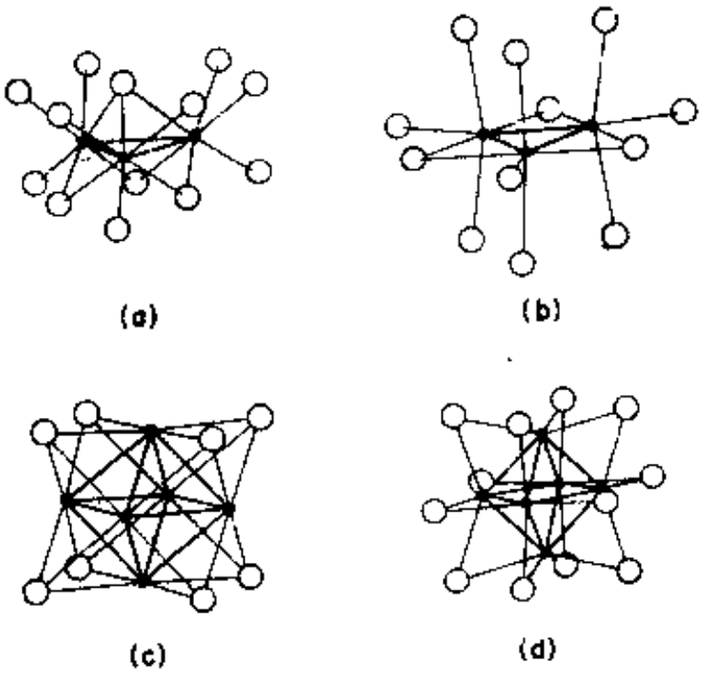


圖 25-10 金屬原子群化合物中所發現之四種結構略圖。小黑點代表金屬原子，圓圈代表非金屬原子（ 例如，氧或鹵素 ）。
(a)在 $Zn_2Mo_3O_8$ 及 Nb_3Cl_8 中，所發現之單元。
(b)在許多 Re^{III} 鹵化物之衍生物中，存在之單元。
(c)在 $[Mo_6X_8]^{4+}$ 類化合物中，發現之單元。
(d)在 Nb 及 Ta 之各種低鹵化物中，發現之單元。

另種三核金屬群如圖 25-10b，係自 Re(III)鹵化物所導出之特性，其中有十二個電子駐入金屬群所有軌域中。以MO處理，恰有六個MO皆具鍵結性質。正好爲十二電子填滿，此與這類金屬群化合物之反磁性正相符合。以近似法觀之，能認定 Re--Re 之鍵級爲2，蓋

有六個「電子對」佔駐鍵結MO，而相鄰金屬原子有三對故也。又曾有人認爲Re^{IV} 鹵化物，依其磁性數據及某些化學性質，其亦含有Re_3群，結構與適才所述者相同[9]。即自$Re_3Cl_{12}^{3-}$離子上撤去三個電子，生成Re_3Cl_{12}（$\equiv Re^{IV}Cl_4$），應遺留一個未對電子，分布于Re_3群之整體 。實驗數據可與此相符 。

M_6X_8類型之金屬群如圖25-10c，存在于所謂Mo與W之二鹵化物以及其衍生物中。$Mo_6Cl_8^{4+}$基可在許多反應過程中持續不變。每一Mo原子之形式氧化態爲 2 ，意即總數有$6\times4=24$個電子，佔駐於 Mo_6群之所有軌域。以MO處理 ，顯示恰有十二鍵結軌域存在，但以十二個 2 中心，2 電子鍵爲準，對於金屬群之反磁性，可獲同樣良好之解釋。

八面體金屬群之第二類型，M_6X_{12} ，其中八面體每一楞皆有一橋連鹵離子存在。依據現時採認之有關結構方面數據，此類型爲圖25-10所列四類型中最常見者。其主要存在于Nb及Ta之數種較低之鹵化物中，諸如$MX_{2.33}$與$MX_{2.5}$等類型，以及水合物$M_6X_{14}\cdot7H_2O$中。後者含有反磁性之$M_6X_{12}^{2+}$基，其中金屬原子之平均氧化態分數爲7/3。計有16個電子佔駐M_6群所有軌域，按照簡單MO處理，則係恰有八個鍵結MO。$MX_{2.33}$類化合物爲其簡單之同系物而$MX_{2.5}$類化合物中金屬原子平均氧化態爲2.5 ，亦即僅有15個電子佔駐M_6群之軌域。因之此等化合物之磁性，與每六個金屬原子具有一個未對電子之情況相符合。

關于M_6X_8及M_6X_{12}等類型金屬電子結構之間，近期曾提出一種令人感興趣之關係，爲假定M_6X_{12}八面體之每一面上，含一個三中心分子軌域（three-center molecular orbital），每一軌域中

[9] R. CoHon and R. L. Martin, Nature, 205, 239 (1965).

有一個電子對[10]。

參 考 資 料

Adv. Chem. Series, No. 49, A.C.S., Washington, D.C., 1965. Mechanism of inorganic reactions, mainly transition metal chemistry.

Carrington, A., and H. C. Longuet-Higgins, *Quart. Rev.*, **14**, 427 (1960). Electron spin resonance in crystalline transition metal compounds.

Figgis, B. N., and J. Lewis, *Prog. Inorg. Chem.*, **6**, 37 (1964). The most recent extended discussion of both theory and experimental results concerning magnetochemistry of the transition elements.

———, *Technique of Inorganic Chemistry*, H. B. Jonassen and A. Weissberger, eds., Volume IV, Interscience–Wiley, New York. 1965. Detailed introduction to experimental techniques of magnetochemistry.

Gillard, R. D., *Prog. Inorg. Chem.*, Volume 7, 1966. Optical activity of complexes.

Ingram, D. J. E., *Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies*, Butterworths, London, 1955. An excellent introductory text dealing in part with electron spin resonance.

Lewis, J., *Pure and Applied Chem.*, **10**, 11 (1965). Metal–metal interaction in transition metal complexes.

Nyholm, R. S., and M. L. Tobe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **5**, 1 (1963). General discussion on stability of oxidation states in transition metal compounds.

Rado, G. T., and H. Suhl, eds., *Magnetism: A Treatise on Modern Theory and Materials*, Academic Press, New York. Several volumes dealing mostly with the physics of magnetically ordered materials.

Sargeson, A. M., in *Chelating Agents and Metal Chelates*, F. P. Dwyer and D. P. Mellor, eds., Academic Press, London, 1964. General article on optical phenomena, methods of resolution, rotatory dispersion, etc.

Velluz, L., M. Legrand and M. Grosjean, *Optical Circular Dichroism*, Academic Press, New York, 1965. Principles, measurements and applications (mostly to organic chemistry).

Woldbye, F., *Rec. Chem. Prog.*, **24**, 197 (1964). Optical activity of complexes.

———, *Technique of Inorganic Chemistry*, H. B. Jonassen and A. Weissberger, eds., Vol. IV, Interscience–Wiley, New York, 1965. A thorough and scholarly discussion of experimental methods, empirical correlations and other practical aspects of the optical activity of complexes.

[10] S. F. A. Kettle, Theoret. Chim. Acta, 3, 211 (1965)

第二十六章

過渡金屬錯合物電子結構：配基場理論

概　　述

26-1　數種理論述要

於第 5-2 節中，論及末納（ Werner ）及其同時期學者之研究，繼以路以士及西已未克（ Sidgwick ）之電子對鍵結觀念；進而導出配基觀念，配基者係能將其電子對，供給金屬離子或其他受體而共用之；因之，形成所謂配位結合。在錯合物中此種鍵結方式，庖林曾加以充實，並發展出金屬 ——配基鍵結（ metal-ligand bonding ）之價鍵理論（ Valence bond theory ）。此一理論於 1930 至 1940年代，確曾盛行並獨步一時；但於 1950 年代配基場理論（ ligand field theory ）曾予增補充實之。配基場理論爲 1930-1940 間物理學家（主要爲凡佛來克（ Van Vleck ）及其學生）所倡，於1950年初被理論化學家再爲發現之。今日之配基場理論，係自純靜電觀念之晶體場理論演進而來。又晶體場理論爲貝施（ Bethe ）於 1929 年所首倡。

關於處理金屬離子與配基之作用，晶體場理論（ CFT ）純爲靜電問題，視配基爲點電荷（ point charge ）（或點偶極 point dipoles ）。與此極端相反者，係以分子軌域（ molecular orbitals ）來說明金屬——配基作用；即配基與金屬等軌域之重疊。此問題之兩種處理方法，雖應用不同之物理概念，及表面上代數形式更爲相異；但凡佛來克久已指出二者之基本關係，應屬接近；因二者皆係確切應用錯合物之對稱性質故也。近期此關係曾有進一步之發展，CFT 可視爲運算子比同法式（ operator-equivalent formalism ）。[1] 本章將於詳細討論 CFT 及 MO 之後，再論述此一問題，說明此二理論間特殊關係，以及彼等與電子結構價鍵之關係。

CFT 處理上根本之困難，爲未考慮金屬——配基鍵之部分共價性。所以，直接源自共價之任何效應及現象原因，簡單之 CFT 皆完全不能解釋。但另一方面，CFT 對于錯合物電子結構之許多形態，則可提供數字上極簡易之處理方法。相反的，MO 學說却無簡易方法以獲得數字結果。因之，特別設計出一種改良之 CFT ，即不必明顯的增入共價觀念於 CFT 中，而實驗調整某些參量（ parameters ），以使適用于共價效應。此種改良之 CFT，常被稱爲配基場理論，縮寫爲 LFT 。然而，LFT 之名，有時亦用作自靜電之 CFT 至 MO 形式等理論之通稱。在本章中之 LFT，吾人將採用此種“通稱”之意義。而將僅改變某些參量以適應共價性之 CFT，名爲修正的晶體場理論（ adjusted crystal field theory ），縮寫爲 ACFT。

依上述觀念，LFT 之定義，爲離子內層軌域被其周圍化學情況所歧裂，論述其(1)起源及(2)結果之理論。就此而論，常援引之內層軌域皆爲部分填充者，即 d 或 f 軌域是也。但吾人將限制于 d 軌域之討

---

[1] J. S. Griffith, J. Chem. Phys., 41, 516 (1964)

論。在某種情況下，可將 LFT 之兩部分，分別考慮之；由于 d 軌域岐裂之許多現象，縱令其岐裂之原因不能確切解釋，但可研究因果關係而了解諸現象，而獲重要結論。關于 d 軌域各種岐裂情況之確切討論，自不能擯棄有關岐裂之各種力（ force ）而討論之。

吾人將開始略述 CFT 法式。惟首要者爲讀者閱讀第 26-2 節時，須切記此爲純形式論，缺乏實質之意義，因配基並非“點”故也。反之，彼等確爲實體，且大小及結構皆與金屬原子本身略同。然而，CFT 形式實爲 LFT 之歷史起源，可提供有用之結果。欲閱讀文獻時，熟悉 CFT 有絕對必要也。

靜電晶體場理論，CFT

26-2　d軌域之被靜電場岐裂

設一金屬離子，M^{m+}，位於點電荷八面體之中心，如圖 26-1 所示。又設此金屬離子，在其閉合電子殼外，僅有一個 d 電子；此種離子將係 Ti^{III}，V^{IV} 等等。在自由離子中，因所有 d 軌域相同，故此電子出現于各軌域之概率相等。而今 d 軌域並不完全相同，即一部分軌域，較其他軌域接近負離子，而電子優先出現之軌域，則爲儘可能遠離負電荷者。回溯圖 1-8 中 d 軌域之形貌，並與圖 26-1 相比較；可悉 d_{z^2} 及 $d_{x^2-y^2}$ 兩軌域，其軌葉皆甚集中于電荷附近；而 d_{xy}，d_{yz}，d_{zx} 等軌域之葉，則射于電荷之間。此皆例釋于圖 26-2 中。亦可看出在八面體錯合物中 d_{xy}，d_{yz}，d_{zx} 等三軌域之境況完全相同，故彼等利于電子出現之情形相同，而 d_{z^2} 及 $d_{x^2-y^2}$ 兩軌域則相同，皆係相當的不利於電子出現者。此種情形，自圖 26-2 觀察可能不太明

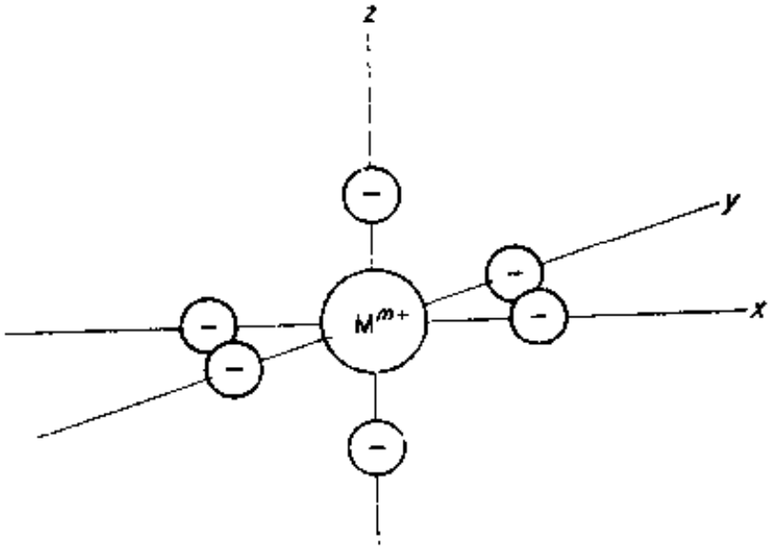


圖 26-1　六負電荷以八面體圍一中心離子 M^{m+} 配附笛卡兒軸爲參考

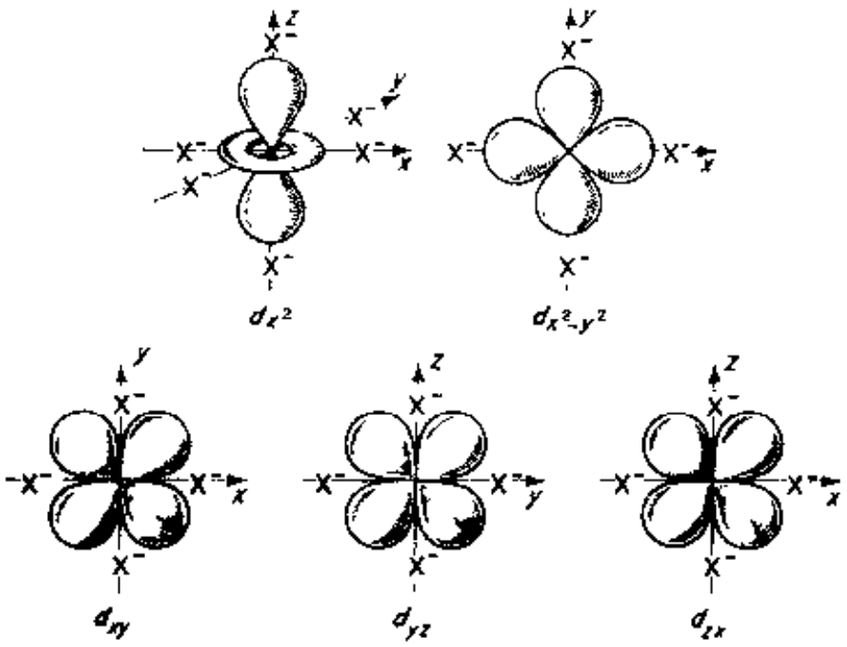


圖 26-2　五個 d 軌域電子分布密度與八面體排列之六個負電荷之關係略圖

晰，但圖 26-3 則顯示何以如此。誠如所示，d_{z^2} 軌域能被分解爲 $d_{z^2\ -x^2}$及 $d_{x^2-y^2}$兩軌域之直線結合；二者皆等於 $d_{x^2-y^2}$ 軌域。然必須強調者，此二軌域並不單獨存在；而如此分解 d_{z^2} 之唯一原因，乃在以圖形使讀者相信：就電荷之八面體分布而論，d_{z^2}與 $d_{x^2-y^2}$係相同者。

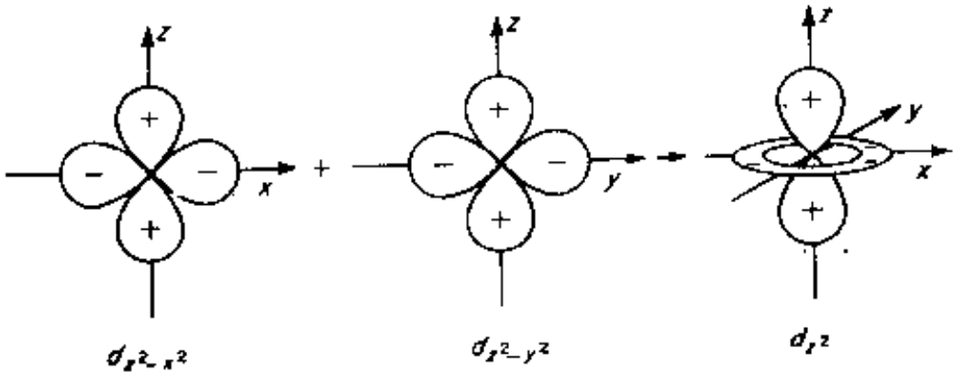


圖 26-3　$d_{z^2-x^2}$及 $d_{x^2-y^2}$兩軌域常結合爲 d_{z^2}軌域略圖

在六個負電荷所構成之八面體環境中，金屬離子即有兩類 d 軌域：一類有三個相同之軌域，慣例以 t_{2g}（有時爲 d_ϵ 或 γ_5）標示之；另類有兩個相同軌域，常以 e_g（有時以 d_γ 或 γ_3）標示之；e_g 軌域之能量高於 t_{2g} 軌域。此種結果可用圖 26-4a 之能階圖表示之。

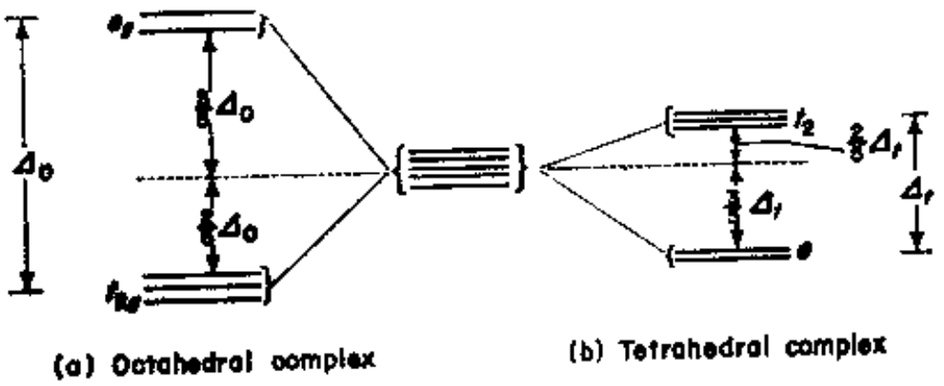


圖 26-4　一組 d 軌域因八面體及四面體靜電晶體場而岐裂之能階圖

在圖 26-4a 中，吾人將 e_g 及 t_{2g} 兩軌域之能差，名爲 Δ_o。此處右下角之“o”代表八面體。又圖 26-4a 中另一特徵——顯示 e_g 能階高於未岐裂之 d 軌域能階 $\frac{3}{5}\Delta_o$，而 t_{2g} 低 $\frac{2}{5}\Delta_o$ ——即予解釋之。設某陽離子含有 10 個 d 電子，每一 d 軌域有兩個。此陽離子位于一空球之中心，空球半徑爲M - X之核距。全部電荷 $6e$ 均勻散布于球面上。在此種球形對稱環境中，d 軌域仍爲五同能性（five-fold degenerate）*。此體系（金屬離子及帶電球）之全部能量爲定值。茲再設球面之全部電荷，被集中爲六個分立之點電荷，每點爲 e，位于八面體之各尖頂，但仍在球面上。若金屬離子之電子殼爲完整之球形對稱時，則球面上負電荷僅僅如上述之再分布，不能改變全體系之總能量。吾人已悉再分布之電子，在 e_g 中者能量高于 t_{2g} 者，所以 4 個 e_g 電子升高之總能量，應等于 6 個 t_{2g} 電子能量降低之總值，此含示每個 e_g 軌域升高之能量，爲每個 t_{2g} 軌域降低之 $\frac{6}{4}$ 倍，亦即等於 $\frac{3}{5}:\frac{2}{5}$ 之比值。

在岐裂之模式中，所有軌域能量改變之代數和爲零。此種模式稱爲能階組之“保持重心”（preserve the center of gravity）。設純爲靜電力，且此種岐裂之能階組，在能量上可自其他有關能組充分移開時，則此種重心法則甚爲適用於任何岐裂模式。

同理，四電荷位于四面體尖頂圍繞一離子時，其靜電場可使 d 軌域岐裂如圖 26-4b 所示。在此情況中，d_{xy}，d_{yz}，d_{zx} 等軌域較 d_{z^2} 及 $d_{x^2-y^2}$ 欠安定。設將 d 軌域之空間性，以四負電荷四面體排列視之，可大致描繪如圖 26-5。若八面體及四面體二情況中，彼等之陽離子，陰離子以及陰—陽離子距離等三項目，皆相同時，則能證明。

$$\Delta_t=\frac{4}{9}\Delta_o$$

---

*當帶電之球，包圍離子時，所有軌域之能量，自然大爲升高，但並不相等。

換言之，一切情況皆相同時，四面體錯合物中晶體場岐裂之大小，約爲八面體錯合物之半。

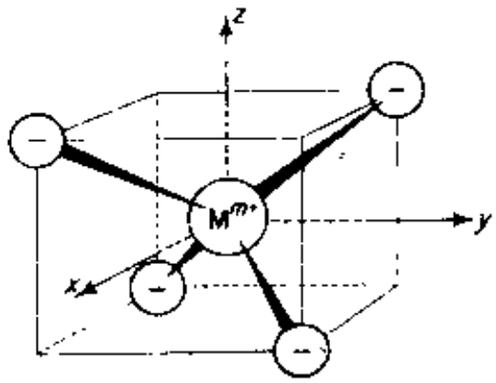
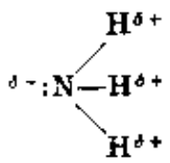
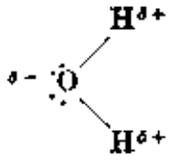


圖 26-5　四負電荷圍繞M^{m+}陽離子之四面體排列圖，其中配位軸可用于證明 d 軌域

上述結果係假設配基爲離子，例如F^-，Cl^-，CN^- 等，可用點電荷代表之。設係中性配基，應具偶極（例如 26-1 及 26-11 等式）



(26-I)



(26-II)

彼等之負極皆指向金屬離子。實際上，在正性之金屬離子場中，此類配基可有更進一步之極化。因之，在錯合物如六氨物中，六個偶極子皆以其負端接近金屬離子，而圍繞之。此種排列對於 d 軌域之影響，其六個陰離子相同。所以上述結果亦適用于含中性之偶極配基。

於茲繼考慮在正方畸變八面體錯合物（tetragonal distorted octahedral complex）中，以及在平面錯合物中，d 軌域岐裂之模式。吾人先自八面體MX_6 錯合物開始，將兩個反向配基緩緩抽出，

設此二配基在 z 軸上；當彼等較其他四配基距M^{n+} 爲遠時，在諸軌域之間，立即產生新的能差．首先，e_g諸軌域之同能性(degeneracy) 改變，z^2 軌域較（ x^2 y^2 ）爲安定。此現象之發生，因在 z 軸上之配基對於 z^2 電子有甚強之直接排斥效應，而對於(x^2-y^2)電子影響甚微也。同時 t_{2g} 軌域之三同能性亦有改變，當 z 軸上之配基移去後，yz 及 zx 軌域保持互等不變，但較 xy 軌域爲安定，因彼等之空間分布，就對於 z 軸電荷而言，yz 及 zx軌域較 xy 爲敏感。因之，吾人對於較小之正方畸變，可繪其能階如圖 26 - 6。顯然應有正方畸變之相反類型，即兩個反向配位，較其他四者接近金屬離子；其歧裂之相對能量將與上述相反。

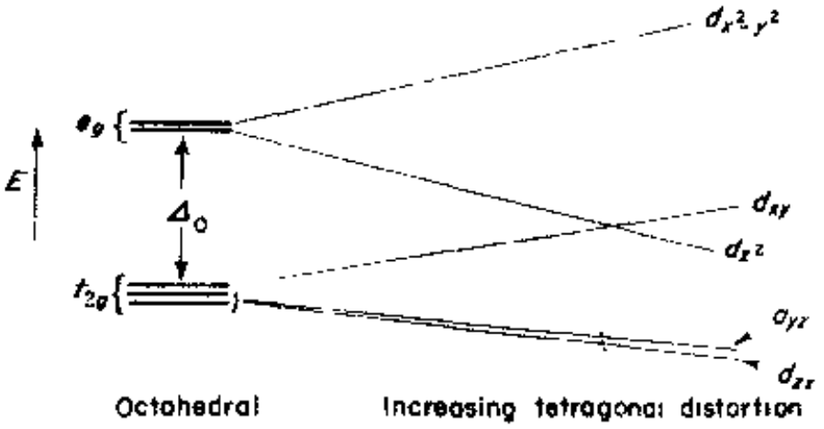


圖 26-6　配基作八面體排列，逐漸移出其 z 軸兩反向配基，使發生畸變 d 軌域能階歧裂圖

依圖 26-6 所示，設正方畸變繼續增加，可能導致 z^2 軌域降低至 xy 軌域之下。此種現象，能否於某特殊情況下眞正發生 ？甚或兩個反向配基完全移出，而變爲四配位正方錯合物？再再皆與金屬離子

及配基之性質（定量的）有關。利用參量對 Co^{II}，Ni^{II}，Cu^{II} 等之正方錯合物，作半定量之計算，所導出之能階圖，如圖 26-7 所示。其中 z^2 軌域甚低於 xy 軌域，使其安定性接近（yz，zx）對。

依圖 26-6 所啓示，d_{z^2} 能階甚或降落于（d_{xz}，d_{yz}）能階之下。事實上，實驗結果認爲某些情況，確係如此，例如 $PtCl_4^{2-}$。

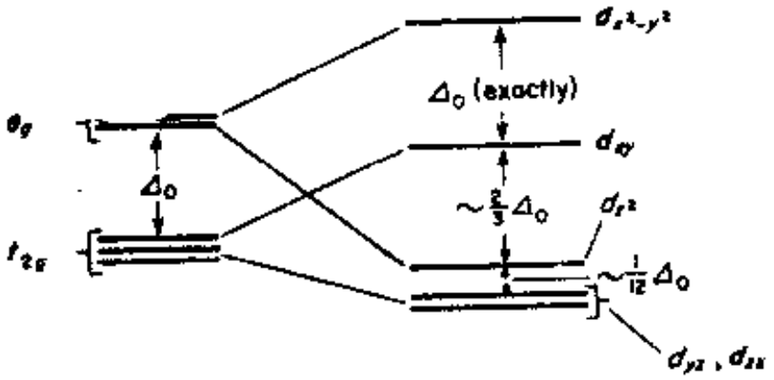


圖 26-7　第一過渡系若干金屬離子之八面體與正方錯合物，相應之近似能階圖。

軌域岐裂之結果及應用

茲將配基爲八面體，四面體，正方形等排列時，依照 CFT 法則，表示 d 軌域如何岐裂之。此雖係人爲之模式，但可將岐裂情形作定性之正確預測。吾人將先研究岐裂之重要結果，繼將岐裂之原因解釋，作較爲實際之討論。

26-3 CFT之磁性

研究過渡系錯合物之磁性時，首先之考慮，爲了解其有若干未對電子。吾人現依前節所述之軌域岐裂，而推測其磁性如何。本書中已有數處（例如第 20 及 29 頁）論述一種法則——假設有 n 個或低于 n 個電子，駐入一組 n 個同能軌域，彼等自身將散布于各軌域間，構成 n 個未對之自轉。此爲罕德第一定則，或曰最大複綫性定則。意即電子之成對，係一種不利之程序。但如欲其成對，則需消耗能量。若兩電子不僅有成對之自轉，並且位于同一軌域中，因電子佔有相同空間靜電斥力增強，故更不利于對能量貢獻(energy contribution)。茲假定某分子中，有兩個軌域，其能量之差爲 ΔE，今有兩電子擬駐入之。參閱圖 26-8，可悉當各軌域各置一電子時，彼等之自轉維持非偶性，又彼等之總能量應爲（$2E_0+\Delta E$）。設將二者皆置於較低之

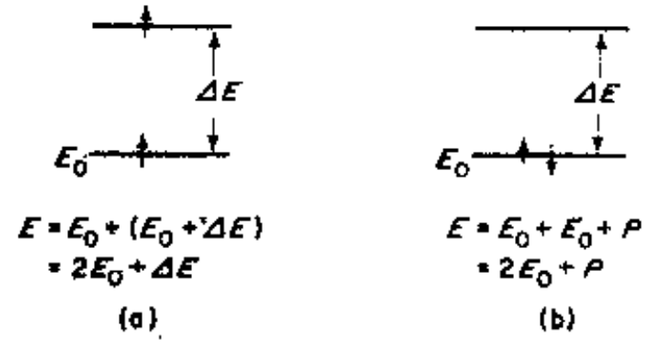


圖 26-8 假設二軌域體系，其中之兩電子有兩種可能分布，並示其總能量。

軌域中，彼等之自轉必須耦合以適合庖立不相容原理，其總能量將係

（$2E_o+P$）。此處P係代表促成二電子在同一軌域所需之能量。因之，此體系之基態應係(a)抑(b)，將依ΔE大于P抑小於P而定。設$\Delta E>P$，三綫態（triplet state）(a)將甚安定。設$\Delta E>P$，則單綫態(b)較安定。

八面體錯合物。利用上述CFT 所導出之d軌域岐裂圖，吾人首先引述八面體之討論。誠如圖29-9所示，吾人置入1或2或3個電子於d軌域時，至於彼等如何佔有諸軌域，並無任何含混之處。即彼等可很自然的進入較安定之t_{2g}軌域，且自轉可皆爲平行者。不論晶體場之強度大小（Δ）如何，此觀念皆屬正確。此外，含有8，9，10個d電子之離子，各電子佔有最低能量軌域之可能性，亦皆只有一種（參閱圖26-9）。

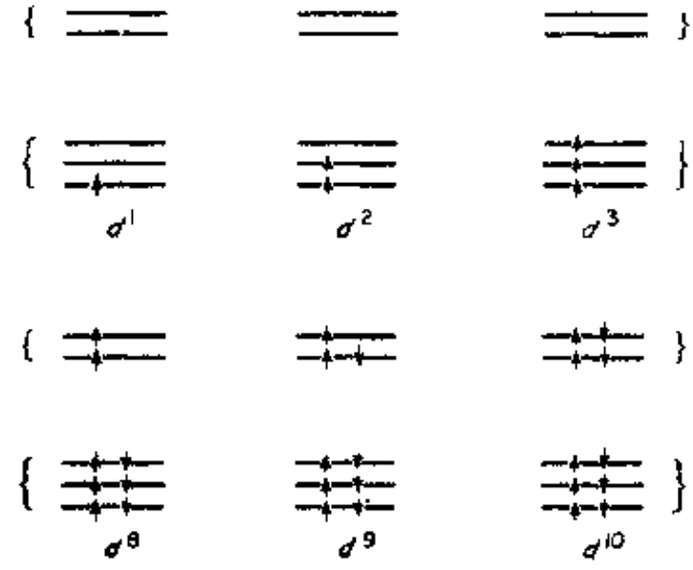


圖26-9　八面體錯合物中，d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10}等唯一之基態圖。

至於所餘之d^4, d^5, d^6, d^7等組態，皆有兩種可能性；何者代表基態？解答此問題之唯一途徑，爲比較Δ值及P值（平均成對能 average

pairing energy ）。各情況之兩種組態，以及簡單表示彼等之能量關係，皆列舉于圖 26-10 中，凡具有最大數目之未對電子者，稱爲高自轉（ high-spin ）組態；而具有最低數目之未對自轉者，段爲低自轉（ low-spin ）組態，或曰自轉對成組態(spin-paired configuration ）。書寫此等組態之符號，與書寫自由原子之電子組態符號類似：可將各已被佔有之軌域或一組軌域，在其右上角記以電子數目。例如，在八面體場中 d^3 離子之基態爲 t_{2g}^3 。又 d^5 離子在八面體場中有兩種可能狀態，分別記成 t_{2g}^5 及 $t_{2g}^3\ e_g^2$ 。此種符號在圖 26-10 中有更多例釋。關于諸組態之能量，係以未岐裂之組態能量（總電荷數相同之球形離子之能量）爲參考基準，取每一 t_{2g} 電子能量爲 $-\frac{2}{5}\Delta_o$，每一 e_g 電子爲 $+\frac{3}{5}\Delta_o$ ，另以 P 表示位于同一軌域之每對電子之成對能（ pairing energy ）。各組態中，所有 t_{2g} 及 e_g 電子之能量與所有 P 值之總和，即爲該組態之能量。

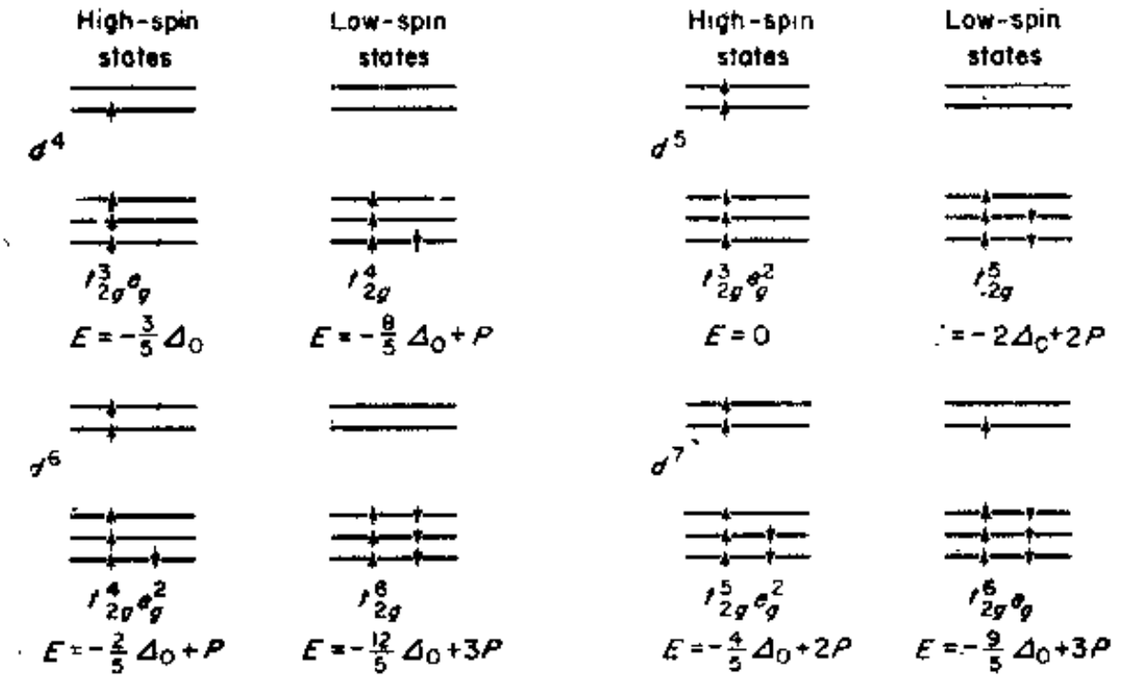


圖 26-10　d^4, d^5, d^6, d^7 等離子在八面體場中，可能之高自轉及低自轉基態。並含組態符號以及彼等能量之表示法

圖 26-10 所列四種情況，皆爲可能有高自轉及低自轉者，　設各該情況之高及低自轉能量相同時，　則吾人可自方程式獲得 Δ_o 及 P 之關係爲

$$\Delta_o = P$$

此種關係同樣適用于所有情況，意即在八面體靜電場中，任何離子之自轉態，將依場強度所致之 Δ_o 大於或小于 P 而定。關于 d^4, d^5, d^6, d^7 等類特別離子，若晶體場較強時，電子大都儘可能的集聚于較安定之 t_{2g} 軌域，若晶體場較弱，即 $P > \Delta_o$ ，則如同自由離子——諸電子仍將伸張于全部 d 軌域。至于 d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10} 等類型之離子，不管晶體場之強度如何，其未對電子數不變，與自由離子者相同，

關于第一過渡系之適當離子，曾自光譜學數據，對于平均成對能作近似理論之估計。表 26-1 中列舉此項能量，並列有若干錯合物之 Δ_o 值（導出之方法將于次節述之），可獲悉上述理論，對于所有情況，皆可提供正確推測。應進一步注意者，即自一種金屬離子至另種者，P 值之改變欠規則；如同對於一組配基，Δ_o 值之改變亦不規則。於是表 26-1 中所示，d^5 體系之高自轉態特別安定，而 d^6 體系則對于低自轉特別安定。此種推斷與實驗結果極相符合。

有關磁性之較詳記述，例如軌域之貢獻，磁矩之溫度關係，以及磁之異向性等等，皆可用 CFT 計算之，或用 ACFT 更佳。結果可獲最佳之近似值。但彼等並非圓滿無缺，蓋此種理論之基本前提即有缺陷故也。亦即金屬離子與其環境間之作用，僅限于最近相鄰者純靜電性之擾動而已。

四面體錯合物。金屬離子在四面體靜電場中，可仿上述八面體情況之相同程序處理之。關於四面體場 d^1, d^2, d^7, d^8, d^9 等情況，僅有高自轉狀態之可能，而 d^3, d^4, d^5, d^6 等組態，在原理上，高

自轉及低自轉二狀態，雖皆有可能。不過低自轉之存在之條件，需$\Delta_t > P$，由于Δ_t值僅約及Δ_o值之半，故預計d^3, d^4, d^5, d^6 等組態之第一過渡系離子，生成低自轉四面體錯合物，將屬罕見，甚成爲未知。誠然，迄今尚未證其存在，且似乎發現之機會亦微。

表 26-1　數種過度金屬離子之晶體場岐裂Δ_o值，及電子成對之平均能量P值（能量單位 cm^{-1}）

組態	離子	pa	配基	Δ	自轉狀態	
					預測	實例
d^4	Cr^{2+}	23,500	$6H_2O$	13,900	高	高
	Mn^{3+}	28,000	$6H_2O$	21,000	高	高
d^5	Mn^{2+}	25,500	$6H_2O$	7,800	高	高
	Fe^{3+}	30,000	$6H_2O$	13,700	高	高
d^6	Fe^{2+}	17,600	$6H_2O$	10,400	高	高
			$6CN^-$	33,000	低	低
	Co^{3+}	21,000	6F	13,000	高	高
			$6NH_3$	23,000	低	低
d^7	Co^{2+}	22,500	$6H_2O$	9,300	高	高

[a] 由于所謂雲狀擴張效應（nephelauxetic effect）（於後將講述之），在錯合物中之能是可能較自由離子者，低～20%。雖然如如，甚至彼等皆予如此降低，而正確之自轉狀態仍能預測之。

正方錯合物及四角畸變之八面體錯合物。此二種情況能互相合併，故須同時討論之。

吾人亦須將配位多面體之畸變，對于磁性之效應，予以討論之。

甚至當嚴謹之八面體環境不允有低自轉存在時，例如d^8狀態，而八面體之畸變時可使同能軌域作進一步之岐裂，選到足以超過了成對能，遂使電子成對。茲以d^8體系在八面體環境中，從事四角畸變而討論之。於圖26-6中，吾人已悉沿z軸靜電場如何發生降低——配基相同時，則將z軸之兩配基外移，致與中心離子之距離較xy面上配基者爲遠。或z軸上之兩個配基不同於xy面上四個配基，而前者對靜電位（electoostatic potential）之貢獻小于後者。關于八面體之四角畸變，不論原因爲何，其結果總係（x^2-y^2）及z^2兩軌域之岐裂。吾人亦曾知悉，設z軸兩配基及其他四配基對于靜電位之貢獻懸殊，亦即四角畸變達到相當程度時，則z^2軌域可降至xy軌域之下。此兩種情況皆係此二最不安定之d軌域，已不再同能階，而係以相當能量Q岐裂之。現時之問題，爲四角畸變之d^8錯合物應係高自轉抑低自轉，將依P大於Q抑小於Q而定。圖26-11a表示"弱"四角畸變之情況，其第二個最高d軌域，仍爲z^2。

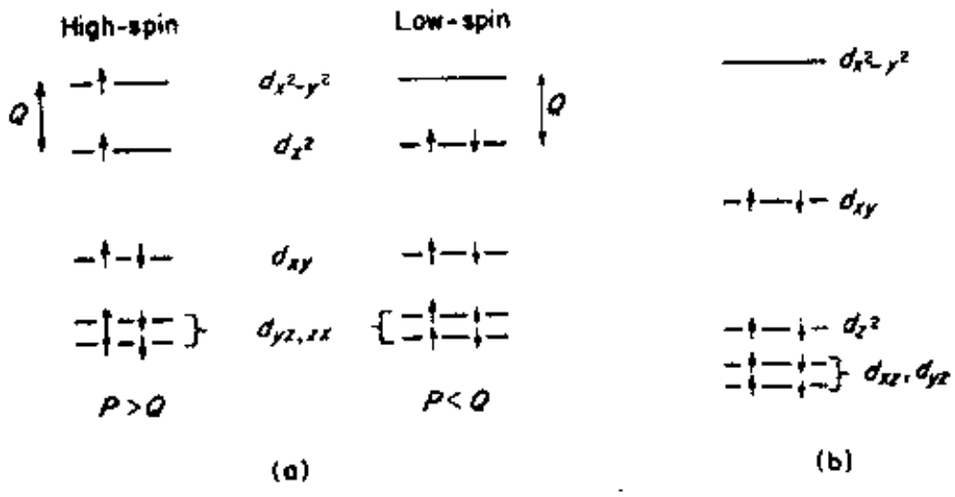


圖26-11　d^8體系在四角畸變八面體場中，可能之高自轉及低自轉基態能階圖。(a)弱四角畸變。(b)強畸變或正方形場。

圖26-11b 表示一種強四角畸變八面體能階之可能排列，或一個正方形之極端情況，即四配位之錯合物（與圖26-7比較）。並表示d^8離子之佔駐低自轉之形式。在此種情況中，由于最高與次高軌域相距甚大，實際之d^8離子之成對能小于Q，致不可能達成高自轉組態。例如Ni^{II}，Pd^{II}，Pt^{II}，Rb^{I}，Ir^{I}，Au^{III}等正常皆有此情況，故所有此等物種之正方錯合物皆爲反磁性（除非配基本身有未對電子，如第923頁所述之數種例證）。同理，正方錯合物中d^7離子，某些Co^{II}錯合物可爲例證，應僅有一個未對電子之低自轉存在，此與測定者相符。

適才所述之簡單理論，使吾人能預知或至少能了解過渡金屬在各種環境中，所具有之未對電子數。隨後吾人將可知悉價鍵理論，亦能作此預言，但對於某些d^n組態，其預言則有誤。晶體場理論（及配基場理論）之最大優點，爲預言確實磁矩亦屬可能。惟此種數量之計算，需用相當玄妙之量子力學（介紹自轉軌耦合爲一級微擾（firat order perfarbation）所需之運算爲最小複數（least complex）。本書將不予討論之。然而，有少數例證，如四面體場（第1074頁）d^7組態及少數他例，則將隨時論述之。

26-4 吸收光譜

d^1及d^9體系。吾人首先考慮最簡單之情況，即d^1組態之離子位于八面體中心，例如$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$中之Ti^{III}離子。此d電子將佔駐一個t_{2g}軌域。當被頻率ν之光照射時（頻率ν等于Δ_o/h，所處h爲蒲朗克常數，Δ_o爲t_{2g}與e_g軌域之能量差），此一離子可能捕獲一個輻射量子，將t_{2g}電子之能量轉變爲e_g電子之激動能。

經此過程所生之吸收帶，在$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$離子之可見光譜內，如圖 26-12 並顯示紫色。關于此種吸收帶之三個特徵：位置、強度、寬度等，於茲皆屬重要。

在討論吸收帶之位置與 d 軌域岐裂之關係時，爲方便計，對于光譜中頻率單位及軌域之能量單位，普通係採用相同者，即公分之倒數或波數（ wave number ），縮寫爲 cm^{-1}。依此規定，圖 26-12之光譜可明示$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$中Δ_o爲 20,000 cm^{-1}。因爲每--Kcal 相當 350 cm^{-1}，故岐裂能是～57Kcal/mole 。此值與通常之化學鍵能值十分類似。一般而論，晶體場理論能使吾人自可見光譜吸收帶之頻率，計算 d 電子各種狀態間岐裂之能量。此應爲最簡單之可能關係，即測得之頻率與 d 軌域岐裂相同。

繼之，論述$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$離子吸收帶之強度。設與其他許多體系吸收帶比較，此爲甚弱者。其原因爲電子自一個中心對稱之軌域，跳至另個亦爲中心對稱之軌域，並且所有此類過渡皆被量子力學定律視爲“越限”（ forbiden ）。單--電子過渡（ one lectron transition ）獲得許可後，其所有之強度，將使莫耳吸收值發生在～10^4 吸收峰之處。晶體場係假定金屬電子之基態及激動態全爲佔駐純 d 軌域，除與離子周圍之純庫侖力外，無其他作用。若此種假定能正確無誤，則此譜帶之強度應恰爲零。其所以有少許強度之原因，係此種假定在許多方面，並不完全適用，將於第 26-8 節討論之。於茲僅宜說爲：第一過渡系所有金屬離子之 d--d 過渡，皆爲低強度，此顯示本質具越限性。

最後吾人應注意到所測定之吸收，並非極細之一綫，恰位於與Δ_o相當之頻率上。其吸收帶寬度之來源，係電子激動同時相伴有一群振動激動（ vibrational excitation ），寬廣之範圍，可達數千波數。此亦爲晶體場 d^n 體系光譜中所常見之現象，然仍有某些例證爲相當窄

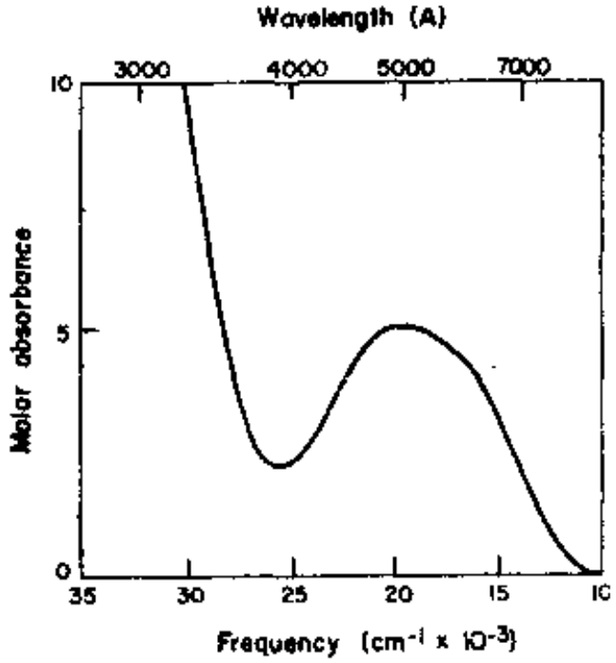


圖 26-12　$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 之可見光譜

之譜帶，例如，Mn^{II} 及 Cr^{III} 等之光譜。關于綫寬度之進一步討論將於第 29－D－6 節爲之。

關于 d^0 離子之 $d-d$ 光譜解釋，可能與上述之 d^1 光譜同等簡單。此爲空洞法式（ hole formalism ）之另一應用，即在晶體場中 d^{10-n} 組態與 d^n 組態具有相同之性質，僅能量名詞之符號有某些改變耳。前者在 d 軌域所有之空洞數，與後者之電子數相同。若將空洞法式完全嚴格限于靜電晶體場理論範圍內，依此法式可將 d 殼之幾個空洞處理爲幾個正子（ positron ）。吾人自靜電場導出之所有 d 能階岐裂，於一個正子而言，除圖樣倒轉外，能量則相同。因在某些區域中，一電子之靜電安定性最小時，則一正子之靜電安定性恰爲最強。反之亦然，故圖樣倒轉。如此，吾人可將八面體中之 Cu^{II} 離子，視爲一個單正子離子（ one-positron ion ）在一個八面體中，並可導出在

基態中，此正子將進駐於一個 e_g 軌域中，當被輻射激發時，可提供能量 Δ。使進駐於一個 t_{2g} 軌域中。

然而，實驗上發現 Cu^{II} 離子在水溶液中之吸收帶，並非簡單並對稱形狀，而係數個接近譜帶之重疊。又讀者亦可看到〔$Ti(H_2O)_6$〕$^{3+}$ 離子之吸收帶，也不是十分簡單並對稱之譜帶。各種例證中，其複樣性皆源於八面體環境之畸變，此爲雅恩—特勒定理(John-Teller theorem）之範圍，將於稍後討論之（第 826 頁）。

d^2-d^8 離子及能階圖。當錯合物中金屬離子之 d 電子數大於一而小于九時，欲解釋其光譜，吾人必須介紹一種能階圖，此圖係基于自由離子中（未錯合者），d^n 組態之拉塞爾——桑德士狀態而設計者。此恰如五個 d 軌域被周圍配基之靜電場所岐裂，因而生成兩個或更多組較低之同能性；亦即一種 d^n 組態之拉塞爾——桑德士狀態。不論 d^n 組態爲何，對于一定之配基（L）而言，八面體或四面體場能岐裂之成分數目及類別皆相同；此等現象彙列于表 26-2 中。在晶體場中離子狀態之定名係採用馬立克（Mulliken）符號。彼等原于群論（group theory），但於此可視爲簡單標誌。

表 26-2　在八面體及四面體場中拉塞爾——桑德士狀態之岐裂

自由離子狀態	晶體場中狀態
S	A_1
P	T_1
D	$E+T_2$
F	$A_2+T_1+T_2$
G	$A_1+E+T_1+T_2$
H	$E+2T_1+T_2$

在八面體場及四面體場二者中，某特定之自由離子狀態所岐裂之

諸狀態，其數目及類別雖相同，但二種情況之圖式，則爲相對之反轉。此與圖 26-4 所示 d^1 情況之結果完全相同。

關于晶體場狀態量計算方法之討論，不屬本書範圍。但對于無機化學家而言，欲應用此類圖式時，對于圖式之如何獲得並不重要，而必須知悉者爲如何解釋之。於茲特選數例作較詳之檢討，以說明彼等之表示意義。其他者將於以後討論特殊過渡元素化學再介紹之。茲爲讀者方便計，於附錄 B 中列有完整之一組圖式。在書中本文中所列之各圖，皆僅定性的代表相對能量，而附錄中諸圖（ Tanabe-Sugano 圖 ）則爲半定量者。

吾人首先審察圖 26-13 所示之 d^2 體系，在八面體場中之能階圖。縱坐標爲能量單位通常爲 cm^{-1}，橫坐標以晶體場岐裂能爲單位，即單電子軌域岐裂能 Δ_o，在最左者爲自由離子之拉塞爾——桑德士狀態。各態在晶體場中岐裂之諸成分，皆爲表 26-2 所規定。此能階圖有三個特徵，常被發現於有有此種圖式中，爲應予特別注意者：

1. 定名相同之諸狀態，從不相交。

2. 晶體場狀態與其來源之自由離子狀態，具有相同之自轉多重性（ spin multiplicity ）。

3. 各類狀態中，僅有一者能與晶體場強度爲直綫關係；當有兩個或更多相同名稱之狀態時，其綫將呈彎曲。因此種狀態可相互作用，如同與晶體場之作用一樣。

圖中可注意者爲在所有場強度中，三綫態皆爲最低。並且因爲其斜度之陡峭，可與任何其他狀態者相比擬，故不論晶體場強度如何強大，其將繼續爲最低狀態。此與吾人以前之結論完全相符，即依據 d 軌域之簡單岐裂圖，在八面體場中不管場強如何之大，d^2 之兩個 d 電子自轉應爲平行者。

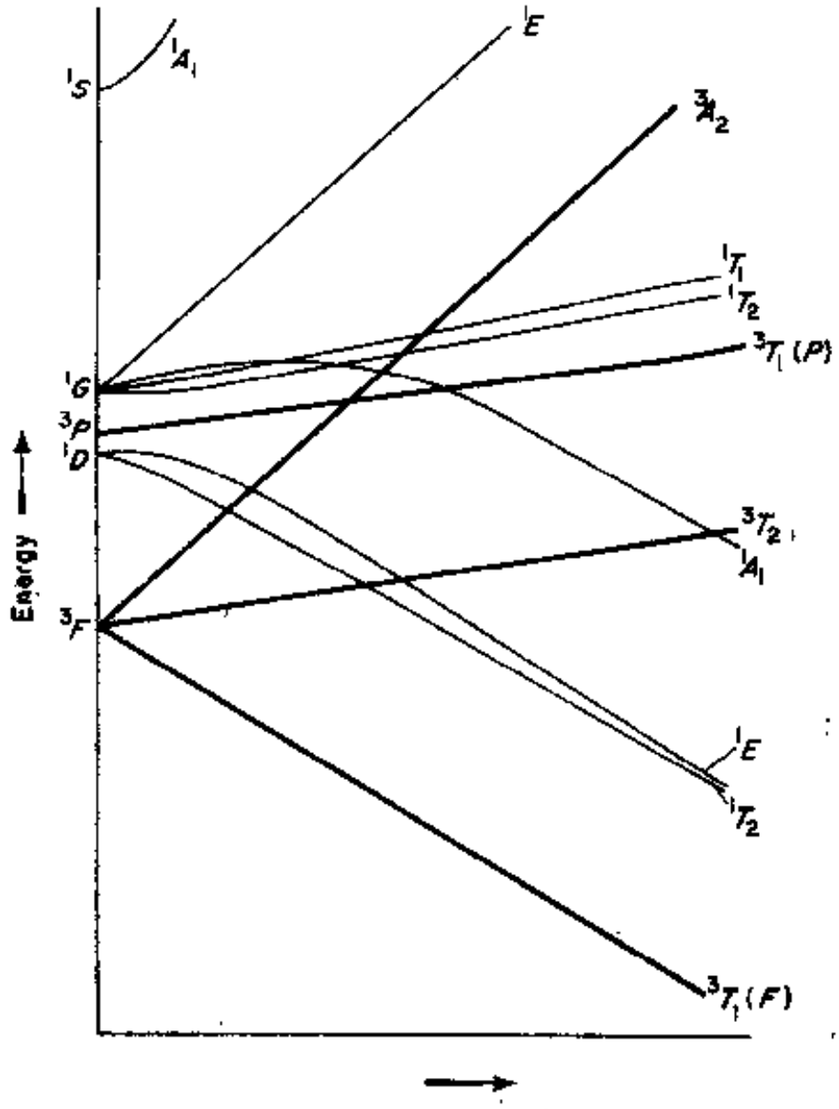


圖 26-13　在八面體晶體場中 d^2 組態之能階全圖。黑粗線代表三線態。

如欲應用此種能階圖，以預言或解釋 d^2 離子八面體錯合物之光譜，例如〔$V(H_2O)_6$〕$^{3+}$離子之光譜，吾人首應注意在量子力學上有一個選擇定則（selection rule），即在不同之自轉多重性諸狀態間限制過渡。意指在此情況中，僅有三種過渡發生，即自 $^3T_1$基態

至三個三綫激動態 $^3T_2$, $^3A_2$, $^3T_1(P)$ 等，事實上，因爲自轉軌相互作用（ spin-orbit interaction ）較弱，致自轉越限過渡（ spin-forbidden transition ），即不同自轉多重性能階間之過渡，表現極弱，彼等較自轉許可過渡（ spin-allowed traucition ）弱達數級，故平常不能觀察出來。

對於 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 之實驗研究，證明恰有三個吸收帶，彼等之能量約爲 17,000 , 25, 000 , 38, 000 cm^{-1} 等。應用類似 圖 26-13 之一種能階圖，調整自由離子狀態之距離，使恰能配合適於 V^{III} ，可發現在 Δ_o 爲 21,500 cm^{-1} 時三個過渡將爲 17,300 , 25,500 , 38,600 cm^{-1} ，與實驗值極爲相符。對于第一過渡系金屬正常氧化態之高自轉錯合物，此種定量（或甚接近）之相符合，除非應用調整CFT（即ACFT）之處理，即不一定能達成之，在ACFT中，自由離子狀態之實際能量，將稍作改變，此將於第 26-11 節中解釋之。

於茲吾人再審察圖 26-14 所示之八面體場中的 d^8 離子能階圖，其中除自由離子之 ^1D狀態， 所生成之最低能單綫態以外，吾人將僅注意三綫態。此表示體系之基態，不論晶體場強如何，將永爲自轉三綫（ spin triplet ）， 與前曾論述之八電子在五 d 軌域分布情況，完全相符。若將 d^2 及 d^8 二情況中自 ^3F 所導出之三綫排列，予以比較，可發現二者之圖式相反。此係 d^2-d^{10-2} 組態空洞法式之印證。其在基本上與前述之 d^1-d^{10-1} 例證十分類似。

關于四面體晶體場中 d^n 體系，亦能繪出類似之能階圖。其與八面體場中某些體系之間，具有一種重要關係。前已述及四面體場中 d 軌域之岐裂圖式，恰與八面體場中者相反；又四面體場及八面體場中 d^n 體系能階圖之間，亦有相反之關係。再者四面體情況與八面體者相較每一拉塞爾——桑德士狀態所岐裂之成分，在能級（energy order）

方面，亦爲倒轉者。另者在單電子情況中，金屬離子與配基間之純靜電互應，在四面體中之岐裂僅及八面體之$\frac{4}{9}$，至於其他因子如金屬——配基間距離等皆保持不變。

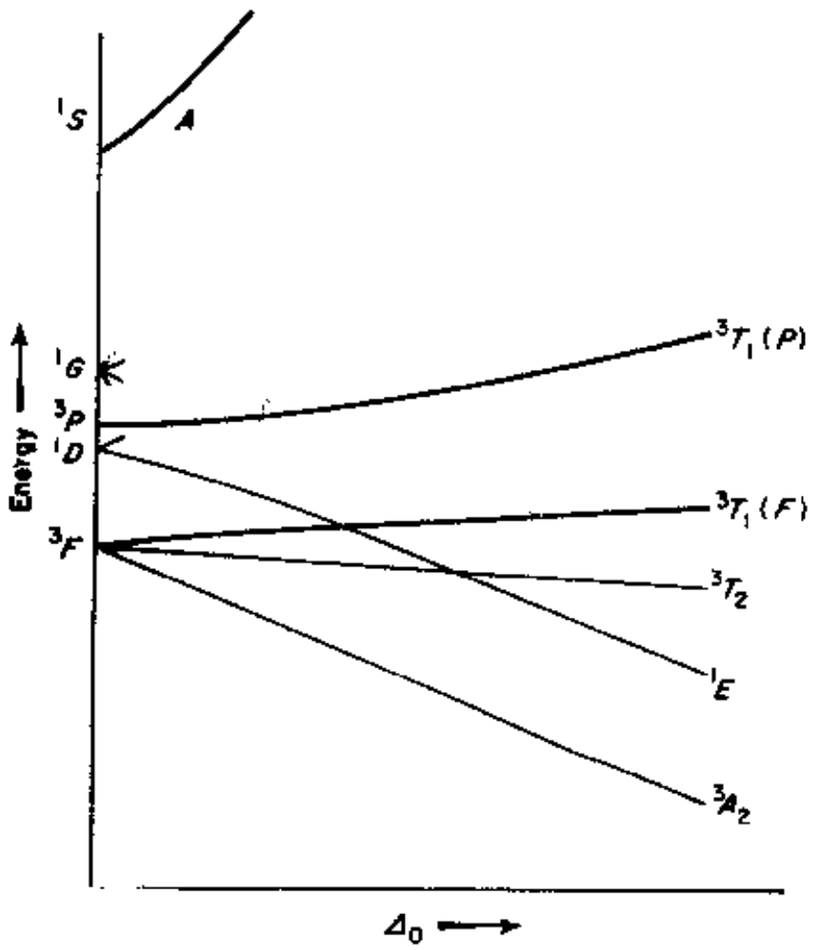


圖 26-14　八面體場中 d^8 離子之部分能階圖，現示三綫態及最低之單綫態

最後吾人應審察者，爲諸 d^n 體系能階圖之間，有顯爲廣範之性質上相似。其原因係由于岐裂圖式中，諸項倒轉之聯合效應。此處所謂倒轉之聯合，係指自八面體場變至四面體者，以及自 d^n 變至 d^{10-n} 組態。當自八面體場中 d^n 組態變爲四面體中 d^n 組態時，拉塞爾——桑

德士狀態所有之岐裂皆倒轉。但自八面體（四面體）場之 d^n 組態變至八面體（四面體）場之 d^{10-n} 組態時，具有相同之倒轉。此等關係合併另種現象——自由離子之 d^n 及 d^{10-n} 體系對，其拉塞爾——桑德士狀態之數目，類別，相對能量等皆相同。此種合併意即種種之組態——環境合併對（Pairs of configuration-environment combinations）在晶體場中有定性之相同能階圖；彼此所不同者僅爲各個自由離子狀態岐裂之倒轉。茲列舉此等關係於表 26-3 中。

表 26-3 在八面體及四面體場中各種 d^n 組態能階圖之關係

八面體 d^1 及四面體 d^9	倒轉*	八面體 d^9 及四面體 d^1
八面體 d^2 及四面體 d^8	倒轉	八面體 d^8 及四面體 d^2
八面體 d^3 及四面體 d^7	倒轉	八面體 d^7 及四面體 d^3
八面體 d^4 及四面體 d^6	倒轉	八面體 d^6 及四面體 d^4
八面體 d^5	相同	八面體 d^5

* "倒轉"係指每一自由離子狀態所生之能階次序倒轉，並非整個圖形之倒轉。

自上述有關能階圖上解釋，參以測得之光譜帶，可用於決定錯合物中 Δ_o 及 Δ_t 之大小。在 d^2 及 d^8 體系之能階圖中可知其有三個自轉許可吸收帶，彼等之位置皆由一個 *參量 Δ_o 或 Δ_t 決定之。

Δ 值之大小，與金屬離子之原子價及原子序有關，與配位殼之對稱性有關，復與配基之本性有關。故可歸納獲致某些通則。關于含高自轉金屬離子之八面體錯合物，可自甚多體系之數據，彙集作下列推斷：

*因在錯離子與自由離子中，^3F 及 ^3P 狀態之距離並不相同，故此僅屬近似的正確。因之除 Δ 外，距離應變爲第二參量，能由實驗測定之。於第 342 頁將再爲討論此觀點。

1　第一過渡系錯合物之Δ值，二價離子者爲 7500 - 12500 cm^{-1}，三價離子者爲 14000 - 25000 cm^{-1}。

2　週期表同族金屬離子相應錯合物之Δ值，自第一過渡系至第二過渡系且原子價相同時，Δ值增加 30 - 50 %。又第二過渡系至第三過渡系亦增加此數量。關于此點，錯合物如〔$Co(NH_3)_6$〕$^{3+}$，〔$Rh(NH_3)_6$〕$^{3+}$，〔$Ir(NH_3)_6$〕$^{3+}$ 等之Δ值[2]，分別爲23,000 34,000，41,000 cm^{-1}，應爲良好例釋。

3　錯合物之Δ_t值約爲Δ_o值之 40 - 50 %，除由于配位殼幾何形式致有差別外,餘極少差別。此與理論相符。

4　Δ值與配基本身有關，有一規則之順序可循，名爲光譜化學順序（spectrochemical series），即解釋於次節。

26-5　光譜化學順序

將含有各種金屬離子及各種配基之極多錯合物的光譜，作廣泛的實驗研究，發現依配基促使 d 一軌域岐裂之能力，可排列一順序。關于較常見之配基，其順序爲：$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \sim H_2O < -NCS^- < Py \sim NH_3 < en < dipy < o\text{-}phen < NO_2 < CN^-$ 此順序之應用，爲兩種錯合物含相同之金屬離子但配基不同；不論爲何種金屬離子，僅自上列順序可預言其 d 一軌域岐裂情況，因而預計可見光譜帶之相對頻率。當然，對此種簡單有用之定則,自不應期其萬能。故于應用時必須切記下列條款：

1　此順序係基于金屬離子在普通氧化態之數據而定。惟金屬在

---

[2] H. H. Schmidtke, J. Mol. Spect., 11, 483 (1963)

甚高或甚低氧化態時，其金屬——配基間作用之本性，在某些方面與正常氧化態者，有定性上之不同；故不正常氧化態之錯合物，對于此順序有顯著之違背。

2. 甚至在金屬離子正常氧化態中，有時發現此順序中相鄰或相近之配基有前後倒置之情形。

26-6 晶體場岐裂之結構效應

吾人一直考慮配基之靜電效應，如何使 d 電子樂於在某些空間（即某些軌域），而不願在其他區域。於茲特將環境所促成之 d 電子非球形分布，其反過來對環境之反應如何？茲簡單討論數事。

離子半徑。吾人首先考慮關于等電荷之一系列離子，其半徑隨原子序而改變；而 d 一軌域岐裂對於半徑之改變之效應如何。茲以第一過渡系二價離子之八面體半徑爲例；圖 26-15 係依實驗值繪製，圖中關于 Cr^{2+} 及 Cu^{2+} 等半徑係以小圓圈表示之，因雅恩——特勒效應（隨後即討論之）致在眞正八面體環境中，不可能獲得此等離子；因之，對于彼等之“八面體”半徑估定，即稍欠準確。而經過 Ca^{2+}，Mn^{2+}，Zn^{2+} 等離子之諸點，則有一順勻之曲綫。彼等之電子組態分別爲 $t_{2g}^0e_g^0$，$t_{2g}^3e_g^2$，$t_{2g}^6e_g^4$。在此三種例證中，圍繞金屬離子之 d 電子密度分布，爲一球形，蓋所有 d 軌道或完全未被佔駐或爲相同之被佔駐故也。因爲任一 d 電子，不能被另者將核電荷完全遮蔽，故離子半徑必收縮。圖中其他諸離子之半徑，皆低于通過 Ca^{2+}，Mn^{2+}，Zn^{2+} 諸點之曲綫所期望者，其原因係此等離子之 d 電子圍繞原子核分布不勻（非球形）所致，即將解釋如次。

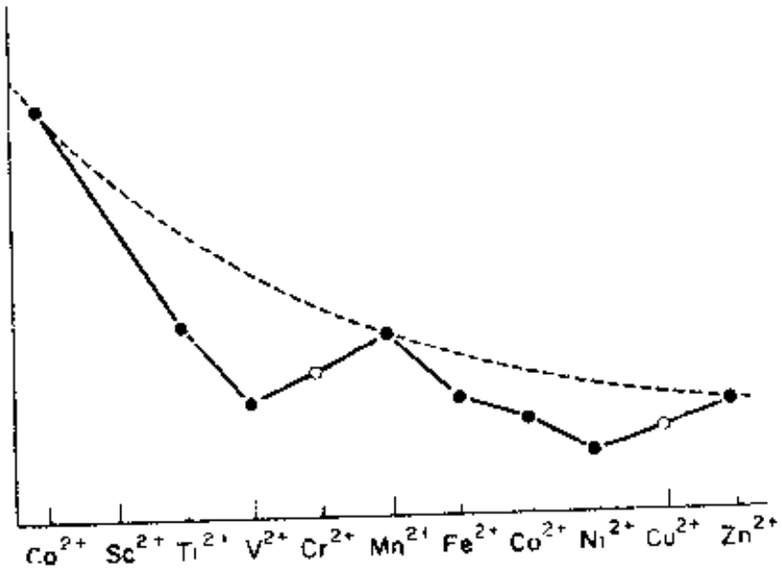


圖26-15　第一過渡系二價離子之相對半徑，虛綫爲理論曲綫，已解釋於敍文中

Ti^{2+} 離子之組態爲 t_{2g}^2 。意即兩個 d 電子之負電荷，集中於金屬——配基鍵軸以外之空間區域。因之，與繞金屬核作球形分布之效應相較，此二電子在金屬正離子與負配基之間，所提供之遮蔽殊小。於是配基之原子被拉，遂較 d 電子球形分布者爲近。總之，此金屬離子之半徑，較假設之等電子球形者爲小。在 V^{2+} 中，有相同效應甚至幅度較大，因三個 t_{2g} 電子在金屬離子與配基間之遮蔽力，遠小於三個作球形分布之 d 電子故也。然而，關于 Cr^{2+} 及 Mn^{2+} ，其組態分別爲 $t_{2g}^3 e_g$ 及 $t_{2g}^3 e_g^2$ 。此種增加於 V^{2+} 組態（ t_{2g}^3 ） 之諸電子，所進入之軌域，主要集中于金屬離子及配基之間。此等 e_g 電子所提供之遮蔽，遠較球形分布者爲大，故半徑增加。此一過渡系中所餘諸離子將依次重複上述情況。即先加於 Mn^{2+}（ $t_{2g}^3 e^2$ ）球形組態之三個電子，皆將進入遮蔽力殊低之 t_{2g} 軌域，致半徑作不正常之急速減小。離自 Ni^{2+} 之組態（ $t_{2g}^6 e_g^2$ ）進至 Cu^{2+} 及 Zn^{2+} 者，電子加於 e_g 軌域，遮蔽力

增高，半徑不再減小且稍爲增大。關於三價離子，其他過渡系離子，以及四面體環境等等，雖然較少實驗數據，能用以證明符合上述之推理，但可預計在此等情況中，應有類似之效應。

雅恩—特勒效應。在1937年，雅恩與特勒二人證明一個頗爲著名之定理。即在一種同能電子狀態中，任何非綫形分子體系皆不安定，並將遭受某種畸變；致減低對稱性及岐裂同能狀態。雖然似乎有些抽象，但此簡單定理對於了解某些過渡金屬離子之結構化學，具甚大之實用重要性。欲解釋此點，茲由 Cu^{2+} 離子開始。假設此離子發現於配基八面體之中心；如第816頁所云，此離子可被認爲存在於諸 e_g 軌域之一個洞中，因之此離子之電子態爲同能 E_g 態。按照雅恩——特勒定理，在平衡時此八面體不能保持正規，必生畸變。

以簡單物理方法頗易說明此畸變之動力學原因。茲假設兩個 e_g 軌域中（x^2-y^2）軌道爲兩電子佔駐，而 z^2 軌域則僅一個電子佔駐。意指關于 Cu^{2+} 離子之靜電引力被遮蔽情形，係 xy 面上偶極配基之四個負電荷或曰負端之被遮蔽，較甚于 z 軸上之兩負電荷。故 z 軸之兩配基被拉較甚，即較其他四配基稍爲接近 Cu^{2+} 離子。反之，設 z^2 軌域爲兩電子佔駐而（x^2-y^2） 軌域僅一電子，則 xy 面之四配基較 z 軸之兩配基接近陽離子。另有一種可能性，即此一個未對電子位于（x^2-y^2）與 z^2 之綫性結合之軌域中，則畸變情形與上述兩種畸變之結合有若干關係。此等簡單之論述可促起注意數種重要事項，皆與運用雅恩——特勒定理有關。

1. 此定理僅能預言，同能狀態必發生畸變作用。並不能對于畸變之幾何性質，作任何明示，亦不能預言畸變大小。

2. 欲預計畸變之性質及大小，必須將整體錯合物之能量（爲畸變所有可能類別及程度之函數）作詳細計算。其具最低整體能量之組態，應爲平衡組態。然而此種計算極爲困難。且被完成者殊少。

3. 對于畸變之本性有一普通限制，即假定不畸變之組態有一對稱中心，則畸變平衡組態亦必如此。

如對于上述第二項所論之能量問題，稍作深入的探討：吾人可考慮當八面體沿 z 軸伸長，致生小型畸變時，則 d －軌域能量將有何種變化。此等效應繪于圖 26 - 16 中。在此圖中爲求明晰計，各種岐裂皆不繪出尺度。實際上，畸變所生之兩種岐裂皆遠小于 Δ_o，又圖下曾註釋 δ_2 亦遠小於 δ_1。另須注意者，爲各種岐裂皆適應重心定則（center of gravity rule）。故兩個 e_g 軌域之分離尺度，一者向上

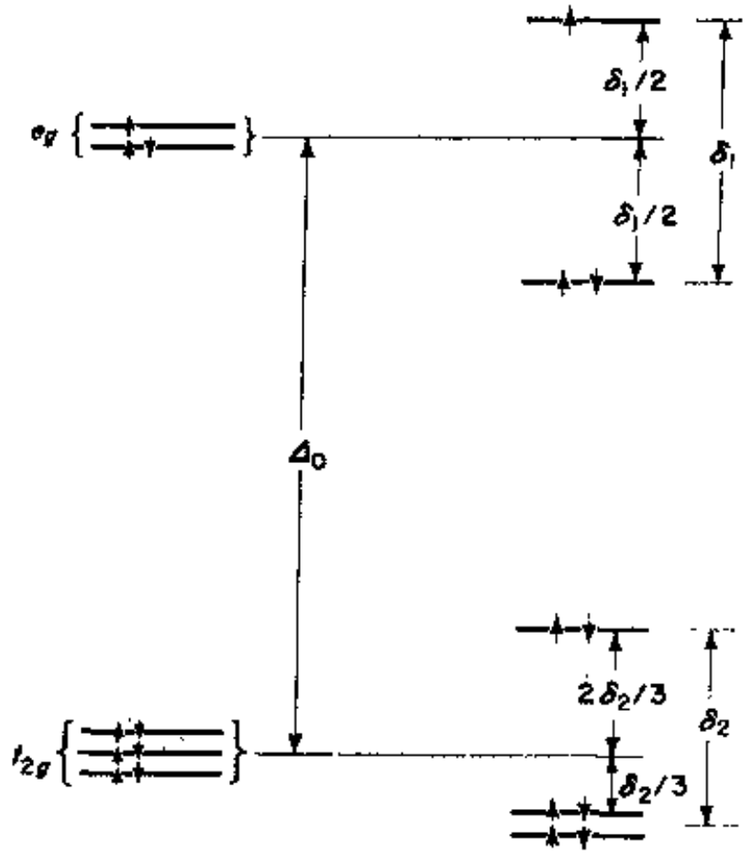


圖 26 - 16　八面體沿一軸伸長所促成之岐裂形勢圖。各種岐裂之表示並非相同標度，δ_1 及 δ_2 均較圖示者遠小於 Δ_o。

與另者向下應相等；至於 t_{2g} 軌域分離尺度，則雙同能對（doubly degenerate pair）向下僅及一軌域向上之半。因之，可看出關於 d^9 狀況之 t_{2g} 諸電子，因四電子各以 $\delta_2/3$ 獲安定，而兩電子各以 $2\delta_2/3$ 欠安定，故無淨能量之變化。然而，關于 e_g 諸電子，因有一個電子之能升高 $\delta_1/2$，但有兩電子各降低 $\delta_1/2$，故有淨安定作用存在，亦即電子能量之淨降低量爲 $\delta_1/2$。此種安定作用能對畸變提供推進力。

自圖 26-16 甚易看出，關于 $t_{2g}^6 e_g$ 及 $t_{2g}^6 e_g^3$ 兩組態，八面體之畸變將促成安定作用。因吾人可預言（亦可直接由雅恩——特勒定理爲之），離子具此二種組態，其八面體錯合物將有畸變，但有 t_{2g}^6 $t_{2g}^6 e^2$，或 $t_{2g}^6 e_g^4$ 等組態之離子則否。此外，作進一步之考慮，亦可看出高自轉 d^4 離子具 $t_{2g}^3 e_g$ 組態，亦必有畸變。茲舉若干眞正有此等組態之離子，並促使發生畸變者如下：

$t_{2g}^3 e_g$ ：高自轉之 Cr^{II} 及 Mn^{III}

$t_{2g}^6 e_g$ ：低自轉之 Co^{III} 及 Ni^{III}

$t_{2g}^6 e_g^3$ ：Cu^{II}

關于低自轉 Co^{II} 缺乏滿意之結構數據可供利用，但在其他四種情況中，則有豐富之數據，證明有畸變發生，並且係八面體沿一軸伸長之形式。誠然，在許多 Cu^{II} 化合物中，圍繞銅離子之八面體畸變之甚，其配位實際可視爲正方形。是以 Cu^{II} 可構成甚多正方形錯合物。有關此數離子之化合物畸變的專門解釋，將於第 29 章論述此等元素化學時，再敘述之。

另可注意者爲雅恩——特勒定理應用於激動態，與其用于基態相同；但因電子之激動態生命太短，不允達成錯合物之安定平衡組態，故此種情況爲一種複雜之動力學效應。欲解釋對激動態之效應，吾人考慮 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$，$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$，$[CoF_6]^{3-}$ 等離子。$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 之激動態組態爲 e_g，此一 e_g 電子之存在可致激

動態岐裂，足以說明〔$Ti(H_2O)_6$〕$^{3+}$ 吸收帶圖形寬平之原因（參閱圖 26-12）。至於〔$Fe(H_2O)_6$〕$^{2+}$ 及〔CoF_6〕$^{3-}$ 二者，彼等之基態爲 $t_{2g}^4 e_g^2$ 組態，激動態具有相同之未對電子數，爲 $t_{2g}^3 e_g^3$ 組態。因之，彼等之激動態須作雅恩—特勒岐裂爲二成分，此在彼等之吸收光譜中甚爲顯明，如圖 26-17 所示之〔CoF_6〕$^{3-}$ 光譜。

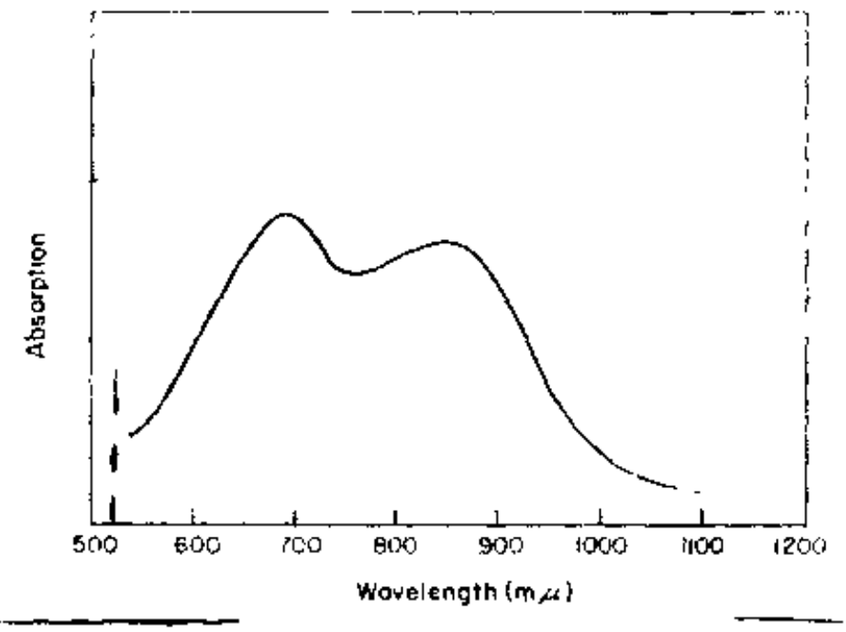


圖 26-17　K_2Na〔CoF_6〕中〔CoF_6〕$^{3-}$ 之吸收光譜。顯示因 $t_{2g}^3 e^3$ 激動態作雅恩——特勒畸變而岐裂。

八面體配位離子之 t_{2g} 軌域中，存在之電子數爲 1 或 2，4，5 時，亦可促使雅恩——特勒畸變。此於參考圖 26-16 之較下部分，即甚易了解。設爲一個 t_{2g} 電子在，其沿一軸伸長所生之畸變，當降能量 $\delta_t/3$ 以使安定。若沿一軸抑平所生之畸變，將導致 t_{2g} 軌域岐裂；此恰與圖 26-6 中伸長之情形相反，因之，將以兩倍能量，即 $2\delta_t/3$ 以使安定。關於 t_{2g}^4 情況顯然與此相同。至於 t_{2g}^2 組態（理合假設，因 δ_t 遠低于電子成對能，故不能發生電子成對），由于

伸長性畸變，可提供總安定能，

$$2\times\delta_2/3=2\delta_2/3$$

而抑平性畸變僅能生成淨安定能

$$2\delta_2/3-\delta_2/3=\delta_2/3$$

故有利于伸長性畸變。關于 t_{2g}^5 情況，則可預言抑平性畸變可促使有較大之安定。

然而，關于部分塡充之 t_{2g} 殼層，上述之雅恩——特勒效應，甚少實驗上之證明。主要原因，爲理論上此處之效應，甚低於部分塡充之 e_g 軌域之效應。依圖 26-16，理論證明關于一定量之畸變，δ_2 遠小於 δ_1。因之，在部分被塡充之 t_{2g} 軌域情況下、被視爲推進畸變之安定能，顯然不足以促成清晰且能夠測定之畸變。自 CFT 觀點，$\delta_2 \ll \delta_1$ 之關係甚易了解；由于 e_g 軌域正對着配基，若 e_g 軌域之一者存在一電子，而另者無之，如此將造成金屬——配基間，諸距離懸殊甚大。然而，t_{2g} 軌域電子集中于諸金屬——配基鍵之間，雖電子不勻的進駐此類軌域，對于金屬——配基間距離影響甚小（參閱本節之初，關于離子半徑之討論）。

依照MO理論，$\delta_2 \ll \delta_1$ 之原因亦極爲簡單。就金屬——配基 σ 鍵而論，e_g 軌域爲反鍵結軌；於是此等軌域中電子數之改變，即大爲影響金屬——配基鍵強度。而另一方面，t_{2g} 軌域就金屬——配基 π 鍵結而論，雖有反鍵結或鍵結之性質，但關于金屬——配基 σ 鍵結，則爲非鍵結軌域。由于 σ 鍵結通常遠較 π 鍵結爲重要，故 t_{2g} 中電子數之改變，對于金屬——配基鍵強度影響甚小。

26-7 晶體場岐裂之熱力學效應

於第26-2節中，吾人知悉在八面體場中離子之d軌域岐裂，其中有三軌域（以$2\Delta_o/5$）較未岐裂時爲安定、另二軌域（以$3\Delta_o/5$）較不安定。例如，一個d^7離子中，每一d電子皆以$2\Delta_o/5$獲安定，故總安定能爲$4\Delta_o/5$。再溯至第26-4節，第一過渡系二價及三價離子之Δ_o值，分別約爲10,000 cm^{-1}及20,000 cm^{-1}，故吾人可悉d^2離子之二價及三價態的"額外"安定能，分別爲～25及～50kcal/mole（額外之意義，即設若金屬離子之d殼類似其他電子殼，係屬對稱者，則額外安定能即不存在）。此等配基場安定能（ligand field stabilization energy）（簡寫LFSE）之大小，與大多數之化學變化能屬於同級。故在過渡金屬化合物之熱力學性質方面，爲重要角色。

於茲首先討論高自轉八面體錯合物。每一個t_{2g}電子代表安定度增加$2\Delta_o/5$（即能量降低之意），而每一個e_g電子代表安定度減低$3\Delta_o/5$。因之，對于任何組態$t_{2g}^p e_g^q$，其淨安定能將係$(2p/5-3q/5)\Delta_o$。茲將應用此公式、對于所有離子（d^0至d^{10}）所獲結果*彙列於表26-4中。由于任何特定之錯合物，其Δ_o之大小皆能自光譜求得，故不用熱力學之數據，即可能決定晶體場安定能。又在過渡金屬化合物之熱力學中，Δ_o值將屬何種函數，亦可能了解之。

水合能，配位能（ligation energy）**晶格能**。吾人首先討述第一過渡系二價離子之水合熱（heat of hydration）。爲下列程序之能量：

$$M^{2+}_{(gas)} + \infty H_2O = [M(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)}$$

*利用分子軌域（MO）處理，雖稍爲不易，但可獲相同結果。因之，不論用何種模式，如CFT或其他，LFSE觀念皆通用于推論d軌域岐裂（參閱F. A. Cotton, J. Chem. Educ., 41, 466 (1964)當可悉悉）。

表 26-4　八面體及四面體配位高自轉離子之配基場安定能，LFSE

d 電子數	安定能		能差
	八面體	四面體	八面體－四面體[b]
1,6	$2\Delta_o/5$	$3\Delta_t/5$	$\Delta_o/10$
2,7[a]	$4\Delta_o/5$	$6\Delta_t/5$	$2\Delta_o/10$
3,8	$6\Delta_o/5$	$4\Delta_t/5$	$8\Delta_o/10$
4,9	$3\Delta_o/5$	$2\Delta_t/5$	$4\Delta_o/10$
0,5,10	0	0	0

[a] 關于 d^2 及 d^7 離子，上列數字係依此法求得，但因組態相互作用之效應，致數值不太正確。

[b] 假定 $\Delta_o = 2\Delta_t$

可用熱力學循環（thermodynamic cycle）以計算之。茲將計算而得之能量值，以黑圈點繪示於圖 26-18 中。其有一順勻之曲綫，幾近似一直綫，係通過 Ca^{2+}（d^0），Mn^{2+}（d^5），Zn^{2+}（d^{10}）等三個離子點而作成；此三離子皆爲無 LFSE 者。至於其他各離子之點，皆在此綫之上方，將每一實際水合能，減去 LFSE，所獲數值以小圓圈示之。此等圓圈皆位子順勻之曲綫上。反過來考慮時，LFSE 值可自圖 26-18 估計之，可用以計算 Δ_o 值。總之，光譜與熱力學二者所估計之 Δ 值相符合，足證明 d－軌域岐裂之觀念、原則正確。

茲就晶體場岐裂之熱力學結果，再舉二例繪示於圖 26-19 及 26-20 中。在圖 26-19 中係自 Ca 至 Zn 之金屬二氯化物之晶格能，對原子序作圖。彼等又可規定一曲綫通過 Ca^{2+}，Mn^{2+}，Zn^{2+} 等點。同前所述，凡有 LFSE 之離子，其能量皆在曲綫之上方。又其他鹵化

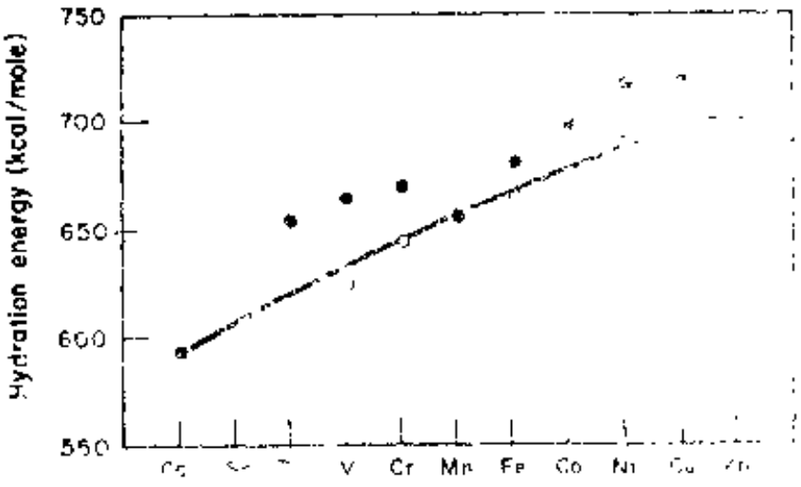


圖 26-18　若干二價離子之水合能，黑圓點爲實驗推斷之水合能。小圓圈爲用 LFSE 校正後之能量。

物之晶格能，以及二價與三價金屬硫族化物之晶格能，皆可獲得相似之圖形。圖 26-20，爲若干二價金屬六氨離子，經熱力學循環估計其氣相解離能而繪圖。下列爲解離能之程序：

$$[M(NH_3)_6]^{2+}(g) = M^{2+}(g) + 6NH_3(g)$$

故其能量應等於六個 M－NH_3 之平均鍵能。而前曾討論之水合能，則不可如此簡單解釋，因除下列程序外

$$M^{2+}(g) + 6H_2O(g) \rightarrow [M(H_2O)_6]^{2+}(g)$$

尚包含進一步之六水離子之水合（液態）能量，故此程序較水合能低六個莫耳水之汽化熱。關于六胺離子（hexammine ion）解離能之數據雖然不多，但其傾向則與水合能及晶格能相同。如圖 26-20 中小圓圈點所示，若計及實驗誤差，則距順勻曲綫之偏差度，即等於光譜所估計之 LFSE。

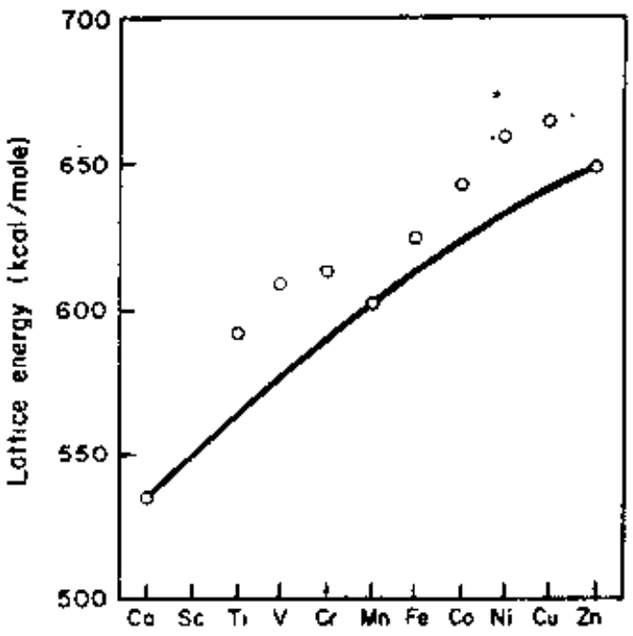


圖 26-19　自 Ca 至 Zn 諸元素之二氯化物的晶格能。

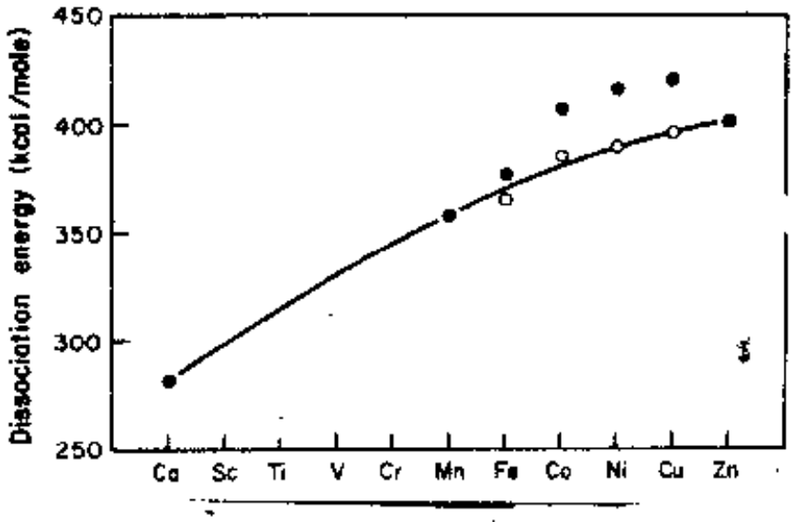


圖 26-20　若干二價金屬離子之六胺錯合物的游離能。● 代表總能量；○代表總能量減去 LFSE（自光譜之 Δ_o 值所估計者）。

圖 26-18 至 20-20 三者中，可領會到自 Ca^{2+} 經 Mn^{2+} 至 Zn^{2+} 之順勻曲綫，凡正確能量皆在此綫上，隨原子序之增加而上升。此應爲預期之情況，蓋圖 26-15 曾示，球形（眞正或假定）離子半徑皆在順勻曲綫上，自 Ca^{2+} 至 Zn^{2+} 曲綫下降。離子半徑之規則性減小，自然導致陽離子與陰離子配基或偶極子間之靜電作用能，作規則性之增加。圖 26-20 中最爲明顯之重要特徵，爲 LFSE 在解釋此過渡系諸離子間之能差，雖可能精確，但對于金屬離子與配基結合之總能量則僅能決定一個小分數（5－10％）。總之，LFSE 在許多方面雖有決定性之重要，但在錯合物中，無論如何皆非結合能之主要來源。

錯離子之生成常數（formation constant）。茲有一頗爲普通之經驗，爲 Mn^{2+} 至 Zn^{2+} 離子與含 N 爲供電子之配基，所生成之同型錯合物，彼等之平衡常數得依下列金屬離子順序：$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$。有時稱爲愛爾文——威廉順序（Irving-Williams order）。偶爾順序亦有例外。此可能歸因於強晶體場中有自轉成對（spin-pairing）發生之故。自轉成對通常係另一種途徑之影響相對能量。上述生成常數主要通性，係完全接受以 LFSE 之一種解釋。首先必須提及者，爲生成常數之大小，與標準自由能之逆對數成正比，是以上列順序亦爲生成反應之 $-\Delta F^0$ 順序。吾人知生成反應之標準自由能與焓之關係爲

$$-\Delta F^0 = -\Delta H^0 + T\Delta S^0$$

由于有適當之理由，相信在上述離子系列中，錯離子生成時，諸熵大致皆保持不變。所以最後吾人可作成結論，爲上述之生成常數順序，亦即諸生成反應之 $-\Delta H^0$ 值順序。誠然，在某些例證中直接測定之 ΔH^0 值，顯示此順序爲眞實。

現吾人回憶第五章，曾述及錯離子之生成程序中，包含配基取代 H_2O 分子。若所論之金屬離子受到晶體場安定作用，例如 Fe^{2+}，因在

光譜化學順序中（參閱第 823 頁）含氮配基更後于 H_2O， 故在錯離子中之安定作用將大于在水合離子中者。然而，Mn^{2+} 在其六合水離子或錯離子中，皆無LFSE，故錯合作用不能使安定作用有任何增加。因之，在與配基結合時 Fe^{2+} 離子較 Mn^{2+} 所具能量較多，於是其對于配基顯示較大之親和力。同理，如有兩個離子皆受有晶體場安定作用，若某者自配基及 H_2O 能感受到較大之作用，則配基取代 H_2O 時亦可有較大能量之增加。是故在安定順序中，離子之順序符合彼等之晶體場安定能之順序。僅 Cu^{2+} 與 Ni^{2+} 之位置爲例外。此種不符，有數種可能原因，但欲獲一完全清楚之解釋，尙需進一步之研究。

八面體配位與四面體配位之互競（Octahedral vs tetrahedral coordination）。最後，在本節中吾人將論述一種現象，屬於結構本性，但與LFSE甚有直接關係，亦即與各種金屬離子之八面體及四面體錯離子相對安定性之差異有關。於茲應了解清楚者，爲某金屬離子之四面體錯離子，轉變爲八面體錯離子，例如下列方程式

$$[MCl_4]^{2-} + 6H_2O = [M(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \quad (26-1)$$

其 ΔH^0 值，與八面體及四面體物種LFSE之差，關係較小。而金屬——配基鍵能，配基之極化能，水合能以及其他，皆爲重要角色。所以關于某特定金屬之 ΔH^0 計算，係一個尙未能克服之困難問題。然而，假設有一系列金屬離子，依原子序作規則性升高，譬如 Mn^{2+}，Fe^{2+} ……，Cu^{2+}，Zn^{2+} 等，發生此種反應時（眞正，或假設爲熱力學循環之一步驟），則可合理的假設所有對 ΔH^0 有貢獻之因子，皆作均勻之改變；唯獨LFSE之差異，不獲均勻改變。所以，在各個例證中，LFSE之“差”，雖然僅爲整體 ΔH^0 之一小部分，但可預期其爲決定因子，用以測定平衡常數之不規則的改變（自一金屬離子至另者）。茲有兩個例證，其實驗數據可確證此種預期。

關于上述反應式 26-1，係假設在蒸氣相中完成者，在 Mn^{2+}，

Fe^{2+}，……，Cu^{2+}，Zn^{2+} 系列中，有關金屬M之焓，曾由熱力學數據予以估計之。同時自〔$M(H_2O)_6$〕$^{2+}$ 及〔MCl_4〕$^{2-}$ 等離子之光譜，估計出Δ_o及Δ_t等值，並計算出兩LFSE之差。圖26-21顯示此兩組數量之比較。顯然在定量方面雖有若干不相符合，但定性上之關係則極爲密切。定量上之不相符，應歸因于諸ΔH值之欠精確所致，欠精確之原因，爲此等ΔH值之求得，係數種程序各別測完ΔH之代數和之故。而焓之"改變"與LFSE之"差"，二者之間在性質上甚爲符合。證明此實爲LFSE之改變。可解釋全體之安定性相對關係，譬如Cu^{II}四面體錯離子相當安定、而Ni^{II}者則否。

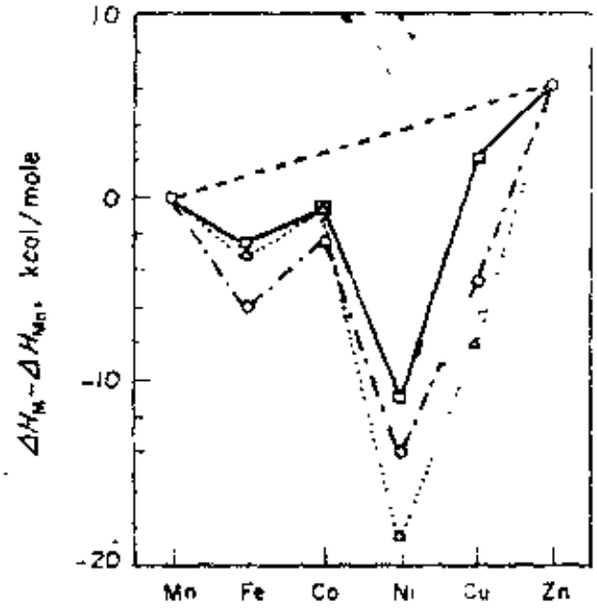


圖26-21　反應式26-1之焓，以特定金屬之ΔH與Mn^{2+}化合物之ΔH，二者之差表示之。□及○爲由不同途徑用熱力學數據導出之"實驗值"，而△爲自LFSE之差的計算值。在各情況中，ΔH值之繪示，皆以Mn^{2+}及Zn^{2+}間之內插值爲準。即連接此二離子點之虛直線。（摘自A. B Blake and F. A. Cotton, Inorg ehem, 3.9（1964）。）

在決定立體化學中，LFSE之重要性的第二個見證，爲混合金屬氧化物（mixed metal oxide）（具尖晶石或倒轉尖晶石結構者）中之格位優先權（site preference）問題。關於尖晶石結構，曾於第53頁中述之，惟對于倒轉尖晶石存在之原因，則未予論述。但在每種倒轉情況中，皆能以LFSE予以解釋之。例如，$NiAl_2O_4$之被倒轉，即Ni^{2+}離子佔駐八面體間隙，半數之Al^{3+}佔駐四面體間隙。但僅憑Ni^{2+}在八面體環境中之LFSE大於在四面體環境中者，不能預言此現象必須發生；因尚有其他能差則反對Ni^{2+}與Al^{3+}離子互換位置故也。然而，可認爲Ni^{2+}爲最喜參加此種倒轉之離子，若倒轉作用既能發生，則$NiAl_2O_4$必然倒轉。反之，關于$FeAl_2O_4$，LFSE之差，亦可默示Fe^{2+}有優先佔駐八面體空位性質，但無倒轉作用發生。而表26-4所示優先權能量大小之範圍，皆小于Ni^{2+}者。

關於決定位置優先權中LFSE之職責的另一例證，爲一系列氧化物Fe_3O_4，Mn_3O_4，Co_3O_4中，僅Fe_3O_4有倒轉現象。按此三種化合物中，有關倒轉作用之能量變化，皆屬相似，唯獨LFSE之差不同，而此又恰巧利于Fe_3O_4之倒轉，而不利於他者，因之，d^5Fe^{3+}離子之轉移，LFSE不變，而高自轉d^6Fe^{2+}離子自一個四面體間隙，轉移至一個八面體間隙時，則在LFSE方面有所獲得。關於Mn_3O_4，d^5Mn^{2+}離子之轉移無LFSE改變，但d^4Mn^{3+}離子自八面體間隙轉移至四面體者，LFSE降低，以致不利于Mn_3O_4之倒轉作用。關于Co_3O_4，Co^{2+}離子轉移至八面體間隙，其LFSE僅有些微增加，而低自轉d^6Co^{3+}離子自八面體間隙轉移至四面體者，其將變爲高自轉，以致在LFSE方面淨降甚巨，甚至超過在Mn_3O_4之情況，故不能期其有倒轉作用。

26-8　軌域岐裂之其他應用

關于軌域（及自由離子狀態）之岐裂，尚有若干其他用途，限于篇幅及其本身之複襍性，未允吾人作任何詳述，但至少有數項，將於玆論述之。

錯離子之反應結構。第五章曾解釋略謂許多錯合物其配基互換反應諸速率之間，有甚大之差異。關于非過渡金屬類，陽離子之大小與電荷，對于反應速率有圓滿合理之互相關係；但過渡金屬類錯合物之速率則差別甚大（約超過 10^6），與上述因子無關。關於諸速率相異之定量上完善解釋，必須涉及甚多因素，故尚未獲致；但粗略之計算顯示：諸 LFSE 對于活化能之分擔，作不規則之改變，應爲一主要因素，甚或爲一決定因子。例如，Fe^{3+}（$t_{2g}^3 e_g^2$）之錯離子反應快速，而 Cr^{3+}（t_{2g}^3）及 Co^{3+}（t_{2g}^6）等之錯離子則緩慢。由于高自轉 d^5 離子在任何環境下皆無 LFSE，故 Fe^{3+} 之配位區中，配基數或形狀之改變，將不能使 LFSE 有何改變。但八面體配位之 Cr^{3+} 及 Co^{3+} 等離子皆有極高之 LFSE；並粗略計算顯示：關于此等離子之反應，所有表面上似過渡態者，對于此極高之 LFSE 皆含有相當分數之降低。在第一過渡系中 Ni^{2+} 與其他二價離子相較，有相同情況；事實上 Ni^{2+} 錯離子行配基互換反應時，確較其他二價離子頗爲緩慢。

旋光活性。關于光學活性之景像前曾略述之（第 781 頁）。欲對于某一錯合物不同吸收帶中，旋轉及圓雙色性之變化大小，作定量之說明時，開始應採用相同之分析法——即用軌域或狀態之岐裂以解釋吸收光譜。惟旋光活性僅能用甚爲牽強之原子物理學處理之，出乎研讀本書條件之外；因之，對此不能作詳述；再者此問題迄尚

未作定量的解決。但曾證明僅磁偶選擇定則（magnetic dipole selection rule）所許可之電子過渡，應有頗大之旋轉強度。本節前曾討論之能階圖，足能提供知識，以決定何者過渡，可能具有大旋轉。但於茲不能作進一步之解釋。

共價及修正晶體場理論(ACFT)之驗證

26-9 金屬——配基軌域重疊之實驗證據

電子自轉共振譜（Electron Spin resonance spectra）。關于此類例證之一種來源，爲電子自轉共振數據，此可能爲現悉之最直接之一種。至於電子自轉共振之本性，前已略予述之（第778頁）。關于一特定金屬原子所有之一組 d 電子，在許多情況中，發現不是一個普通之吸收帶，而係一種複襍副帶（sub-band）型式，如圖26-22所示 $[IrCl_6]^{2-}$ 離子之標準情況。副帶之圖或稱爲超細結構（hyperfine structure）。其圓滿之解釋，係假設銥之某些軌域與周圍 Cl^- 之某些軌域，發生重疊達一定程度——其一個未對電子不完全位于金屬原子上，而每一 Cl^- 離子上約爲5%；Cl^- 離子之核磁矩（nuclear magnetic moment）促成超細岐裂（hyperfine splitting）與未對電子佔駐 Cl^- 軌域之程度成正比。此電子僅爲一個"銥 $4d$ 電子"之70%，而不是純晶體場理論所假設之100%。其他相似之例證爲 $[Mo(CN)_8]^{3-}$ 離子，當此種離子增加具有核自轉之 ^{13}C 時（^{12}C 無核旋轉），其esr譜呈顯著之細分結構，證明此一未對電子主要不在 CN^- 離子之碳原子上。尙有其他例甚多，不作贅述。

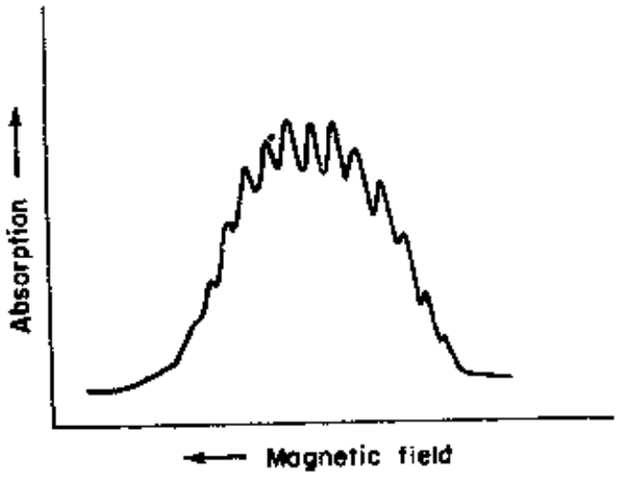


圖 26-22　$[IrCl_6]^{2-}$ 離子 esr 譜，$Na_2Pt_6 \cdot 6H_2O$ 晶體約含 0.5 % Ir^{IV} 並取代 Pt^{IV}，沿錯離子 Cl－Ir－Cl 軸之一，加磁場而獲得此 esr 譜。

圖 26-23叁(乙醯基丙酮）釩（III)顯示環上的 Hα,其核磁共振頻率受釩離子之未對電子的強烈影響。

核磁共振譜。與適才論述之 esr 實驗關係密切者，爲核磁共振實驗在此等實驗中,發現配基之原子核磁共振受未對電子之影響。此種未對電子之情況，僅能藉假設“電子自轉密度自金屬軌域轉移至配基原子軌域”以解釋之。例如，叁（乙醯基丙酮）釩（Ⅲ)(tris(acetgl acetonato) vanadium（ III ）環上質子（ ring proton ）, H_α, 之共振頻率，與相似之反磁性化合物（如 Al^{III} 同型物）之頻率位置相比較，則釩化物者頗有移動。欲解說移動之大小，即須假設：未對電子（在晶體場處理中形式上係限于金屬 t_{2g} 軌域）之自轉密度，確實移出而進入配基之 π 電子體系,且達頗大的幅度；終於進入氫原子之 1s 軌域。關于此種現象最廣泛詳細之研究，可能係 Ni^{II} 之胺基柒圜亞胺（ aminoproponeimine ）類錯合物（第1098頁）。甚至在 MF_6^{2-}

八面體中，吾人認爲金屬——配基鍵結在任何處皆爲靜電力，然而氟之核磁共振譜，證明金屬離子之 d 電子自轉密度所發生之非局部性，約有 2－5％ 之幅度。

"$d-d$" 過度之強度（ intensity of "$d-d$" transition ）。由于"$d-d$"過渡所生之光吸收帶強度，獲悉另種徵候，即金屬離子及配基等之軌域重疊結果，以致金屬離子之 d 軌域不純。設晶體場近似法爲完全正確，此等吸收能獲得增強之唯一機構，將爲兩種程序，即 d 軌域波函數與錯離子振動波函數（ vibrational wave function）之互應，以及 d 軌域與無對稱中心錯合物（例如四面體者）中其他金屬離子軌域之混合。然而，有許多情況中，相信此二程序不足以解釋所測得之強度，因之必須另增一重要幅度之程序，即金屬 d 軌域與各種配基原子軌域之重疊與混合，此爲增高強度之有力機構。

雲狀擴張效應（ The nephelauxetic effect ）。在第 820 頁，曾記述關於 d^2 至 d^8 過渡金屬離子能階圖之計算，須假設各種拉塞爾——桑德士狀態間之分離，在錯離子中及自由氣體離子中（置 Δ 爲唯一可變參量）恰爲相同，而實驗數據則並不確等。並且在有些例證中，不符的情形甚爲顯著。但若假設錯離子中拉塞爾——桑德士狀態之分離，較小于自由離子者，則發現此情形常獲改善。因此等狀態之分離，係歸因於 d^n 組態中 d 電子間之互斥，故諸狀態間分開能量之減低，認爲係錯離子中 d 電子雲擴張，因而 d 電子間平均距離增加，亦即電子間斥力降低。現多相信金屬離子 d 電子雲發生擴張之原因，至少，部分的由于金屬離子 d 軌域與配基原子軌域之重疊，提供機會使 d 電子能作若干幅度的遂距金屬離子。在擴張 d 電子雲時，配基之效應稱爲雲狀擴張效應(nephelauxetic 源于希臘字，意指"雲擴張"）一般之配基可依其促使雲狀擴張之能力，排列一順序。此順序金屬離子無多大關係，而部分的類似光譜化學順序：$F^- < H_2O < NH_3 <$ 草

酸根～次乙二胺（ ethylenediamine ）＜ $-NCS^-$ ＜ Cl^- ～ CN^- ＜ Br^- ＜ I^- 。

反鐵磁耦合（ antiferromagnetic coupling ）。在素稱離子性配位化合物中，金屬離子 d 軌域與配基軌域之重疊，尚有其他證明，係詳細研討氧化物，例如MnO，FeO，CoO，NiO 等之反鐵磁性時所發現者。吾人前曾記述（第776頁），所謂反鐵磁性物質，係在高溫時適用居里或居里——外士定律，但在低于某溫度（尼耳溫度）時，溫度續降其磁化係數不上升，反而降低。經中子繞射研究結論，證明此效應並非由于各個離子中電子自轉成對之關係，而係所有離子之半數，其磁矩與另半數之磁矩，以相反方向作直綫排列。此種反平行之綫狀排列中，最相接近之金屬離子，具相反之磁矩，但彼等中間有氧離子在同直綫上隔離之。故此種排列，不能僅認爲一個磁偶極子超越中間距離，與另一離子直接作用。實際上，亦因彼等之距離太大，以致與測定之效應大小不符。故代之以假設氧離子以下列方式參予作用。茲考慮一個 $M^{2+}-O^{2-}-M^{2+}$ 組；其中每金屬離子皆有一未對電子。此氧離子並有一對電子在 π 軌域。若一金屬離子之 d 軌域(含未對電子者）與氧離子之 π 軌域，發生重疊時，則將有一個電子自氧離子移出，以便部分的佔駐 d 軌域。但在進駐時，因不相容原理，其自轉必須與 d 電子之自轉相反。而另一 π 電子之自轉則與第一金屬離子 d 電子之自轉，成爲綫狀平行。又設此 π 電子有若干幅度移向第二金屬離子之 d 軌域（含未對電子者），則 d 電子之自轉將與此進入之 π 電子自轉相反，亦即與第一金屬離子 d 電子之自轉相反。此種 O^{2-} 之居間作用，僅於金屬 d 軌域與氧 π 軌域有相當程度之重疊時，方可發生。其淨結果乃爲吾人可自“兩金屬離子之 d 電子爲獨立自由按排其自轉”之體系，獲得彼等以反平行自轉而耦合之。若在低溫時，後者狀態之能量稍低於前者，則當溫度降低時，整體之金屬氧化物晶格將趨降

爲後者，於是遂呈現反鐵磁性。此常以其稍爲簡化之形式，解釋大多數“離子性”之鹽類，氧化物，硫族化物等之反鐵磁性性質。其關鍵性之假設，爲此等物質實際上並不是完全離子性；而係金屬離子 d 軌域與陰離子軌域間，具若干有效幅度之重疊。

26-10 離子性模式理論之錯誤

前所論述之 CFT 模式，因其並未企圖表示配基之眞實性狀，故其顯然不能有任何實際價值，因而自然產生之疑問，爲若將配基之眞實性狀（一個負電荷球，有一個正電荷位于球心）表示出來，但仍僅用眞實配基及金屬離子 d 電子之庫侖引力，將有何種結果？此一問題曾作定量之研究[1]，茲將其結果以簡化之定性方式摘述之。圖 26-23 係以圖式表示金屬離子之 d 軌域，電荷雲，配基原子之核等三者，在錯合物中空間之關係。

一電子進駐某軌域，此軌域有二軌葉 A，A′ 指向配基原子，如圖 26-23 所示。此電子將感受到頗強之核電荷引力（或較重之原子中，球心之淨正電荷）；因之，其與所穿入之擴散電子雲之斥力，相當減弱。另者，一電子進駐某軌域，此軌域有 B，B′ 兩軌葉指向于配基原子之間，如圖 26-23 所示。此電子所受電子雲之斥力大小，接近上述 A 葉與電子之斥力，但原子核之抵銷效應則較弱。故不能如電荷模式觀念，斷言電子在 B 軌域中較在 A 中甚爲安定；而應結論爲安定性之不同，或僅稍利於 B 軌域，甚或可能稍利于 A。應用金屬及配

---

[1] W. H. Kleiner, J. Chem. Phys., 20, 1784 (1952), A. J. Freeman and R. E. Watson, Phys. Rev., 120, 1254 (1960)。後一論文爲對於配基場理論作深入研究之學生所必讀。

基原子之眞實軌域（即哈垂——福克軌域），實際之計算，證明上述有定量之眞實性。

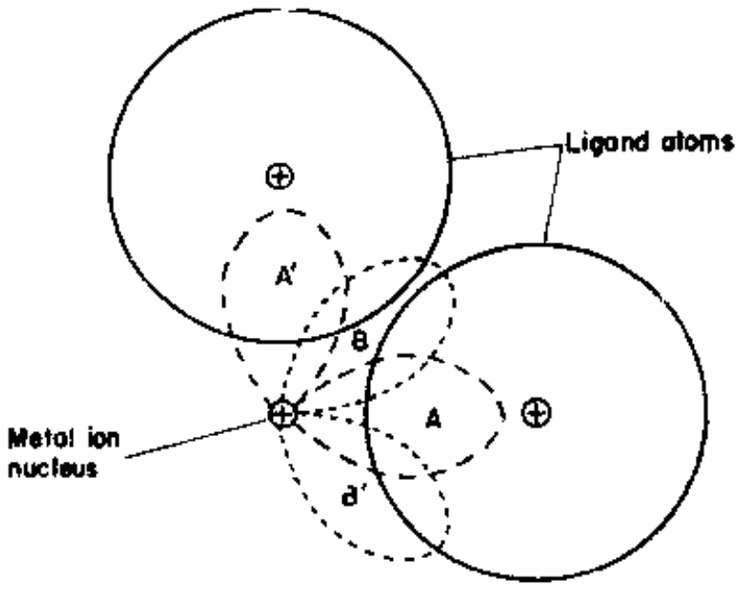


圖 26-24　一錯合物之部分描繪，顯示 e_g 類金屬軌域之 A，A′ 二葉，t_{2g} 類金屬軌域 B，B′ 二葉，以及兩配基原子。球形爲包含配基原子之大部分電子雲。

26-11　修正晶體場理論，ACFT（亦稱配基場理論）

晶體場理論之中心假設，係金屬離子與周圍之配基原子，以純靜電方式互相作用，彼等之軌域並不混合或共用電子。現吾人認爲此假設不夠嚴密正確。問題所在：爲吾人雖不拘泥于此假設，但仍應沿用晶體場理論，抑或予以某些修正調整爲公式，以便預言或計算之。設

軌域重疊不太大，可沿用晶體場理論；且經驗上顯示，大多數金屬錯合物，在其正常氧化態時，重疊程度之小，適宜引用此理論處理之。設軌域重疊相當大時，晶體場理論即須修正。對于 CFT 之此種特殊形式，雖常命名爲配基場理論，但亦稱其爲修正晶體場理論。設軌域重疊過甚時（錯合物中金屬之氧化態特殊時，常發生此現象），則必須求助於分子軌域理論，將於次節論述之。

對于簡單晶體場理論最直捷之修訂，爲將電子間互相作用之所有參量，皆用作變數，而不認爲等於自由離子中各數值。在此等參量中，有三者具有決定之重要性，即自轉軌耦合常數（λ），及電子間諸相斥參量，其可能爲諸司勒特整數（slater intagral），F_n，或爲雷卡參量（Racah Parameter），B及C在某些較爲適宜之直綫結合。

在決定錯合物中許多離子之詳細磁性中，例如，眞實磁矩與純自轉計算值之偏差，以及磁矩與溫度之關係等；自轉軌耦合常數皆具相當之重要性。迄今所有研究皆證明在普通錯合物中，λ值爲自由離子者之70～85%。設若λ值較小時，則晶體場理論所預言與實驗值之間，可能相符極佳。

雷卡參量爲計量一原子各種拉塞爾——桑德士狀態能量分開之大小。一般而論，相同自轉多重性（spin multiplicity）狀態間之能量差，僅爲B之倍數；而不同多重性間之能量差，則以B及C二者之倍數和表示之。爲解釋彼等之應用，茲舉四面體Ni(II)錯合物中之d^8（2－正子）體系爲例。依前述圖26-13所示，四面體場2－正子體系能階圖，與八面體場2－電子體系者性質相同。關于自$^3T_1(F)$基態至$^1T_1(P)$狀態過渡能ν_3之正確計算，獲下列結果：

$$\nu_3=(E_P-E_F)+\frac{6}{5}\Delta_t$$

在〔NiX_4〕$^{2-}$ 錯離子（X＝Cl^-，Br^-，I^-）中，測得其過渡能在～14000 cm^{-1}。若假設在此等錯離子中（E_P-E_F）能差與自由離子中相同時，因在自由離子中其值約在16000 cm^{-1}，較ν_3爲大，故完全不可能解釋此結果。唯一免去此種矛盾之途徑，爲假定（E_P-E_F）減縮後約爲自由離子數值之～70％。茲者，理論上表示（E_P-E_F）爲$15B$，於是即等於說：在錯離子中Ni^{2+}離子之雷長參量數值B'，爲自由離子中此算子值B之～70％。同理，發現自$^3T_1(F)$基態至激動單綫態（excited singlet state）數種過渡能量之測定值，彼等自基態之分離幅度亦須降低至約爲自由離子數值之70％。此含示雷卡參量C亦降，且降低後與B者相同。其通則爲

$$B'/B=C'/C=0.7$$

此外，僅配基不同而類型相同之錯離子系列，其B'/B比值順序與雲狀擴張順序相似。

基于以上所述，在配基場理論中，欲計算能階圖及磁性之詳細，可採用晶體場理論處理，惟須將自由離子之λ，B，C等值，予以降低，或視彼等爲實驗所導出之參量。如此，可保存簡單靜電理論計算及觀念上之優點，同時關于軌域重疊之結果亦予顧及——爲間接並公認之人爲方法——。但亦應切記者，爲重疊尚有其他結果，例如，電子之非局部性。

分子軌域理論

26-12　定性之概述

分子軌域理論起源之大前提，爲只要對稱許可時，將有若干幅度

之軌域重疊存在。因之，其範圍包含靜電形勢（無重疊）爲一極端，最大重疊爲另一極端，以及所有各種居間程度之重疊。關于某種類型之錯合物，實施MO處理時，首先之作業，爲應問題之內涵對稱需要,而尋求何種軌域重疊爲可能，及何種重疊爲不可能。若應用群論（group theory）之若干原理，此一作業可十分俐落並對稱而完成之。惟此種處理方法出乎本討論範圍。吾人將代之以自八面體錯合物所獲之簡單結果，並插圖解釋之。此種圖畫表示法對于實驗物理學家而言，其重要性遠較數學敍述爲大，因其可提供有關鍵結及思考具體化之基礎故也。

於茲吾人所引用之分子軌域，將係LCAO類型（參閱第88頁）。關於構圖方法，茲將特別應用于八面體錯合物者，以下列步驟行之。

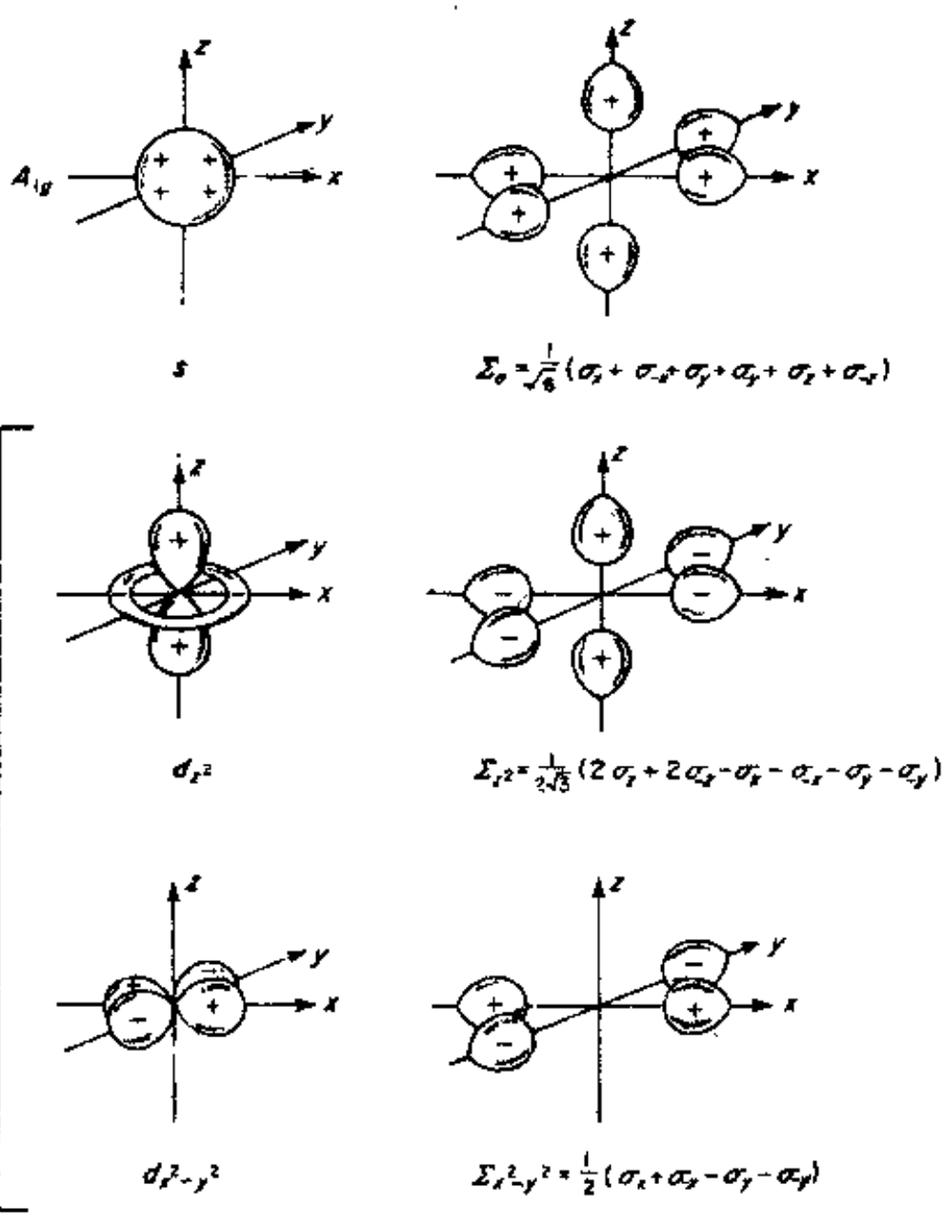
1. 吾人切記金屬離子有九個價殼軌域應予考慮之。其中六者—d_{z^2}，$d_{x^2-y^2}$，s，p_x，p_y，p_z——皆有軌葉位于金屬——配基鍵方向（即適于σ鍵結），而另外三者，即d_{xy}，d_{yz}，d_{xz}等之方位僅適于π鍵結。參照圖1-8及26-2可證明此等觀念。

2. 吾人起初假設六配基各具有一個σ軌域。繼之此等σ軌域必須結合爲六個“對稱”軌域，爲求有效重疊,每一軌域係個別的與金屬六個軌域（適於σ鍵結者）中之一者，重疊結合之。因此每一金屬軌域必須與其相配之配基對稱軌域結合，生成一個鍵結分子軌域（bonding molecular orbital）及一個反鍵結分子軌域。

3. 設配基亦具有π軌域時，彼等亦必須結合爲“對稱”軌域，並與金屬離子π軌域構成有效重疊，且形成鍵結及反鍵結MO。

無π鍵結之錯離子。圖26-24中以圖畫表示六個σ對稱軌域，圖中以代數式表示各個配基σ軌域之正規化直線結合。與其並列者，爲與彼等對稱配合之金屬離子軌域。圖26-24之左邊爲此等軌域之符號A_{1g}，E_g，T_{1u}。此等符號源于群論理論，代表對稱類別，即金

屬軌域，配基體系相應之對稱軌域，以及二者重疊所生成之分子軌域等之對稱類別。彼等最常被用作簡單適當標誌，但亦有其意義。符號 A_{1g} 永代表一個軌域，其具有分子體系之全對稱。符號 E_g 代表相等之一對軌域，僅空間之方位不同。而 T_{1u} 則代表相等之一組三個軌域，亦僅空間方位有異。至于右下角之 g 及 u 用於指示軌域爲中心對稱（centrosymmetric）（g 來自德文之 gerade，意卽均一）或反中心對稱（u 來源自德文 ungerade，意指不一致）。



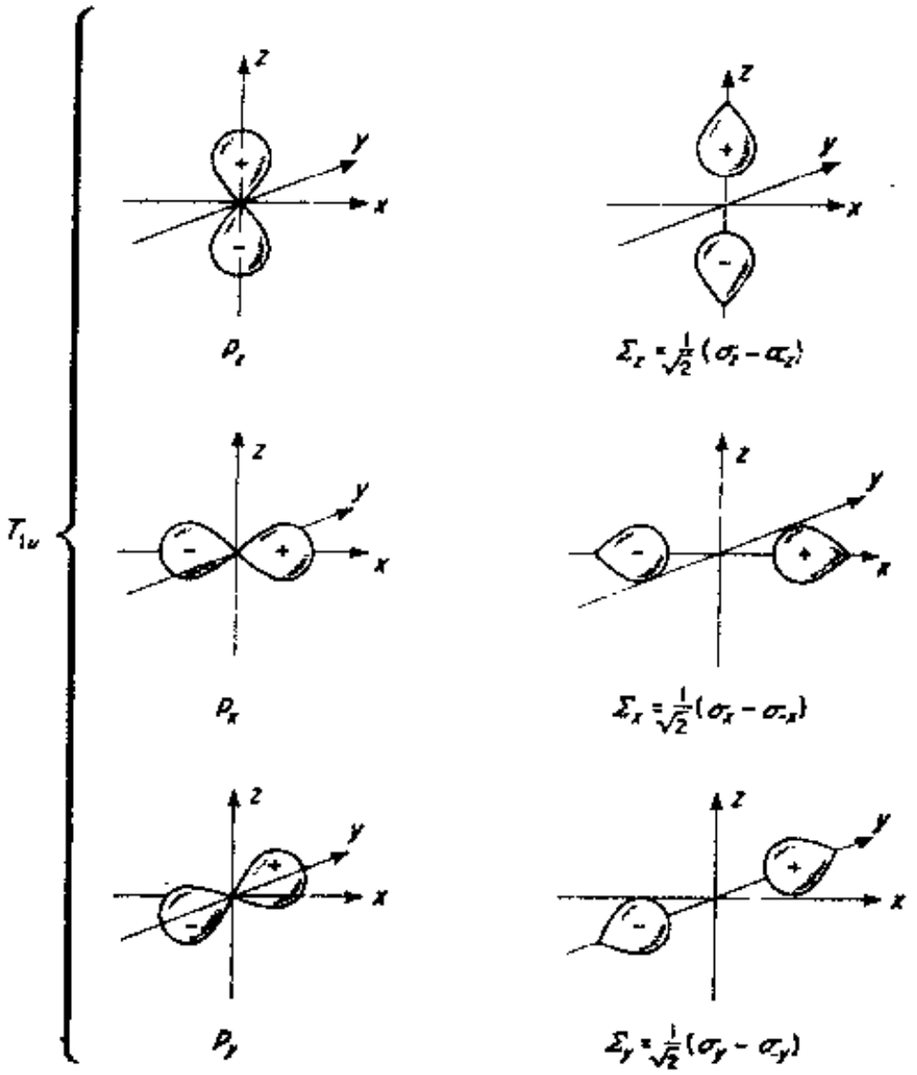


圖 26-25 金屬之六個 σ 軌域及彼等相應之配基對稱軌域

彼等自身獲得分子軌域之步驟，係讓金屬每一軌域與其相應之配基對稱軌域重疊之。如第 88 以下諸頁所論，有兩種結合：一者爲相應之諸軌域以最大之正重疊（ Positive overlap ）結合之，於是生成一個鍵結MO（ bonding MO ）。另者爲最大之負重疊，生成相應之反鍵結MO。茲以 p_x 及 Σ_x 爲例，以解釋此種程序，其結果繪示於圖 26-26 中。以能量爲觀點，此等結果可用常見之MO 能階圖式（參閱第 91頁 ）表示之，特繪于圖 26-26 中之右邊。此處應注意者，爲 p_x 及 Σ_x 軌域二者能量並不相同，事實上彼等亦不相等。據第一近

似法，鍵結MO與反鍵結MO等二者能量之繪示,係分別以等距離，位於諸結合軌域平均能量之上下。

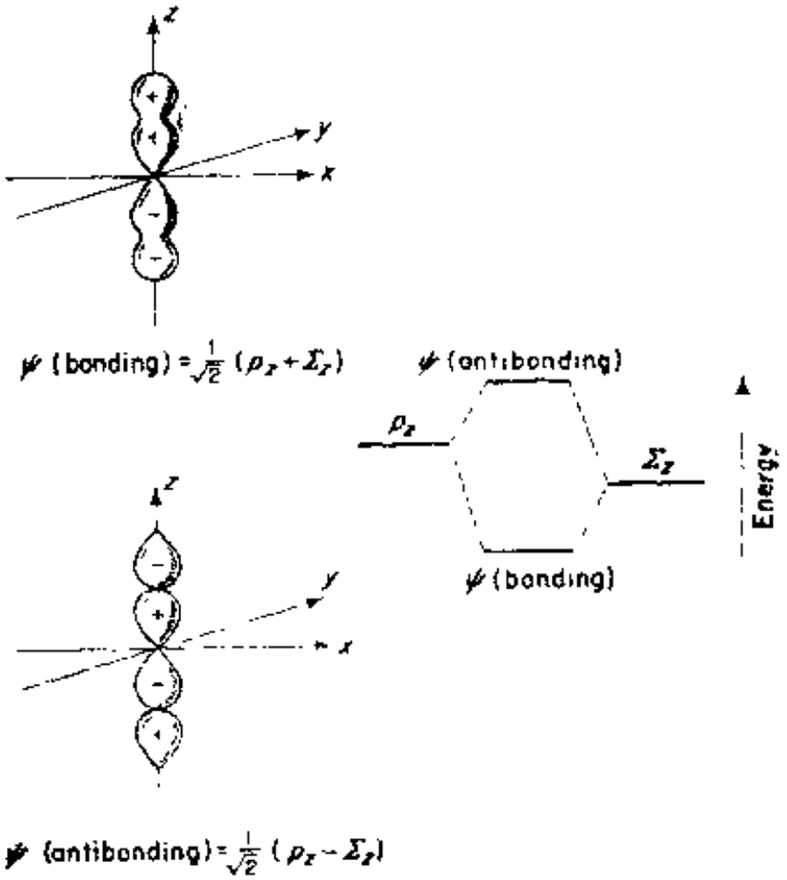


圖 26-26　左爲軌域圖畫，顯示T_{1u}組Z成分之鍵結及反鍵結分子軌域。右爲能階圖表示各種軌域能量如何關係。

金屬離子之其他軌域，恰爲相同方式，與配基體系中各相應之對稱軌域結合。生成鍵結MO及反鍵結MO。凡對稱類別相同之MO——除空間方位外餘相同——，有相同能量；但對稱類型不同之軌域，則缺乏相同能量。圖 26-27 爲表示所有σ互相作用結果之能階圖。圖

中僅用彼等之對稱名稱，以表明各軌域，有星號者表示反鍵結分子軌域。在圖 26-26 中尚應提示者，爲金屬離子有三個 d 軌域，皆應適於構成 π 鍵而非 σ 鍵，均繪以適當標誌，T_{2g}，因爲吾人所研討 之配基，無可供結合之 π 軌域，故能量保持不變。

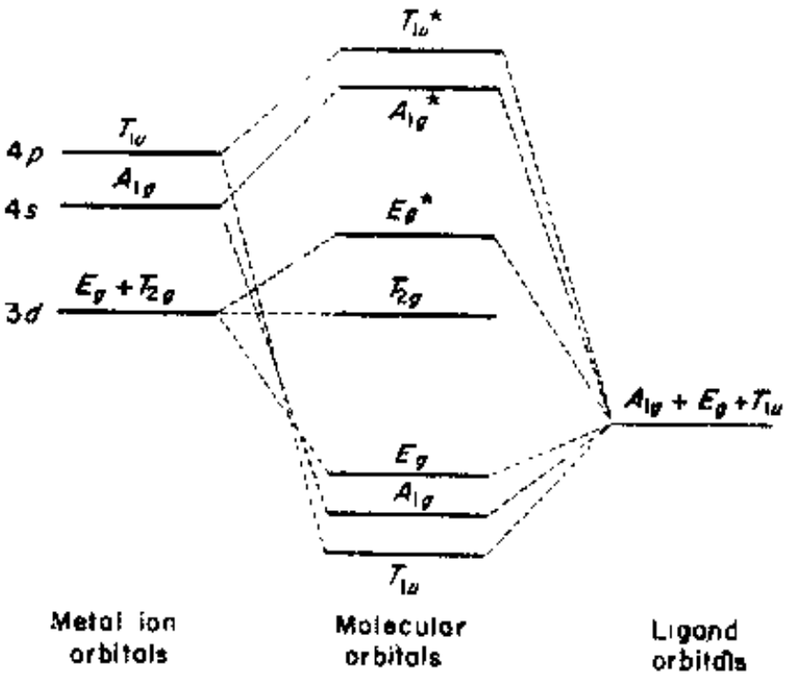


圖 26-27　第一過渡系金屬離子與無 π 軌域之六個配基所結合之八面體錯離子，其分子軌域能階圖（定性的）。

此能階圖中有某些含示需特別注意。一般而論在此類型之分子軌域圖中，可假設若某分子軌域，在能量方面，與其原子軌域一者較接近，與他者較遠，則此分子軌域之特質，屬於前者甚多于後者。依此而論，圖 26-27 含示六個鍵結 σ MO，三個爲 T_{1u}，一個 A_{1g}，兩個 E'_g，具有配基軌域之特質較多于金屬軌域。亦可謂彼等雖然也有若

干幅度之金屬離子軌域特性，但進駐軌域之電子主要爲“配基電子”，而非金屬電子。反之，進駐任何反鍵結MO之電子，應視金屬電子爲優先。又現時所論爲無配基π軌域之情況，則在T_{2g}軌域中之任何電子，將純爲金屬電子。

茲檢查MO圖之中部，可看到T_{2g}軌域及能量稍高之E_g^*軌域。後者雖混有少許配基之特性，但以金屬離子$d-$軌域特性爲優先。就定性上而言，此非與自CFT靜電理論所獲情況相同否？確屬相同。此外，自ACFT亦可獲相同結果，係認爲有軌域重疊存在，能破壞金屬離子d軌域之“純性”。將於第26-16節再申論其關係。

具有π鍵結之錯離子。設配基具有已填電子或未填電子之π軌域，即必須考慮彼等與T_{2g} d軌域（d_{xy}，d_{yz}，d_{zx}）之相互作用。最簡單之情況，爲每個配基皆有一對π軌域互相垂直，共計有$6\times2=12$個。根據群論，發現彼等可結合爲四個三重同能組（triplydegenerate set），分屬於T_{1g}，T_{2g}，T_{1u}，T_{2u}等對稱類型。在T_{1g}及T_{2u}類型中者，將嚴格保持爲未鍵結（nonbonding），（關于金屬—配基相互作用，吾人引用鍵結，未鍵結，反鍵結等名詞，並不計及多原子配基內原子之鍵結時,諸軌域之性質）。其原因甚簡單，即金屬離子不與此等對稱之任何軌域發生作用。至於T_{1u}組則能與金屬離子諸p軌域發生作用，諸p軌域本身即與T_{1u}對稱爲一組。在定量之討論中，將必須許可此情況。然而定性之處理，可假設由于p軌域已經需要σ鍵結，吾人不需考慮用T_{1u}軌域之π鍵結，故其爲未鍵結性質。於是僅餘對稱軌域之T_{2g}組與金屬離子T_{2g} d軌域重疊之。

配基之π軌域，可爲簡單$p\pi$軌域，例如Cl^-離子中，亦可爲簡單之$d\pi$軌域如在膦及胂中。或爲多原子配基之分子軌域例如在CO，CN^-或吡啶中。當彼等爲簡單之$p\pi$或$d\pi$軌域時，則甚易看出彼等如何結合成適當之對稱軌域，以便與金屬離子軌域重疊。茲將$p\pi$軌

域解釋如圖 26-28。

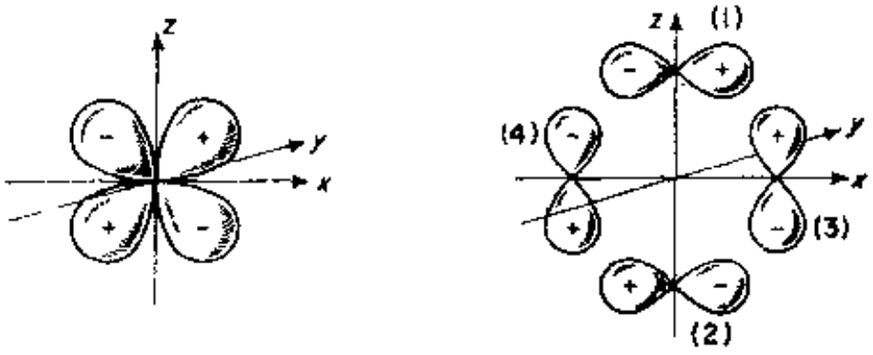


圖 26-28　右圖爲配基 p 軌域所構成之對稱軌域，其有適當之對稱，以便與左圖金屬離子 d_{xz} 軌域發生最佳之相互作用。亦有十分類同之對稱軌域，π_{xy} 及 π_{yz}，與金屬離子 d_{xy} 及 d_{yz} 軌域有相似之關係。

現必須研討者爲 π 鍵結經由 T_{2g} 類分子軌域，對于能階之效應。此等效應之大小，與配基 π 軌域能量及金屬 T_{2g} 軌域能量之對比有關，並與配基 π 軌域是否已填電子或空虛有關。首先研討之情況，爲空 π 軌域能量高于金屬 T_{2g} 軌域能量。此種情況發現于以膦或胂配基爲例之錯離子中。如圖 26－29a 所示，π 相互作用之淨結果，爲使金屬 T_{2g} 軌域（當然，此軌域在過程中亦獲得若干配基軌域之特質）較金屬 E_g^* 軌域增加安定。事實上，π 相互作用使錯離子之 Δ 值較僅有 σ 作用者爲大。

第二種重要情況，爲配基具有填充電子之 π 軌域，其能量低于金屬 T_{2g} 軌域者。如圖 26-29b 所示，此種相互作用降低 T_{2g} 軌域之安定性（與 E_g^* 軌域相比），因之降低 Δ 值。此可能爲金屬離子正常氧化態錯離子中之情況，尤其是較低氧化態與配基之氧原子及氟原子，所生之錯離子中爲甚。

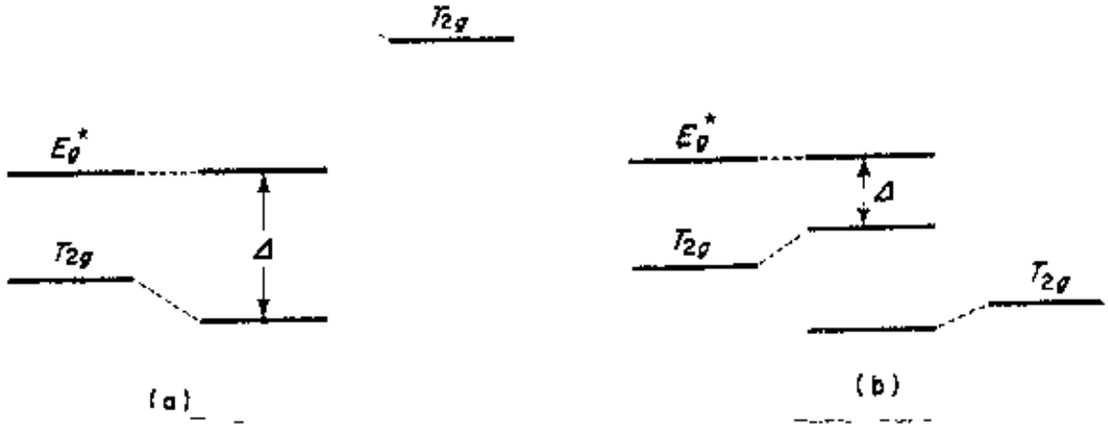


圖 26-29　能階圖顯示 π 相互作用能如何影響 Δ 值。
(a)配基 π 軌域能量高于金屬 T_{2g} 軌域者；
(b)配基 π 軌域能量低于金屬 T_{2g} 軌域者。

另有許多例證，配基具有空 π 軌域兼具填電子之 π 軌域。諸如 Cl^-，Br^-，I^- 等離子，此兩種類型並不直接關聯，前者爲外層 d 軌域而後者爲價殼 p 軌域。其他如 CO，CN^-，吡啶等配基，其空 π 軌域及填充之 π 軌域爲反鍵結及鍵結 $p\pi$ 軌域。在此種情況中，其淨效應，爲配基 π 軌域之兩類型各與金屬 T_{2g} 軌域之作用，相競爭之結果；故不易作簡單之預測。圖 26-30顯示八面體之金屬氰錯離子及金屬羰化物能階圖，係根據重疊之粗略計算並與吸收光譜比較而繪。於茲僅有一定性之數值，甚至此種論斷可能不夠完全正確。大多數研究者，大致認爲關于 VI 族之六羰化物，及 Fe^{II}，Rn^{II}，Os^{II} 等之氰錯離子，此圖尚屬正確。然而，當金屬軌域能量改變甚大時，可使若干 MO之順序作適宜之改變。例如，自金屬之正常氧化態變爲一種非常低或高者，即有此改變。

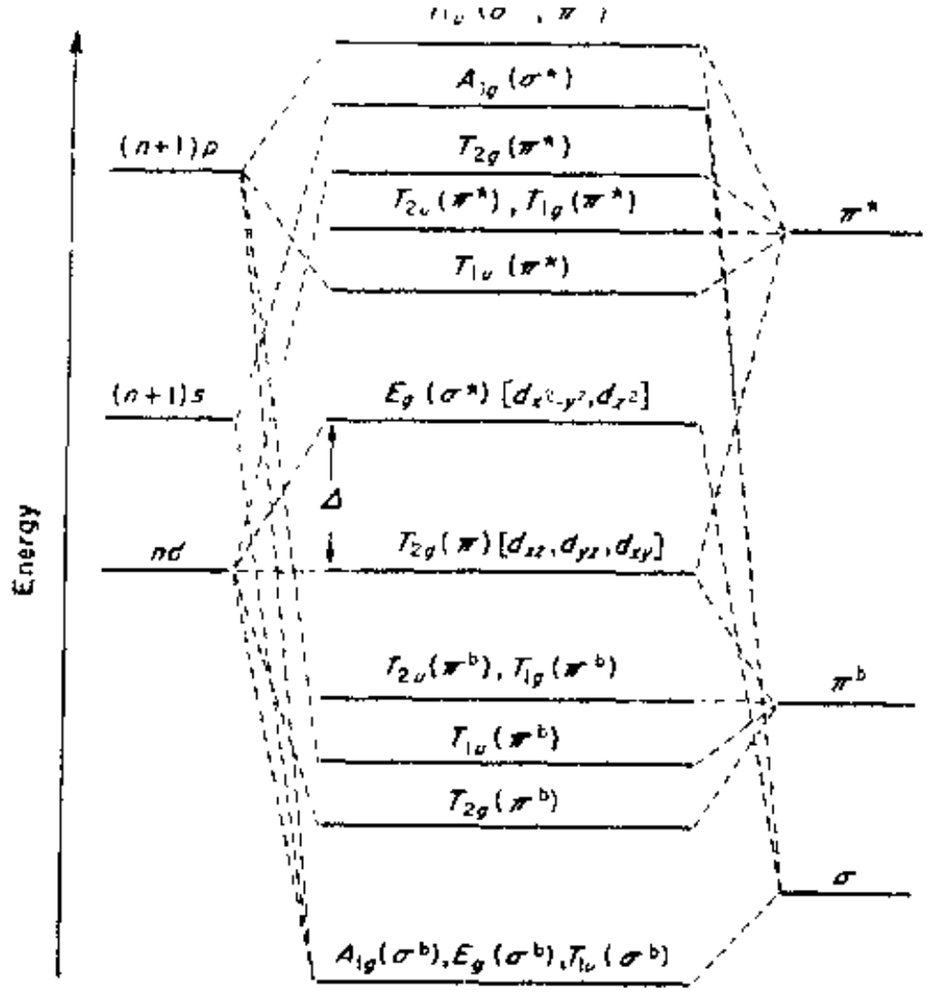


圖 26-30　$M(CO)_6$ 或 $[M(CN)_6]^{4-}$ 化合物分子軌域能階圖（摘自 H. B. Gray and N. A. Beach, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2922 (1963).）

26-13　定量之計算

近年來化學家致力于設計並試驗種種方式，期望不用過繁之計算，即可獲得定量之分子軌域能階圖，已有相當結果。事實上所有此類工作皆應用LCAO近似法，並假設MO之能量，可由重疊之大小而估計之（第 91 頁）。通用之方法係多年前（ 1952 ）由Wolfsberg及Helmholz二人所首倡，故常名之爲Wolfsberg-Helmholz法。然而，Mulliken 曾首先提出重疊積分與能量積分之關係，其重要性業經公認，故此方法名爲Mulliken-Wolfsberg-Helmholz（MWH）法更宜。

然而MWH 法有許多可能之變度，此變度與如何選擇某些最初參量之數值有關（軌域能，徑波函數，重疊與能量關係之比例因子等）；又與計算中所包含之軌域及重疊數有關；復與計算方法有關；即在計算過程中允許改變最初之參量，以便導出一最後結果能首尾一致，亦即用于計算之最後循環中諸參量數值，應與循環中所計算之電子分布相符。茲列舉MWH 法主要步驟於後，爲求詳細並隨時予以註釋。[4-9]

1. 諸配基軌域組合爲適當對稱結合（ symmetry-correct combination ）。此種結合之本性業於第26-12 節中述之。某特定之配基軌域組，其結合方式，雖受對稱條件之嚴格規定，但在選擇所用之配基軌域時，仍有若干差異。例如，在某些計算中配基之 s 及 p 軌域分別處理之，而在其他情況中，可依照一種合理而仍有疑問之程序，產生混成；且僅 $s-p$ 混成（指向金屬原子者）可用作 σ 一型

---

[4] C. J. Ballhausen and H. B. Gray, Molecular Orbital Theory, Benjamin, New York, 1964, Chapter 8 以及所列參考資料。然注意此可提供問題頗清楚之觀念，又參考資料 5 — 7 亦應查閱之。

[5] R. F. Fenske and C. C. Sweeney, Inorg. Chem., 3, 1105 (1964).

配基軌域結合之適當對稱組。有若干例證，當所有其他計算因子皆保持不變時，應用雙組 σ 軌域（s 及 p 各別爲一組），可獲良好結果。但有些例證，則結果相反。由此等結果，可明悉此方法尚非完整可靠之工具。

2 重疊之計算。首先，應用最適宜之波函數——哈垂或哈垂—福克類型者，以計算金屬軌域與各配基軌域間之重疊，惟較重之金屬尚未能適用之。然後，應用配基軌域之適當對稱結合之表示法，以計算所謂群重疊（graup overlep）。此等群重疊，係一個"配基軌域結合"視爲整體，與此金屬軌域（或多個軌域）之間，生成非零重疊（nonzero overlap）。又在某些計算中，諸配基軌域互相重疊，亦予考慮之。

3 金屬軌域及配基軌域結合等之能量估計。此爲一種複雜且不精確之處置，故各家研究者曾獲致許多不同結果。金屬及配基二者之能量，皆因原子之游離狀態而變，必須確定所需之關係，故當歷經計算之連續步驟中（參閱步驟 6）電荷分布有變異時，此等能量可再作適當之選定。然而，一軌域能量因游離狀態而改變之速率，甚難估計正確，因在一分子中之改變與在自由原子中者不同。設改變較小，但定量之關係亦僅能粗略計算之。

4 下列類型積分

$$\int \psi_i \mathcal{H} \Sigma_i d_\tau$$

其 ψ_i 及 Σ_i 分別代表金屬軌域及配基軌域結合，其積分值之求得，可

---

[6] R.F. Fenske, Inorg. Chem., 4, 33 (1965)

[7] F. A. Cotton and T. E. Haas, Inorg. Chem., 3, 1004 (1964).

[8] W.E. Hatfield, H.D. Bedon and S.M. Horner, Inorg. Chem., 4, 1181 (1965).

[9] L.L. Lohr and W.N. Lipscomb, Inorg. Chem., 2, 911 (1963).

假設其與相應之重疊積分乘以重疊軌域之平均能再乘以比例常數成正比。此常數通常爲2.00，但在某些情況中，因軌域類型（即σ或π）或不同金屬，此常有改變之可能性。

5. 選定最初之電荷分布，計算諸軌域能量及互相作用能量，以及求解長期方程式（secular equation）以求分子軌域之能量與成分（即金屬及配基軌域係數）。最初電荷之選定，係金屬離子僅帶少量電荷，約+0.5，其原因爲經驗顯示在計算中之最後一環（參閱次一步驟），不論其形式氧化態爲何，仍導出其金屬上僅少量淨電荷。

6. 據上一步驟結果，將諸電子分派予MO，並應用馬立克電子數分析法，估定每一原子上之淨電荷。設若所得值與最初假定電荷分布不同時，即應用新電荷分布（或此與最初者折衷之）重複第5，6兩步驟。若計算之電荷分布與假設者仍不相符，再實施第5，6兩步驟之又一次循環。如此重復爲之，直至差別之小可予不計爲止。

在實施MWH計算時，必須有許多泛定之選擇，且尚缺乏衆皆同意之最適宜之選擇組，除此種困難之外，MWH法並頗受其他更複雜之困難所困擾，此等困難爲(1)對于共價程度似乎估計過高，特別在π鍵結中爲甚，(2)某些重疊，係基于彼等本質上不重要，常予不計；而實際上有甚大之重疊幅度。最後，甚至計算已完成時，其結果之直接應用，可被仍須考慮之電子——電子互相作用所阻碍。

然而，不計前述之困難及欠準確，MWH法仍有足夠令人注意之特徵，以供繼續研究與使用，並有希望逐漸改進之。但應明白承認，在現時若盲目的或過信的應用MWH，則屬嚴重錯誤。故應謹愼小心爲之。

26-14　其他論述數則

非八面體錯合物。分子軌域處理法，亦能應用于其他類錯合物——平面者，四面體者，直綫者等等——，但於處理此等對稱較少之情況時，能階圖之單純性迅即失去。又在晶體場理論中，亦有相同的失其單純性之現象。

甚至關於四面體錯合物，因爲缺乏對稱中心以使各種軌域能於對稱上互相區分之，故分析時較爲複雜。例如，在四面體錯合物中，三個 p 軌域與三個 d 軌域（ d_{xy} ， d_{yz} ， d_{zx} ）有相同之對稱類別，因之彼等可互相混合。顯然，自簡單之研討甚難獲致明確之預言。

對于其他類型錯合物作較詳細之處理，皆可說係出乎本書目的範圍。然而，表 26-5 係將數類錯合物中金屬各種軌域之鍵結容量(bonding capacity)，歸納爲若干有用之論據。

表 26-5　若干有關對稱錯合物中，金屬原子軌域之鍵結容量

立體化學	σ 軌域	π 軌域	備註
直綫，LML	s, p_z	p_x ， p_y	z 軸爲分子軸
		d_{xz} ， d_{yz}	
四面體，ML_4	s, p_x, p_y, p_z	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ，	如圖 26-5中之軸
		d_{xy} ， d_{xz} ， d_{yz}	
	$s, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$	d_{z^2} ， $d_{x^2-y^2}$ ，	
		p_x ， p_y ， p_z	
正方形，ML_4	$d_{x^2-y^2}$ ，s, p_x, p_y	p_z ， d_{xz} ， d_{yz}	z 軸垂直平面
	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, p_x, p_y$		
三角雙角錐體，ML_5	$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$	p_x, p_y, p_z；	z 軸爲三次軸
		$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$；	
		d_{xz} ， d_{yz}	

d^8 離子之正方錯合物。按 d^8 離子皆有一顯著趨勢，以構成正方形錯合物；甚至在八面體 d^8 錯合物中無雅恩——特勒力作用，亦有

此趨勢。此意係指八面體微小之四角畸變，雖不易發生，但完全移去兩反位配基，剩餘爲四配位正方形錯合物（或至少兩反位鍵大爲增長）則常易發生。此與配基之性質有關。又Pd^{II}及Pt^{II}構成正方形錯合物之趨勢，甚大於Ni^{II}。此外，此二種重金屬全無正規之八面體錯合物存在。又Pd^{II}及Pt^{II}之四鹵錯離子爲正方形，而Ni^{II}者則爲四面體。

欲解釋一錯離子僅具四個金屬——配基鍵時，何以較彼具之個鍵者更爲安定，吾人必須尋求對安定性有貢獻之因子，特別注重正方錯離子爲例，而不涉及八面體者。茲舉最可能之因子如下：

(1) 正方錯合物中σ鍵強度增加。在八面體及正方形等二者錯合物中，其$d_{x^2-y^2}$軌域（或更切實的說爲具最大$d_{x^2-y^2}$性質之MO）與d_{xy}面上之四軌域，皆爲強烈之反鍵結。但在正方形錯合物中，此軌域爲空虛的。因之σ鍵強度增加，對于四配位化合物之安定性有所貢獻。惟此種貢獻必因$d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^1$組態進至$d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^0$之成對能，使貢獻稍微減低。此外，d_{z^2}軌域現不需沿z軸與配基結合，能與s軌域發生混成，以便對于面上之σ鍵結有更大貢獻。而未鍵結之電子對則集中于分于面之上下混成軌域中。

(2) 正方錯合物中π鍵強度增加。應用d_{xz}，d_{yz}，p_z等軌域，在正方形錯合物中所形成之金屬——配基面外π鍵結（metal-ligand out-of-plane π bonding）之程度，較其在八面體中者爲高。此因子對于較重之元素可能特別重要，因彼等有較爲擴張之軌域，能與配基之π軌域重疊較佳故也。

關于Ni^{II}之情況，在其數種例證中，發現正方形錯合物之金屬—配基鍵較相應之八面體錯合物者，約短0.15～0.20 A，此與上述之第(1)點相符。至於Pd^{II}及Pt^{II}等正方錯合物之金屬——配基π鍵結，實驗證明（第30-H-1節）其爲十分擴張者。

電荷遷移光譜（ Charge Transfer Spectra ）。設兩個分子軌域，其一者較爲集中于某原子，另者較爲集中于他原子，當輻射之吸收促使此兩軌域間，發生電子過渡時，吾人稱此爲電荷遷移過渡（ charge transfer transition ），以光之吸收對波長繪圖即爲電荷遷移帶或光譜。電荷遷移之眞正大小範圍，能小自幾可忽視之程度至大到幾乎完全之程度，在許多類化合物中發現可如此將過渡分類之。於茲僅作極簡略論述者，爲電荷遷移帶在紫外區域之金屬錯合物。一般而論，彼等之強度甚高於前述之 $d-d$ 帶，其在紫外之強電荷遷移帶之低能翼（ low energy wing ），甚至可伸長遠達可見光區域，遮蔽了 $d-d$ 過渡。其光譜出現於近紫外部分（約自 1800 至 4000 A）者，知爲下列普通類型：

1. 此類爲電子自 σ 鍵結軌域，激動至 T_{2g} 或 E_g*空軌域。由于前者以配基軌域爲主，而後者主要爲金屬軌域；故此種過渡爲自配基遷移電荷至金屬。

2. 此類爲電子自填滿電子之 π 軌域（主要爲配基所有者），激動至 E_g，或 A_{1g}*或 T_{1g}* 軌域，故此亦爲自配基遷移電荷至金屬。

3. 此類爲電子自鍵結 σ 軌域，激動至配基上之空 π 軌域。其電荷作適度遷移，係自金屬至配基。

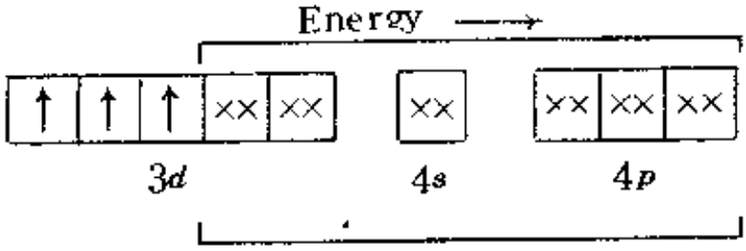
電荷遷移帶不能用 CFT 甚或 ACFT 解釋之。而需用 MO 方法。惟因定量計算之困難，有關電荷遷移帶之選定或解釋，大多數爲定性者或經驗性者。關于鹵錯合物，曾獲得頗爲廣泛之相互關係，於金屬數種氧化態中，導出一組所謂金屬光學負電性（ optical electronegativitity ）。

26-15 價鍵方法

此種方法，於波動力學確立後不久而創始，至配基場理論興起以前，曾被化學家廣泛應用，大都據鮑林之精心傑作。其可被認爲直接企圖使路以士——朗慕爾——西已維克（Lewis-Langmuir-Sidgwick）之配位鍵觀念，具有量子力學上之眞實性。其對於立體化學，磁性等等之定性解釋，迄今仍屬有用。約自 1935 年起至將近 1950 年期間，在配位化學上，應用此觀念及術語，發表之文獻極多，故須予以摘要簡述，並明示其與前述較有用之理論的關係。

其應用于解釋八面體錯合物時，將採用下列形式。即對金屬離子而言，每一配基皆被視爲電子對之供出者。金屬離子爲着接受此六個電子對，必須應用一組六個相等之 σ 軌域；彼等之軌葉指向八面體之尖頂。吾人前已知悉（第 84 頁），由原子軌域 s，p，d 等構成一組 σ 軌域之唯一途徑，爲下列軌域組之一成化：s，p_x，p_y，p_z，$d_{x^2-y^2}$，d_{z^2}。

關於一種錯離子，譬如 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$，可繪成下列圖式：



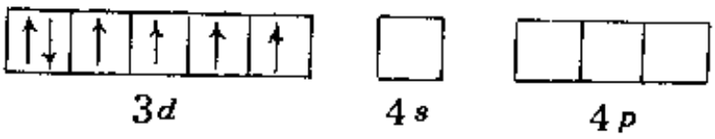
此圖具有下列意義：

1. 以完全定性之方式，表示價殼軌域能量之順序爲 $4p > 4s > 3d$。

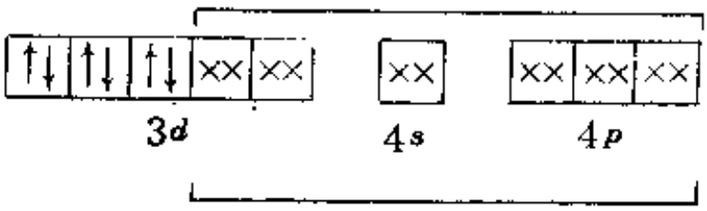
2. 其表示有一組 d^2sp^3 混成軌域之生成，此等軌域被六個NH_3配基所供出之電子對（××）佔據。

3. 其表示三個 d 軌域仍爲三個 d 電子佔據，並依罕德第一定則佔據之（各未對電子作相同自轉）。因之可預言由于三個未對電子，故有順磁性——此自屬正確。

設應用此法處理〔$Co(NH_3)_6$〕$^{3+}$，由于Co^{3+}離子有六個$3d$電子，依罕德定則，彼等應依下列方式佔駐各軌域：



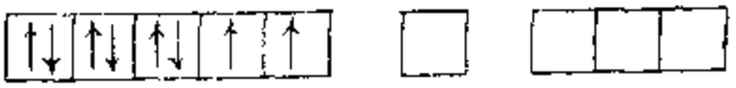
顯然除非空出二個d軌域，所需之d^2sp^3混成軌域即不能構成。但移出兩電子將變爲何種方式？一種可能性爲兩電子提升至$4p$以上之最低能軌域，即$4d$或$5s$（大概爲後者）。另種可能性，爲將彼等置入其他兩個$3d$軌域中；所需能量爲此種組態平均成對能之二倍。多年來已充分了解處置兩電子之各種方式，所需能量之近似值，故確信後者較爲可能。於是獲得電子分布圖如下：



因之可預言〔$Co(NH_3)_6$〕$^{3+}$離子應無未對電子。事實確係如此。

顯然亦可預言所有八面體之Co^{III}錯離子必皆爲反磁性。實際上所知之每種Co^{III}錯離子雖然皆爲反磁性，但至少有一個明確例外，即〔CoF_6〕$^{3-}$離子。在此離子中Co^{III}有四個未對電子，恰與自由態者相同。欲說明此種現象，可認爲此處金屬——配基鍵爲離于性，而非如其他情況之共價性，故d軌域無需擾動。

此種離子鍵之觀念，在〔CoF_6〕$^{3-}$例證中雖可予接受，但有許多其他例證中，其可靠性即屬勉強。茲提供一良好例證解釋之，即Ni^{II}（有八個d電子）之八面體錯離子。所有此類錯離子（可能僅有一個例外）皆類似下列Ni^{II}自由離子具順磁性（兩個未對電子）



若假設兩個3*d*電子提升至4*d*軌域，則爲能量上所不接受之觀念，故關于順磁性唯一解釋，爲假設所有Ni^{II}八面體錯離子皆爲離子性，例如$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$，$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$，$[Ni(o\text{-phen})_3]^{2+}$$[Ni(en)_3]^{2+}$等。但此甚難令人相信，於1950年代初期遂有另種解釋被提出，即d^2sp^3組之形成係利用4*d*軌域（所謂外*d*軌域），遺留3*d*電子不被影響。於是在形式可稱高自轉錯離子爲“外軌域錯離子”（outer orbital complex），而不稱爲“離子性錯離子”。又稱低自轉錯離子爲“內軌域錯離子”，而不稱爲“共價性錯離子”。

茲將此理論與分子軌域理論比較之。VB方法所考慮之軌域，顯然僅爲MO理論中鍵結σ MO及金屬之T_{2g}組*d*軌域，而忽略所有反鍵結軌域之存在。所以，無論何時所存在之電子數，總是多於鍵結σ MO及T_{2g} *d*軌域所能容納之電子數，故須引入一種特別假設的“離子性鍵結”或未獲證實的“外軌域”混成作用。

關於鍵之性質，除上述特別假設及人爲規定外，尚有種種其他依據，認爲應用VB處理過渡金屬之錯離子，較CFT或MO理論爲差。此等主要依據爲：

1. 在通常形式中，因其不注意諸激動態之存在，不涉及彼等之能量，故對于錯離子之光譜，完全不能解釋。

2. 關于磁性方面，除能確定未對電子以外，不可能預言或解釋其他磁性質。

諸理論之比較

26-16 CFT與MO兩方法之比較

欲較爲具體的比較晶體場及分子軌域兩方法，茲舉$[Fe(NH_3)_6]^{2+}$中Fe^{2+}離子（屬于d^6體系）爲特例而研討之。MO之處理，爲Fe^{2+}離子之$3d_{z^2}$、$3d_{x^2-y^2}$, $4s$，$4p_x$，$4p_y$，$4p_z$等軌域，與六氨分子之σ軌域所形成之適宜對稱軌域，相結合之。諸NH_3分子之σ軌域所有之六個電子對，在未進入$[Fe(NH_3)_6]^{2+}$離子之前，佔據六個鍵結σ MO。但彼等性質主要爲配基軌域特質。現Fe^{2+}離子之六個電子將配給尚未被佔之諸最低MO中，依彼等之能量由低而高爲順序，爲T_{2g}，E_g^*，A_{1g}^*，T_{1u}^*。依圖26-27所示，後二者之能量甚高於T_{2g}、E_g^*；又在眞正錯離子之基態中，此二者從未被佔據。故此六個d電子必須自行安排于T_{2g}及E_g^*諸軌域中。因之，最後之問題，與應用CFT及ACFT所處理者相同。即當六個配基在八面體之尖頂圍繞一金屬離子時，則此等d電子在金屬離子之諸d軌域（或幾爲純d軌域）間，應如何分布之？

總之，吾人可視CFT（及ACFT）完全集中注意於金屬離子d軌域，關於金屬之其他軌域及配基軌域則完全不談。顯然當吾人討論錯離子時，若金屬－配基相互作用不大，未涉及嚴重混合金屬與配基軌域時，此程序尚稱合理。此外，在CFT中，d軌域之岐裂僅靜電作用爲唯一原因，甚易處理；但MO理論顯示岐裂之因由，則較爲複雜。最後，吾人應用CFT時，並不企圖自基本原理以計算Δ值，而僅考慮其大小對體系之性質影響如何。

參 考 資 料

Ballhausen, C. J., *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962. The best book for the inorganic chemist who wants to learn the quantitative aspects of LFT. Also contains an excellent review of experimental data.

Dunitz, J. D., and L. E. Orgel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **2**, 1 (1960). Effects of electronic structures on molecular structures.

Dunn, T. M., in J. Lewis and R. G. Wilkins, eds., *Modern Coordination Chemistry*, Interscience, New York–London, 1960, p. 229. Survey of LFT.

Figgis, B. N., *Introduction to Ligand Fields*, Wiley, London, 1966.

George, P., and D. S. McClure, *Progr. Inorg. Chem.*, **1**, 38 (1959). Effects of crystal field splittings on thermodynamic properties of compounds.

Gray, H. B., *J. Chem. Educ.*, **41**, 2 (1964). Qualitative outline of the MO approach.

Griffith, J. S., *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, 1961. A comprehensive mathematical treatise.

Jørgensen, C. K., *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon, London, 1961.

———, *Progr. Inorg. Chem.*, **4**, 23 (1962). Authoritative article on nephelauxetic effects.

McClure, D. S., *Solid State Phys.*, **9**, 399 (1959).

Moffitt, W., and C. J. Ballhausen, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **7**, 107 (1956). Review of CFT.

Nyholm, R. S., *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 273. Electron configurations of transition metal elements.

Orgel, L. E., *An Introduction to Transition Metal Chemistry, Ligand Field Theory*, John Wiley, New York, 1960. A comprehensive, non-mathematical introduction to LFT.

———, *Quart. Rev.*, **9**, 422 (1954). Charge transfer spectra and some related phenomena.

第二十七章

π—受體 (π—酸)配基錯合物

d－族過渡金屬有一種特性，即能與下列分子或配基結合爲錯合物：(1)許多中性分子，例如一氧化碳，異腈化物（ isocyanide ），一氧化氮，以及膦、胂、銻、硫化物等之取代物。(2)含非局部性π軌域之各種分子，例如吡啶，2，2′－聯吡啶，1,10－啡囉啉（1,10-phenanthroline ）等。含1,2－二硫酮基（ 1,E－dithioketone group ）或1,2－二硫烯基（ 1,2－dithiolene group ）之配基，例如dithio maleonitrile anion。又某些鉑類金屬亦可與$SnCl_3^-$爲配基結合爲錯合物。關於本章所論之錯合物有甚多不同類型，其範圍可自二元分子化合物（ binary molecular compound ），例如$Cr(CO)_6$或$Ni(PF_3)_4$，經混合型，例如$Co(CO)_3NO$及$(C_6H_5)_3PFe(CO)_4$，而達錯離子，例如$[Fe(CN)_5CO]^{3-}$，$[Mo(CO)_3I]^-$，$[Vphen_3]^+$，$\{Ni[S_2C_2(CN)_2]_2\}^{2-}$等等。

許多此等錯合物中，其金屬原子之氧化態爲零，或爲低正值，或爲低負值。現時所論之配基皆具有一種特性，即彼等能穩定金屬離子之低氧化態。此一性質關乎下述事實，即此等配基中供電子之原子，除有孤立電子對之外，並有空軌域。此等空軌域可自金屬軌域，接受電子密度，形成一種π鍵結，以增強由孤立電子對之供出

所成之σ鍵結，故金屬原子之高電子密度——在低氧化態中必然現象——能因此被整體化的分散于配基上。配基接受電子密度於其低位π軌域中之能力，稱爲π酸度（π acidity）。酸度一詞係源于路以士觀念。

除本章所論錯合物外，有許多不飽和之有機分子及離子，亦能與低氧化態之過渡金屬，生成較安定或不太安定之錯合物。有些並可生成所謂π錯合物（π complex），將于次章討論之。如此分章各別討論，應屬正確；因就結構觀點而論，二者鍵結性質不同故也。本章所論之配基與金屬結鍵時，係利用σ軌域；行使其π酸度時，係利用π軌域此π軌域之節面（nodal plane）包含σ鍵之軸。而另一方面，在π錯合物中，配基則利用其π軌域，完成授予（donation）及逆接受（back-acceptance）等二種作用。所以，關於π錯合物，金屬原子係在配基分子面之外。而關於本章所論錯合物，金屬原子則在綫形配基之軸上或在平面配基之面內。

關于許多（雖非全部）錯合物之化合比量，可利用鈍氣形式論（noble-gas formalism）而預測之。即金屬原子之價電子數，加上配基σ電子對（pair of σ electrons）數，其和應等於次一鈍氣原子之電子數。

此爲一種簡單之就事論事法，以說明金屬原子之趨向，即充分利用其nd，$(n+1)s$，$(n+1)p$等價軌域（valence orbital），以與配基形成鍵結。此對於計劃新化合物，相當有用，特別是金屬之羰基化物，亞硝醯化物（nitrosyls），異腈化物（isonitriles）以及彼等之取代產物等等。但決非完全無錯。其對於聯吡啶及二硫烯等類配基，則完全失敗。又甚至羰基化物中亦有許外例外，例如$V(CO)_6$及安定之$[M(CO)_2(diphos)_2]^+$離子（M＝Mo，W）。

此等化合物有時雖然可能由金屬與配基直接結合製備之[2]但一般

而論則係間接法，製自其他化合物。Ni 最爲活潑，能直接與 CO，CH_3PCl_2，1,2－雙（二乙基膦）苯等結合。Co 及 Pd 亦可與後者結合，金屬 Fe，Co，Mo，W，Rh，Ru 等亦可與 CO 結合，但除 Ni 及 Fe 外，其他反應皆太遲緩無實用價值。

一氧化碳錯合物

一氧化碳爲最重要之π－受體配基。其許多錯合物有頗奇特之結構，並在工業上，以及催化與其他反應中，皆有重要性。所有過渡金屬除 Zr 及 Hf 外，皆至少有一種羰基衍生物爲已知。可能之情況，爲此等元素之羰基化物將係逐漸製出之。

27-1　二元分子之金屬羰基化物

茲將二元羰基化物及其若干性質，列于表 27-1 中。此類化合物皆爲忌水性，或爲可燃液體或爲易燃固體。彼等能溶于非極性有機溶劑，僅有少數例外。羰基釩（Vanadium carbonyl）對空氣頗敏感，羰基鈷類亦然。但其他羰基化物在空氣中則頗安定，尤其 VI 族及錄之羰基化物爲甚。液體 Fe(CO)$_5$ 及 Ni(CO)$_4$，因有高度毒性，且其蒸氣在空氣中能生成爆炸混合物，故必須謹愼處理之。又在有機溶劑中易被溴破壞。

製備。關于羰基化物之製備法甚多且頗多變化。僅四羰鎳（nickel

---

[1] J. Lewis and R. Whyman, J. Chem. Soc., 1965, 5486.

[2] J. Chaff, F. A. Hart and D. T. Rosevear, J. Chem, Soc., 1961, 5504.

tetracarbonyl)及五羰鐵能由極細金屬粉與CO直接作用製備之。前者能在正常溫度及壓力下獲得之。惟因其反應爲可逆者。

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$

故溫熱之即分解。然而此可提供爲製純鎳之一種方法。此方法爲蒂德(Mond)所發現，彼亦爲第一個羰基化物之發現者。此法現僅在南威爾斯(South Wales)之可里大(Clydach)運用之。五羰鐵則僅於昇高溫度及壓力下製得之。

八羰二鈷(dicobalt octacarbonyl)係在250 · · 300 大氣壓及120－200° 之下，以下列反應製備之：

$$2CoCO_3 + 2H_2 + 8CO = Co_2(CO)_8 + 2CO_2 + 2H_2O$$

其他二元 基化物可製自金屬鹵化物。普通方法係常將其散布于有機溶劑如四氫呋喃中，在200－300大氣壓下，溫度在300° 以上，並有還原劑存在之情況，再用CO處理之。多種還原劑曾被應用之——正電性金屬如Na，Al，Mg等，三烴基鋁(trialkyl aluminum)，銅，Ph_2CONa。應應之詳細過程尚未充分了解，但使用有機金屬還原劑時，似有不安定之過渡金屬有機衍生物之生成，爲中間產物。

基釩最易由下列反應裝得之。

$$VCl_3 + CO + Na(\text{過量}) \xrightarrow[120°\ 5000\ psi]{\text{二格林醚}}$$

$$[Na\ diglyme_2][V(CO)_6] \xrightarrow[50°\ 昇華]{H_3PO_4} V(CO)_6$$

錸及鉻等之羰基化物，可直接由CO與彼等之七氧化物或含氧陰離子之鉀鹽，在高壓力下作用而製得之。因在$Fe(CO)_5$中CO 不安定，故能發生交換反應，第VI族過度金屬之鹵化物與$Fe(CO)_5$作用，能生成該族之羰基化物。

$Fe(CO)_5$在羥類溶劑中行光解作用(photolysis)，可獲得

表27-1 較重要之二元羰基化物*

化合物	顏色及形態	熔點 °C	註釋
$V(CO)_6$	黑色晶體	在70°時分解，在眞空中昇華	順磁性(1e)；在溶液中爲黃橙色；與Na可生成$V(CO)_6^-$
$Cr(CO)_6$ $Mo(CO)_6$ $W(CO)_6$	無色晶體	在眞空中昇華	八面體結構；在空氣中安定；溶于有機溶劑；在180－200°時分解。
$Mn_2(CO)_{10}$	金黃色晶體	154－155；在眞空中昇華	在空氣中可緩緩氧化，在溶液則易氧化。在THF中Na可將其金屬－金屬鍵破裂，生成綠色$Mn(CO)_5^-$；鹵素與之作用生成$Mn(CO)_5X$。
$Re_2(CO)_{10}$	無色晶體	177；在眞空中昇華	在空氣中安定。其他性質類似$Mn_2(CO)_{10}$又$Tc_2(CO)_{10}$同此。
$Fe(CO)_5$	黃色液體	−20；b 103	紫外綫照射其石油溶液生$Fe_2(CO)_9$。
$Fe_2(CO)_9$	青銅色似雲母片狀	在100°分解	非揮發性，幾不溶于有機溶劑。
$Fe_3(CO)_{12}$	黑綠色晶體	約在~140°分解；在眞空中昇華並分解	溶于有機溶劑。化學活性較$Fe(CO)_5$爲強
$Co_2(CO)_8$	橙色晶體	51；眞空中昇華	對空氣敏感；特別在溶液中爲甚；在熔點時分解爲$Co_4(CO)_{12}$（黑色晶體，60°時分解）
$Ni(CO)_4$	無色液體	−25；b43	有毒，具霉臭；易燃並易分解爲金屬。

* 研究較少之羰基化物爲$Ru(CO)_5$及$Os(CO)_5$。X－射綫之研究顯示，文獻中所報告之$Os_2(CO)_8$及$Ru_2(CO)_8$爲三核物種，其化學式爲$[M(CO)_4]_3$；其他多核羰基化物爲$Co_4(CO)_{12}$及$Rh_6(CO)_{16}$。鉄之羰基化物類現尚不能確定其結構。已知許多二種金屬羰基化物（bimetallic carbonyl），例如，$(CO)_5MnRe(CO)_5$及$(CO)_5ReCo(CO)_4$。

雙核羰基化物（ binuclear carbonyl ）$Fe_2(CO)_9$，為橙色似雲母之片狀。至於綠色 $Fe_3(CO)_{12}$ 之最佳製法，為多核金屬羰基陰離子（ polynuclear carbonylate anion ）之酸化作用（acidification）（參閱後述）。此種陰離子則係由有機胺例如三乙胺，作用於 $Fe(CO)_5$ 而製得者。

含兩種金屬之羰基化物之普通製法，係採用製備第一個此類化合物，$\pi-C_5H_5(CO)_3MoW(CO)_3\pi-C_5H_5$，之方法。即鹵化羰與金屬羰基陰離子鈉鹽作用之。

金屬羰基化合物之結構現悉CO 分子可達成三種不同之結構功能，如圖 27-1所示。CO 基在末端者最為常見。雖然僅在少數例證中，有直接證明；但彼等含有M－C鍵而非M－O鍵，應無疑問。又在許多例證中，有直接證明M－C－O基為直線性。在多核羰基化物中，酮式或曰雙橋連 CO 基亦十分常見；但三橋連型僅於少數化合物中發現之。在多核羰基化物之結構中，金屬－金屬鍵亦為重要部分，故若干此種化合物，皆為金屬原子群化合物之優良例證。

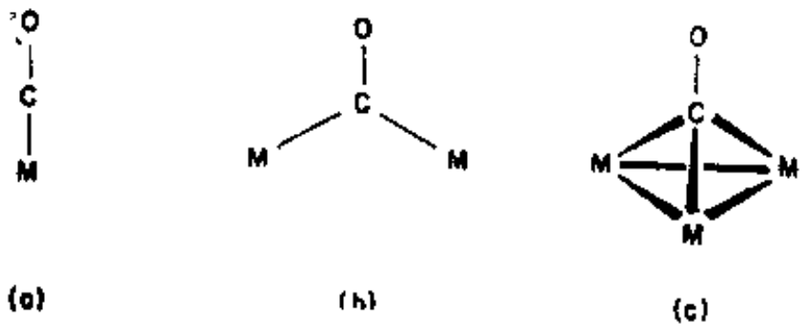


圖 27-1　金屬－CO 連結之三種類型：(a)末端 CO 基；(b)酮式或雙橋連型 CO基；(c)三橋連型 CO基。各種綫之描繪主要供目視及指示鍵之位置，但彼等並不指示鍵級。

關於金屬羰基化物中之鍵結情形，將於敍述其結構後詳細討論之。

然而，欲討論結構之關係，必先對於有關鍵結問題之一種情景，予以了解。金屬原子有九個價軌域（nd^5，$(n+1)s$，$(n+1)p^3$），在金屬羰基化物及其相關化合物中，彼等顯示強烈趨勢將全部價軌域用于結鍵。純爲簡便且不擬描述電子之實際分布計，吾人假定，在末端MCO基中，CO 供出2個電子給金屬的一個空軌域；而在橋連之M(CO)M基中、吾人則假設每一M－C鍵，皆係由金屬一個電子與碳一個電子所構成。於是在$Fe(CO)_5$中，5個軌域用于Fe－C之σ鍵，其電子“源于”CO基；而所餘之四軌域包含“鐵電子”，此亦能被用於π鍵結。因末端CO 基係供出電子對，故若金屬原子初爲奇數電子時（例如Mn，Co等），則任何單核羰基化物$M(CO)_n$，將仍具有一個未對電子。爲應用此電子於鍵結，$M(CO)_n$單元幾乎必然與他者結合，而生成金屬－金屬鍵。唯一例外，爲$V(CO)_6$，蓋其立體因素可阻止二聚作用故也。上述論斷關于應用所有金屬軌域於結鍵一節，實際上爲前述之“純氣形式論”，再作一次有系統之解釋。

單核羰基化物（monoclear carbonyl）。茲將已確定者及其可利用之結構數據，列於表27-2中。八面體，三角雙角錐形，四面體等三種結構類型，將於此等羰基化物之衍生物中，以及等電子物種中，一再遭遇之。例如，羰基陰離子，鹵化羰，亞硝醯類等等，將討論于後。

二核羰基化物（binuclear carbonyl）。茲將數種重要結構列于圖27-2中。$Mn_2(CO)_{10}$之結構亦見於$Tc_2(CO)_{10}$及$Re_2(CO)_{10}$中。此等二聚分子僅以金屬－金屬鍵結合，並無橋連之CO基。而另一方面，在$Fe_2(CO)_9$中則有二橋連CO基存在，但亦有Fe－Fe鍵，因其分子無未對電子且Fe－Fe 距離甚短之故。至於$Co_2(CO)_8$，在晶體狀態時，其結構主要與$Fe_2(CO)_9$相同，僅失去一個橋連之CO基。因Co 原子較Fe 原子已經多一個電子，故橋連CO 基所供出二

個電子已不需要。由于$Co_2(CO)_8$分子爲反磁性且Co原子爲閉合者顯示亦有金屬－金屬鍵。

表 27-2 單核羰基化物之結構

化 合 物	結 構	M－C鍵長 A[a]
$V(CO)_6$	八面體（?）	———
$Cr(CO)_6$	八面體	1.92 ±0.04
$Mo(CO)_6$	八面體	2.06 ±0.02[b]
$W(CO)_6$	八面體	2.06 ±0.04[b]
$Fe(CO)_5$	三角雙角錐體[c]	1.797±0.015（軸上）
		1.842±0.015（三角上）
$Ni(CO)_4$	四面體	1.84 ±0.04

[a] 所列差異爲標準偏差（ standard deviation ）。其眞實值約爲70％ 應在此範圍內約99％ 應在三倍之此範圍內。

[b] 關于$Mo(CO)_6$之討論，請參關章末之參考資料 11 。關于$W(CO)_6$中距離可能較所列者之偏差更大。

[c] M. I.Davis and H. P. Hanson, J. Phys chem. 69, 3405 (1965)；電子繞射：C－O＝1.136±0.003A 作者並用MO理論，說明軸－三角鍵差（ axial-trigonl bond differences)

所奇者何以$M_2(CO)_{10}$二聚分子無橋連，而$Co_2(CO)_8$則有之。此並無定性之理由 足以解釋何以前者之橋連結構，如$(OC)_4M(CO)_2M(CO)_4$（有一個M－M鍵），應屬不安定者。亦無任何定性之理由，足以解釋何以圖 27-2 所示$Co_2(CO)_8$ 無橋連結構，而不能夠安定存在。事實上，後者結構爲D_{3d}對稱，在溶液中

顯然能與橋連結構平衡存在[3]。此外，八羰鈷之取代物，如 $Co_2(CO)_7(PPh_3)$[4] 及 $Co_2(CO)_6(PPh_3)_2$[5] 等，亦現示無橋連結構，而只是導自前述未經取代之羰基化物。

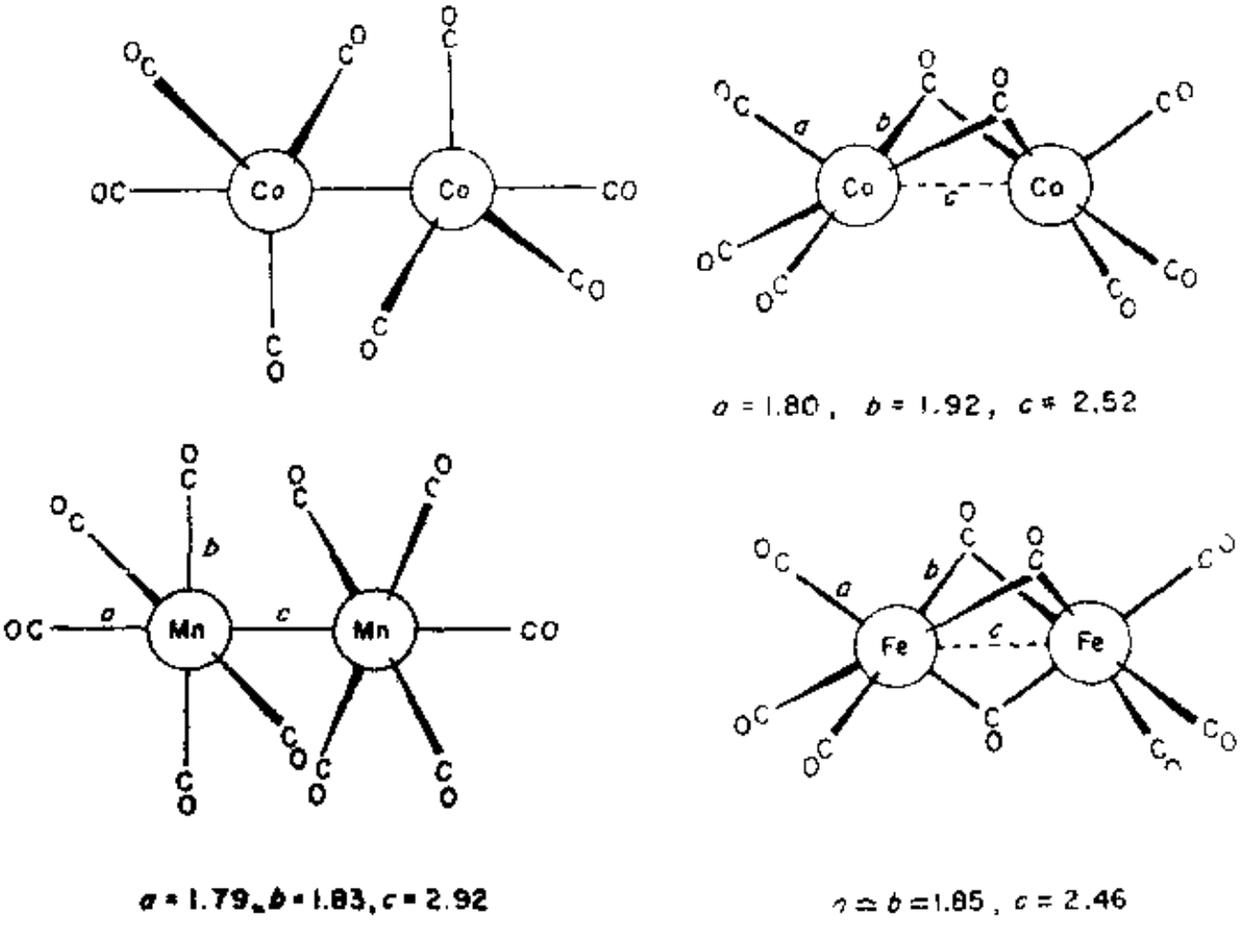


圖 27-2　若干二核羰基化物之結構；$Co_2(CO)_8$ 係在晶體狀態，於近期發表者（G. G. Summer, M. P. Klug and L. E. Alexander, Acta Cryst, 17, 732(1964)）注意 $Mn_2(CO)_{10}$ 之左右交錯組態（D_{4d} 對稱）亦適用于 $Fe_2(CO)_9$（D_{3h} 對稱）。關于 $Co_2(CO)_8$ 在溶液中無橋連結構係由紅外綫光譜推斷者。

[3] K. Noack, Helv. Chim. Acta, 47, 1555 (1964).

[4] G. Bor and L. Marko, Chem, and Ind., 1963, 912.

[5] O. Vohler, Chem, Ber., 91, 1235 (1958).

三核（ Trinuclear ）及較高之多核羰基化物（ polynuclear carbonyl ）。關於三核分子可預期其爲直綫結構或環狀結構。$Os_3(CO)_{12}$ 已明瞭其爲無橋之環狀結構（圖 27-3a）[6]。此物質曾歷經頗久被認爲係 $Os_2(CO)_9$。雖有可能，但現尚不能證明其存在。$Ru_3(CO)_{12}$ 亦有類似情形。

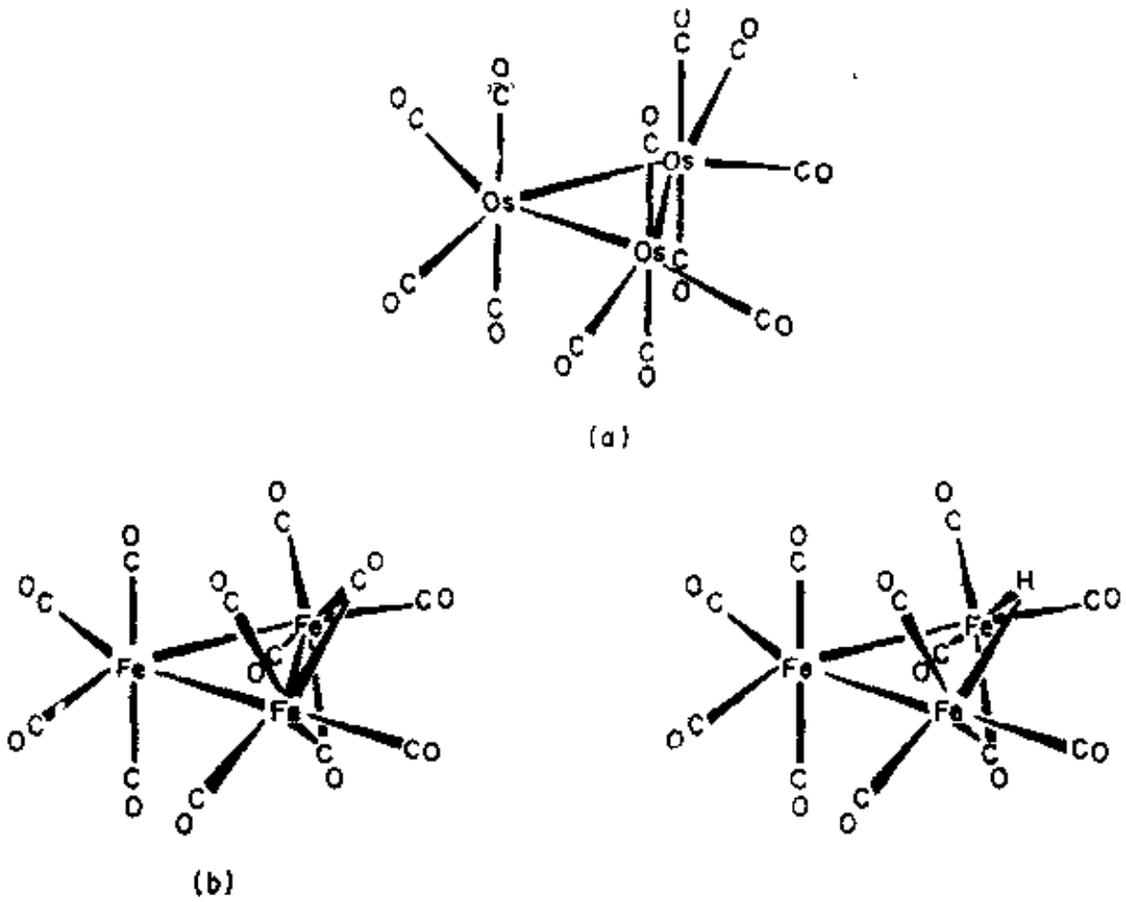


圖 27-3 (a) $Os_3(CO)_{12}$ 之三核結構，$Ru_3(CO)_{12}$ 同此。(b) $Fe_2(CO)_{12}$ 結構之建議，爲基于〔Et_3NH〕〔$HF_2(CO)_{11}$〕中陰離子結構(c)而定。注意(b)及(c)二者皆能視爲自 $Fe_2(CO)_9$ 導出。前者係一個橋連 CO 基被 $Fe(CO)_4$ 取代。後者係第二個CO基被 H^- 取代。

[6] E. R. Corey and L. F. Dahl, Inorg. Chem., 1, 521 (1962).

關于 $Fe_3(CO)_{12}$ 之結構爲一困難課題。最初以 IR 光譜爲基礎認爲係直綫結構，並有不完全之 X－射綫研究支持此說。後來 X－射綫之研究，雖然因結晶之不規則妨碍 CO 基之定位，但似應爲環狀結構。較近期之莫士包耳光譜（Mossbauer spectrum）（參閱1042頁）及進一步之 IR 研究，則贊同直綫模式。完全確證雖然仍嫌不夠，但以 $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ 離子之已知結構爲準，制定一種類似結構，使能適應現知之數據[7]。茲將 $Fe_3(CO)_{12}$ 及 $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ 二者之結構列舉如圖 27-3b 及 3c。彼等皆導自 $Fe_2(CO)_9$ 之結構，$Fe_3(CO)_{12}$ 係將 $Fe_2(CO)_9$ 之一個橋連 CO 被一個 cis-$Fe(CO)_4$ 所取代而成。至於 $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ 則係第二個 CO 被一個對稱的橋氫原子所取代而成（參閱後述）。此種關於 $Fe_3(CO)_{12}$ 之主張，適用于固態 IR 光譜，因譜中顯示橋連及非橋連兩種 CO 基故也。其亦可滿足莫士包耳光譜，其譜中顯示有二類 Fe 原子存在[8]。一類爲兩個 Fe 原子爲眞正四極岐裂（quadrupole splitting），與在 $Fe_2(CO)_9$ 中之方位相似。而另一 Fe 原子岐裂甚小，爲八面體環境所致者。

鈷可構成四核羰基化物 $Co_4(CO)_{12}$，其四個 Co 原子構成四面體。在其晶體中[9a]有一個 $Co(CO)_3$ 及三個 $Co(CO)_2$ 基，其四面體有三個楞上各有一酮型橋。而紅外綫之研究，明示其在溶液中[9b]之結構如圖 27-4a。

銠（Rhodium）可構成多核羰基化物 $Rh_6(CO)_{16}$，其結構如圖

---

[7] L. F. Dahl and J. F. Blount, Inorg. Chem., 4, 1373 (1965).

[8] N. E. Ericksen and A. W. Fairhall, Inorg. Chem., 4, 1320 (1965).

[9a] L. F. Dahl, 私人文件

[9b] D. L. Smith, J. Chem. Phys., 42, 1460 (1965).

27-4b所示[10]。諸Rh原子組成一個八面體。每一Rb 原子上連兩個末端CO基，又在八面中之四個面上，各有一個三橋連CO基(triply bridging CO group)。另一種含三橋連CO基之化合物，爲三核之$(\pi\text{-}C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$，但亦有數種其他物種，有類似之可能性，例如$(C_6H_6)_3Co_3(CO)_2^+$等。

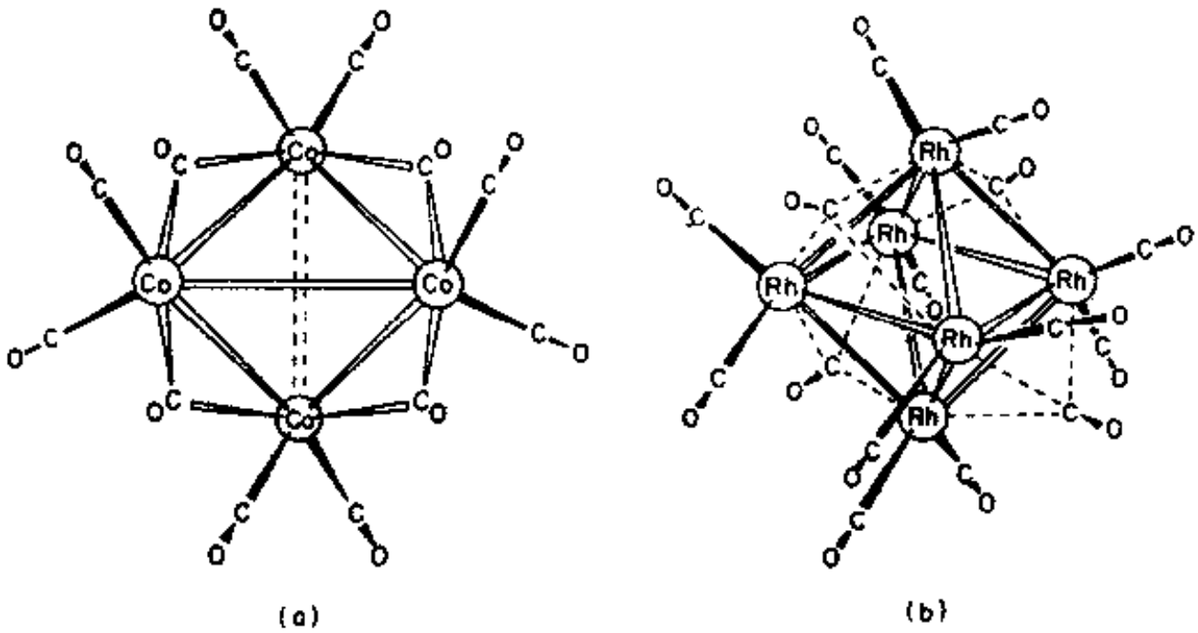


圖27-4 (a)$Co_4(CO)_{12}$在溶液中之D_{2d}結構，係基于其紅外綫光譜而建議。(b)$Rh_6(CO)_{16}$之結構(T_d對稱)，完全由X－射綫晶體學所測定。

鍵結(Bonding)。一些具有高原子化熱(heat of atomization)(～100kcal/mole)之難熔性金屬，能與安定分子如CO，結合爲穩定之分子化合物；此種現象自表面觀之，確令人驚異，尤其是在結合之分子中，CO分子保持其獨立性，更爲奇特。並且

---

[10] E.R.Corey, L.F.Dahl and W.Beck, J.Amer.Chem.Soc., 85, 1202 (1963).

已悉 CO 之簡單路以士鹼性（供電子能力）可以不計。至於有關之解釋，將着眼於M－CO鍵之複鍵性，因關于此種鍵性之事證甚多，且有些已達半定量性故也。

關於鍵結情形，固然可用 27 - Ia 及 27 - IIa兩式之共振以論定之，

$$\bar{M}-\overset{+}{C}\equiv O: \leftrightarrow M=C=O:$$

（27 - Ia）　　（27 - Ib）

但分子軌域表示法應爲較詳細，清晰，並可能較爲精確（參閱第904頁）。其MO圖形如下：首先有一主要重疊，即已填電子之碳 σ 軌域與金屬之一個空 σ 軌域重疊（圖 27 - 5a ）次有一主要重疊，爲已填電子之 $d\pi$ 或 $dp\pi$ 混成之金屬軌域與 CO之空反結鍵 $p\pi$ 軌域重疊（圖27 - 5b ）。由于金屬電子移向CO軌域，促使CO整體爲負性，因之增加碳 σ 軌域之鹼性；同時電子移向 σ 鍵中金屬，則促使CO 爲正性，因之，增進 π 軌域之接受強度。故此種鍵結機構（ bonding mechanism ）爲合作性的。於是終達一情況，即生成 σ 鍵之效應可增強 π 鍵結，反之亦然。於茲另可注意者，爲偶極矩之研究，知M－C鍵矩極低，約爲0·5D，認爲甚接近電中性。

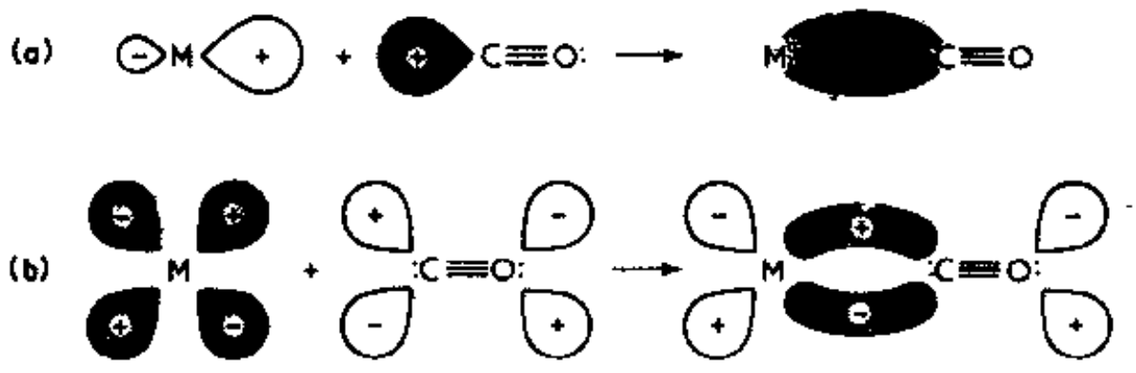


圖27 - 5　(a)利用C原子上未共用電子對，生成金屬←碳 σ 鍵。
(b)金屬→碳 π 鍵之生成。爲清晰計 CO 上之其他軌域皆未繪出。

說明M－CO 鍵之複鍵性之物理證據，主要途徑爲鍵長度及振動光譜。依前述鍵結情形，當自M至CO之逆供出作用（ back donation ）程度增加時，M－C鍵卽變爲較強，而C≡O鍵則變爲較弱。因之，複鍵性之證明，必須其M－C鍵應較M－C單鍵爲短，其C－O鍵應較C≡O叁鍵爲長。事實上，能自CO鍵長上獲得之參考極少，其原因係鍵級在2～3範圍內，CO 鍵長度對于鍵級不夠敏感，曾繪于圖4-3中（第121頁）。CO本身之鍵長爲1.128A，而金屬羰基化物分子中CO鍵長～1.15A。由于改變較小及各距離之不準度～0.02A，此改變情形範圍內，其感度頗高，可能每單位鍵級有0.3－0.4A距差，[11] 所以自此種數據，對於複鍵性應爲優良證據。然而，利用此種準則有一困難，卽零價之金屬不能構成M－C單鍵，因而對於此種鍵長之估計自屬困難。用間接方法——雖獲有合理結果，但正確性常有疑問——，曾將Cr^0，Fe^0，Ni^0 等等者估計之，自此等結果推斷，彼等羰基化物中M－C鍵，約較其單鍵短0.15－0.30A。近期曾由較爲直接並可靠之方法，以估計M－C鍵之縮短情形，茲解釋於次。

欲估計金屬－碳鍵縮短度，吾人所測定M－CO 鍵之分子中，同時含有其他單鍵M－X。於是，利用X之共價半徑（已知），若C係應用 *sp* 混成軌域時，可估計出C之單價共價半徑爲0.70A（ *sp* 混成之 *s* 性質較大，可使半徑較 sp^3 者短0.07A ）。在此分子中 M－CO 單鍵長度卽可估計，並與測定值比較之。所遺憾者，爲甚少數據能順利適用於此項目的，但圖27-6中所列數據，能適於解釋此項討論。

在Mo（dien）（CO）$_3$ 中，因胺之N原子乏可用于 π 鍵結軌域，

---

[11] F. A. Cotton and R. M. Wing, Inorg. Chem., 4, 314 (1965).

故以Mo－N鍵長度之平均值代表Mo－N單鍵。當 sp^3 N 之共價半徑（～0·70 A）被減去，另加上 sp^3 C之共價半徑（適亦爲0·70A），則Mo－CO單鍵長度應爲2·32±0·02A，爲測定值爲1·94±0·01A，證明有頗甚之Mo－C π鍵結。同理，在（π－C_5H_5）Mo（CO）$_3$ C_2H_3中，Mo－C_2H_5之距離，減0·77A（sp^3C之半徑）加0·70，得2·32±0·04A爲單鍵長度。而測定值爲1·97±0·03A，差距甚大，證明有相當之π鍵結。關于此二種情況在數字上、相符良好，甚能滿足上述論斷，並更可增強此論斷。

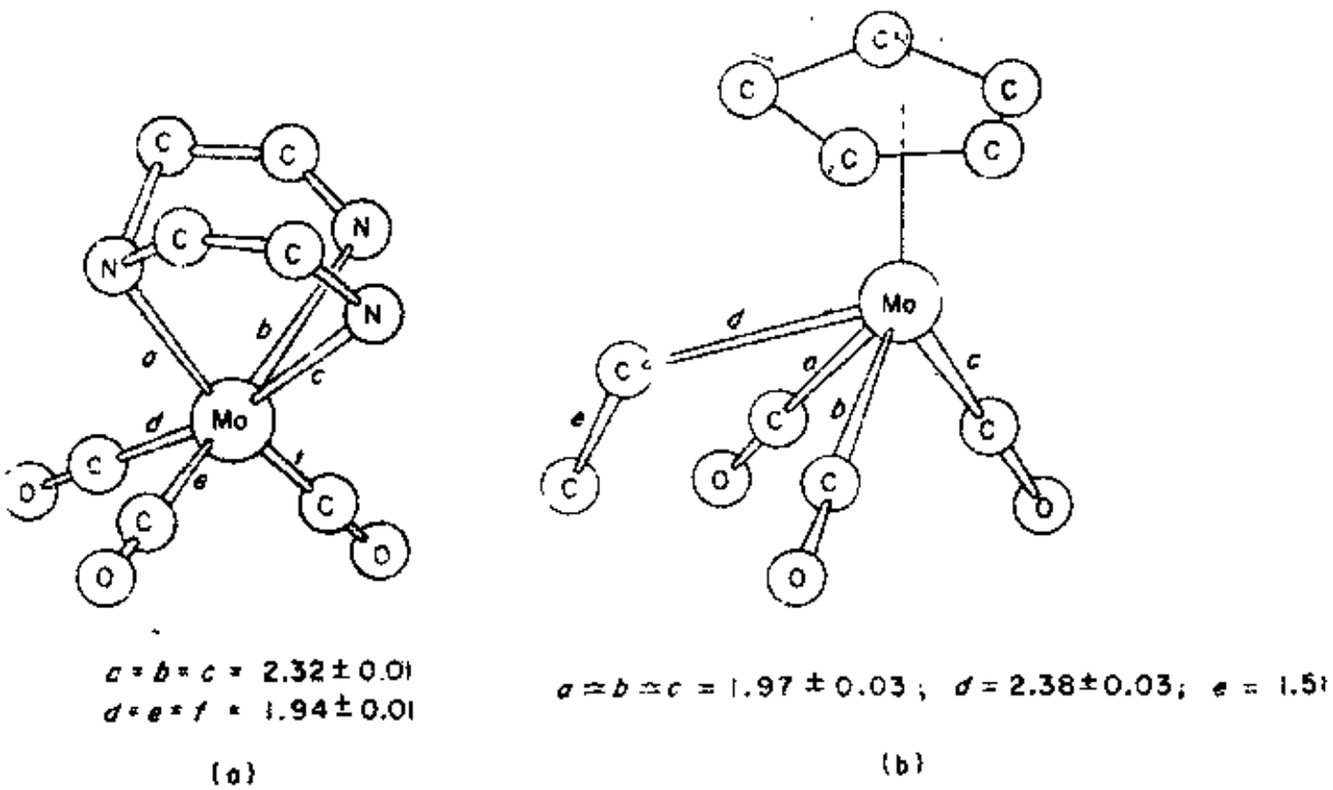


圖27-6　(a) *cis*-Mo（dien）（CO）$_3$之分子結構。
(b) π－C_5H_5Mo（CO）$_3$ C_2H_3之分子結構。

自金屬羰基化物之紅外光譜，可能將M－C之複鍵性，極直接的推斷其存在，甚或半定量的推斷其大小。茲作較完整之討論如下。此舉研究 CO 之伸縮頻率而不研究MC者，反甚易完成之。因前者可生成

強銳譜帶(strong sharp bond)，易與分子之所有其他振動方式區別之。而MC之伸縮頻率在同範圍內尚有其他類型之振動（例如MCO彎曲），所以不容易指定所謂"MC伸縮方式"是否眞正純MC伸縮振動。自C－O振動性質以推斷M－C鍵級，僅由於假設C原子價不變，即M－C鍵級之增加數，必須等於C－O鍵級之減少。此遂導致CO振動頻率降低（見第120頁）。

將羰基化物分子中CO伸縮頻率，與CO本身之伸縮頻率直接比較，可獲一些定性上之有用結論。CO分子之伸縮頻率爲2143cm^{-1}。而在中性金屬羰化物分子中之末端CO基，則爲2125－1900cm^{-1}範圍，證明其CO鍵級降低。當有些變化係增加M－C逆鍵結（back-bonding）幅度時，則CO頻率能轉變爲更低之數值。因之，設有些CO基被配基取代，而此等配基僅有較低（或可忽略）之逆接受能力（back-accepting ability）時，則其餘之CO基必自金屬接受較大幅度之$d\pi$電子，以避免負電荷積聚於金屬原子之上。譬如，$Cr(CO)_6$之頻率爲～2100，～2000，～1985等（正確數值可因相及溶劑而變），但若有三個CO被胺基取代時（胺基本質上無π接受能力），如Modien（$CO)_3$之同類物（圖27-6），其CO伸縮方式有二類，頻率爲～1900及～1760cm^{-1}。同理，當吾人由$Cr(CO)_6$推論到等電子之$V(CO)_6^-$時，必自金屬原子移去更多之負電荷，曾在～1860cm^{-1}發現一譜帶，與$Cr(CO)_6$中在～2000cm^{-1}所發現者相符。關於此種傾向，茲另舉一系列等電子物種之IR－活性之CO基伸縮頻率，以解釋之，即：$Ni(CO)_4$（～2060）；$Co(CO)_4^-$，（～1890）；$Fe(CO)_4^{2-}$，（1790）。（關于陰離子物種將於次節詳述之）。反之，若一種變化係抑制電子自金屬轉移至COπ軌域時，例如置一正電荷於金屬上，將使CO頻率上昇，此種效應曾於數種例證中見之，下列可爲代表：

$Mn(CO)_6^+$ ～2090　　$Mndien(CO)_3^+$, ～2020, ～1900*

$Cr(CO)_6$, ～2000　　$Crdien(CO)_3$, ～1900, ～1760

$V(CO)_6^-$, ～1860

關于M－Cπ鍵結，欲自振動頻率獲得半定量之估計，則必須對於CO伸縮方式，作一近似之動態分析，因之導出CO基之力常數(第120頁)。此雖不困難[12]，但程序中包含若干原理，本書未予解釋，亦非必要條件。故不詳述，僅作簡單例釋。

關于*cis*-$ML_3(CO)_3$類型之分子，*cis*-Modien$(CO)_3$可爲一例。每個CO基享用兩個金屬$d\pi$軌域，CO基及其反位之配基自此$d\pi$軌域接受電子。在六羰基化物中(L=CO)，每一$d\pi$軌域對于所有六配基之貢獻相等。由于有三$d\pi$軌域(參閱第853頁)，每軌域含一個電子對，設$d\pi$電子被充分利用，對於每M－C,至多能有一個π鍵之$\frac{1}{2}$。現在若*cis*-$ML_3(CO)_3$中L代表不能接受$d\pi$電子者，則每－CO可接融全部(三對)d·電子之$\frac{1}{3}$。如此,若$d\pi$電子完全進入π鍵結，則每一M－C對將有一個整π鍵。在上述各例中，假定金屬$d\pi$電子充分參予作用，則M－C鍵級可自$M(CO)_6$之1.5升至*cis*-$ML_3(CO)_3$之2.0，此處L中之原子無π－受體軌域(π-acceptor orbital)，例如脂肪族胺基之氮原子。在上述二種例證中，CO之鍵級將分別變爲2.5及2.0。自有機分子中有關CO基之數據，可估計出當CO鍵級改變0.5時，其力常數將有～3.4 md/A之改變。在Mdien$(CO)_3$分子中曾發現CO之力常數爲3.4±0.4 md/A，小于相當之$M(CO)_3$分子中的CO力常數。是以此等數據，對于M－Cπ鍵結中金屬$d\pi$電子之廣泛而完全的參予作用，爲甚佳之證明。

---

[12] F. A. Cotton, Inorg. Chem., 3, 702 (1964)，以及脚註 11.

紅外光譜。因爲金屬羰基化物及其衍生物之 CO 伸縮頻率，測定與解釋皆易；故在研究金屬羰基化物方面，測定此等頻率爲非常簡單有效之物理工具。有時雖係獲得拉曼光譜數據並同等重要；但除少數簡單分子外，幾乎全部數據，係得自紅外光譜。

利用紅外光譜數據，能推斷M－C鍵結中之變化，前已述之。其並具有純實驗性用途，例如尋求反應程序或檢定樣質等，皆雖屬重要，但振動數據尚有第二種重要用途，即推定分子結構。此可經兩途徑爲之，一者爲依據發現譜帶之頻率範圍；另者爲依據所觀察之譜帶數目及相對強度。然而，有數因子影響 CO 伸縮頻率，故解釋推斷應審愼爲之，常須間接數據爲助。

茲有一特別重要之注意事項，即 CO 之伸縮頻率有相當之溶劑位移（ solvent shift ）現象[13]，（亞硝醯化物中之NO頻率亦有此現象，將討論於後）。所以需用非極性溶劑，例如己烷。

因爲雙橋連之 CO基與有機酮基（其 CO基具有雙鍵）相似，預期其伸縮頻率，應較其同分子或相似分子之末端 CO基者，降低頗多，即 1700－1850 cm^{-1}。所以，設若已知末端 CO 頻率，並未因許多非－π－接受配基（ non-π-accepting ligand ）存在，或金屬上有負電荷存在，使頻率降低至此範圍時，則在此範圍內譜帶之出現，可視爲有酮式橋連存在之指標。例如，圖 27-7 所示 $Fe_2(CO)_9$ 及 $Os_3(CO)_{12}$ 之光譜，後者不含橋連基（參閱圖 27-3b），有四個 CO帶，皆在末端 CO範圍內；而 $Fe_2(CO)_9$ 不僅在末端 CO 範圍內，有兩個譜帶；並在橋連範圍（～1800 cm^{-1}，固態）另有一譜帶。因無理由解解釋末端頻率有如此之低，故可推斷有一個或多個橋存在。應屬當然（參閱圖 27-2）。

---

[13] W. Beck and K. Lotes, Z. Naturforsch, 196, 987 (1964).

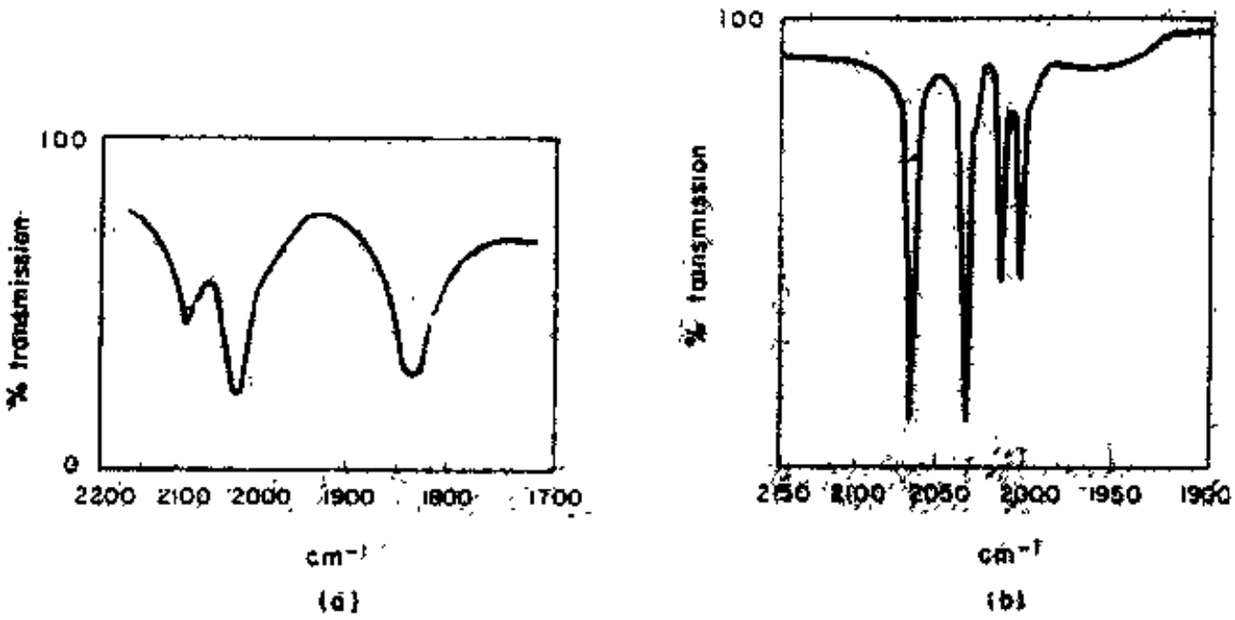


圖 27-7 CO 伸縮範圍之紅外光譜(a)固態 $Fe_2(CO)_9$，(b) $Os_3(CO)_{12}$ 溶液。注意溶液之光譜甚銳。大多數適用光譜皆在非水溶液劑中或氣相中獲致者。

藉觀察分析紅外光譜中 CO 帶之數目，以推斷結構；爲一種普通並有用之方法。惟如欲避免誤差，尙需要有相當程度之經驗及判斷力。其程序爲首先自對稱之數學及物理需要，決定每一可能結構中[14]應有若干CO伸縮譜帶，出現於紅外光譜內。其次將實驗觀察之所得，與預定之結構相比較。凡預定者與實驗結果不符時，皆予剔除；如情況順利，將僅剩餘一種可能的結構。在實施此程序時，應適切注意譜帶變弱或重疊等可能性，以考慮其正確模式。設將各譜帶之近似力常數[14]及相對強度，[15] 亦予考慮之，則常能增加上述程序之可靠性。

---

[14] 關于如何作業之解釋，請參閱 K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and coordination Compounds, Wiley, New York, 1961.

[15] L. E. Orgel, Inorg. Chem., 1, 25 (1962).

茲以$ML_2(CO)_4$ 分子之順及反異構物爲例，以解釋上述程序。圖27-8爲僅考慮分子的$M(CO)_4$部分之對稱時，顯示CO 伸縮振動種種近似方式，並指出何者將吸收紅外輻射。當$L=(C_2H_5)_3P$時，能將其兩種異構物分離之，其一者具有四個紅外譜帶(2016，1915，1900，1890 cm^{-1})，爲順一異構物，而另者僅有一個強譜帶(1890 cm^{-1})，是爲反一異構物。

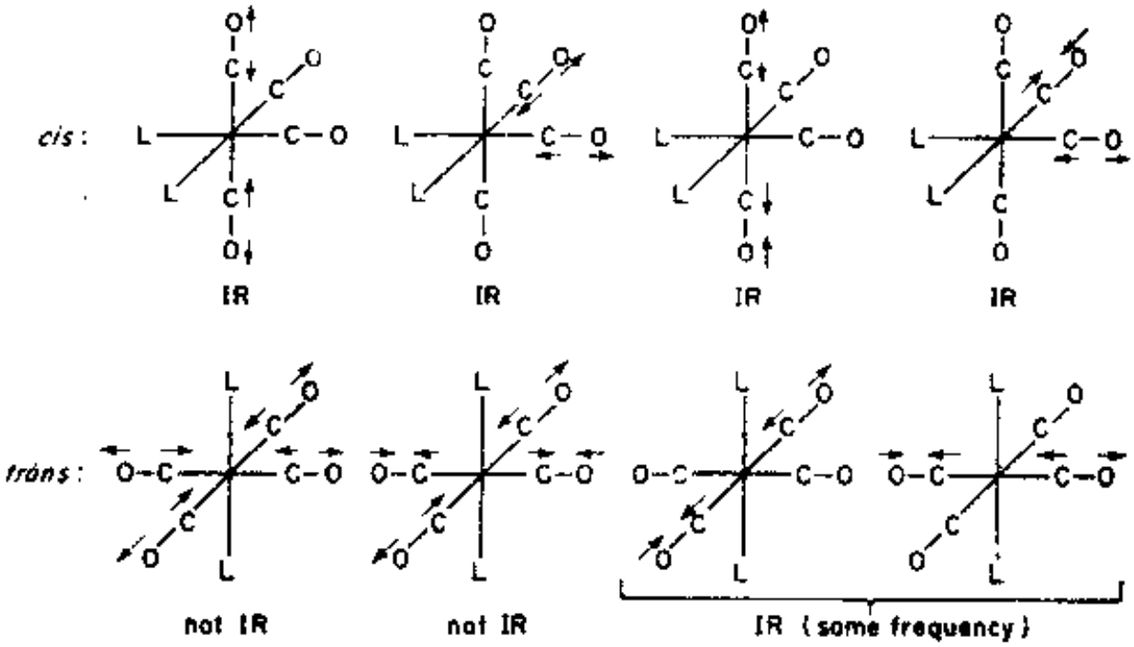


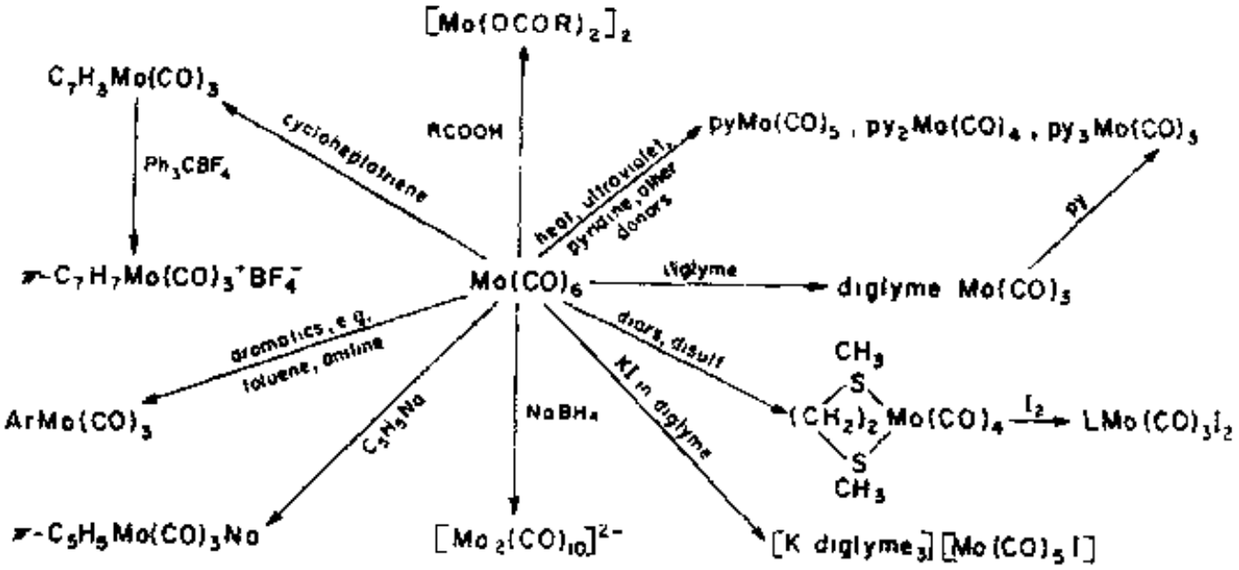
圖27-8 圖示*cis*及*trans*-$ML_2(CO)_4$分子之CO伸縮振動方式。關于*cis*異構物，所有四者顯然皆能吸收紅外輻射。關于trans-異構，有兩個相類且具相同頻率者，形成一種同能振動，僅此者能吸收紅外輻射。

另應注意者，若三核羰基化物中有兩個$M(CO)_4$基，僅以重金屬原子相連接時，因二者之CO伸縮移動之間無重大關聯，即應有*cis*-$ML_2(CO)_4$分子之4—帶光譜(4-band spectrum)。圖27-7之$Os_3(CO)_{12}$即有此種性質。

圖27-4a所示$Co_4(CO)_{12}$之CO 基排列，即由紅外光譜所決

定者。[9]此可爲上述程序之運用及技巧的一種最佳例證。

最後吾人論及最簡單情況，即在八面體分子中有兩個CO（或NO）基存在。設兩基在反位時，由于兩基之反對稱之耦合伸縮．致在紅外光譜中僅有一個CO帶（例如 *trans*-〔Cr(CO)$_2$(diphos)$_2$〕）。



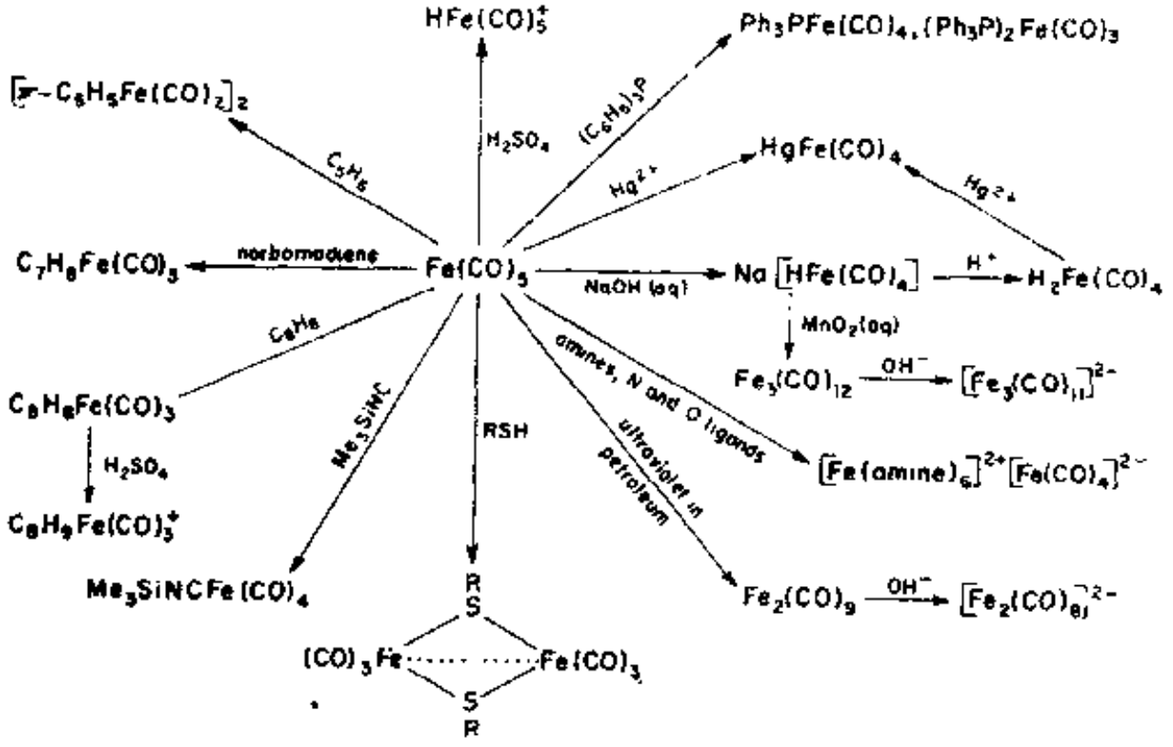


圖 27-9　鉬及鐵之羰基化物若干反應

但若彼等爲順位時（如在 *cis*- $M(NO)_2L_4$ 錯合物中），則對稱組合及反對稱組合二者皆引起紅外吸收，遂觀察到兩個強譜帶。

反應。羰基化物數目甚多，其反應之種類及數目亦極繁多，致僅能敍述其反應之少數類型。圖 27-9 係關於 $Mo(CO)_6$ 及 $Fe(CO)_5$ 等廣泛化學中標準反應，其他例證將於依次各章論述之。

羰基化物最重要之普通反應，爲 CO 基被其他配基所取代。彼等可爲獨立之供電子分子，而本身又具有相當之間接受能力者，例如 PX_3 PR_3，$P(OR)_3$，SR_2，NR_3，OR_2，RNC 等等，以及不飽和有機分子如 C_6H_6 或環庚三烯（cycloheptatriene）。後者之衍生物將于次章各別討論之。

另種重要之普通反應，爲與鹼（OH^-，H^-，NH_2 等）作用，可導出金屬羰基陰離子，將於次節討論之。

與其他 π —酸配基所發生之許多取代反應，雖需加熱進行之（對于低反應性之羰基化物，有時溫度需高達 200°），但於製備某特別產物時，光化學方法常係較適宜者。[17] 例如 $Fe(CO)_5$ 與三苯膦（triphenolphosphine）或三苯胂（triphenolarsine）（L）之熱反應，生成混合物，而光化學則能獲得十分簡單之 $Fe(CO)_4L$ 及 $Fe(CO)_3L_2$。[18] 又錳之羰基化物及 π-$C_5H_5Mn(CO)_3$ 對于取代反應，常抗阻頗甚，但前者在照射之下，則可生 $[Mn(CO)_4PR_3]_2$。[19] $Mo(CO)_6$ 及 $W(CO)_6$ 與乙炔及烯屬所構成之錯合物，爲一種極快之光化學產物，相信 $M(CO)_5$ 基爲發動物種（initiating species）

---

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

[17] W. Strohmeier, Angew. Chem. (Internat.), 3, 730 (1964). D. T. Thompson, J. Organomet. Chem., 4, 74 (1965).

[18] J. Lewis, et al., J. Chem. Soc, 1964, 2825.

[19] A. G. Osborne and M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc, 1964, 634.

又甚至無其他配基存在，當Cr，Mo，W等之六羰基化物在不同溶劑中被照射時，可發生鮮明之黃色溶液。[20] 金屬羰基化物在有機鹵化物例如CCl_4存在之下，對于甲基2-甲基丙烯酸基（methyl methacrylate）及其他單聚物之自由基聚合作用，可被用作發動劑。[21]

關於金屬羰基化物反應之動力學及機構上之研究，主要爲CO之交換過程[22]。一般而論，此等反應之發生似爲S_N1機構，但知有若干特殊例外。在普通過程中，交換率—及一般之反應性——與M—Cπ鍵結幅度，能有聯帶關係。例如，$XMn(CO)_5$（X＝Cl，Br，I）之CO交換率有二主要特性。(1)在各種情況下，四個CO較第五個交換快速。此歸因于CO在X之反位，具有較大之M－Cπ鍵結，蓋X之間接受較CO爲差故也。(2)所有交換率皆爲Cl＞Br＞I順序。此亦爲X之負電性降低順序，亦意指金屬上之部分正電荷（partial positive charge）降低順序，故爲M－Cπ鍵結之增加順序。

27-2　金屬羰基陰離子及羰氫化物（carbonyl hydrides

海貝爾（Hieber）對于羰基化物化學，曾有很多的重要貢獻。彼首先證明五羰鐵以鹼溶液處理時，溶解生成黃色溶液，內含$HFe(CO)_4^-$離子，酸化之可生成一種熱不安定之氣體$H_2Fe(CO)_4$：

---

[20] I. W. Stolz, G. R. Dobson. and R. K. Sheline, Inorg. Chem., 2, 1265 (1963); G. R. Dobson, et al., Inorg. Chem., 1, 526 (1962).

[21] 參閱 C. H. Bamford and G. C. Eastmond, Ann. Rep. Chem. Sec., 1963, 92.

[22] F. Basolo and R. G. Pearson, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 3, 68 (1961).

大多數羰基化物可用于製備金屬基陰離子。惟有些此類陰離子經酸化時，並不生成氫化物，Mn，Re，Fe，Co 等之羰基離子，即係如此。

金屬羰基陰離子製備方法甚多——以鹼金屬氫氧化物之水溶液或酒精溶液處理羰基化物；或以胺類，亞碸類（sulfoxides）或其他路以士鹼處理羰基化物；或以鈉將金屬—金屬鍵破裂之；或爲特殊情況，以羰基化物與鹽類在醚類中回流（reflux）之。茲舉例解釋上列製法如下：

$$Fe(CO)_5 + 3Na(OH)(aq) = Na[HFe(CO)_4](aq) + Na_2CO_3(aq) + H_2O$$

$$Co_2(CO)_8 + 2Na/Hg \xrightarrow{THF} 2Na[Co(CO)_4]$$

$$Mn_2(CO)_{12} + 2Li \xrightarrow{THF} 2Li[Mn(CO)_5]$$

$$Mo(CO)_6 + KI \xrightarrow{diglyme} [K(diglyme)_3]^+[Mo(CO)_5I]^- + CO$$

$$2Co^{2+}(aq) + 11CO + 12OH^- \xrightarrow{KOH(aq)} 2[Co(CO)_4]^- + 3CO_3^{2-} + 6H_2O$$

$$TaCl_5 + CO + Na(過量) \xrightarrow[3000-5000psi]{diglyme\ \sim 100^\circ} [Na(diglyme)_2]^+[Ta(CO)_6]^-$$

金屬羰基離子類似二元 基化物，皆能適應鈍氣形式論，故彼等之化合比量甚易預測。此類離子常易被空氣氧化。彼等之鹼金屬鹽類皆溶于水。如以大的陽離子如 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 或 $[Ph_4As]^+$ 處理此水溶液，可將彼等沉澱出來。

除單核金屬羰基離子外，亦曾製得種種多核物，惟有數類尚不能

充分確定之。然關於鐵羰基離子曾作周密研究[23]。關於多核離子之製備，係以鹼金屬氫氧化物或路以士鹼水溶液，作用于二元羰基化物或其他製備法，例如

$$Fe_2(CO)_9 + 4OH^- = [Fe_2(CO)_8]^{2-} + CO_3^{2-} + 2H_2O$$

$$Fe_3(CO)_{12} + 4OH^- = [Fe_3(CO)_{11}]^{2-} + CO_3^{2-} + 2H_2O$$

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{Na\text{在液體}NH_3\text{中}} Na_2[Ni_4(CO)_9]$$

$$3Ni(CO)_4 + 3(phen) \longrightarrow [Ni^{II}(phen)_3]^{2+}[Ni_2(CO)_6]^{2-} + 6CO$$

$$Cr(CO)_6 + 3KOH \rightarrow K[HCr(CO)_5] + K_2CO_3 + H_2O$$

$$2K[HCr(CO)_5] + 4KOH + 3H_2O = K_2[Cr_2(CO)_6(OH)_3H] + 2H_2 + 6HCOOK$$

彼等之結構可能與多核羰基化物本身者有關，但除前述之$[HFe_3(CO)_{11}]^-$外，迄今所知甚少。關于$[Fe_2(CO)_8]^{2-}$離子，曾證明其結構爲末端CO基及一個金屬－金屬鍵(參考$Mn_2(CO)_{10}$)。第VI族過渡金屬之二核羰基陰離子$[M(CO)_{10}]^{2-}$及錳之二核物，[24] $[Mn_2(CO)_8X_2]^{2-}$皆與$Mn_2(CO)_{10}$爲等電子，並以彼等之紅外光譜爲準，顯示有相同結構，皆缺乏橋連CO基。

金屬羰基陰離子(或密切相關之離子，如π-$C_5H_5Fe(CO)_2^-$)最重要之普通反應，係與RX之作用。一部分例證中，其R爲煙基或苯基者將論述於次章，但亦有些例證，其R可爲R'_3Si，R'_2P，R'S

[23] J.R. Case and M.C. Whiting, J. Chem. Soc., 1960, 4632; W. Hieber and H. Boutner 2. Naturforschg., 176, 211 (1962); W. F. Edgell, et al., J. Amer. Chem. Soc., 87, 3080 (1965).

[24] E.W. Abel and I. S. Butler, J. Chem. Soc., 1964, 434.

等等。諸反應常在四氫呋喃溶液中進行之，因金屬羰基鈉鹽可溶于其中故也。當然，並非所有鹵化物皆可與每一種此類陰離子反應，但有很多種衍生物被製得。茲舉兩標準實例如下：

$$(CO)_5Mn^- + ClCH_2\ CH^{--}CH_2 = (CO)_5MnCH_2 - CH = CH_2 + Cl$$

$$\pi\text{-}C_5H_5(CO)_3W^- + ClSiMe_3 = \pi\cdot C_5H_5(CO)_3WSiMe_3 + Cl^-$$

當R爲另一過渡（或非過渡）金屬之錯合物時，將係此類反應之特殊情況，可獲得具有金屬－金屬鍵之化合物（亦參閱第789頁）。茲舉數例如下：[25]

$$\pi\text{-}C_5H_5(CO)_3Mo^- + ClW(CO)_3\pi\text{-}C_5H_5 = \pi\text{-}C_5H_5(CO)_3MoW(CO)_3\pi\text{-}C_5H_5 + Cl$$

$$Ta(CO)_6^- + C_2H_5HgCl = C_2H_5HgTa(CO)_6 + Cl$$

$$Fe(CO)_4^{2-} + 2Ph_3PAuCl = (Ph_3Au)_2Fe(CO)_4 + 2Cl^-$$

$$Mn(CO)_5Br + Co(CO)_4^- = (OC)_4CoMn(CO)_5 + Br$$

亦有許多化合物之製備，係由金屬羰基陰離子（特別爲$Fe(CO)_4^{2-}$）與As, Sb, Bi, Sn, Pb, Tl 等等之化合物作用之。彼等之化學式常如$PbFe_2(CO)_{12}$，$As_2Fe_3(CO)_{12}$，$SbFe_2(CO)_8$等，但有關彼等之結構及更進一步之化學性質。除若干理論上推斷外，迄仍爲未悉者。

---

[25] C. E. Coffey, J. Lewis and R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1964, 1741; A. S. Kasenally R. S. Nyholm and M. B. H. Stiddard, J. Chem. Soc., 1965, 5343; K. A. Keblys and M. Dubeck, Inorg. Chem., 3, 1646 (1964); J. Lewis and S. B. Wild, J. Chem. Soc., 1966A, 69.

最後，特將金屬羰基陽離子(carbonylate cations)作適當敍述。此種離子可由下列反應製得之。

$$Mn(CO)_5Cl + AlCl_3 + CO \xrightarrow{\text{苯}} [Mn(CO)_6]^+[AlCl_4]$$

$$\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2Cl + NaBPh_4 + CO \xrightarrow{THF}$$
$$[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_3]^+[BPh_4]^- + NaCl$$

現僅知此類離子常係與頗大之陰離子結合成鹽類存在。

羰氫化物。在某些例證中，能分離出部分金屬羰基陰離子之氫化物。茲於表27-3中列舉若干，並附以主要性質。

一般而論，羰氫化物爲頗不安定之物質。彼等之製備，可由金屬羰基之鹼金屬鹽類酸化而得。或其他方法製之。茲舉製備之實例如下：

$$NaCo(CO)_4 + H^+(aq) \rightleftharpoons HCo(CO)_4 + Na^+(aq)$$

$$Fe(CO)_4I_2 \xrightarrow{NaBH_4\text{在THF中}} H_2Fe(CO)_4$$

$$Mn_2(CO)_{10} + H_2 \xrightarrow[200^\circ]{50\,atm} 2HMn(CO)_5$$

$$Co + 4CO + \frac{1}{2}H_2 \xrightarrow[150^\circ]{50\,atm} HCo(CO)_4$$

鐵及鈷之羰氫化物、在低溫時形成淡黃色固體或液體。當溫度分別高於-10°及-20°時，彼等之液態即開始分解。但在氣相中彼等則相當安定，尤其是有一氧化碳稀釋之爲甚。彼二者皆有惡心臭，皆易被空氣氧化。但$HMn(CO)_5$係較爲安定者。

多年前基于電子繞射之研究，曾謂$H_2Fe(CO)_4$及$HCo(CO)_4$中$M(CO)_4$之結構接近似四面體。又紅外光譜亦認爲$Mn(CO)_5$之結構約與$Fe(CO)_5$者相同。直至最近，關於氫原子結于何處及如何

表 27-3 若干 氫化物及其性質

化合物	形態	熔點°C	M－N伸縮頻率 cm^{-1}	τ值[a]	註釋
$HMn(CO)_5$	無色液體	−25	1783	17.5	在25°C安定液態,弱酸性
$H_2Fe(CO)_4$	黃色液體，無色氣體	−70	?	21.1	在−10°分解生成 H_2 +紅色 $H_2Fe_2(CO)_8$
$H_2Fe_2(CO)_{11}$	黑紅色液體		?	25	
$HCo(CO)_4$	黃色液體，無色氣體	−26	～1934	20	在m.p.之上，分解生成 H_2 + $Co_2(CO)_8$
$HW(CO)_3(\pi\text{-}C_5H_5)$	黃色晶體	69	1854	17.5	在空氣中短時間之安定
$HF(CO)_3(PPh_3)_2^+$	黃色	....	?	17.6	在 H_2SO_4 中，$Fe(CO)_3(PPh_3)_2$ 經質子化而生成

[a] τ值爲高鑑別質子磁共振綫（high-resolution proton magnetic resonance line）之位置，取四甲基矽烷（tetramethylsilane）爲10作參考，以ppm爲單位。

結合，仍爲困擾問題。紅外光譜之研究，甚易證明氫連于氧或碳，但係不正確之論斷。由于不正常的高磁場質子 nmr 綫，明示金屬－氫鍵結，此外，關於 $H_2Fe(CO)_4$ 酸之兩個游離常數，相差之大（參照 H_2S 之 K_1 及 K_2），對於氫原子必須結連鐵原子之論斷，予以堅強支持。

關于羰氫化物之本性，雖尚未完全確定；但由于氫能形成一廣泛系列之氫錯合物（參閱第 226 頁），以及 $HMn(CO)_5$ 結構之部分測定，使羰氫化物結構圖樣已獲得澄清。在 $HMn(CO)_5$ 中，五個 CO 基位于八面體五個尖頂，另一尖頂爲氫原子所佔[26]，因之 $HMn(CO)_5$ 可視爲氫錯合物，在結構上與 $XMn(CO)_5$ 類化合物（X＝烴基，苯基，鹵基）有關。又有謂 $H_2Fe(CO)_4$ 亦爲八面體分子，[27] 其兩個氫原子在順位。此雖未獲直接證明，並易暗示前述之電子繞射研究有誤（確有可能），但此與所可採用之數據，則相符合。

某些羰氫化物，尤其是 $HCo(CO)_4$ 及 $H_2Fe(CO)_4$，彼等之酸性特徵，爲與所有其他氫錯合物不同之處。誠然。對於一種能游離出 H^+ 離子之化合物，似不應被認爲含 H^- 之錯合物；但如何解釋之，無疑地應歸因於金屬羰基陰離子安定性特大，以致維繫了酸游離。

一般而論，羰氫化物與氫錯合物類似；通常在紅外光譜中具有銳陡之 M－H 伸縮譜帶，又質子核共振吸收在極高之 τ 值處，皆示於表 27－3 中。

羰氫化物有甚多種反應，彼等可加于他分子上，或氫轉移予他分子，例如

---

[26] S. J. La Placa, W. C. Hamilton and J. A. Ibers, Inorg. Chem., 3, 1491 (1964).

[27] L. L. Lohr and W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 3, 77 (1964).

π-$C_5H_5Mo(CO)_3H + CCl_4 = CHCl_3 + \pi$-$C_5H_5Mo(CO)_3Cl$

π-$C_5H_5Mo(CO)_3H + CH_2N_2 = \pi$-$C_5H_5Mo(CO)_3CH_3 + N_2$

又彼等亦可加成于複鍵上，生成之化合物具有金屬－碳σ鍵（參閱第959頁），例如

$HMn(CO)_5 + CF_3C{\equiv}CCF_3 = trans$-$CF_3CH{=}C(CF_3)Mn(CO)_5$

另$HCo(CO)_4$加成于烯系物，爲烯系氫羰化反應（hydroformylationreaction）之一步驟，生成醛類（參閱964）。

關于較複樣之金屬羰基陰離子，例如，$Ni_4(CO)_9^{2-}$及$Mo_3(CO)_{14}^{2-}$尚未分離出彼等之羰氫化物。

除前曾討論之$[HFe_3(CO)_{11}]^-$離子外，另有數種含氫之物質，其結構之證明可採信之。即$HMn_3(CO)_{10}(BH_3)_2$，π-$C_5H_5Mo(CO)_2$-μPMe_2-$\mu HMo(CO)_2\pi$-C_5H_5，$[HM_2(CO)_{10}]^-$（M=Cr，Mo，W），$Re_3(CO)_{12}H_3$等．類似$[HFe_3(CO)_{11}]^-$，皆有對稱之橋連氫原子。鍵結恰如硼烷類（第319頁），可用3－中心MO描敘之。惟在$[HCr_2(CO)_{10}]^-$離子中，顯示爲一種直綫形Cr－H－Cr基。[28a]

關于一個氫原子與兩個金屬原子之結合，第一個例證[28b]係得自nmr對於質子化物種$[HM_2(CO)_6(\pi$-$C_5H_5)_2]^+$（M=Mo，W）之研究。此雖可認定有一個氫原子橋，但金屬－金屬鍵極長，且nmr之

[28a] R. J. Doedens and L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2576 (1965); H. D. Kaez, et al., J. Amer. Chem. Soc., 87, 2753 (1965); J. M. Smith, et al., Inorg. Chem., 4, 1361 (1965); U. Anders and W. A. G. Graham Chem. Comm., 1965, 499; L. B. Handy, et al., J. Amer. Chem. Soc., 88, 366 (1965).

[28b] A. Davison, W. Mc Farlene, L. Prat and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1962, 3653.

研究，與金屬原子間H之快速分子內互換，甚爲一致。

27-3 金屬羰基鹵化物（carbonyl halides）及相關化合物

現悉凡能構成二元羰基化物之金屬元素，皆有羰基鹵化物，$M_x(CO)_yX_z$。但Pd，Pt，Au 等雖不能生成二元羰化物，亦可構成之。又Cu^I及Ag^I羰基錯合物亦存在。

金屬羰基化物之製備，常在高壓下由金屬鹵化物與一氧化碳直接作用之，或少數情況係以鹵素使多核羰基化物破裂而得之。例如，

$$Mn_2(CO)_{10} + Br_2(l) \xrightleftharpoons{40^\circ} 2Mn(CO)_5Br \xrightleftharpoons[Co,\ 150atm]{\text{在}120^\circ\text{於汽油中}} [Mn(CO)_4Br]_2 + 2CO$$

$$RuI_3 + 2CO \xrightarrow{200^\circ} [Ru(CO)_2I_2]_n + \frac{1}{2}I_2$$

$$2PtCl_2 + 2CO \longrightarrow [Pt(CO)Cl_2]_2$$

茲將若干此類鹵化物及某些性質，列舉於表27-4中。現亦知有金屬羰基鹵陰離子（carbonyl halide anion），彼等之衍生，常係離子性鹵化物與金屬羰基化物或其取代物反應而得之。

$$M(CO)_6 + R_4N^+X^- \xrightarrow{\text{diglyme}} R_4N^+[M(CO)_5X]^- + CO$$

$$M = Cr,\ Mo,\ W$$

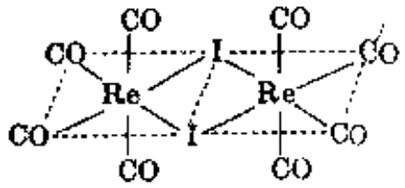
$$Mn_2(CO)_{10} + 2R_4N^+X^- \longrightarrow (R_4N^+)_2[Mn_2(CO)_8X_2]^{2-} + 2CO$$

$$(R_4N^+)_2[Mn_2(CO)_8X_2]^{2-} + 2R_4N^+Y^- = 2(R_4N^+)_2[Mn(CO)_4XY]^{2-}$$

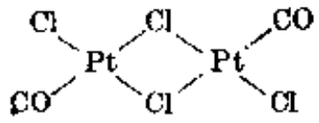
$$M(CO)_4(dipy) + 2KCN = K_2[M(CO)_4(CN)_2] + dipy$$

$$M = Cr,\ Mo,\ W$$

關于金屬羰基鹵化物之結構，呈現問題甚少。當彼等爲二聚或多聚時，，必定鹵原子爲橋，而不以羰基爲橋，例如，27-I及27-II兩式



(27-I)

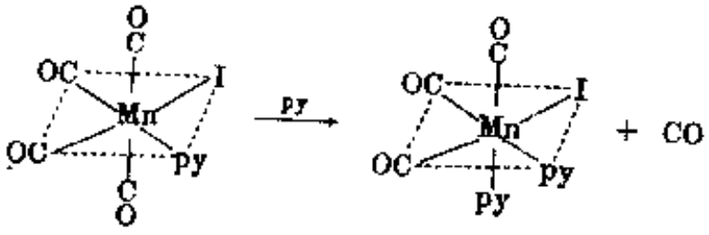


(27-II)

甚多供電子之配基，如吡啶，取代膦，異腈化物等等，能將鹵橋斷裂，此種斷裂自然不限於金屬羰基鹵化物，其他橋連鹵化物，如烯屬所有者，亦能被破裂。茲引用下列反應爲例

$$[Mn(CO)_4I]_2 + 4py = 2Mn(CO)_3Ipy_2 + 2CO \quad (27-1)$$

反應式27-1，裂開之最初產物爲27-III 式，但反應可繼續進行，終可分離出27-IV式產物。



(27-III)　　(27-IV)

此種情形發生之原因，係在27-III 式中有二CO 基互爲反位，因之，二者競相獲致同一金屬原子之π鍵結軌域。是以任何軌域，凡類似氮、磷、砷等供電子者，或對于π鍵結之需要及容量較低於CO基時，皆可取代出一個反位 CO基。遂致進來之兩個吡啶基（或其他）必須互爲順位。此種配基之易變作用，在某些立體化學情況中，皆以反位效應（第194頁）隨時討論之。吾人亦可注意，在27-IV 式中對于再取代 CO基有拒抗性，因八面體有三個位置被非π鍵結軌域所佔

表 27-4　金屬之羰基鹵化物異腈基錯合物，胂及膦取代物之錯合物

化　合　物	形　態	熔　點 °C	註　釋
$Mn(CO)_5Cl$	淡黃色晶體	昇　華	在有機溶劑中，120° 時失去 CO 能被吡啶等取代
$[Re(CO)_4Cl]_2$	白色晶體	＞250　分解	氫橋能被供電子之配基或 CO（壓力下）所破裂
$[Ru(CO)_2I_2]_n$	橙色粉狀	＞200　安定	氫橋能被配基破壞
$[Pt(CO)Cl_2]_2$	黃色晶體	195°，昇華	水解，PCl_3 可取代 CO
$Cr(CNPh)_6$	紅色晶體	156	能在空氣中能安定；溶于苯
$[Mn(CNCH_3)_6]I$	白色針狀	263	
$Co(CO)NO(CNC_7H_7)_2$	橘紅色晶體	156	
$RuCl_2(CNCH_3)_4$	黃綠色晶體		
$Ni(PCl_3)_4$	黃色晶體	＞200　分解	溶于苯，能在乾燥空氣中安定
$Ni(PF_3)_4$	無色液體	−55；b70.7	類似 $Ni(CO)_4$；能在水中安定
$Fe(CO)_3(PPh_3)_2$	黃色晶體	＞205　分解	在濃 H_2SO_4 中，可質子作用
$Mn(CO)_3Cl(AsPh_3)_2$	黃色晶體	＞200　分解	八面體；能在空氣中安定
$Mo[o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2]_3$	紅黑色針狀	236	極溶于汽油，在空氣中能被氧化

，以致剩餘之三個CO 基，必須負責金屬原子上負電荷之非局部性。但彼等爲着π 鍵結，現對於 d_{xy} ， d_{yz} ， d_{xz} 等金屬軌域之電子，時爲專有之應用，故在 27 - IV 式及其類似之衍生物中，金屬－碳鍵結爲最大。

最後吾人所應討論者，爲 $Ni(CO)_4$ 雖然存在，而無相當之 Pd 及 Pt^0 羰基化物，而另一方面，有 Pd^{II} 及 Pt^{II} 之羰基鹵化物存在，而無 Ni^{II} 者（但 Ni^{II} 之取代膦鹵化物則存在）。此等差異之原因，可能基于電子結構（ Ni ， d^8s^2 ； Pd, d^{10} ； Pt ， d^9s ）不同，以及氧化態爲零與 II 時，其構成錯合物之提升能不同。此顯示 Ni^0 形成π 鍵較 Pd^0 及 Pt^0 爲易。但 Pd^{II} 及 Pt^{II} 形成π 鍵則較 Ni^{II} 爲易。然而，現已知悉彼三者之衍生物、 $M(PF_3)_4$ ，（ M= Ni ， Pd ， Pt ），及錯合物如 $PtCO(PPh_3)_3$ 與 $Pt_3(CO)_4(PMe_2Ph)_3$ 等，將于第 30 - H- 4 節論述之。

其他π－受體配基錯合物

27-4 異腈錯合物

異腈錯合物能用金屬羰化物之直接取代反應，或其他方法製備之。表 27 - 4 中已列舉若干例證。

異腈類係較 CO 爲強之σ 授予者，故已知其有多種錯合物，譬如 $[Ag(CNR)_4]^+$ ， $[Fe(CNR)_6]^{2+}$ ， $[Mn(CNR)_6]^{2+}$ 等。彼等π 鍵結重要性相對減小。且未悉有此類型之CO 衍生物。然而異腈類自低氧化態金屬原子，回接受π 電子之能力頗大。此可由彼等能構成與羰化物相同之化合物，而獲得定性之證明，又可比較CO及 CN

之伸縮頻率，而獲得定量之證明。表 27-5 顯示：$Cr(CNAr)_6$ 及 $Ni(CNAr)_4$ 分子中之 CN 伸縮頻率，相對低於自由 CNAr 分子中之頻率，其降低之幅度，超過相應羰化物 CO 頻率與自由 CO 之差。此等結果並非用作眞正定量之觀念，而係說明異腈類（isonitriles）之逆－受體能力（back-acceptor capacity）可與 CO 匹敵。尚有其他多種紅外譜研究亦導出類似之結論[29]。

表 27-5　同型化合物中 CO 及 CN 頻率與自由 CO 及 CNAr[a] 頻率，相對比較之降低值

分　　子[b]	各基本方式之 $\Delta\nu$ cm^{-1}		
$Cr(CO)_6$	43	123	160
$Cr(CNAr)_6$	68	140	185
$Ni(CO)_4$	15	106	
$Ni(CNAr)_4$	70	125	

[a] Ar 代表 C_6H_5 及 p-$CH_3OC_6H_4$。

[b] 異腈類之數據，源自 F. A. Cotton and F. Zingales J. Amer. Chem. Soc., 83, 351 (1961)。

關于低價金屬異腈錯合物，具顯甚之回授予電子作用之另一種象徵[30]，係獲自 Co^I 錯離子 $[Co(CNCH_3)_5]^+$ 中 Co－C 距離之發現

[29] M. Bigorgne, J. Organomet. Chem., 1, 101 (1963); K. K. Joshi, P. L. Pauson and W. R. Stubbs, J. Organomet. Chem., 1, 15 (1963); R. C. Taylor and W. D. Horrocks, Inorg. Chem., 3, 584 (1964).

[30] F. A. Cotton, T. G. Dunne and J. S. Wood, Inorg. Chem., 4, 318 (1965).

；其平均值（1·87A）較 Co -C 單鍵至少短 0·17A 或～0.25A，且明示鍵級爲 1.5 － 2.0。

類似金屬羰化物之情況，逆鍵結（ bock bonding ）可視爲共振混成

$$M-C\equiv \overset{+}{N}R \leftrightarrow M=C=\ddot{N}\diagdown R$$

或謂金屬 $d\pi$ 軌域電子密度流入 CN $p\pi^*$ 軌域。然而，在此例證中，二者間有一種物理之區別，即一者使 CNR 角自 180° 發生彎曲；另者仍保自由異腈之直綫 CNR 排列。有一例證可予證明之。即 Co--C－N－C 鏈中，雖然 Co－C 距離含示有頗甚之回授予作用，但分子力不能擾亂此鏈，故本質仍爲直綫。此完全與複鍵結（ mnltiple bonding ）之MO 法式相符。故亦可證明金屬羰化物之電子光譜，能以MO 爲基礎而解釋之[31]。

異腈爲橋之結構尚不多見，但曾有報導謂化合物（π-C_5H_5）$_2$ $Fe_2(CO)_2(CNC_6H_5)$ 中可爲一例。

27-5 錯合物——含氮，磷以及類似之配基等爲供電子者

許多三價磷及砷化合物，與較少數之三價銻及鉍化合物，亦能與過渡金屬構成錯合物。又硫衍生物（ thio derivatives ） 亦可併入此類。表 27-4 中已列舉數例。此種供電子之分子，自然爲強路以士鹼，並可與不含 d 軌域之 BR 化合物（爲受體），生成錯合物，但供

---

[31] H. B. Gray and N. H. Beach, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2922 (1963).

[32] K. K. Joshi, et al., Chem. Comm., 1965, 181.

電子之原子若有空 $d\pi$ 軌域時，則可接受電子進入此等空軌域應屬可能，如圖 27-10 所示。

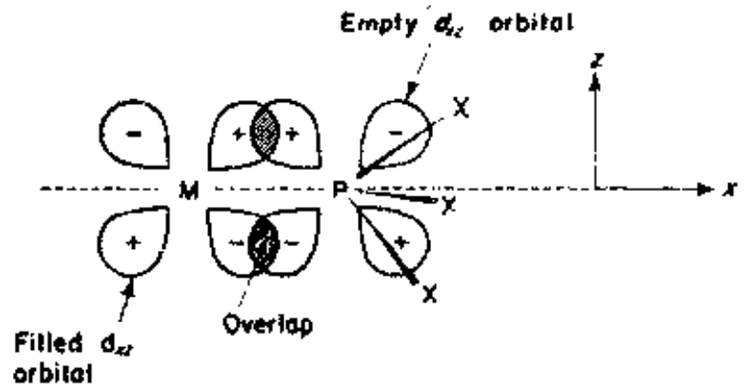


圖 27-10　圖示一個已填電子之金屬 d 軌域，逆鍵結于 PX_3 配基中一個空磷 $3d$ 軌域。取核間軸爲 z 軸。另有一完全相似之重疊爲使用 d_{yz} 軌域于 yz 平面上。

原子逆供電子之幅度，依其本身及其所連基之負電性而定。茲於圖 27-11 中列舉若干紅外光譜數據以解釋之。由此可知 PX_3，AsX_3 SbX_3 等之同型化合物相差極微；而配基有缺乏 π 軌域之氮原子時，則可促使 CO 振動頻率降低頗甚。至於負電性之重要性則可由 $L_3Mo(CO)_3$ 系列化合物（L 自 PCl_3 逐次變爲 PPh_3），獲得良好解釋。

以圖 27-11 之數據及其他研究[33] 爲基礎，各種配基依其用作 π 受體之能力，具下列定性之順序。

$$NO \geqslant CO \sim RNC \sim PF_3 > PCl_3 \sim AsCl_3 \sim SbCl_3 > PCl_2(OR) > PCl_2R > PCl(OR)_2 > PClR_2 \sim P(OR)_3 > PR_3 \sim AsR_3$$

[33] W. D. Horrocks, Jr., and R. C. Taylor, Inorg. Chem., 2, 723 (1963).

$\sim SbR_3 \sim SR_2 > RCN > NR_3 \sim OR_2 \sim ROH > H_2NCOR$

此類順序能經由一種處理後，使之有相當的定量意義。此種處理係在化合物中各配基與 CO 競相利用 $d\pi$ 電子，關於CO 鍵係應用其力常數近似值，此種半定量之研究顯示，PF_3 實質約等于CO及RNC，而 PCl_3 則僅些微效能。

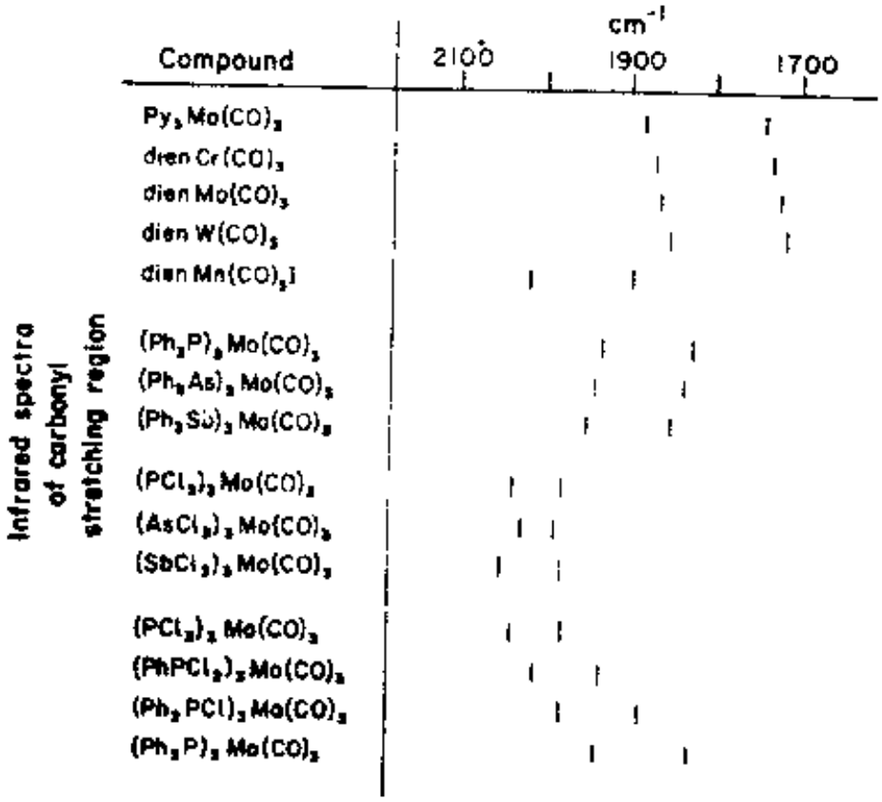


圖 27 - 11　多種取代羰化物紅外光譜圖（獲准翻印自 E. W. Abel ; M. A. Bennett and G. Wilkinson, J. Chem. Soc, 1959 , 2325 ）

由于CO及RNC 能單獨與零價金屬原子結成錯合物，可預期 π －受體能力相同之其他配基，亦能構成此種化合物。事實上亦確係如

此。大多數此類化合物爲鎳化物，可能因爲鎳與此等配基反應快速，製備化合物較易，係動力學原因而非熱力學原因。因之，現已知之 NiL_4 類化合物，其 L= PF_3，PCl_3，$P(OCN)_3$，$PCl_2C_6H_5$ 等等。又與 $M(CO)_6$ 同型之 ML_6，L 爲二膦及 PF_3 等亦能製備之。其製法，例如以萘鈉（Sodiom naphthalenide）還原高價錯合物[34]，或以二苯鉻（dibenzene-chromium）及二苯鉬與 PF_3 作用之[35a]。然而，此類配基之最普通化合物，係彼等將羰化物分子中若干（非全部）CO 基取代所生成者。

三烴基及苯基之膦，胂等配基生成錯合物時，下列元素或化合物特別重要——鉑類金屬，錸，若干第二及第三橫列元素，或 $Mo(CO)_6$[35b] 等等。甚多例證將於後詳論之。在最重要錯合物類別中，鹵化物類爲其一，即 $(R_3P)_xM^nX_n$，此處 X = H，Cl，CH_3 等等。

$SnCl_3^-$ 離子可用作配基[36]，迄今僅和其鉑類金屬錯合物，例如 $[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$，$[Rh_2Cl_2(SnCl_3)_4]^{4-}$，$[RhCOCl(SnCl_3)_2]^{2-}$ 等等，顯示 $SnCl_3^-$ 爲頗弱之 σ 供出者，但爲頗強之 π - 酸，係利用其 $5d$ 之空軌域達成此目的。又其有高反位效應，[36,37] 參閱第 30－H－1 節。

$SbCl_3$ 與 $SnCl_3^-$ 爲等電子，其雖能構成取代錯合物，例如與

---

[34] J. Chatt and H. R. Watson, J. Chem. Soc., 1962, 2545.

[35a] T. Kruck, W. Lang and A. Engelman, Angew. Chem. (Internat.), 4, 148 (1965).

[35b] R. J Clark and P. I. Hoberman, Inorg. Chem., 4, 1771 (1965).

[36] J. H. Young, R. D Gillard and G. Wilkeson, J. Chem. Soc., (1964) 5176

[37] R. V. Lindrey, Jr., G. H. Parshall and U. G. Stolberg, J. Amer. Chem. Soc., 87, 658 (1965).

$Fe(CO)_5$ 作用，但不生成鉑金屬錯合物。或許由于 $SnCl_3$ 上之負電荷；致軌域擴張，與較大之原子達成 $d\pi$-$d\pi$ 重疊。

27-6 氧化氮錯合物

NO分子在與過渡金屬構成錯合物時，極似CO分子；但與簡單受體或非過渡原子則否。然而、NO較CO 多一個電子位于反鍵結 π -MO中，此電子易失去因而生成 NO^+ 離子（第397頁）。失去此反鍵結電子使 N－O鍵增強，此可從自由NO中 N－O 伸縮頻率 1878 cm^{-1}，增加至亞硝醯鹽之 2200- 2300 cm^{-1}，獲得證明。

亞硝醯離子衍生之錯合物。　大多數NO 錯合物鍵結情形，完全類似羰化物中M－C鍵，即最好視 NO^+ 供出電子予金屬原子並有M－N同鍵結。但因最初爲中性之NO，故形式上須先遷移一個電子予金屬原子，使其原子價降低一單位，例如

$$M + NO \rightarrow M^- + NO^+ \rightarrow M^{2-} \cdot N^+ \equiv O \leftrightarrow M^- = N = O^+$$

如此，設視CO，PR_3 ……等等爲二——電子授予者（two-elecron donor），則NO能被認爲三——電子授予者。據此假設，應用鈍氣法則（inert-gas rule）常可預言NO化合物之化學式。關于鈍氣法則，羰基及亞硝基混合之化合物，可爲良好例釋。茲舉與 $Ni(CO)_4$ 及 $Fe(CO)_5$ 相應之兩系列單核錯合物如下：

$Ni(CO)_4$，$Co(NO)(CO)_3$，$Fe(NO)_2(CO)_2$，$Mn(NO_2)_3(CO)$，〔$Cr(NO)_4$〕

$Fe(CO)_5$，$Mn(NO)(CO)_4$，〔$Cr(NO)_2(CO)_3$〕，〔$V(CO)_2(NO)_3$〕

上列於〔 〕中之化合物尚未有報導。應予注意者爲每系中皆有一個

Mn 化物存在、另有能用相似方法解釋其組成之化合物，爲$V(NO)(CO)_5$及$Mn_2(NO)_2(CO)_7$，後者可能與$Fe_2(CO)_9$相似，具有$(NO)(CO)_2Mn(CO)_3M(CO)_2(NO)$排列。

羰基－亞硝醯基化合物具有一特徵，即彼等含有胂、胺、腈等類之取代衍生物，製備時皆係CO 基被取代，此爲一種化學上之證明，顯示M－NO 鍵結強度大於M－CO者。

物理上之證據可獲相同結論者，係源自紅外光譜及結構等數據。譬如，在代表性中性分子中之NO頻率，約較NO⁺者低300－500 cm^{-1}，而在相似情況下，末端CO基頻率僅低 100－300cm^{-1}。又在數種化合物中Fe－NO之鍵距爲1.57－1.67A，而Fe－CO鍵距皆爲1.70－1.90A。關于NO頻率，自～1580至～1900cm^{-1} 全部範圍包含自由N－O之值，可認爲平均每NO 基中約有一個回授予之電子。又$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$，$[Mn(CN)_5NO]^{3-}$，$[V(CN)_5NO]^{5}$等陰離子，可說明一種與金屬羰化物陰離子相似之傾向，即陰電荷之增加，可使回授予電子作用顯著增加，結果降低N－O內伸縮頻率。上列之物之頻率分別爲1944，1730，1575cm^{-1}。

關于羰－亞硝醯化物結構之研究，證明M－N－O 爲極接近直綫，或許恰爲直綫。在π-C_5H_5NiNO中，依精敏之微波光譜（microwave spectra）研究，其Ni－N－O 爲嚴正直綫性；又在$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ 離子中，則直綫性之任何偏差，皆不超過數度。然而，M－N－O團是否普遍爲直綫，仍不能確定，且曾有若干之偏差例證發表。關於MNO 鍵有較大彎曲之具體例證，爲$(NO)_4Fe_2S_2Et_2$及π-$C_5H_5CrCl(NO)_2$[38a] 又爲解釋$[Cr(CN)_5NO]^{3-}$之 esr 數據，曾建議Cr－N－O 團不爲直綫，但尚乏

[38a] O. L. Carter, A. T. McPhail and G. A. Sim, Chem. Comm., 1966, 49.

直接證據。在釕之數種NO錯合物中，曾有報導謂Ru－N－O角約爲150°，但此X－射綫之研究未盡可靠，精確度似較差。

有極多之錯合物能列入NO^+錯合物類，茲僅列舉數例於表27-6中。

氧化氮錯合物能用多種方法製備之，最簡單者爲用NO氣體直接取代CO或其他配基，例如，

$$Co_2(CO)_8 + 2NO \xrightarrow{\text{petrol}} 2Co(CO)_3NO + 2CO$$

金屬亞硝醯鹵化物製備法，與製金屬羰基鹵化物類似；可由鹵化物與氣體直接作用之。茲有數例應用特別製法，係以亞硝酸鹽，羥基胺，或NOCl爲NO之來源，例如，

$$K_2PtCl_4 + NOCl = K_2[PtNOCl_5]$$

$$K_2CrO_4 + NH_2OH + OH^- + CN^- \longrightarrow K_3[Cr^I(CN)_5NO]\cdot H_2O$$

另有少數NO化合物有進一步討論之價值。

金屬亞硝醯鹵化物。此類化合物之構成，特別適于Fe，Co，Ni等金屬，但V，Mn，W，Pd，Pt，Os，Ir，Cu等亦可構成之。被等大都有聚合性，並以鹵素爲橋。彼等若與另外之供電子的分子作用，如亞磷酸鹽類，膦類，胂類等,可生成單分子物。至於金屬亞硝醯鹵基化合物及彼等之加成物之結構數據，則甚屬缺乏。茲舉若干標準化合物及彼等之反應如下：

$$[Fe(NO)_2X]_2 + 2L = 2Fe(NON_2XL$$

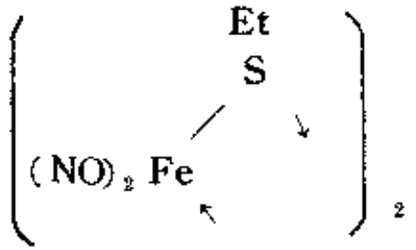
$$\frac{1}{\infty}[Mo(NO)_2Cl_2]_\infty + 2L = Mo(NO)_2Cl_2L_2$$

$$[Ni(NO)X]_4 + 4L = 2[Ni(NO)XL]_2$$

$$[Ni(NO)XL]_2 + 2L = 2Ni(NO)XL_2$$

羅塞鹽及脂類。有許多化合物包含NO及硫二者，常具有極複雜

表 27-6　若干氧化氮（NO^+）錯合物

化　合　物	形　態	熔　點　°C	註　譯
$Mn(NO)_3CO$	綠色固體或液體	27	在空氣中不安定，溶于有機溶劑。
$Co(CO)_3NO$	紅棕色液體	−1；b49	N−O伸縮頻率 1832 cm^{-1}
π-C_5H_5NiNO	紅色液體	−41；在 715mm 時 b 144	N−O伸縮頻率 1820 cm^{-1}
$[Rh(NO)_2Cl]_{2(或4)}$	黑色固體		N−O伸縮頻率 1703 cm^{-1} 1605 cm^{-1}；不溶于水；鹵基爲橋。
$K_2[Fe(CN)_5NO]\cdot H_2O$	紅色晶體		即所謂硝基普魯士盐（nitroprusside）；溶于水；N−O伸縮頻率 1944 cm^{-1}，OH^- 可使 NO 變爲 NO_2
$K_3[V(CN)_5NO]\cdot H_2O$	橙色晶體		溶于水；N−O伸縮頻率爲 1575 cm^{-1}
	紅色晶體		羅星紅鹽（Roussin's red salt）如乙基酯

之化學式。其中最著名者爲羅星鹽之兩個系列，即紅色與黑色以及彼等之酯類。$M'_2[Fe(NO)_2S]_2$ 爲反磁性之紅色鹽類，其製法有數種；至於酯類則可直接製得，或以烴基鹵化物處理此鹽類而製之：

$$[Fe(NO)_2I]_2 \xrightarrow{K_2S} K_2[Fe(NO)_2S]_2 \xrightarrow{RX} [Fe(NO)_2SR]_2$$

$$Fe(NO)_2(CO)_2 \xrightarrow{RSH} [Fe(NO)_2SR]_2$$

其乙基酯之結構繪示於圖 27-12a。至於黑色鹽類係包含 $[Fe_4(NO)_7S_3]$ 陰離子、其結構繪如圖 27-12b。其中 Fe-N 距離甚短（1.57，1.67A）顯示 Fe-N 鍵結甚強。又爲解釋此奇妙物種之反磁性，結構及光譜性質等，曾認爲有高度非局部性分子軌域之存在。現已悉有與紅色鹽同型之羰化物，即 $[Fe(CO)_3SR]_2$，具相同之結構。[38b] 又有一相關之錯合物爲 $[Fe(CO)_3S]_2$，其結構爲有一個 μ-=硫（μ-thio）即 S－S 橋，對稱的連接兩 $Fe(CO)_3$ 單位。[39] 此 S－S 軸在一平面中，此平面垂直於連 Fe－Fe 之綫上。並有一個"彎曲" Fe－Fe 鍵。此種結構與炔基爲橋錯合物有些像似。例如，$(CO)_3Co(PhCCPh)Co(CO)_3$（參閱第 952 頁）。

金屬亞硝氰氰基化合物。此類化合物大多數爲 $[M(NO)(CN)_5]^{n-}$ 型式。彼等之重要性，由于磁性，光譜學以及理論之研究，可用于決定此類之電子結構。證據可顯示彼等有一極強之 M－NO π 鍵結。然而，關于此等錯合物電子結構之較詳細解釋，仍爲論爭之主題。依照近期之報導，[40a] 能階之順序與最外層電子組態之關係爲：$(d_{xz}, d_{yz}) < d_{xy} < \pi^*NO < d_{x^2-y^2} < d_{z^2}$。關于 $[Cr(NO)(L)_5]^3$

[38b] L. F. Dahl and C. H. Wei, Inorg. Chem., 2, 328 (1963).

[39] C. H. Wei and L. F. Dahl, Inorg. Chem., 4, 1 (1965).

[40a] H. B. Gray and P. T. Manoharan, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3340 (1965).

（L＝CN，NH_3，H_2O）之 esr 數據[40b]，能以電子組態（d_{xz}，d_{yz}）^{4} d_{xy}^1 解釋之，可使其爲 NO^+ 形式之良好例證（雖然有相當之逆授予作用存在，以及所謂 π*MO 能階有甚多之 d 軌域特質）。關于〔$Fe(NO)(CN)_5]^{3-}$ 規定爲（d_{xz}，d_{yz}）^{4} d_{xy}^2（π*NO）^{1}，意指此錯合物最好認爲含 Fe^{II} 及 NO，而不宜認爲含 $Fe^I - NO^+$ 之錯合物（見下述）。茲將一些〔$M(NO)(CN)_5]^{n-}$ 錯合物依彼等之想像電子結構，列於表 27-7 中。至於 NO^- 將隨後討論之。

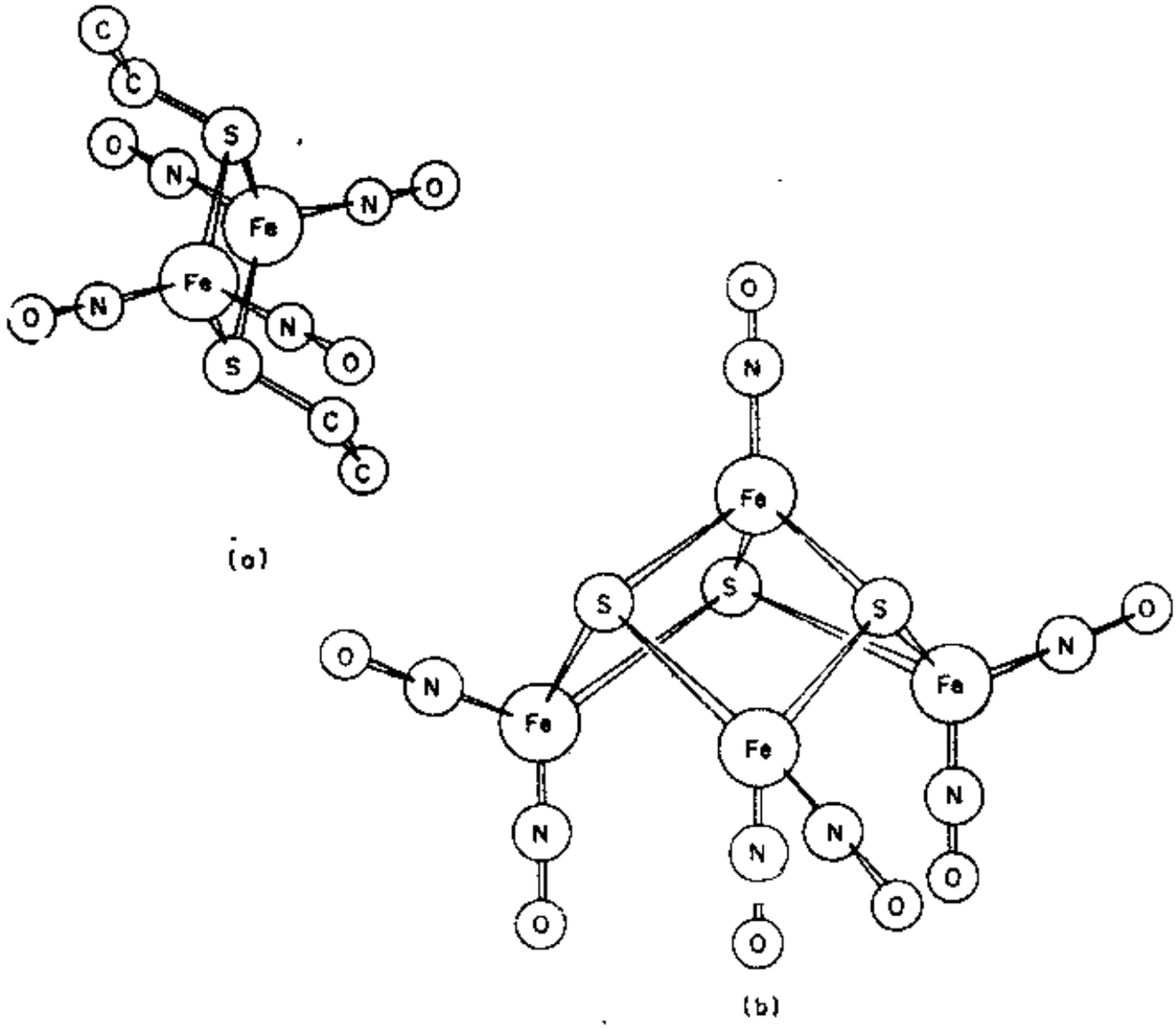


圖 27-12　(a)羅星紅色鹽之乙酯結構，(b)黑色鹽中陰離子結構

[40b] I. Bernal, S. D. Robinson, L. S. Meriwether and G. Wilkison, Chem. Comm., 1965, 571.

表 27-7 若干〔M(NO)(CN)$_5$〕$^{n-}$錯合物及彼等之想像電子結構

形式上結構	最外軌域填電子情形	舉例，M(n)
d^5 - NO^+	$(d_{xz}, d_{yz})^4 d_{xy}^1$	Cr(3), M(2)
d^6 - NO^+	$(d_{xz}, d_{yz})^4 d_{xy}^2$	V(5), Mn(3), Fe(2)
d^6 - $NO^\cdot$	$(d_{xz}, d_{yz})^4 d_{xy}^2 (\pi^*NO)^1$	Fe(3)
d^6 - NO	$(d_{xz}, d_{yz})^4 d_{xy}^2 (\pi^*NO)^2$	Co(3)

棕色環化合物。此等亞硝醯錯合物，早於1790年即爲普利斯特里(Priestley)所發現，久已用於檢定硝酸鹽，惟其本性迄今仍爲一問題，此化合物可由亞鐵鹽水溶液直接與NO作用製得之，其反應

$$〔Fe(H_2O)_6〕^{2+} + NO = 〔Fe(H_2O)_5NO〕^{3+} + H_2O$$

爲一可逆反應，並已測得其常數值。NO能甚易被氮自熔液中清除。由于其紅外光譜在1745cm^{-1}有一譜帶，又此錯合物之磁化係數爲3.9 BM，爲維持此等事實，唯一之形式爲高自轉d^7八面體錯合物，係由NO供出三個電子而生成Fe^I之錯離子，即〔$Fe^INO(H_2O)_5$〕$^{2+}$。棕色之來源，係Fe－N－O體系之電荷遷移帶。

可構成甚多安定之NO錯合物(參閱30－F－1)。

其他類型之NO錯合物。上節討論之NO 錯合物，曾認爲NO係以NO^+形式結合之。但可推想此並非NO之反鍵結軌域之電子轉移給金屬，而爲仍在NO上；只是發生M← N－O之供出而已。因NO爲順磁性，故此種錯合物中在NO上應有一個未對電子。僅有兩個例證，有此現象存在，一者前所討論之〔Fe(NO)(CN)$_5$〕$^{3-}$離子，另者爲血素(heme)所構成之NO錯合物，其esr數據顯示電子主要位，NO上。[41]

雖然以CO基爲橋之錯合物已屬常見，又RCN 爲橋者至少有一例證；但以NO 爲橋則尚未獲證明。然而有間接之證據，可假定有此種橋連NO基存在，先係在（π-C_5H_5）$_2Mn_2$（NO）$_3$ 中，以及近期發現之類似化合物（π-C_5H_5）$_2Mn_2$（CO）$_2$（NO）$_2$ 及〔(π-C_5H_5)Cr（NO）$_2$〕$_2$ 中。[42]

最後，吾人作另種可能性研究之，即金屬原子轉移一電子予NO，生成NO^- 可視爲陰離子配基，能供出兩個電子。有一時期曾想像NO^- 離子之能單獨存在，應爲事實。但現已辨明“M^{I}NO”類化合物如“NaNO”，並不含有此種NO^- 離子[43]。而顯現含有次硝酸根離子（ONNO）$^{2-}$ 之順異構體。最爲衆皆考慮含有NO^- 之錯離子爲〔Co（NH_3）$_5$NO〕$^{2+}$ 及〔Co(NO)(CN)$_5$〕$^{3-}$。早已知悉前者有二異構物，一爲紅色，一爲黑色。曾有甚多研究企圖確定彼等之結構。現已確定紅色異構物爲一種二聚分子[44]，在Co原子間含有一個$ONNO^{2-}$離子之組態（27–V）。至於黑色異構物爲單分子[45]，其結構爲27-Vl。實際上，當從事如同Co^{III}之NO錯離子之探討時，其結構每每在某些方面爲合理，而在其他方面則費解。此處Co－NO鍵長度對於Co^{3+}與NO^-鍵結，甚爲合理，但Co－N－O 鏈之直綫性，對于化合物之反磁性甚難解釋。蓋此種直綫結構，π^*MO 軌域應爲二同能性佔據

---

[41] 有關Fe—NO化合物之參攷資料及詳細研究，請參閱C. C. Mc Donald, W. D. Philips and H. F. Mower, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3319 (1965)

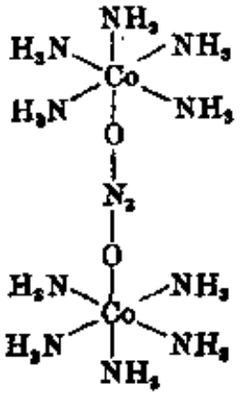
[42] R. B. King and M. B. Bisnette, Inorg. Chem., 3, 791 (1964).

[43] N. Gee, D. Nicholls and V. Vincent, J. Chem. Soc., 1964, 5897.

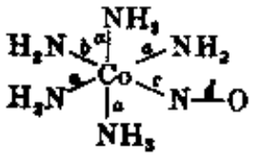
[44] R. D. Feltham, Inorg. Chem., 3, 1038 (1964); M. Ardon, Israel J. Chem. 2, 181 (1964).

[45] D. Hall and A. A. Taggart, J. Chem. Soc., 1965, 1359; D. Dale and D. C. Hodgkin, J. Chem. Soc., 1965, 1364.

彼等之兩電子應爲未對電子（如在O_2中情形）。至於N－O之鍵長（兩數值引自各別之研究）不準度太大以致討論困難。吾人知O_2^+與



(27-V)



a ~1.95　　d ~1.26 or ~1.41
b ~2.29　　∠ N—Co—N ~90°
c ~2.01　　∠ Co—N—O ~180°

(27-VI)

NO爲等電子，當加一個電子於O_2^+上，所得O－O距離僅增加0.09 A（參閱第431頁）。因爲NO中之距離爲1.14A，可預計NO^-中之距離應在1.23A左右，但此種論斷有欠嚴密。最後一點爲NO反位之Co－NH_3鍵特別長，亦爲令人奇異者，但以NO之反位效應甚高，故此現象並非不可能者。由于用作測定此等結構之晶體有二種並種可能不規則，是故所報導之結構常欠精確。

認定$[Co(NO)(CN)_5]^{3-}$爲NO^-錯離子，係根據上列之軌域圖及測得NO伸縮頻率在1150mm^{-1}。關於此物之校正，係觀察在$N^{15}O$中氮同位素之轉變，關于NO鍵（鍵級～2）之頻率甚爲合理。因錯合物爲反磁性，其必須有一個彎曲Co－N－O鏈，惟結構數據尚缺如。

27-7 氰錯合物類

氰錯合物之構成，幾乎完全限於d區過渡金屬及其相鄰之Zn，Cd，Hg等元素。此顯示金屬－CN π 鍵結對于氰錯合物之安定性，甚屬重要。下列數類例證可爲證明。CN^- 因帶負電荷，其π- 接受之趨勢自不能如CO，NO^+，RNC之高。又CN^-爲一種強親核體，故解釋金屬正常氧化態（Ⅱ，Ⅲ）錯合物之安定性，並不須求助于回鍵結作用。雖然如此，但因CN^-在形式上類似CO，NO，RNC等，特於本章將其錯合物論述之。

氰錯離子之類型。氰錯離子之主要類別通式爲$[M^{n+}(CN)_x]^{(x-n)-}$，皆係陰離子，例如$[Fe(CN)_6]^{4-}$，$[Ni(CN)_4]^{2-}$，$[Mo(CN)_8]^{3-}$等等。另有混合錯離子，尤其$[M(CN)_5X]^{n-}$類型者爲常見，此處X可爲H_2O，NH_3，CO，NO，H等，或鹵素亦甚普遍。

以氰基爲橋之化合物，可預想應與CO基所形成者同型，但尚迄未有具體例證。然而，直綫橋連M－CN－M則屬常見，並在許多結晶氰化物及氰錯合物之結構上，居重要部位，譬如AnCN，$Zn(CN)_2$，$Cd(CN)_2$等皆爲無限鏈狀之聚合體。

許多氰錯離子（陰離子）之自由無水酸類，能被製備並獨立存在之。例如$H_3[Rh(CN)_6]$及$H_4[Fe(CN)_6]$等。此等酸與其他許多錯離子者不同，例如$[PtCl_6]^{2-}$或$[BF_4]^-$不能單獨存在，僅以經（H_3O^+）鹽類存在。又彼等亦不同於金屬羧基氫化物，因不含金屬－氫鍵故也。而其氫原子則位子諸陰離子間之氫鍵上[46]，即MCN…H…NCM。依化合比量之不同，而有不同類型之結構，例如，在$H[Au(CN)_4]$中爲鏈狀，而在$H_2[Pd(CN)_4]$中則屬片狀。若係八面體陰離子，則化合物結構，與質子數是否爲氰離子數之半有關，

---

[46] D. F. Evans, D. Jones and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 3174; A. P. Ginsberg and E. Koubek, Inorg. Chem., 4, 1186 (1965).

例如$H_2[M(CN)_6]$類化合物，以對稱之氫鍵，作無限之正規3－因次排列；而其他情況則顯示結構較爲複雜。

金屬—氰鍵結（metal-cyanide bonding）。氰離子在光譜化學順序中有極高地位，能促成較大之雲狀擴散效應，並產生一種強反位效應。此等性質，引用M－CNπ鍵結即甚易解釋之；又半實驗性之MO計算[81]亦支持此等性質。由于氰錯離子振動光譜之精密研究[17]，π鍵結之存在可獲較爲直接之證明；但其仍不能如羰化物之廣泛。

氰離子有使低氧化態金屬離子安定之能力，大概其π^*軌域接受電子密度所致。但零價金屬之氰錯離子安定性與其羰化物相較，則前者甚差（實際與熱力學或化學觀念相反）；此種現象常用以說明CN^-之π－酸性度較低之原因，但應注意者爲氰化物如$[Ni(CN)_4]^{4-}$爲陰離子，因之其化學活性較強。在某些例證中，氰錯離子具有二個甚或三個連續氧化態，$[M(CN)_n]^{x-}$，$[M(CN)_n]^{(x+1)-}$，$[M(CN)_n]^{(x+2)-}$關於此種情形與次節所論之錯離子相似。

廣義之π體系配基

27-8 聯吡啶基及類似之胺類

2，2′—聯吡啶基可與許多正常氧化態（例如＋2，＋3）之金屬離子結成錯離子，其鍵結方式，甚似該金屬離子之普通錯離子。因之，可推測其有強σ授予鍵，並輔以若干程度之π鍵結。然而，正常氧化態金屬離子所構成之極多錯離子，與此類錯離子亦有相反之處；即聯吡

[17] L.H. Jones, Inorg. Chem., 2, 777 (1963); 3, 1581 (1964); 4, 1472 (1965).

啶錯離子通常爲〔$Mdipy_2$〕$^{n+}$ 或〔$Mdipy_3$〕$^{n+}$, 能被還原爲化學式相同之安定物種，惟電荷數僅限於+1，0或−1時。此種情形對于過渡及非過渡金屬，皆屬眞實。[45] 能獲致零電荷錯合物者,計有下列金屬：Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Zn, U等。

在此等化合物中，對于金屬作合理規定其氧化態問題，殊爲微妙。事實上，不可能有任何簡單解答，能適用於所有化合物，即令用純形式觀念亦不可能。有一種極端假設，爲聯吡啶配基在形式上恒爲中性，於是金屬之形式氧化態即等於錯離子整體所帶之電荷數。Herzog曾製備甚多此類錯離子，彼曾應用此形式論，並且爲將聯吡啶分類於π−酸型配基之目的，而斷然採用之。當應用此種形式論時，必須假設吡啶分子，向填有電子之金屬軌域，吸收電子密度，進入其環之π^*反鍵結軌域，以表示其π−酸性。此種觀念對于過渡金屬錯離子可能較佳（實際上，雖然缺乏直接證明—如esr或電子光譜等研究等），但對于非過渡金屬錯離子之適應性，似較另一極端形式論爲差。[46] 所謂另一極端形式論，係假設金屬原子恒保持正常氧化態。而假設聯吡啶基變爲陰離子根，$dipy^-$，有額外電子在其反鍵結π軌域。當發現未對電子數少於$dipy^-$基數目時，即進一步假定有充分之$dipy^-$ − dipy 相互作用，促使自轉耦合。

顯然能有某些情況，電子分布介于兩種極端形式論假設之間，以致彼等之解釋，皆能適用或皆不適用。關于此種情況之精確論述，可能唯有應用LCAO，以表示已有電子之諸MO，而明示彼等各有幾許金屬特性及幾許配基特性。

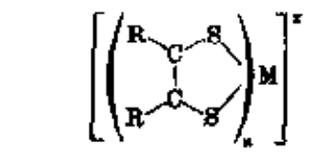
---

[45] 參閱 S. Herzog and H. Prakel, Proc. 8th ICCC, Vienna, 1964, P214.

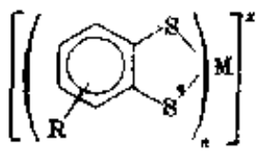
[46] L. E. Orgel, J. Chem. Soc., 1961, 3683.

27-9 二硫烯(olefin dithiol)或二硫—α'—二酮(dithio-α-diketone)配基

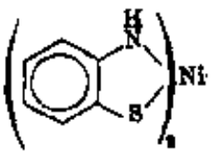
此爲相當新近發現之錯離子類別，在確定氧化態方面，猶如上節所論，亦呈現含混不清問題，至少有不明確趨勢。但上節所論，或許是一種較爲精思並廣泛之途徑。此處有問題之錯離子主要爲27-VII類型者，另數目有限之27－VIII，27－1X，27－X等類型亦有密切關係。於茲須強調者，在所有化學式及方程式中原子間繪畫之直綫，僅指示連結，不表示原子價或鍵級，否則將使未決問題爲眞實矣。



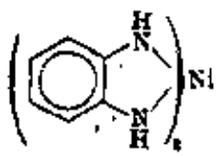
R = H, alkyl, C_6H_5, CF_3, CN
$n = 2$; $x = 0, -1, -2$
$n = 3$; $x = 0, -1, -2, -3$
(27-VII)



R = alkyl
$n = 2$; $x = 0, -1, -2$
(27-VIII)



(27-IX)



(27-X)

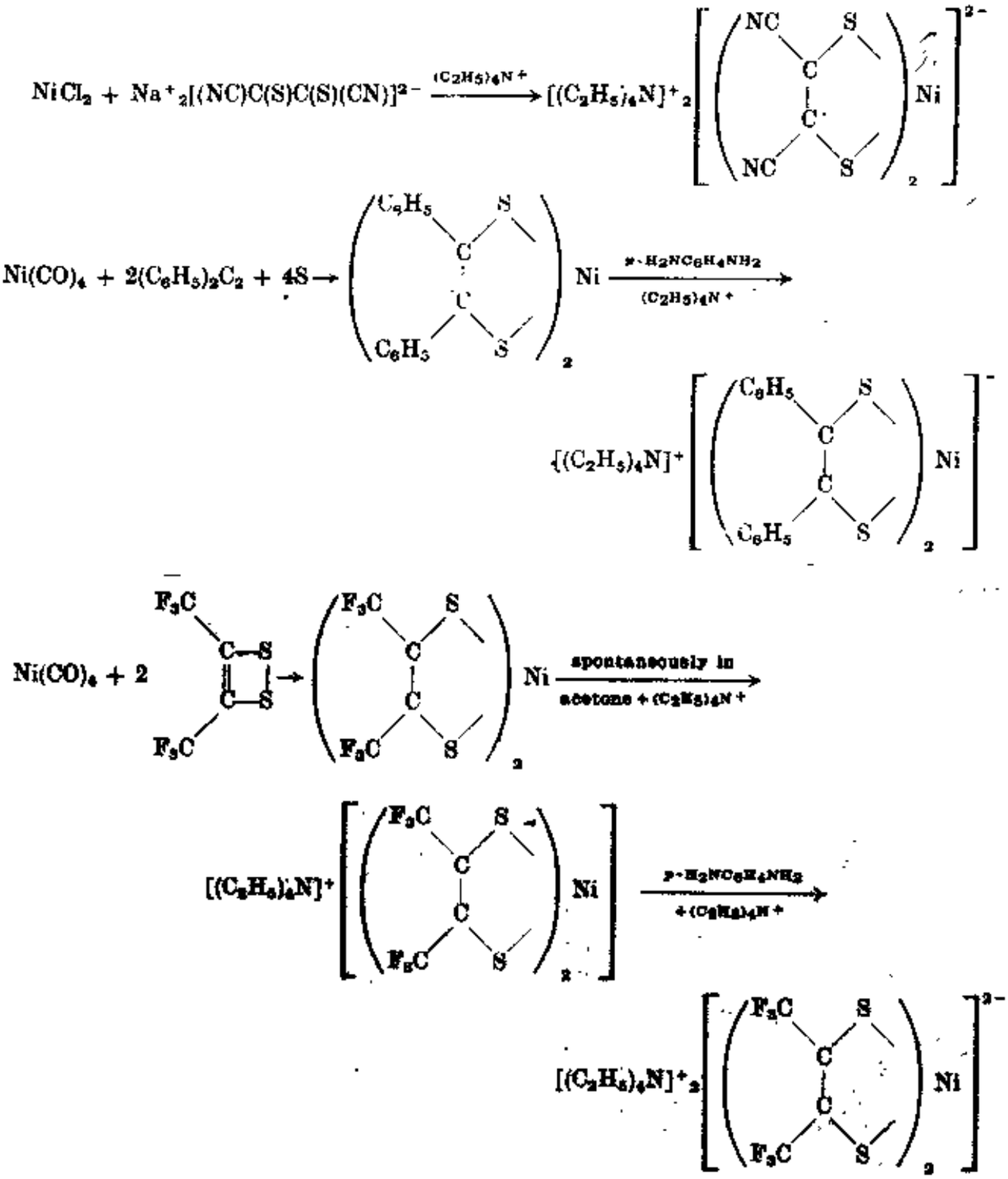
有多種方法，可爲許多過渡金屬製得此等化合物，尤以27－VII及27-VIII兩類型者爲甚。[50-52]茲舉代表性之反應數則如下：

---

[50] G. N. Schrauzer and V. P. Mayweg, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1483, 3585 (1965).

[51] A. Davidson and D. V. Howe, Chem. Comm., 1965, 290; J. A. McCleverty, et al., Chem. and Ind., 1965, 1300; Chem. Comm., 1966, 29.

[52] H. B. Gray, et al., Inorg. Chem., 5, 78 (1966); J. Amer. Chem. Soc., 88, 43 (1966).



爲闡明此等錯離子之電子結構，曾應用磁性之測定，氧化還原反應以及光譜測定等等，作廣泛之研究。[53-56]至於分子結構，經X－射綫對於數種化合物之研究，[50,57] 證明如27-VII 式所示，金屬離子在ML_2^{x-}（$x=0$，1，2）中爲正方配位。

關於確定價態及電子結構問題，迄今（1965年九月）尚未解決。至於問題所在，可於上述製得之NiL_2，NiL_2^-，NiL_2^{2-} 系列（L代表$CF_3C(S)C(S)CF_3$）中見之。又已知其他金屬及其他RC(S)C(S)R 配基，亦可構成類似上述之系列，係與電子遷移反應有關者，惟系列中通常未包含全部三種價態。

關于ML_2^{2-} 錯離子，最可信之形式似乎公認爲正二價金屬離子M^{2+}之二硫烯屬（即$RC(S)=C(S)R^{2-}$）錯合物。然而解釋ML_2^-及ML_2 兩物種即成問題。有一種主張完全歸因於金屬原子之氧化程序，$ML_2^{2-}\rightarrow ML_2^-$及$ML_2^-\rightarrow ML_2$；因之中性分子$ML_2$ 可解釋爲M^{4+}離子之二硫烯屬錯合物。另一種觀念爲氧化作用之發生，完全爲自配基移出電子；ML^-及ML_2 等化合物，係假設含有M^{2+}及一個或兩個陰離子配基，$RC(S)C(S)R^-$ 復有一種極端觀念，即ML_2錯合物，被視爲二硫－α－二酮之零價金屬錯合物；此觀念一般認爲不

---

[53] A. Davidson, N. Edelstein, R. H. Holm and A. H. Maki, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2799 (1964); Inorg. Chem., 2, 1226 (1963); 3, 814 (1964).

[54] Idem., J. Amer. Chem. Soc., 86, 4580 (1964).

[55] H. B. Gray, et al., J. Amer. Chem. Soc., 86, 4594 (1964); Inorg. Chem., 3, 663 (1964).

[56] I. Stiefel, J. H. Waters, E. Billig and H. B. Gray, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3016 (1965).

[57] J. H. Enemark and W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 4, 1729 (1965); A. E. Smith, et al., J. Amer. Chem. Soc., 87, 5798 (1965).

合實際，尤其是對於〔$(C_6H_5)C(S)C(S)(C_6H_5)$〕$_2$Ni 中之正方配位不合，蓋Ni^0錯合物應爲四面體故也（參考$Ni(CO)_4$及其衍生物）。

誠如前節關於聯吡啶錯合物之論述，略謂電子之眞正分布，並不需恰巧符合任何一種圖式，譬如將全部電子皆配予金屬原子；而可試圖並推定何種圖式較其他更爲接近實況。現今有相當之 esr 證據[54]，可被引用以證明此觀念，即在電子遷移諸相關化合物系列中，金屬氧化態將改變。然亦有其他證據[51,56]例如化合物 27-X 之金屬氧化態爲 II，似甚確定，顯示其有一種電子結構，本質上類似 27-VII 型之 Ni 化合物及 27-VIII，27-IX 等化合物之電子結構。欲具體解決此等物種中電子分布問題，唯一可能途徑，爲取適當同位素取代之順磁性物種，研究其 esr 光譜中之超細耦合（hyperfine coupling）。

鑑於在此等物質中對確定氧化態之爭論，故在第 29 及 30 兩章中，通常不視彼等爲特定氧化態之化合物範例。然而，爲順應處理聯吡啶錯合物之舊有慣例，視聯吡啶恒爲中性配基；嗣後述及聯吡啶錯合物時，常係較低氧化態者，例如 $Crdipy_3^-$ 爲 Cr^{-1} 錯合物。

參 考 資 料

*亦參閱第 28 章參考資料

Abel, E. W., *Quart. Rev.*, **17**, 133 (1963). Brief review on binary carbonyls.
Booth, G., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **6**, 1 (1964). Comprehensive review of complexes of phosphines, arsines and stibines.
Chatt, J., P. L. Pauson and L. M. Venanzi in H. Zeiss, ed., *Organometallic Chemistry* (A.C.S. Monograph No. 147), Reinhold, New York, 1960. General review on carbonyls and related compounds.
Ford-Smith, M. H., *The Chemistry of Complex Cyanides*, H.M. Stationery Office, London, 1964. Comprehensive collection of data and references.
Ginsberg, A., *Progr. Transition Met. Chem.*, **1**, 111 (1965). Hydrido complexes.
Green, M. L. H., and D. J. Jones, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **7**, 115 (1965). Hydrido complexes.
Griffith, W. P., *Quart. Rev.*, **16**, 188 (1962). Review of CN^- complexes.

* See also references for Chapter 28.

THE TRANSITION ELEMENTS

Hieber, W., W. Beck and G. Braun, *Angew Chem.*, **72**, 795 (1960). Early work on carbonylate ions.
Hileman, J. C., in W. F. Jolly, ed., *Preparative Inorganic Reactions*, Vol. I, p. 77, Interscience–Wiley, New York, 1964. Metal carbonyls.
Johnson, B. F. G., and J. A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.*, Vol. 7, 1966. Comprehensive review on NO complexes.
King, R. B., *Adv. Organomet. Chem.*, **2**, 157 (1964). Catalog of carbonylate and substituted carbonylate ions and reactions.
Livingstone, S. E., *Quart. Rev.*, **19**, 386 (1965). Extensive review of complexes with S, Se and Te donor ligands.
Malatesta, L., *Progr. Inorg. Chem.*, **1**, 283 (1959). Isocyanide complexes.
Manuel, T. A., *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 3, 1965. Lewis base–metal carbonyl complexes.
Nyholm, R. S., *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 273. Electronic configuration and structure of complexes including carbonyls.
Sternberg, H. W., and I. Wender, *Proc. I.C.C. Spec. Pub. No.* **13**, Chemical Society, London, 1959. Metal carbonyls as intermediates in organic reactions.
Venanzi, L. M., *Angew Chem. (Internat.)*, **3**, 453 (1964). Complexes of tetradentate P and As ligands.
Williams, H. E., *Cyanogen Compounds*, Arnold, London, 1948. Contains much early information on cyanide complexes.

第二十八章
過渡金屬之有機化合物

若干化合物具有過渡金屬——碳鍵（transition metal-corbon bond）之事實，雖已知之甚久，但確認此種鍵之形成乃d-族過渡金屬之共同特性，則係近年在環戊二烯鐵（di-π-cyclopentadienyliron）（π-C_5H_5)$_2$Fe 發現之後，經廣泛研究之結果。此等金屬能構成甚多種化合物，其中對于碳皆有一個正常之σ鍵；惟二元烷基化物（binary alkyls）及苯基化物在熱及化學兩方面，與其他配基（爲著名之π-鍵結配基）加成于金屬所生之化合物相較，則前二類安定性常較差。此d軌域之獨特性質，亦允許某類型之不飽和烴及其一些衍生物，能直接結合於金屬；惟其結合係按非傳統的辦法，故所生成分子或離子之結構，在其他化學領域中尚乏相似者。現不僅能製備出範圍甚廣之各種類型有機物，並且其易變之物種，在烯屬、炔屬及彼等衍生物之許多金屬——錯合物催化反應（metal-complex catalized reaction）中，佔重要角色。又許多此類反應亦包括CO 及/或H_2與不飽和分子之結合。

28-1 “三明治”鍵化合物

此類之第一個化合物，發表於1951年，爲二-π-環戊二烯鐵（π-$C_5H_5)_2Fe$（鐵吧Ferrocene）。最初雖然推想此種對熱特別安定之化合物，係C_5H_5基與鐵以σ鍵結連之；但經化學上及物理上之研究，並由X—射線作最終驗證，顯示其正確結構如圖28-1所示。特定名爲π-C_5H_5者以示與正規之σ-C_5H_5區別之，後者爲有一個金屬與碳σ鍵。在二-π-環戊二烯鐵晶體中，兩個對稱之五-元環雖係交錯相對，但在相應之釕化合物中，則係遮蓋狀者。自化學及物理各方面之證據，確悉諸環以環軸爲軸，繞金屬轉動之障壁（barrier）極小。在晶體中諸環之相對方位，可能主要爲晶格中堆積力所致。再者，低溫時，因（π-C_5H_5）Fe熱容量之轉變．含示諸環之相對方位與溫度有關。[1]

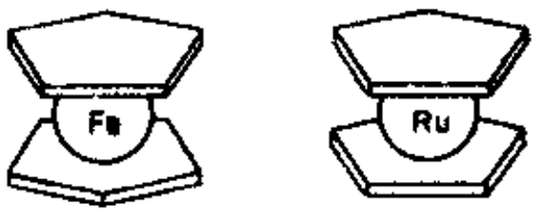


圖28-1　鐵及釕之三明治化合物晶體中之交錯與遮蓋組態。

“三明治”鍵結觀念之建立，不僅鼓舞對於環戊二烯衍生物之廣泛研究，並且推廣於類似之碳環體系。因環戊二烯體系最爲重要，構成能析離之化合物種類最多，故首先討論之。

π-環戊二烯金屬錯合物　環戊二烯爲一種弱酸（pK_a～20），與許多鹼作用能生成對稱$C_5H_5^-$離子之塩類。此種離子與能生成三明治化合物之其他環體系類似，具有π電子之“芳香族”之六重組（“aromatic” sextet）。關于所有環戊二烯基化合物之通用製

[1] J. Edwards, G.L. Knigton and R. Mason, Trans. Faraday. Soc., 56, 660 (1960)

法，係在四氫呋喃，二乙醇，二甲醚，二甲基代甲醯胺，或類似之溶劑中，由環戊二烯鈉與金屬鹵化物或鹵錯合物反應而製得之。其鈉塩溶液之製備，則係鈉散布在四氫呋喃中以煙處理之：

$$2\,C_5H_6 + Na = C_5H_5^- + Na^+ + H_2 \text{（主要反應）}$$

$$3\,C_5H_6 + 2Na = 2\,C_5H_5^- + 2Na^+ + C_5H_6$$

$$C_5H_5^- + MR' = C_5H_5MR$$

另者在某些例證中爲有用之方法，係應用強鹼（常爲二乙胺），例如下式：

$$2\,C_5H_6 + 2(C_2H_5)_2NH + FeCl_2 \xrightarrow{\text{胺過量}} (\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe + 2(C_2H_5)_2NH_2Cl$$

由於$C_5H_5^-$陰離子能用作單價負配基，故二-π-環戊二烯 金屬錯合物皆爲$[(\pi\text{-}C_5H_5)_2M]X_{n-2}$類型。此處金屬M之氧化態爲n，X爲單價負離子。因之氧化價爲 II 時，吾人獲得中性，能昇華，溶于有機溶劑之分子，例如$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$及$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$等，又氧化態爲 III，IV，V 時之物種，可分別以$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co^+$，$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$，$(\pi\text{-}C_5H_5)_2NbBr_2$等爲例。

所有3*d* 元素，除錳化合物外，餘皆能製得此類之中性分子，彼等之結構及鍵結本質，皆與$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$相同，但僅$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$在空氣中安定，其他皆易受空氣氧化或破壞，彼等安定性順序爲 Ni > Co > V ≫ Cr > Ti。

關於陽離子物種，其中數者設想爲酸性，能存在于水溶液中。彼等之性質相似其他較大之單價正離子，例如Cs^+，又能被矽鎢酸根（silicotungstate），$PtCl_6^{2-}$，BPh_4^-及其他較大陰離子沉澱之。$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co^+$離子非常安定，甚至熱濃硫酸及硝酸亦不能影響之。

茲列舉若干標準之π-環戊二烯基化合物於表28-1表中。

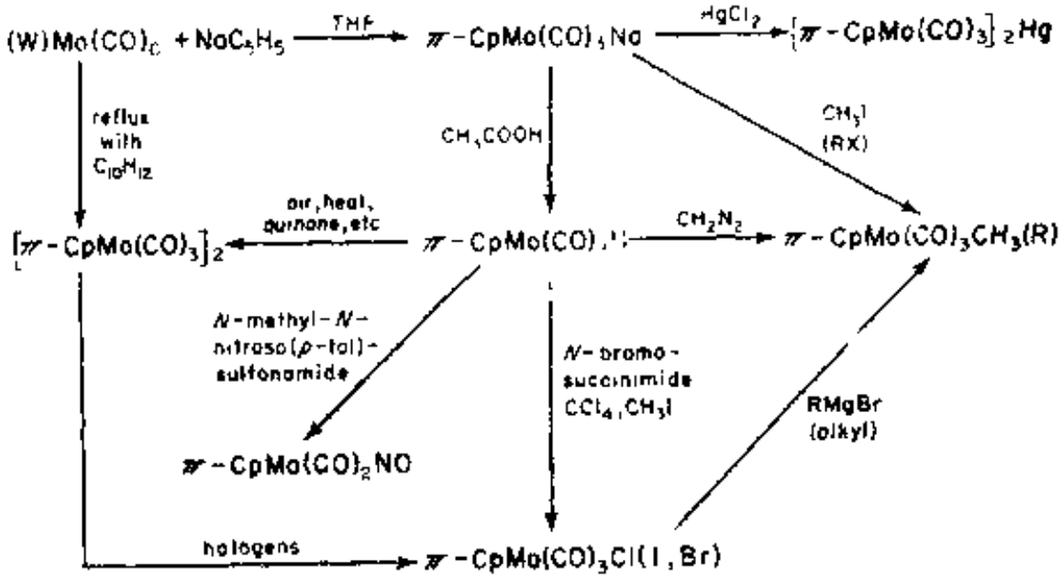
表 28-1　若干二-π-環戊二烯金屬化合物

化　合　物	形態與熔點 °C	未對電子	其　他　性　質*
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$	橙色晶體；174	0	可被 $Ag^+(aq)$ 及烯 HNO_3 氧化；$\pi\text{-}Cp_2Fe^+ = \pi\text{-}Cp_2Fe$，$E^0 = -0.3\,V$（對 SCE）；熱安定性 > 500°
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$	鮮紅色晶體；173	2	對空氣極敏感；溶于 HCl 生成 C_5H_6 及藍色陽離子，可能爲 $[\pi\text{-}C_5H_5CrCl(H_2O)n]^+$
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$	艷綠色；173（d）	2	固體對空氣頗安定；可氧化爲 Cp_2Ni^+；NO 作用生成 $\pi\text{-}CpNiNO$；在乙醇中，與 Na/Hg 作用生成 $\pi\text{-}CpNiC_5H_7$
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co^+$	在水溶液中黃色離子	0	可構成甚多塩類及一種強鹼（能自空氣中吸收 CO_2）；熱安定性～400°
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$	艷紅色晶體 230	0	微溶于水生成 $\pi\text{-}Cp_2TiOH^+$；C_6H_5Li 生成 $\pi\text{-}Cp_2Ti(C_6H_5)_2$；能還原爲 $\pi\text{-}Cp_2TiCl$；Al烷基化合物反應生成聚合作用催化劑。
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_2$	黃色晶體；163		在空氣中頗安定，溶于苯等；溶于酸生成 $\pi\text{-}Cp_2WH_3^+$ 離子。

*$Cp = C_5H_5$

除二-π-環戊二烯化合物外，其他尚有許多三明治鍵化合物存

在。其中僅有一個π-C_5H_5 環，另爲其他配基。茲將數種此類化合物之製法及反應，繪於圖28-2 中。



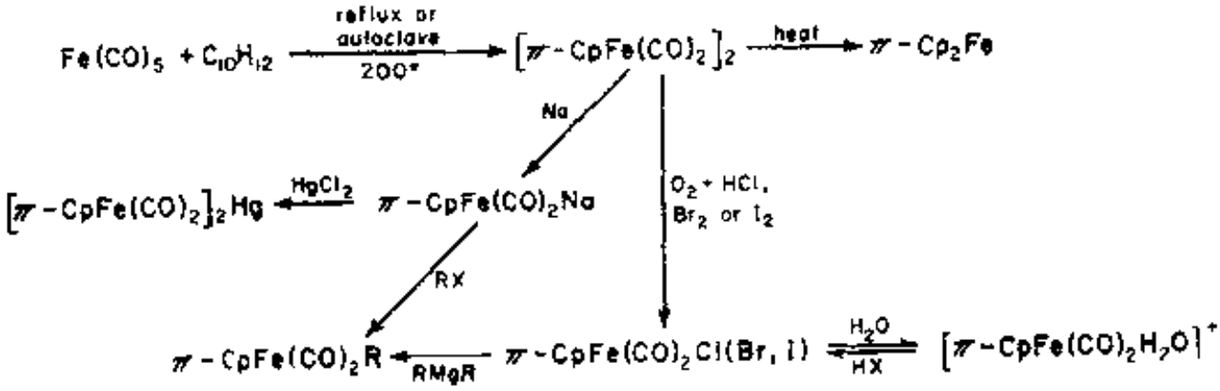


圖28-2　一-π-環戊二烯化合物之若干反應

π-C_5H_5 環中C—C鍵級與苯類似，故預期此環有芳香族性質。設其許多化合物，性質使能存在于各反應條件，即可證得有此可能性。經對于（π-C_5H_5）$_2$Fe作最廣泛之研究，證明可進行甚多反應。例如福克二氏醯化作用（Friedel-Crafts acylation），被丁基鋰（butyllithium）金屬化作用（metalation）；磺酸化作用（sulfonation）等等。現已有一極廣泛之（π-C_5H_5）$_2$Fe 有機化學。另有一種單環戊二烯化合物，π-C_5H_5-Mn（CO）$_3$，具類似性質。現知

此等分子之在某些有機反應中，金屬原子直接參予之。一例爲鐵吡醇類（ ferrocene alcohol ）之分子內氫鍵結；另例爲福克二氏反應中鐵吡之氫核加添作用（ protonation ）（ 參閱下述 ）。

π-環戊二烯金屬錯合物中之鍵結。 關於金屬原子與 C_5H_5 環間之鍵結，作理論之詳繹，雖有甚多不同途徑，但仍有未決問題；惟不屬本書範圍，故從略。然而其鍵結之主要特徵，則頗易理解。吾人可視鐵吡分子，係源於一個亞鐵離子與幾個 $C_5H_5^-$ 陰離子之結合，或視爲一個鐵原子與兩個 C_5H_5 基之結合。惟前者優點多，且就製法而論前者亦較可信。各 $C_5H_5^-$ 陰離子皆爲平面，對稱之五邊形。環上每一個碳原子各有一個 p_z 軌域垂直于環面，此等 p_z（ 或 $p\pi$ ）軌域皆可組成 π 分子軌域。故可構成五個MO，其中三個低能者爲三對電子所佔駐。其鍵結主要是由已填電子 MO與鐵之空軌域重疊而成；但在鐵之已填電子軌域與 $C_5H_5^-$ 之兩個未填電子MO，亦發生若干π-鍵結。但π - 鍵結並不重要，此可由化合物 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TaH_3$ 中，Ta 缺乏

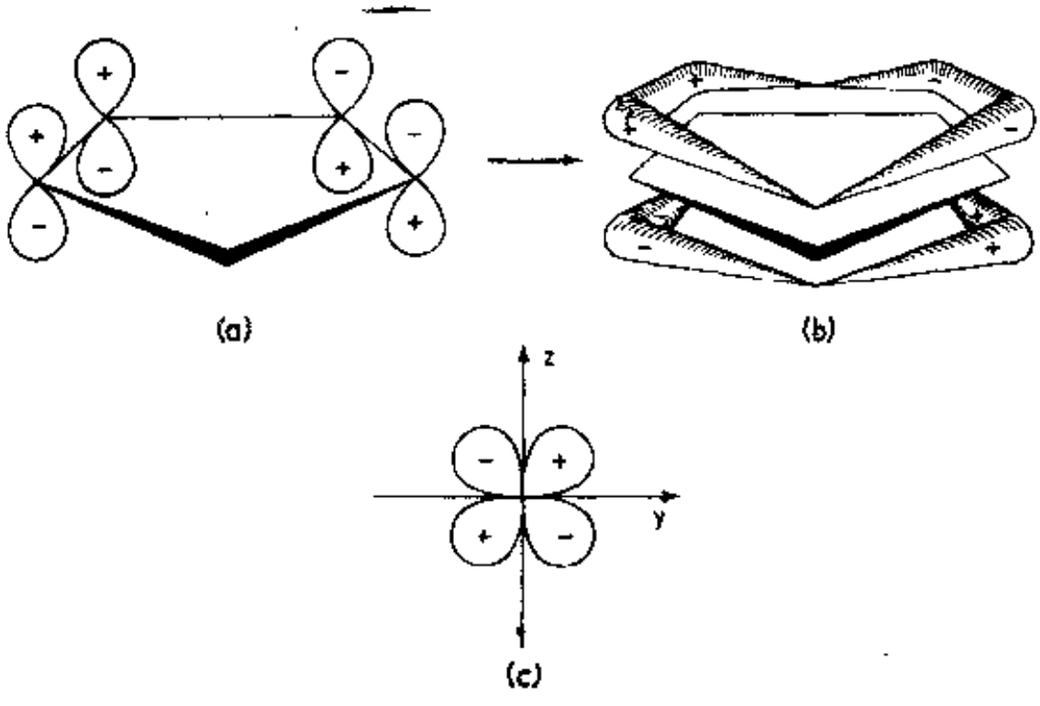


圖 28-3　鐵吡型二-π-環戊二烯化合物中MO觀念鍵結圖。

已填電子軌域而獲了解。然而，若有未鍵結軌域已填電子，則“回鍵結”效應能增強金屬對環之鍵結。

圖28-3 可視爲 $C_5H_5^-$ 環上一個已填電子 πMO，與鐵原子上一個空軌域之重疊——事實上，在鍵結中相信此爲重要者。

在圖28-3a中顯示 C_5H_5 環之四個碳原子之 p_z 軌域，在圖28-3b中描繪此等軌域重疊構成MO之一般性狀。此爲三個 πMO 之一內含有一對電子。圖28-3c 表示亞鐵離子之 d_{yz} 軌域，其爲空軌域並有 xz 面爲節面。故環之MO與鐵之 d_{yz} 軌域對稱性相符，能重疊生成一鍵。因之金屬與環結鍵主要爲二電子共價鍵。同理鐵之 d_{xz} 空軌域能與另一 $C_5H_5^-$ 環中填電子之 πMO（類似圖28-3b），重疊成鍵，於是產生“三明治”形式之 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$。如欲詳細解說結構之整個特徵，必須考慮所有可能之重疊。極粗略論之，可認爲 $C_5H_5^-$ 陰離子上 π - 電子密度，爲圓形對稱管狀存在，與金屬原子上成圓柱形對稱之一組軌域，發生重疊之。

根據此種鍵結之若干特質，起初曾想像應似鐵吡爲平行環結構；但於解釋單環戊二烯化合物時，此觀念必須予以修正，並且，隨後在數種二 - π - 環戊二烯化合物之觀察中，發現其環並非平行者。

爲解釋化合物 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ReH$，$(\pi\text{-}C_5H_5)_2MoH_2$，$(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_2$ 等之有孤立電子對，必須假定彼等爲非平面性（nonplanarity），蓋彼等爲鹼，強度可與氨相若，溶于酸之水溶液可生成陽新子，例如：

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_2 \underset{OH^-(aq)}{\overset{H^+(aq)}{\rightleftharpoons}} (\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_3^+$$

鐵吡本身爲一種極弱之鹼，但丙酐（propionic anhydride）與水合三氟化硼之混合物，能將其加添質子；又其他環戊二烯化合物及苯環金屬羰化物（arene metal carbonyl）（見下述）等亦爲弱鹼。[2]

此外，nmr 之研究證明 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_3^+$ 及非鹼性之 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TaH_3$ 中，僅兩個氫原子相同，故此三個氫形成 A_2B 體系。此等現象能予解釋之。設諸環如圖28-4 之傾斜，並設在鍵結時金屬所有 s，p，d 等九個軌域皆被應用，可能構成兩組相等之三混成軌域，彼等可與環之軌域重疊良好，即令如圖 28-4c 中 ω 角低至150°，亦係如此。所剩餘之三個混成軌域中僅兩個相同，即 $spd_{x^2-y^2}$，d_{z^2} 混成如圖 28-4c 中之 A；第三個爲 sp 混成能被用於容納孤立電子對或與其他基鍵結。關於環之傾斜，X－射綫繞射于 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MOH_2$ 之研究，提供確證，如圖28-4b。[3]

按照鐵吟之 MO觀念，其主要鍵結雖然可視爲金屬與環間之一個二電子鍵，但較爲通用之處理，係包含三個 spd 混成軌域，能視 $\pi\text{-}C_5H_5$ 環對於金屬原子具有三個配位位置。此雖係人爲之觀念，但有時用於預言分子之近似結構，尚屬方便。於是 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TaH_3$ 或 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MOH_2$ 能視爲9—配位，後者並有立體化學上一個重要孤立電子對。最後，應予注意者，爲許多非對稱一-π-環戊二烯化合物中，其 $\pi\text{-}C_5H_5$ 環之鍵長及鍵角，明示其已失去五重對稱性，如28-1式所示鍵長之約略改變，可爲明證。[4] 此現象之發生，係因金屬之 d_{x^2} 及 d_{y^2} 兩軌域不完全相等，以致與環之 π 軌域，不能生完全相同之重疊。關于此種五重對稱性畸變之另種解釋，係環有一種趨勢——形成一個烯與一個丙烯陰離子（allyl anion）之結合體，如

---

[2] M.L.H.Green, J.A.McCleverty, L.Pratt and G.Wilkinson, J.Chem.Soc., 1961, 4854; A.Davison, W.McFarlane, L.Pratt and G.Wilkinson, J.Chem.Soc., 1962, 3653.

[3] M.Gerloch and R.Mason, J.Chem.Soc., 1965, 296.

[4] M.J.Bennett, M.R.Churchill, M.Gerloch and R.Mason, Nature, 201, 1318(1964).

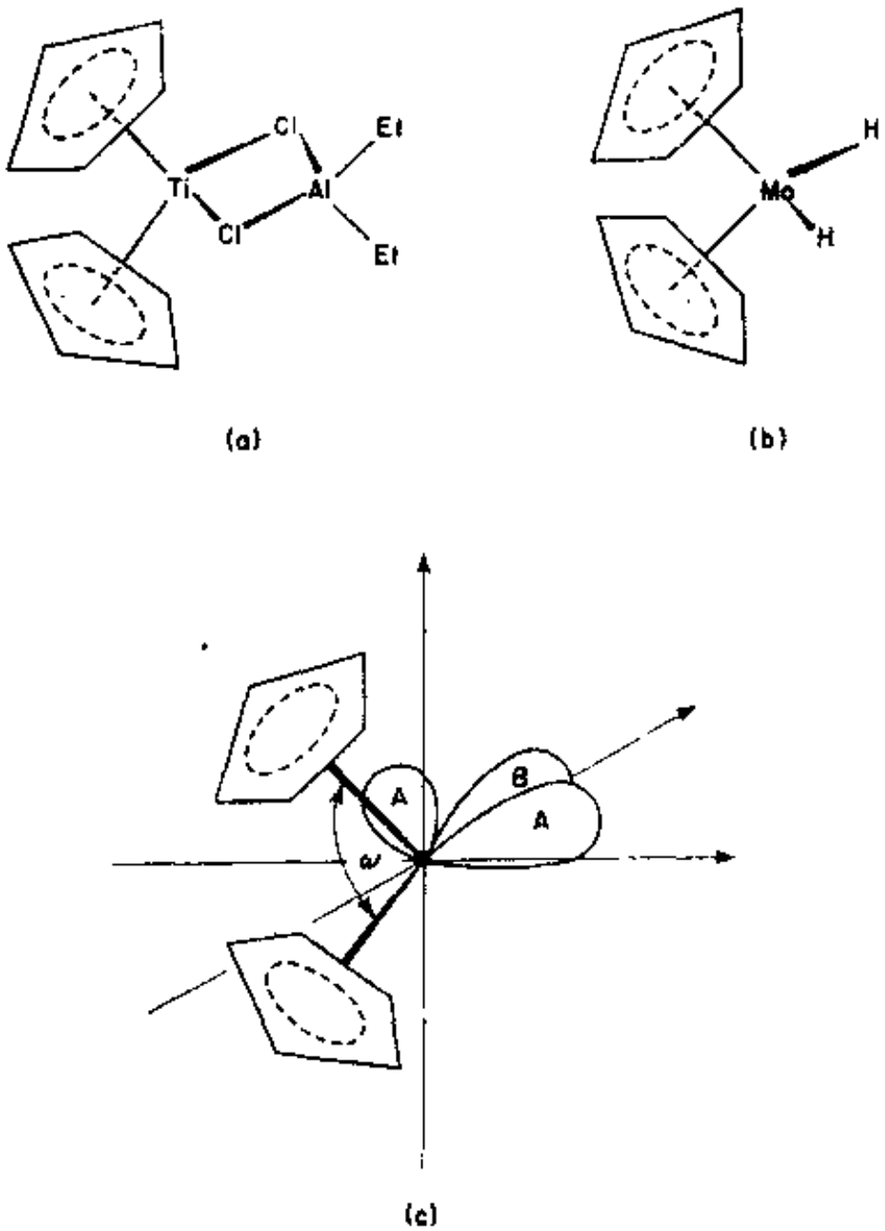


圖28-4　(a) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ 結構。

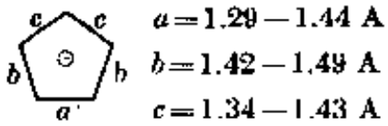
(b) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MoH_2$ 結構。

(c)表示 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MX_n$ ($n=1, 2, 3$) 之一般結構；ω 角能在 150° 及 180° 之間；A及B軌域對于環爲非鍵結軌，但可被配基或孤立對佔駐。

28-Ⅱ 式所示。然而此種觀念缺乏普遍性，因有許多結構中,[5] 對於

[5] W. E. Oberhansli and L. F. Dahl, Inorg. Chem., 4, 150 (1965).

π-C_5H_5 環之五重對稱並無重偏差故也。



(28-I)



(28-II)

現悉U，Np，Pu 等有三-π-環戊二烯化物[6a]。關於 $(\pi$-$C_5H_5)_3UCl$，發現其π-C_5H_5 諸環位于一個畸變四面體排列上，氯佔第四個位置，但主要爲離子性結合。[6b]

離子性環戊二烯化物（Ionic cyclopentadienides）。如上所述，鹼金屬能生成離子性衍生物，例如 $C_5H_5^-Na^+$。基于靜電理由，吾人可預期，凡正二價金屬離子（M^{2+}）中，利用 d 軌域構成共價之可能性甚少時，此二 $C_5H_5^-$ 環將自行對峙排在金屬原子之兩邊，形成類似鐵屻結構。如$Mg(C_5H_5)_2$及$Mn(C_5H_5)_2$ 二者中卽有此現象。在中性 $(C_5H_5)_2M$ 類化合物中，錳之此種化合物性質不正常，其類似 C_5H_5Na能與水反應，又在四氫呋喃中與氯化亞鐵反應，可定量的生成鐵屻。$Mn(C_5H_5)_2$ 自由分子類似Mn^{2+} 離子，有五個未對電子，但其晶體顯示與其他 Mn^{II} 化合物相似，具有不正常之反鐵磁性。

鐵系元素可形成相似之晶體離子性衍生物，$M(C_5H_5)_3$ 及$MCl(C_5H_5)_2$之類，而對于 Eu，則爲 $Eu(C_5H_5)_2$。彼等對於熱皆極安定，在眞空中昇華但對空氣及水則敏感。又彼等能定量的進行離子反應：

$$2Pr(C_5H_5)_3 + 3Fe \xrightarrow{THF} 3(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe + 2Pr^{3+}$$

[6a] F. Baumgartner, et al., Angnew. Chem., 77, 866 (1965); Naturwiss., 52, 500 (1965).

[6b] C. Wong, T. Yen and T. Lee, Acta Cryst., 18, 340 (1965).

其他對稱之非局限性烴基金屬錯合物（Symmetrically delocalized hydrocarbon metal complex）。　前曾論及$C_5H_5^-$離子具有π電子之類苯六重組（Sextet）。故可預期凡具有六重組之其他環系（28-Ⅲ），應能生成類似π-C_5H_5化合物之三明治化合物。



環丁二烯基（假設者）（28-Ⅲa）



環戊二烯基（28-Ⅲb）



苯（28-Ⅲc）



環庚三烯基（28-Ⅲd）

雖然僅$C_5H_5^-$及苯能生成L_2M型化合物，但所有四種體系，確切皆能與金屬結連之。

環丁二烯金屬化合物。　在能製備此類錯合物之前，曾覩彼等爲乙炔與金屬羰化物反應之中間產物。現已確知之此類錯合物有數種。其第一個爲甲基取代之此類鎳化物；可由下列圖28-5製得之。

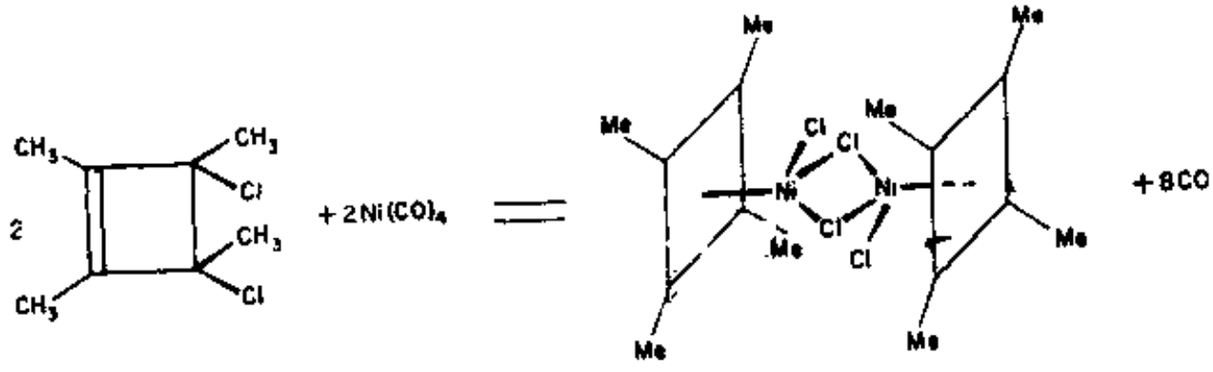
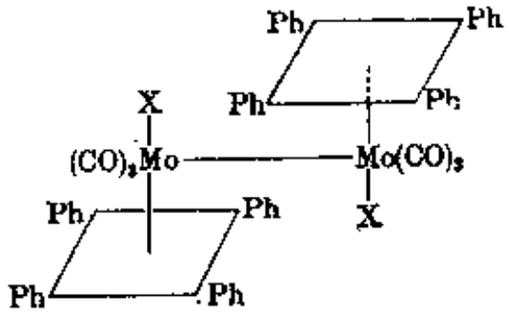


圖28-5　$[(CH_3C)_4NiCl_2]_2$之製法及結構

在特定狀況下二苯基乙炔與$Fe_3(CO)_{12}$作用，可生成一種錯合物$Ph_4C_4Fe(CO)_3$，其中有一主要正方碳環與鐵結連。[7]又$Mo(CO)_6$

[7] R.P.Dodge and V.Schomeker, Acta Cryst., 18, 614 (1965).

因此，可生成 $Ph_4C_4Mo(CO)_2$。[8] 關於四苯基環丁二烯錯合物（tetraphenylcyclobutadiene complex），常能由配基轉移（ligand transfer）而合成之，其法係以四苯基環丁二烯—氯化鉑(Ⅱ)爲試劑而行之。[9] 惟所得之若干化合物，尚不能完全確定彼等究係含有環丁二烯環，抑爲兩乙炔基（參閱 28-XX）之互變異構物。然而，有一種鉬錯合物之結構，被認爲係 28-IV式。



(28-IV)

關于認定有無環丁二烯配基之存在，需要“愼重考慮”之良好例證，爲實驗式 $C_4H_4AgClO_4$ 之化合物，而其 nmr 證據顯示爲一種環辛四烯衍生物(cyclo-octatetraene derivative) $C_8H_8 \cdot 2AgClO_4$，但順—3，4—二氯環丁烯（cis-3, 4-dichloro-cyclobutene）與 $Fe_2(CO)_9$ 作用，則又可生成一種眞正非取代之環丁二烯錯合物。[10] 關于 $C_4H_4Fe(CO)_3$ 並非雙（乙炔）三羰（bis（acetylene）iron tricarbonyl）型式之證據：爲其質譜分析圖形中，未發現因 C_2H_2 碎體所生之高峰；以及在乙醇中與 $FeCl_3$ 作用，係生成反－3，4－二氯環丁烯（trans-3, 4-dichlorocyclobutene），爲芳香族取代反應（aromatic substitution reaction）（參考鐵叱）。

---

[8] W. Hübel and R. Merenyi, J. Organomet. Chem., 1, 213 (1964).

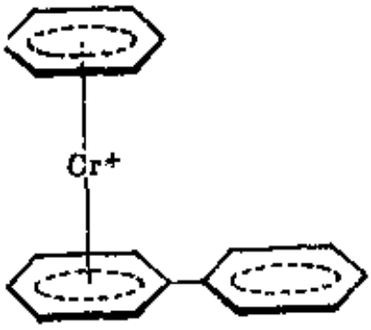
[9] P. M. Maitlis, A. Efraty and M. L. Games, J. Amer. Chem. Soc., 87, 719 (1965)

[10] R. Pettit, et al., J. Amer. Chem. Soc., 87, 131, 3254 (1965).

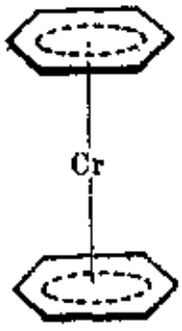
某些化合物係在乙醇中（此溶劑之一分子參予反應），由二苯乙炔作用於$PdCl_2$所生成，經證明爲環丁烯衍生物。[9,11] 彼等結構中四元環之三個碳原子與金屬連結。與以後所論之丙烯基錯合物（allyl complex）類似。

苯基金屬化合物（Arene metal compounds）。在30餘年前Hein用$CrCl_3$與C_6H_5MgBr反應，製得鉻之苯基化合物。此反應混合物之酸水解作用（acid hydrolysis），生成黃色溶液，相信其含有σ—鍵結苯基陽離子衍生物，例如$(C_6H_5)_3Cr^+$。

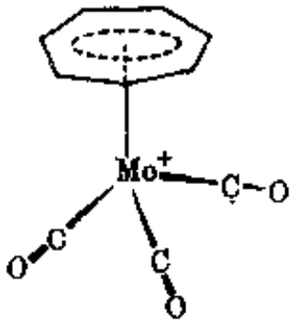
現悉此等"多苯基鉻"（polpyhenylchromium）爲苯，或二，三個苯基單位，以"三明治"鍵與金屬結合，生成二苯基鉻陽離子，則如28-V式.



(28-V)



(28-VI)



(28-VII)

標準之中性化合物爲二苯鉻$(C_6H_6)_2Cr$，亦可自$CrCl_3$之格林納反應製備之。但廣泛應用於其他金屬較有效之方法，爲芳香烴與過渡金屬鹵化物直接作用之，此作用時需有下列物質存在：即Al粉爲還原劑，鹵素爲受體，$AlCl_3$爲福克型活化劑（activator）。雖然在鉻之例證中，可直接生成中性物種，但通常手續，係用烯酸使反應混合物水解，生成陽離子$(C_6H_6)_2Cr^+$，$[(CH_3)_3C_6H_3]_2Ru^{2+}$等等。在數種例證中，此等陽離子能被還原劑（例如次磷酸）還原爲

[11] L.F. Dahl and W.E. Oberhansli, *Inorg. Chem.*, 4, 629 (1965).

中性分子。

二苯鉻可構成暗棕色晶體，對于空氣遠較鐵屻爲敏感。且亦不能存在于芳香族取代反應之狀況中。其與π-C_5H_5化合物類似，曾製得僅含一個苯環之錯合物多種，例如

$$C_6H_5CH_3 + Mo(CO)_6 \xrightarrow{\text{回流}} C_6H_5CH_3Mo(CO)_3 + 3CO$$

$$C_6H_6 + Mn(CO)_5Cl + AlCl_3 = C_6H_6Mn(CO)_3^+AlCl_4^-$$

X一射線及電子繞射測定二苯鉻及其他環已基錯合物，證明彼等之碳—碳鍵長相等。[12]

π—環庚三烯化合物。按七元環錯合物爲數較少，且不甚安定。彼等不能自$C_7H_7^+$離子本身直接製備，故僅爲間接法，例如：

$$C_7H_8Mo(CO)_3 + (C_6H_5)_3C^+BF_4^- = \pi\text{-}C_7H_7Mo(CO)_3^+BF_4^- + (C_6H_5)CH$$

$$\pi\text{-}C_5H_5V(CO)_4 + C_7H_8 \xrightarrow{\text{回流}} \pi\text{-}C_5H_5V\pi\text{-}C_7H_7$$

nmr之研究，證明$[(C_7H_7Mo(CO)_3]^+$中七個氫原子相等；其可能結構如28-Ⅶ式。

雜環三明治化合物（Heterocyclic sandwich compound）。就原理而言，某些雜環具有顯著之芳香族本質，實無理由不允許彼等與金屬結合爲“三明治”類型鍵。現知之此類化合物，爲數不多，其原因係襍環上原子具有孤立電子對，其鹼性較π電子爲強所致，例如吡啶等，但亦有些例證，未有適當解釋。已知之化合物中，有含噻吩（thiophen）者，例如$C_4H_4SCr(CO)_3$，及含吡咯陰離子(anion of pyrrole）者例如$C_4H_4NMn(CO)_3$，兩例分別與$C_6H_6Cr(CO)_3$

[12] A. Hoaland, Acta. Chem. Scand., 19, 41 (1965); M. F. Bailey and L. F. Dahl, Inorg. Chem., 4, 1299, 1314 (1965).

及π-$C_5H_5Mn(CO)_3$ 相似。又曾製得π—環戊二烯基—π—吡咯基鐵（π-cyclopentadieny-π-pyrrolyliron），簡名氮鐵吧（aza-ferrocene）爲紅色晶體，m 114°，熱安定性較鐵吧爲低。其製備法爲：[13]

$$\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2I + C_4H_4NK \xrightarrow{\text{苯}} \pi\text{-}C_5H_5F\pi\text{-}C_4H_4N$$

$$FeCl_2 + C_5H_5Na + C_4H_4NNa \xrightarrow{THF} \pi\text{-}C_5H_5F\pi\text{-}C_4H_4N$$

氮鐵吧與鐵吧晶形相同，因之在晶體中，N原子必須置于鐵吧 10 個碳之任一位置。

近期曾證明碳硼烷陰離子（carbarane nion），[14a]可生成類似 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$，$\pi\text{-}C_5H_5\text{-}Mn(CO)_3$，$\pi\text{-}C_5H_5Re(CO)_3$ 等之錯合物。其 $C_5H_5^-$ 陰離子可被二十面體之 $B_9C_2H_{11}^{2-}$ 取代，故其鐵吧同型者爲 $[Fe(B_9C_2H_{11})_2]^{2-}$，可由 $FeCl_2$ 與 $B_9C_2H_{11}^{2-}$ 離子之塩類作用而製得，並能被氧化爲三價鐵離子之化合物 $[Fe(B_9C_2H_{11})_2]^-$。關于 $\pi\text{-}C_5H_5Fe(B_9C_2H_{11})$ 之 X—射綫研究，[14b]證明二十面體碳硼烷之一個面的 CCBBB "環"與金屬作 "三明治"鍵結。

28-2 烯屬錯合物

---

[13] K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi and W. H. Stubbs, J. Organomet. Chem., 1, 471 (1964); R. B. King and M. B. Bisnette, Inorg. Chem., 3, 796 (1964).

[14a] M. F. Hawthorne, et al., J. Amer. Chem. Soc., 87, 1818, 4496, 3987 (1965).

[14b] A. Zalkin, D. H. Templeton and T. E. Hopkins, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3988 (1965); A. H. Maki and T. E. Berry, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4437 (1965).

約在1830年，丹麥一位藥物學家蔡西（Zeise），曾確定一化合物，其化合比量爲 $PtCl_2 \cdot C_2H_4$，此即現時所知以氯爲橋之二聚物。彼又自氯化鉑與乙醇反應生成物中，分離出 $[C_2H_4PtCl_3]^-$ 離子之塩類。關于此等乙烯錯合物之結構，雖然于近年始完全確定，但彼等應視爲第一個被製出之有機過渡金屬衍生物。

隨後發現除 Pt^{II} 鹵化物外，其他金屬如 Cu^I，Ag^I，Hg^{II}，Pd^{II} 等之鹵化物，以種種烯屬處理時，皆可生成錯合物。因之，氯化亞銅之懸浮水溶液可吸收乙烯，結果此兩成分皆大大超過正常溶解度，並爲 1：1 莫耳比值。又固態氯化亞銅亦能吸收某些氣態烯類，但錯合物之分解壓（dissociation pressure）甚高。關于銀離子與各種不飽和物質之作用，曾特別應用物理測定方法，予以研究之；即其在水溶液相與有機溶劑相之間，分配平衡(distribution equilibrium)之研究，其結果能以下列型類之平衡，予以解釋之：

$$Ag^+(aq) + 烯 = [Ag\,烯]^+(aq)$$

關于烯屬系列，能依立體因子及感應因子（inductive factor）等關係，而有某些傾向。[15] 在若干例證中，烴與 Ag^+ 離子作用，可生成晶形沉澱，此常可用以淨化烯屬。因之，環辛四烯或雙環庚—2，5—二烯（bicyclohepta-2, 5-diene）與 $AgClO_4$（或 $AgNO_3$）水溶液共搖，可生成白色晶體，其化合比量得依狀況可爲 olefin·$AgClO_4$ 或2 olefin·$AgClO_4$。又苯亦可與 $AgClO_4$，$AgNO_3$，或 $AgBF_4$ 生成晶形錯合物，在其 $[C_6H_6 \cdot Ag]^+ClO_4^-$ 結構中，金屬離子之位置，對于環並不對稱。

---

[15] W. Featherstone and A. J. S. Sorrie, J. Chem. Soc., 1964, 5235; R. J. Cvetanovic, et al., J. Amer. Chem. Soc., 87, 1827 (1965); W. H. Pritchard and W. J. Orville-Thomas, Theor. Chim. Acta, 3, 426 (1965).

關于第VI－VIII 族元素現已獲確定之稀屬錯合物，有一完整系列。另亦有證明Ti及V有頗不安定之錯合物。茲於表28-2 中列舉烯屬錯合物若干例證。除不飽和烴外，其他不飽和化合物，例如：順丁烯二酸（maleic acid）或丙烯腈（acrylonitrile）以及過氟化之烯屬，皆可與金屬連接。又烯屬錯合物之烯僅含一不飽和鍵者，爲數甚少。而有甚多係與下列結合爲錯合物：鉗形二烯類，例如雙環庚－2，5－二烯；共軛烯類，例如丁二烯〔1, 3〕(buta-1,3-diene)；尤其是環烯類，可爲非共軛環庚三烯及環辛四烯。再者，烯屬錯合物類似羰化物。幾乎皆爲反磁性。設每個雙鍵皆視爲2－電子供出者（2-electron donor），則鈍氣定則常能用以預言化合比量。

製法　烯屬錯合物可用多種方法製備之。

(a)　最普通之方法係與金屬鹵化物或羰化物直接作用，例如：

$$C_7H_8 \text{（環庚三烯）} + Mo(CO)_6 \xrightarrow{\text{回流}} C_7H_8Mo(CO)_3 + 3CO$$

$$C_4H_6 \text{（丁二烯）} + Fe(CO)_5 \xrightarrow{80^\circ \text{ 在反應器中}} C_4H_6Fe(CO)_3 + 2CO$$

$$C_8H_{12} \text{（環辛-1, 5-二烯）} + RhCl_3(aq) \xrightarrow[\text{乙醇中}]{SnCl_2} C_8H_{12}RH \begin{matrix} Cl \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ Cl \end{matrix} RhC_8H_{12}$$

對于某些金屬鹵化物，必須用還原劑，如最後製法中，或僅用乙醇，或並用$SnCl_2$則較速，皆能還原Rh^{III}生成Rh^{I}錯合物。其他例證，如與$IrCl_6^{2-}$作用，應用$SnCl_2$所生成之烯錯合物，將含有一個$SnCl_3$基連結于金屬上。[16]

---

[16] J.F.Young, R.D.Gillard and G.Wilkinson, J.Chem.Soc., 1964, 5176.

表28-2　過渡金屬之若干代表性烯屬錯合物

烯　類	錯　合　物	性　質
乙　烯	$K[C_2H_4PtCl_3]$	淡黃色，水溶性塩。
環戊烯（cyclopentene）	π-$C_5H_5Re(CO)_2C_5H_6$	無色晶體溶于有機溶劑；在空氣中甚安定。
雙環庚-2,5-二烯	$C_7H_8Fe(CO)_3$	黃色，可蒸發之液體。
環辛-1,5-二烯	$[(C_8H_{10}RhCl]_2$	橙色晶形固體，對一甲苯胺等可破裂其鹵橋。
環戊二烯	π-$C_5H_5CoC_5H_6$	紅色晶體，與酸可生成$(\pi$-$C_5H_5)_2Co^+$ 離子。
八氟環己-1,3-二烯	$C_6F_6Fe(CO)_3$	無色，空氣中安定，揮發性晶體形固體。
環庚三烯	$C_7H_8Mo(CO)_3$	紅色晶體；與$(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$作用，失去H^-生成$C_7H_7Mo(CO)_3^+$
環辛四烯	$C_8H_8Fe(CO)_3$	紅色晶體，m 72°；強酸能使生成可逆性氫核加
環十二-1,5,9-三烯	$C_{12}H_{18}Ni$	紅色晶體，對空氣敏感。　　添作用。

$$IrCl_6^{2-} + 2C_6H_{12} \xrightarrow[C_2H_5OH中]{SnCl_2} (C_6H_{12})_2IrSnCl_3$$

關于還原程序，另有一特殊例證，係應用烷基鋁，如方程式28－1。

$$Niacac_2 + C_{12}H_{18} \xrightarrow{AlEt_3在醚中} \text{Ni 錯合物} \qquad (28\text{-}1)$$

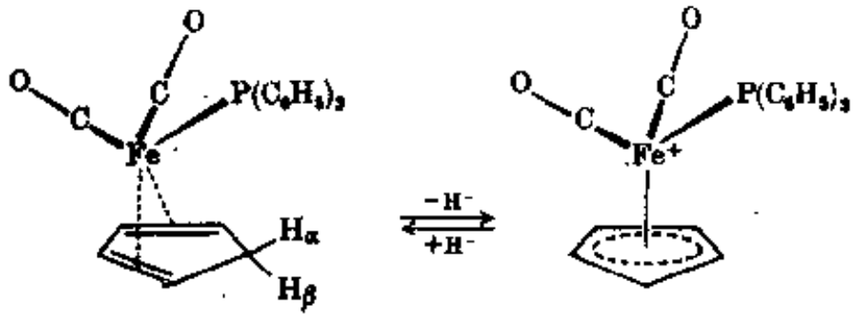
反，反，反
環十二-1, 5, 9-三烯

若與其他金屬，則此類型反應可導致聚合作用，例如丁二烯或乙炔類之聚合作用。此等反應中含有不安定之有機金屬類中間產物，其中有些且能被分離出來（參閱後述）。

(b)　烯屬錯合物亦能獲自(i)加氫陰離子于三明治化合物，(ii)移出氫陰離子，或σ－鍵結化合物之氫核加添反應。

氫陰離子加於某些π-C_5H_5化合物，可生成環戊二烯之烯屬錯合物（方程式28-2，28-3）：

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co^+ + H^- \xrightarrow[\text{in THF}]{NaBH_4} \pi\text{-}C_5H_5CoC_5H_6 \qquad (28\text{-}2)$$

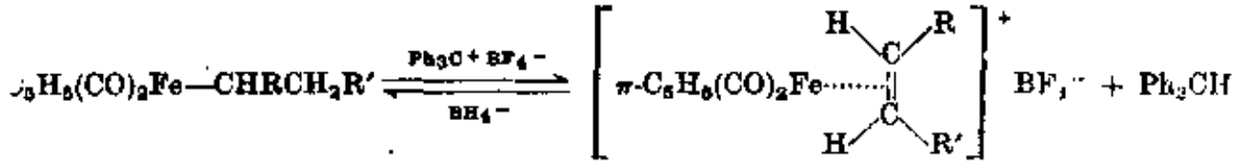


(28-3)

又氫陰離子加於環己烯基錯合物上，將生成π－環己二烯化物（參閱後文）。由前述方法所得之環戊二烯衍生物，應予注意者，爲氫原子之一（H_α爲在金屬同一方向，與環相連者），可生成非常低（～

2750 cm^{-1}）而顯著之C－H伸縮頻率。又此一特殊氫原子，係加氫陰離子時，所置於環上者。而另一氫原子（H_β）係能被化學藥劑（限於能將負氫陰離子移去之藥劑）所移出者，例如酸類$(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$，N－溴琥珀酸二醯胺（N-bromosuccinimide）等等。因之，吾人可獲致可逆之氫陰離子轉移反應，例如方程式28-3所示。

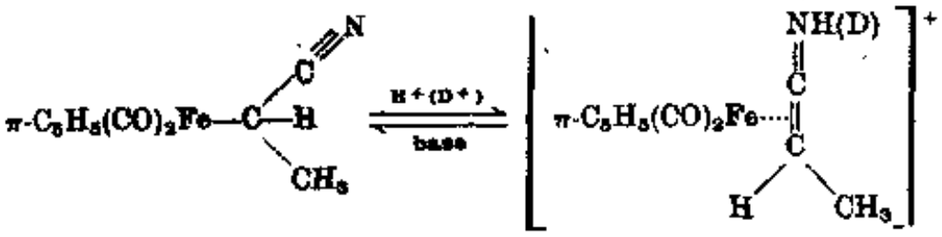
關于某些含烷基之錯合物，可能發生類似之氫陰離子轉移反應。[17] 例如，以$Ph_3C^+BF_4^-$可使其失去H　。而轉變爲烯屬錯合物：



另有許多相關反應，[17] 係對于有機基增加質子或移去質子。因之酮基化合物及其他烷氧基化合物，皆可生成烯屬配位離子，其中烯醇式（enol form）（例如丙酮者）可因與金屬原子鍵結，而獲得安定：

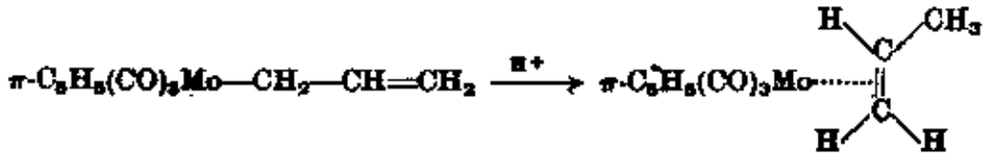


又關於含氰烷基（cyanoalkyl）者亦有類似情況，其能加添質子，生成乙烯酮亞胺錯合物（kelenimine complex）並爲可逆反應：



[17] M. L. H. Green, et al., J. Chem. Soc., 1963, 889, 2976; 1964, 1; J. Organomet. Chem., 1, 230 (1964).

再者，σ —丙烯基錯合物亦能加添質子：



烯屬錯合物中之結構及鍵結。關于烯屬與金屬原子之鍵結本性，仍未完全了解；但金屬原子與碳間無 σ 鍵存在，則甚明顯。惟以下所論之某些四氟乙烯化合物,以及不飽和環之化合物，可能爲例外，其鍵結情況，通常係不飽和分子之 π 電子與金屬之混成軌域作用之。

曾有數種烯屬錯合物，經用 X —射綫繞射法研究之。茲於已知之結構中擇其二者，如圖 28-6 及 28-7 。在乙烯錯合物如 $[C_2H_4PdCl_2]_2$ 及 $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ 中，配位之雙鍵與配位面正交，如圖 28-6 所示。而在 [Styrene $PdCl_2$]$_2$ 中，雙鍵既不與面正交，面亦不平分 C = C鍵（參閱丙烯錯合物之討論）。此種不對稱，亦易發生於其他不對稱烯屬之錯合物中。由于鉗形及環烯化合物結構中，角度完全不同，例如圖 28-7 及方程式 28-1 與 28-3 所示。以致金屬原子，顯然不須恰置於 π 電子最大密度之方向。

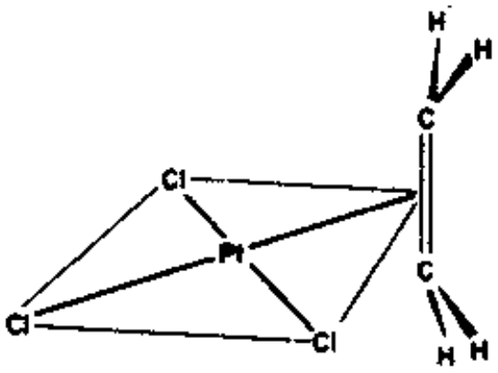


圖 28-6　蔡西塩之離于 $[C_2H_4PtCl_3]^+$ 結構。

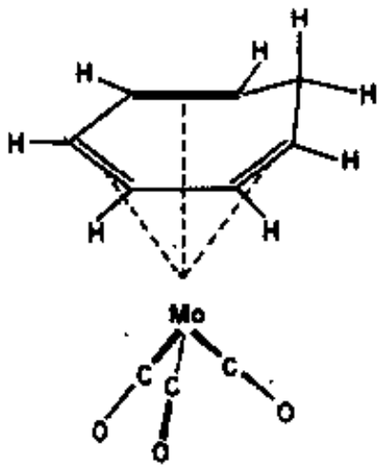
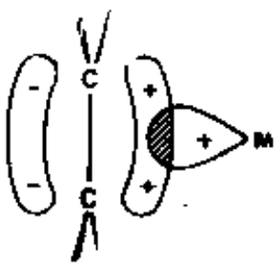
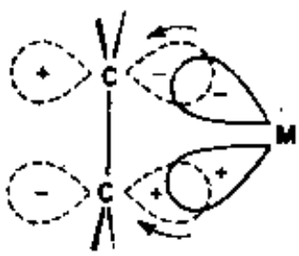


圖 28-7　環庚三烯羰鉬之結構。

關于鍵結情況，通用MO方法，茲舉例解釋於圖28-8中，係假設金屬—烯鍵包含兩部分：(a)烯之π電子密度，與金屬原子上一個σ型受體軌域，發生重疊；(b)自金屬已塡電子之d_{xy}軌域，或其他$d\pi-p\pi$混成軌域，電子密度流入碳原子之反鍵結軌域，而生"逆鍵結"。此種觀點與前述之CO鍵結相似，亦與弱鹼性配基相似，即金屬—烯鍵中有些"雙鍵"性質，但究爲若干"雙鍵"性，尚未能確定* 按供體鍵（donor bond）（μ鍵）之極性爲$(C_2H_4)^+-M^-$，而"逆結鍵"（back-bond）中，極性爲相反方向，以致此二種配位型鍵結模式，能互爲因果之增強靜電性，並可導致電性中和。在許多烯屬錯合物中，發現其C—C距離在1.40—1.47 A範圍中（而C=C鍵長度之標準約爲～1.34 A），此顯示因配位作用使鍵級降低。又此種降低亦可由C=C伸縮頻率中140—160 cm^{-1}級之降低而證明之。



(a)自已塡之π軌域對金屬空軌域之授予佔用。



(b)自已塡之金屬軌域對受體π^*軌域之逆鍵結。

圖28-8 依Dewar所編，圖示烯—金屬鍵結之MO觀念。(a)顯示鍵之供出部分，(b)顯示逆鍵結部分。

*在某些例證中，C_2F_4可產生金屬—— σ鍵結。參閱G.W. Parshall and F. N. Jones, J. Amer, Chem. Soc., 87, 5356 (1965) and M. J. Mays and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1965, 6629.

關于電子密度分別在σ－型及π－型鍵之大小，尚乏正確了解。就正常之C＝C鍵而論，對于自由轉動（free rotation）有一相當之障壁；因之在金屬－配基"雙鍵"中，亦可預期有一障壁。然而，nmr對於乙烯錯合物$(C_2H_4)_2$Phacac及$(C_2H_4)_2Ph(\pi\text{-}C_5H_5)$之詳細研究，證明配位之$C_2H_4$繞金屬－烯軸，自由轉動之障壁，僅～6 Kcal/mole。[18]此種結果並不令人驚異，其原因爲對C_2H_4之逆供應作用（back donation）。即C_2H_4位于正常垂直方位時，逆供應發生自垂直分子面之$d\pi$軌域（即一個d_{xz}或d_{yz}軌域）；又若其位于配位面時，則逆供應作用來自d_{xy}軌域。因之，對於轉動而言，此障壁僅爲此兩個鍵強差之量度；或則爲量度一個較強的鍵與另一轉至某適中位置所生之鍵，在強度方面之差。但不能對于$d\pi-p\pi$作用強度，提供任何絕對評價。

$(C_2H_4)_2$Rhacac雖具熱安定性，但在溶液中下列交換反應，則極快速，在25° C時，Rh^I上之一個配位C_2H_4分子，停留之平均時間少于10^{-4}秒。

$$(C_2H_4)_2Rhacac + C_2D_4 \rightleftharpoons (C_2D_4)(C_2H_4)Rhacac + C_2H_4 \text{ 等等}$$

此種強烈活動性，恰與$\pi\text{-}C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$之惰性相反，大概係後者之Ph原子所受阻礙較大。乙烯在$[PtCl_3(C_2H_4)]^-$及$Ph(C_2H_4)(PPh_3)_2Cl$等中，亦皆有極快速之交換反應－在前者中，甚至－75°時其速率尚大於70 sec^{-1}。又在其他正方形錯合物中，亦有類似之活動性，例如$(Ph_3P)_2Rh(CO)$中之CO。

環形不飽合化合物之錯合物（complexes of cyclic unsaturated compounds）。在許多環形不飽和化合物之錯合物中，有些

[18] R. Cramer, J. Amer. Chem. Soc., 86, 217 (1964); Inorg. Chem., 4, 445 (1965).

需予特別論述之。

環戊二烯及環戊二烯酮（ cyclopentadienone ）。[19] 早先曾論及在 C_5H_6 錯合物中，CH_2 基上氫原子之一，具有特殊性質。能用以製備種種取代化合物，例如在四氫呋喃中與烷基鹵化物作用。

$$2(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co^{II} + CF_3I = (\pi\text{-}C_5H_5)_2Co^{III}I + \pi\text{-}C_5H_5Co(C_5H_5CF_3)$$

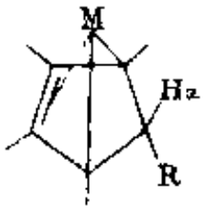
其相似之苯基衍生物，曾證明其 C_6H_5 基系位于金屬原子之對邊（即取代28-3方程式中之 H_β ）。此導致一種迄未完全解決之情況，即關于未取代之 C_5H_6 化合物，其 $>CH_\alpha H_\beta$ 基上之氫原子中，有一者甚具化學活性，極難解釋之；或除非氫在內邊（ eudo side ），則 C—H_α 伸縮頻率之非常低而強，亦極難解釋。此 C—H_α 鍵的變弱，可歸因於金屬—氫作用，能與氫鍵相埒（參閱234頁）。故其（例如 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co^+$ ）被 H^- 作用時，可產生一個內—H_α（endo-H_α）原子，而被 C_6H_5Li 作用時則生外—C_6H_5 基（ exo-C_6H_5 group）。

關於此等分子之另一重要特徵，係 nmr 光譜所啓示之一種結構，其中烯之質子有兩個變爲“脂肪性的”，如28-Ⅷ所示，所有兩個 σ 鍵加上一個 π 鍵，而非28-Ⅸ式鍵結之兩個 π 鍵。又28-Ⅷ式結構，可視金屬原子爲橫越一共軛二烯之戴爾—亞德爾加成作用（ Diels-Alder addition ）。

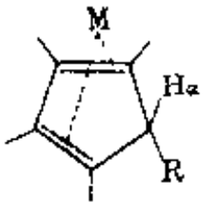
---

[19] R. Mason and G. Wilkinson, in Essays in Coordination Chemistry, Experientia Supplementa No. 9, Birkhauser Verlag, Basel, 1964, P. 233 and reference therein.

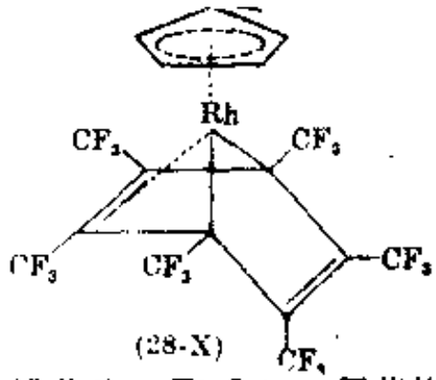
此等 nmr 特徵，共軛烴（ conjugated hydrocarbon ）錯合物亦可顯示之，例如：丁二烯錯合物 $C_4H_6Fe(CO)_3$。又環戊二烯酮及其他環形衍生物之錯合物，亦顯示此特徵。環戊二烯酮之錯合物，能由配基與金屬羰化物直接作用製備之，但通常則係與炔類作用而獲得：



(28-VIII)

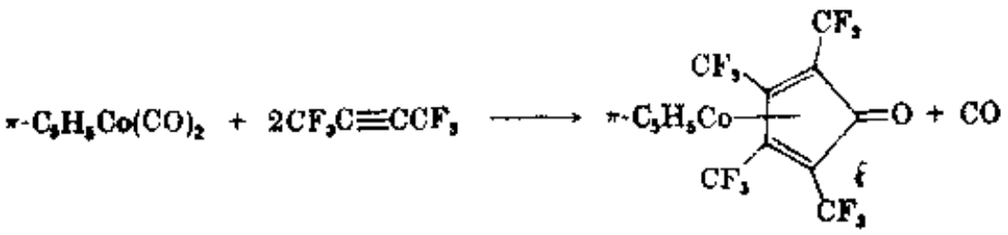


(28-IX)



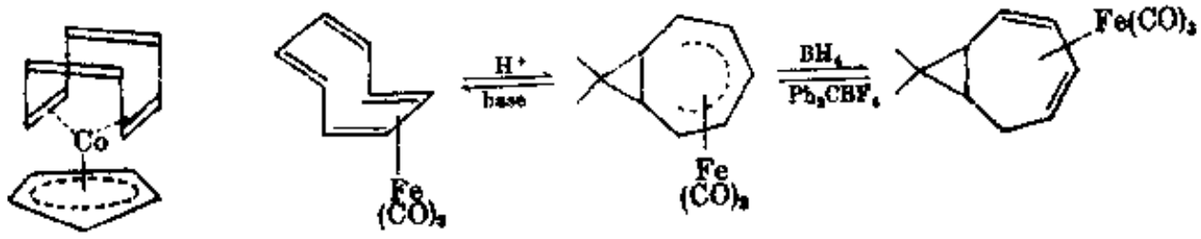
(28-X)

由於對數種此類環基錯合物之 X－射綫研究，證明有一顯著趨向，使近似 28-Ⅷ式之極端鍵結情況。在 C_2 及 C_5 上之混成作用接近四面體，以致 C_1 彎離金屬。此種類型結構亦見於 28-X 式化合物，爲陸（三氟甲基）苯環（ hexakis(trifluoromethyl)benzene ring）以烯鍵及 σ 鍵與金屬接合之。[20] 惟丁烯三羰鐵（ $C_4H_6Fe(CO)_3$）中之末端 CH_2 基，是否與金屬有 σ 鍵結，現尚不能確定，蓋因可採信之數據現示 C—C 鍵長相等或接近相等故也。



[20] R. S. Dickson and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 2699; M. R. Churchill and R. Mason, Proc. Chem. Soc., 1964, 226.

環辛四烯（ cyclooctatetraene ）。 此種烴能用其一個或多個雙鍵與金屬結合之。因之在C_8H_8CuCl中僅一個雙鍵，用於配位。[21] 而其他錯合物例如28-XI 式，有船形之鈷烯；其未用之雙鍵，在某些例證中可另用以爲錯合。另一不同類型之錯合物（28-XII ），可由$Fe_3(CO)_{12}$與C_8H_8 作用生成之。在晶體中及溶液中，[22a] $Fe(CO)_3$基與四個同面相鄰之碳原子相聯結，彼等甚似一個丁二烯單元之作用。至於環之其餘部分的共軛性，可由與四氰乙烯（tetracyanoethylene）生成物，以及可逆之加添質子作用，並繼以可逆之硼氫陰離子加成作用，而獲得證明。[22b]



(28-XI)　　(28-XII)

另一不平常之特徵，爲不論28-XII 式之預期情形如何，而在溶液中則僅觀察到一個質子共振綫，此一 nmr 相信由於分子內快速交換程序。在其他例證中亦曾發現有類似之現象。現時暫定之觀念，係環與金屬原子爲不對稱聯結，設環與金屬相對轉動，活化能可能頗低一反應快速一，其程序僅需 π 一電子之重新分配，及鍵角之某些可能改變，但不可有鍵斷裂之程序。因之28-XIII 式中之化合物不發生轉動。而28-XIV 則轉動之，主要依據爲所有環質子（ ring proton ）之

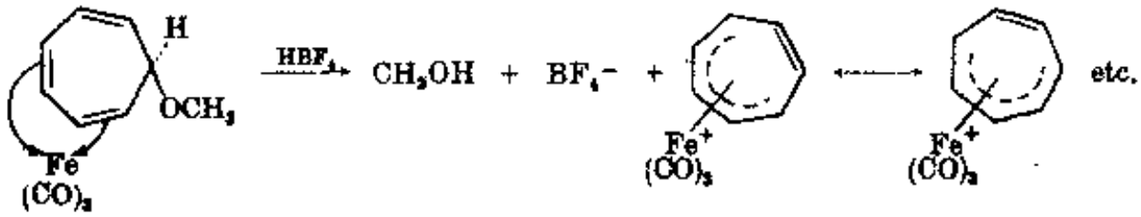
---

[21] N. C. Baenziger, G. F. Richards and J. R. Doyle, Inorg. Chem., 3, 1529 (1964).

[22a] R. T. Bailey, E. R. Lippincott and D. Stell, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5346, (1965).

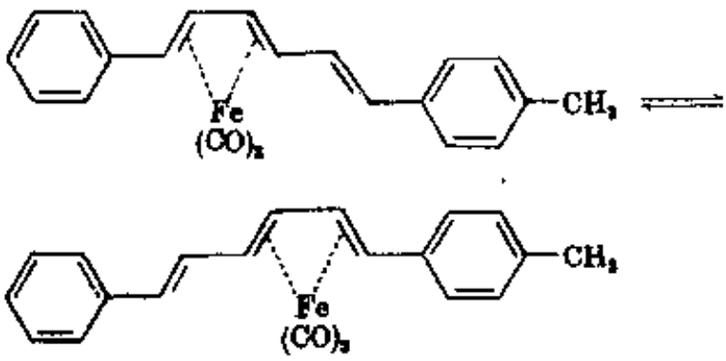
[22b] A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1962, 4821.

nmr 相等。[23]



(28-XIII)　　(28-XIV)

應用一種直鏈之三羰三烯鐵錯合物　實際上可能分離出兩種異構物（28-XV），彼等在120° 時可互相轉變，但在正常情況彼等之安定性不明確。[24]



(28-XV)

又其進行異構互變作用時，是否有中間產物係僅一個雙鍵與金屬相連，尚未能確定。茲有一相關現象，即 π-$C_5H_5Fe(CO)_2$ σ-C_5H_5 中 σ-C_5H_5 環之諸質子應不相同，而却顯然相同，而此處者，則難望其相同。此種快速轉變作用，與有機化學中之價異構作用（Valence isomerization），頗爲相似。[25] 故在金屬物種催化烯屬之異構作用中（參閱下述），彼此可能與中間產物有關。

---

[24] H. W. Whitlock, Jr. and Y. N. Chuab, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3605 (1965); Inorg. Chem., 4, 425 (1965).

[25] 參閱 E. Vogel, Angew. Chem. (Interat.), 2, 1 (1963) 及參攷資料中 G. Schroder.

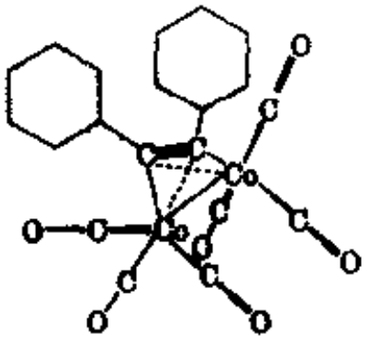
28-3 乙炔及其衍生物之錯合物

如同烯屬之鍵結，可預期乙炔類之兩個互成直角的π鍵，皆可被金屬連結之。此種可能性業經確證，例如羰鈷與各種乙炔類之反應。

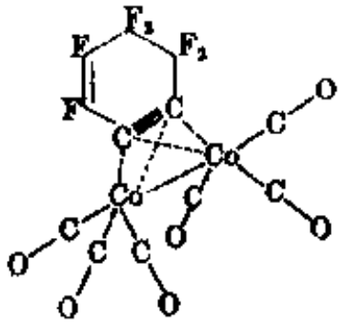
$$Co_2(CO)_8 + RC\equiv CR \rightarrow Co_2(CO)_6(RC\equiv CR)$$

（ R= CF_3, C_6H_5 等等）

曾用X一射綫繞射，對於二苯乙炔衍生物加以研究，發現（28-XVI）式，其兩個鈷原子（彼等亦以金屬一金屬鍵互相連結之）與乙炔相連結；鈷原子與乙炔之C－C軸間之角度，約爲預期之90°，另一種（28-XVII）式錯合物，係以過氟苯（Perfluoroberzene）異構的（苯炔（benzyne）之一種）之碳環上乙炔爲橋；其製備爲$Co_2(CO)_8$與過氟環已－1，3－二烯（perfluorocyclohexa-1, 3-diene）作用，後者部分的脫氟而成。[26] 現已知甚多不同類型之此種錯合物，其



(28-XVI)



(28-XVII)

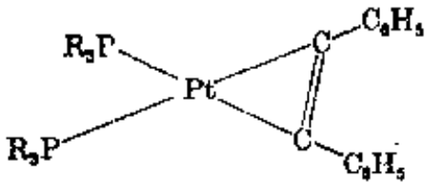
中與金屬相連結之碳一碳鍵，顯現仍保留相當之複鍵性質。例如28-XVIII式爲碳原子與一個金屬原子連結；又例28-XIX式，爲構成煙基型之σ鍵（參閱下述）。復次，鎢有若干錯合物（$RC\equiv CR)_3W(CO)_3$,[27]

---

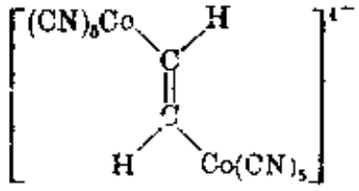
[26] R. L. Hunt and G. Wilkinson, Inorg. Chem., 4, 1270 (1965).

[27] D. D. Tate, J. M. Angl, W. M. Ritchey, B. L. Ross and J. G. Grasselli, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3261 (1964).

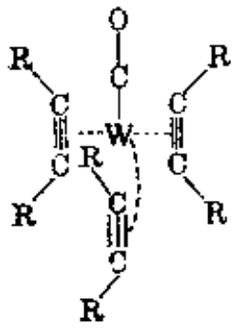
顯現有三個炔屬配基，燒金屬作對稱排列之（28-XX），惟其正確方式如何，迄未明瞭。



(28-XVIII)



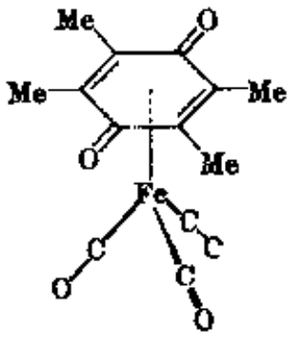
(28-XIX)



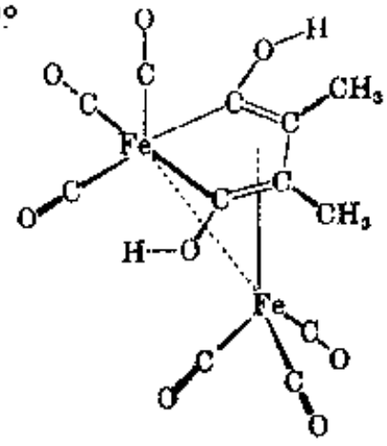
(28-XX)

關于自乙炔屬所衍生之錯合物，除單乙炔屬（monoacetylenes）之乙炔類化物外（其式爲M—C≡CR，甚似氰錯合物，惟不安定，常能爆炸），大多數爲較複雜之產物，並失去炔屬本質。

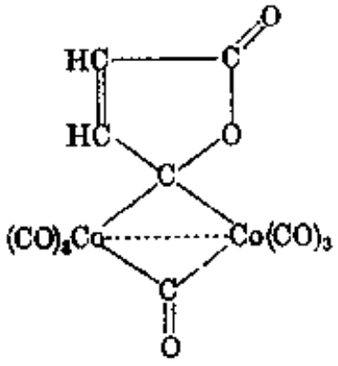
乙炔屬與金屬（尤以鐵）羰化物之反應，可生成一系列種種類型之錯合物，此種性質與前述之酮類，醌類及其他產物等相同，至於反應過程，則與溫度及壓力關係甚大。前已論及環戊二烯及環戊二烯酮等之金屬化合物。其他有醌類之金屬化合物（28-XXI），[28] 以及托酮類（tropones）者。[29] 另有襍環者如28-XXII，或內酯環（lactone ring）者如28-XXIII式。



(28-XXI)



(28-XXII)



(28-XXIII)

[28] M.D.Glick and L.F.Dahl, J. Organomet. Chem., 3, 200 (1965).

[29] E.H.Braye and W.Hubel, J. Organomet. Chem., 3, 25 (1965).

28-4 丙烯基及有關之金屬錯合物

在π－環戊二烯基及苯基錯合物中，除前者之五重對稱畸變問題外，此二者之金屬與環等軌域間，有對稱重疊情形。在共軛及碳狀化合物烯屬之錯合物中，電子密度之非局部化作用，雖有若干幅度，但介于烯屬及三明治二者化合物之間，有一類甚具特徵之化合物，彼等有數個碳原子，或在一環中，或在一鍵上，電子密度對於環戊鍵爲非局部性。

π－丙烯基化合物。曾經製得許多化合物，其中有一個三碳非局部性丙烯基體系 $CH_2{=\!=}CH{=\!=}CH_2$，能作爲一種“半三明治”（half sandwich）。此體系類似MO，可視爲一種規式三電子供體（formal three-electron donor）；或設若視爲一種陰離子，則爲一種四電子供體。

關於丙烯基錯合物之製法，爲下列類型：

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + HCo(CO)_4 \rightarrow \pi\text{-}CH_2\cdot CHCHCH_2Co(CO)_3 + CO$$

丁二烯

$$CH_2=CH-CH_2Cl + NaMn(CO)_5 \rightarrow CH_2=CH-CH_2-Mn(CO)_5$$

氯（代）丙烯　　σ－丙烯化合物

$$\xrightarrow{\text{熱}} \pi\text{-}CH_2CHCH_2Mn(CO)_4 + CO$$

π－丙烯化合物

$$2CH_2=CH-CH_2Cl + 2Ni(CO)_4 \rightarrow (\pi\text{-}CH_2CHCH_2NiCl)_2 + 8CO$$

$$2CH_2=CH-CH_2MgBr + NiCl_2 \rightarrow (\pi\text{-}CH_2CHCH_2)_2Ni$$

丙烯醇作用予亞鈀鹵化物（palladous halides），亦可生成π－丙烯基，鹵－橋錯合物。

關于末端有取代之丙烯化合物成π－鍵結時，可能有兩個異構物，如圖28-9所示；其立體化學與 C_2 上之中部氫原子有關。此種異構物曾被明白確定者，例如（π-$CH_3CHCHCH_2$）$CoCO_3$。

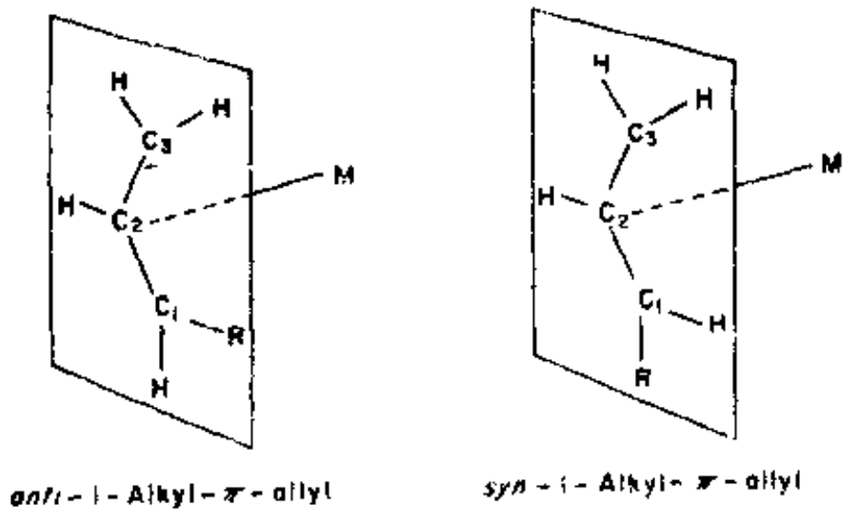


圖28-9　π－丙烯基化合物之理想結構及立體化學。

關於π－丙烯基錯合物之X－射綫研究，[30] 顯示其結構與圖28-9之理想圖，稍有不同。例如在〔C_3H_5PdCl〕$_2$ 中，三個丙烯碳原子之面，並不垂直於（PdCl）$_2$ 橋連體系之面；其方位係中心碳原子C_2（雖然，實際上距Pd較近）斜向金屬原子（參閱圖28-10）。關於丙烯基之鍵結，雖然可用三明治型之重叠說明之，但亦可能用VB理論敍述，例如在上述之 Pd 錯合物中，可視 C_3H_5 基據有 Pd 正方圖之兩個結鍵位置，因而整體性之π－軌域，與金屬之兩個dsp^2 混成軌域重叠之。關于σ－丙烯基與π－丙烯基者種種錯合物之互變，nmr及X－射綫之研究，證明有一種中間物種，其丙烯基之末端碳原子以σ鍵連結，另者爲供出烯鍵而連結之。

---

[30] W. E. Oberhansli and L. F. Dahl, J. Organomet. Chem., 3, 43 (1965); M. R. Churchill and R. Mason, Nature, 204, 777 (1964); A. E. Smith, Acta Cryst., 18, 331 (1965).

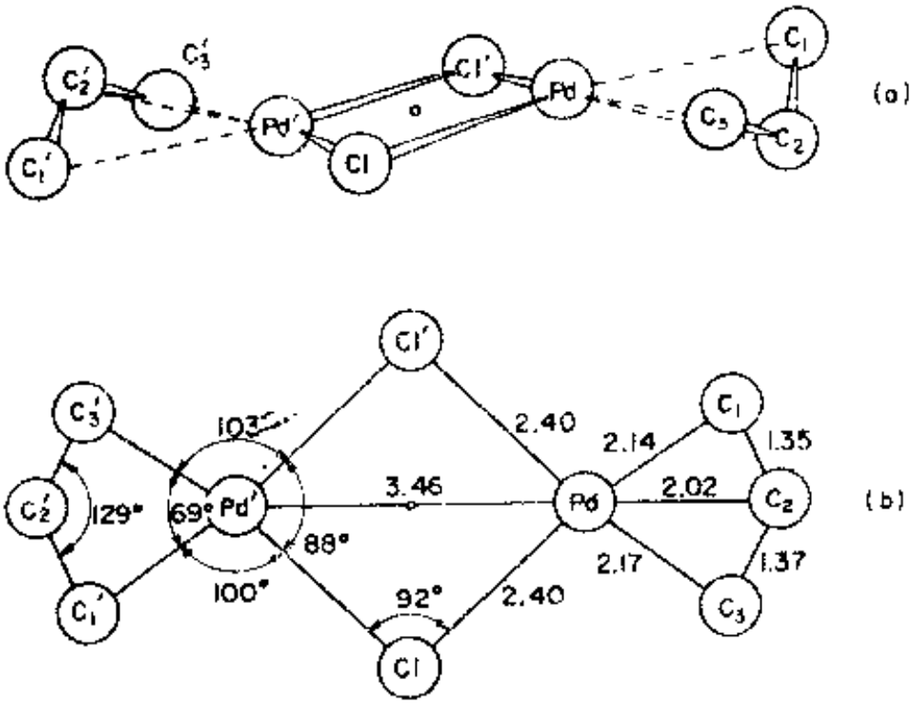


圖 28-10 氯化鈀(II)丙烯(allylpalladium chloride)二聚物之結構。

環形丙烯基化合物,計有 π-環丁烯類,[9,11] π-環戊烯類 π-環己烯類等等, 彼等之製法, 舉例如下:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni \xrightarrow[EtOH]{Na/Hg} \pi\text{-}C_5H_5Ni\pi\text{-}C_5H_7$$

$$\pi\text{-}C_6F_8Fe(CO)_3 + CsF \underset{}{\overset{THF}{\rightleftharpoons}} Cs[\pi\text{-}C_6F_9Fe(CO)_3]$$

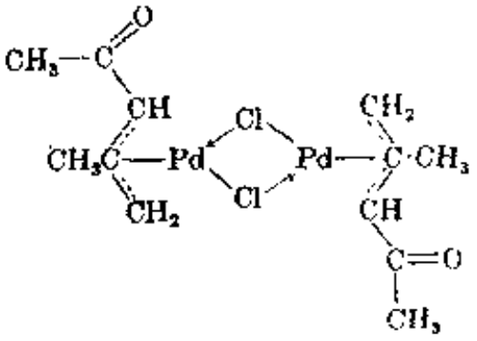
π-八氟環己-1, 3-二烯類錯合物　　π-九氟環己烯類錯合物

鈀似乎特別容易構成丙烯基錯合物, 而 Pt 對於相同之配基, 則係先成烯屬錯合物, 例如, 與異亞丙基丙酮(mesityl oxide)作用,

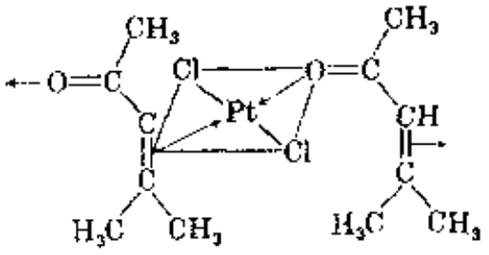
---

[11] J. Powell, S. D. Robinson and B. L. Shaw, Chem. Comm., 1965, 78; R. Mason and D. R. Russell, Chem. Comm., 1966, 26.

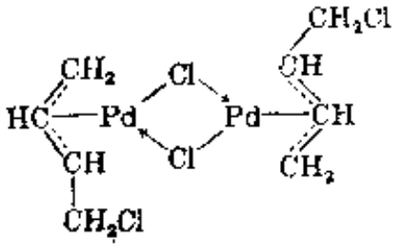
$PdCl_2$ 及 Na_2PtCl_4[32] 將分別生成28-XXIV及28-XXV 等兩式。同理，與丁二烯作用，[33] 鈀生成28-XXVI式，並不是一種烯屬錯合物。



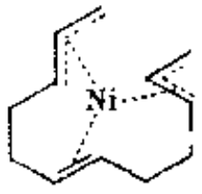
(28-XXIV)



(28-XXV)



(28-XXVI)



(28-XXVII)

關于丙烯類中間產物之生成，相信常發生於各種催化反應中，例如：酸化 Pd^{II} 溶液，使丙烯醇轉變爲二丙烯醚（di-allyl ether）；丙烯鹵化物之羰化作用（carbonylation），[34] 以及鉑金屬錯合物，促成烯屬異構化作用中，皆能發生中間產物。第28-XXVII 式爲一種中間產物，係丁二烯經 Ni 催化，生三聚作用，變爲反，反，反一環十二一1，5，9一三烯時所生成。[35] 此一設想業獲證實，即在 100° 時於2一甲氧乙醇（2-methoxyethanol）中，$RuCl_3$ 與 C_4H_6 作用，曾分離出錯合物 $RuCl_2(C_4H_6)_3$ 如28-XXVIII 式所示。其丁二烯聚合所生之碳鏈，由於一個烯鍵及兩個丙烯鍵彎繞 Ru^{IV} 原子，而獲

[32] G. W. Parshall and G. Wilkinson, Inorg. Chem., 1, 896 (1962).

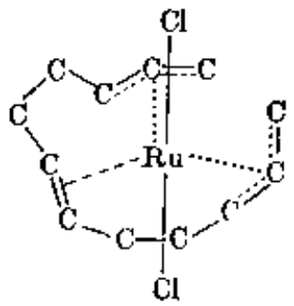
[33] S. D. Robinson and B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1963, 4806; 1964, 5002.

[34] W. T. Dent, et al., J. Chem. Soc., 1964, 1585, 1588.

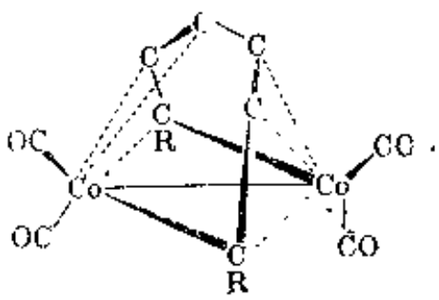
[35] G. Wilke, Angew. Chem. (Internat.), 2, 105 (1963).

得安定，故此錯合物之結構，爲粗略之三角雙角錐組態。[36]

第28-XXIX式爲一種類似上述之橋連物種，其能被解釋爲二丙烯基化合物。[37]



(28-XXVIII)



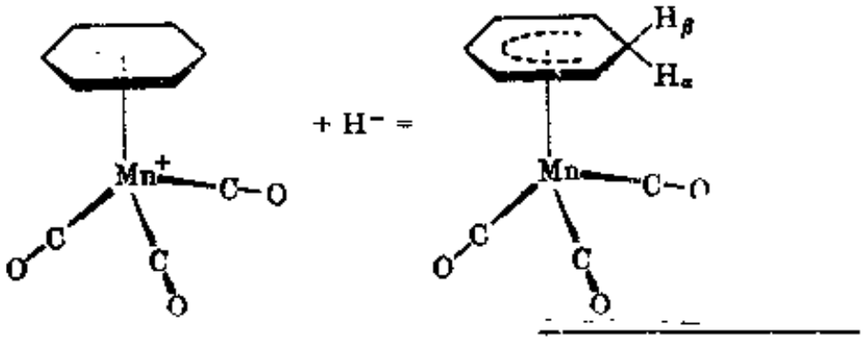
R = tert-C_4H_9

(28-XXIX)

π—環己二烯基化合物（π-cyclohexadienyl compound）。另一種部分整體性體系，爲π—環己二烯基，可視爲形式上類似 π-C_5H_5 之一種配基。以氫陰離子作用於適當之苯基金屬陽離子上，或自環己—1，3—二烯之烯屬錯合物移去氫陰離子，皆可生成π—環己二烯化物，例如：

$$C_6H_8Fe(CO)_3 + Ph_3CBF_4 = C_6H_7Fe(CO)_3^+ + BF_4^- + Ph_3CH$$

然而，苯基三羰錳陽離子（arene manganese tricarbonyl cation）則依方程式28-4生成錯合物，其中 H_α 原子如同前述 C_5H_6 化合物中者，具有化學活性。關于取代衍生物，亦如同 C_5H_5R 錯合物，R基顯現于外邊（exo）



[36] J. E. Lydon, J. K. Nicholson, B. L. Shaw and M. R. Truter, Proc. Chem. Soc., 1964, 421.

[37] O. S. Mills and G. Robinson, Proc. Chem. Soc., 1964, 187.

關于$C_8H_9Fe(CO)_3^+$物種，前已述及可由$C_8H_8Fe(CO)_3$之加添質子作用而製備之。至於其他烯屬錯合物，凡有一個或多個雙鍵未用於金屬鍵結者，皆能生相似之加質子作用。已知有許多此種金屬—安定性鎓離子錯合物存在，且其中若干未具正常性質。[38]

28-5 過渡金屬與碳之σ——鍵

關于此類之二元烷基或苯基化合物，僅知數例，即$Ti(CH_3)_4$，$Cr(C_6H_5)_3$等等。此類亦有鹵化物，[39]例如$(CH_3)_3TaCl_2$及$(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrClCH_3$。極大多數此種化合物，僅於低溫時安定，其對空氣及水皆敏感。關于此等易變物種，如$(C_5H_5)_2Ni$之存在時，能自溶液中化學反應獲得之，此類中間產物對於使用炔類之種種有機合成，爲有用藥劑。

然而，設有π—鍵結配基例如CO或$\pi\text{-}C_5H_5$存在時，能獲致十分熱安定之σ—烷基化物及σ—苯基化物。被製備之第一個廣泛系列，爲$\pi\text{-}C_5H_5W(CO)_3CH_3$，但其他類型，尤其是含有膦及胂配基者，現皆甚著名。其製法已標準化——金屬錯合物之鹵化物與RMgX或RLi作用；或鈉塩與有機鹵化物作用。現已悉甚多此類化合物，彼等之$-CR_3$基能被$-SiR_3$，$-GeR_3$，$-SnR_3$，$-SR$等代替之。

茲舉製備之例於下：

$$\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2Br + CH_3MgBr = \pi\text{-}C_5H\ Fe(CO)_2CH_3 + MgBr_2$$

---

[38] T. N. Margulis, et al., and S. Winstein, et al., J. Amer. Chem. Soc., 87, 3267, 3269 (1965).

[39] G. L. Juvinall, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4202 (1964); J. R. Surtees, Chem. Comm., 1965, 567.

$$Mn(CO)_5Na + RX = RMn(CO)_5 + NaX$$

$$TiCl_4 + LiCH_3 \xrightarrow{冷} (CH_3)_4Ti \xrightarrow{TiCl_4} CH_3TiCl_3$$

$$(R_3P)_2PtCl_2 + 2CH_3MgBr \rightarrow (R_3P)_2Pt(CH_3)_2$$

其他製法，如重氮甲烷（diazomethane）或不飽和化合物，與過渡金屬錯合物之氫化物，生加成作用。例如：

$$trans\text{-}[Pt(PEt_3)_2ClH] + C_2H_4 \rightleftharpoons trans\text{-}[Pt(PEt_3)_2ClC_2H_5]$$

$$\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3H + CH_2N_2 = \pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3CH_3 + N_2$$

又加成作用亦能用氟化之化合物行之；[40a,b] 例如：

$$[Co(CN)_5H]^{3-} + C_2F_4 = [Co(CN)_5CF_2CF_2H]^{3-}$$

$$HRe(CO)_5 + CF_3C{\equiv}CCF_3 \rightarrow (CO)_5ReC(CF_3){=}CH(CF_3)$$

一般而論，關於化合物$LnMR$之任何系列，其安定性隨金屬原子序之增大而增加，亦隨烷基或苯基取代物R之負電性增大而增加。又在某些例證中，應用選定配基引入立體因子，亦能使烷基化物安定，想係能保護M—R鍵，免被作用之故。至於氟代烷基之物種，不僅對熱特別安定，並且對於金屬—碳鍵之破裂反應亦安定。因之，鐵及鈷之烷基羰化物在常溫時，雖然對熱皆不安定，但由金屬羰化物與C_2F_4反應，所生成之過氟烷基化物，例如$(CO)_4Co(CF_2)_2Co(CO)_3$或28-XXX式，則爲極安定之物質。

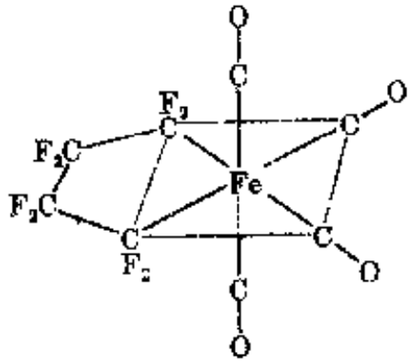
氟烷基錯合物類之X—射綫繞射[41]及紅外光譜研究，[42] 顯示其金

[40a] M. J. Mays and G. Wilkinson, Nature, 203, 1167 (1964); J. Chem. Soc., 1965, 6629.

[40b] J. B. Wilford and F. G. A. Stone, Inorg. Chem., 4, 93 (1965).

[41] M. R. Churchill, Inorg. Chem., 4, 1734 (1965).

[42] F. A. Cotton and J. A. McCleverty, J. Organomet. Chem., 4, 490 (1965).



(28-XXX)

屬與碳之距離，較預期者爲短。其縮短之原因，或係由于氟烷基之高負電性效果，促使金屬軌域收縮，並使金屬——碳鍵結強於相當之烷基者。或較可能由于氟烷基利用其C—F反鍵結軌域，接受$d\pi$電子。

現已知悉之此類化合物尚屬不多，其中皆爲含氮或氧配基者。彼等有若干可在水溶液中製備之，[43] 例如：

$$[Co(CN)_5H]^{3-} + CH_2=CHCl \rightleftharpoons [Co(CN)_5CHClCH_3]^{3-}$$

$$[Cr(H_2O)_6]^{2+}_{aq} + C_6H_5CH_2Cl \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5CH_2C_6H_5]^{2+}$$

$$[Ph(NH_3)_5H]^{+}_{aq} + C_2H_4 \rightleftharpoons [Rh(NH_3)_5C_2H_5]^{+}$$

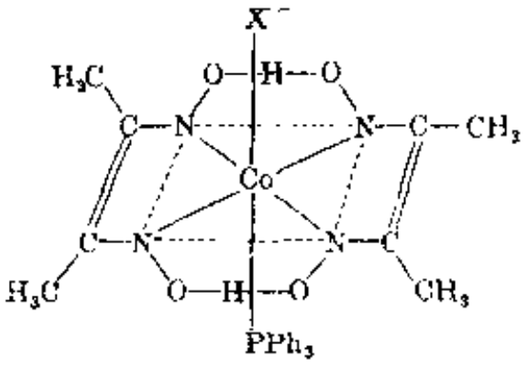
維生素B_{12}之輔酶（coenzyme）顯然爲一種天然存在之過渡金屬烷化物。有許多烷基鈷維生素（alkyl cobalamin）曾被合成之，[44] 例如，CH_3I作用于還原性B_{12}（B_{12r}）。現尚不能完全確定B_{12r}是含有Co^{I}，抑含有一個Co^{II}—H基；蓋因其與C_2F_4反應，可生成 Co—C_2F_4H基，[40a] 但其他性質則與自轉成對之Co^{I}相符合故也。有一種與B_{12}輔酶爲部分的簡單同系物，可由二甲基乙二醛二肟鈷錯合物

---

[43] J. Kwiatek and J.K. Seyler, J. Organomet. Chem., 3, 421, 433 (1965); R.G. Coombes, M.D. Johnson and N. Winnerton, J. Chem. Soc., 1965, 7029; 1966A, 177; J. Halpern and J.P. Maher, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5361 (1965).

[44] 參閱 G. C. Hayward, et al., J. Chem. Soc., 1965, 6485; D. Dolphin, A. W. Johnson and R. Rodrigo, J. Chem. Soc., 1964, 3186; D. Dalphin and A. W. Johnson, J. Chem. Soc., 1965, 2174.

製備之，如28-XXXI 式，其並能被標準方法烷化之。[45]



(28-XXXI)

最後吾人將述及含有M—CRR^1 基之許多錯合物的製備法。曾有論述，謂此等錯合物包含次甲基（carbenes）。[45a] 彼等之製備，係以鋰之烷基化物或苯基化物，對于化合物（例如$W(CO)_6$ 或 π-$C_5H_5Mn(CO)_3$ 中 CO 之碳原子，行親核作用，生成離子塩類，再以烷基鹵化物作用之；或先以酸處理，繼以重氮甲烷作用之，皆可使離子塩類轉變爲M—CRR^1 錯合物。例如：

$$W(CO)_6 + LiPh \xrightarrow{\text{乙醚}} Li[(CO)_5WC(O)Ph]$$

$$Li[(CO)_5WC(O)Ph] \xrightarrow{CH_3X} (CO)_5WC(OMe)Ph$$

$$Li[(CO)_5WC(O)Ph] \xrightarrow{H^+} (CO)_5WC(OH)Ph$$

$$(CO)_5WC(OMe)Ph \xrightarrow{CH_2N_2} (CO)_5WC(OH)Ph$$

另一相關之製法，[45b] 爲醯基錯合物（acyl complex）之加質子作用，例如：

$$\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2COCH_2 \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} [\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2Fe\text{-}C(OH)CH_2]^+$$

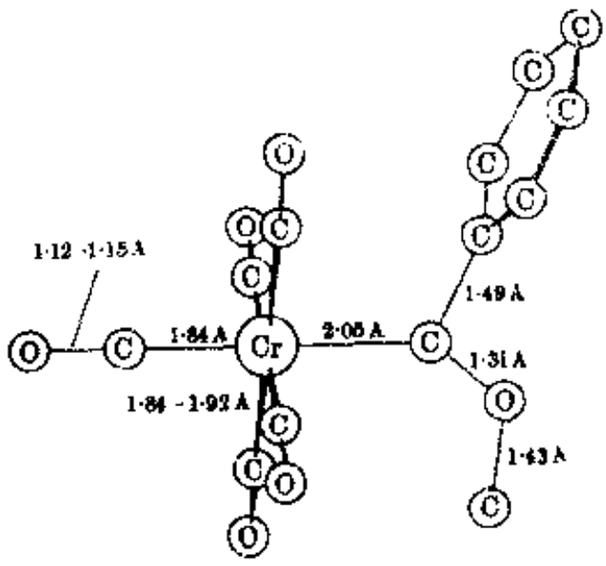
---

[45] G. N. Schranzer and J. Kohnle, Chem. Ber., 97, 3056 (1964)；亦參閱 Angew. Chem. (Internat.), 4, 147 (1965).

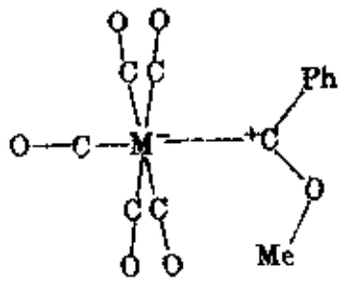
[45a] E. O. Fischer and A. Maasbel, Angew. Chem. (Internat.), 3, 580, (1964).

[45b] R. M. Harley and M. L. H. Green, 私人文件。

X—射綫對于鉻錯合物（28-XXXII）結構之測定，[45c]　顯示 Cr — C(OMe)Ph 之距離，介于所預期之 Cr — C 單鍵（～2.24 A 參閱第 882 頁）及發現之 Cr — CO 複鍵之間。因之，此種鍵結最好以 M = CR_2（次甲基）及 28-XXXIII 式（亞烷基式 ylide form）混成體解釋之。由於亞烷基使金屬上負電荷之非局部化作用，亦能被其他 π —酸配基促成之。上述混成中兩種貢獻者之相對重要性，將影響繞 M — C 轉動之難易，亞烷基僅引入可予忽略之障壁，而次甲基情況則爲有限制之轉動，取代性之“順—反”異構物皆有可能。



(28-XXXII)



(28-XXXIII)

28-6　在催化作用中之過渡金屬——碳鍵

在溶液中所有之催化反應，其有機基與過渡金屬之間，於表面上或在錯合物內，所形成之 σ 或 π 或非局部化等類鍵結，應爲催化作用之本質，已無疑問。吾人不擬討論此等複襍議題，但將均態催化反應中，應用過渡金屬錯合物之例，列舉數則以解釋相關問題。

[45c] O. S. Mills，私人文件，O. S. Mills and A. D. Redhouse, Angew. Chem. (Internat.), 4, 1082 (1965).

1. 烯屬之氧化作用。 關于烯屬轉變爲醛類，有一重要催化過程，即新謂偉克爾法（Wacker procen），係依下列反應進行之：

$$RCH=CH_2 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow RCH_2CHO + Pd^\circ + 2HCl$$

鈀可於空氣存在不再溶于氯化銅溶液：

$$Pd^\circ + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{CuCl_2} PdCl_2 + H_2O$$

此反應之機構甚爲複雜，但最初之反應，似爲烯與 Pd^{II} 溶液中存在之 $PdCl_4^{2-}$ 離子作用，生成一種陰離子與蔡西塩之陰離子相似：

$$PdCl_4^{2-} + C_2H_4 \rightleftharpoons [PdCl_3C_2H_4]^- + Cl^-$$

此一特殊烯屬錯合物水解時，可還原出金屬鈀，並生成乙醛，此種現象，早在實際知其爲催化反應之前，久已知之。其初之水解步驟似爲：

$$[PdCl_3C_2H_4]^- + H_2O \rightleftharpoons [PdCl_2(H_2O)C_2H_4] + Cl^-$$

$$[PdCl_2(H_2O)C_2H_4] + H_2O \rightleftharpoons [PdCl_2(OH)C_2H_4]^- + H_3O^+$$

此羥基物種之反位異構物，無疑較順位異構物爲安定（參閱第194頁反應效應之討論）。但在動力學上，後者應確有多量之存在，故有進一步之反應發生：

$$[PdCl_2(OH)C_2H_4]^- \xrightarrow{\text{慢}} Cl-Pd-CH_2CH_2OH + Cl^-$$

$$Cl-Pd-CH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{快}} \left[\begin{array}{c} H \quad H \\ | \quad | \\ H-C-C=O\cdots H \\ \vdots \quad \vdots \\ Cl\cdots Pd-H \end{array}\right] \xrightarrow{\text{快}} HCl + Pd + CH_3CHO$$

在此活化複體中，氫之移動，係與其他鉑金屬錯合物反應，爲相同類

---

[46] P. M. Henry, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3246 (1964)；及其參考資料。

型，其醇或醛類之β－氫皆屬活性者（參閱第30－F－1節）。

偉克爾法亦能被用於自丙烯或丁烯製丙酮或甲乙酮。[46a]

上述 C_2H_4 之反應，若發生在含 $NaC_2H_3O_2$ 之醋酸溶液中，則爲情況相異而機構可能相似之程序，$PdCl_2$ 將與之反應，生成乙烯乙酯（vinyl acetate）及金屬。[47]

2. 氫甲醯作用或“增氧”作用（hydroformylation or "oxo" process）。此係由醛（通常 C_6-C_9）製備較高級醇類之重要方法，其全部過程之化學計量爲：

$$RCH=CH_2+CO+H_2\rightarrow RCH_2CHO$$

此常係在高壓及150°或更高溫度時，並用羰鈷催化劑而實施之。此催化劑之製備，係加鈷塩於反應物中自行生成之。

關於增氧反應之機構，係一氧化碳插入反應（insertion reaction），此類型曾見於數種烷基金屬錯合物中，即

$$CH_3Mn(CO)_5+CO=CH_3COMn(CO)_5$$

$$(R_3P)_2Pt(CH_3)_2+2CO=(R_3P)_2Pt(COCH_3)_2$$

此等插入反應係可逆的。藉示踪劑對于錳化合物之研究，已經表明所進入之 CO 並不變成醯基所有。又對於其他加成配基，例如 $L=Ph_3P$ 或胺類，亦可生類似反應，例如與 Ph_3P 作用，順位及反位異構物二者皆能形成：[48]

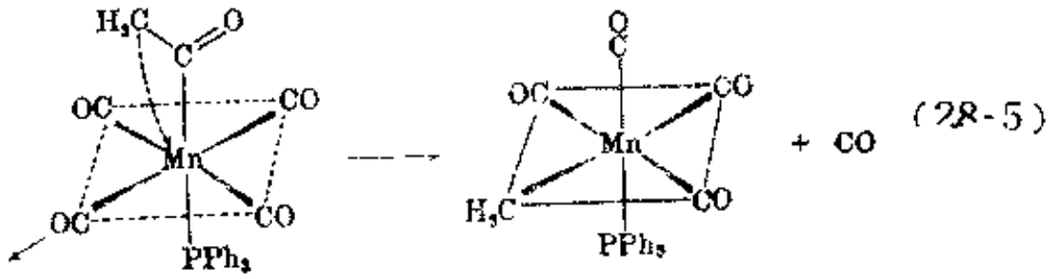
$$CH_3Mn(CO)_5+L\rightleftharpoons CH_3COMn(CO)_4L$$

[46a] Chem. and Eng. News, 1963, July, page 50.

[47] E.W.Stern and M.L.Spector, Proc. Chem. Soc., 1961, 370.

[48] R.J.Mewby, F.Basolo and R.G.Pearson, J.Amer.Chem.Soc., 86, 3994 (1964); C.S.Kraihanzel and P.K.Maples, J.Amer.Chem.Soc., 87, 5267 (1965).

據脫羰作用（de-carbonylation）之研究，[49] 現示上述之某些反應，進行"甲基移物"（methyl shift）較甚於CO之插入作用，如方程式28-5所示。



(28-5)

關於增氧反應，有一種機構，似能適應可採信之動力學及化合比量數據；即包含一種羰金屬之氫化物的生成，將此生成物橫越烯屬行加成作用，生成一種烷基物，再繼以羰化作用（carbonylation）。[50]

$$Co_2(CO)_8 + H_2 \rightleftarrows 2HCo(CO)_4$$

$$HCo(CO)_4 \rightleftarrows HCo(CO)_3 + CO$$

$$RCH=CH_2 + HCo(CO)_3 \rightleftarrows (RCH-CH_2)HCo(CO)_3$$

$$\rightleftarrows RCH_2-CH_2Co(CO)_3$$

$$RCH_2CH_2Co(CO)_3 + CO \rightleftarrows RCH_2CH_2Co(CO)_4$$

$$RCH_2CH_2Co(CO)_4 + CO \rightleftarrows RCH_2CH_2COCo(CO)_4$$

$$RCH_2CH_2COCo(CO)_4 + H_2 \rightleftarrows RCH_2CH_2CHO + HCo(CO)_4$$

近期之研究，曾證明銠催化劑效能較鈷者爲高，可使反應在較低溫度及壓力下進行之。其最具活性之錯合物爲$(Ph_3P)_3RhCl$，可與CO快速生成$(Ph_3P)_3RhCOCl$，此方爲實際之催化劑。此種銠體

---

[49] R. J. Mawby, F. Basolo and R. G. Pearson, J. Amer, Chem. Soc., 86, 5043 (1964)；亦參閱W. D. Bannister, M. Green and R. N. Haszeldine, Chem. Comm., 1965, 54.

[50] R. F. Heck and D. S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4023 (1961).

系亦非尋常，[51] 其可使烯屬及炔屬化合物在平常溫度與壓力下，生成氫化作用。在此例證中，有一個溶劑化物種 $(Ph_3P)_2Rh(solvent)Cl$ 爲具活性者；其能分別吸收一莫耳之分子氫或一莫耳烯，被吸收之氫能轉移于被吸收之烯上，此現象可由 Rh—H 之高場 nmr 綫(high-field nmr line)的消失，而獲得證明。因之有下列類型之易變平衡：

$$(Ph_3P)_3RhCl + solvent \rightleftharpoons (Ph_3P)_2Rh(solvent)Cl + Ph_3P$$

$$(Ph_3P)_2Rt(solvent)Cl + C_2H_4 \rightleftharpoons (Ph_3P)_2Rh(C_2H_4)Cl + solvent$$

$$(Ph_3P)_2Rh(solvent)Cl + H_2 \rightleftharpoons (Ph_3P)_2RhH_2Cl + solvent$$

在快速之催化氫化作用中，其過渡態之烯及氫甚似連結于同原子上，蓋因乙烯分子連于此種正方錯合物上爲時極暫（參閱第 947 頁），而極化之 H_2 分子 $H^{\delta-}\cdots H^{\delta-}$ 對於活化之雙鍵，能發生一步加成作用故也。其速率與配位溶劑之鹼性度有關——一週連結較堅之分子，例如吡啶或CO，其速率即甚慢於苯或醇類。

另有可論述者，爲二氧化硫亦能插入金屬—碳鍵中，[52] 生成一種亞磺酸酯（sulfinic ester），例如

$$\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2CH_3 + SO_2 = \pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2(OSOCH_3)$$

亦可能有氫甲醯作用類型之反應存在。最後應論及者，爲烯屬之氫矽化作用，在應用 Pt^{II}，Ph^{I} 及 $Co_2(CO)_8$ 等爲催化劑時，亦能完成之。[53]

3. 烯屬之異構作用（olefin isomerizations）。在氫甲醯

---

[51] J. A. Osbarne, F. H. Jardine, J. F. Young and G. Wilkinson, Chem. Comm., 17, 131 (1965); Chem. and Ind., 1965, 560.

[52] J. P. Bibler and A. Wojcicki, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5051 (1964).

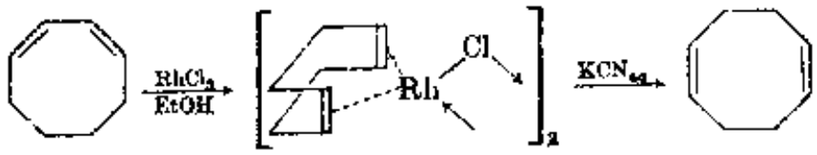
[53] A. J. Chalk and J. F. Harrod, J. Amer. Chem. Soc., 87, 16, 1133 (1965).

作用之狀況下，$HCo(CO)_4$ 能使烯屬異構化；此等過程亦係被鉑金屬塩類所催化，例如 $RhCl_3(aq)$，或 $PdCl_2$ 在乙醇或相似之溶劑中。關於此種反應之進行，係經由一種丙烯基中間產物，抑甚似包含如下列之氫陰離子轉移，仍有若干討論之處。

$$-CH_2-\underset{\underset{MH}{|}}{CH}=CH_2 \rightleftharpoons -CH_2-\underset{\underset{M}{|}}{CH}-CH_3$$

$$\rightleftharpoons -CH=CH-CH_3$$
$$\vdots$$
$$MH$$

又在環烯類與金屬之若干反應中，能測得異構烯之配位作用，例如：

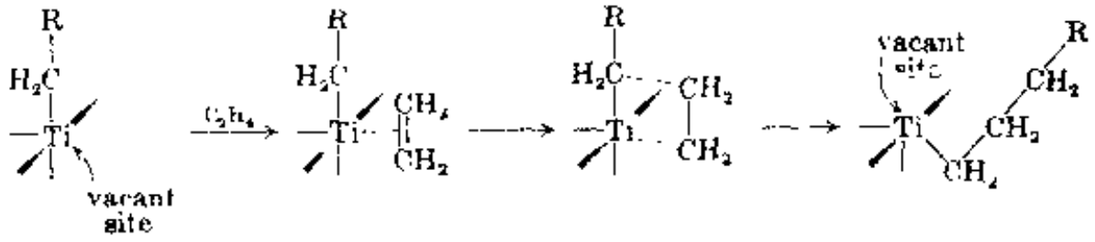


4. 烯屬及炔屬之聚合作用（ olefin and acetylene polymerization ）。烯屬雖然能被烷基鋰促其聚合之，但技術上最廣泛應用方法之一，係 α 一烯屬單獨聚合，或與其他烯屬如苯乙烯，丁二烯或環戊二烯，結合爲雙聚物（ bi-polymer ）或三聚物（ ter-polymer ）。此等方法源于蔡革來爾（ Ziegler ）之發現，即在平常溫度及壓力下，乙烯能被含氯化鐵之烷基鋁的煙溶液，催化聚合之。隨後，關於採用其他烯屬或烯屬混合物，以及應用其他過渡金屬塩類或錯合物爲輔催化劑（ co-catalyst ）等等之文獻，紛紛發表。雖然蔡革來爾催化劑體系，大都爲不均態者，其反應可能係發生于 $TiCl_3$ 或 $TiCl_2$ 晶體表面位置上，但某些烯屬之聚合作用，利用 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2$

J. F. Harrod and A. J. Chalk; N. R. Davis, Nature, 205, 280 (1965); J. K. Nicholson and B. L. Shaw, Tetrabedron Letters, 1965, 3533; L. Ross nd M. Orchin, J. Hmer. Chem. Soc., 87, 5502 (1965).

$TiCl_2$爲輔催化劑時，能於均態體系中完成之。

第一步驟現示表面之Ti^{3+}所有氯離子之一，被一烷基（來自烷基鋁）取代，又表面之 Ti 原子之六個配位中，有一定位。於是一乙烯分子與此定位連結。繼則自 Ti — 烷基鍵，提升一電子予錯合物之一分子軌域，遂生成一個四中心過渡態，可使乙烯插入 Ti 與烷基之間。然後乙烯之另一分子與空位連結，再重復上述步驟。其機構如下：[55]



所應註釋者，此與前述 CO 之順位配基插入反應相似，堪爲另一例證。現尚有許多其他例證，亦被認爲含有此種類型之反應。[56]

丁二烯之三聚作用，[35] 可認爲屬於上述者。此烯亦可二聚之，係轉變爲開鏈產物，例如正一辛三烯（n-octatriene），或與其他不飽和化合物共雜聚合之（co-oligomerized）。[57] 炔屬可行環聚合（cyclopolymerize）爲苯環化合物及其他產物，但乙炔本身則能轉變爲環辛四烯。許多鎳、鈷之羰化物，以及蔡革來爾型催化劑均可

---

[55] P. Cossee, J. Catalysis, 3; 80 (1964); P. Cossee and E. J. Arlman, J. Catalysis., 3, 89, 99 (1964). 關於蔡革來爾聚合作用之一般討論，亦可參閱 C. E. H. Bawn and A. Ledwith, Quart. Rev., 16, 361 (1962); J. P. Kennedy and A. W. Langner, Adv. in Polymer Sci., 3, 508 (1964).

[56] 參閱R. S. Nyholm and J. Halpern 之文獻，3 rd Congress on Catalyis, 9925, 146. North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1965.

[57] H. Müller, et al., Angew. Chem. (Internat.), 4, 327 (1965).

應用之。[58] 在鎳錯合物溶液中，例如$NiCl_2(PR_3)_2$ 並含硼氫化鈉（ sodium borohydride），[59] 可使炔類轉變爲直鏈聚合物。

最後，吾人論述乙烯用三氯化銠在乙醇中所催化之二聚作用。對於中間產物之詳細研究，[60] 可用 nmr 行之。其現示有四個步驟：(1)由於雙（乙烯）銠(I)陰錯離子（ bis (ethylene) rhodium(I) anionic complex），$[(C_2H_4)_2RhCl_2]^-$ 之HCl 加質子作用，生成一種乙基銠（III）錯合物，$[(C_2H_4)C_2H_5RhCl_3]^-$；(2)C_2H_4 插入 $Rh-C_2H_5$ 鍵中，生成$Rh-C_4H_9$；(3)後者分裂，失去HCl 生成 Rh^I 及丁烯；(4)由於C_2H_4 之配位作用，再生成起初之乙烯錯合物。

參 考 資 料

[58] A. J. Hubert and J. Dale, J. Chem. Soc., 1965, 3160 and references therein.
[59] L. B. Luttinger and E. C. Colthup, J. Org. Chem., 27, 3152 (1962).
[60] R. D. Cramer, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4717 (1965).

References

Annual Reports, Chemical Society, London. These contain excellent review sections, *inter alia* on alkyl, olefin, acetylene and π complexes.

Bennett, M. A., *Chem. Rev.*, **62**, 611 (1962). A comprehensive review on olefin, acetylene and allyl complexes.

Bird, C. W., *Chem. Rev.*, **62**, 283 (1962). Syntheses of organic compounds by carbonylation reactions.

Birmingham, J. M., *Adv. Organomet. Chem.*, **2**, 365 (1965). Synthesis of π-C_5H_5 compounds.

Cais, M., in S. Patai, ed., *The Chemistry of Alkenes*, Interscience—Wiley, New York, 1964. Alkene metal complexes.

Fischer, E. O., and H. Werner, *Metal-π-Komplex mit di- und oligo-olefinischen Liganden*, Verlag Chemie, 1963. Review on olefin complexes.

Fritz, H. P., *Adv. Organomet. Chem.*, **1**, 143 (1964). Molecular spectra of π complexes.

Fritz, H. P., and E. O. Fischer, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1**, 55 (1959). Chemistry of π-C_5H_5 and arene complexes.

Green, M. L. H., and P. L. I. Nagy, *Adv. Organomet. Chem.*, **2**, 325 (1965). Allyl complexes.

Guy, R. G., and B. L. Shaw, *Adv. Inorg. Chem. Nucl. Chem.*, **4**, 78 (1962). Review on olefin, acetylene and π-allyl complexes.

Halpern, J., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **16**, 103 (1965). Review on homogeneous hydrogenation, olefin oxidation, acetylene hydration, etc.

Heck, R. F., *Adv. Chem. Series*, No. **49**, A.C.S., Washington, D.C., 1965. Extensive review on insertion reactions.

Huggins, D. K., and H. D. Kaez, in H. Reiss, ed., *Progr. Solid State Chem.*, **1**, 417 (1964). Catalog of infrared and Raman spectra of organometallic compounds.

King, R. B., *Adv. Organomet. Chem.*, **2**, 157 (1965). Reactions of carbonylate anions; includes many π-complex reactions.

———, *Organometallic Syntheses*. Vol. 1, *Transition Metal Compounds*, Academic Press, New York, 1965. Detailed preparative procedures.

Little, W. F., *Survey of Prog. in Chem.*, **1**, 133 (1963). Review on sandwich compounds, especially organic chemistry of ferrocene.

Pettit, R., and G. F. Emerson, *Adv. Organomet. Chem.*, **1**, 143 (1964). Diene-iron carbonyl and related complexes.

Plesske, K., *Angew. Chem. (Internat.)*, **1**, 312, 394 (1962). Ring substitution and organic reactions of aromatic π complexes. A comprehensive review.

Rausch, M. D., *Can. J. Chem.*, **41**, 1289 (1963); *Adv. Chem. Series*, No. 37, A.C.S., Washington, D.C., 1963. Reviews on π-C_5H_5 compounds including especially organic aspects.

Rosenblum, M., *The Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene*, Vol. I. (The Chemistry of Organometallic Compounds), Wiley, New York, 1965.

Schrauzer, G. N., *Adv. Organomet. Chem.*, **2**, 1 (1965). Organometallic chemistry of nickel.

Schröder, G., J. F. M. Oth and R. Merenyi, *Angew. Chem. (Internat.)*, **4**, 752 (1965). Review of valence bond isomerism.

Skinner, M. A., *Adv. Organomet. Chem.*, **2**, 49 (1965). Strengths of metal to carbon bonds.

Smidt, J., *et al.*, *Angew. Chem. (Internat.)*, **1**, 80 (1962). Oxidation of olefins by Pd catalysts.

Sternberg, H. W., and I. Wender, *Proc. I.C.C. Spec. Publ.* No. 13, 35 (1959), *Chem. Soc.* (London). Metal complexes in organic synthesis.

Treichel, P. M., and F. G. A. Stone, *Adv. Organomet. Chem.*, **1**, 143 (1964). Fluorocarbon derivatives of transition metals.

Wilkinson, G., and F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.*, **1**, 1 (1959). A comprehensive review of early work on sandwich compounds.

Zeiss, H., ed., *Organometallic Chemistry* (A.C.S. Monograph No. 147), Reinhold, New York, 1960. Several sections on transition metal compounds.

第二十九章

第一過渡系元素

概 述

關于過渡元素以及其錯合物化學之主要特性，已於前章論述之。如欲將各個元素及其化學，作較詳之敍述時，須認爲對前述事項業經熟悉。

本章係討論第一過渡系元素，即自鈦至銅，將此等元素與較重之同族元素（屬於第二，三過渡系）分開討論之主要原因有二：(1)每組中第一系元素與較重者恒有明顯區別，相似處甚少；(2)第一系元素之水溶液化學甚爲簡單，大都應用配位場理論，以解釋其光譜及磁性等。茲將第一系原子之游離電位列于表 29-1 中，又在本節中，將對於每一元素之氧化態及立體化學，予以彙述。除有畸變之特殊例證外，吾人將不逐一詳述，其可能生畸變者計有：八個體 d^1 及 d^2（稍微）八面體 d^4 自由自轉（spin-free）（兩個長共軸鍵（coaxial bond），八面體 d^4 自轉成對（稍微），八面體 d^6，d^7 自由自轉（稍微）或八面體 d^6，d^7 自轉成對（兩個長共軸鍵）。於茲並將諸元素之其他少數通性，予以敍述之。

表 29-1　第一過渡系元素游離電位表（ev）

元素	組態	游離電位 第一	第二	第三	第四	第五	第六	第七	第八
Sc	$3d^1 4s^2$	6.54	12.80	24.75	73.9	92	111	138	159
Ti	$3d^2 4s^2$	6.83	13.57	27.47	43.24	99.8	120	141	171
V	$3d^3 4s^2$	6.74	14.65	29.31	48	65.2	128.9	151	174
Cr	$3d^5 4s^1$	6.76	14.49	30.95	49.6	73.2	90.6	161	185
Mn	$3d^5 4s^2$	7.43	15.64	33.69	52	76	98	119	196
Fe	$3d^6 4s^2$	7.90	16.18	30.64	57.1	78	102	128	151
Co	$3d^7 4s^2$	7.86	17.05	33.49	53	83.5	106	132	161
Ni	$3d^8 4s^2$	7.63	18.15	35.16	56	78	110	136	166
Cu	$3d^{10} 4s^1$	7.72	20.29	36.83	58.9	82	106	140	169
Zn	$3d^{10} 4s^2$	9.39	17.96	39.70	62	86	112	142	177

在中性原子內，$3d$及$4s$兩種軌域之能量十分相近，其結構皆爲$3d^n4s^2$。惟Cr，$3d^54s^1$及Cu，$3d^{10}4s^1$爲例外，前者歸因于d殼軌域半滿電子之安定性，後者爲全滿電子安定性。因爲當原子變爲離子時，d軌域較s軌域爲安定，故在離子化合物中及非π一鍵結配基之錯合物中，彼等之主要氧化態爲Ⅱ或更高。惟銅由于其電子結構，其第二游離電位高于其他元素，所以銅之一價態亦屬重要。又Cu與Ni之第三游離電位皆高，可證明二者之氧化態，何以不易高于Ⅱ。游離電位對於氧化態之相對安定性，雖可提供若干準則，但此係一極複雜問題，不可能順從簡易法則。又在某種狀況下（例如，在固態化合物中，在熔化態中，在高溫蒸氣中，隔絕空氣，以及不存在於水溶液或空氣中等等），若數種氧化態皆十分安定時，則討論彼等之相對安定性，常乏意義。於是，Ti^{2+}即無所謂水溶液化學：但晶體$TiCl_2$在隔絕空氣下，其安定溫度可達400°。又在熔融之氯化鉀中，鈦及三氯化鈦作用，主要生成Ti^{II}，而Ti^{IV}則微不足道。但另一方面設爲水溶液且有空氣存在時，僅Ti^{IV}物種安定。

然而，電荷相差一單位之兩種離子，設望以相似配基並有相似之立體化學時，比較離子間之相對安定性，常屬有用。譬如Fe^{3+}--Fe^{2+}電位狀況（參閱第1050頁）或與不同陰離子之結合等。在此等例證中，亦如其他例證，通常包含許多因子，且有些業經討論於前。關於諸因子計有：(1)金屬原子之游離電位；(2)金屬離子之半徑；(3)金屬離子之電子結構；(4)陰離子或配基之本性，包含彼等之極化能力（polarizability），供出者$p\pi$一鍵結容量（donor $p\pi$-bonding capacity），或受體$d\pi$一鍵結容量（acceptor $d\pi$-bonding capacity），(5)在錯離子或晶體中之立體化學，(6)溶劑或其他媒介（medium）之本性。情況雖屬複雜，但仍能尋得數種規則傾向如下：

1. 自 Ti 至 Mn，各元素之最高原子價，與該原子中 s 及 d 電子數之和相等。此種最高原子價常發現於含氧化合物，或氯化物或氟化物中。又最高價態之安定性，自 Ti^{IV} 至 Mn^{VII} 漸降，至於 Mn 以後元素即 Fe，Co，Ni 等，其最高氧化態皆難獲致。

2. 在價態自 IV 至 VII 之含氧陰離子中，金屬原子皆被氧原子以四面體圍繞之；但在原子價爲 IV 及較低之氧化物中，則原子常爲八面體配位。

3. 某元素氧化物之酸性，隨該元素氧化態之增加而漸增。至於氯化物，則共價性漸增，水解更易。

4. 當價態爲 II 及 III 時，在水溶液中或晶體中之錯離子，常係 4 配位或 6 配位；且就第一系整體而言，此等錯離子之化合計量及化學性質，大致相似。

5. 氧化態低于 II 者，除 Cu^{I} 外，僅與 π 一酸型配基結合時出現之。

最後吾人再予強調者，爲一種氧化態之存在，猶如其立體化學，與實驗時之狀況，有甚大關係。又在平常溫度及壓力狀況下，於空氣中不能獨立存在之物種，或許爲其他狀況下之主要物種。在本節所論中，吾人視作最後一點之記述，爲過渡金屬離子，可被種種方法並配合主體晶格（host lattice）中同晶形取代作用，而達成一種不易產生之特殊組態，例如，Co^{3+} 以四面體存在子其他氧化物中，V^{3+} 爲四面體存在 $NaAlCl_4$ 晶格中，皆如同應用固定圖形之配基（例如 Phthalocyanin）所形成者。

對於第一，二、三過渡系間之關係，討論雖屬有用，但吾人將延至次章爲之。

以下之討論，爲個別元素之化學，吾人將保持傳統之順序，即元素化學係將彼等之氧化態，個別研討之。然而，亦可能將研討課題，

以金屬 d^n 電子組態爲觀點而總論之。d^n 物種由於金屬本性不同，而有不同之化學性質；又其能階，尤其離子之電荷等，更屬相異；雖然如此，但 d^n 觀念在光譜及磁性方面，對某些例證可現出有用之相似性；且理論上亦有依據（第 26 章）。此種縱橫研討，例如在 d^0 系列中有V^{-1}，Cr^0，Mn^I，Fe^{II}，Co^{III}，Ni^{IV}等，可提供學生一種有用之作業。

29-A　鈦

鈦爲 d 一區過渡元素之首，具有四個價電子，$3d^24s^2$。鈦(V)爲最安定且常見之氧化態；其較低氧化態，－Ⅰ，0，Ⅱ，Ⅲ等之化合物，甚易被空氣水或其他藥劑氧化爲Ti^{IV}。由于移去四個電子需能量甚高，故Ti^{4+}離子實際不能存在，其Ti^{IV}化合物皆爲共價性。又其Ⅳ態與Si,Ge,Sn,Pb 等元素，有若干相似之處，尤以Sn 爲甚；二者之概約離子半徑（$Ti^{4+}=0.68A$，$Sn^{4+}=0.71A$）及八面體共價半徑（$Ti^{IV}=1.36A$, $Sn^{IV}=1.45A$）皆相似；因之，TiO_2（金紅石）與SnO_2（錫石）爲同晶形，熱之皆變黃色。$TiCl_4$與$SnCl_4$相似，係一種能蒸餾之液體，易水解；遇供出電子之分子可生加成物，故爲路以士酸。$TiCl_4$及$SnCl_4$與醚類能生成安定之固態分子加成化合物，但$SiCl_4$及$GeCl_4$則不能生成之。此種不同，不歸因於氯原子具有一種能力，可將較小的Si 及Ge 原子之配位區(coordination sphere)，予以塡充之。又彼等亦有相似之含鹵陰離子，例如TiF_6^{2-}，GeF_6^{2-}，$TiCl_6^{2-}$，$SnCl_6^{2-}$,$PbCl_6^{2-}$等，彼等之某些塩類常爲同晶形。另有其他相似之處，例如四氯化物之氨解（ammonolysis），可生成胺基物種。Ti^{IV} 化合物有一特性，即水解時

所生成之物種，具有Ti —O鍵,且氧多作八面體配位。再者Ti—O—C鍵已爲衆週知。並已悉含Ti —O— Si 及Ti —O— Sn 等鍵之化合物。

茲將鈦化合物之立體化學，彙列於表 29-A-1 中。

29-A-1 元 素

鈦在地殼中存量相當豐富（ 0.6% ）。主要礦石爲鈦鐵礦(ilmenite），$FeTiO_3$及紅金石，後者爲TiO_2數種晶形之一。此金屬不能用通常碳還原法製得之，因生成一種極安定之碳化物，且在高溫時金屬對於氧和氮，甚具反應性故也。然而此金屬在冶金上有某些獨特之應用性質，故商業上曾發展出下列頗爲昂貴之方法（儒爾法Kroll prcoess），鈦鐵礦或紅金石在紅熱情況時，以碳及氯處理之，使生成$TiCl_4$；分餾之以除去$FeCl_3$ 等襍質。繼於氬氣中在～ 800°時，用熔鎂還原$TiCl_4$。所得之金屬鈦如海綿狀，再於 1000° 蒸發之，以移去過量之Mg 及$MgCl_2$。最後在氬或氦氣中，以電弧將海綿狀鈦熔化，並鑄爲塊錠。

極純之鈦可用凡亞開——德波爾法（ Von Arkel-de Boer Method ）（此法亦可用于其他金屬）製備實驗室量劑。其法係將業妥愼純淨之TiI_4， 在熱綫上於眞空中蒸發並分解之。

此金屬具有六角密積晶格，與其他過渡金屬爲鐵、鎳等等類似，係堅硬，耐火（ m 1680 ± 10° ， b 3260° ）並爲熱及電之良導體。然而，與其他機械性及耐熱性相似之金屬比較，鈦甚輕，並對于某些侵蝕作用有特殊抗拒性；故可供渦輪引擎，化學工業裝置，海運裝具等特種應用之需要。

鈦在平常溫度下頗乏反應活性，但在高溫時，則能與大多數非金屬，例如氫、鹵素、氧、氮、碳、硼、矽、硫等，直接化合之。其生成物中之氮化物TiN，碳化物TiC，以及硼化物TiB與TiB_2，皆爲格隙化合物（interstitial compound），均極爲安定、堅硬並耐火。

表29-A-1　鈦之氧化態及立體化學

氧化態	配位數	結構	舉例
Ti^{-1}	6	八面體	$Ti dipy_3^-$
Ti^0	6	八面體	$Ti dipy_3$
Ti^{II}, d^2		π—錯合物	$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti$, $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$
	6	八面體	$TiCl_2$
Ti^{III}, d^1	6	八面體	TiF_6^{3-}, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $TiCl_3\cdot 3THF$
Ti^{IV}, d^0	4[a]	四面體	$TiCl_4$
		π—錯合物	$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$
	5	畸變之TBP	$K_2Ti_2O_5$
		正方角錐體	$TiO(acac)_2$（？）
		？	$TiX_4\cdot NMe_3$
	6[a]	八面體	TiF_6^{2-}, $Ti(acac)_2Cl_2$, $[(Cl_3PO)TiCl_4]_2$, $[Ti(OC_2H_5)_4]_4$, TiO_2[b]
	7	ZrF_7^{3-}類型	$[Ti(O_2)F_5]^{3-}$
	8	十二面體	$TiCl_4(diars)_2$[c]

[a] 最普通之形態。　[b] 在$BaTiO_3$中及某些形態之TiO_2均有畸變作用。

[c] diars＝o-phenylene bis(dimethylarsine)．As 原子形成伸長四面體，Cl 原子則爲低平者。

前曾述及鈦之性質，能適應裝具所需者，抵抗侵蝕作用爲其中之一。此金屬在常溫時不被硫酸所侵蝕；又甚或熱鹼溶液亦不能侵蝕之。但其能溶于熱塩酸生成Ti^{III} 物種；而熱硝酸則係生成水合氧化物，此氧化物頗不溶于酸或鹼中。鈦之最佳溶劑爲HF 或加添F^-離子之酸類；蓋因此等溶劑能溶解鈦，並以氟錯離子將其保持於溶液中故也。

29-A-2 四價鈦之化合物

鈦（IV）之鹵化物。四氯化鈦之實驗室正常製法，爲通Cl_2 於TiO_2 及碳之熱混合物中：

$$TiO_2 + C + 2Cl_2 = TiCl_4 + CO_2$$

$TiCl_4$ 爲無色液體，m $-23°$，b $137°$，具刺激臭。在潮濕空氣中發烟甚劇，遇水水解雖不猛烈但甚快速：

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl$$

水解時若有些HCl 存在，或H_2O 量不敷時，將發生部分水解，生成鈦之氧氯化物（oxochloride）；但在濃HCl 液中，鈦則生成氯錯離子，即$[TiCl_5(H_2O)]^-$ 及$[TiCl_6]^{2-}$，繼續存留於溶液之中。加NH_4^+ 或Cs^+ 陽離子，可形成上列錯離子之塩類沉澱。$TiCl_4$ 蒸氣在1 大氣壓下，與KCl，RbCl，CsCl 等直接作用，能製得由綠至黃之固態$M_2^ITiCl_6$ 化合物。[1] $TiCl_4$ 爲一種強路以士酸，與許多含氧之供體如醚類，醇類，酯類等，能構成R_2OTiCl_4 及$(R_2O)_2TiCl_4$ 等類型之加成化合物。又與含P，As，S 等之供體亦能生

[1] R. L. Lister and S. N. Flengas. Can. J. Chem., 41, 1548 (1963).

成加成物,一般爲六配位；[2] 但有許多加成物太不溶解，以致彼等之配位數未能確悉。其三甲胺加成物，$TiX_4 \cdot NMe_3$（第 987 頁）大概爲 5－配位，但膦－雙（二甲胂）苯錯合物則爲 8－配位。又晶形加成物$TiCl_4 \cdot OPCl_3$，經證明爲二聚物，其結構爲八面體鈦原子間有兩個氯橋，以及氧連結鈦上。

$TiBr_4$ 及 TiI_4 與氯化物相似，但彼等在常溫時爲晶體，與SiI_4，GeI_4，SnI_4 爲同晶形，具分子晶格。

TiF_4 可用HF 處理$TiCl_4$ 而製得之，爲白色粉狀。其大概爲離子質，惟尚未確悉。但TiF_4 仍能視爲路以土酸，其構成之錯合物，與$TiCl_4$ 者相似；又甚易加以 F^- 離子，生成六氟鈦離子（hexafluorotitanate ion $[TiF_6]^{2-}$，並已悉此錯離子之各種塩類。TiF_6^{2-} 能安定存在于水溶液中，並曾被nmr 及拉曼譜予以確定之。[3a]

氧化鈦；錯合氧化物（complex oxide）。現知二氧化鈦有三種晶體形式，即金紅石，銳鈦礦（anatase），板鈦礦（brookite）等，皆存在于自然界。金紅石爲最普通者，其中 Ti 爲八面體配位，其結構早已解釋並討論之（第 50 頁），視爲MX_2 類化合物之共同結構。在銳鈦礦及板鈦礦中，圍繞各鈦之氧原子八面體，有甚大之畸變，有二者相當接近之。因金紅石較爲普通存在，遂假設其爲最安定之形態，但近年由熱力學數據，顯示銳鈦礦之安定性較金紅石尚大 2－3 kcal/mole。[3b]

其二氧化物名曰鈦白有若干商業用途，如用爲白色顏料。天然產者常有顏色，有時甚或黑色，由於含有襍質例如鐵之故。顏料級之鈦

[2] G. W. A. Fowles and R. A. Walton, J. Chem. Soc., 1964, 4330; R. J. H. Clark, J. Chem. Soc., 1965, 5699.

[3a] P. A. W. Dean and D. F. Evans, Imperial College, 私人文件。

[3b] J. L. Margrave, Rice University, 私人文件。

白，通常係$TiOSO_4$水解或$TiCl_4$蒸氣之氧化而製備之，至於TiO_2之溶解度，與其製備過程之化學處理及熱處理，有甚大關係。例如，經強烈煅燒者即甚欠活潑。

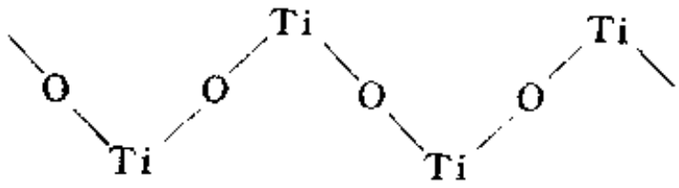
鈦無明確之氫氧化物，$Ti(OH)_4$存在，至於加鹼於Ti^{IV}溶液所獲之沉澱，最好視爲水合TiO_2。此物質可溶于鹼金屬氫氧化物之濃溶液中，自此溶液中可製得水合"鈦酸塩"（hydrated"titanate"），其化學式爲$M_2^I TiO_3 \cdot nH_2O$及$M_2^I Ti_2O_5 \cdot nH_2O$，惟其結構則尚屬未知。

現知有相當數目之物料，皆名爲"鈦酸塩"，其中若干並在工業上有重要性。幾乎全部鈦酸塩之結構，必爲混合金屬氧化物三種主要結構之一（第2章第54頁所討論者），實際上三種結構之二者，係首先發現於鈦之化合物，即$FeTiO_3$，鈦鐵礦及$CaTiO_3$鈣鈦礦。其他偏鈦酸塩（titanite）具有鈦鐵礦結構者，例如$MgTiO_3$, $MnTiO_3$, $CoTiO_3$, $NiTiO_3$等；具有鈣鈦礦結構者，爲$SrTiO_3$及$BaTiO_3$等。亦有鈦酸塩爲尖晶石結構者，例如Mg_2TiO_4, Zn_2TiO_4, Co_2TiO_4等。鈦酸鋇因有顯著之鐵電性質（ferroelectric behavior），令人特感興趣，現已悉其爲結構關係。按Ba^{2+}離子與甚小之Ti^{4+}離子相較，Ba^{+}顯得特別大，以致Ti^{4+}在八面體空洞中簡直可逛來逛去。當此種物料之晶體置於電場時，因諸Ti^{4+}離子在彼等八面體中皆被拉向一邊，即易被極化之。因之，促使整個晶體發生甚大之電性極化。

Ba_2TiO_4爲唯一化合物，能被證明其中含鈦酸根離子者。其具有β-K_2SO_4型結構，與β-Ca_2SiO_4結構有密切關聯，所包含之獨立TiO_4基，係頗爲畸變之四面體。至於Sr_2TiO_4則爲十分不同之結構（但非尖晶石結構），其中有共用氧原子之八面體層。

水溶液化學；含氧塩類。 Ti^{4+}因爲電荷與半徑之比值極大，故

無簡單之水合 Ti^{4+} 離子。在水溶液中爲水解產物存在，鹼性氧鈦塩或水合氧化物皆爲沉澱。雖然有氧鈦根離子（ titanyl ion ）TiO^{2+} 之議，但此離子並不存在于溶液或晶形塩中，例如 $TiOSO_4 \cdot H_2O$，經證明此物係含 $(TiO)_n^{2n-}$ 鏈



在晶體中由硫酸根將諸鏈聯結一起，每一硫酸根與三個金屬離子接觸之；再有水分子與鈦之結合，以致鈦原子被氧以近似八面體配位圍繞之。

然而，相信 TiO 基能存在于數種 $TiO(\beta\text{-diketonate})_2$ 化合物中。[4] 又 $TiO(acac)_2$ 顯示不僅有單體物存在，並且有二聚物，係以 Ti—O—Ti 橋連之。具有此種氧橋之另一化合物爲

$$[Ti(OCOCH_3)_3]_2O$$

TiO 基在過氯酸稀溶液中，其主要物種間顯示一種平衡

$$Ti(OH)_3^+ + H^+ = Ti(OH)_2^{2+} + H_2O$$

各物種幾皆能確定爲八面體配位，例如 $[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$。又在硫酸中，曾實求如 $Ti(OH)_3HSO_4$ 及 $Ti(OH)_2HSO_4^-$ 等以及其他物種之產生。如增大 pH，則有聚合作用及進一步水解，生成膠體或水合 TiO_2 沉澱。

當溶液中有鹵化物或配位性陰離子存在時，將有種種錯離子存在。在 HF 溶液中之主要離子爲 TiF_6^{2-}。

酸化之鈦溶液有一獨特反應，即加入過氧化氫時可現強橘黃色。

[4] M. Cox, J. Lewis and R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1965, 2840.

此反應能用作比色法以分析Ti^{IV} 或過氧化氫，至於此有色物種似爲過氧鈦基（peroxotitanyl group），$TiO_2^{2+}(aq)$，能被氟離子所破壞。又過氧錯合物例如$(NH_4)_3[TiF_5O_2]$及$K_2[TiO_2(SO_4)_2]\cdot 3H_2O$等，曾被製得。[5]

含氧陰離子之簡單鈦塩類相當少，其硫酸塩能以下列反應製備之

$$TiCl_4 + 6SO_3 = Ti(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2$$

無水硝酸鈦爲一種極引人注意之揮發性化合物（m 58°），最佳製法[6a]爲N_2O_5作用于水合$Ti(NO_3)_4$。其對于有機物質之反應性極強，常能引起燃燒或爆炸。曾有解釋認爲其反應係因釋出強反應性之NO_3基之故。其有8一配位結構，如圖29-A-1所示。此爲十二面體結構之特殊例證，曾早於第149頁解釋之。

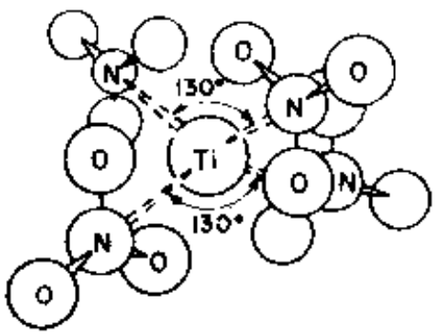


圖29-A-1 硝酸鈦（IV）結構。各NO_3基皆爲二齒，彼等之配置在使N原子形成D_{2d}對稱稍微畸變之四面體。

烷氧基化物（alkoxides）。許多金屬氯化物能與醇類進行媒合作用（solvation）及/或部分媒解作用（solvolysis）；但設無乙氧離子（ethoxide ion）、氨、吡啶等鹼存在，則取代作用將不

[5] W. P. Griffith, J. Chem. Soc., 1965, 5248.

[6a] B. O. Field and C. J. Hardy, J. Chem. Soc., 1963, 5278.

[6b] C. C. Addison, et al., Proc. Chem. Soc., 1964, 367.

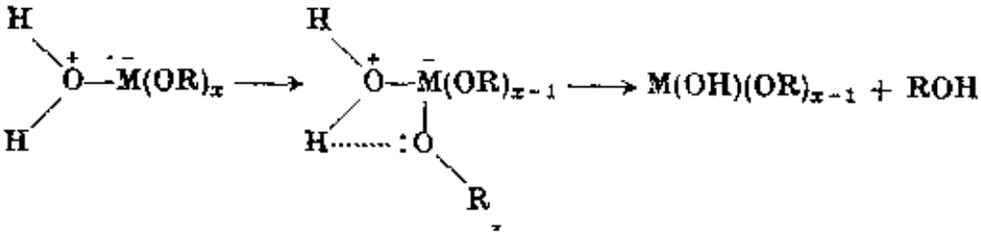
完全。鈦烷氧基化物之研究甚豐，通常可爲許多其他過渡金屬烷氧化物之典型，即Hf，Ce，V，Nb，U 等者，將不再分別詳細討論。

此類化合物能用下列反應製得之：

$$TiCl_4 + 4ROH + 4NH_3 = Ti(OR)_4 + 4NH_4Cl$$

$$TiCl_4 + 3EtOH = 2HCl + TiCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$$

鈦烷氧基化物類爲液態或固態，能予蒸餾或昇華之；可溶于有機溶劑例如苯。彼等特別容易水解，甚至微量水亦然，若增加烷基之鏈長度，可降低水解性。最初之水解步驟，可能包含水對金屬之配位作用，繼之，H_2O 上之一個質子，能經由氫鍵與一個—OR基上之氧，發生作用，因而導致水解：



鈦及其他過渡金屬之烷氧基化物，最重要之結構特徵，爲此類化合物通常爲聚合物。惟在某些例證中，單體物種亦能存在，尤以在稀溶液中爲甚。固態 $Ti(OC_2H_5)_4$[7] 爲一種四聚分子，其結構如圖 29-A-2所示。此種密集結構恰使每一 Ti 原子都達到八面體配位。然而，在苯溶液中，[8a] 此化合物以及其他$Ti(OR)_4$化合物，則爲三聚分子。甚至極微之水分，此類聚合物對水解降級作用（hydrolytic degradation）之係數，（surceptiblity），可使在溶液中測定分子量遭遇困難。但三聚分子之存在，似屬正確。又烷氧基化物亦可進行

[7] J. A. Ibers, Nature, 197, 686 (1963); R. L. Martin and G. Winter, Nature, 197, 687 (1963).

[8a] D. C. Bradley and C. E. Holloway, Inorg. Chem., 3, 1163 (1963).

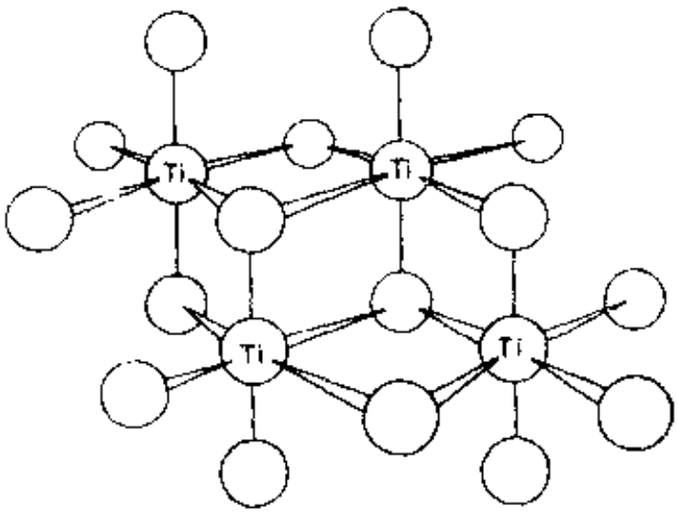


圖 29-A-2　晶形$Ti(OC_2H_5)_4$之四聚結構，僅繪Ti 及O原子。

攀登式反應（scrambling reaction）。[8b] 部分水解之聚合物種，能具有OH 或O橋。

於茲應予適切注意者，爲論及氧配基時，鈦能生成一種乙醯丙酮化物 $Ti(acac)_2Cl_2$，此爲一種正規六配位之單體非電解質。此化合物與$FeCl_3$ 反應，可生成$[Ti(acac)_2]^+[FeCl_4]^-$爲主要產物。[9]

氮化合物。含氮配基顯示可與鹵化鈦作用，起初生成一種加成物，復經鹼催化作用，而釋出鹵化氫。因之，稀的氣態氨作用於$TiCl_4$時，生加成作用，但過量氨則發生氨解作用（ammonolysis），直至三個Ti —Cl 鍵皆轉變爲Ti —NH_2 鍵爲止。當取代作用增加時，所剩餘之Ti —Cl 鍵的離子性增大，甚至液氨亦僅氨解三個鍵。第一胺類及第二胺類皆可行相似反應，生成橙色或紅色固體，例如：$TiCl_2(NHR)_2$ 及$TiCl_3NR_2$，彼等尚能被胺進一步媒合之。

[8b] H.Weingarten and J.R.Van Wazer, J.Amer.Chem.Soc., 87, 724 (1965).

[9] R.J.Woodruff, J.L.Marini and J.P.Fackler, Jr., Inorg.Chem., 3, 68 (1963); M.Cox, J.Lewis and R.S.Nyholm, J.Chem.Soc., 1964, 6113.

鋰烷胺（ lithium alkylamide ）$LiNR_2$ 作用於 $TiCl_4$ 上，可生成 $Ti[N(C_2H_5)_2]_4$ 類型之液態或固態化合物。彼等類似烷氧基化物，易水解並釋出胺。

鹵化鈦（IV）與第三胺作用，甚可能生成簡單加成物；例如：$N(CH_3)_3$ 能產生 $TiCl_4 \cdot N(CH_3)_3$ 及 $TiBr_4 \cdot N(CH_3)_3$，在苯中彼等爲單體物。[10] 然而，亦能發生還原作用；生成 Ti^{III} 化合物，惟其情景過程不甚了解。

29-A-3　低價鈦化合物

鈦之－1及0價態，僅見於2，2－聯吡啶錯合物特殊例證中，即 $Li[Ti(dipy)_3] \cdot 3.5C_4H_8O$ 及 $[Ti(dipy)_3]$。二者之製備，係在四氫呋喃中並有聯吡啶存在時，由 Li 還原 $TiCl_4$ 分別構成黑色板狀即前者，或紫色針狀爲後者。此等化合物想係電子密度整體的與芳香環作用，而獲得安定（關于形式氧化態之本意，尚有若干疑問，參閱第918頁）。又彼等易被空氣氧化之。

二價化合物爲數不多，雖有報導謂 TiO 及 HCl 冰冷溶液中含有 Ti^{II} 離子，可繼續存在若干時間；但因其能被水氧化，故乏水溶液化學。現已完全確定之二價鈦化合物，計有 $TiCl_2$，$TiBr_2$，TiI_2，TiO 等。其鹵化物之最佳製法，爲以鈦還原其四鹵化物：

$$TiX_4 + Ti = 2TiX_2$$

或三鹵化物之自身氧化還原作用：

$$2TiX_3 = TiX_2 + TiX_4$$

---

[10] C.W.A. Fowles and R.A. Hoodless, J. Chem. Soc., 1963, 33.

其中揮發性之四鹵化物可用蒸餾法移去之。

TiO 可由加熱TiO_2而獲得之。其具有岩塩結構，但有顯著之晶格空位趨向，致準確之 TiO 化合比量甚少發現。

鈦（III）之化學頗爲廣範。用電解法或化學法（例如：用鋅與酸）於水溶液中使Ti^{IV}還原，可獲得含$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$離子之紫色溶液。此等溶液爲頗快速之中度還原劑，常被用于某些定量分析中。

$$\text{“}TiO^{2+}\text{”}(aq) + 2H^+ + e = Ti^{3+} + H_2O \quad E^0 = 0.1v \text{（約）}$$

此等溶液可被大氣中之氧氧化，故必須貯存於密閉容器中，持用時應在氫或氮大氣中。

自Ti^{III}及氯離子之水溶液中，可結晶出紫色六水合物，$Ti(H_2O)_6]Cl_3$。但若水溶液上覆一層乙醚及以HCl 飽和之，可獲一種綠色六水合物。此可能爲水合異構物，類似前述（參閱第162頁）$CrCl_3 \cdot 6H_2O$異構物之一。無水$TiCl_3$爲紫色粉末。可將$TiCl_4$蒸氣與過量氫混合，通過一個紅熱管（～650°），即迅速冷却此熱氣而獲此粉末。但$TiCl_3$本身溫度高於 500° 時，即發生如上述之自身氧化還原作用。

鈦（III）之其他鹵化物（包含TiF_3）亦爲已知。

Ti^{III}之鹼性度顯然較Ti^{IV}爲強，此爲可預期者。加鹼于Ti^{III}溶液可獲致之紫色沉澱，並不現兩性作用。常被寫爲$Ti(OH)_3$，但可能爲水合氧化物$Ti_2O_3 \cdot nH_2O$。其無水氧化物，Ti_2O_3，具有剛石結構，可於氫及$TiCl_4$氣流中加熱TiO_2至 1000° 而製得之。Ti_2O_3十分安定，僅能被氧化酸侵蝕之。

Ti^{III}可構成許多含硫酸根之複塩或錯塩，例如$NH_4Ti_3(SO_4)_5 \cdot 9H_2O$，$RbTi_3(SO_4)_5 \cdot 12H_2O$，以及未悉結構之$NaTi(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$，並兩種礬類：$RbTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$及$CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$，彼等皆含有$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$離子。又$Ti^{III}$亦可構成一種

未悉結構之綠色無水硫酸塩，$Ti_2(SO_4)_3$。

Ti^{III} 最著名之鹵錯離子，爲五氯水合鈦(III)(pentachloroaquotitanium(III))，$[TiCl_5(H_2O)]^{2-}$，及六氟合鈦(III) hexafluorotitanium(III)，$[TiF_6]^{3-}$ 二者皆係發現與鹼金屬陽離子結合之晶體中。又有$M_2^ITiF_5$ 類型化合物，彼等結構尚屬未悉者。惟似乎含有八面體之TiF_6單元，係共用F^-離子之結果。

$TiCl_3$可與許多供電子者反應之，例如醚類、腈類、醇類、酮類、胺類等，生成物具有$TiCl_3 \cdot nL$化學式，此處$n=1$，2或3將依L及反應狀況而定。[11] 彼等之結構大都未悉，其$n=3$者可能爲八面體。其$TiX_3 \cdot 2N(CH_3)_3$類化合物，與彼等之V同型物相異；彼等皆爲五一配位單體物，因極不溶解被不能作分子量之測定。化合物$TiCl_3 \cdot 3THF$，在100°以下可失去兩個THF，所生成之$TiCl_3 \cdot THF$，在150～200°間可自身氧化還原，生成$TiCl_4 \cdot 2THF$(一種黃色昇華物)及$TiCl_2$。此溫度約低於$TiCl_3$自身氧化還原溫度，達數百度之多。[12]

$Ti(acac)_3$及苯甲醯基丙酮同型物(benzoylacetone analog)亦皆爲明確之Ti^{III} 錯合物，彼等在空氣中甚易被氧化爲$TiO(diketonate)_2$。

Ti^{III} 離子爲一種d^1體系，在八面體配基場中，組態必爲t_{2g}。故光譜學上可預期其具有一個$t_{2g} \rightarrow e_g$ 過渡吸收帶，此曾在數種化合物中發現之。關於$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$離子之光譜，曾繪於第816頁並加以討論；此種六水合離子之紫色，歸因于此譜帶可允若干藍光及大

[11] G.W.A.Fowles, R.A.Hoodless and R.A.Walton, J.Chem. Soc., 1963, 5873; G.W.A.Fowles and R.A.Walton, J.Chem. Soc., 1965, 4983; G.W.A. Fowles, R.A.Hoodless and R.A.Walton, J. Inorg.Nucl.Chem., 27, 391 (1965).

[12] R.J.Keen, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1105 (1962).

部分紅光透過所致。

關於Ti^{III}化合物之磁性，曾作一些研究。[13] 一個d^1子在完全O_h對稱之靜電場中，其自轉軌耦合（spin-orbit conpling）結果之磁距，應顯示與過渡有甚大關係，在0°K時μ_{eff}將爲0；但畸變及共價(使電子非局部性)等效應可將μ_{eff}平準之。一般情況，磁矩在80°K約爲1.5BM，約至300°K即改變爲～1.8BM。在室溫時μ_{eff}值常接近1.7BM。

在〔(π-C_5H_5TiCl)〕$_2$中，單綫態與三綫態（singlet and triplet states）之間，顯現有一個熱平衡，可能係經由氯原子爲橋之Ti—Ti鍵結作用。[14]

29-B 釩

釩之最高原子價爲＋5。但在此價態時與磷族元素化學,甚少相似之處。V^V雖可構成釩酸塩類(vanadates)，但在化學上或結構上，與磷酸塩類亦少相同之處。然而，二者之氧氯化物（oxochlorides），即$OVCl_3$及$OPCl_3$，皆爲甚易水解之液體。

茲將釩之氧化態及立體化學等，彙列於表29-B-1中。

[13] R. J. H. Clark, J. Lewis, D. J. Machin and R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1963, 379; B. N. Figgis, J. Lewis and F. Mabbs, J. Chem. Soc., 1963, 2473.

[14] R. L. Martin and G. Winter, J. Chem. Soc., 1965, 4709.

表 29-B-1　釩之氧化態及立體化學

氧化物	配位數	結構	舉例
V^{-1}	6	八面體	$K_5[V(CN)_5NO]$, $V(CO)_6^-$, $Li[V(dipy)_3]\cdot 4C_4H_8O$
V^0	6	八面體	$V(CO)_6$, $Vdipy_3$, $V[C_2H_4(PMe_2)_2]_3$
V^I, d^4	6	八面體	$[V(dipy_3]^+$
		π－錯合物	$[V(CO)_4arene]^+$
	7	?	$Ph_3PAuV(CO)_6$
V^{II}, d^3	6	八面體	$[V(H_2O)_6]^{2+}$, $[V(CN)_6]^{4-}$
V^{III}, d^2	4	四面體	$[VCl_4]^-$
	5	三角雙角錐體	反－$VCl_3(SMe_2)_2$
	6*	八面體	$[V(NH_3)_6]^{3+}$, $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$, VF_6
V^{IV}, d^1	4	四面體	VCl_4
	5	四角角錐體	$VO(acac)_2$
		?	$[VO(SCN)_4]^{2-}$
	6*	八面體	VO_2（金紅石），K_2VCl_6, $VO(acac)_2py$
	8	十二面體	$VCl_4(diars)_2$
V^V, d^0	4	四面體	$VOCl_3$
	5	三角雙角錐體	VF_5
	6*	八面體	VF_6^-；V_2O_5（甚畸變，幾爲有一個遠距離O之三角雙角錐體）

* 最重要之狀態。

29-B-1 元 素

釩在地殼中之存量約爲0.02%，其分佈至廣——已知有60種以上之礦石含有之——，但甚少集聚澱積之，其較重要之礦石爲硫釩礦（patronite）係一種複雜之硫化物，褐鉛礦（vanadinite）（$Pb_5(VO_4)_3Cl$），釩鈉鉀礦（carnotite）（$K(UO_2)VO_4\cdot\frac{3}{2}H_2O$）等。後者亦爲較重要之一種鈾礦，但亦常行收回釩之作業。

釩類似鈦，在平常熱法冶金程序之高溫時，對於氧，氮，碳等之反應性甚強，故極純之釩甚少。因其在商業上主要用於合金鋼及鑄鐵中，係借重其延性（ductility）及抗震性；故商業產品主要爲一種鐵合金，稱爲釩鐵（ferrovanadium）。至於極純之釩，則以凡亞爾—德波爾法（第978頁）製備之。

據報導純釩熔於～1700°，但加入小量之碳（填格隙）即顯著升高熔點：釩含10%之碳在～2700°熔化。純或接近純淨之釩金屬，在抗侵蝕、堅硬，以及使鋼爲灰色等項目上，與相相似。在室溫時塊狀釩除能被HF酸侵蝕外，他如空氣、水、鹼，或非氧化性酸等皆不能侵蝕之。其可溶于硝酸、濃硫酸、王水等。

在高溫時其可與大多數非金屬結合之。與氧生指V_2O_5，並樸有少量較低氧化物。與氮則生成格隙氮化物（interstitial nitride），VN。其砷化物、矽化物、碳化物等，以及其他此種化合物，多數皆爲明確之格隙物或非化合比量物。又皆能由元素直接反應以製備之。

29-B-2　釩之鹵化物

茲將釩之鹵化物以及彼等之若干反應，列舉於表 28-B-2 中。其四氯化物之製備，不僅可由 $V + Cl_2$ 之反應，並且可由 CCl_4 作用于紅熱 V_2O_5 上，以及釩鐵之氯化作用（繼之以蒸餾，自 Fe_2Cl_6 分離 VCl_4）以製得之。VCl_4 爲一種油狀液體，遇水可立刻劇烈水解，生成二氯化氧釩（IV）溶液。其磁性及光譜性質，證明其爲無締合性之四面體。[1] 其具有高分解壓（high dissociation pressure），靜置之緩慢失去氯，沸之則快速失去，遺留 VCl_3。VCl_3 及 VBr_3 受熱之性質複襍，惟已完全了解。[2] 二者皆可發生下列反應：

$$2VX_3(s) = VX_2(s) + VX_4(g)$$

$$VX_3(s) = VX_2(s) + \frac{1}{2}X_2(g)$$

於是加熱 VCl_3, VBr_3, VI_3 等並失去鹵素，最終產物爲二氯化物。VCl_2 之熱安定性可近 1100°。又 VCl_3 及 VBr_3 具有非分子 BI_3 型晶格（non-molecular BI_3 type lattice）。

VF_5 類似 SbF_5，具有高粘滯性，並能經由氟橋而締合之。[3]

現已悉釩有些鹵錯合物：VF_6^- 之塩類能用 BrF_3 處理 VCl_3 與鹼金屬氯化物而製備之。K_2VCl_6 可於 ICl 中 VCl_4 與 KCl 作用而形成之。V^{III} 之氟錯合物爲 VF_6^{3-}，$VF_5(H_2O)^{2-}$，$VF_4(H_2O)_2^-$ 等類型；因之，以 KHF_2 處理安定之礬 $(NH_4)VSO_4 \cdot 12H_2O$，生成

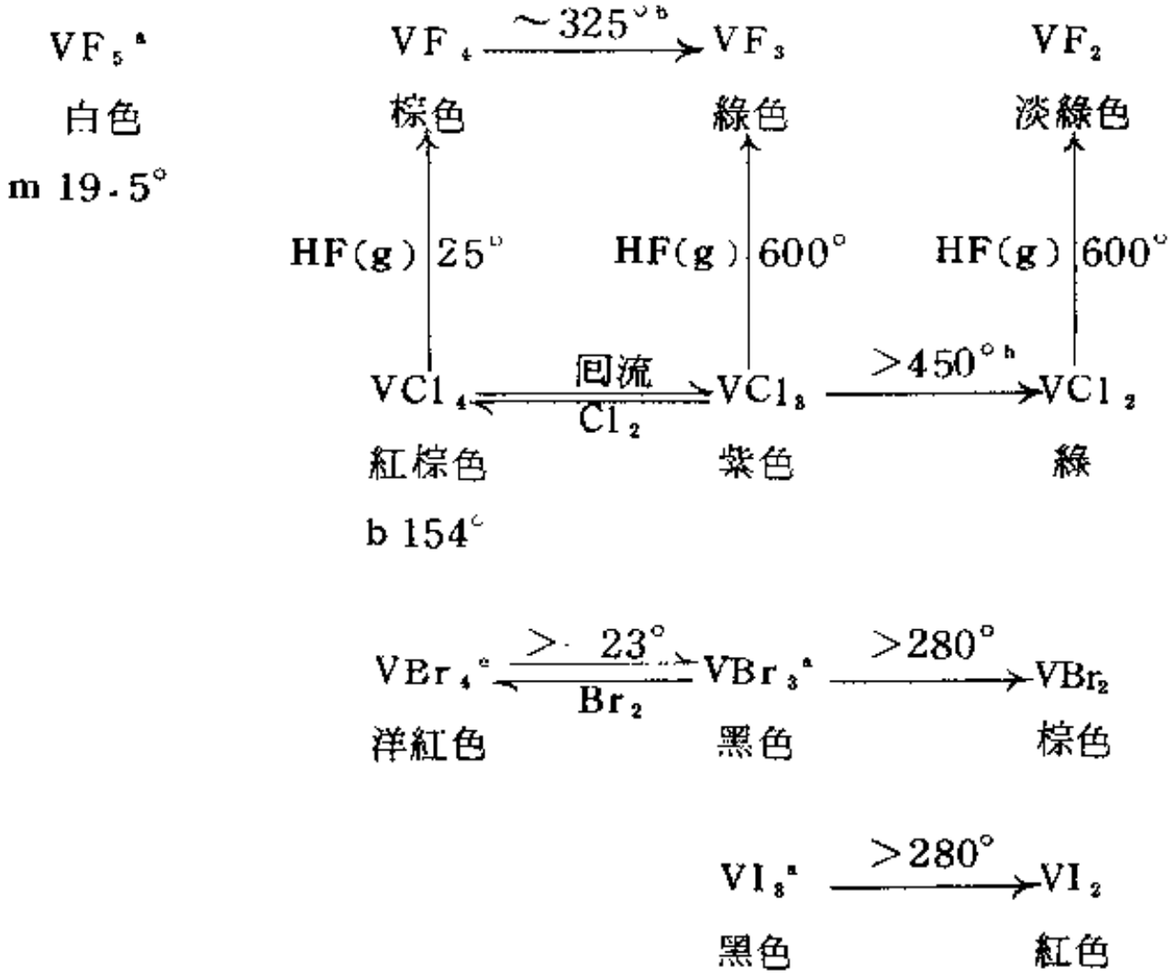
[1] R. J. H. Clark and D. J. Machin, J. Chem. Soc., 1963, 4430.

[2] R. E. McCarley and J. W. Roddy, Inorg. Chem., 3, 50, 54, 60 (1964).

[3] R. G. Cavell and H. C. Clark, Inorg. Chem., 3, 1789 (1964).

$K_2VF_5 \cdot H_2O$爲綠色晶體。又 "$K_2VCl_5 \cdot nH_2O$" 之綠色晶體，能

表 29-B-2　釩之鹵化物



---

[a] 高溫時直接作用製備之，F_2，300°；Cl_2，500°；Br_2，I_2，150°。

[b] 自身氧化還原反應，例如 $2VCl_3 = VCl_2 + VCl_4$。（參閱參考文獻 2）

[c] 在~550° 之蒸氣，經快速冷却至 −78° 而分離之（見參考文獻 2）

於濃HCl 中以KCl 處理VCl_3，而獲得之；此晶體對被證明爲KCl 及$KVCl_4 \cdot nH_2O$ 之偶然混合物。[4] V^{III} 在$KVCl_4 \cdot nH_2O$中，如同其在水合鹵化物中，例如$VCl_3 \cdot 6H_2O$（自酸性液中結晶者爲綠色），

顯示爲八面體被四組水分子及兩個氯離子配位之。又VCl_6^{3-}離子亦曾獲證明其存在與特性。

29-B-3　釩(V)之化學

氧化釩(V)及釩酸塩(Vanadium(V)oxide and the Vanadates)。氧化釩可於過量氧中燃燒細金屬粉而製得之；惟亦有少許之低氧化物生成。而常用之製法，則係加熱所謂偏釩酸銨(ammonium meta-vanadate)：

$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

獲得一種橙色粉末，熔于～650°，冷却之可凝固爲橙色斜方系之針狀晶體。加稀硫酸于NH_4VO_3溶液，可獲V_2O_5之一種磚紅色沉澱。其極微溶于水(0.007 g/l)生成淡黃色酸性溶液。V_2O_5雖然以酸性爲主，因之易溶于鹼；但其亦可溶于許多酸中。如此形成之V^V物種爲頗強之氧化劑；此可由下列事實獲致證明：即V_2O_5溶于塩酸時，可放出氯並有V^{IV}物種之生成。又其亦可被溫熱硫酸還原之。其標準電位曾獲估定：

$$VO_2^+ + 2H^+ + e = VO^{2+} + H_2O \qquad E^\circ = 1.0\,v$$

V_2O_5在鹼中之溶液，曾經廣泛研究，以決定其中存在之物種，並彼等之間平衡由pH決定之。[5]下列平衡表示法以及常數，爲適於採用之數據：

---

[4] S. M. Horner and S. Y. Tyree, Inorg. Chem., 3, 1173 (1964).

[5] O. W. Howarth and R. E. Richards, J. Chem. Soc., 1965, 864; A. W. Naumann and C. J. Hallada, Inorg. Chem., 3, 70 (1964); D. B. Copley, A. K. Banerjee and S. Y. Tyree, Inorg. Chem., 4, 1480 (1965).

$$VO_4^{3-} + H^+ = [VO_3(OH)]^{2-} \qquad K = 10^{12.6}$$

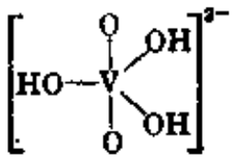
$$2[VO_3(OH)]^{2-} + H^+ = [V_2O_6(OH)]^{3-} + H_2O \qquad K = 10^{19.6}$$

$$[VO_3(OH)]^{2-} + H^+ = [VO_2(OH)_2]^- \qquad K = 10^{7.7}$$

$$3[VO_2(OH)]^{2-} + 3H^+ = V_3O_9^{3-} + 3H_2O \qquad K = 10^{30.7}$$

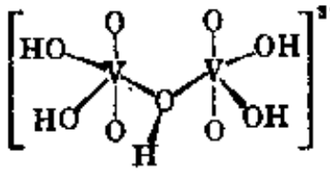
在未討論此等平衡之前，必須註明者，爲在稀水溶液中測平衡時，並不能確定各物種水合之幅度，故所列化學式皆爲適宜規定者（此一註釋，得適用于以後所有類似之平衡）。總之，吾人可寫最簡單之可能化學式，亦即不含水之式。（此雖非絕對一成不變，但常係如此），因之$[VO_3(OH)]^{2-}$可能爲$[VO_2(OH)_2]^{2-}$，或$[VO_2(OH)_3(H_2O)]^{2-}$等等。

上列平衡顯示，在極大多數鹼性溶液中，皆可構成單核四面體之釩酸離子，VO_4^{3-}。並顯示當鹼性度降低時，此離子先係羧質子，繼則聚合爲二核及三核物種，即上面所寫之$[V_2O_6(OH)]^{3-}$及$[V_3O_9]^{3-}$。曾有建議認爲此等陰離子，可由OH^-離子與VO_2^+離子（此離子將進一步討論於後）結合構成之，如29-B-I，29-B-II，29-B-III等式所示；但現在此僅爲推測者。



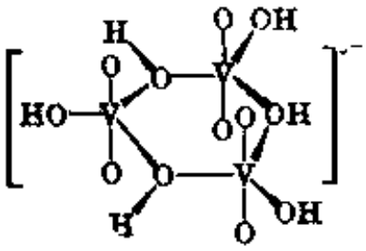
$\approx [VO_3OH]^{2-}$

(29-B-I)



$\approx [V_2O_6(OH)]^{3-}$

(29-B-II)



$\approx [V_3O_9]^{3-}$

(29-B-III)

在極高之pH 時，溶液主要爲無色，但當pH 漸降時，其變爲黃色，繼爲橙色。設pH降達約爲6.8時，即生水合V_2O_5沉澱。又甚

至在較高之pH 時，亦能自溶液中，結晶出固態“釩酸塩 ”。此等固體成分具有甚大之差別，例如$M^{I}_{3}V_{5}O_{14}$，$M^{I}_{4}HV_{5}O_{15}$等等，且彼等之結構幾爲完全未悉。茲有重要並應切記者，即自沉澱之成分，去推斷溶液中所生成之多釩酸根離子（ polyvanadate ion）爲何，將毫無所獲。又此種固體與溶液二相中，無相同之物種存在，而有一平衡，舊日文獻中，於此方面未予認可，遂致甚多之混淆。

當V_2O_5溶於酸，亦獲複雜反應。茲將最近之數據示於下列平衡中：

$$10VO_2^+ + 8H_2O \rightleftharpoons [H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 14H^+ \qquad K \approx 10^{-6.75}$$

$$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \rightleftharpoons [HV_{10}O_{28}]^{5-} + H^+ \qquad K = 10^{-3.6}$$

$$[HV_{10}O_{28}]^{5-} \rightleftharpoons [V_{10}O_{28}]^{6-} + H^+ \qquad K \approx 10^{-5.8}$$

此處亦係應用最簡單化學式，而實際物種尚含有更多的水分子。又其他物種亦有少量存在之可能，但此等平衡之數據已能適用於實驗誤差以內，所以其他物種實際是不能驗出者，上列數據已足夠精確，使V_{10}之物種存在頗獲確定，而有關V_9，V_{11}，V_{12}等之物種，則未獲如上所述者，即不能獲致良好實驗數據，以適應整個pH範圍及 V 之總濃度。另常有建議六釩酸物種（ hexavanadate species ）之可能重要性，並有若干數據之支持。然而，上述包含十釩酸者應最具可能。根據此等平衡之表示法，自最低 pH（～1 ）研究到pH爲 1.3－2.0，依總V濃度而言，二氧釩（V）離子（dioxovanadiom(V)ion），VO_2^+爲主要物種，另10核物種$[HnV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$，將由pH之增大而增多。在pH 範圍爲 4－7時，顯示三個V_{10}物種有不同程度之獲質子作用。

茲有固態化合物$Ca_3V_{10}O_{28}\cdot 16H_2O$及$K_2Zn_2V_{10}O_{28}\cdot 18H_2O$，可在pH 2－6 時自橙色溶液中結晶而得之。X－射綫對此二固體之研究，[6] 證明有$V_{10}O_{28}^{6-}$離子之存在，爲十個VO_6八面體聯合而組

成之。

又二氧釩(V)基，亦能於某些複襍之釩塩中存在之。例如，$M^{I}_{3}[VO_2(C_2O_4)_2]$及$M^{I}[VO_2(SO_4)]$。

釩(V)之氧鹵化物(Vanadium(V) oxohalides)。現已悉V^{V}之許多氧鹵化物，以及許多氧鹵陰離離子。三氯氧釩(Vanadium oxotrichloride)，$VOCl_3$及三溴氧釩，$VOBr_3$等，能由V_2O_5之鹵化作用而製備之，

$$V_2O_5 + 3X_2 = 2VOX_3 + \frac{1}{2}O_2$$

且其氟化物亦可由V_2O_5之氟化作用製之。二者皆爲頗揮發之物質，認爲彼等皆爲簡單之分子化合物，至少在蒸氣態係如此。關於$VOCl_3$，經由電子繞射研究，證明其分子主要爲四面體結構。三氟氧釩亦爲已知，係以冷濃氫氟酸處理三氯氧釩，或在500—600°時以分子氧氧化VF_3而製備之。所有三種氧鹵化物皆易被水快速水解。

曾報導有氟釩酸(V)陰錯離子之數種塩類，惟彼等正確結構尚屬未悉。彼此之製備，通常係在氫氟酸溶液中由V_2O_5與鹼金屬氟化物反應之。彼等之類型爲$M^{I}[VOF_4]$，$M^{I}_2[VOF_5]$，$M^{I}_2[VO_2F_3]$等。

$VOCl_3$可與氯化氫吡啶(pyridium chloride)，(pyH)Cl，在酒精溶液中，生成塩類(pyH)$[VOCl_4]$，此物質能被水水解。

其他釩(V)化合物。曾認爲其有一種硫化物V_2S_5，但現在似懷疑其存在。又在乙腈中釩與N_2O_4反應，生成磚紅色固體，VO_2NO_3，其極易溶于水，又熱之可分解爲V_2O_5及N_2O_5。

[6] H. T. Evans, A. G. Swallow and W. H. Barnes, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4209 (1964).

V^V 有一系列過氧化物，其中固態塩類$KH_2[VO_2(O_2)_2]\cdot H_2O$，$(NH_4)_2H[VO_2(O_2)_2]\cdot nH_2O$，$M^I_3[V(O_2)_4]\cdot nH_2O$ 等皆不溶于水。在此等化合物中，皆係$[VO_4]^{3-}$之兩個或全部氧原子被過氧基 O_2 所取代之。

29-B-4　釩(Ⅳ)之化學

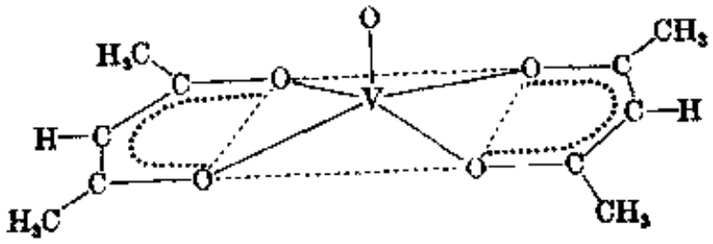
此係釩之重要氧化態，在平常狀況下最安定者。故V^{III}可被分子氧氧化爲V^{IV}，以及V^V可被頗爲溫和之還原劑還原爲V^{IV}。其黑藍色之氧化物VO_2，可由V_2O_5之適度還原而製得，傳統之方法係將V_2O_5與草酸共熔之。VO_2爲兩性物質，在酸與鹼中皆易溶解。其在強鹼溶液中，有釩酸(IV)離子 VO_4^{4} （本質可能非如此簡單）存在，自此等溶液及較弱之酸液中，亦能獲得種種釩酸(IV)化合物，稱爲次釩酸塩(hypovanadates)，彼等皆爲$M^I{}_2V_4O_9\cdot 7H_2O$類型。VO_2與鹼土金屬氧化物共熔，可獲致其他釩酸(Ⅳ)化合物，例如$M^{II}VO_3$，$M^{II}{}_2VO_4$，$M^{II}{}_3VO_3$等類型。惟彼等之結構則無所知。

V^{IV}之化學，除少數化合物如VCl_4之類外，幾乎完全爲氧化合物(oxovanadium or vanadyl compound)。彼等皆含V)單元，其能歷經種種化學反應，而持續存在之。氧釩(IV)化合物[7]依配基之本性，可爲陽離子性或中性或陰離子性。又其配位數可爲五或六。例如$[VOdipy_2Cl]^+$，$VOacac_2$，$[VO(NCS)_4]^{2-}$等。

VO 鍵經證明主要爲一個雙鍵$V=O$。因之，

[7] J. Selbin and L. H. Holmes, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1111 (1962); S. M. Horner, S. Y. Tyree and D. L. Venezky, Inorg. Chem., 1, 844 (1962).

(a) 在$VOSO_4 \cdot 5H_2O$中，有四個水分子在一平面上，V—O之距離爲2.3A。而垂直于此平面之V—O鍵長度爲1.67 A。在此氧之反位爲SO_4基之一個氧原子所佔據。VO之乙醯丙酮化物（29-B-IV）與此相似，惟V—O鍵長爲1.56 A，且釩原子在正方底面中心之上。另者即令在VO_2中，其畸變性金紅石結構內，亦有一個鍵（1.76 A），顯然較VO_6單元中其他各鍵爲短（請注意在TiO中諸Ti—O鍵本質相等）。



(29-B-IV)

(b) 所有氧釩(IV)化合物皆有在900—1100 cm^{-1} 範圍之紅外光譜帶，甚至$VO(OH)_2$亦然。

(c) 氧釩離子之電子，esr，振動等光譜，[8] 皆與$[VO(H_2O)_5]^{2+}$式相符合。

VO 鍵可視爲複鍵，由電子密度之流向，O($p\pi$)→V($d\pi$)，而形成π—成分。其五配位之錯合物遇供電子者，例如吡啶或三苯膦，甚至獲取第六個配位，而形成八面體。V＝O伸縮頻率，對于反位配基（trans ligand）之本性，甚爲敏感；供電子者可增加金屬上之電子密度，因此降低其對O之接受性質，遂致V—O複鍵性及伸縮頻

[8] C. J. Ballhausen and H. B. Gray. Inorg. Chem., 1, 111 (1962); I. Bernal and D. H. Rieger, Inorg. Chem., 2, 256 (1963); J. C. Evans, Inorg. Chem., 2, 372 (1963).

[9] R. L. Carlin and F. A. Walker, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2128 (1965).

率皆減低。[10] 同理，VO^{2+} 物種之esr 及電子光譜對於溶劑，則有敏感。

由於氧釩(IV)化合物中VO之強 π 鍵結，以致電子光譜之解釋，不似對於普通八面體錯合物之簡單。現在，關於此種光譜及軌域確切排列等之解釋，[11] 意見不同，尚有若干猶待解決之處。

VO 之商業塩類 $VOSO_4 \cdot 2H_2O$ 能溶于水，其溶液可能含有一種弱硫酸氫錯離子(sulfato complex) $[VO(H_2O)_4OSO_3H]^+$。加鹼時可生成黃色 $VO(OH)_2$，能溶于 $HClO_4$ 及其他酸類生成藍色水合離子，$[VO(H_2O)_5]^{2+}$。其草酸基錯合物(oxalato complex) $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_4] \cdot 2H_2O$，可由熱沸 $(NH_4)_2C_2O_4$ 及 NH_4VO_3 溶液甚易製得之，爲藍色晶體。又中性之草酸基錯合物，如 $VO(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ 及 $VO(C_2O_4) \cdot 4H_2O$ 亦曾製備之。[12] 前者現示爲五配位(參閱 $VO(acac)_2$)。

二氯氧釩(IV)之最佳製法，爲用氫還原 $VOCl_3$。$VOCl_2$ 爲鮮綠色有潮解性之物質，易溶于水。又 $VOCl_2$ 及 $VOBr_2$ 溶液，可於氫鹵酸溶液(含精酒)中加熱 V_2O_5，甚易獲致之。

VF_4 及 VCl_4 與許多含O，N及其他之配基，生成加成物。爲 VCl_4L 及 VCl_4L_2 等類型之錯合物。所有此種錯合物皆易水解，且在空氣中能被氧化。[13]

---

[10] J. Selbin, L. M. Holmes, Jr. and S. P. McGlynn, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1359 (1963).

[11] J. Selbin and L. Morpurgo, J. Inorg. Nucl, Chem., 27, 673 (1965).

[12] D. N. Sathyanareyana and C. C. Patel, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 297 (1965).

[13] B. E. Bridgland, G. W. A. Fowles and R. A. Walton, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 383 (1965)，以及其參攷資料。

29-B-5 釩(Ⅲ)化合物

釩之此種氧化態尚稱重要。其氧化物 V_2O_3 爲一種黑色耐火物質。可用較強之還原劑例如 H_2 或 CO，使 V_2O_5 還原而製得之。其具有剛石結構，但其在不改變結構之下，氧有顯著不足之趨勢，故甚難獲得其恰好之化合比量狀況。其組成之氧可低達 $VO_{1.85}$，據報仍能保持剛石之結構。

V_2O_3 之本質完全爲鹼性，溶于酸類生成 V^{III} 水合離子或其錯離子溶液。又相同之溶液，亦可由電解還原含 IV 或 V 價態釩之酸性溶液，而獲得之。在不含錯合劑（complexing agent）之溶液中，V^{III} 以藍色水合離子 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 存在。依下列電位而論，知 V^{III} 之此種溶液以及其他溶液，皆易受空氣氧化：

$$VO_4^{2+} + 2H^+ + e = V^{3+} + H_2O \qquad E^0 = 0.36v$$

無水 V_2O_3 能由加氫氧化物于此等溶液，而沉澱之。惟其極易被氧化。

當 V^{2+} 及 VO^{2+} 兩溶液混合時，可構成 V^{3+}；但有一棕色中間產物，爲含有氧橋者即 VOV^{4+}。[14] 此與 Cr^{2+} 在欲獲得 Cr^{IV} 錯合物之狀況下，被二電子氧化劑（two-electron oxidant）Tl^{3+} 氧化時，所獲得鉻（Ⅲ）物種 $CrOCr^{4+}$ 相似。

釩（Ⅲ）可構成頗多之錯合物，其大多數爲陰離子性。又現亦悉 $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$，$[V(CN)_6]^{3-}$，$[V(NCS)_6]^{3-}$ 等離子之塩類。釩（Ⅲ）能存在于水溶液，惟能部分的水解爲 $V(OH)^{2+}$ 及 VO^+；

[14] T.W. Newton and F.B. Baker, Inorg. Chem., 3, 569 (1964); J.H. Espenson, Inorg. Chem., 4, 1533 (1965).

亦可存在于氯化六水釩中，此外，$[V(H_2O)_6]^{3+}$離子能存在於釩礬 $M^IV(SO_4)_2\cdot 12H_2O$中。其銨礬爲對空氣安定之藍紫色晶體，可於 H_2SO_4 中電解還原 NH_4VO_3 而製得之。V^{III} 似不能構成簡單氨錯合物，但VCl_3與液體氨反應，生成物似爲$VCl_2(NH_2)\cdot 4NH_3$。一種被認爲確實之簡單氨錯合物，經證明爲 $[V(NH_2)(NH_3)_5]Br_2$ 及 NH_4Br 之混合物。[15]

關于八面體配位 d^2 離子之電子結構，V^{III} 者可爲最佳例證，前於第26章曾作若干深度之討論，於茲僅需補充者，爲有關許多V^{III}八面體錯合物，例如$V(H_2O)_6^{3+}$，VF_6^{3-}，$V(C_6H_2O_4)_3^{3-}$，以及V^{3+}被代入$\alpha-Al_2O_3$中，彼等之實驗數據，能應用配位場模式予以滿意解釋，但發現通常須考慮基本八面體場稍有三角畸變之效應。（D_{3d}對稱）。

29-B-6　釩(II)化學

此確係釩之最不安定或最不重要之氧化態。其黑色氧化物，VO爲岩塩型晶格，但其有顯著之非化合比量趨向，在任何處皆可能獲得含～45 —～55 原子%氧。VO 具有金屬光澤並頗佳之金屬性導電，無疑其有甚多之直接金屬—金屬鍵結。其爲一種純粹鹼性物質，溶于酸生成V^{II} 溶液。

V^{II} 之水溶液爲紫色，對空氣敏感，通常用鋅或電解，使V^{IV} 之酸性溶液還原而製得之。V^{2+} 被空氣氧化之作用複雜[16]，一部分進行直接氧化爲VO^{2+}，一部分經由上述之中間產物VOV^{4+}。

V^{II} 與Cr^{III} 爲等電子者，故有類似之能階圖（參閱第1016頁有

[15] D. Nicholls, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1001 (1962).

[16] J. H. Swinehert, Inorg. Chem., 4, 1069 (1965).

關Cr^{III}圖）。自非錯合性陰離子（non-complexing anion）之V^{II}溶液的光譜分析，能推斷出其含有所預期之$[V(H_2O)_6]^{2+}$離子。V^{II}溶液有強還原性，甚至能與溶劑水作用放出氫。此種對於中性水之作用，應需要氧化電位≤0.414v（見第221頁），而關於$V^{3+}-V^{2+}$偶之標準電位，據報導僅－0.25v。V^{2+}與Cl^-，Br^-，I^-，SO_4^{--}之間，不能發生錯合化作用，但與CNS^-及F^-生成弱錯離子。有建議認爲在5mM濃度時，[17] V^{II}離子是一種水合二聚物V_2O^{2+}。然而，在溶液能構成單，雙，及三乙醯內酮化物，惟彼等易被空氣氧化之。[18]

已知有數種晶形V^{II}塩類。例如，杜頓塩類（Tuton salts）$M^I_2SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$，包含$[V(H_2O)_6]^{2+}$離子及硫酸塩，$VSO_4 \cdot 7H_2O$，與相應之$Cr^{II}$及$Fe^{II}$化合物爲同晶形。另有一種氰錯合物$K_4[(CN)_6] \cdot 3H_2O$亦屬已知者。

29-C 鉻

鉻如同Ti與V，其最高氧化態仍與3*d*及4*s*電子之總數相等。雖然Ti^{IV}爲鈦之最安定態，V^V僅爲緩和氧化劑，但鉻（VI）爲頗強之氧化劑。其僅存在于含氧物種中，例如CrO_3，CrO_4^{--}，CrO_2F_2等。鉻與硫族（VI族）元素，除化合比量相似外，餘僅爲三氧化物之酸性，共價性質以及CrO_2Cl易水解等之相似。

在Cr^{VI}溶液之還原作用中，Cr^V及Cr^{IV}雖可生成爲過渡中間產物，但此等氧化態並無安定之水溶液化學，蓋因彼等易生自身氧化還原

[17] W. J. Biermann and W. K. Wong, Can. J. Chem., 41, 2510 (1963).
[18] W. P. Schaefer, Inorg. Chem., 4, 642 (1965).

原作用，變爲Cr^{III}及Cr^{VI}故也。然而，有若干固態及氣態化合物，則能存在。

表 29-C-1　鉻之氧化態及立體化學

氧化態	配位數	結構	舉例
Cr^{-II}		?	$Na_2[Cr(CO)_5]$
Cr^{-I}		八面體	$Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$
Cr^0	6	八面體	$Cr(CO)_6$, $[Cr(CO)_5I]^-$,
	6		$Cr(dipy)_3$
Cr^I, d^5	6	八面體	$K_3[Cr(CN)_5NO]$, $[Cr(dipy)_3]^I$
Cr^{II}, d^4	6	畸變[b]八面體	CrF_2, $CrCl_2$, CrS
	7	?	$[Cr(CO)_2(diars)_2X]X$
Cr^{III}, d^3	4	畸變四面體？	$[PCl_4]^+[CrCl_4]^-$(?)
	6[a]	八面體	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $Cr(acac)_3$,
			$K_3[Cr(CN)_6]$
Cr^{IV}, d^2	4	四面體	$Cr(OC_4H_9)_4$, Ba_2CrO_4
	6	八面體	K_2CrF_6
Cr^V, d^1	4	四面體	CrO_4^{3-}
	6	八面體	$K_2[CrOCl_5]$
	8	類十二面體	$K_3Cr(O_2)_4$（參閱本書）
Cr^{VI}, d^0	4	四面體	CrO_4^{2-}, CrO_2Cl_2, CrO_3
			（內有兩個距離較遠之O）

[a] 最安定態。

[b] 四短鍵及二長鍵。

鉻之最安定且最重要之價態爲Cr^{III}，d^3。其在八面體錯合物中每個t_{2g}能階皆爲一電子所佔據，形成一種半滿殼安定性。較低之氧化態皆爲強還原性；但在水溶液中，僅知有二價態者，Cr^{2+}。由于Cr 及第一過渡系中依次各元素之較重要氧化態，皆係較低者，故將首先予討論之。

茲將鉻之諸氧化態及立體化學彙列於表 29-C-1 中。

29-C-1 元 素

鉻之主要礦石爲鉻鐵礦（Chromite）$FeCr_2O_4$，係尖晶石結構，Cr^{III} 在八面體格位（octahedral sites），Fe^{II}在四面體格位。設若不需要純淨之鉻時—如用于鐵合金—，可於冶爐中以碳使鉻鐵礦簡單還原之，即生產含碳之鐵鉻合金：

$$FeCr_2O_4 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO$$

設需要純鉻時，首先以熔化之鹼類及氧處理鉻鐵礦，使Cr^{III} 轉變爲鉻酸塩（VI），而溶于水；最後並再轉變爲重鉻酸鈉沉澱。繼以碳使沉澱還原爲Cr^{III} 之氧化物。

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C = Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

此氧化物再用鋁還原之。

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

鉻爲一種白色堅硬而脆之光亮金屬，m 1890 ± 10°，對于普通侵蝕劑有極大之拒抗性，此堪說明鉻在電渡保護層方面，被廣泛應用之原因。鉻類易溶于非氧化性礦酸中，例如塩酸及硫酸等，但不溶濃或稀之冷王水或硝酸中。至於此等藥劑（王水及硝酸）使金屬鈍化之情形，尚未完全明瞭。鉻之電極電位爲：

$$Cr^{2+} + 2e = Cr \qquad E^0 = -0.91\,v$$

$$Cr^{3+} + 3e = Cr \qquad E^0 = -0.74\,v$$

所以設Cr未被鈍化時，應爲頗活潑者。於是彼可自銅、錫、鎳等塩類水溶液中，甚易將銅、錫、鎳代出之。

在高溫時，鉻能直接與鹵素、硫、矽、硼、氮、碳、氧等結合之。

29-C-2　鉻(Ⅱ)化學

現知之Cr^{II}化合物爲數甚多，皆爲強而快速之還原劑。水溶液中之亞鉻離子爲天藍色，極易被氧化

$$Cr^{3+} + e = Cr^{2+} \qquad E^0 = -0.41\,v$$

因之易被分子氧氧化，其溶液僅能隔絕空氣而貯存之。即令如此，亞鉻化物能因還原水放出氫，而分解之。分解速率則依酸度及現場陰離子而不同。在過氯酸塩溶液中，發生O_2氧化作用之機構，因所銷耗之全部原子，皆發現于不易生取代作用之最終產物$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$中，[1] 故推論其機構係先有CrO_2Cr基，再經接受質子，生成$[(H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(H_2O)_4]^{4+}$。

製備Cr^{II}溶液之方法甚多，但最佳者，係溶解極純之電解鉻于稀酸溶劑中。[2] 然而，欠純之鉻不適應用，因頗能被氧化爲Cr^{III}存在故也。

自水溶液中能結晶出種種水合塩類，[3] 例如$CrSO_4 \cdot 5H_2O$，$CrCl_2 \cdot 4H_2O$，$CrBr_2 \cdot 6H_2O$，$Cr(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$，

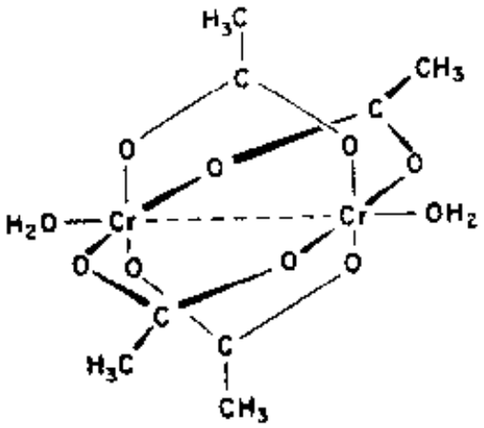
[1] R. W. Kolaczkowski and R. A. Plane, Inorg. Chem., 3, 323 (1964).

[2] H. Lux, et al, Chem. Ber., 91, 2143 (1958); 97, 503 (1964).

[3] J. P. Fackler, Jr., and D. G. Holah, Inorg., 4, 954 (1965).

$[Cr(OCOCH_3)_2]_2 \cdot 2H_2O$ 等。

醋酸亞銘爲最普通，最安定，亦最易製備之亞銘化物之一。將氯化亞銘溶液加入頗濃之醋酸鈉溶液時，獲致一種極微溶之紅色晶形沉澱，即爲醋酸亞銘。其具有二聚結構如圖29-C-1所示，其與 Cu^{II} 及 Rh^{II} 之醋酸塩結構相類似。



Cr – O (acetate) = 1.97A
Cr – OH_2 = 2.20A
Cr – Cr = 2.46A

圖 29-C-1　水合醋酸亞銘之結構

此物之Cr—Cr 距離甚短，含示兩金屬離子間作用甚強；其強度可使各金屬離子之四個 d 電子完全成對，故於室溫時物質爲反磁性。然而，其強度顯然尚不及同型醋酸鉬(II)爲強（第1184頁），彼之金屬—金屬距離更短（2.13A），故曾認爲係一種複鍵。所應注意者，此處之反磁性並不意指所有電子—電子交互作用，必須相當眞正化學鍵；而僅意指單線（自轉成對）態在三綫之下約數倍 kT（300°K時，$\sim 210\ cm^{-1}$）。因之，交互作用之能量僅及數仟卡（非一種極正常之鍵）即屬滿足。

另悉有許多接近反磁性之 Cr^{II} 烷基酸塩（Cr^{II} alkanoate），[4] 假設皆有二聚結構，且與醋酸塩者相似。

[4] S. Herzog and W. Kalies, Z. anorg. Chem., 329, 83 (1964).

無水Cr^{II}化合物最宜用乾燥法獲得之。其四種鹵化物皆爲已知，前三者之製備，可於600－700°時使HF, HCl, HBr 作用于金屬上，或在500—600°以氫使無水三鹵化物還原之。其碘化物及硫化物（CrS），係在高溫時由元素間直接結合而製得之。諸鹵化物頗易吸收氣體氨構成加成化合物，$CrX_2 \cdot nNH_3$（$n=6, 5, 3, 2, 1$）。$CrCl_2$之六氨化物，據報導含有八面體之$(Cr(NH_3)_6)^{2+}$離子，但推斷應有若干畸變。

Cr^{II}亦可構成其他錯合物，例如，與聯氨（hydrazine）及聯吡啶等，其聯氨錯合物，屬於$CrCl_2 \cdot 2H_2H_4$及$CrI_2 \cdot 2N_2H_4$等類型，非常難被氧化，又頗不溶于水。其聯吡啶錯合物，如過氯酸塩，爲黑紫色。能構成酒紅色溶液，甚易被氧化或被還原，或促成自身氧化還原作用：

$$2[Cr(dipy)_3]^{2+} = [Cr(dipy)_3]^{+} + [Cr(dipy)_3]^{3+}$$

又其與乙二胺，硫氰離子（例如$K_4[Cr(NCS)_6]$），氰基（例如$K_4[Cr(CN)_6]$）亦可構成錯合物。

Cr^{II}錯合物中其配位數不是6者，僅有之例證爲與二肿及三肿結合之塩類，例如$[Cr(CO)_2\ diars_2X]X$。[5] 彼等可由鹵素氧化作用製備，例如$Cr(CO)_2diars_2$之被氧化。$Cr(CO)_2diars_2$則係$Cr(CO)_6$之二肿取代作用而得之。此等塩類與相似之Mo及W塩類爲同晶形，但欠安定。

除上述外，Cr^{II}之唯一配位數爲6，其結構幾何爲一種畸變八面體（參閱次節）。在八面體環境中電子之兩種分配，即t_{2g}^3e及t_{2g}^4，皆有可能。由于Cr^{II}化合物之磁性數據[6]，證明彼等通常爲

[5] R. S. Nyholm, M. R. Snow and M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc., 1965, 6570.

[6] A. Earnshaw, L. F. Larkworthy and K. S. Patel, Proc. Chem. Soc., 1963, 281.

高自轉類型。彼等常能適應居里—外士定理，磁矩爲～4.95，亦即接近最高自轉值。Cr^{II}除烷基酸塩及苯甲酸塩爲接近反磁性外，其紅色之甲酸塩亦爲接近反磁性，但亦有藍色順磁性甲酸塩存在；彼等之結構可能與醋酸塩者不同（參閱第1117頁）。至於$[Cr(CN)_6]^{4-}$離子之磁矩僅～3.2BM，因之爲一種低自轉錯離子。

關于單核高自轉錯離子，在O_h對稱中僅能預期有一個自轉許可吸收帶（spin-allowed absorption band），即一個$^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$（$t_{2g}^3 e_g \rightarrow t_{2g}^2 e_g^2$）過渡，水合$Cr^{II}$離子之藍色即因此種譜帶之存在，譜帶頗寬，約在700mμ。然而，現須論述者，爲八面體畸變之關係，此譜帶實際應歸因於接近重疊之數種過渡。又於近紅外區亦有另一譜帶。

前曾論及（第828頁），設離子具有d^4高自轉組態時，應促成八面體環境之雅恩—特勒畸變。經X一射綫對於數例證之精確研究，證明有顯著畸變，其類型爲Cu^{II}化合物中常見者（第1109頁），其中有兩個配基距金屬離子較其他四配基爲遠。例如，[7] 在$CrCl_2$中有四個Cl^-距金屬2.39A，兩個2.90A，且在CrF_2，$CrBr_2$，CrS等亦發現十分相似之畸變。化合物Cr_2F_5包含Cr^{2+}及Cr^{3+}離子位於八面體環境中。但圍繞Cr^{2+}離子之八面體，畸變頗甚，計有四短（1.96—2.01A）及二長（2.57A）鍵。[8]

29-C-3 鉻(Ⅲ)化學

此爲鉻之最安定且最重要氧化態，尤以在其水溶液化學中爲甚。關

[7] J.W. Tracy, et al., Acta Cryst. 14, 927 (1961); 15, 460 (1962).

[8] H. Steinfink and J. H. Burns, Acta Cryst., 17, 823 (1964).

於此價態最主要特性，爲構成許多在動力學上相當安定之錯離子。Cr^{III} 錯離子之配基取代反應，僅較 Co^{III} 者約快 10 倍，且在數小時範圍中有休止時間，主要因爲此種動力學上之穩定，可分離出許多固態錯合物，以及彼等能在溶液中維持相當長之時間。甚至在彼等之熱不安定狀況下，仍能維繫安定。

鉻（III）氧化物。　母體氧化物爲綠色之 Cr_2O_3，具有剛石結構（第 520 頁）。其製備法：可於氧中燃燒金屬鉻，或加熱 Cr^{VI} 氧化物或重鉻酸銨使生熱分解，或煅燒水合氧化物，$Cr_2O_3 \cdot nH_2O$。後者雖含水量不定，但通常仍稱爲氫氧化鉻（chromic hydroxide），可加氫氧化物於 Cr^{III} 塩類溶液而澱出之。此氧化物若被煅燒甚劇，即變爲對酸及鹼皆不生作用者，但另方面，彼及其含水形態皆爲兩性者，易溶于酸生成水合離子 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$，亦易溶于濃鹼液構成亞鉻酸塩（chromite）。在亞鉻酸塩溶液中存在之物種，現尚未鑑定確實，但彼等最大可能爲 $[Cr(OH)_6]^{3-}$ 以及或許爲 $[Cr(H_2O)_5(H_2O)]^{2-}$。自此種溶液中能獲得 $M^{I}_n Cr(OH)_{3+n}$（$n=3-5$）型晶體化合物，以及類似之鹼土金屬塩類。

Cr_2O_3 與許多二價金屬之氧化物共熔，可獲得結晶良好之化合物，具 $M^{II}O \cdot Cr_2O_3$ 型組成。此等化合物爲尖晶石結構，Cr^{III} 離子佔駐八面體格隙。

硫化鉻（III）。硫化鉻（III）類似硫化鋁，能水解爲 $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ 及 H_2S，故不能自水溶液中沉澱之。其可紅熱 $CrCl_3$ 以 H_2S 處理，或由元素直接作用而製備之。其爲一種黑色固體，對非氧化性酸十分安定。

鉻（III）鹵化物。鉻之氟化物，氯化物，溴化物等三者皆具無水態。四種鹵化物皆有一種或多種含水態。其中氯化物爲久已知悉之最普通亦最重要者。無水氯化鉻之製備，可採用一般無水金屬氯化物之

許多製法（第698頁）。其爲紅紫色物質，約在600°時通以氯氣流，能使其昇華，但若加熱達此溫度而無氯氣時，則分解爲$CrCl_2$及Cl_2。$CrCl_3$爲葉狀或片狀者，係因其晶體結構使然。其結構類型頗不平常；所有氯原子作立方密集排列，其中每隔一對氯平面之間，所有八面體格位之⅔，被金屬原子佔駐。其無金屬原子之兩氯平面間，僅被凡得瓦力保持之，於是晶體之平行於層面部分，有顯著之裂開。$CrCl_3$爲具有確切此種結構之唯一物質，至於$CrBr_3$則與$FeCl_3$及As，Sb，Bi等之三碘化物類似，與$CrCl_3$唯一不同之處，爲鹵原子作六方密集而非立方密集結構。

$CrCl_3$在純水中緩慢溶解，但有Cr^{II}存在或還原劑例如$SnCl_2$（其可使$CrCl_3$生成若干Cr^{II}）存在時，則溶解快速，其原因爲溶解之程序一係溶液中Cr^{II}經由氯橋轉移電子予晶體上之Cr^{III}；晶體上生成之Cr^{II}，或離去轉而作用晶體表面其他Cr^{III}，或不離去亦能作用相鄰之Cr^{III}。總之，還原劑之促進溶解之效應，皆與亞銘離子在溶液中促使安定之Cr^{III}錯合物分解（第201頁），在機構上相似或部分的相似。$CrCl_3$與醚類反應可生成醚合物（etherate），例如$CrCl_3 \cdot 3THF$爲有用之藥劑；此種反應亦能由還原劑作類似上述之催化作用。

自水溶液中，可結晶出$CrCl_3 \cdot 6H_2O$三種異構（第162頁）之一者或另者。

Cr^{III}之其他鹵化物一般與氯化物相似。其氟化物以具有不同水合型態，$CrF_3 \cdot 3H_2O$及$CrF_3 \cdot 6H_2O$，而知名。溴化物則構成兩種水合異構物，其紫色者極可能是$[Cr(H_2O)_6]Br_3$，綠色者想系$[Cr(H_2O)_4Br_2]Br \cdot 2H_2O$。碘化物則僅知有一種九水合物，而結構當不悉。

其他簡單水合鉻（III）塩類。此種塩類僅有少數具重要性。硫酸

鉻爲$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 以及許多水合度較低者，並有無水者僅能于低壓下長時間加熱獲得之。其硝酸塩，可自水中結晶出含水分子不同之水合物。鉻之無水硝酸塩則僅能N_2O_5作用于$Cr(CO)_6$而獲得之；爲淡氯色極易潮解之固體、溫度高於60°即分解。[9] 又其草酸塩、醋酸塩以及其他塩類之水合型態，亦屬已知。

29-C-4　鉻(Ⅲ)錯合物

現已知之鉻（III）錯合物，數以千計，於茲僅予簡要述之。鉻(Ⅲ)恒爲六配位，迄未有確實例外。曾有倡議認爲久已知悉之$PCrCl_6$或許是$[PCl_4^+][CrCl_4^-]$具有四面體陰離子。磁性數據對此甚爲符合，但一種聚合八面體結構之說，尚不能被摒棄之。[10]

鉻（III）之氨類離子大概爲數最多，且研究最廣者。彼等包含純氨型，$[CrAm_6]^{3+}$，胺一水混合型（mixed amine-aquo type），即$[CrAm_{6-n}(H_2O)_n]^{3+}$（$n=0,-4,6$），胺一酸基混合型(mixed amine-acido type)，即$[CrAm_{6-n}R_n]^{(3-n)+}$（$n=1-4,6$），以及胺一水一酸基混合型,例如$[CrAm_{6-n-m}(H_2O)_nR_m]^{(3-m)+}$。在此等通式中，Am代表單齒配基$NH_3$,或多齒胺如乙二胺之半，R則代表酸配基（acido ligand）例如鹵離子、硝基、硫酸根離子等等。關于八面體錯合物可能之各種異構作用（參閱第156—172頁），皆能在此等氨錯合物中，覓得例證。

在許多狀況下水溶液中與各該晶體中相同，亦在存六水合離子。此類鉻錯合物爲紫色之六水氯化物及溴化物，以及範圍甚廣之鉻礬，

[9] C. C. Addison and D. J. Chapman, J. Chem. Soc., 1964, 539.

[10] D. J. Macnan, D. F. C. Morris and E. L. Short, J. Chem. Soc., 1964, 4658.

$M'CrSO_4 \cdot 12H_2O$。

許多陰錯離子爲$[CrX_6]^{3-}$類型。此處之X爲單齒酸配基，例如F^-, Cl^-, NCS^-, CN^-等，亦可爲多齒陰離子之一部分，例如草酸根。當然亦有許多胺—酸基混合型及水—酸基混合型，其最普通之一種爲瑞乃克塩（Reinecke's salt）$NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$。此塩之陰離子曾被廣泛應用於沉澱較大之陽離子，並能通用于無機及有機兩方面。惟關於$CrCl_6^{3-}$離子之存在，僅於近期獲確實證明。[11]

多核錯離子（Polynuclear complexes）。甚多此類錯離子亦屬已知。實際上，若有含羥基及氧爲橋之多核錯離子生成，對於在鹼性或中性溶液中實施反應，常造成困難。另亦有以胺基及硫氰基爲橋之多核錯離子。茲舉若干代表性多核錯離子，其結構已頗獲確定者如下

$[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]^{5+}$
正常 rhodo 離子

↓ H_2O(100° 一天)

$[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_4(H_2O)]^{5+}$
正常 erythro 離子

$\underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}}$ $[(NH_3)_5CrOCr(NH_3)_5]^{4+}$
鹼性 rhodo 離子

↓ OH^-（25°，數天）

$[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_4(OH)]^{4+}$
鹼性 erythro 離子

[11a] C.M. Cook, Jr., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 123 (1963).

[11b] W.E. Hotefield, R.C. Fay, C.E. Pfluger and T.S. Piper, J. Amer. Chem. Soc., 85, 265.

$[Cr_2Cl_9]^{3-}$ 離子係以Cs及K塩存在，其結構類似 $[W_2Cl_9]^{3-}$ 離子（第526頁），但 Cr^{3+} 離子仍保持于彼等之八面體中心，磁矩正常。如此，證明在此例證中，即令有金屬一金屬交互作用，亦屬甚微。

鉻能構成三核鹼性醋酸塩化合物類。彼等結構特殊，[12] 其基本單元爲 $[Cr_3(CH_3COO)_6O]^+$，具有Cr原子所構成之等邊三角形，O原子在其中心；三角形每邊皆有兩個搭橋之 CH_3COO 基橫越之；又每一Cr上再配位一個水分子，故若Cr原子係被氧原子以畸變八面體圍繞之。

鉻（III）錯離子之電子結構。 八面體 Cr^{III} 錯離子之磁性甚爲明顯簡單，自簡單之軌域岐裂圖（第808頁），可悉所有此種錯離子，不論配基場強度爲何，皆具有三個未對電子，並在已知之單核錯離子中，獲得確證。另有較圓熟之理論，可進一步預言其磁矩應極接近（但稍低）於3.88 BM之最高自轉值；實驗上亦有此發現。

Cr^{III} 錯離子之光譜，在主要特徵方面已了解清晰，茲於圖29-C-2中，將其部分能階圖繪示之。可看出應有三個自轉一許可過度，此曾於頗多錯離子中見之。誠然，Tsuchida 初判定光譜化學順序時，即係應用 Cr^{III} 及 Co^{III} 等之錯離子。在其水合離子中，發現譜帶在17,400，24,700，37,000 cm^{-1} 等處。

天然或合成之紅寶石（ruby），皆係 α-Al_2O_3 中偶有 Cr^{III} 離子取代 Al^{III} 離子。在紅寶石中 Cr^{III} 之周圍，爲氧離子以稍畸變八面體（D_{3d}）圍繞之。又在紅寶石中 Cr^{III} 之自轉一許可譜帶頻率，顯示 Cr^{III} 離子係在相當壓縮之下，蓋 Δ_o 之計算值，甚高於在 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 中或在其他氧化物晶格及玻璃中故也。另在紅寶石

[12] B. N. Figgis and G. B. Robertson, Nature, 205, 694 (1965).

中，亦可測得自基態 $^4A_2$ 至二綫態（源自自由離子之 ^2G 態）之自轉越限過度。此種到 ^2E 及 $^2T_1$ 等態之過渡，可生成極銳之綫，因諸態能綫之斜率與基態者相同故也（僅在極弱場者爲例外）。此種關係將於第1037頁 Mn^{II} 錯離子討論中，充分解釋之。

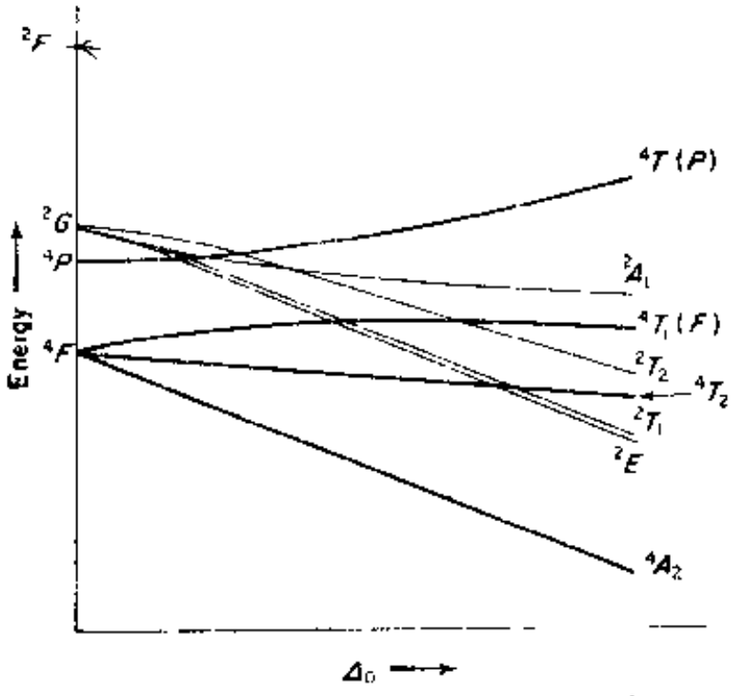


圖29-C-2　八面體場 d^8 離子之部分能階圖（亦爲四面體場中 d^2 離子者）。四綫態以粗綫繪示之。

此等相同二綫態爲紅寶石雷射（ruby laser）作用之關鍵。其設計係一大粒單純紅寶石晶體，被特定頻率之光照射，使激動至 $^4T_2$ (F) 態。在紅寶石中，某些能差及鬆弛時間大小適當，能使此體系迅速以無輻射過渡（radiationless transition）（即失去能量予晶格之振動）至 ^2E 及 $^2T_1$ 等態，而不直接衰變回基態。繼之，此體系自二綫態回至基態，激動射出極銳綫，此綫與原激發用輻射爲同相（in phase）。因之，獲得極強，單色密集（因所有發射者皆爲同相）輻射之突進。可用于通訊及能源。

較高之氧化態

29-C-5　鉻(Ⅵ)化學

鉻之最高氧化態化合物，除CrF_6外，其餘皆爲含氧化合物，並且皆爲強氧化劑。基本氧化物爲三氧化鉻，CrO_3，其製備可將硫酸加入重鉻酸鉀或鈉之水溶液中而沉澱之，爲橙紅色。鉻(VI)氧化物易溶於水。其具劇毒性。受熱不安定，溫度高於熔點(197°)時，即開始失去氧，歷經一系列中間步驟，終爲Cr_2O_3。其能劇烈氧化大多數有機物質。與醇類可生成有強烈爆炸趨向之鉻酸酯類(chromate esters)。

Cr^{VI}之水溶液化學最爲重要。在鹼性溶液中，其以黃色之四面體鉻酸根離子CrO_4^{2-}存在。不溶性之鉻酸塩，例如Ba^{2+}，Pb^{2+}，Ag^+等鉻酸塩，皆可自鹼性溶液中沉澱之。當pH漸降時，鉻酸根離子溶液變爲橙色爲重鉻酸根離子$Cr_2O_7^{2-}$，其步驟先爲加添質子生成$HCrO_4^-$，再二聚之：

$$CrO_4^{2-} + H^+ = CrO_3(OH)^-$$

$$CrO_3(OH)^- + H^+ = H_2CrO_4$$

$$2CrO_3(OH)^- = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

此等與pH有關之平衡，曾經詳爲研究。[13a, b] 此等平衡具易變性，當加入之陽離子能構成不溶性化合物時，其沉澱不是重鉻酸塩，而爲鉻酸塩。此外，上列平衡所存在之物種與酸之性質有關。僅HNO_3及

[13a] G. P. Haight, Jr., D. C. Richardson and N. H. Coburn, Inorg. Chem., 3, 1777 (1964).

[13b] J. Y. Tong, Inorg. Chem., 3, 1804 (1964).

$HClO_4$ 爲上述平衡。[13a] 若用塩酸則大部分轉變爲氯鉻酸根離子，而用硫酸則生硫酸根錯離子：

$$CrO_3(OH)^- + H^+ + Cl^- = CrO_3Cl^- + H_2O$$

$$CrO_3(OH)^- + HSO_4^- = CrO_3(OSO_3)^{2-} + H_2O$$

橙色之氯鉻酸鉀，其製備法可溶解$K_2Cr_2O_7$於熱6M HCl並結晶之。且能在HCl中再結晶之，但能被水解：

$$2CrO_3Cl^- + H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ + 2Cl^-$$

至於CrO_3F^-，CrO_3Br^-，CrO_3I^- 等之鉀塩，可用相似方法製備之。所以觀察之存在，應歸因於一種事實，即重鉻酸塩雖爲強力氧化劑，但動力學上對于鹵離子之氧化作用則甚緩慢。

重鉻酸塩之酸性溶液爲強氧化劑：

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6E = 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad E^0 = 1.33v$$

然而，鉻酸根離子在鹼性溶液中，則氧化力大減：

$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3(s) + 5OH^-$$

$$E^0 = -0.13v$$

鉻(VI) 缺乏V^V，Mo^{VI}，W^{VI} 等之弱酸性氧化物特徵——能構成廣泛的複雜之聚酸（poly acids）及聚陰離子系列。其原因大概係較小之鉻離子而有較大之複鍵結，Cr=O 所致。現雖已知三鉻酸塩$M_2^ICr_3O_{10}$及四鉻酸塩$M_2^ICr_4O_{13}$，但鉻之含氧酸中，除鉻酸根及重鉻酸根離子外，別無重要含氧酸或陰離子。在$(NH_4)_2Cr_2O_7$中，重鉻酸根離子具有圖29-C-3之結構。

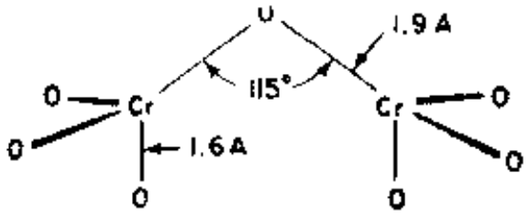


圖 29-C-3 $(NH_4)_2Cr_2O_7$中所獨得之重鉻酸根離子結構。

鉻(VI)化合物之另一著名類型，可用氯化二氧鉻CrO_2Cl_2爲例證。其爲一種深紅色液體(b 117°)，可由氯化氫作用於氧化鉻(VI)上而製備之：

$$CrO_3 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O$$

亦可於濃硫酸，溫熱重鉻酸塩及鹼金屬氯化物而製得之：

$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 3H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

另有其他製法。其雖然能強烈氧化有機物質，自身有感光性，但如予遮光則頗安定。其水解時可生成鉻酸根離子及塩酸。

氟化二氧鉻CrO_2F_2，可由氟作用于CrO_2Cl_2上，或用無水HF處理CrO_3而製備之，其爲一種紅棕色氣體，在30°時可凝爲一種深紅紫色固體。又其他若干氧鉻化合物亦曾製得之，例如醋酸塩。

鉻在400°及F_2在350atm下，使生氟化作用，可製得氟化鉻(VI)，並有CrF_5之生成。當有少許Mn粉存在時，顯示能助長此反應。[14] CrF_6爲檸檬黃色粉狀，極不安定，在眞空中約高於−110°時，即分解爲CrF_5。亦曾有報導，謂金屬之直接氧化作用，可生成暗紅色之$CrOF_4$(同時亦有CrF_5)，爲深紅色固體。

29-C-6　鉻(V)化合物

現知之鉻(V)化合物爲數頗少，其唯一之二元化合物爲CrF_5，[14,15]係一種深紅色固體，m 30°，液態及氣態皆紅色。係在高溫

[14] O. Glemser, H. Roesk and K. H. Hellberg, Angew. Chem. (Internat.), 2, 266 (1963).

[15] A. J. Adwards, Proc. Chem. Soc., 1963, 205.

及壓力下，由氟作用于金屬而製備之。可被水立即水解，據推測係相伴發生自身氧化還原反應。鉻之氟氧化物$CrOF_3$曾被製得不純產品，其法係由ClF_3或BrF_3或BrF_5作用於CrO_3或$K_2Cr_2O_7$上。至於$CrOCl_3$則係以BCl_3還原CrO_2Cl_2製備之。[16] 又已知鉻之若干鹵錯合物及鹵氧錯合物；例如，對濕氣敏感之氟氧鉻(V)酸塩，$KCrOF_4$及$AgCrOF_4$等，可由BrF_3處理CrO_3與KCl或AgCl之混合物，而製得之。至於氧氯化物類，其通式爲$M^I_2[CrOCl_5]$，可於O^0並有驗金屬存在之情況，以濃塩酸還原CrO_3而製備之。

鹼金屬及鹼土金屬之鉻(V)酸塩類，曾被製得無確定其特性。[17] 彼等爲黑色或藍黑色固體，具吸濕性，水解時生自身氧化還原反應，生成Cr^{III}及Cr^{VI}。其Na_3CrO_4具有一個未對電子之磁化係數。又Li_3CrO_4及Na_3CrO_4與$M^{II}_3(CrO_4)_2$相似，皆含有獨立之四面體CrO_4^{3-}離子。

關于溶液中存留有Cr^V物種之唯一例證，係得自鉻(VI)酸塩在65%發烟硫酸中之分解。[18] 其放出之O_2量以及所獲藍色溶液之磁性，皆與形成Cr^V相符合，但此物種之本性則尚未確定。

29-C-7 鉻(Ⅳ)化合物

鉻(Ⅳ)化合物可能較鉻(V)者爲數稍多亦稍安定，但仍屬相當稀少。

其鹵化物CrF_4，$CrCl_4$，$CrBr_4$等皆係已知者，氟化物之製

[16] R.B. Johannesen and H. L. Krans, Chem. Ber., 97, 2094 (1964).

[17] R. Scholder and H. Schwarz, Z. anorg. Chem., 326, 1, 11 (1963).

[18] H. C. Mishra and M. C. R. Symons, Proc. Chem. Soc., 1962, 23.

備，係在300—350° 時，由F_2作用於CrF_3或$CrCl_3$或金屬上而得之。爲暗綠黑色固體，[19] 不溶于有機溶劑。遇水即迅速水解，但不遇水時則頗安定；彼能適應居里—外士定理，$\mu = 3.0BM$ 。至於製$CrCl_4$及$CrBr_4$，係三鹵化物與過量鹵素共熱。$CrCl_4$與$CrBr_4$之固態皆不安定，而能以蒸氣存在。

氟錯合物之塩類，已知爲兩類型，即M^ICrF_5及$M^I_2CrF_6$，前者係CrF_4與MF以1：1莫耳比、在BrF_3中反應而製備之。彼等之$\mu \approx 3.1BM$，但結構則爲未知。後者則或以$CrF_4 + 2MF$在BrF_3中反應而得，或由$CrCl_3$及MCl混合物之氟化作用而製備之。其磁性$\mu = 3.1BM$，並知含有八面體之$[CrF_6]^{2-}$

藍色揮發性之單體烷氧基化合物$Cr(OR)_4$，可由醇類處理$Cr(NEt_2)_4$而製得之，[20] 若欲製第三丁基化合物（t-butyl compound）則由過氧化物，ROOR,作用于二苯鉻（dibenzene-chromium）而製得之。在300°K時彼等之μ_{eff}值爲～2.8BM. 彼等之顏色係源于一吸收譜帶：ν_{max}爲～15,500 cm^{-1} $\epsilon \approx 600$，相信彼等爲四面體分子。此種吸收譜帶之源由尚未確定，可能由于$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$過渡（參閱第821頁$d^9$八面體圖）。

CrO_2在室溫時，有不畸變之金紅石結構（與MoO_2對照，MnO_2則有畸變生成Mo—Mo鍵），每一Cr皆有兩個未對電子但其爲鐵磁性，具金屬性導電。關子結構之確實了解，需要考慮電子之整體的進入能帶（energy band），此能帶之形成，係經由氧π軌域之陽離子——陰離子——陽離子互換耦合。[21]

---

[19] H. C. Clark and Y. N. Sadana, Can. J. Chem., 42, 50 (1964).

[20] J. S. Basi and D. C. Bradley, Proc. Chem. Soc., 1963, 305.

[21] J. B. Goodenough, Magnetism and the chemical Bonds, Interscience-Wiley, N. Y. 1963.

最後略述若干混合氧化物：$M^{II}_2CrO_4$，$M^{II}_3CrO_5$，$M^{II}_4CrO_6$等，此處M^{II}爲鹼土金屬離子。此等氧化物中，僅對含Ba及Sr之$M^{II}_2CrO_4$化合物，了解甚多。[22] 此等對空氣安定之化合物，含獨立之CrO_4^{4-}離子並有磁矩～2.8BM。

29-C-8 過氧錯合物

鉻之數種甚高氧化態（IV，V，VI）皆可構成此類化合物，故併爲一類討論，較分別討論爲宜。彼等在與不在溶液中，皆具有或多或少之不安定，緩緩分解放出氧，且其中有若干分解具爆炸性或在空氣中可自燃。彼等之主要者，爲深藍色過氧化鉻CrO_5之加成物，紫色過氧鉻酸塩，紅色過氧鉻酸塩，以及CrO_4之加成化合物等。

當酸性重鉻酸塩溶液被過氧化氫處理時，即快速顯示深藍色，惟不能持久，[23] 其原因係藍色物種分解爲水合Cr^{III}離子。然而，此藍色物種可用乙醚萃取之，即較爲安定；設加吡啶於乙醚溶液，可獲得化合物$pyCrO_5$，其在苯中爲單體物且本質爲反磁性。此等現象，可確定藍色物種爲含Cr^{VI}之$CrO(O_2)_2$分子，其水或乙醚，吡啶等之加成物。在水溶液中，其主要平衡爲

$$HCrO_4^- + 2H_2O_2 + H^+ = CrO(O_2)_2 + 3H_2O$$

X一射綫對吡啶加成物晶體學之研究，[24] 確證其存在並測定其化學式，且啓示其結構如圖29-C-4。

---

[22] K. A. Wilhelmi and O. Jenssen, Acta Chem. Scand., 15, 1415 (1961).

[23] D. G. Tuck and R. M. Walters, J. Chem. Soc., 1964, 3405.

[24] R. Stomberg, Arkiv for Kemi, 22, 29 (1964).

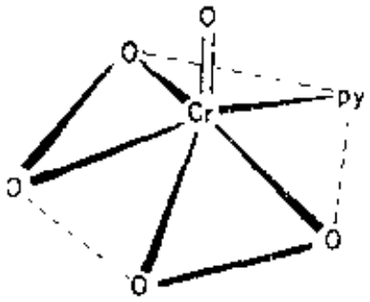


圖 29-C-4　$CrO(O_2)_2 \cdot py$ 之結構。此配位多面體類似五角角錐形，其氧化物之氧原子在頂端。

H_2O_2 作用於中性或微酸性之 K^+ 或 NH_4^+ 或 Tl^+ 重鉻酸塩溶液時，可生出反磁性，藍紫色並能劇烈爆炸之塩類。關于彼等之性質，雖尚有若干問題，但現在相信彼等皆含有 $[Cr^{VI}O(O_2)_2OH]^-$ 離子。[25] 此等塩類因與 CrO_5 含有同數(2)之過氧基，其間應有關連；即僅 OH^- 之加成，便可使 CrO_5 變爲紫色塩類。

以 30% H_2O_2 溶液，處理鹼性鉻酸塩溶液—— 並作進一步巧妙操作——可分離出紅棕色之過氧鉻酸塩類，$M^I_3CrO_8$，彼等爲順磁性，每一化學式單元具有一個未對電子。K_3CrO_8 能與 K_3NbO_8 及 K_3TaO_8 構成混合晶體，後二者之重金屬皆爲五價者。因之其可視爲 Cr^V 之似十二面體（D_{2d}）四過氧錯合物（圖 29-C-5）。

當製備 $(NH_4)_3CrO_8$ 之反應混合物加熱至 50°，再冷却至 0° 時，可獲得 $(NH_3)_3CrO_4$ 之棕色晶體，復與 KCN 溶液微熱之，可獲得 $K_3[CrO_4(CN)_3]$。X 一射綫對於氨化合物之研究，證示如圖 29-C-6 之結構。[26] 曾有建議認爲其包含 Cr^{II}，由兩個過氧離子配位之。惟就磁性數據爲兩個未對電子而論，此將需要頗不可靠之假設

[25] W. P. Griffith, J. Chem. Soc., 1962, 3948；並列有許多其他過氧化合物之參攷資料。

[26] R. Stowberg, Arkiv. for Kemi., 23, 29 (1964).

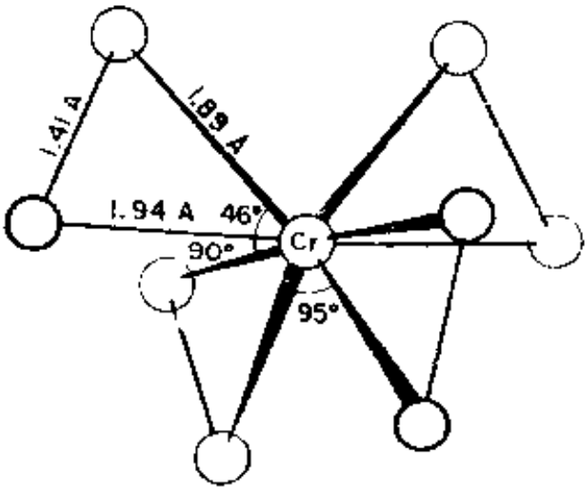


圖29-C-5 CrO_5^{3-} 離子之十二面體（D_{2d}）結構

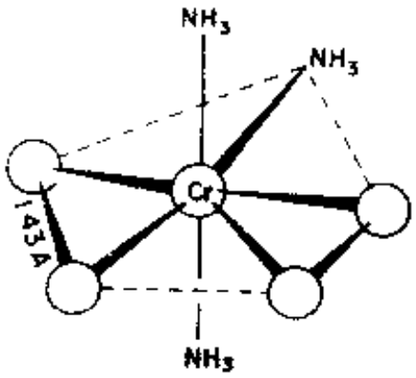


圖29-C-6 $(NH_3)_3CrO_4$之五角雙角錐體結構

Cr^{II}爲反磁性。似乎較爲順理之考慮，爲化合物含有Cr^{IV}，爲兩個未對電子，被過氧離子配位；但此又可能不正常。[27]

在Ti，Cr，Nb，Ta 等之過氧化合物中，關于過氧基之鍵結，可用“彎曲”鍵（“bent”bond）討論之。[28] 依據已深悉之化合物，知其結構爲十二面體（K_3CrO_8）或五角雙角錐形 （ $K_2W_2O_{11}$，$CrO_4(NH_3)_3$，CrO_5py），並且諸過氧基皆在環中。在兩種結構中，正常之金屬——配基諸軌域爲71度至72度角，而過氧基位于此等金屬——配基方向之間，O—M—O角爲45°假定正常之角係金屬混成軌用于σ鍵法，則MO_2 三角形中氧原子之σ軌域，能於M—O及O—O方向之外，對向15～20°角，於是發生“彎曲”鍵重疊。此種模式與用于解釋其他小環安定性者相似，尤其是對於環丙烷（cyclopropane）及環氧乙烷（ethylene oxide）之解釋。此種鍵結含示O—O距離稍有縮短—與BaO_2之O—O爲1.49A及CrO_5py

[27] J.E.Fergusson, C.J.Williams and J.F.Young, J.Chem.Soc., 1962, 2136.

中之O—O爲1.40A 等相較。此等數字當與$[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{5+}$及$O_2IrClCO(PPh_3)_2$中O—O距離1.30A 相埒（第1071及1279頁），但此爲O_2^-之特性。

曾有推論，[28] 謂正常之配基鍵角約爲 70 度時，將可構成安定之過氧化合物。

29-D　錳

錳之最高氧化態等于 3*d* 及 4*s* 電子總數。此種VII 態僅存於含氧化合物中，例如MnO_4^-，Mn_2O_7，MnO_3F等，此等化合物顯示與相應之鹵素化合物，有若干相似之處，例如氧化物之不安定性。錳(VII)爲強烈氧化劑，通常係被還原爲Mn^{II}。中間之氧化態皆爲已知，但Mn^V化合物獲確切了解者僅屬少數；雖然如此，而Mn^V物種常被視爲過錳酸塩還原之中間產物。Mn^{II}雖係最安定態，但在鹼性溶液中，被氧化甚爲快速。茲將錳之氧化態及立體化學等，列舉于表 29-D-1 中。

29-D-1　元　素

錳在地殼中存量相當豐富，約佔0.085%。在重金屬中僅鐵之存量超過之。錳分佈雖廣，但僅若干優良礦石爲主要之積存。其中最重要者爲輭錳礦（pyrolusite）MnO_2，其他則爲氧化物，含水氧化物，碳酸塩等。錳能自所有礦石或Mn_2O_3（碳燒礦石所得者），以鋁

[28] W. P. Griffith, J. Chem. Soc., 1964, 5248.

還原製得之。

錳在物理及化學性質方面，大致與鐵相似。其間主要不同爲錳較硬較脆，但耐火稍差（m 1247°）。其正電性頗強，易溶于稀非氧化性酸中。在平常溫度時，其對於非金屬，無特別反應性，但昇高溫度則可與許多非金屬反應迅速。因之，其在氯中燃燒生成$MnCl_2$，與氟作用生成MnF_2及MnF_3；在高於1200° 於氮中燃燒時，可生成Mn_3N_2；當然可與氧結合，在高溫時生成Mn_2O_3。其亦可與硼、碳、硫、矽、磷等直接結合，但不能與氫直接結合之。

表29-D-1 錳之氧化態及立體化學

氧化態	配位數	結構	例
Mn^{-III}	4	四面體	$Mn(NO)_3CO$
Mn^{-II}	4或6	正方形	$[Mn(phthalocyanine)]^{2-}$ [b]
Mn^{-I}	5	三角雙角錐體	$Mn(CO)_5^-$, $[Mn(CO)_4PR_3]^-$
	4或6	正方形	$[Mn(phthalocyanine)]^-$ [b]
Mn^0	6	八面體	$Mn_2(CO)_{10}$
Mn^I, d^6	6	八面體	$Mn(CO)_5Cl$, $K_5[Mn(CN)_6]$ $[Mn(CNR)_6]^+$
Mn^{II}, d^5	4	四面體	$MnCl_4^{2-}$, $MnBr_2(OPR_3)_2$
	4	正方形	$[Mn(H_2O)_4]SO_4$ [c]
	6 [a]	八面體	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(SCN)_6]^{4-}$
	5	?	$[Mn(dien\ Me)X_2]$ [c]
	7	NbF_7^{2-} 結構	$[Mn(EDTA)(H_2O)]^{2-}$
Mn^{III}, d^4	5?	正方角錐體	$[Et_4N]_2[MnCl_5]$

續上頁

氧化態	配位數	結構幾何	舉例
	6[a]	八面體	$Mn(acac)_3$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$
			MnF_3（畸變）
Mn^{IV}, d^3	6	八面體	MnO_2, $Mn(SO_4)_2$, $MnCl_6^{2-}$
Mn^{V}, d^2	4	四面體	MnO_4^{3-}
Mn^{VI}, d^1	4	四面體	MnO_4^{2-}
Mn^{VII}, d^0	3	平面形	MnO_3^+
	4	四面體	MnO_4^-, MnO_3F

[a] 最常見態。

[b] R. Taube and H. Munke, Angew, Chem., 75, 299(1962).

[c] dien Me = $Me_2N(CH_2)_2NMe(CH_2)_2NMe$

29-D-2 錳(II)化學

此爲錳之最重要，亦可謂最安定之氧化態。在中性及酸性水溶液中，其呈現極淡之紅色六水合離子$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$，對於氧化作用有非常之抗拒性，可由下列電位說明之：

$$MnO_4^- \quad Mn^{3+} \xrightarrow{1.5v} Mn^{2+} \xrightarrow{-1.18v} Mn$$

$$1.5\,v$$

然而，在鹼性溶液中生成氫氧化物$Mn(OH)_2$，較易被氧化，例如可被空氣氧化之，能由下列電位說明之：

$$MnO_2 \cdot yH_2O \xrightarrow{0.2v} Mn_2O_3 \cdot xH_2O \xrightarrow{0.1v} Mn(OH)_2$$

氧化錳（II）爲一種灰綠以至暗綠粉末，可於氫或氮中煅燒碳酸鹽製之，或用聯氨還原較高價之氧化物製得之。其具有岩鹽結構，不溶于水。其並不是極普通或重要之化合物。至於氫氧化錳（II），可加鹼金屬氫氧化物於 Mn^{2+} 溶液而澱出之，爲膠狀白色固體，因受大氣氧化，迅即變暗黑色。$Mn(OH)_2$ 爲甚明確之化合物——不是一種含不定量水之氧化物——，具有 $Mg(OH)_2$ 相同之晶形結構。其僅爲極弱之兩性物，

$$Mn(OH)_2 + OH^- \quad Mn(OH)_3^- \qquad K \sim 10^{-5}$$

硫化錳（II）爲一種橙紅色物質，可用鹼性硫化物溶液沉澱之。其 K_{sp} 相當高（10^{-14}），易溶于稀酸。其爲MnS 之一種水合型，置於空氣中可被氧化，變爲棕色。設將空氣排除，長時期靜置（沸之可較快速）時，此種橙紅色物質可變爲綠色物質，即爲結晶形無水之 MnS。

MnS，MnSe，MnTe 等皆爲岩鹽結構，彼等皆爲反鐵磁性，如同其無水鹵化物然。此反鐵磁性相信爲超交換機構(superexchange mechonism）（第 843 頁）所致。

錳（II）能與所有普通陰離子構成一廣泛系列之鹽類。極大多數皆溶于水，僅磷酸鹽及碳酸鹽微溶之。又極多數自水中結晶之鹽類，皆爲水合物。一般而論，其無水鹽類皆由乾反應（dry reaction）或用非水溶劑而製得之。於是 $MnCl_2$ 可由氯與錳反應製備之，或氯化氫與錳或其氧化物，碳酸鹽等反應製得之。其硫酸鹽 $MnSO_4$ 可於蒸發其硫酸溶液而獲得之，此鹽十分安定，設溶液中無其他陽離子能生成非揮發性硫酸鹽時，此鹽可用作錳之分析。

錳（II）可構多種錯離子。彼等在水溶液中之生成常數，與以下

元素（Fe^{II}—Cu^{II}）二價陽離子者比較時，不如後者之高（前於第835頁論及）；蓋因 Mn^{II} 離子爲彼等中最大者，且在其錯離子中無配基場安定能（除數種低自轉者外）之故。錳(II)有許多水合塩類，例如 $Mn(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$，$MnSO_4\cdot 7H_2O$ 等等，皆含有 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 離子；又氨直接作用於無水塩類上，可生成氨錯離子，其中若干經證明含有 $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$ 離子。鉗形配基例如乙二胺，EDTA，草酸根離子等等，所構成之錯離子，皆能自水溶液中分離之。某些EDTA錯離子爲7—配位，[1a] 例如〔Mn(OH$_2$)EDTA〕，而某些三齒胺類（tridentate amines）則生成5—配位者。[1b] 鹵錯離子之生成常數極低（例如$MnCl^+$者爲3.8 l mole^{-1}）。現尚未有六鹵錯離子分離出來，但$M^I_4[Mn(SCN)_6]$塩類則能自水溶液中結晶爲水合物。

乙醯丙酮化錳（II）（Manganese acetylacetonate）爲三聚物，[2] 似爲八面體配位；類似 Co^{II} 及 Ni^{II} 之例證，爲共用氧原子而成八面體，但此結構尚未獲確定。甚至易與水或其他供電子者（L）發生反應，形成八面體之 $Mn(acac)_2L_2$ 物種。

現亦知甚多錳之四面體錯離子，彼等遇水或在其他供電子之溶劑中，皆不安定，但可存在於晶體中，亦可存在于極性較低之溶劑中，例如$CHCl_3$，CH_3CN，$C_6H_5NO_2$ 等等。彼等包含鹵陰離子〔MnX_4〕$^{2-}$ 之塩類，係與大陽離子如R_4N^+，R_4P^+ 式R_4As^+ 等所成者，此與氧化三苯膦（triphenylphosphine oxide）（或氧化三苯胂）及鹵離子之中性錯合物相似（$Mn(Ph_3PO)_2Br_2$）。又悉錳(II)

[1a] S. Richards, B. Pederson, J. V. Silverton and J. L. Heard, Inorg. Chem., 3, 27 (1964).

[1b] M. Ciampolini and C. Speroni, Inorg. Chem., 5, 45 (1966).

[2] D. P. Graddon and G. M. Mockler, Aust. J. Chem., 17, 1119 (1964).

離子能佔駐某些玻璃中之四面體空洞，亦可在ZnO中取代Zn^{II}。在四面體情況中，Mn^{II}爲綠黃色，遠較八面體配位離子之品紅色爲強，其並常呈現強黃綠色螢光。所以大多數商用燐光質（phorphors）皆爲錳活化之鋅化合物，在其中 Mn^{II} 離子取代四面體內之若干 Zn^{II} 離子，例如在Zn_2SiO_4中。

前述之所有錯離子皆有五個未對電子。但亦有若干僅有一個未對電子者，例如：$[Mn(CN)_6]^{4-}$及$[Mn(CN)_5NO]^{3-}$，並異腈錯合物類$[Mn(CNR)_6]^{2+}$。

29-D-3 錳(Ⅲ)化學

錳（III）化學範圍不廣。在水溶液中Mn^{III}甚不安定，易被還原爲Mn^{II}；甚至無還原劑存在時，Mn^{III}之水合離子亦能生自身氧化還原反應：

$$2Mn^{3+} + 2H_2O = Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+ \qquad K = 10^9$$

Mn_2O_3在自然界係以褐錳礦（braunite）存在。能在空氣中加熱MnO_2使溫度約在500－900°時製得之。又水溶液中沉澱之氫氧化亞錳，被氧化之產物爲含水氧化錳（III），$Mn_2O_3 \cdot nH_2O$，在100°乾燥之可生成Mn(OH)O 此物質能在自然界發現之，爲水錳礦（manganite）。Mn^{III}亦可存在于Mn_3O_4中，此物質可在空氣中加熱Mn_2O_3 950°以上，或在氧中加熱1100°以上而製備之。其正確化學式應爲$Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$，具有一種畸變尖晶石結構（參閱第53頁）。

MnF_3爲已知之唯一簡單鹵化物，係一種紅色固體，可由氟作用于碘化錳（Ⅱ）而製得之。溶于水生成紅棕色溶液，此種溶液亦可用

Mn_2O_3 溶于氫氟酸而製備之，自此種溶液中可結晶出水合物$MnF_3 \cdot 2H_2O$，爲紅寶石色晶體。又加鹼金屬氟化物於此溶液中，能結晶出M_1MnF_4及$M^I_2MnF_5$類型之暗紅色錯塩（complex salt）。[3]

現尚未悉 Mn^{III} 有簡單之氯化物、溴化物、碘化物等，但知氯錯離子之塩類，皆爲暗紅色，化學式爲$M^I_2MnCl_5$。其Br^-及 I 錯離子不能存在之原因，應歸因於彼等能將 Mn^{III} 還原之故。

醋酸錳（III），$Mn(C_2H_3O_2)_3 \cdot 2H_2O$，因爲易製備且相當安定，並可爲製備其他$Mn^{III}$化合物之優良原料，故爲最知名之$Mn^{III}$化合物之一。其製備可在熱冰醋酸中，以高錳酸塩或氯，氧化醋酸錳(II)溶液而得之。

又悉Mn^{III}亦有數種磷酸塩及一種硫酸氫塩；並悉礬類 $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$中，存在有$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$離子。

除上述之氟及氯錯離子外，Mn^{III} 尚可構成數種其他頗爲安定者。例如參（乙醯丙酮）錳（III）（tris(acetylacetonato) manganese（III））、其最佳製法，爲在過量乙醯丙酮存在之下，Mn^{II}與過錳酸塩反應之。又在有此種配基存在時，甚至空氣亦可氧化Mn^{II}，以致製備純貳（乙醯丙酮）錳（II）（bis （acetylacetonato）manganese（II）深感困擾。另已悉參（草酸）錳（III）及參（丙二酸）錳（III）（tris（malonato）menganese（III））等陰離子，但彼等對於熱，光，水等皆不太安定。

載於文獻之唯一低自轉Mn^{II}化合物類，爲$[Mn(CN)_6]^{3-}$離子之塩類。Mn^{II} 在有過量CN^-存在時，甚易被氧化，即令空氣流亦能爲之。所產生之此種離子，爲自溶液中首先分離出者，係以Mn^{II}之塩類即$Mn^{II}_3[Mn(CN)_6]_2$存在。復自此種塩類可製備其他塩類。

---

[3] R. Dingle, Inorg. Chem., 4, 1287 (1965).

29-D-4 錳(Ⅳ)化學

此類化合物極爲有限，除MnO_2，MnF_4，$Mn(SO_4)_2$等外，其他安定之化合物僅少數錯合物而已。

MnF_4之製備，可在特殊狀況下，[4] 將金屬直接氟化之。其爲一種反應性甚強，揮發性之藍灰色固體。

MnO_2爲一種灰色以至灰黑色固體，通常爲非化合比量者。其在自然界分布甚廣，爲主要錳礦之一。其製備法，可在空氣中適度的熱（～530°）$Mn(NO_3)_2$而得之。又其水合物可於酸性溶液中還原過錳酸塩而製得之。其安定性主要由於彼之不溶性；但在酸性溶液中，即甚易被還原劑作用之。其對大多數酸類皆不作用，但熱之則可，惟並非生成Mn^{IV}離子於溶液中，而爲氧化劑作用。其中確切性狀依所用之酸而定。例如與HCl 可放出氯：

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

此反應常被用於實驗室製備少量之氯氣。又在110° 時與硫酸作用，可放出氧及生成硫酸氫錳（III）。MnO_2能與其他金屬氧化物共熔，生成物質稱爲亞錳酸塩類（manganites）。例如：與鹼土金屬氧化物MO，曾有報導可獲得下列各分之物質：$MO\cdot\frac{1}{2}MnO_2$，$MO\cdot MnO_2$，$MO\cdot 2MnO_2$，$MO\cdot 3MnO_2$，$MO\cdot 5MnO_2$等。對彼等之結構所知甚少，又一般而論，彼等並未獲十分了解。MnO_2溶于濃KOH 溶液呈藍色，此溶液含有同莫耳之Mn^{V}及Mn^{III}。至於Mn^{IV}在此種溶液中爲熱力學之不安定。

---

[4] H. Roesky and O. Glemser, Angew. Chem., 75, 920 (1963).

設 $MnSO_4$ 在硫酸中被過錳酸塩氧化之，冷却後可獲黑色之 $Mn(SO_4)_2$ 晶體。此物質以水或稀硫酸處理時，即快速水解，澱出含水之 MnO_2。

其錯塩包含氟及氟之塩類，即 $M_2^I[MnX_6]$，可將 $KMnO_4$ 分別在HCl 或HF 與乙醚蒸氣中，發生還原作用而製得之。[5] 又錯塩亦含有碘酸基，$M_2^I[Mn(IO_3)_6]$，以及若干奇異之甘油烷基錯合物（*glyceryl complex*），例如 $Na_2[Mn(C_3H_5O_2)_2]$。

29-D-5　錳(Ⅵ)及錳(Ⅶ)化學

錳（VI）僅於一種情況中見之，即深綠色之錳酸根離子 $[MnO_4]^{2-}$。此種離子之生成，係在熔融 KOH 中以 KNO_3 或空氣或其他氧化劑氧化 MnO_2 而得之。迄今僅分離兩種完全純淨之塩類，即 K_2MnO_4，及 Na_2MnO_4 之數種水合態。兩類皆爲極暗之綠色，實際上爲接近黑色。

錳酸根離子僅在極強之鹼性溶液中，安定存在。在酸性或中性或微鹼性溶液中，即易以下列方程式，生自身氧化還原反應：

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ = 2MnO_4^- + MnO_2(s) + 2H_2O$$

$$K \sim 10^{58}$$

錳（VII）以存在於過錳酸根離子 MnO_4^- 之塩類中而知名。過錳酸鉀久已爲最普通且廣汎應用之實驗室氧化劑。其大量之生產方法，爲電解氧化 K_2MnO_4 之鹼性溶液。至於 MnO_4^- 之水溶液之製備，則用極強之氧化劑如 PbO_2 或 $NaBiO_3$，氧化 Mn^{II} 離子溶液而得之。

---

[5] P. C. Moewa, Jr., Inorg. Chem., 5, 5 (1966)

此離子具有深紫色，其晶形塩類幾呈黑色。過錳酸塩溶液本質不安定，在酸性溶液中，依下列方程式分解雖緩慢，但顯而易見：

$$4MnO_4^- + 4H^+ = 3O_2(g) + 2H_2O + 4MnO_2(s)$$

在中性或微鹼性溶液中並予遮光，則分解作用爲不能測計之緩慢，然然，可被光催化之，故標準過錳酸塩溶液，必須貯存于遮光之瓶中。

在鹼性溶液中，過錳酸塩能用作強氧化劑：

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2(s) + 4OH^- \quad E^0 + 1.23v$$

然而，在極強之鹼液中並有過量 MnO_4^- 存在，則產生 MnO_4^{2-} 離子：

$$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-} \qquad E^0 - + 0.56v$$

在酸性溶液中，MnO_4^- 過量還原劑還原爲 Mn^{2+}，

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O \quad E^0 = + 1.51v$$

但因 MnO_4^- 可氧化 Mn^{2+}，故有過量 MnO_4^- 存在時。則產物爲 MnO_2。

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O = 5MnO_2(s) + 4H^+$$

$$E^0 = + 0.46v$$

加小量之 $KMnO_4$ 於濃硫酸中，生成清澈之綠色溶液。設繼加微量水，或設加入大量 $KMnO_4$ 時，則析出七氧化二錳（manganese heptoxide）Mn_2O_7，爲油狀性不安定；透射光其呈紅色，而反射光則呈綠色。此氧化物，熱之爆炸分解爲氧及 MnO_2。又與水作用生成過錳酸溶液。

$KMnO_4$ 在濃硫酸中形成之綠色溶液欠安定，但對于稀溶液之低溫測定結果，應有下列游離。

$$KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K^+ + MnO_3^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

在較高濃度時，可構成 MnO_3HSO_4 或 MnO_4SO_4H。由於可見光及紫外吸收光譜，證示有平面三角離子，MnO_3^+。

其他曾獲報導之唯一錳（VII）化合物爲氧氟化物 MnO_3F。

29-D-6　錳化合物之電子結構

高自轉錳（II）錯離子。錳（II）化合物之電子結構，能極清楚的例釋若干重要基本原理，故甚爲化學家樂道之。圖 29-D-1 表示 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 離子之可見光譜。Mn^{II} 在其他八面體情況，皆有極相似之光譜。其最顯著之特徵爲(a)譜帶弱，(b)譜帶數多，(c)各譜帶之寬度大不相同，有一者極窄。此光譜之所有主要特徵，皆可應用配基場理論，甚易解釋之。

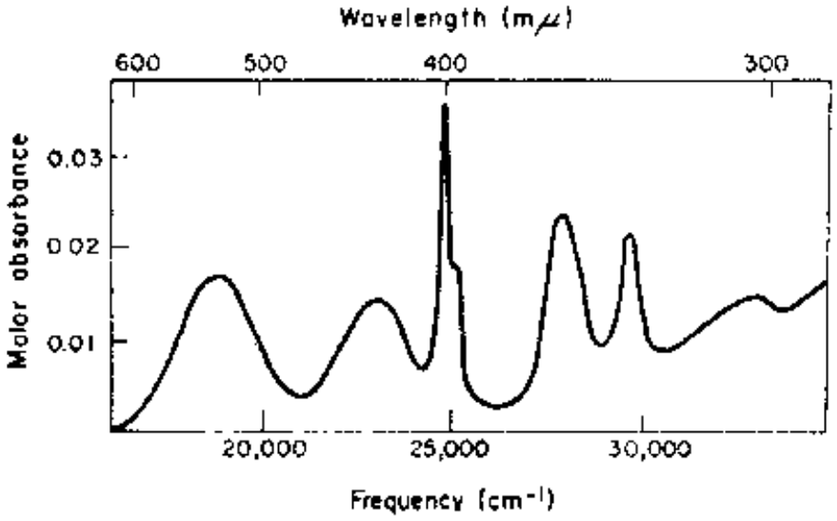


圖 29-D-1　過氯酸水溶液中 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 離子之可見光譜圖。

吾人首先討論譜帶弱之原因。因譜帶極弱，故離子之色皆淺淡，Mn^{II} 之其他塩類及錯離子中，Mn^{II} 本身在八面體環境時，亦皆爲極淡之品紅色；又研細之固體甚至顯現白色。至於譜帶弱之原因甚爲簡單。在弱八面體場中，d^5 體系之基態爲每一 d 軌域中有一個電子，彼等爲平行自轉，造成一種自轉六綫（spin sextuplet）。此與自由離子之 ^6S 基態相符，不被配基場分開。然而，此爲唯一可能之六綫

態，因電子分布 $t_{2g}^3 e_g^2$ 所有自轉平行，當每週交互錯列、結果必爲兩自轉成對式四自轉成對，以致構成四綫態或二綫態。所以，d^5 體系所有之激動態，對基態有各種自轉多重性，過渡至彼等即爲自轉越限（spin forbidden）。因爲有弱自轉—軌道互應作用（weak spin-orbit interaction），故此等過渡並非完全沒有，但彼等僅能產生極弱之吸收譜帶。大概而論，此種自轉—越限過渡所生之譜帶，較之相似自轉—許可過渡，約弱～100倍。

欲了解自轉—越限譜帶之數目及寬度，必須參考能階圖。圖29-D-2爲 d^5 體系之簡圖，所有自轉二綫態皆未列入。彼等之大多數，

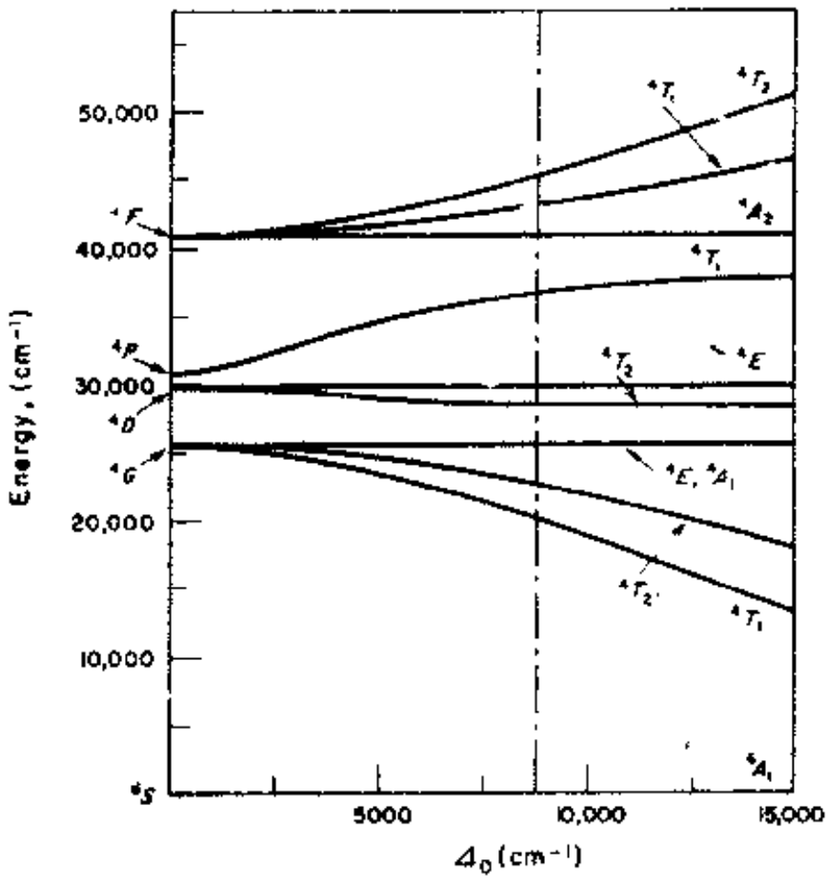


圖29-D-2　Mn^{II} 離子之部分能階圖，僅繪示 ^6S 態及四綫態。拉塞爾—桑德士態（Russell-Saunders states）在 $\Delta = 0$ 之分離適用于 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 離子（非眞實自由之 Mn^{2+} 離子）垂直綫（—·——）爲此物種在 Δ 值時。

具極高能量，從六綫基態過渡至彼等爲雙旦轉越限(doublyspin-forbidden)，故不能觀測出。自圖上，可看出自由離子有四個拉塞爾—桑德士態，各態皆爲四綫，其歧裂度係配基場強度之函數。另可發現，取Δ約等於8600 cm^{-1} 時，能適應$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$所現示之譜帶。此Δ值以垂直虛綫繪示於圖中。此圖另顯示，用近似法計算時，則自^4G所分開之^4E及$^4A_1$兩態皆係同能階，此極爲接近，但並非確切如此，於是在～25000 cm^{-1}之尖銳譜帶上現示微凸之處。此圖亦示出拉塞爾—桑德士態之能量，皆較自由離子者爲低，故有雲狀擴張效應(第842頁)。亦可注意者，其中有三態之能量與配基場強度無關，即自^4F而來之$^4A_2$，自^4D而來之^4E，以及自^4G而來之($^4E_1$，$^4A_1$)等。關于基態相同自轉多重性之較高之諸態，從未發生此種情況，惟此情況可使其極易準確測定電子間相斥算子(interelectronic repulsion parametfers)之降低量。

理論上之考慮，顯示由於$d-d$過渡所致之光譜帶寬度，與上部諸態(upper states)及基態間之相對斜率成正比。在比例證中，基態能量與配基場強度無關，此意指譜帶寬度應僅與上部諸態綫之斜率成正比，如圖29-D-2所示者。試將$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$光譜與能階圖比較之，證明此種預期確實極爲正確。因之，最窄之譜帶係在～2,5000及～29,500 cm^{-1}者，因過渡至上部諸態，其斜率爲零故也。亦可察悉其他系之寬度較大，且與上部態之能量綫成正比。

譜帶寬度何以與斜率成正比，就定性方面而論，其理甚易了解。當配基原子來回振動時；則配基場強度Δ值，亦以配基平均位置所構成之平均強度爲準，高低振動之。現假設基態與激動態間之分離，係Δ之一種敏銳函數，則因金屬與配基間振動所致之距離變異，使Δ值在某範圍的變異，而此二能態間之能差，自有相當之改變；但另一方面來說，若此二能態間之能量間隔對Δ不甚敏感，則在此振動範圍內，

僅得一極爲狹窄之能量範圍。茲將此討論例釋於圖 29-D-3 中。

前曾述及，Mn^{II} 之四面體錯離子爲黃綠色，其色度較八面體者爲爲強。圖 29-D-4 爲一代表性光譜。首先注意者，爲四面體 Mn^{II} 錯離子之莫耳吸收度範圍爲 1.0 — 4.0，而八面體者（參閱 29-D-1）則爲 0.01 — 0.04。此種四面體錯離子吸收強度超過八面體者約 100 因數之現象，完全具代表性，將再見於其他例證中，尤以 Ni^{II} 及 Co^{II} 之錯離子類爲常見。至於原因迄未能完全確定；但可推想，部分的由於四面體環境中金屬 p 及 d 軌域之混合，此可被金屬 d 軌域與配基軌域之重疊而增強之。

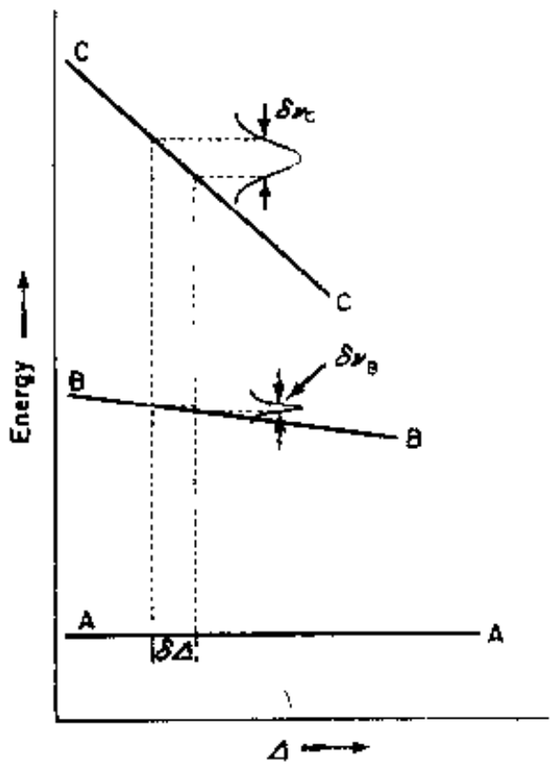


圖 29-D-3　圖示譜帶寬度與上部態（upper state）及基態間斜率之關係。A → *A* 代表基態能量，*B* — *B* 及 *C* — *C* 爲兩個上部態之能量，爲配基場強度 Δ 之函數。$\delta\Delta$ 代表由于配基振動 Δ 改變之範圍。$\delta\nu_B$ 及 $\delta\nu_C$ 爲 *A* → *B* 及 *A* → *C* 過渡所致之譜帶寬度。

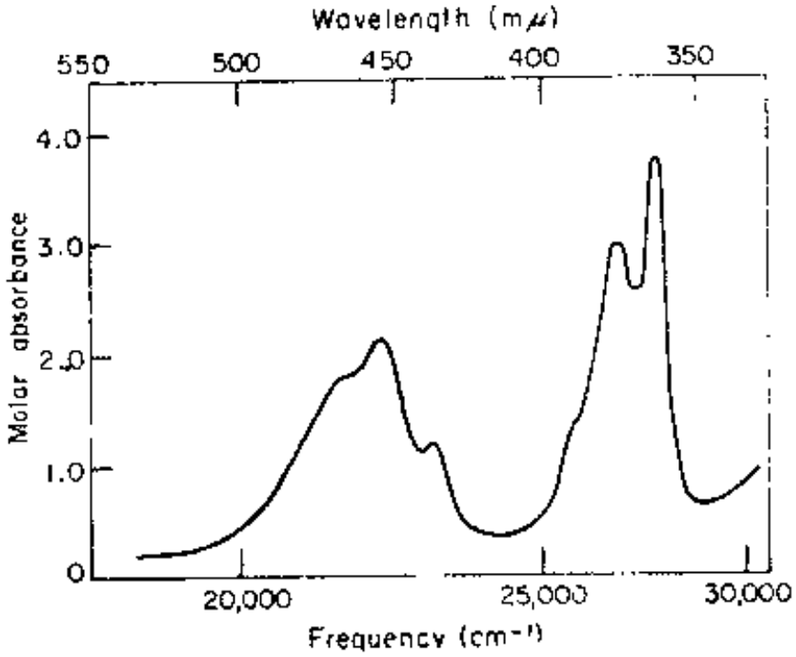


圖29-D-4　四面體 Mn^{II} 錯離子 $[MnBr_4]^{2-}$ 之可見光吸收譜圖。

在圖 29-D-4 中亦可看出六個吸收帶，分爲兩組，每組三個譜帶，恰如 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 所有者。惟此圖中彼等甚爲靠攏而已。此可推測係由於四面體錯離子 $[MnBr_4]^{2-}$ 之 Δ 值，小于 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 者之故。自能階圖（圖 29-D-2） 可看出能量較低之一組譜帶中，其最上部者應歸因於過渡至場強無關（field-strength-independent）之能階（ $^4E_1$, $^4A_1$ ）。 在此組中該譜帶與其他二者雖有部分的重疊，但似乎仍甚窄。 $[MnBr_4]^{2-}$ 之此一窄譜帶在～22, 000 cm^{-1}，而 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 者則出現於～25,000 cm^{-1} ； 此種現象說明四面體錯離子中雲狀擴張效應，大於八面體者。此與上述一譜帶強度較大之因，至少係部分的由于軌域之重疊較甚。一甚相符合。

低自轉錳（II） 錯離子。審察圖 29-D-2 ，證示有一個四綫態趨向於降落在 ^6S 基態之下。然而，誠如上述，吾人曾將所有二綫態均自圖中刪除，以求清晰，故可知悉其中有一個二綫態，係先截過 ^6S

態並從此成爲基態。應用 d 軌域之一種簡單歧裂圖，吾人亦曾達成相同結論（第809頁）。即假設 Δ_o 達足夠大時，基態組態將爲 t_{2g}^5，有一個未對電子。其證實之結果是 Mn^{II} 電子之成對能（pairing energy）甚高，以致僅少數最強之配基能使自轉成對，特別是 π 鍵結能增加 Δ_o 值之配基，具此能力。Mn^{II} 之較爲知名之低自較錯離子，爲 $[Mn(CN)_6]^{4-}$，$[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ 以及 $[Mn(CNR)_2]^{2+}$ 類型之數種異腈錯離子。

錳（III）化合物。 Mn^{III} 在八面體環境中之基態爲 $^5E_g(t_{2g}^3e_g)$，具有雅恩—特勒畸變（Jahn-Teller distortion）。因爲 e_g 電子爲奇數，故知此一畸變應頗顯著（第828頁），並可預計其畸變與 Cr^{II} 及 Cu^{II} 化合物類似，亦即兩個反位鍵稍爲伸長，與其他四者長度無大差異。曾於數種例證中測得此種現象。MnF_3 與 VF_3 具有相同之基本結構，惟在後者中，每一 V^{3+} 離子被 F 之一個正八面體圍繞之，而前者中諸 Mn—F 距離，計兩個爲 1.79A，兩個 1.91A，其餘兩個 2.09A。在 Mn(OH)O 中，每一 Mn^{3+} 有四個鄰近之氧在一平面上，與 Mn^{3+} 之距離爲 1.85 及 1.92A，另二者爲 2.30A。又 Mn_3O_4 之尖晶石結構亦有畸變，其 Mn^{2+} 離子位于四面體格隙中，Mn^{3+} 離子在八面體格隙中。每 Mn^{3+} 離子皆有使其自身之八面體發生畸變之趨勢，由於累積效應，可使整個晶格自立方畸變爲伸長之正方體。然而，在 $Mn(acac)_3$ 例證中，六個氧原子之排列，並未顯示此種畸變；對于八面體配置性質亦無大偏差。[6] 其原因尚未清楚，但在此例證中，鉗形環用其 π 體系，對于配基場引近一個重要之低對稱（D_3）成分，此可能影響雅恩——特勒效應之運用，惟此種性狀仍待繼續研究之。

---

[6] B. Morosin and J. R. Bratborde, Acta Cryst., 17, 705 (1964).

茲將 d^4 體系之簡單能階圖繪於圖 29-D-5 中。此圖可適合高自轉及低自轉八面體錯離子等之存在，因爲次一五綫態（quintet stete）（^3F，自 d^3s 組態導得）在自由離子之 ^5D 基態之上，位于～110,000 cm^{-1}。具有甚高能量，故在可見光範圍內，僅有一個自轉許可吸收譜帶（$^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$）。關於 $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$，叁（草酸）錳（III），叁（乙醯丙酮）錳（III）等，則在 20,000 cm^{-1} 左右有一個頗寬之譜帶，高自轉 Mn^{III} 化合物之紅色或紅棕色，可能係此種吸收譜帶所致。然而，若干六配位 Mn^{III} 錯離子之光譜並不如此簡單；欲解釋詳細，將發生困難，此可能因爲靜態及動態之雅恩—特勒效應，將基于完整 O_h 對稱所獲之種種簡單了解，予以擾動之故。關於低自轉錯離子 $[Mn(CN)_6]^{3-}$，現示恰低于某些頻率，似乏過渡，蓋在此頻率彼等將被強紫外譜帶所遮掩，故不能測得。

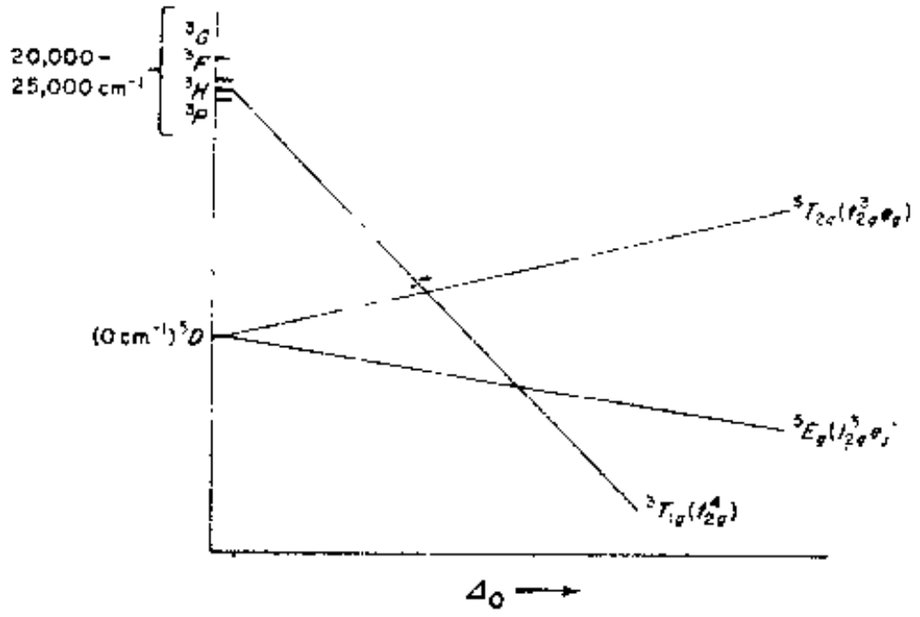


圖 29-D-5　Mn^{III} 在八面體環境中 d^4 體系之簡單能階圖。

錳（VI）及 -（VII）化合物。 在錳酸根離子中，有一個未對電子，但因金屬軌域與氧軌域重叠太大，故配基場處理並不能預言其性狀，而可代之以分子軌域方法，此種重叠太大，並不令人感到意外，蓋吾

人可確信當一個Mn^{6+}離子被許多O^{2}離子圍繞時，O^{2-}必有大量電子密度被拉向金屬軌域也。

過錳酸根離子無未對電子，但其稍有順磁性而與溫度無關（參閱第813頁）。

關於MnO_4^{2-}及MnO_4^{-}之電子結構，欲提供一種完善之敍述，俾能解釋彼等之光譜並磁性，曾應用半實驗MO理論爲之（參閱第857頁），雖獲若干成功，但仍存留某些困難，可能由於諸處理方法中有本質上之矛盾之故。[8]

29-E 鐵

前曾以氧化態之相對安定性傾向，論述此元素，現將繼續爲之，惟迄尚未發現化合物或化學重要情況，能使其氧化態等於價殼電子之總數—在此例證中爲8。現悉鐵之最高氧化態爲VI，且甚稀少，並乏重要性。甚至三價態，對鉻而言爲重要性之高峰，而今鉄則係二價態最重要。隨後可看到此傾向延續下去，至Co^{III}即僅能安定存在於錯離子中（但錯合物尚多），至Ni^{III}則僅發現于少數極特殊之情況中。

鉄之化合物能用核共振光譜學研究之。核共振譜學係依據一種所謂莫士包爾效應（Mossbauer effect）之現象而定者。[1] 除此以外，

---

[7] J. P. Fackler, Jr., and I. D. Chawla, Inorg. Chem., 3, 1130 (1964).

[8] R. W. Fenske and C. C. Sweeney, Inorg. Chem., 3, 1105 (1964); A. Viste and H. B. Gray, Inorg. Chem., 3, 1113 (1964).

[1] E. Flucke, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 6, 433 (1964); J. F. Duncan and R. M. Golding, Quart. Rev., 19, 36 (1965); G. K. Wertheim, Mossbauer Effect: Principlei, and Applications, Academic Press, N. Y., 1964.

其雖可測定約 28 個核種（nuclide），但僅對于錫，能自莫士色爾效應獲得化學上之知識。然而此例證中之應用，仍較鉄大受限制。關于鉄，此種效應係依據下述現象：^{57}Co 蛻變所生成之 ^{57}Fe，具有高於基態 14.4 kev 之一種激態（$t_{\frac{1}{2}} \approx 10^{-7}$ sec）；此可引起極銳敏之共振吸收峰（resonance absorption peak）。因之，設以 ^{57}Co 爲源，所發之 γ 輻射落於一吸收體（absorber）上，在吸收體中有鐵核，其環境與來源原子（source atom）者相同，於是將發生 γ 射線之共振吸收作用（resonant absorption）。然而，設鐵核環境不同，即無吸收發生，輻射即透過，能予測定之。欲獲得共振吸收作用，必需以源體爲準給與吸收體一定速度。此種運動可改變射入量子之能量（都卜勒效應（Doppler effect）），終於在某特定速度時，可與吸收體中核種之激動能相同。吸收位置（absorption position）係規定以不銹鋼爲零作基準，至於位置之移動則習慣上不以能量表示，而以速度（mm/sec）表示之。共振吸收作用之位移，依化學環境及溫度二者而定。其化學位移（chemical shift）或曰異構物位移（isomer shift）爲吸收核外 s 電子密度之直綫函數。因之，Fe^{2+} 之位移爲正值並較 Fe^{3+} 者爲大，因在 Fe^{2+} 中之 $4s$ 電子被增加之 d 電子遮蔽較甚故也。另獲有其他兩項了解：

(a) 甚至吸收體中所有原子核，處於相同環境時，仍可發生共振吸收峰之岐裂。此由子原子核之電場梯度（electric field gradient）與核四極（nuclear quadrupole）作用所致。而電場梯度與電荷分布之不對稱有關。$Fe^{3+}(d^5)$ 或 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 之 Fe^{II}，電荷皆爲球形對稱分布，但 $Fe^{2+}(d^6)$ 則不對稱，故有一個四極岐裂（quadrupole splitting）。

(b) 由于磁雙極互應作用（magnetic dipole interaction），亦可有綫岐裂（line splitting），於是可提供一種敏感工具，以檢定

磁性之規則態（即鉄磁性態及反鉄磁性態）。

茲將含有用結果之數種例證，列擧如下：

1. 在許多柏林藍（Berlin blue），例如$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$中，證明有獨立之Fe^{2+}及Fe^{3+}離子存在，與其他證明方法結果相符。

2. 在$[Fe(CN)_4]^{4-}$中，由於π鍵結自Fe原子移去電荷，導致Fe°區域中之異構物位移。又在取代性錯離子$Fe(CN)_5X$中，設X爲較CN爲佳之π酸，則$3d$之進駐作用降低，於是核之s電子密度增加。蓋因$4s$被$3d$遮較弱，遂致能階收縮之故。利用此方法導出之π酸順序爲：$NO^+ > CN^- > SO_3^{2-} > NO_2^- \sim NH_3$。

3. 在FeO_4^{2-}離子例證中，應用d^2Fe^{VI}離子之sp^3混成軌域所期望之數值，不能解釋異構物位移。而必須包含適當應用3d軌域；遂致彼等被鍵結電子佔據之。

4. $[Fe(CN)_6]^{4-}$之寬濶而單純的共振峰，而在其等電子之$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$中，此峰則被分解顯明之二線所取代。於是確證因FeNO π鍵結程度較FeCN π鍵結爲大；以致不獲對稱。

茲將鉄之諸氧化態及立體化學，彙列於表29-E-1中。

表29-E-1　鉄之氧化態及立體化學

氧化態	配位數	結構	擧例
Fe^{-II}	4	四面體	$Fe(CO)_4^{2-}$, $Fe(CO)_2(NO)_2$
Fe°	5	三角雙角錐體	$Fe(CO)_5$, $(Ph_3P)_2Fe(CO)_3$, $Fe(PF_3)_5$
	6	八面體(?)	$Fe(CO)_5H^+$, $Fe(CO)_4(PPh_3)H^+$
Fe^{I}, d^7	6	八面體	$[Fe(H_2O)_5NO]^{2-}$
Fe^{II}, d^6	4	四面體	$FeCl_4^{2-}$

（續前頁）

氧化態	配位數	結構	舉例
	5	?	$Fe(dien\ Me)X_2$ [b]
	6[a]	八面體	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$
Fe^{III}, d^5	4	四面體	$FeCl_4^-$, Fe_3O_4 中之 Fe^{III}
	6[a]	八面體	Fe_2O_3, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $Fe(acac)_3$
	7	近似五角雙角錐體	$[FeEDTA(H_2O)]^-$
Fe^{IV}, d^4	6	八面體	$[Fe(diars)_2Cl_2]^{2+}$
Fe^{V}, d^3	4	四面體	FeO_4^{3-}
Fe^{VI}, d^2	4	四面體	FeO_4^{2-}

[a] 最常見態。

[b] 參閱表 29-D-1 腳註。

29-E-1 元 素

鉄在地殼中爲第二位存量最豐之金屬（僅次于鋁），並爲第四位存量最豐之元素。相信地心之主要組成爲鉄與鎳。又由於許多鉄隕石之存在，說明整個太陽系，均有鉄存在。鉄之主要礦石爲：赤鉄礦（hematite），Fe_2O_3，磁鉄礦（magnetite），Fe_3O_4，褐鐵礦（limonite），$FeO(OH)$，菱鉄礦（siderite），$FeCO_3$等。

關于鉄之工業生產及冶煉爲一巨大學科，於茲不擬討論之（可參閱參考資料表中 Remy 之著作）。化學純鉄之製備，可用氫還原純氧

化鉄（此物係由草酸亞鉄，碳酸亞鉄，或硝酸亞鉄之熱分解而得之）；亦可自鉄塩水溶液中電解澱積之，或由羰鉄之熱分解而得之。

純鐵爲白色光輝之金屬，m 1528°，其並不特別硬，而甚具反應性。在潮濕空氣中，氧化頗速，生成含水氧化物，此物易剝落致呈現新鮮表面，故乏保護作用。又極細之粉狀鉄有忌火性。僅予溫熱即可與氯反應劇烈；又與其他鹵素，硫、磷、硼、碳、矽等非金屬，亦能結合之。其碳化物及矽化物等，在工業煉鉄方面，甚爲重要。

鉄甚溶于稀礦酸中，在無空氣存在時與非氧化性酸作用，可獲得Fe^{II}，設有空氣存在，或應用溫熱稀硝酸時，將有一部分鐵變爲Fe^{III}。但極強之氧化媒劑，例如濃硝酸或含有重鉻酸塩之酸，可使鉄鈍化。無空氣之水及稀氫氧化物溶液，皆不能與之作用，但熱濃NaOH溶液則能反應之。

在溫度低於 906° 時，此金屬爲體心晶格。自 906° 至 1401°，其爲立方密集堆積。但在後者溫度即再變爲體心。其餘磁性一直可維持至居里溫度 768°。此溫度時即將變爲簡單之順磁性物質。

29-E-2 鐵之氧化物

因爲諸氧化物間有基本結構上之關係，故不將各氧化物分別討論，而合併敍述之。現已知三種氧化物，彼等皆趨於非化合比量性，但理想的組成諸相爲 FeO，Fe_2O_3，Fe_3O_4 等。

氧化鐵（II），可於眞空中加熱草酸鉄（II）而製備之，爲黑色忌火性粉末；設於高溫加熱一短時間，其反應性即變弱。結晶形 FeO 之唯一製法，係在甚高溫度之平衡狀況下，驟冷之而得者。因在較低溫時其對于 Fe 及Fe_3O_4欠安定之故；設高溫之 FeO 體系緩慢冷却

之，則由於自身氧化還原作用，生成Fe 及Fe_3O_4。FeO 爲岩塩結構。

棕色之含水氧化鉄 FeO(OH)，因製備方法不同，有數種相異之形態存在。其製法，如在昇高溫度下氯化鉄（III）之水解，或氫氧化鉄（II）之被氧化。在200° 加熱含水氧化鉄，所生之最終產物爲紅棕色之α-Fe_2O_3。[2] 天然存在之此種氧化物即爲赤鐵礦。其爲剛石結構，氧離子作六角密集堆積排列，以 Fe^{III} 離子佔據八面體格隙而成。然而，如審愼氧化 Fe_3O_4 或加熱 FeO(OH) 形式之一（腎狀針鉄礦 lepidocrocite），可獲 Fe_2O_3 之另一形式，稱爲γ-Fe_2O_3。此相之結構可視爲氧離子爲立方體密集堆積，Fe^{III} 離子任意分布于八面體或四面體格隙中。

Fe_3O_4 爲混合 Fe^{II}—Fe^{III} 氧化物，在自然界以黑色八面體磁鉄礦晶體存在。其可由強灼 Fe_2O_3（1400°以上）或眞空中加熱Fe_2O_3至250° 而製備之。其爲倒轉尖晶石結構。氧離子作立方密集排列，Fe^{II} 皆在八面體格隙，而 Fe^{III} 離子則一半位於四面體格隙，一半位於八面體格隙。

此等氧化物皆趨向於非化合比量，部分原因爲彼等之結構間，有相當密切關係之故。在各例證中（α-Fe_2O_3 例外），其結構可先視氧離子作立方密集堆積，再分配某數目之 Fe^{II} 及/或 Fe^{III} 離子於八面體及四面體格隙中。因之，當所有八面體格隙皆被 Fe^{II} 塡滿時，即有FeO結構，設 Fe^{II} 離子之一小部分（設爲 $3x$）被 $2x$ 之 Fe^{III} 所取代時，即得氧化亞鉄常現之缺陷結構，$Fe_{1-x}O$ 此處 x 通常爲~0.05。設此種程序繼續進行，直至三分之二的鉄原子爲 Fe^{III} 時，即有一半移至四面體格隙，而獲得Fe_3O_4。若再將剩餘之 Fe^{II} 轉變爲 Fe^{III}

[2] G. Butler and H.C.K. Ison, Chem. Comm., 1965, 264.

時，則生成 γ-Fe_2O_3。各氧化物均能將其成分改變爲一種或兩種其他成分，而並不大改其結構——僅於四面體及八面體格隙之間，將離子重新分配之——，此種現象適足解釋彼等何以容易互變，何以有非化合比量之趨向，並說明 Fe—O 體系之複樣性。

29-E-3 鐵(II) d^5 化學

鹵化物。鐵(II)之四種鹵化物之無水及含水各形態，俱爲已知。其碘化物及溴化物皆可由元素間直接結合之；惟鉄在溴中燃燒時，必須有過量鉄，以阻止 $FeBr_3$之生成。氯及氟直接與鐵反應，將產生鐵(III)鹵化物；但氟化氫及氯化氫作用于鐵上則可生 FeF_2及$FeCl_2$。又氯化亞鐵亦可用下列適當方法製備之：以氫還原熱三氯化物，或以過量鉄粉使三氯化物之四氫呋喃溶液還原；或 $FeCl_3$ 在氯苯中回流之。

鉄溶于氫鹵酸水溶液中(並可緩慢溶于含碘之水中)，自此等溶液可結晶出鉄(II)之水合鹵化物，即 $FeF_2\cdot 8H_2O$ (無色)，$FeCl_2\cdot 6H_2O$(淡綠)，$FeBr_2\cdot 6H_2O$(淡綠)，$FeI_2\cdot 4H_2O$(淡綠)等。至於無水氟化物及氯化物，可在適當鹵化氫氣流中加熱水合物而製得之。X—射綫對結構之研究，證明 $FeCl_2\cdot 6H_2O$含有反位八面體之$[FeCl_2(H_2O)_4]$單元，而無六水合離子。

其他塩類。鉄(II) 可與各種安定陰離子生成塩類。蒸發彼等之水溶液，幾乎一定獲得綠色水合物，典型之例證，如 $FeSO_4\cdot 7H_2O$，$Fe(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$，$Fe(SCN)_2\cdot 3H_2O$，$FeC_2O_4\cdot \frac{3}{2}H_2O$等。曾有證明其硫酸塩及過氯酸塩含有 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 離子。另一重要複塩名曰莫爾塩(Mohr's salt)，$(NH_4)_2SO_4\cdot FeSO_4\cdot 6H_2O$，

其甚爲安定，既不被空氣氧化，且不失水，常用於容量分析配製鉄(II)之標準溶液，並可用作磁性測定之校正物質。而許多其他亞鉄化合物表面易被空氣或多或少的氧化，及／或失去結晶水。以致彼等不適用爲原始標準。似此性質，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$特別顯著，靜置之彼可慢慢風化並變爲黃棕色。

鐵（II）之硫酸塩，氫氧化物，硫化物等，皆可自亞鉄塩類水溶液中沉澱之。其碳酸塩及氫氧化物皆爲白色，但是空氣存在時，由于氧化作用迅即變暗。設在空氣中靜置久之，$Fe(OH)_2$沉澱實際能完全變爲$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$。又鐵（II）之硫化物亦可進行緩慢氧化作用。

$Fe(OH)_2$爲稍具兩性之物質。易溶于酸類，但亦溶于濃氫氧化鈉液中。極細之鉄粉與50%NaOH共沸，再冷却之，可獲得$Na_4[Fe(OH)_6]$之藍綠色良好晶體，又鋰塩及鋇塩亦可如此沉澱之。

氫氧化亞鉄亦能被製爲一定晶形之化合物，具有水滑石（brucite）$Mg(OH)_2$之結構。

硫化亞鉄與FeS_2就結構方面，合併討論之（第641頁）。

水溶液化學。鐵（II）之水溶液，設不含其他錯合物時，即可含有六水鉄（II）離子$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$，爲淡藍綠色。$Fe^{3+}-Fe^{2+}$偶之電位爲0.771 v；故在酸性溶液中分子氧即能使Fe^{2+}轉變爲Fe^{3+}離子，

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ = 2Fe^{3+} + H_2O \qquad E^0 = 0.46\,v$$

在鹼性溶液中，氧化作用仍甚順易，

$$\frac{1}{2}Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + e = Fe(OH)_2(s) + OH^- \quad E^0 = -0.56\,v$$

因之，在有空氣存在而沉澱氫氧化亞鐵時，幾乎立即變暗黑。亞鉄離子之中性及酸性溶液，增加酸性度而氧化並不快速（雖然氧化作用之

電位正值增加）；此因爲Fe^{III}實際上以羥錯離子(hydroxo complex)形式存在之故（極濃之酸液中則屬例外），此可能亦係動力學上之原因。

Fe^{II}被分子氧氧化爲Fe^{III}物種之作用，顯示起初先生成FeO_2^{+}離子，其中氧之連結可能類似$O_2Ir(PPh_3)_2(CO)Cl$中者，（參閱第429頁及下述之血紅素）。其反應動力學易認爲Fe^{2+}侵襲FeO_2^{2+}，形成一種雙核物種，爲瞬息中間產物。其全反應爲

$$FeO_2^{2+} + Fe(H_2O)^{2+} \rightarrow Fe(OOH)^{2+} + Fe(OH)^{2+}$$

所衍生之$Fe(OOH)^{2+}$離子迅即分解爲Fe^{III}及HO_2^-，HO_2^-本身或氧化Fe^{2+}或分解爲O_2。此種氫過氧離子（hydroperoxo ion）曾於H_2O_2與Fe^{3+}反應中驗得之。

錯合物。鉄（II）能形成甚多錯合物，其中大都爲八面體。正常亞鉄錯離子能被氧化爲鉄（III）錯離子；此種$Fe^{II}-Fe^{III}$水溶液體系，可作爲優良例證，以說明配基對于氧化態相對安定性的影響。

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e = [Fe(CN)_6]^{4-} \qquad E^0 = 0.36v$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + e = [Fe(H_2O)_6]^{2+} \qquad E^0 = 0.77v$$

$$[Fe(phen)_3]^{3+} + e = [Fe(phen)_3]^{2+} \qquad E^0 = 1.12v$$

亞鉄鹵化物與氣態氨結合，可形成數種氨化物，其中最高者爲六氨化物（hexammoniate）。X一射綫之研究，顯示彼等含有六氨錯離子$[Fe(NH_3)_6]^{2+}$。其他無水亞鉄化合物亦可吸收氨。氨錯離子在水中不安定，而在飽和之氨水中則安定。鉄（II）與鉗形胺配基，可構成許多水溶液安定錯離子。例如：乙二胺可構成一完整系列：

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + en = [Fe(en)(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O$$

$$K = 10^{4.3}$$

$$[Fe(en)(H_2O)_4]^{2+} + en = [Fe(en)_2(H_2O)_2]^{2+} + 2H_2O$$

$$K = 10^{3.0}$$

$$[Fe(en)_2(H_2O)_2]^{2+} + en = [Fe(en)_3]^{2+} + 2H_2O$$

$$K = 10^2$$

β－二酮（β-diketones）（dike）可構成安定之內塩錯合物(innersalt complex)，$Fe(dike)_2$，但考慮同型之Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}，等物種有聚合性，以及Fe^{II}構成4－配位錯合物之趨勢甚小等因素，故此種錯合物之聚合作用生成八面體配位，似極爲可能。

關於檢驗硝酸及亞硝酸塩之著名棕色環現象，係在檢驗之狀況下，生成氧化氮（nitric oxide），其與亞鐵離子結合，產生一棕色錯離子$[Fe^{I}(H_2O)_5NO]^{2+}$，其中鉄爲形式的＋1氧化態（進一步之討論，請閱第914頁）。

六氰鉄（II）離子，通常爲亞鉄氰化物（ferrecyanide），係鐵（II）之最安定亦最著名之錯離子，其與種種陽離子可形成甚多塩類，其自由酸$H_4[Fe(CN)_6]$能以醚類加成物（可能含有R_2OH^+離子）沉澱之。其方法係在強酸溶液中，加醚類于此離子之溶液中，將醚排去即剩下自由酸，爲白色粉狀。溶于水時爲一種四鹼酸（tetrabasic acid），在固態相，諸質子以分子間氫鍵結與CN基之氮原子相連（參閱第238頁）。

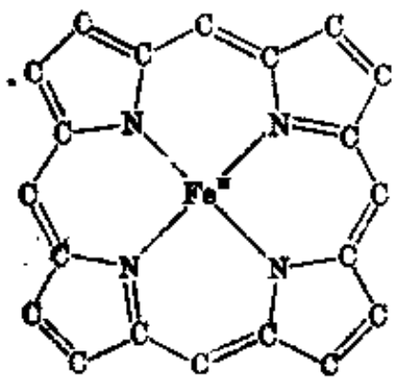
與數種二膦類（diphosphines）可製得trans-$[FeCl_2(diphos)_2]$物種，在THF中以$LiAlH_4$處理彼等，能獲得負氫基錯合物(hydrido complex)，例如trans-$[FeHCl(diphos)_2]$及 trans-$[FeH_2(diphos)_2]$等。此等負氫基錯合物甚易被空氣氧化，但有良好之熱安定性。

Fe^{II}構成四面體錯合物之趨勢，較Co^{II}或Ni^{II}爲低，但現已知少許，並相信尚有其他甚多能製備之。$[FeX_4]^{2-}$離子能存在于與數種大陽離子所成之塩類中，[3a] 而中性之FeL_2X_2，及陽離子FeL_4^{2+}

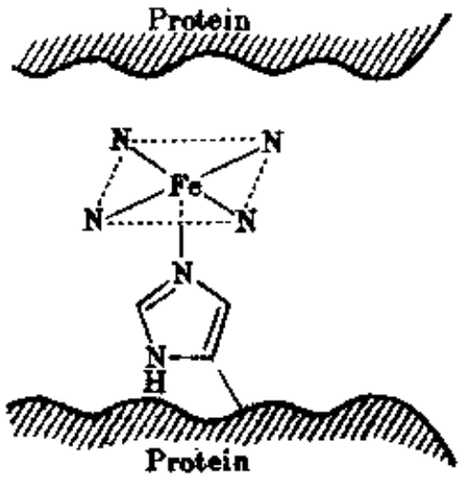
[3a] C. Furlanni, E. Cervone and V. Valenti, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 159 (1963).

之錯合物，例如與配基 $(Me_2N)_3PO$ 或 Ph_3PO 結合，均曾確證之。[3b]

吾人最後再檢討最重要之鐵（Ⅱ）錯合物，即血液之載氧蛋白質分子——血紅素。此分子包含一種血球蛋白（globin）並連有四個血素（heme）單元。血素爲原紫質 IX 之錯合物（Complex of protoporphyrin IX），其具有卟吩（porphin）（29-E-I 式）爲基本核，另在環之周圍有某些取代成分。實際上此體系應視爲 29-E-1 式與他種雙鍵排列之一種共振混成。在血紅素中，現已悉蛋白質中胺基酸單元之次序，血素則係經由組織胺酸（histidine）分子之咪環（imidazole ring）而連結之。通常假定僅包含一個鐵組織胺酸連結，如在 29-E-Ⅱ式中，以致 Fe^{II} 原子之配位爲八面體，但有一空位；此空位能被 O_2，Co，PF_3 等等佔據之。



(29-E-I)

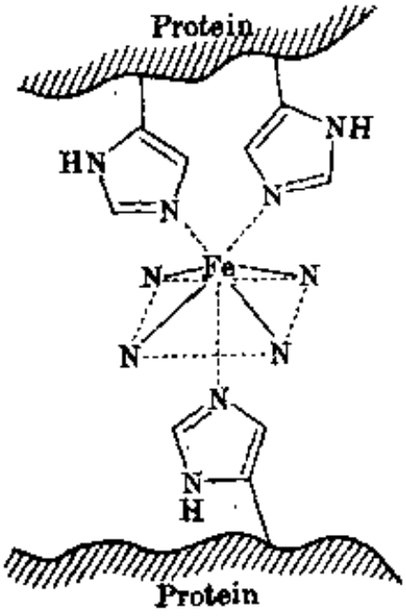


(29-E-II)

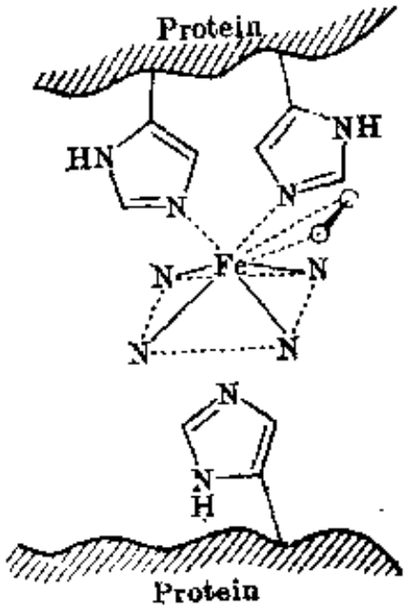
然而，近期有證據認爲可包含三個組織胺酸，[4] 構成 Fe^{II} 之 7 —配位，如 29-E-III 式，並有 X 一射綫證示鐵原子在血紅素中，稍微離出紫質（porphyrin）之平面，爲此種結構應含有者。

[3b] J. T. Donoghue and R. S. Drago, Inorg. Chem., 2, 1158 (1963); D. Foster and D. M. L. Goodgame, J. Chem. Soc., 1965, 268, 454.

[4] A. H. Corwin, 引用於 Chem. and Eng. News, 1965, May, 31, 36.



(29-E-III)



(29-E-IV)

關於氧與血素結合之詳情，尚未完全了解。血素基係位于蛋白質分子囊中，並且被蛋白質之親水部分遮蔽，設無此種保護，則血素甚易被空氣氧化爲 Fe^{III} 錯合物，血紅素即失鐵唯一可逆之載氧能力。其可能係氧分子連結於傍邊，與氧在 $O_2Ir(PPh_3)_2(CO)Cl$ 中類似（參閱第 1279 頁）。另有若干證據，爲發生氧合作用(Oxygenation)時有一個鉄—咪唑連結破裂；設若如此，則形式上有一個 8－配位之 Fe^{IV} 原子，如 29-E-IV 式；此氧分子當在平面之下。此種 8－配位結構之諸低位 d 能階，能解釋血素基之磁性變化，即自血紅素之高自轉值 5.4 BM 爲氧合血紅素之反磁性。

血紅素亦能與 CO，CN^- 以及其他配基結合之。雖然彼等與鐵原子作用並不可能在 O_2 之相同位置，但氧合作用將被抑制。此即 CO 或 PF_3 之類具有毒性之原因。血素亦能存在於肌球蛋白(myoglobin)中。其他重要血素蛋白質類（hemoprotins）爲細胞色素（cytochromes），其與血紅素不同之處，爲血素係在蛋白質結構中並且可被取代者。又彼等在功能方面與血紅素亦有區別，即彼等迅速將氧遷

原，而不似血紅素爲載送氧氣。

鐵另有一些在生物學上甚重要但非血素之錯合物，惟彼等之組成尙未完全了解。其中最重要者爲含硫之鉄叨沁（ ferridoxin ）。其能參予氧化還原循環中，並在氮及二氧化碳之固定，亦參與部分作用。

鐵（II）錯離子之電子結構。d^6 組態之基態爲 ^5D。此係僅有之五綫態，其他較高態爲三綫及單綫。所以在八面體之弱配基場中，其基態爲 $^5T_{2g}$ ，具有相同自轉多重性之唯一激動態爲 ^5E_g，亦源于 ^5D。在有足夠強之場中，亦可能有單綫態，係由自由離子某一種激態，隨場強漸增而下降之大，足夠變爲基態。茲於圖 29-E-1 中，將能階圖之特性繪示之（至於數種其他圖形，以後將與其他著名之 d^6 離子，Co^{III} 合併論述之）。

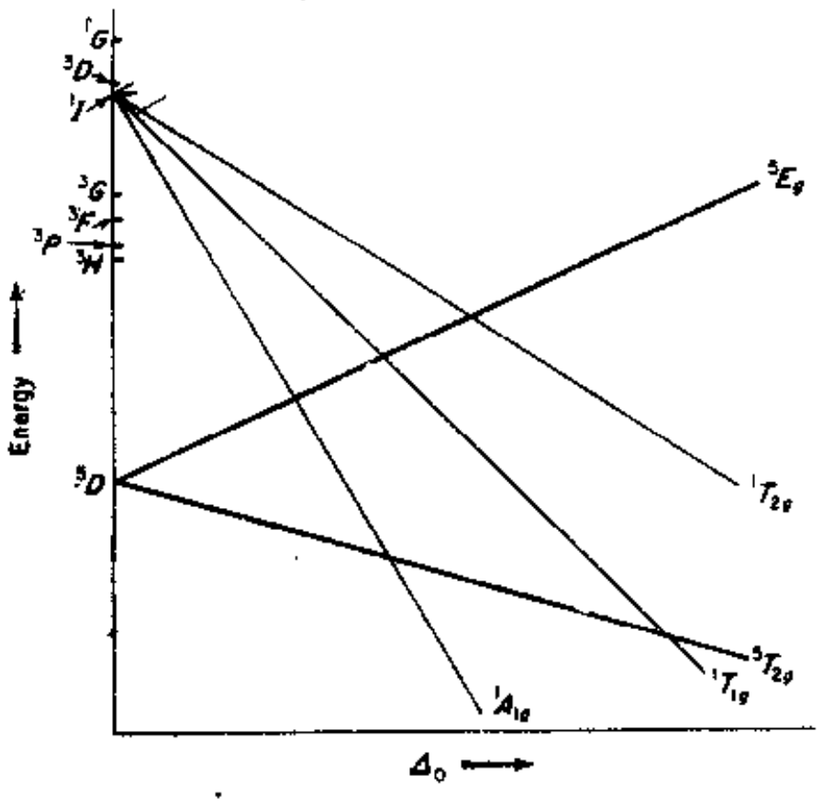


圖 29-E-1　d^6 離子在八面體配基場中之簡單能階圖。

關於鉄(II)，如欲其自轉成對，需要甚強之配基場。於是實際上，所有鉄(II)錯離子皆爲高自轉，但亦有若干爲低自轉(反磁性)者，例如：$[Fe(CN)_6]^{4-}$，$[Fe(CNR)_6]^{2+}$，$[Fe(phen)_3]^{2+}$等。

$Fe(phen)_2(CN)_2$亦爲反磁性，惟其他大多數$Fe(phen)_2X_2$錯合物則爲高自轉。當X=SCN或SeCN時，可看到磁矩有一種奇特之溫度關係，即在室溫～5.1BM可變爲在≤150°K之～1.5BM。曾有解釋，認爲此兩種化合物皆係$Fe(phen)_2X_2$之聚合異構物(第164頁)，即$[(phen)_2FeX_2Fe(phen)_2]^{2+}X_2$，在兩$Fe^{II}$離子之間，有一種溫度無關之反鉄磁性交互作用，[5] 但乏直接證據。

其高自轉錯離子之光譜，僅含$^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$過度，在水合離子中約出現於1000mμ處。吸收帶尾可伸至可見光之紅色末端，因此$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$具有極淡之藍綠色。此吸收帶實際爲雙綫。誠如早前(第828頁)所述，此可能由於^2E_g態中之雅恩—特勒效應，但其他解釋亦屬可能。

關於四面體配位之Fe^{II}，其基態應爲^5E。僅有一個吸收帶，$^5E \rightarrow {}^5T_2$，且對于磁矩，僅有較小第二因次之軌域貢獻(orbital contribution)。曾有報告謂其磁矩爲5.0～5.2BM，吸收光譜爲在~4000 cm^{-1}之單譜帶所組成，皆與預期者符合良好。

29-E-4 鐵(III)d^5化學

鹵化物。現已悉其有氟化物，氯化物，溴化物等；但碘化物則無

---

[5] W.A. Baker, Jr., and H.M. Bobonich, Inorg. Chem., 3, 1184 (1964).

純態存在，惟與碘化亞鉄及碘之平衡狀況下，可生成少許碘化鉄。事實上，鐵（III）爲甚強之氧化劑，不能與優良還原劑如 I^- 共存之。在水溶液中 Fe^{3+} 與 I^- 可行定量之反應：

$$Fe^{3+} + I^- = Fe^{2+} + \frac{1}{2}I_2$$

鐵（III）之三種安定鹵化物，皆可由金屬直接鹵化作用而得之。其氯化物及溴化物在性質方面，甚爲相似，皆爲紅棕色，極具吸濕性（形成黃棕色液體）及揮發性。設於眞空中熱之，可失去鹵素生成鐵（II）鹵化物。氣態氯化鉄（III）爲二聚分子，其結構與鹵化鋁二聚分子相同；當溫度高達約700°時，單體分子開始佔優勢。然而，固態 $FeCl_3$ 則不能維持此結構，而爲類似 $CrCl_3$ 之半共價層狀結構（第1012頁）。通常所見之氯化鐵（III）爲六水合物 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$，係在水浴鍋上蒸發水溶液所得之黃色塊狀物。鐵（III）之氯化物，得自水溶液者，或爲 $4\frac{1}{2}$ 水合或爲 3 水合物，二者皆爲淡紅色。至於其無水化合物則爲綠色。

其他塩類。鐵（III）能與大多數陰離子結成塩類而存在，惟其與還原性陰離子，因性質矛盾，則屬例外。其硝酸塩，過氯酸塩，硫酸塩等，皆可自水溶液製得，爲淡紅色以至接近白色之水合物，即 $Fe(ClO_4)_3 \cdot 10H_2O$，$Fe(NO_3)_3 \cdot 9$（或 6）H_2O，$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ 等。尚有其他諸多水合物，亦爲已知。

水溶液化學。鐵離子在水溶液中，最顯著特性之一爲趨向水解及／或構成錯離子。現悉其水解（在第一步驟中，相當於水合離子之酸性游離）在起初諸步驟中，係被下列平衡常數所支配。

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} = [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+ \qquad K = 10^{-3.05}$$

---

[6] E. Z. Zasorin, N. G. Rambidi and P. Akishin, Zhur Strukt. Khim., 4, 910 (1963).

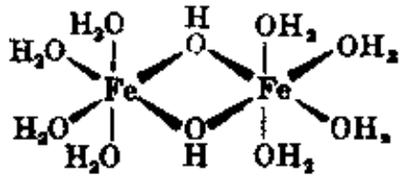
$$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} = [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H^{+}$$

$$K = 10^{-3.26}$$

$$2[Fe(H_2O)_6]^{3+} = [Fe(H_2O)_4(OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+} + 2H^{+}$$

$$K = 10^{-2.91}$$

在最後之方程式中，對於此雙核物種之寫法，含示此二聚分子之結構爲29-E-V式；雖似屬合理，但迄未獲確證：



(29-E-V)

自上列諸平衡之常數，可看出甚至在頗爲酸性，pH爲2～3時，其水解度亦極大；故欲使溶液所含之Fe^{III}，主要（譬如～99%）爲淡紫色之六水合離子時，pH 值必需在零附近。當pH 升高於2—3時，即有較雙核物種更爲縮合者形成，平衡達成變緩，旋即形成膠體。最後，設將稀氨水加於Fe^{III} 溶液時，即有含水氧化鉄（III）澱出，爲紅棕色膠狀物。

迄無證據能確定有氫氧化物$Fe(OH)_3$之存在。上述之紅棕色沉澱通常雖稱之爲氫氧化鉄，但最好敍述爲含水氧化鉄$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$，又此種沉澱至少有一部分似爲 FeO(OH)，其曾於兩種確悉之晶形中發現之（第1047頁）。

另種氫氧物種，例如$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$，因爲在紫外範圍之電荷遷移譜帶之尾，延伸至可見光，故呈黃色。因之，鉄（III）塩類水溶液，除非特強酸性，皆應爲黃色。

含水氧化鐵（III）易溶于酸類，但在強鹼中亦有微量溶解。過氯酸鉄與氫氧化鋰或鋇之濃溶液共沸之，可獲致六氫氧鉄（III）錯離子

之塩類，$M_3^{II}[Fe(OH)_6]_2$，爲白色結晶粉末。又與鹼金屬氫氧化物作用，可獲組成爲M^IFeO_2之物質。後者之製備，亦可將Fe_2O_3與鹼金屬氫氧化物或碳酸塩，在一定化合比量下共熔而得之。前所推斷之$[Fe(OH)_6]^{3-}$離子能在強鹼溶液中保持相當之濃度。

恰如水合離子甚易失去質子而形成一或二氫氧物種（mono- or dihydroxo species），其鹵錯離子亦可甚易形成之，仍皆係黃色，

$$Fe^{3+} + Cl^- = FeCl^{2+} \qquad K \sim 30$$

$$FeCl^{2+} + Cl^- = FeCl_2^+ \qquad K \sim 5$$

$$FeCl_2^+ + Cl^- = FeCl_3 \qquad K \sim 0.1$$

較濃之$FeCl_3$水溶液之性質頗爲複襍，溶液中若Fe^{3+}較稀而HCl較濃時，主要含有$FeCl_4^-$離子；但Fe^{3+}濃度較高及／或H^+濃度較低時，則有八面體物種，例如$[FeCl_4(H_2O)_2]^-$，及未確定性質之聚合物生成。[7]

水溶液Fe^{III}之最著名反應，或許係與硫氰離子（thiocyanate ion）作用生成一種或多種硫氰錯離子，皆有鮮艷之紅色，故可作檢驗及定量估定微量Fe^{III}之用。此紅色可被氟離子破壞。FeF_6^{3-}離子之塩類，雖能用乾法製備之，但在水溶液中，主要平衡顯示爲：

$$Fe^{3+} + F^- \rightleftharpoons FeF^{2+} \qquad K \sim 10^5$$

$$FeF^{2+} + F^- = FeF_2^+ \qquad K \sim 10^4$$

$$FeF_2^+ + F^- = FeF_3 \qquad K \sim 10^3$$

在水溶液中鉄（III）頗易被許多還原劑還原之，例如前曾述及之I^-。其亦能氧化硫離子，以致不能澱出硫化鉄（III）。當加H_2S或一種硫化物於Fe^{III}溶液時，所獲得之沉澱含硫化鐵（II）及膠態硫。

亦應論及者，爲加碳酸塩或碳酸氫塩於鉄（III）溶液，皆不能獲

---

[7] G.W.Brady, M.B.Robin and J.Varimbi, Inorg. Chem., 3, 1168 (1964).

致碳酸鉄（III）沉澱，而係獲得含水氧化物。

鐵（III）錯離子。鐵（III）可構成甚多錯離子，大都爲八面體者。八面體可視爲其特有之配位多面體。其亦可形成少數四面體錯離子，其中以$FeCl_4^-$最爲重要。

六水合離子可存在于鉄（III）塩之極強酸性溶液中，推想其亦可存在于高水合之晶形塩類中，數種鉄礬類，$M^1Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$即爲衆所週知者。

鉄（III）對于胺類配基之親和性極低。在水溶液中無簡單之氨錯離子存在，若加氨水時僅有含水氧化物沉澱。鉗形胺類，例如EDTA，可構成若干明確之錯離子，其中如7一配位之$[Fe(EDTA)H_2O]^-$離子。[8] 又2，2—聯吡啶基及1，10—啡囉啉等胺類，能產生強配基場足使自轉成對，亦可構成安定錯離子，並分離出與大陰離子（例如過氯酸根）所結合之晶形物。

鐵（III）對於經由氧發生配位之配基，有最大之親和性。尤以單磷酸根離子（monophosphate ion）$H_nPO_4^{(3-n)}$，聚磷酸根（palyphosphate），多元醇（如甘油、糖類等）等爲甚。其與草酸根可生成叁草酸錯離子，$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$，與β—二酮類則生成中性之$[Fe(dike)_3]$錯合物。當β—二酮類加入鐵離子溶液中時，因與β—二酮構成錯離子，致發展出種種鮮艷色彩；此對于β—二酮類之檢驗甚爲有用。

鐵（III）與鹵離子及類鹵離子，可構成重要錯離子，前已述及，在水溶液中可形成FeX^{2+}及FeX_2^+等物種。有少數化合物係久已認定其含有$Fe_2Cl_9^{3-}$及$Fe_2Br_9^{3-}$等離子，但現已經證明彼等之僅含FeX_4^-離子，惟$Cs_3Fe_2Cl_9$有一種形態則係含有$Fe_2Cl_9^{3-}$離子，

[8] M. D. Lind, M. J. Hamor, T. A. Hamor and J. L. Haard, Inorg. Chem., 3, 34 (1964).

離子結構相同。[9] 其六氯一及六硫氰鉄（III）錯離子能被製備出來，而較爲常見之鹵錯離子，顯然爲五鹵基物種，例如：$[FeF_5H_2O]^{2-}$。鉄（III）與氰離子結合，現已知者爲其唯一之六氰鉄（III）離子（通常稱爲鐵氰離子（ferricyanide ion）以及若干五氰物種，$[Fe(CN)_5X]$，此處$X=H_2O$, NO_2 等等。所有此等錯離子皆爲低自轉（一個未對電子）。$[Fe(CN)_6]^{3-}$ 甚毒而 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 則反而無毒性，此可能爲動力學上之效應，即前者解離或反應快速，而後者則屬緩慢。自由酸 $H_3[Fe(CN)_6]$ 及其許多塩類皆爲已知，塩類中以鉀塩最爲常見。

久已知悉以六氰鉄（II）處理 Fe^{III} 溶液，可生成藍色沉澱，稱爲普魯士藍（Prussian blue）；及以六氰鐵（III）處理 Fe^{II} 溶液，亦可生藍色沉澱，稱爲拓布爾藍（Turnbull's blue）。此二物質可能實際相同，具有化學式 $M^IFeFe(CN)_6$，M^I 可爲 Na, K, Rb 但不爲 Li 或 Cs。彼等之結構與下述數物之結構有密切關係：即棕色之鉄氰化鐵（ferric ferricyomide）$FeFe(CN)_6$；白色不溶之亞鐵氰化亞鉄鉀（potuium ferrous ferrocyanide）$K_2FeFe(CN)_6$，以及某些類似化物，例如：$KCu^{II}Fe(CN)_6$ 及 $Cu^{II}{}_2Fe(CN)_6$。在所有例證中，基本結構之特性，似爲鐵離子以立方體排列，CN^- 離子沿其間立方體稜上。在 $Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6$ 中除非有水分子在若干立方體中，此應爲完整結構。在 $M^IFe^{II}Fe^{III}(CN)_6$ 中每隔一立方體即含有一 M^I 離子在其中心。在 $M^I_2Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6$ 中每立方體有一 M^I 在其中心。其他化合物如 Cu^{II} 塩，現示有相同類型之結構。曾有建議認爲普魯士藍中，Fe^{II} 離子被C原子所圍繞，而 Fe^{II} 離子則被N原子所圍繞；其吸收光譜主要由于諸電荷遷移帶（charge transfer

[9] A.P.Ginsberg and M.B.Robin, Inorg. Chem., 2, 817 (1963).

bands）。[10]

鐵（III）類似Cr^{III}，可形成鹼性醋酸塩化合物，其含有$[Fe_3(CH_3COO)_6O]^+$陽離子，與Cr^{III}者之結構相同（參閱第1015頁）。

鐵（III）化合物電子結構。鐵（III）與錳（II）爲等電子，曾於第1035頁論述之。Fe^{III}與Mn^{II}之能階圖，除自由離子態之精確能量及三價離子之Δ值稍大外，其餘雖然相同，但Fe^{III}光譜之詳情則所知甚少。此因三價離子有極大趨勢，在近紫外區有電荷遷移帶，其強度是使低能翼伸入可見光區，幾乎完全（在許多例中爲完全）遮蔽此等極弱之自轉—越限$d-d$帶。然就現時對彼等之了解，鉄（III）離子在八面體環境中之光譜本質，與理論預期者相符。

就磁性而言，鉄（III）與錳（II）類似，幾乎所有錯離子皆爲高自轉，僅與最強之配基結合時爲例外。關於例外之例，以$[Fe(CN)_6]^{3-}$，$[Fe(dipy)_3]^{3+}$，$[Fe(phen)_3]^{3+}$等爲最知名。在高自轉錯離子中，磁矩恒極接近最高自轉值5.9 BM，其原因爲基態（從自由離子之^6S態導得）無軌域角動量，並且乏有效機構以介進任何與激動態成耦者。至於低自轉錯離子，具有t_{2g}^5組態，在室溫時磁矩通常內涵相當之軌域貢獻（orbital contribution），故獲得磁矩值～2.3 BM。但此磁矩有內在之溫度關係，在液態氮溫度（77°K）時，降低至～1.9 BM。

在某些叁（胺基二硫代甲酸基）錯合物（tris-dithiocarbamade complex）中，$Fe(S_2CNR_2)_3$，經證明配基場強度使^6A及$^2T_2$兩態爲幾近相等之安定度。所以，磁化係數及電子光譜爲溫度之涵數，[11]具有十分複襍之性質。

---

[10] M. B. Robin, Inorg. Chem., 1, 337 (1962); D. F. Shriver, S. A. Shriver and S. E. Anderson, Inorg. Chem., 4, 725 (1965).

29-E-5 鐵(Ⅳ) d^4 及鐵(Ⅵ) d^2 化合物

鐵(IV)。此種氧化態之最著名之鉄化合物，爲 Sr_2FeO_4 及 Ba_2FeO_4。二者之製備，皆係在高溫時以分子氧氧化六氫氧鉄(III)酸塩(hexahydroxoferrate(III))而獲致之。

$$M^{II}_3[Fe(OH)_6]_2 + M^{II}(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{800-900^\circ} 2M^{II}_2FeO_4 + 7H_2O$$

此類化合物通常雖稱爲鉄(IV)酸塩(ferrate(IV)，但X一射綫證明彼等並不含任何獨立之鉄(IV)酸根離子，而爲金屬氧化物之混合，且含鋇者爲尖晶石結構(第53頁)。

其唯一確定之獨立陽離子物種，爲 $[Fe^{IV}(diars)_2X_2]^{2+}$ 類離子之塩類，此處 X = Cl，Br。彼等可由 15M HNO_3 氧化相應之 $[Fe^{III}(diars)_2X_2]^+$ 離子而製備之。[12] 其磁矩證示有兩個未對電子，此與自轉成對 d^4 八面體組態，具有一個大正方畸變相符合。亦誠如鹵素在反應所預期。

鐵(VI)。鐵(VI)酸根離子，FeO_4^{2-} 之製備，可由氯氧化濃鹼液中之 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ 懸浮物，或於濃鹼液中金屬鉄之陽極氧化作用而製得之。亦有報導謂當鐵屑與 KNO_3 其熔時，變爲白熱，冷却之熔于水生紫色 K_2FeO_4 溶液。此紅紫色鉄(VI)酸根離子甚易被鋇離子沉澱之；但亦悉其甚溶之鈉塩及鉀塩。

---

[11] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross and A. H. White, Proc. Roy. Soc., A 280, 235 (1964).

[12] G. S. F. Hazeldean, R. S. Nyholm and R. V. Parish, J. Chem. Soc., 1966A, 162.

鐵（VI）酸根離子，在鹼性溶液中相當安定，但在中性或酸性溶液中，則依下列方程式分解：

$$2FeO_4^{2-} + 10H^+ = 2Fe^{3+} + \frac{3}{2}O_2 + 5H_2O$$

其爲極強之氧化劑，甚至強於過錳酸塩。因之，其可將氨氧化爲氮，將 Cr^{III} 氧化爲鉻酸塩，將亞砷酸塩氧化爲砷酸塩。

因有獨立之四面體鐵（Ⅳ）酸根離子存在，故其鉀塩證明與 K_2SO_4 及 K_2CrO_4 爲同晶形。其亦如預期，計有兩個未對電子，在室溫時磁矩爲 3.06 BM。

29-F　鈷

以氧化態爲 II 作基準，甚高之氧化態其安定性降低，氧化態爲II則安定性增加，此種傾向曾見於Ti，V，Cr，Mn，Fe等系列中，現仍繼續適用于鈷。實際上，就化學上重要狀況論，此種傾向終至氧化態已完全無高於 IV 者。鈷（III）之氫氧化物，氟化物，尤其是許多錯合物，則較二價態爲安定。又鈷有若干 Co^I 離子亦屬重要。在第一過渡系中，除銅以外，鈷以具有此種氧化態，而較其他元素爲知名。

茲將鈷之氧化態及立體化學彙列于表 29-F-1 中。

表 29-F-1　鈷之氧化態及立體化學

氧化態	配位數	結 構	舉　例
Co^{-1}	4	四面體	$Co(CO)_4^-$, $Co(CO)_3NO$
Co^0	4	四面體（？）	$K_4[Co(CN)_4]$
Co^I, d^8	4	四面體（？）	$[Co(CN)_3CO]^{2-}$, $Co\{C_2H_4(PPh_2)_2\}_2$
	5	三角雙角錐體	$[Co(NCR)_5]^+$, $[Co(CO)_3(PR_3)_2]^-$
		四角角錐體	$(R_2CS_2)_2CoNO$
	6	八面體	$[Co(dipy)_3]^+$
Co^{II}, d^7	4[a]	四面體	$[CoCl_4]^{2-}$, $CoBr_2(PR_3)_2$, Co_3O_4 中Co^{II}
	4	正方形	$[Co(CH_3SCH_2CH_2SCH_3)_2](ClO_4)_2$, $[Coen_2](AgI_2)_2$
	5	三角雙角錐體	$[Co(N\text{-}methylsalicylaldimine)_2]_2$
	6[a]	八面體	$CoCl_2$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(diars)_3]^{2+}$
Co^{III}, d^6	4	四面體	在 12-heteropolytungstate
	6[a]	八面體	$[Co(en)_2Cl_2]^+$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$, $ZnCo_2O_4$, $[CoF_6]^{3-}$
Co^{IV}, d^5	6	八面體	$[CoF_6]^{2-}$

[a] 最常見態。

29-F-1 元 素

鈷在自然界恒與鎳同處存在，並常與砷共存。最重要之鈷礦爲金倍石（smaltite），$CoAs_2$，及輝鈷礦（cobaltite），CoAsS；但鈷之工業主要來源，爲鎳、銅、鉛等之含砷礦石，冶融所剩之殘渣，稱爲砒鈹（speisses）。純鈷之製備頗爲複襍，於茲不作特別論述。

鈷爲藍白色硬金屬，m 1490°，b 3100°。其爲鐵磁性，居里溫度約爲 1150°。鈷在礦酸中溶解緩慢，其 Co^{2+}/Co 電位爲 −0.277 v，但反應性相當差。其不能與氫或氮直接結合，事實上，似無氫化物或氮化物存在。惟在加熱下可與碳、磷、硫等結合之。又在高溫時可被大氣中氧及水蒸氣作用之，生成CoO。

29-F-2 鈷(Ⅱ)，d^7，及鈷(Ⅲ)，d^6，之簡單塩類及化合物

在鈷之普通水溶液化學中，其有兩種重要氧化態，Ⅱ及Ⅲ。在水溶液中設無錯合劑（complexing agent）存在時，欲將Co^{II}氧化爲Co^{III}，甚爲困難：

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e = [Co(H_2O)_6]^{2+} \quad E^0 = 1.84\ v$$

但沒有錯合劑存在時，例如NH_3，可與Co^{III}構成安定錯離子，則此三價鈷之安定性大爲改善。

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e = [Co(NH_3)_6]^{2+} \quad E^0 = 0.1\ v$$

又三價鈷在鹼性溶液中亦較在酸性中爲安定。

$$CoO(OH)(s) + H_2O + e = Co(OH)_2(s) + OH^- \quad E^0 = 0.17v$$

由此可注意者，在不含錯合陰離子之酸性溶液中，氧化作用電位之高，設Co^{III}達適當濃度時，可將水迅速氧化之。所以未生錯合作用之Co^{III}水溶液殊少重要性。此種未錯合Co^{III}之欠安定性，可由Co^{III}甚少簡單塩類及二元化合物而獲得證明，但Co^{II}則可構成此類化合物甚多。

氧化亞鈷爲一種橄欖綠色之物質，其製備甚易，例如：在高溫時金屬與氧作用，碳酸塩或硝酸塩之熱分解，以及其他方法。其具有岩塩結構，在平常溫度時爲反鐵磁性。設於氧大氣中約在400－500°燒之，生成Co_3O_4，此爲一種正常尖晶石結構，內含Co^{II}離子位于四面體格隙，以及反磁性之Co^{III}離子位于八面體格隙。現尚未獲證據，有純三氧化鈷（III）Co_2O_3之存在。

Co^{III}之塩類，所知甚少。其無水氟化物可由金屬或$CoCl_2$在300－400°時，氟化而製備之。爲一種棕色粉狀，可被水迅速還原。其水合物$CoF_3 \cdot 3H_2O$性質尚未確定，可於40％HF溶液中電解Co^{II}而製得，爲綠色粉狀。又藍色之硫酸塩，$Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$，乾燥狀況時性安定，但遇水則分解；其製備可於$Co^{II}$在8N H_2SO_4中，用電解法或臭氧或氟使Co^{II}氧化而沉澱之。Co^{III}亦可存在于礬類$MCo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$（M＝K，Rb，Cs，NH_4），彼等亦爲暗藍色，並可被水還原之；推斷亦如其他礬類，彼等含有$[Co(H_2O)_6]^{3+}$離子。又此礬類顯然爲反磁性。醋酸鈷（III）可自醋酸亞鈷之冰醋酸溶液中，電解氧化而澱出之。其組成尚屬未知，但可能含有若干相當安定之Co^{III}錯離子，因其溶解于水僅被緩慢還原之故。Co^{III}亦有各種形式之黑色氫氧化物，$CoO(OH)$，可適度氧化氫氧化亞鈷而製得之。

鈷（II）可形成範圍至廣之一組簡單及水合塩類。其起點物質爲氫氧化亞鈷，可用強鹼使其澱出之，能因狀況而爲藍色或淡紅色固態

但僅淡紅色型爲永久安定者，其顆不溶于水（$K_{sp}=2.5\times10^{-16}$），但稍具兩性，可溶于極濃之鹼中，生成深藍色$[Co(OH)_4]^{2-}$離子溶液；自此溶液中可澱出$Na_2Co(OH)_4$及$Ba_2Co(OH)_6$。加S^{--}離子或H_2S於Co^{2+}離子溶液中，可生成黑色沉澱，通常視爲CoS並定其K_{sp}約10^{-22}。然而，靜置一短時間，則其溶于酸之情形較由K_{sp}所示者，大爲減低，蓋因在空氣中發生氧化作用，生成更不溶解之Co(OH)S故也。

鈷(II)所有之無水鹵化物，俱屬已悉。彼等之製備，可由元素於高溫下直接結合之，或使水合物行脫水作用而得之。所有無水鹵化物之結構，皆係Co^{II}離子被八面體配位之。

所有普通陰離子皆可構成水合亞鈷類。彼等可由$Co(OH)_2$與適當之酸反應，或複分解反應甚易製得之。就現在所知，所有此種水合塩類皆爲紅色或淡紅色，並含有八面體配位之Co^{II}，且大多數具有$[Co(H_2O)_6]^{2+}$離子。

29-F-3　鈷(II)，d^7錯離子

二價鈷可形成甚多錯離子，且包含數種立體化學類型。八面體及四面體者爲最常見，但亦有相當數目之正方形者，以及少許五配位者。Co^{II}構成四面體錯離子類，多於任何其他過渡金屬離子所能構

---

[1] A. Sacco and M. Freni, Gazz. Chim. Ital., 89, 1900 (1959).

[2a] P. L. Orioli, M. Di, Vaira and L. Sacconi, Chem. Comm., 1965, 103, 590; L. Sacconi, P. L. Orioli and M. Di, Vaira, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2059 (1965); M. Ciampolini, et al., Inorg. Chem., 5, 41, 45 (1966).

[2b] P. Pauling, G. B. Robertson and G. A. Rodley, Nature, 207, 73 (1965).

成者。此符合下述論據，即 d^7 離子與任何其他 d^n（$1 \leq n \leq 9$）組態者相較，前者之配基場安定能，對四面體組態不利之程度小於對八面體者。[3a] 惟應注意者，此種論斷僅適用一金屬離子性質與他者之比較，不能用於評定任何特定離子組態之絕對安定度（參閱第836頁）。Co^{2+} 爲唯一常見之 d^7 離子。

因爲 Co^{II} 之四面體與八面體錯離子間，安定能差較小，如有數種例證中，同一配基具有兩型結構，且彼等達平衡狀況。[3b] 前曾論及（第167頁）有若干 $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ 與 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 平衡。又在 $[Co(NH_3)_4](ReO_4)_2$ 中亦有 $[Co(NH_3)_4]^{2+}$ 離子，但在所有其他例證中，則形成六氨離子 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$。

四面體錯離子 $[CoX_4]^{2-}$，通常係與單齒陰離子配基構成之，例如 Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-，N_3^-，OH^- 等，如與兩種此類配基及兩個中性配基聯合結合時，則形成 CoL_2X_2 型四面體錯合物。在有些例證中，與二齒單陰離子（bidentate mono anion）亦可形成四面體錯離子，例如與 *n*-alkylsalicylaldiminato 陰離子及較大之 β—二酮陰離子。若與立體妨礙較小之此類配基作用，則常有較高配基發生；因之，有 $[Co(N\text{-methylsalicylaldimine})_2]_2$ 二聚分子生成，[2b] 圍繞 Co 原子爲五配位（圖29-F-1）；而 $Co(acac)_2$ 則爲四聚分子，[4] 每一 Co 原子爲五配位，如圖29-F-2所示。

平面形錯離子係與數種二齒單陰離子所形成，例如：聯乙醯二基（dimethylglyoximate），胺基乙二酸基（aminooxalate），鄰胺基酚基等，以及第27-8節所討論之二硫配基。又數種中性二齒配基，亦可生成平面錯離子，惟已知（或有理由假設同時有陰離子作

[3a] A.B.Blake and F.A.Cotton, Inorg. Chem., 3, 5 (1964).

[3b] S.M.Nelson and T.M.Shepherd, J. Chem. Soc., 1965, 3284.

[4] F.A.Cotton and R.C.Elder, Inorg. Chem., 4, 1145 (1965).

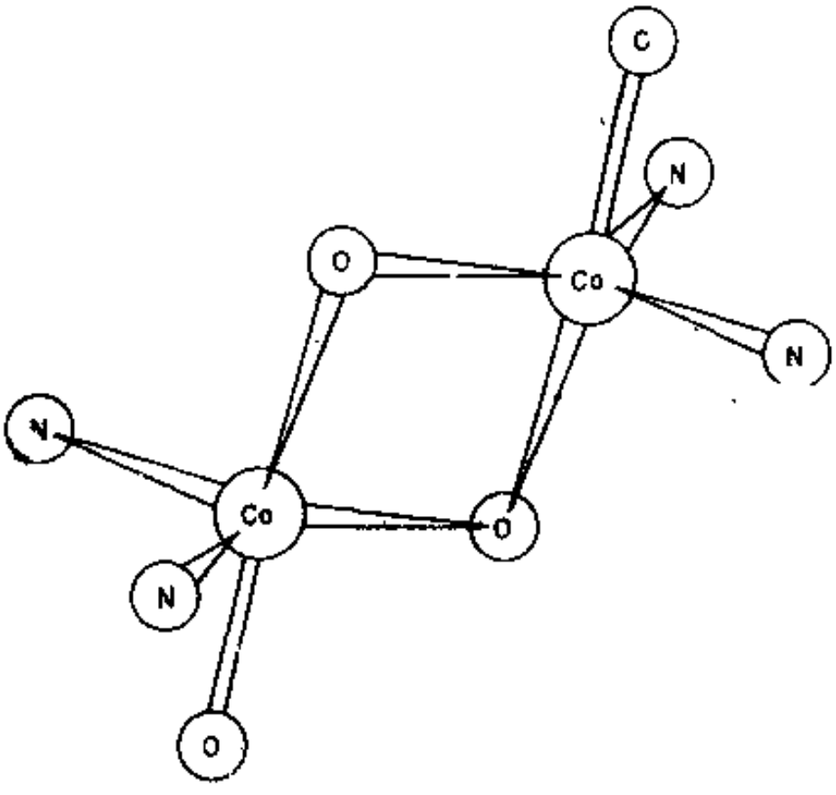


圖 29-F-1 〔Co(N-methylsalicylaldimine)$_2$〕$_2$ 之結構。每一 Co^{II} 被一個畸變三角雙角錐體配基原子所圍繞。Mn^{II} 及 Zn^{II} 等之錯合物皆有相同結構。

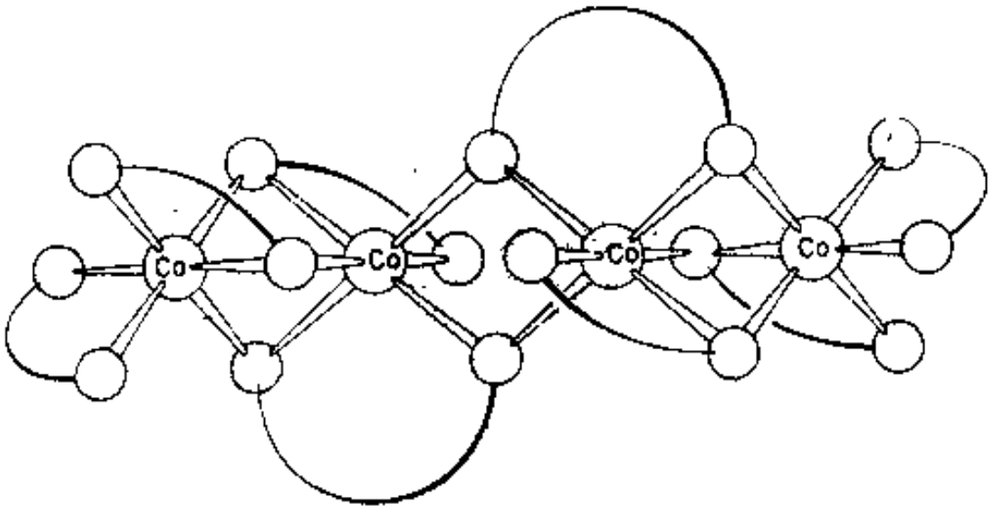


圖 29-F-2 Co(acac)$_2$ 之四聚分子結構簡示圖，未註記之圓圈代表氧原子，鉗形環以粗曲綫示之。

若干幅度之配位，故此等錯離子亦可視爲極度畸變之八面體。例如 $[Co en_2](AgI_2)_2$[5] 及 $[Co(CH_3SC_2H_4SCH_3)_2](ClO_4)_2$。[6] 與四齒配基爲雙—柳醛乙烯二亞胺離子（bis-salicylaldehyde-ethylenediminato ion）及紫質，亦可形成平面錯離子。

顯然某些 CoR_2L_2 類型（R應大）有機鈷（II）衍生物，亦爲平面者，X—射綫晶體學法曾證明 $Co(mesityl)_2(PEt_2Ph)_2$ 具此種結構。[7]

Co^{II} 化學之一重要特徵，爲在有錯合配基存在時，尤其含氮之供電子者，則 Co^{II} 極易被分子氧氧化。氧化爲正常 Co^{III} 錯離子，雖爲最終發生之作用，尤以有活性碳存在爲催化劑時，因中間產物之不穩定致速率增快，但氧之作用，正常係先生成 Co^{III} 之二核過氧物種。其機構之第一步爲 O_2 之配位作用（參閱第 429 頁），生成暫時的 Co^{IV} 物種，其繼與餘 Co^{II} 反應，轉變爲二核 Co^{III} 錯離子。於是 $CoCl_2$ 溶液在有氨存在時，可被空氣氧化爲棕色反磁性之錯離子 $[(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5]^{4+}$，以及在有 CN^- 存在時，可生成 $[(CN)_5Co(O_2)Co(CN)_5]^{6-}$。此等錯合物在乾燥固態時可相當安定，但常頗易被水及酸分解。較爲合理之假設，係彼等含有低自轉之五氨鈷（III）基，以過氧離子 O_2^{2-} 橋連之，將論述如後。

Co^{III} 之過氧錯離子有時能經一電子步驟（one-electron step）被氧化之，例如上述之五氨錯離子，可生成綠色 $[(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5]^{5+}$ 離子。此離子前曾被視爲含有 Co^{III} 及 Co^{IV}，但經 esr 及X—射綫對結構之研究。證明兩個鈷原子完全相同，並且其一個未對電子分佈于二者之情形亦相同，所以氧化態爲整數之規定，已

[5] A.B.P.Lever, J.Lewis and R.S.Nyholm, J.Chem. Soc., 1963, 2552.

[6] F.A.Cotton and D.L.Weaver, J.Amer.Chem.Soc., 87, 4189 (1965).

[7] P.G.Owston and J.M.Rowe, J.Chem. Soc., 1963, 3411.

無意義。關于未對電子之此種非局部性作用，亦可存在於其他對稱結構之多核錯離子中。此最好假設被氧化之物種亦含有 Co^{III} 離子，現以超氧離子（superoxide ion），O_2 橋連之。因之，圖 29-F-3 中 $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{5+}$ 離子內，O－O之距離爲 1.31A，接近超氧離子之 1.25A，而過氧離子O－O之距離爲～1.48A，較長頗多。[8]

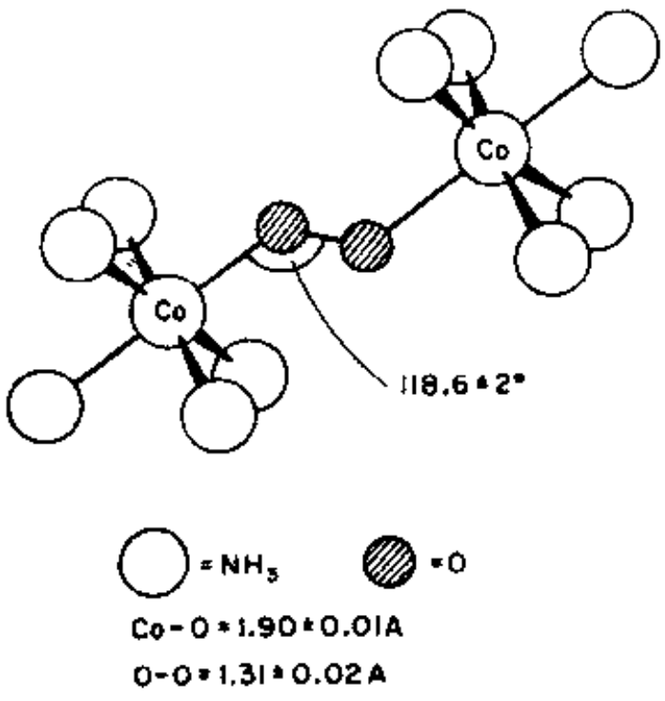


圖 29-F-3　$[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]SO_4(HSO_4)_3$ 中所發現之 $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{5+}$ 離子結構。

有一些鉗形配基，例如雙一柳醛乙烯二亞胺(bis salicylaldehyde-ethylenediimine），甘胺醯甘胺酸（glycylglycine），組織胺酸等，所構成之鈷（II）錯離子，在固態或溶液中，皆能被用作可逆性之氧載體（oxygen carrier），其氧加成物最好之表示法，似爲

[8] W. P. Schaefer and R. E. Marsh, J. Amer. Chem. Soc., 88, 178 (1966).

Co^{IV} 物種。[9]

最後須將鈷（II）氰體系予以論述之。加KCN於Co^{II}溶液，獲致一種暗綠色溶液，加乙醇可自其中沉澱一種紫色塩類。相信此紫色塩具有Co－Co鍵，並爲$K_6[Co_2(CN)_{10}]$。至於綠色溶液則無異議應含5－配位離子$[Co(CN)_5]^{3-}$，並與少量之$[Co(CN)_4]^{2-}$達平衡。設溶液吸收分子氫時，可生成黃色負氫離子之$[HCo^{III}(CN)_5]^{3-}$，但此離子與綠色離子，若靜置于溶液中，皆可進行性質複樣之變化。此等溶液令人感興趣之原因，爲彼等係共軛烯類（但不適用于非共軛者）氫化作用中，較有效催化劑之一；其反應中並保有丙烯類中間產物（參閱第954頁）。[10a] 其他物質如硝基苯及醛類亦能被還原之。又此種氰化物亦可與C_2F_4，C_2H_2，O_2，SO_2，$SnCl_2$ 等發生插入反應、生成之物種，例如：$[(CN)_5Co(SnCl_2)Co(CN)_5]^{6-}$。[10b]

29-F-4 鈷(II)化合物之電子結構，光譜及磁性

八面體配位。Co^{II}離子，具d^7電子組態，其在八面體配基場之基態，係弱場中爲$t_{2g}^5e_g^2$或強場中爲$t_{2g}^6e_g$。茲於圖29-F-4中，繪示Co^{II}在八面體場中能階圖之一部分。自圖中可看出，在八面體場達充分高時，源於自由離子^2G態之^2E態將變爲基態。然而，可估計出所需之配基場強頗高（$\Delta_o \geq 15{,}000\ cm^{-1}$）；因此，在光譜化

---

[9] L. H. Vogt, Jr., H. M. Faigenbaum and S. E. Wiberley, Chem. Rev., 63, 269 (1963); J. A. Connor and E. A. V. Ebsworth, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 6, 279 (1964).

[10a] J. Kwiatek and J. K. Seyler, J. Organomet. Chem., 3, 421, 433 (1965).

[10b] A. A. Vlcek and F. Basolo, Inorg. Chem., 5, 156 (1966).

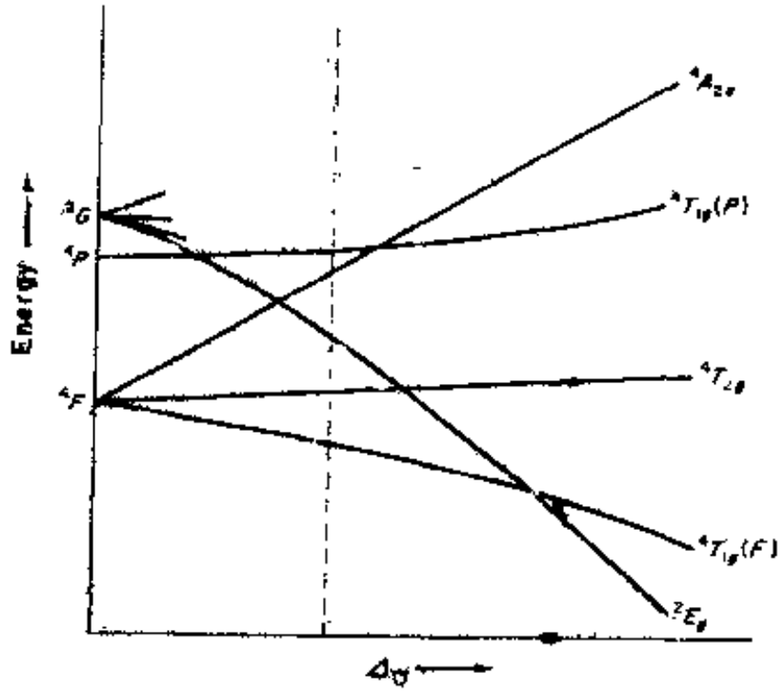


圖 29-F-4　d^7 離子（例如Co^{II}）在八面體場中部分能階圖。在充分高之場中 $^2E_g(G)$ 變爲基態，所有四綫態與之一併繪出。虛綫表示〔$Co(H_2O)_6$〕$^{2+}$ 之 Δ_o 位置。

學順序中，僅在其強端極遠處之配基，方能期望有低自轉八面體Co^{II}錯離子之生成。再者因爲 $t_{2g}^6e_g$ 組態有較大之雅恩—特勒畸變（第828頁），故不能期望眞正之八面體錯離子。事實上，此種情況複雜，所知不多；曾有報導稍少數錯離子，形似6—配位並具有一個未對電子，即〔$Co(NO_2)_6$〕$^{4-}$，〔$Co(diars)_2$〕$^{2+}$，〔$Co(triars)_2$〕$^{2+}$等，但未有一者之結構曾經詳細研究。而在與CN^-及CH_3NC等配基之一些例證中，則不能獲致簡單之八面體錯離子。就與CH_3NC而論，可得兩種化合物，彼等實驗式皆爲$Co(CNH_3)_3(ClO_4)_2$。其一者爲黃色，反磁性，並曾證明其含有二聚陽離子〔$(CH_3NC)_5Co—Co(CH_3NC)_5$〕$^{4+}$，且與$Mn_2(CO)_{10}$（第877頁）爲等電子及同結構。[11] 另一化合物係黃色者在溶液中所變成，爲藍色，具有一個

[11] F.A.Cotton, T.G.Dunne and J.S.Wood, Inorg. Chem., 3, 1495 (1964).

未對電子。因其太不安定，致不能作結構測定，但推測爲一種5—配位錯離子。又上節所述之 $K_6[Co_2(CN)_{10}]$ 及 $[Co(CN)_5]^{-3}$ 推測與此相似。

鈷（Ⅲ）之高自轉八面體化合物磁矩，約自4.7BM至5.2BM，因此 Co^{III} 爲三個未對電子，最高自轉磁矩僅3.89BM，故此種化合物必有極高之軌域貢獻。此應歸因於 $^4T_{1g}$ 基態之三重軌域同能性（three-fold orbital degeneracy），並能應用詳細之配基場理論而獲定量之了解。

自圖29-F-4亦可看出，八面體配位之 Co^{II} 離子應有三個自轉許可 $d-d$ 過渡（spin-allowed d-d transition），即自基態 $^4T_1(F)$ 至 $^4T_{2g}$，$^4A_{2g}$，$^4T_{1g}(P)$ 等態。圖29-F-5中曲綫 A 顯示六水合鈷（Ⅱ）離子之可見吸收光譜。此光譜頗弱且在藍色部分，於是，堪解釋水合鈷離子爲淡品紅色之原因。

此可見之吸收譜帶係由于 $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ 過渡，在高頻率處之肩部係 $^4T_{1g}(P)$ 態中自轉—軌耦合之結果。至於 $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ 過渡出現於8350 cm^{-1}（1200mμ 未繪于圖29-F-5中）。應用此二種認定，以及對四綫態能量作適當之代數學處理，可計算得 $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ 過渡，應出現於能量恰稍低於 $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ 譜帶（～560mμ）之處。然而，由于 $^4A_{2g}$ 態導自 $t_{2g}^5e_g^2$ 組態，而 $^4T_{1g}(F)$ 態則主要導自 $t_{2g}^5e_g^2$ 態，故 $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ 過渡本質上爲2—電子程序。基於此原因，其將較其他過渡爲弱（約弱～10^{-2}）。此種弱性象以 $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ 譜帶之窄，以致 $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ 過渡不能顯現。

四面體配位。 四面體 Co^{II} 之能階圖，在性質方面與 Cr^{III} 者相同（見表26-3），已繪列於圖29-C-2中。自此圖可悉四面體 Co^{II} 錯離子，不論配基場強如何，皆必須爲高自轉。類似之相同結論，亦

可用簡單軌域佔位推斷而獲致之。

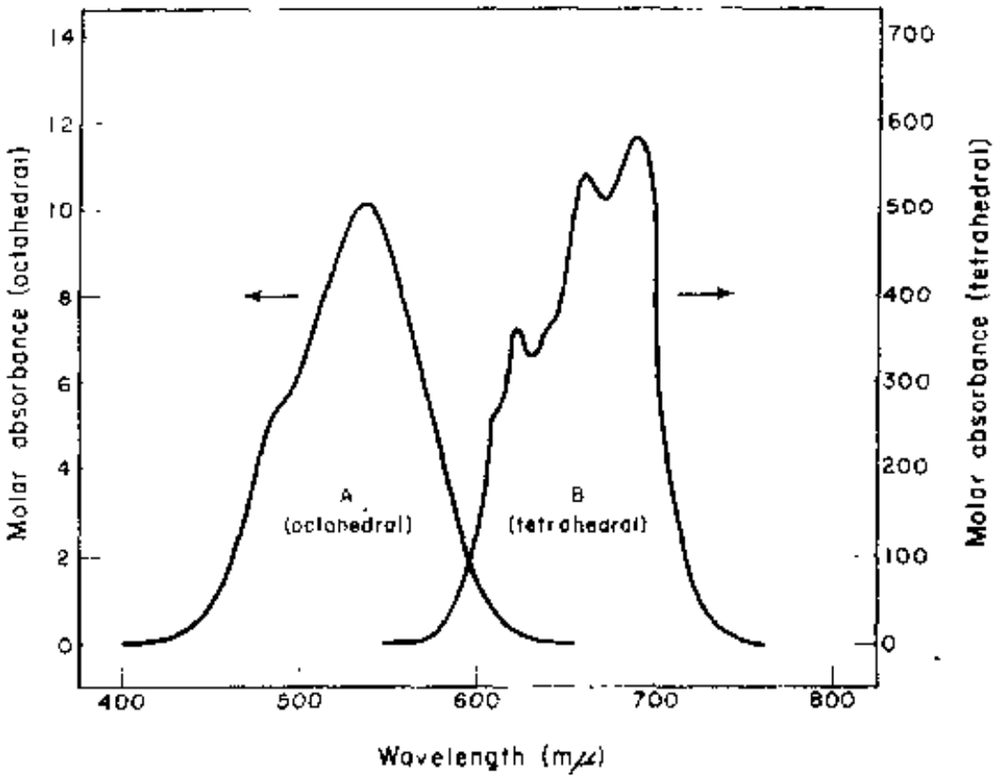


圖 29-F-5　$[Co(H_2O)_6]^{2+}$（曲綫A）及 $[CoCl_4]^{2-}$（曲綫B）之可見光譜圖。左邊之莫耳吸收度係屬於曲綫A者，右邊則屬於曲綫B者。

圖 29-F-5 中曲綫B表示 $[CoCl_4]^{2-}$ 離子之可見光吸收光譜。此錯離子可爲四面體物種之代表。此種吸收位于光譜之紅色部分，其光度遠較 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 離子之吸收爲強。足以解釋此離子以及其他Co(II)錯離子爲深藍色之原因。此種吸收帶源於 $^4A_2$ 基態過渡至 $^4T_1(P)$ 態。自轉一軌耦合可促成細分結構，因此種耦合既可自行將 $^4T_1(P)$ 態分開，又許可過渡至相鄰之貳綫態獲致相當光度故也。至於其他過渡如 $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 及 $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ 等，則皆在可見光區之外；前者之許多例證中其譜約在 3000 ～ 5000 cm^{-1}，但由于軌域選擇定則（orbital selection rule）致本質較弱，甚少顯現。然而

後者通常見於4000～8000 cm^{-1} 區域。[12]

四面體Co^{II}離子具有$^4A_2$爲基態，其雖無內涵之軌域角動量，但其磁矩則相當的高於最大自轉值（3.89BM），係在4.4至4.8BM範圍。對此有一種解釋，爲晶體場最早成功之解釋之一（適拉卜與培納（Schlapp and Penny），1932年）。依第一因次微擾理論（first order perturbation theory）證示自轉—軌耦合促使$^4T_2$態（原與基態相距Δ_t）混入基態。因之發生軌域角動量，使實際磁矩μ，大於最大自轉磁矩μ_{so}，其定量之表示法：

$$\mu = \mu_{so} - \frac{15.59\lambda'}{\Delta_t} = 3.89 - \frac{15.59\lambda'}{\Delta_t}$$

式中λ'代表錯離子中自轉—軌耦合常數之有效數值（λ'小於自由離子值λ，請參閱第846頁），規定爲負量。所以對μ_{so}之補正爲正值。由于λ'自某錯離子至另者，僅極小改變，故軌域貢獻之大小約爲Δ_t之反函數（inverse function），亦即約爲光譜化學順序中配基位置之反函數。茲將數種CoX_4^{2-}錯離子之磁矩，依X在光譜化學順序先後，列舉如下：CoI_4^{2-}，4.77BM；$CoBr_4^{2-}$，4.9BM，$CoCl^{2-}$，4.59BM；$Co(NCS)_4^{2-}$，4.40BM。又數種其他普通類型之錯離子，例如八面體之Cr^{III}及Ni^{II}，在原理上性質相同，但因Δ_o值相當大，致圖樣欠清晰。

四方及四邊形錯離子。關於此等錯離子電子結構之詳情，實際上所知極少。所有正方形及不規則四邊形錯離子，皆爲低自轉類型，具有一個未對電子。然而，對於磁矩有極大之軌域貢獻，以致在室溫時此等化合物之有效磁矩，約在2.4—2.8BM範圍。堪注意者，爲有報導認爲Co^{II}有高自轉正方錯離子存在，且曾論述一些化合物。但隨

---

[12] F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame and M. Goodgame, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4690 (1961).

後發現所有此種報導，皆欠正確或乏根據。

29-F-5　鈷(Ⅲ)，d^6,錯離子

鈷（Ⅲ）之錯離子爲數極夥。因彼等通常可緩慢（但並不太慢）進行配基互換反應，故自維納及約根森（Werner and Jorgensen）時代已獲廣泛研究，吾人對於八面體錯離子之異構性，反應模式以及通性等，大部分知識皆源子 Co^{III} 錯離子之研究。所有已知之 Co^{III} 錯離子皆爲八面體，曾於第五章中列舉頗多代表性者，作爲一般討論之例。Co^{III} 及 Cr^{III} 等之錯離子在許多方面極爲相似。然而，在雜聚鎢酸塩（heteropolytungstate）中，已知有四面體之 Co^{III} 。

Co^{III} 對于含氮之電子供體，顯示有特別之親和力，故其錯離子之大部分，包含氨及胺，例如乙二胺，硝基，氮一鍵結之 SCN 基（nitrogen-bonded SCN group）等。亦含有鹵離子及水分子等。一般而論，此等錯離子皆以數步驟合成之，開始爲水合 Co^{II} 離子溶液被氧化，標準之氧化劑爲分子氧或過氧化氫，並常在有配基存在時，使用表面催化劑如活性炭。例如，一種鈷（II）塩類 CoX_2（X＝Cl，Br，NO_3）之溶液中，含有氨及相應之銨塩並一些活性炭，當通以急劇之空氣流時，可獲得六氨塩之良好產率：

$$4CoX_2 + 4NH_4X + 20NH_3 + O_2 = 4[Co(NH_3)_6]X_3 + H_2O$$

在無活性炭存在時，則常發生取代作用，例如 $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ 及 $[Co(NH_3)_4(CO_3)]^+$ 等，同理，一溶液中含有 $CoCl_2$，乙二胺以及相當量之 en·HCl 等三者，被空氣氧化時，可生成氯化叁（乙二胺）鈷（Ⅲ）（tris（ethylenediamine）cobalt（Ⅲ）chloride），

$$4CoCl_2 + 8en + 4en \cdot HCl + O_2 = 4[Co(en)_3]Cl_3 + 2H_2O$$

然而，在酸性溶液中，用氯化氫有相似之反應，則生成綠色之反一二氯雙（乙二胺）鈷（III）（trans-dichloro bis (ethylendiamine) cobalt (III)）離子。爲 trans-$[Co\,en_2Cl_2][H_5O_2]Cl_2$ 塩，熱之能失去HCl。此種反位異構物在90—100° 蒸發其中性水溶液時，可異構化爲紅色消旋順位異構物（racemic cis-isomer）。順位及反位異構物，在水中加熱時二者皆能水合之。

$$[Co(en)_2Cl_2]^+ + H_2O = [Co(en)_2Cl(H_2O)]^{2+} + Cl^-$$

$$[Co(en)_2Cl(H_2O)]^{2+} + H_2O = [Co(en)_2(H_2O)_2]^{3+} + Cl^-$$

又改以其他陰離子溶液處理時，則轉變爲其他 $[Co(en)_2X_2]^+$ 物種例如：

$$[Co(en)_2Cl_2]^+ + 2NCS^- = [Co(en)_2(NCS)_2]^+ + 2Cl^-$$

此數反應，對於 Co^{III} 錯離子與含氮配基之種廣泛化學，可用作例釋。

Co^{III} 除有許多單核氨錯離子（mononuclear ammine complex）外，另有多核（polynuclear）氨錯離子，其中常以OH^-，O_2^{2-}，NH_2^-，NH^{2-} 等基爲搭橋。其典型錯離子爲$[(NH_3)_5Co—O—O—Co(NH_3)_5]^{4+}$（第1071頁），$[(NH_3)_4Co(OH)_2Co(OH)_2Co(NH_3)_4]^{3+}$，$[(NH_3)_4Co(OH)(NH_2)Co(NH_3)_4]^{4+}$等。

自然界有一種重要之 Co^{III} 錯合物，即維生素 B_{12}。此種酶含有有鈷離子，係在類紫質（porphyrin-like）環上，並以四個氮原子，至於八面體中第五位置則爲一個腺嘌呤（adenine）之氮所塡充。其第六位置常爲CN^-離子，此一離子似爲酶素之活躍部分，故佔此位置之配基爲可變者。[18] 在輔酶中此處配基爲一個烷基（亦見於第787頁所論述）。

其他若干重要 Co^{III} 錯離子，爲六氰錯離子$[Co(CN)_6]^{3-}$，氧配位錯離子類，如乙醯丙酮鈷（III）（cobalt(III) acetyloce-tonate），以及叁（草酸）鈷（III）陰離子之塩類等等。另有若干證

[18] R. Bonnett, Chem. Rev., 63, 573 (1963); J. M. Pratt and G. Thorp, J. Chem. Soc., 1964A, 187.

據，顯示所謂亞硝酸基鈷（III）（cobaltinitrite），$[Co(NO_2)_6]^{3-}$係存在於溶液中之亞硝酸基及硝基物種之混合物。

29-F-6　鈷(Ⅲ)錯離子之電子結構

自由鈷（III）離子 d^6 之能階圖，在性質方面與鐵（II）者相同（見第1054頁）。然而，關於Co^{III} 者，其源於自由離子高能單綫態，所生之 $^1A_{1g}$ 態，能量降低極速，在Δ爲極低值時，即越過 $^5T_{2g}$ 能態。因之，所有已知之Co^{III} 錯離子，甚至包含 $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ 及 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$，皆爲反磁性基態；僅有一例外，即 $[CoF_6]^{3-}$，其爲順磁性，具有四個未對電子。

Co^{III} 錯離子之可見光吸收光譜，可預期其含有自 $^1A_{1g}$ 基態至其他單綫態之諸種過渡。Co^{III} 之整個能階圖樣，雖未詳悉，但在正八面體Co^{III} 錯離子之可見光譜中，所發現之兩個吸收譜帶，代表達上部態（upper states）$^1T_{1g}$ 及 $^1T_{2g}$ 之過渡。在CoA_4B_2 類型之錯離子中，其能以順位及反位組態存在，已知有些光譜特徵，可用于檢定係順位或反位組態，如圖 29-F-6所示。關于正八面體Co^{III} 錯離子譬如$[Co(en)_3]^{3+}$，其能階圖可繪如圖 29-F-7b，兩吸收帶發現于可見光之～20,000 及～28,000 cm^{-1}。當六個配基中有兩個被相異配基所取代時，八面體對稱性之降低促使兩上部態發生岐裂。理論證示 $^1T_{1g}$ 態無可見之岐裂，而 $^1T_{2g}$ 態之岐裂，反位化合物當強於順位者，至少達兩倍於順位者，此種結果繪示於圖 29-F-7a 及 29-F-7b 中。又因順異構物缺乏對稱中心，設兩異構物之吸收強度有任何

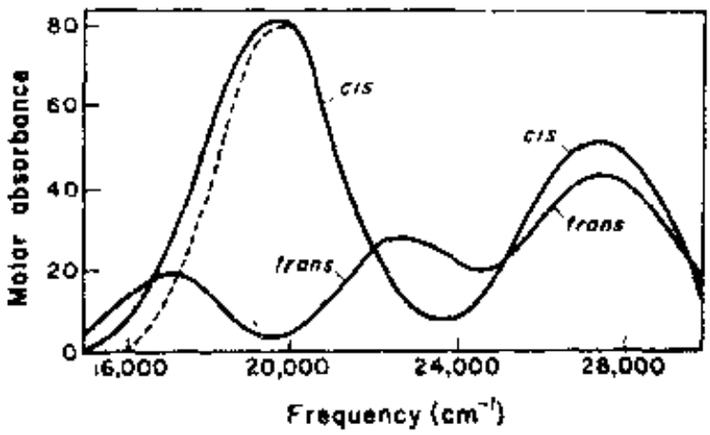


圖29-F-6　cis-及 trans-$[Co(en)_2F_2]^+$之可見光譜圖。若譜帶完全對稱時，順異構物 $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ 譜帶之低頻率部分以虛綫表示之。圖中之欠對稱係 $^1T_{1g}$ 態之稍爲岐裂所致。

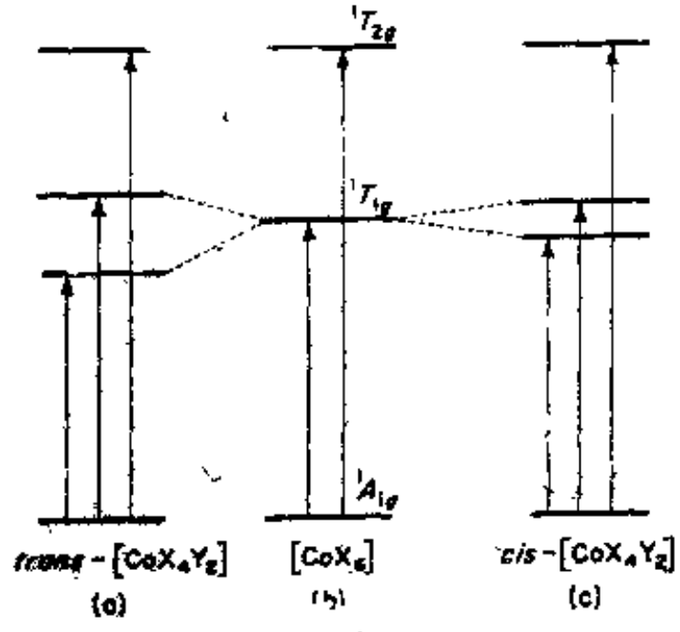


圖29-F-7　與八面體Co^{III} 錯離子所呈吸收度有關係之能階過渡圖（未計及比例）。圖中間之(a)爲正八面體錯離子$[CoX_6]$之諸能階。(b)及(c)表示兩個X配基被兩個Y配基取代，所造成之岐裂。

差別時，則可預期順異構物，將有較大之強度。在圖 29-F-6 中可看出此種預言，可被 cis 及 trans-$[Co(en)_2F_2]^+$ 之光譜，定性上予以良好證明。經較廣泛之研究，證明 $[CoA_4B_2]$ 及 $[CoA_2B_4]$ 兩類型錯離子中，A 與 B 兩配基在光譜化學順序之位置，僅祇稍有差別，即可測得此種性質。因之，對於 Co^{III} 錯離子之順及反異構物之驗證，光譜可提供有用之準據。

29-F-7　四價鈷，d^5

此類化合物甚少，且均乏較佳之了解。曾有文獻謂 Cs_2CoCl_4 之氟化作用可生成 Cs_2CoF_6，其晶體結構與 Cs_2SiF_6 同形，磁矩爲 2.9BM。然此一數值不易解釋，因 Co^{IV} 離子應有一個或五個未對電子之故；此一化合物可視爲需要進一步了解特性者。強氧化劑（例如 Cl_2）作用於 Co^{II} 之強鹼性溶液所生成之物質，相信爲含水 CoO_2，至少有一部分爲此物質，但關於其特性則所知甚少。曾有報導 Ba_2CoO_4 爲一種紅棕色物質，可在 1050° 時氧化 $2Ba(OH)_2$ 及 $2Co(OH)_2$ 之混合物而製得。亦有文獻謂 Co^{IV} 有一種複聚鉬酸塩，即 $3K_2O \cdot CoO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot 6\frac{1}{2}H_2O$。然皆未作進一步之研究。現時似因 Co^{IV} 太不安定，致其化學甚欠廣泛。

29-F-8　鈷(Ⅰ)，d^8 錯離子

現僅少數此類化合物爲已知，且皆爲含 π 一酸類配基者。Co^I 之配位數特質似爲 5，依所有可採信之證據，顯示其配位多邊體以三角

雙角錐體爲優先。然而有數種例證中，亦可形成八面體及正方角錐體錯離子。八羰二鈷與異腈類反應，可生自身氧化還原爲Co^{I}及Co^{-I}：

$$Co_2(CO)_8 + 5RNC = [Co(CNR)_5]^+[Co(CO)_4]^- + 4CO$$

此方程式所示生成物爲離子本性，可由下列反應製得相同物質，而獲得確證：

$$Na[Co(CO)_4] + [Co(CNR)_5]ClO_4$$
$$= [Co(CNR)_5][Co(CO)_4] + NaClO_4$$

關于$[Co(CNR)_5]^+$陽離子之塩類，如上述之過氯酸塩，皆可由過量異腈作用於Co^{II}塩而製備之。或先製備$Co(CNR)_4X_2$化合物，再以RNC還原以製之，亦可用其他還原劑，例如N_2H_4，$S_2O_4^{2-}$，活潑金屬等等。

在$[Co(CNCH_3)_5]ClO_4$中，陽離子結構爲三角雙角錐體。[14]

在極性溶劑中及昇高溫度時，三苯膦（triphenylphosphine）與八羰二鈷反應，以下列自身氧化還原作用，生成$[Co(CO)_3(Ph_3P)_2]^+$陽離子：

$$Co_2(CO)_8 + 2Ph_3P = [Co(CO)_3(Ph_3P)_2^+]^+[Co(CO)_4]^- + CO$$

然而在低溫（～0°）時及在非極性溶劑中，則生成羰鈷之眞實取代物$[Co_2(CO)_6(Ph_3P)_2]$。上式中$[Co(CO)_3(Ph_3P)_2]^+$之結構，經紅外光譜之研究，證明爲三角雙角錐體，膦類位于尖頂。

$[Co\,phen_3](ClO_4)_2$在乙醇中及－5°時被硼氫化物還原之，生成$[CoPhen_3]ClO_4$。[15]

一種瓜形亞磷酸塩（melon-shaped phosphite），$P(OCH_2)_3CCH_3$

---

[14] F.A.Cotton, T.G.Dunne and J.S.Wood, Inorg.Chem., 4, 318 (1965).

[15] N.Maki, M.Yamagami and H.Itatani, J.Amer.Chem.Soc., 86, 514 (1964).

有良好之π—酸性，可產生數種Co^{I}化合物；當與Co^{II}過氯酸塩反應時，行自身氧化還原反應，生成$[Co^{III}L_6](ClO_4)_3$及$[Co^{I}L_5]ClO_4$，此處L代表亞磷酸塩類配基（phorphite ligand）。又$[Co^{I}L_5]NO_3$亦曾製得之。二種Co^{I}化合物皆爲黃色反磁性固體，並爲1：1電解質。[18]

有數種例證中，Co^{II}錯離子加NO，所形成之物質，習慣規定爲$NO^{+}—Co^{I}$錯合物。例如$Co(S_2CNEt_2)_2NO$及$Co(acac)_2NO$，前者之結構曾經X—射綫研究，證明爲正方角錐體。

亦有報導謂Co^{II}在含有CN^{-}之強鹼性溶液中被CO還原，生成$[Co(CN)_3CO]^{2-}$：

$$2Co^{2+} + 3CO + 6CN^{-} + 4OH^{-} = 2[Co(CN)_3CO]^{2-} + CO_3^{2-} + 2H_2O$$

29-G　鎳

第一過渡系諸元素之較高氧化態、其安定性逐漸降低之傾向，至鎳仍繼續之。故在鎳之一般化學中，僅Ni^{II}存在；惟Ni^{III}及Ni^{IV}亦可存在于某些氧化物體系及少數錯離子中。至於鎳（O）及鎳（I）化合物亦甚稀少。雖然僅一種氧化態爲常見者，但鎳之化學並不簡單，蓋因種種結構（即八面體，四面體，正方形等）能作複襍之互變，亦能共用配基原子，形成聚合物之故。

茲將鎳之氧化態及立體化學，彙列於表29-G-1中。

---

[18] J.G.Verkade, et al., Inorg. Chem., 4, 950 (1965) 及其所列參攷文獻。

表 29-G-1　鎳之氧化態及立體化學

氧化態	配位數	結構	舉例
Ni^{-1}	4?	?	$[Ni_2(CO)_6]^{2-}$
Ni^0	4.	四面體	$Ni[PF_3)_4$, $[Ni(CN)_4]^{4-}$, $Ni(CO)_4$
Ni^I, d^9	4?	?	$K_4[Ni_2(CN)_6]$
Ni^{II}, d^8	4[a]	正方形	$NiBr_2(PEt_3)_2$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$
	4[a]	四面體	$NiCl_4^{2-}$, $NiCl_2(PPh_3)_2$
	5	正方角錐體(?)	$[Ni(CN)_5]^{3-}$
	5	三角雙角錐體	$[NiX(QAS)]^+$, $[NiP\{CH_2CH_2CH_2AsMe_2\}_3CN]^+$
	6[a]	八面體	NiO, $[Ni(NCS)_6]^{4-}$, $KNiF_3$, $Ni(DMGH)_2$,[b] $[Ni(dipy)_3]^{2+}$
Ni^{III}, d^7	?	?	$Ni_2O_3 \cdot 2H_2O$
	5	三角雙角錐體	$NiBr_3(PEt_3)_2$
	6	八面體	$[Ni(diars)_2Cl_2]^+$
Ni^{IV}, d^6	6	八面體	K_2NiF_6, $[Ni(diars)_2Cl_2]^{2+}$

[a] 最常見態。　[b] 氮原子以正方形圍Ni,並有長Ni—Ni 鍵。

29-G-1 元 素

鎳在自然界主要與砷、磷、硫等結合存在之。例如，針鎳礦（millerite）NiS 及紅色鎳礦石主要含 NiAs。在彼等澱積中並含有 NiSb，$NiAs_2$，NiAsA 或 NiSbS。商業上最重要之澱積物，爲矽鎳礦（garnierite），係一種成分可變之鎂鎳矽酸塩；又某些鐵礦如磁硫鐵礦（Pyrrhotite）（Fe_nS_{n+1}）含鎳 3－5%。至於自然界元素態鎳，在許多流星中發現鐵鎳合金，又地球中心區域相信含相當量之鎳。鎳之冶煉甚爲複襍，且對於不同礦石其冶煉方法常改變甚大。一般而論，先將礦石轉變爲 Ni_2S_2，繼在空氣中煅燒生成 NiO，再以碳還原而獲金屬鎳。至於高純度之鎳，則以羰冶法（carbonyl process）製備；用一氧化碳在平常壓力及 50° 時與不純之鎳作用，或在較強之情況下與鎳銅坯（nickel-copper matte）作用，生成揮發性之 $Ni(CO)_4$，再於 200° 時熱分解而獲得純度 99.90-99.99%之金屬鎳。

鎳爲銀白色，具金屬之典型性質。導熱及導電皆良好（二者均約爲銀之～15%），m 1452°。其能被抽絲，輾薄、鍛煉、磨光等處理，當此金屬甚爲密緻時，在平常溫度下對於空氣及水之侵蝕，抵抗力甚強，故常被電鍍爲保護層。其亦爲鐵磁性，但不如鐵之甚。極細之粉狀鎳對於空氣有反應性，在某些狀況下且具有畏火性。

此金屬有適度之正電性，

$$Ni^{2+} + 2e = Ni \qquad E^0 = -0.25\ v$$

易溶於稀礦酸。但與鐵類似，不溶于濃硝酸，因濃酸能使其變鈍化故也。

29-G-2 二價鎳d^8之化學

二價態鎳可形成極廣泛之一系列化合物。在鎳之水溶液化學中，此爲唯一之重要氧化態，在非水化學中，除少數特殊之鎳錯合物不爲二價態外，Ni^{II}亦爲其唯一之重要氧化態。

二元化合物。氧化鎳（II）爲一種綠色固體，具有岩塩結構。加熱鎳（II）之氫氧化物，碳酸塩、草酸塩、硝酸塩等，皆可生成NiO。不溶于水但易溶于酸類。

氫氧化物。$Ni(OH)_2$，可於Ni^{II}塩類水溶液中，加鹼金屬氫氧化物而澱出之；爲容積頗大之綠色膠凝體，長期靜置之可變爲晶體。其$K_{SP}=2\times10^{-15}$，但易溶於酸，亦易溶于氨水，因構成氨錯離子之故。其晶形物質爲明確之氫氧化物，與第一過渡系其他二價金屬之氫氧化物類似，具有$Mg(OH)_2$型之結構。$Ni(OH)_2$極微（甚或無）兩性之傾向，亦無任何鎳（II）酸塩之製出。

加硫離子於鎳（II）離子之水溶液中，生成黑色NiS沉澱。起初其可任意溶于酸中，但類似CoS，當暴露於空氣中，甚快變爲不溶性，因被氧化爲Ni(OH)S之故。

鹵化物。鎳（II）之四種鹵化物皆爲已知，彼等之製法，除氟化物最好爲加熱複塩$(NH_4)_2NiF_4$外，餘皆可由元素直接反應之。所有鹵化物皆溶于水（氟化物僅適度溶解）；彼等自水溶液中能結晶出六水合物，惟氟化物爲$NiF_2\cdot3H_2O$。較低之水合物可加熱或靜置彼等而得之。

加CN^-離子於Ni^{II}水溶液中，可獲氰化物沉澱爲一種綠色水合型態。於180－200°加熱此種水合物，即轉變爲黃棕色無水之溶液

$Ni(CN)_2$。前獲之綠色沉澱易再溶于過量CN^-，形成黃色之$[Ni(CN)_4]^{2-}$離子，此離子之許多水合塩類可自此種溶液中結晶之，例如$Na_2[Ni(CN)_4]\cdot 3H_2O$。在強氰化物溶液中，有更多之$CN^-$被取用，生成紅色$[Ni(CN)_5]^{3-}$離子，但此種弱錯離子僅能存在於溶液中，如欲沉澱此離子時，僅能生成$[Ni(CN)_4]^{2-}$之塩類。紅外光譜之研究，顯示$[Ni(CN)_5]^{3-}$爲正方角錐體（C_{4v}）。[1] 硫氰化鎳（II）亦屬已知，可濃縮下列反應之綠色溶液而製得，爲黃棕色（可能已水合）沉澱。

$$NiSO_4(aq)+Ba(SCN)_2(aq)=BaSO_4(s)+Ni(SCN)_2(aq)$$

鎳（II）離子與過量SCN^-可形成錯離子，$[Ni(CNS)_4]^{2-}$及$[Ni(CNS)_6]^{4-}$，彼等皆可分離出晶形錯塩。

其他二元鎳（II）化合物。鎳與種種非金屬如P, As, Sb, S, Se, Te, C, B 等皆能直接反應生成二元鎳化合物，可能皆含Ni^{II}，但並非皆爲化合比量者。鎳與氮似可形成Ni_3N。又極細之鎳粉雖可吸收相當量之氫，但其氫化物之存在尚未能確定。

含氧酸之塩類。已知之此種塩類，爲數甚多。彼等之存在通常大都爲水合物，例如：$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$, $NiSO_4\cdot 7H_2O$。大多數皆溶于水，惟碳酸塩$NiCO_3\cdot 6H_2O$及磷酸塩$Ni_3(PO_4)_2\cdot 7(?)H_2O$爲例外，前者係加鹼金屬之碳酸塩於$Ni^{II}$溶液而沉澱之。

六水合鎳（II）離子。未含有強錯合劑之Ni^{II}水溶液中，即含有$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$離子。又此離子亦存在于一些水合鎳（II）塩中，例如$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$, NiSO, $NiSO_4\cdot 6H_2O$, $NiSO_4\cdot 7H_2O$ $Ni(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$等。但$NiCl_2\cdot 6H_2O$則無之，而係含有trans-$[NiCl_2(H_2O)_4]$單元。其水合離子猶如一般鎳（II）錯離子，甚具

---

[1] J. S. Coleman, H. Peterson, Jr., and R. A. Penneman, Inorg. Chem., 4, 135 (1965).

易變性。

29-G-3 鎳(Ⅱ)錯離子之立體化學及電子結構

鎳(Ⅱ)能構成甚多錯離子，主要結構類型爲八面體，四面體，正方形等。然而 Ni^{II} 錯離子有一特性，即在此等結構之間常存之複雜之平衡，通常與溫度有關，有時亦與濃度有關。本節中吾人將分別論述八面體，四面體，正方形等錯離子之特質，所用作例證之主要化合物，皆爲完全以一種類型或他種類型存在者。在次節中，吾人將論述此三種主要類型間之組態平衡，藉以說明 Ni^{II} 錯離子之所謂“不正常”性行之大部分。

八面體錯離子。鎳(Ⅱ)之最大配位數爲 6。有相當多之中性配基(尤以胺類)，能取代八面體 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 離子中全部或部分水分子，生成錯離子例如 trans-$[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4](NO_3)_2$，$[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$，$[Ni(en)_3]SO_4$ 等等。此種氨錯離子本性爲藍或紫色，與六水合鎳離子之鮮綠色，顯然不同。此係因爲 H_2O 配基被光譜化學順序中較強之配基取代時，吸收譜帶發生移動之故。圖 29-G-1 中 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 及 $[Ni(en)_3]^{2+}$ 之光譜能說明此種關係。此等光譜可參照 d^8 離子之能階圖(第 821 頁圖 26-14)，甚易解釋之。自圖 29-G-1 可看到有三個自轉一許可過渡。且各光譜中皆有三個譜帶如表 29-G-2 所列示。八面體鎳(Ⅱ)錯離子光譜之特性，如 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 及 $[Ni(en)_3]^{2+}$ 所列示者，係譜帶之莫耳吸收度皆在範圍(1－100)之低端，關于第一過渡系八面體錯離子通常在 1 與 10 之間。至於 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 光譜中部譜帶之岐裂，係由于自轉－軌偶合，將 $^3T_{1g}(F)$ 及 ^1E_g 態混合，此二態在 H_2O

所致之Δ_o之處，能量極爲接近；但在3 en之強場中，彼等相距之遠，使不能發生有效之混合。

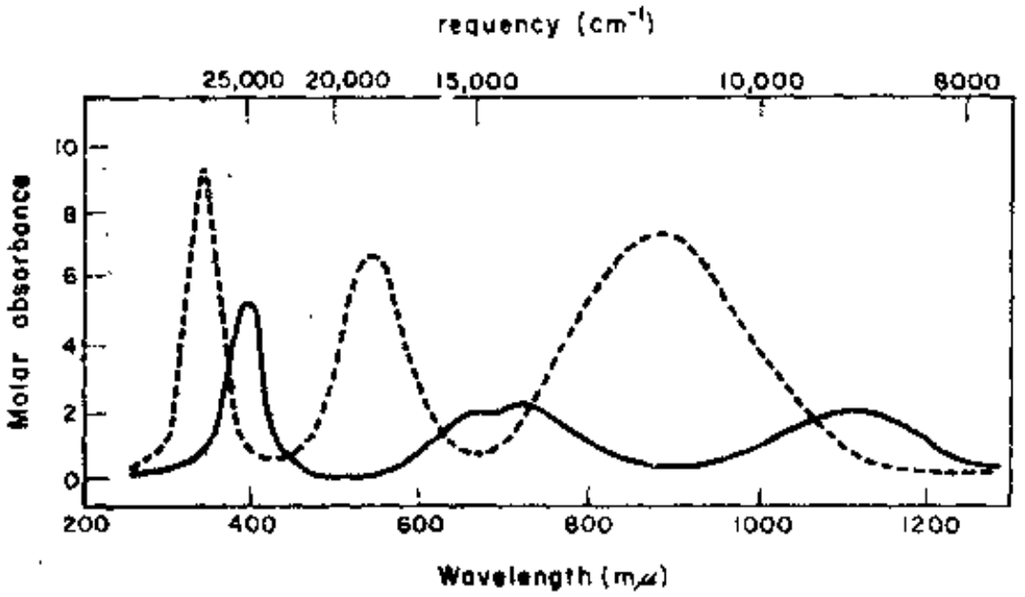


圖29-G-1　$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$（——）及$[Ni(en)_3]^{2+}$（……）之吸收光譜圖。

表29-G-2　八面體鎳（II）錯離子之光譜

（譜帶之近似位置，cm^{-1}）

過　　渡	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$[Ni(en)_3]^{2+}$
$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	9,000	11,000
$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	14,000	18,500
$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	25,000	30,000

磁性方面，八面體鎳（II）錯離子之性質相當簡單，自簡單之d軌域分開圖（第809頁）及能階圖（第821頁），可悉彼等應有兩個未對電子，並發現其磁矩依軌域貢獻而定，恒在2.9與3.4BM範圍。對於此種定則之一種可能例外，爲反磁性之$[Ni(diars)_3]^{2+}$。

此可能由于在極強之配基場中（如diars 配基所致），自 d^7s 或 d^7p 組態之一種拉塞爾—桑德士態，所得之單綫能階降落變爲基態之故。

五配位錯離子。關於鎳（II）與多齒配基所成之五配位錯離子，現已知多種。此等配基如 $N(CH_2CH_2NMe_2)_3$，[2a] $P(CH_2CH_2CH_2AsMe_2)_3$，$P(o\text{-}C_6H_4SMe)_3$（縮寫TSP）等。例如，[2b] 後者可生成 $[NiTSPX]^+$（X＝Cl，Br，I，CNS）及 $[NiTSPL]^{2+}$（L＝PPh_3，PPh_2Me，硫脲）類型之錯離子。彼等爲反磁性，具有特殊之電子光譜。其立體化學顯示爲三角雙角錐體，且X—射綫之研究證明此兩種例證中，皆爲此種結構。

四面體錯離子。約至 1959 年以前之文獻，極少關於此類化合物之可靠教導。然而，嗣後則常有四面體錯離子之製備以及確實證明之報導。其有數種化合比量之類別，主要者爲 NiX_4^{2-}，NiL_2X^-，NiL_2X_2，$Ni(L-L)_2$ 等。此處X代表鹵素。L 代表一個中性配基，例如胺、膦、胂、氧化膦，氧化胂等；L—L 代表負一價雙齒鉗形物例如柳醛二亞胺離子，爲甚大之氮—取代物（N-substituent）。[3a] 四面體鎳（II）錯離子有三種共同之特性。[3b]

第一、彼等之光譜有二特徵。實際上，所有四面體錯離子由于在可見光範圍之紅色部分，有一吸收帶存在，故爲一種顏強之藍色。此可在 $[Ni(Ph_3AsO)_2Br_2]$ 之光譜中見之（圖 29-G-2）。又在7000—8000 cm^{-1} 附近另有一個第二吸收帶。茲於圖 29-G-3 中，繪示 d^8 離子在四面體場中之簡單能階圖。在～15,000 cm^{-1} 之可見光吸收帶屬於 $T_1(F)\rightarrow T_1(P)$ 過渡，另在 7000～8000 cm^{-1} 者爲

[2a] M. Ciampolini, et al., Inorg. Chem., 5, 35, 41, 45 (1966).

[2b] G. Dyer and D. W. Meek, Inorg. Chem., 4, 1398 (1965) 以及其中參考資料。

[3a] L. Sacconi, M. Ciampolini and U. Campigli, Inorg. Chem., 4, 407 (1965).

[3b] D. M. L. Goodgame, M. Goodgame and F. A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4161 (1961).

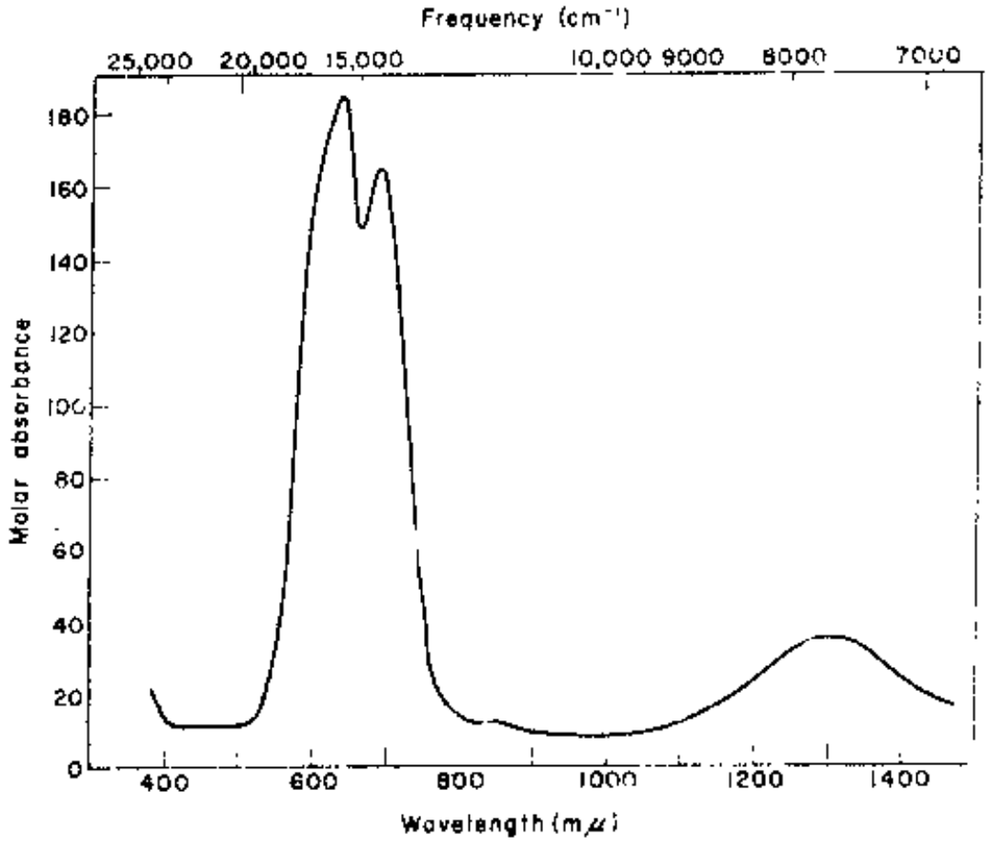


圖29-G-2　鎳（II）之典型四面體錯合物〔$Ni(Ph_3AsO)_2Br_2$〕之可見光及近紅外吸收光譜。

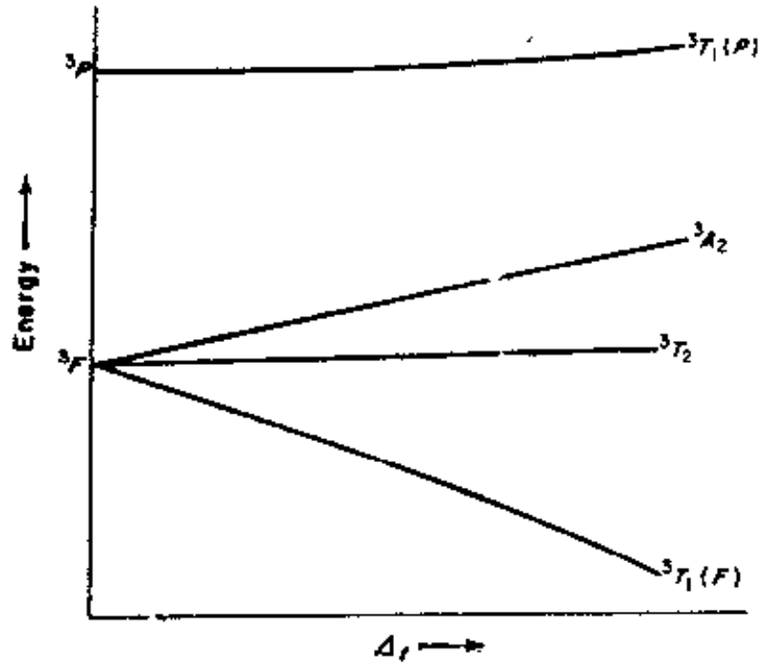


圖29-G-3　d^8 離子（例如Ni^{III}）在四面體場中之三綫能階圖。

$T_1(F) \rightarrow A_2$ 過渡。有四面體錳(II)錯離子偶爾呈現綠色甚或紅色者，係由于電荷轉移吸收作用自紫外拖尾至可見光區域之故。此主要見之於 I^- 或 Br^- 離子配基之錯離子中。又可見光譜帶之岐裂，係自轉一軌耦合所致；因耦合可提高 $T_1(P)$ 態之同能性之故。

四面體錳(II)錯離子光譜之第二特徵，爲吸收帶具有相當高之強度。吾人前已論述。關於八面體錯離子，其譜帶峰之莫耳吸收度僅1—10，而四面體錯離子，其可見光譜帶峰之標準莫耳吸收度爲～200。

四面體錳(II)錯離子最後之顯著特徵，爲對于彼等之磁矩，通常有極高之軌域貢獻存在。其能獲證明(第811頁)，d^5 體系在四面體場中，必須有兩個未對電子。其八面體及高自轉四邊形錯離子等之磁矩，雖然在2.83BM(最高自轉值)及～3.4BM之間；但理論顯示一個正四面體錯離子，具有四個相同配基時，其磁矩應在 3.5 與 4.2BM 之間。此因爲在八面體及正方形錯離子中，未有軌域同能性基態，且軌域貢獻係來自二次程序(second-order process)；但四面體錯離子(圖29-G-3)則具有軌域同能之基態，且磁矩亦含有軌域貢獻。凡四面體錯離子之四配基皆相同，或爲光譜化學順序中甚接近之配基(例如，鹵離子與Ph,PO或Ph,AsO)時，其磁矩爲3.7—4.0BM，能與預期相符。但若錯離子所含配基，爲光譜化學順序中相隔頗遠者(例如，Ph,P與鹵離子或NO^+及OH^-)，則基態之同能性失去，且僅有二次軌域貢獻之可能。因之，此種四面體錯離子之磁矩，與八面體者同爲較低範圍。

平面錯合物。誠如第812頁所示，錳(II)之正方形錯離子爲反磁性抑爲兩個未對電子，依兩個最上之 d 軌域 (uppermost d orbital) 能量之差距，大於抑小於電子成對所需能最而定。此種差距則又依四配基之本性及周圍分子—或爲溶劑分子或爲晶格中其他分

分一對於配基場影響之程度而定。至於分子對配基場之影響方式，係分子沿通過鎳原子之軸的兩端，並垂直其他四配基原子之平面，而接近鎳原子。

實驗數據顯示，唯有所加入之兩分子爲相當良好電子供體，能量差距之小，足使成爲順磁性錯離子。簡言之，所有眞正方形（即鎳(II)之四配位錯離子）皆爲低自轉（反磁性）類型。彼等由于450－600 mμ 範圍有中等強度（$\epsilon \approx 60$）之吸收帶，故常呈紅色或黃色，棕色等。又在許多例證中於可見光範圍內，亦存在其他譜帶，結果爲綠色或黃色。關於正方形錯離子光譜之解釋，及電子能階之詳細計算，雖曾爲之，[4] 但仍有頗大之不準度存在。對于反磁性有偏差或顏色有改變，通常係所謂不正常性行徵候，將于次節討論之。

具有代表性之若干正方形錯離子：例如著名之淡橘色$[Ni(CN)_4]^{-2}$深紅色之雙（聯二醯二肟）鎳（II）（bis（dimethylgyoximato）nickel（II），（29-G-I式），紅色之β一酮錯離子（β-ketonenolate complex）（29-G-II式），某些N一烷基柳醛亞胺錯離子類（N-alkyl salicylaldiminato complex），（29-G-III）某些NiL_2X_2錯離子類（其中L可爲胺、膦、胂等）以及某些雙鉗形錯離子，其中之配基被乙二胺所取代，例如*N*, *N*, *N'*, *N'* 一甲乙二胺或二苯乙烯二胺（stilbenediamine）（29-G-IV式），另須注明者，爲上列數據型之錯離子，例如NiL_2X_2及*N*一柳醛亞胺錯離子，在早先亦曾論及有四面體結構，此種關係將於次節討論之。

[4] H. B. Gray and C. J. Ballhausen, J. Amer. Chem. Soc., 85, 260 (1963).

29-G-4 鎳(II)錯離子之所謂異常性

有相當數目之鎳(II)錯離子，並不只爲上述結構之一種，或在所有狀況下結構並非相同。所以過去曾認爲彼等不正常，但近年來，因配基場之降臨，以及許多優良物理方法如X一射綫對結構之測定等之廣泛應用，遂使極大多數"異常"性獲得滿意之解釋。結構改變之主要方式有三種，幾可皆列爲所謂"異常"性類，每種均將予以敍述並解釋之。至於有少數不常見之其他現象，將自此討論中剔除之。

1. **加配基于正方形錯離子生成八面體者**。任何正方形錯離子，NiL_4，與外加配基L'，皆有下列平衡存在：

$$NiL_4 + 2L' = \text{trans-}NiL_4L_2'$$

在許多例證中，L'代表一種極良好之供電子者，例如吡啶，H_2O，C_2H_5OH等，此種平衡有利于右邊，可分離出六配位錯離子之純晶體化合物。因之，29-G-II式錯離子之正規製法，係在水及/或酒精存在下，首先分離出綠色順磁性二水合物或二醇合物(dialcoholate)，再加熱驅出H_2O或C_2H_5OH而獲得紅色正方形錯離子。同理，29-G-III式柳醛亞胺型之各種反磁性正方形錯離子，當溶于吡啶時，可變爲所預期之兩個未對電子之順磁性。並可分離出二吡啶化物(dipyridinate)爲安定之順磁性八面體錯離子。然而，在有些例證中

其正方形錯離子溶液轉變爲八面體物種時，僅達預計順磁性之一部分，此顯示上列平衡反應僅向右進行一部分。

關於正方形與八面體間之平衡競爭，李佛適茲塩類（Lifschitz salts）應爲著名例證。此塩含鎳（II）與取代性乙二胺類所結合之錯離子，尤其二苯乙烯二胺，曾例釋于29-G-IV 式中，許多年前李佛適茲以及其他研究者，發現此類錯離子有時爲藍色順磁性，有時爲黃色反磁性，悉因許多因子而定，例如：溫度、陰離子之本身，溶劑（溶入或自其析出），暴露於大氣水蒸汽中，含有特殊之二胺等等。此種僅有之實驗現象—複襍的“藍與黃之故事”—困惑化學家數十年之久，並有許多假說發表，企求解釋此現象之全部或一部分。現在則相信所有黃色物種爲正方形錯離子爲29-G-IV 式，而藍色爲八面體錯離子，係來自正方形者，即在正方形錯離子平面之上下各配位一個配基—溶劑分子、水分子、或陰離子—而成。此一觀念曾獲得光譜與磁性數據[5a]以及X—射綫結果[5b]所支持。

此類化合物之一、二氯乙酸化雙（內消旋—二苯乙烯二胺）鎳(II)（bis（meso-stilbenediamine)nickel（II）dichloroacetate）之一種形態，經X—射綫之研究，發現其彙具正方形反磁性體（29-G-IV式）及八面體結構，並爲1：2比值。後者中八面體係由 $CH\text{-}Cl_2COO^-$ 之氧原子所形成之。

在原理上，設將光譜順序中之弱配基，加於正方形錯離子，而此錯離子之四配基原子取在順序中爲強者，對四邊形性質之影響度，可能導致高自轉與低自轉態之能差，約等於室溫（或接近室溫）時之熱能。在此種狀況中，磁性與光譜皆依自波茲曼分配定律所導出之

[5a] W, C. E. Higginson, S. C. Nyburg and J. S. Wood, Inorg. Chem., 3, 463 (1964).

[5b] S. C. Nyburg and J. S. Wood, Inorg. Chem., 3, 468 (1964).

溫度關係而定。曾有報導謂Ni（N,N'—二乙硫脲）$_4$Cl$_2$ 可爲此情況之例證。[6]

2. 單分子與聚合分子平衡。在許多例證中，四配位錯離子可締合式聚合式聚合爲五或六配位之錯離中有些例證之締合作用甚強，僅在高溫度時，始有四配位單分子存在，但其他例證在室溫時，則爲紅色反磁性單分子與綠或藍色順磁性聚合分子達平衡存在，且係與溫度及濃度有關之平衡。

關於此種情況最顯明例證之一，爲β—酮類錯離子。當β—酮類爲乙醯丙酮離子（acetylacetonate ion）時，則形成三聚結構如圖29-G-4所示。由于共用某些氧原子之結果，每一個鎳原子皆達成八面體配位。此種情況可與〔Co(acac)$_2$〕$_4$所表現者相比擬，但詳論之則相異。此三聚分子極爲安定，僅在200°左右（並非配位性溶

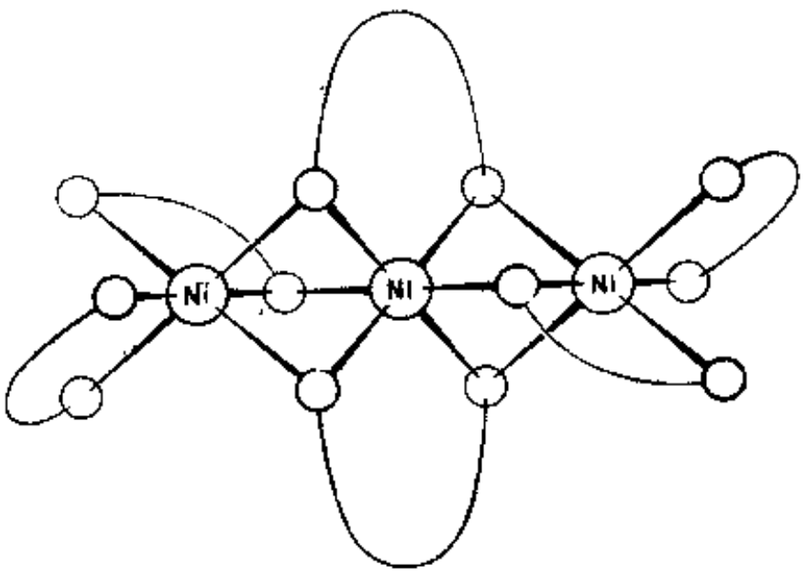


圖29-G-4　乙醯丙酮鎳之三聚結構略圖（J. G. Bullen, R. Hason and P. Pauling, Inong. Chem., 4, 456(1965).）。未註記之圓圈代表氧原子。連接各對氧原子之曲綫，代表乙醯丙酮環之其餘部分，此種結構可與第1069頁之〔Co(acac)$_2$〕$_4$相埒。

劑中）始能測得單分子態存在。但遇供電子者如H_2O或吡啶，則易裂開生成六配位之單分子。

自此種三聚分子模式尺度，可觀察到設若乙醯丙酮環之甲基被極大之基取代，例如第三丁基（tertiary butyl group），因爲立體之排斥，可完全防止三聚分子之形成。此爲29-G-II式，在所有已知狀況下，皆爲反磁性正方單分子之眞正理由。又與此相關之$Co(acac)_2$的四聚分子，當CH_3基被$-C(CH_3)_3$基取代時，亦被破壞，惟所生成之單分子質爲四面體者。

當$[Ni(acac)_2]_3$之甲基被中等大小之基取代，例如$CH(CH_3)_2$，或當acac 環上中部C原子之氫原子被苯基取代時，[7] 則獲最具趣味之狀況，即在此等環境中，立體防礙之程度，僅部分的（但非完全的）阻撓三聚分子之生成；於是，當此類化合物溶于非配位性之溶劑時，其光譜及磁性等性質爲溫度及濃度之函數。

另有許多其他體系中，具單分子與聚合分子平衡，亦屬於"異常"性質之例，惟此等體系未如β一酮類者了解如斯詳細。其一些重要例證，係柳醛亞胺體系，29-G-III 式，其中之R爲H，或OH 或一種正烷基。現認爲此等聚合物爲二聚分子，其中各鎳離子俱爲五配位。

3. 正方形與四面體平衡及異構性。吾人前述及某些具化合比量類型之鎳（II）錯離子，即雙鹵一雙膦型（bishalo-bisphosphino type）及雙一柳醛亞胺型（bis-salicylaldimintotype）等，依配基本性，或爲正方形或爲四面體。例如，在NiL_2X_2例證中，當L爲三苯膦時，即爲四面體結構；但L爲三烷基膦時，則通常爲正方形錯

[6] S. L. Holt. Jr., R. J. Bouchard and R. L. Carlin, J. Amer. Chem. Soc., 86, 519 (1964).

[7] F. A. Cotton and J. P. Fackler, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 83, 2818, 3775 (1961).

錯子。另有些NiL_2X_2錯離子中，L爲一種混合烷基—苯基膦(mixed alkyl-aryl phosphine)時，則溶液中四面體及正方形間具有一種分配平衡存在。[8] 此外，在若干例證中，[9] 可能分離出其化合物之兩種晶形，一者爲由黃色至紅色之反磁性物質，另者爲綠色或藍色具有兩個未對電子。甚至有一例證，$Ni[(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)_2P]_2Br_2$，在同一晶體中，兼具四面體及正方形兩種錯離子。[10] 由于一個錯離子之正方形與四面體兩種結構，主要爲配基原子在金屬原子上所成之角度不同，故有建議謂此等異構物稱爲異角物(allogons)(原自 allos 意爲“不同”及 gonia 意爲“角”)。[10]

關於正方形與四面體平衡，最重要並經周密檢定之實例，一爲柳醛亞胺錯離子類，即29-G-III 式其中R爲第二烷基 (secondary alkyl group)[11]。另爲胺基托酮亞胺錯離子(aminotroponeimine complex)類，[12] 如29-G-V式，在四面體形態中，未對電子自轉密度(unpaired electron spin density)自鎳原子引入配基π體系，結果在種種質子核磁共振位置方面有較大移動。此類移動與各該質子所連之碳上的自轉密度成正比，所以，自 nmr 譜，可將自轉密度所進入之π軌域的本性，甚獲了解。故對於能連接錯離子基本環上之

---

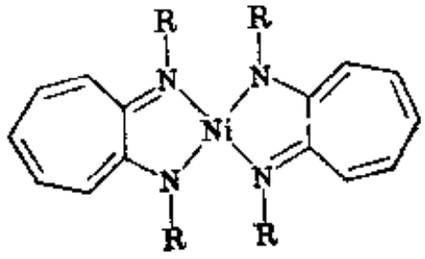
[8] L. M. Venanzi, et al., J. Chem. Soc., 1961, 4816 ; 1962, 693.

[9] R. G. Hayter and F. S. Humiec, Inorg. Chem., 4, 1701 (1965).

[10] B. T. Kilbourn, H. M. Powell and J. A. C. Darbyshire, Proc. Chem. Soc., 1963, 207.

[11] R. H. Holm and K. Swaminathan, Inorg. Chem., 2, 181 (1963)；關于四面體與獨立八面體物種間之互變，亦參閱 L. Sacconi, et al., Inorg. Chem., 4, 818 (1965), A. Chakravorty, et al., Inorg. Chem., 4, 26 (1965) and S. M. Nelson and T. M. Shepherd, J. Chem. Soc., 1965, 3284.

[12] (a) D. R. Eaton, W. D. Phillips and D. J. Caldwell, J. Amer. Chem. Soc., 35, 397 (1963). (b) D. R. Eaton and W. D. Phillips, J. Chem. Phys., 43, 392 (1965).



(29-G-V)

甚多芳香體系，在確定電子結構方面，nmr 之研究極爲重要。但詳細結果則出乎本書範圍。[12b] 然而，在此等研究過程中，正方形與四面體平衡之本身曾愼爲研究之。

對於其一定範圍，平衡之狀況爲立體因子函數，即一配基氮原子上R基，與其他配基各部分間之排拒函數；若在正方形組態遇有較大之排斥，則有將平衡移向四面體之趨勢。然而，某些環取代物，亦以電子效應影響平衡。關于正方形與四面體互變之 ΔH 值，通常每莫耳約爲數仟卡並爲正值，意即溫度升高四面體形態比率增加。但在少數例證中，當極大之取代物被應用時，平衡利于四面體方面。例如，在柳醛亞胺鎳離子中R＝第三丁基時，而ΔH爲負值。

29-G-5　鎳之較高氧化態

氫氧化物及氧化物。關於Ni^{III}及Ni^{IV}之無水氧化物，尚乏實例；但有許多含水氧化物及混合之金屬氧化物。其中某些且相當複襍，含有Ni^{III}及Ni^{IV}二者。

最爲明確之氫氧化物爲β-NiO(OH)，爲黑色粉狀，可於25°以下，以溴在氫氧化鉀水液中氧化硝酸鎳(II)而得之。甚易溶於酸類，若予以老化（aging）或在熱溶液中氧化之，則獲致一種具化合

比量之$Ni^{II}-Ni^{III}$氫氧化物$Ni_3O_2(OH)_4$。又過氧二硫酸塩（peroxodisulfate）使強鹼性之硝酸鎳溶液生氧化作用時，可生成黑色氧化物“$NiO_2\ nH_2O$”，不安定，易被水還原。

$Ni(OH)_2$在鹼性溶液中，行電化氧化作用，[13] 可生成黑色氧化物，乏一定之化合比量並且保留有鹼金屬離子，其X一射綫花樣與$LiNiO_2$者相近，更進一步之氧化作用，可生成灰色金屬性物質，內含Ni^{III}及Ni^{IV}二者。

愛迪生（Edison）電瓶或曰鎳鐵電瓶，其應用KOH爲電解質，，生成電壓約1.3v，係基于下列反應：

$$Fe+2NiO(OH)+2H_2O \underset{\text{充　電}}{\overset{\text{放　電}}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)_2+2Ni(OH)_2$$

但反應機構及被氧化之鎳物種眞正性質，則尙未完全了解。

應用乾法亦可獲得多種混合氧化物。因之，約在800°於鎳質容器中熔融鹼金屬氫氧化物，通氧于其中可獲$LiNiO_2$。其他氧化物及氧化物相，可於氧中加熱NiO與鹼金屬氧化物或鹼土金屬氧化物，而製備之。[14] 此等混合氧化物被水或酸類處理時，可放出氧氣。

四價鎳之錯離子。此類錯離子爲數不多，但已知有數者業獲十分了解，並能確定此氧化態可被適當配位而獲得安定。鎳（IV）錯合物，其高氧化態所配位之離子，係導自高負電性元素時，可獲安定，例如紫色之複聚塩類$3BaO\cdot NiO_2\cdot 9MoO_3\cdot 12H_2O$，黑紫色之過碘酸塩$Na(K)NiIO_6\cdot nH_2O$，紅色之氟錯合物$K_2NiF_6$等。其中第一及最後等兩例證，皆爲反磁性，但過碘酸塩錯合物呈現弱順磁性（

---

[13] D. Tuomi, J. Electrochem. Soc., 112, 1 (1965). 以及其中所列參攷文獻。

[14] H. Bade, W. Bronger and W. Klemm, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 1124.

所致之磁矩之計算值僅～1.2BM），相信爲襍質（例如Ni^{III}）所致。又此等例證中之反磁性，係由于八面體場使d軌域岐裂，足能產生t_{2g}^6基態結構。再者，當回憶d^6組態特別易於自轉成對（參閱Co^{III}錯離子）以及Δ值之大小可因陽離子電荷增加而劇增（第818頁）時，對於F^-離子爲配基，亦呈反磁性現象，並不太令人驚異。

三價鎳之錯離子。吾人常認定四配位Ni^{II}錯離子之氧化而產生Ni^{III}錯離子，但在許多例證中，尤其是與胺或肟爲配基時，所可採信之實驗數據並不足以支持此種論點。$[Ni(diars)_2Cl_2]$在有過量Cl^-離子存在時，被氧氣氧化，可生成綠黃色$[Ni(diars)_2Cl_2]Cl$沉澱，此物質曾應用種種物理方法，妥予確定各種特性，尤其是磁性之計量，顯示有一個未對電子（～1.9BM）。另同型之溴化物及硫氰化物錯離子，亦有存在。

同理，設將$Ni(R_3P)_2X_2$（X=Cl，Br）類型之某些錯離子以ClNO或BrNO處理之，可獲$Ni(R_3P)_2X_3$化合物。此等皆具濃烈之顏色，易溶于普通有機溶劑，其在溶液中爲單分子，並且有一個未對電子。由于彼等之電偶極矩實際爲零，相信其爲對稱之三角雙角錐體結構（D_{3h}對稱）。

29-G-6　鎳之較低氧化態

氧化態－I，0，＋I等皆有之，其中Ni^0之化合物顯然爲最多。然而，在所有例證中，所含之配基均爲強π－酸性質類型，故形式氧化值殊少意義。

[15] K. A. Jensen, B. Nygard and C. T. Pedersen, Acta Chem. Scand., 17, 1126 (1963).

－I 氧化態可由 $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$ 代表之，惟結構尚不悉。另有一種陰離子 $[Ni_4(CO)_9]^{2-}$，其中鎳之形式氧化態爲 $-\frac{1}{2}$。此例證甚爲強調電子之廣泛非局部性，並且Ni—Ni 鍵在此種化合物中，具有重要性。於是，如以氧化態爲分類，即屬於純形式性。

Ni^0 錯合物除第 28 章所述之有機衍生物將不予討論外，彼等皆爲四面體分子，其中鎳原子被四個π—酸型配基圍繞之。最佳實例，自然係四羰鎳 $Ni(CO)_4$，前曾與 $NiL_x(CO)_{4-x}$ 型之各種衍生物及同型物 NiL_4 分子，一併論述於第27章中，其中L 代表強π—酸配基，例如 PF_3，PCl_3，$P(OCN)_3$，或 $P(OR)_3$ 等。[16] 又在銅色之 $K_4[Ni(CN)_4]$ 及乙炔錯合物 $K_4[Ni(C{\equiv}CH)_4]$ 中，皆發現另種陰性錯離子。關于 $K_2[Ni(CN)_4]$，可於液氨中以過量鉀處理 $K_2[Ni(CN)_4]$ 而製得之。又 $K_4[Ni(CN)_4]$ 及 $K_4[Ni(C{\equiv}CH)_4]$ 二者，對於空氣及水解性溶劑，皆極不定定。再者，依 NO^+ 式爲基準，有多種亞硝酸錯合物，亦可視爲 Ni^0 之錯合物。例如 $[NiX(NO)]_4$，$[NiLX(NO)]_2$，$NiL_2X(NO)$ 等類（參閱第27章）。

關于鎳（I）錯合物爲數極少。曾報導之例證爲 $K_4[Ni_2(CN)_6]$，爲一種未定結構之不安定化合物。又 $[Ni(S_2C_2X_2)_2]^-$ 離子，設視配基爲陰離子 $[S_2C_2X_2]^-$ 時，即可形式上爲 Ni^I 錯離子。另 ClNO 與 $Ni(CO)_4$ 子氣相中反應，可生成一種灰綠色粉末 $NiCl_2(NO)$，其安定性可達 150°。似爲聚合物，每一Ni原子具有兩個未對電子。[17]

29-H 銅

---

[16] R. S. Vinal and L. T. Reynolds, Inorg. Chem., 3, 1062 (1963).

[17] C. C. Addison and B. F. G. Johnson, Proc. Chem. Soc., 1962, 305.

銅之組態爲 d 殼已滿，其外有一 s 電子。因之，有時被分類於第一族，惟此誠不智，因 Cu 與鹼金屬除 +1 氧化態在化合比例形式相似外，餘甚少共同之處。其已填滿之 d 殼，對 s 電子而言，將核電荷遮蔽之效能，甚小子鈍氣殼者；以致 Cu 之第一游離電位高於鹼金屬者。又由于 d 殼電子亦包含於金屬鍵結。故銅之昇華熱及熔點亦皆較高于鹼金屬者。

此等因子遂使銅之性質較爲安定，使化合物較爲共價性，以及有較高之晶格能；正一價 Cu^+ 離子半徑僅稍微小於同週期之鹼金屬離子，但其效應並不能抵補此能量——Cu^+，0.93A；Na^+，0.95A；K^+，1.33A。

銅之第二及第三游離電位，甚低于鹼金屬者，可部分的解釋其有過渡金屬特性，即其顯示氧化態爲 II 及 III 之有色順磁性離子及錯離子存在。甚至氧化態爲 I，亦有許多似過渡金屬錯離子(transition metal-like complex）生成，例如與烯屬所形成者。

銅與其較重之同族元素 Ag 及 Au，僅爲適中之相似；但有數點將子第 30 章討論中敍述之。

茲將銅之氧化態及立體化學，彙列於表 29-H-1 中。

表 29-H-1　銅之氧化態及立體化學

氧化態	配位數	結　構	舉　例
$Cu^I; d^{10}$	2	直綫形	Cu_2O, $[Cu(NH_3)_2]^+$
	3	平面形	$K(Cu(CN)_2]$
	4*	四面體	CuI, $[Cu(CN)_4]^{3-}$
$Cu^{II}; d^9$	4	四面體(畸變)	$Cs_2[CuCl_4]$, Cu(*N*-異丙基一柳醛亞胺)$_2$

（次頁續）

（承前頁）

氧化態	配位數	結 構	舉 例
	5	三角雙角錐體	$[Cu(dipy)_2I]^+$
	5	正方角錐體	$[Cu(DMGH)_2]_2(s)$
	4*	正方形	CuO, $[Cu(py)_4]^{2+}$, $(NH_4)_2[CuCl_4]$
	6*	畸變八面體	K_2CuF_4, $K_2[CuEDTA]$, $CuCl_2$
	4?	正方形（？）	$KCuO_2$
	6	八面體	K_3CuF_6

* 最常見態。

29-H-1 元 素

銅以自由態，硫化物，砷化物，氯化物，碳酸塩等廣泛分布于自然界。其可用氧化煅燒及熔煉，繼於其硫酸塩溶液電解澱積，而提取之。

銅爲軟靱並有延性之紅色金屬，其導熱及導電性之高僅次于銀。其可與金完全混合。在空氣中儕表面被氧化，有時可生成一層銅綠，爲鹼式碳酸塩及鹼式硫酸塩。

銅在紅熱時與氧作用可生成CuO，在更高溫度時生Cu_2O。與硫生成Cu_2S或一種非化合比量之形態。其可與鹵素作用。但無空氣存在時，非氧化性稀酸或非錯合性稀酸皆不能與其作用。在有氧存在時，銅易溶于硝酸及硫酸。又在有氧存在時，亦溶于氨溶液或氰化鉀溶

液，如下列電位所示：

$$Cu + 2NH_3 \xrightarrow{-0.12\,v} [Cu(NH_3)_2]^+ \xrightarrow[+2NH_3]{-0.01\,v} [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

29-H-2　銅(Ⅰ)化合物

亞銅離子之電子結構爲 $3d^{10}$，故其化合物爲反磁性；除非化合物之陰離子爲有色者或化合物有電荷遷移譜帶（第862頁）外，餘則皆應爲無色者。

亞銅與銅之相對安定性，可由下列電位數據示之：

$$Cu^+ + e = Cu \qquad E^0 = 0.52\,v$$

$$Cu^{2+} + e = Cu^+ \qquad E^0 = 0.153\,v$$

所以，

$$Cu + Cu^{2+} = 2Cu^+ \qquad E^0 = -0.37\,v\,;\ K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = \sim 10^6$$

又 Cu^{I} 及 Cu^{II} 之相對安定性，與下列因素有極大關係：所存在之陰離子或其他配基之本性；溶液之介電常數；晶體中相鄰原子之本性。

在水溶液中，Cu^+ 離子顯然僅有極低濃度之存在。故亞銅化合物能對水安定者，僅限于極不溶解者，例如 CuCl 或 CuCN。又含氧陰離子之亞銅塩類，能在非水溶媒中製得之，但此種塩類如 Cu_2SO_4 遇水立即分解，生成銅及銅塩。此種對水之不穩定性，部分的由于銅離子具較大之晶格能及媒合物，以致 Cu^{I} 衍生物皆欠安定。

$2Cu^{I} = Cu + Cu^{II}$ 平衡，能因狀況而移動方向。Cu^{II} 可與 CN^-，I^-，Me_2S 等反應，生成 Cu^{I} 化合物，但若陰離子爲不能生成共價鍵或橋連基者，例如 SO_4^{2-} 及 ClO_4^-；或錯合劑對 Cu^{II} 有較大之

親和性者；則有利于Cu^{II}態——於是在氯化鉀水溶液中，乙二胺可氯化亞銅反應：

$$2CuCl + 2en = [Cu(en)_2]^{2+} + 2Cl^- + Cu^0$$

此一反應亦與配基之幾何形態有關，亦即與鉗形本性有關。此可由鉗形胺類與非鉗形胺類，在$[Cu^{2+}]/[Cu^+]^2$平衡方面之差，而獲得證明。譬如，與乙二胺$K \sim 10^5$，與五亞甲基二胺pentamethylene-diamine）（其不鉗合），$K = 3 \times 10^{-2}$，與NH_3，$K = 2 \times 10^{-2}$。故在最後之例證中，其反應爲：

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Cu^0 = 2[Cu(NH_3)_2]^+$$

氧化亞銅及硫化亞銅。此等固體爲在高溫時最安定之銅化合物。相應之銅（II）化合物爲熱不安定，而變爲此等亞銅化物。此氧化物甚易製備爲黃色粉狀，其法係以聯氨（hydrazine）使銅（II）塩之鹼性溶液發生控制性的還原作用。或爲紅色晶體係CuO之熱分解而成。其溶于氨生成氨化物（ammine）。硫化亞銅爲黑色晶形固體，可在隔絕空氣下加熱銅與硫而製備之。

鹵化亞銅。現尚未悉其有氟化物。其氯化物及溴化物之製備，係在酸性溶液中，銅（II）塩與過量之銅共沸，獲得CuX_2^-溶液，加水即可分別沉澱出白色之氯化物及淡黃色之溴化物。加碘離子於銅塩溶液，生成之沉澱，旋即經由一個定量氧化還原反應，分解爲碘化亞銅及碘。

三種鹵化物皆爲閃鋅礦結構，金屬原子被鹵原子以四面體圍繞之。在蒸氣狀態之氯化物及溴化物，皆發生締合作用，就CuCl而論，其主要物種顯示爲一種環狀三聚物，Cu及Cl交替連結之，Cu—Cl距離爲2.16A。白色之CuCl在178°時變爲深藍色；當溫度高使其熔化時爲深綠色液體。

鹵化物皆不溶于水，其中碘化物爲最不溶者（$K_{sp} = 10^{-12}$），彼

等在錯合物性溶媒中，如CN^-，NH_3，$S_2O_3^{2-}$等，有不同幅度之溶解。如有過量鹵離子，則依狀況而生成種種錯離子，例如$CuCl_2^-$，$CuCl_3^{2-}$，$CuCl_4^{3-}$等，在1M KCl中則主要爲$CuCl_2$。

氰化亞銅。此化合物與CuI相似，亦可由于一種氧化還原反應製備之，並可提供一種適宜之製氰方法：

$$2Cu^{2+}(aq)+4CN^-(aq)=2CuCN(s)+(CN)_2$$

此氰化物可溶于含錯合性離子（complexing ion）之溶液中，設錯合性離子爲CN^-，則主要產物爲$[Cu(CN)_4]^{3-}$。此錯離子之生成常數甚大，以致金屬銅溶于KCN溶液中可放出氫。

硫酸亞銅。銅之含氧塩類雖常屬複襍，但亦有少數簡單塩類，硫酸塩爲其中最著稱者。其可用下列反應製得之，爲灰色固體，在無濕氣時安定：

$$Cu_2O+(CH_3)_2SO_4\xrightarrow{160^\circ}Cu_2SO_4+CH_3OCH_3$$

亞銅錯離子。亞銅離子能與非π一鍵配基，$p\pi$與$d\pi$鍵配基以及烯屬、炔屬等等，結合爲錯離子。

與氨，鹵離子以及單齒配基所成之亞銅錯離子，$n=2$時通常爲最安定者，例如$[Cu(NH_3)_2]^+$。然而，一般而論$n=1$至$n=4$之錯離子，在適當狀況下皆能存在。關于二配位錯離子顯然皆爲直綫結構，$[ClCuCl]^-$並爲最常見者。至於四配位錯離子則恒爲四面體，但能發生畸變。[1]

亞銅之氰錯合物$K[Cu(CN)_2]$，具有一種不平常之螺旋聚合結構；其中銅原子之配位數爲3，連于銅上之碳及氮原子幾乎與金屬原子爲同平面（圖29-H-1）。而相應之金及銀離子則爲獨立之$[NC-M-CN]^-$。

炔屬錯合物甚易生成。例如氯化亞銅在濃塩酸中吸收乙炔，可生

[1] M.R. Truter and K.W. Rutherford, J. Chem. Soc., 1962, 1748.

成無色物種，即$CuCl \cdot C_2H_2$及〔$CuCl_2C_2H_2$〕。而在中性氯化鉀溶液中，則生成不溶性之化合物，如$K_2[Cu_2C_2(CuCl)_3]$。此等鹵化物溶液亦可催化乙炔轉變爲乙烯基乙炔（vinylacetylene）（在強鹼金屬氯化物中）或轉變爲氯乙烯（vinyl chloride）（濃HCl中）；又可催化乙炔與HCN生成丙烯腈（acrylonitrile）之反應。

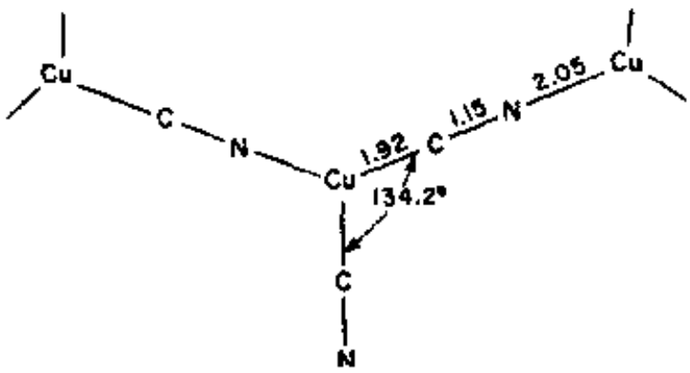
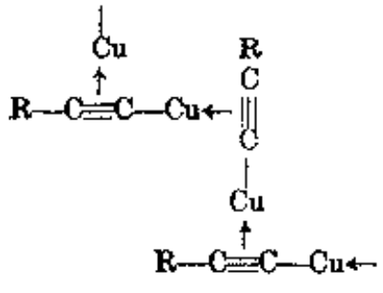


圖29-H-1　K〔Cu(CN)$_2$〕中螺旋鏈之一部分。

設氨亞銅溶液（cuprous ammine solution）被含有 HC≡C—基之炔類處理之，可獲黃色或紅色沉澱，不溶于其不起反應之溶劑中。若爲乙炔本身則定量生成$Cu_2C_2 \cdot H_2O$。此等炔基錯合物之熱安定性及不溶性，應歸因於經π鍵結之聚合作用（29-H-1式）。



(29-H-1)

丙炔銅（propynyl copper）　溶于三乙胺之甲苯溶液中，生成

$[Et_3PCuC\equiv CMe]_3$，可能爲相似類型之環狀聚合物。

烯所構成之亞銅錯合物，不如同類型銀化合物安定。CuCl 在壓力下可吸收乙烯及其他烯屬，但產物具有高分解壓力。

一氧化碳及相關之錯合物。氨亞銅或氯銅（I）等錯離子能吸收一氧化碳，生成無色溶液。自此溶液中可獲得結晶之鹵橋二聚分子$[CuCOCl_2]_2$。此氣體可被$[Cu(NH_3)_2]^+$定量吸收並能經酸化作用再爲放出。

取代性膦，胂，硫化物等可生成安定錯合物，與碘化物更爲顯著。其烷基膦錯合物皆爲可溶于有機溶劑之四聚分子$[R_3PCuI]_4$；由于碘原子位于四面體之面上，故銅原子位于四面體之角隅，並獲四面體配位之。當陰離子係非錯合性者，即獲四配位陽離子，如$[(Ph_3P)_4Cu]^+ClO_4^-$中者。

另種聚合性亞銅錯合物爲$[Cu(S_2CNR_2)]_n$。當R=CH 時，其聚合作用值（polymerization number）顯然甚大，而$R=C_2H_5$時，則經X一射綫研究發現爲四聚物，含有幾近正四面體之Cu_4。[2] 其中 Cu—Cu 距離（平均爲2.71A）之短，顯示有重要之金屬——金屬鍵結存在，因而造成此等金屬原子群化合物（參閱第 794 頁）。

格林納劑或烷基鋰作用于亞銅鹵化物，能生成頗不安定之烷基亞銅化物。甲基亞銅（methylcopper）爲一種聚合性黃色固體，其在沸乙醚中可分解，在乾燥態則能爆炸。而苯基亞銅則能安定達 80°。

29-H-3　銅(II)化合物

銅之二正價態最爲重要。大多數亞銅化合物，皆頗易被氧化爲酮

[2] R. Hesse, Arkiv for Kemi, 20, 481 (1963).

（II）化合物，但進一步氧化爲 Cu^{III} 則屬困難。其有甚爲明確之水溶液化學，與種種陰離子可生成甚多塩類，多可溶于水，此外並有甚夥之錯離子。

立體化學。前於第 826 頁，述及 Cu^{II} 離子具有 d^9 組態，對于雅恩—特勒效應，可提供最佳之論述。在八面體環境中之一種 d^9 離子，應有相當之畸變發生；Cu^{II} 具有甚多數據，極適於證明此種現象。茲列舉一些代表性之數據于表 29-H-2 中。

表 29-H-2　銅（II）之若干配位多面體中原子間距離

化　合　物	距　離　A
$CuCl_2$	4Cl 在 2.30，2Cl 在 2.95
$CsCuCl_3$	4Cl 在 2.30，2Cl 在 2.65
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	2O 在 2.01，2Cl 在 2.31，2Cl 在 2.98
$CuBr_2$	4Br 在 2.40，2Br 在 3.18
CuF_2	4F 在 1.93，2F 在 2.27
$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4$（在 $CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ 中）	4N 在 2.05，1O 在 2.59，1O 在 3.37
K_2CuF_4	2F 在 1.95，4F 在 2.08

在 $CuCl_2$，$CuBr_2$，CuF_2，$CsCuCl_3$ 等中，其結構爲畸變立方體，其中 Cu^{II} 離子係在畸變之八面體中。又在各別例證中，其畸變作用爲兩個反位之金屬—配基距離大於其他四者。而包含金屬離子（例如 Ni^{II} 或 Zn^{II}）之同型化合物，因無雅恩—特勒效應，故圍繞金屬離子形成正八面體之立方晶體。堪注意者爲兩種氯化物中，四個較短之鍵長度相同，而二者之長鍵則有甚大差異。在其他化合物中，亦可證

實諸短鍵方向之 Cu^{II} 離子“半徑”，可預期其頗爲常數，而長鍵則可自稍長於短者，以至甚長於短者。就理論上詳論之，此應爲預期之現象，因在各種特殊化合物中，其畸變之程度與許多“力”有關故也。因之，在CuO及許多獨立之 Cu^{II} 錯離子中，所發現之正方形配位例證，應視爲極端之雅恩—特勒畸變八面體配位作用，而不得認爲另種配位類型。

在 K_2CuF_4 塩中（亦在數種 M^ICuF_3 化合物中），每個 Cu^{II} 離子皆被六個 F^- 離子以扁平（沿一軸）八面圍繞之。雖然有計算證明此類畸變發生於茲，僅因雅恩—特勒效應，但此種情況仍不獲確認，因其晶體結構甚至在無雅恩—特勒效應存在，亦不能達成正八面體配位之故。

銅（II）所構成之正方錯離子，極大多數應屬於四角畸變八面體錯離子。但除此之外，尚有若干其他立體化學者，其中最重要者爲畸變四面體。譬如，$M_2^ICuX_4$ 類型化合物，M^I 爲單價陽離子，X 爲 Cl^- 或 Br^-。除非陽離子甚大，則所含之 CuX_4^{2-} 即非平面形；於是，$(NH_4)_2CuCl_4$ 雖含有平面 $CuCl_4^{2-}$ 離子，[3] 但 Cs_2CuCl_4、Cs_2CuBr_4 以及其他數種塩類，彼等之陽離子仍較大，而所含之 CuX_4^{3-} 離子則爲扁形四面體，如圖 29-H-2。惟關于此四面體畸變之原因尚未甚爲了解。在四面體環境之 d^9 離子雖然有雅恩—特勒效應，但銅具有較大之自轉—軌耦合常數，所產生之 T_2 基態岐裂之大，足使雅恩—特勒效應失效。可能係此二種擾動—雅恩—特勒振動—電子互應（Jahn-Teller vibrational-electronic interaction）與自轉—軌岐裂—之大小相等。此種情況導致計算上甚大困難，因具體之

---

[3] R. D. Willett, J. Chem. Phys., 41, 2243 (1964).

[4] B. Morosin and E. C. Lingafelter, Acta Cryst., 13, 807 (1960).

結果每與理論值相距頗甚故也。

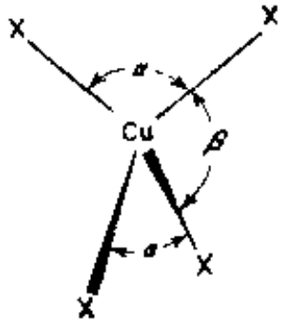


圖29-H-2　Cs_2CuX_4 中 $[CuX_4]^{2-}$ 離子之扁形四面體結構；$\alpha > \beta$。

關於畸變四面體配位，尚有種種其他例證，其中有許多可能係配基之立體因素，或多或少的決定了四面體外表情況。在尖晶石結構之 $CuCr_2O_4$ 中，Cr^{3+} 對於八面體隙位甚爲優先，以致銅離子捨進駐四面體隙位外，別無選擇餘地。[5] 又在聚合性咪唑錯合物 $Cu(C_3N_2H_3)_2$ 中，配基間之立體互應作用，可迫使其爲近似四面體排列。[6] 再者，在畸變四面體之雙—（N—R—柳醛西胺）銅（II）錯離子（bis-(N—R—salicylaldiminato) Cu^{II} complex）中，R代表異丙基及及第二丁基。[7] 由於數種同型物其 N—取代物不太大時即爲平面形，故知此畸變四面體例證中，配基間之斥力亦爲重要因素。

在若干 $Cu(Ph_3PO)_2X_2$ 類型化合物中，亦有四面體組態存在，但詳細結構則未悉。[8]

關于五配位 Cu^{II} 之物種，範圍亦廣。彼等之結構有二，即三角雙角錐體及正方角錐體，而後者最爲普遍。

---

[5] E. Prince, Acta Cryst., 10, 554 (1957).

[6] J. A. J. Jarvis and A. F. Wells, Acta Cryst., 13, 1027 (1960).

[7] L. Sacconi and M. Ciampolini, J. Chem. Soc., 1964, 276; L. Sacconi, M. Ciampolini and U. Campigli, Inorg. Chem., 4, 407 (1965).

[8] D. M. L. Goodgame and F. A. Cotton, J. Chem. Soc., 1961, 2298.

在$CuCl_5^{3-}$, Cu(terpy)Cl_2, [Cu(dipy)$_2$I]I等中，顯示有TBP結構存在，但[Cu(dipy)$_2$I]I 之數據最爲正確。[9]

正方角錐體組態存在于二水合乙醯丙酮銅（II）之昧酸酸塩中，[10] 又于雙—乙醯丙酮銅（II）及雙—柳醛亞胺銅（II）等與吡啶及其他鹼，所生之加成物中，[11a]通常亦存在此種組態。其亦存在于β—胺基丙醯基—L—組織胺酸（β-alanyl-L-histidine）之銅（II） 錯合物中，此爲金屬—蛋白質互應之一種標準化合物。[11b]

其亦存在於聯乙醯二肟銅（II）之晶體中，此物溶于水，爲與Ni(DMGH)$_2$不同之處。在此銅化合物中錯形環並非平面性，其二聚分子中，一個Cu(DMGH)$_2$分子之配基中，有一個氧原子將佔有另分子銅原子之第五位置；因之、有兩個自由—OH基。又雙—（*N*, *N*′二—π—丙基二硫胺基甲酸）銅錯合物（bis(*N*,*N*′di-π-propyldithiocarbamato)copper(II)complex） 亦類似之，惟具有兩個搭橋之硫原子耳。另有其他許多Cu(II) 化合物例證，其中如*N*, *N*′二亞柳基乙二亞胺銅（*N*, *N*′ disalicylidene ethylenediiminecopper）及乙醯丙酮—（O—羥苯胺）銅（acetylacetone *mono*（o-hydroxoanilate）copper），彼等在晶體爲二聚性，在原子間以氧爲橋而連之。

光譜及磁之性質。由于Cu^{II}具有畸變八面體或正方形配位之結果，對於其電子吸收光譜之詳細解釋，稍爲複襍。Cu^{II} 之錯離于及化合

---

[9] C. A. Barday, B. F. Hoskins and C. H. L. Kennard, J. Chem. Soc., 1963, 5691.

[10] R. D. Gillard and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1963, 5399; R. D. Gillard, et al., Acta Cryst., 16, A67 (1963).

[11a] D. Hall, S. V. Sheat and T. N. Waters, Chem. and Ind. 1965, 1428及其中參攷資料。

[11b] H. C. Freeman and J. J. Szymanski, Chem. Comm., 1965, 598; J. F. Blount, et al., Chem. Comm., 1966, 23.

物實際上幾皆爲藍色或綠色。其例外常係強紫外譜帶—電荷遷移帶—漸漸減小，進入可見光譜之藍色端，因而使此物質顯現紅色或棕色。至於藍色或綠色則係由于光譜之 600—900mμ 區域，有吸收帶存在之故。然而，對於各種錯離子及塩類稍不對稱之譜帶的精密研究，證明彼等之構成，至少爲兩個，可能爲三或四個對稱譜帶之重疊。吾人曾悉（第 803 頁）四面體畸變可分開 e_g 及 t_{2g} 等能階，所以 Cu^{II} 在其錯離子中可預計不祇一種 $d-d$ 過渡，實際爲三種。其仍有若干未能確定之處，即何以所有譜帶皆恰在可見光吸收範圍之內；設若確係如此（某些研究者所相信），則岐裂之圖形必與圖 27—7 相似，惟 d_{xy} 能階較接近 d_z^2 能階及（d_{xz}，d_{yz}）對（d_{xz}，d_{yz}）pair）於是，由于 Cu^{II} 爲 - 正子（one-positron）例證（見第 816 頁），此圖能被倒置，並預示正子有下列過渡所生成之吸收帶，位置極爲接近

$$d_{x^2-y^2} \longrightarrow d_{xy}$$

$$d_{x^2-y^2} \longrightarrow d_{z^2}$$

$$d_{x^2-y^2} \longrightarrow (d_{xz}, d_{yz})$$

然而，可見光吸收亦可能僅包含前兩種過渡，而 $d_{x^2-y^2} \rightarrow (d_{xz}, d_{yz})$ 過渡則位較遠之紫外區域。對于不是正立方對稱之錯離子（意即不是正八面體或正四面體之錯離子），欲將其光譜完全明確確定其過渡，甚爲困難，因此，雖經勉力爲之，[12] 但對于 Cu^{II} 之大多數錯離子，未確定之處仍多。

依磁性觀點，銅（II.）錯離子可分爲兩大類。第一類爲磁矩與溫度無關者，其範圍爲 1.75—2.20BM。顯示此種磁矩者爲單核錯離子，其銅離子之未對電子，與其他銅離子未對電于之間，無較大之交互作用。理論上，雖然認爲軌域貢獻及配位幾何之間，應有些相互關

[12] J. Ferguson, R. L. Belford and T. S. Piper, J. Chem. Phys., 37, 1569 (1962); W. E. Hatfield and T. S. Piper, Inorg. Chem., 3, 841 (1964).

係，但多因畸變以及其他可變因素如共價等，致實際上不能測出。結果磁矩常在1.9—2.1 BM 範圍。第二類[13]爲磁矩頗低于最高自轉值並與溫度有顯著關係。此類錯離子中，Cu^{II} 離子對通常被羧酸根離子（carboxylate anion）使彼等密切保持一起；至少有一種情況，兩 Cu^{II} 離子之自轉耦合甚強，以致二聚分子爲反磁性。關于此等磁性不正常之二聚錯合物，將選數例作較詳之討論於後。

關于平面雙—鉗形錯合物（planar bis-chelate complex）之 esr 研究，曾證示在原則上所有三個 g 值，雖然應屬不同，但彼等特質僅有兩個重要不同值。彼等之標準數值爲 $g_{\parallel}=2.20—2.35$ 及 $g_{\perp}=2.05-2.10$。

氧化銅及氫氧化銅。加熱銅之硝酸塩或其他含氧酸塩，可得黑色晶形之 CuO。高於 800° 時即不安定，將變爲氧化亞銅及氧，又約在 250° 時，即易被氫或一氧化碳還原爲金屬銅。

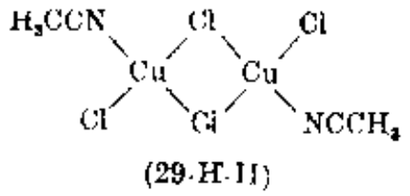
加鹼金屬氫氧化物于 Cu^{2+} 溶液，可獲得藍色沉澱之 $Cu(OH)_2$，亦能製備其晶體。在水溶液中溫熱之，此氫氧化物可脫水變爲氧化物。$Cu(OH)_2$ 溶于稍強之酸中，但其本身亦有微弱之酸性，並可溶于鹼金屬氫氧化物濃溶液中，生成深藍色陰離子。相位彼等爲 $[Cu_n(OH)_{2n+2}]^{2-}$ 類型者。在氨溶液中，則生成深藍色四氨錯離子。

銅（II）鹵化物及鹵錯離子。其氟化物爲無色，具有畸變金紅石晶格。而其黃色之氯化物及幾近黑色之溴化物，則爲層狀晶格，其中以鹵素搭橋成鏈，銅原子之配位爲正方形。然而，與其他類似之聚合鹵化物（如 $PdCl_2$）不同，彼之氯化物鏈及溴化物鏈等之堆積方式，皆係一鏈之兩個鹵原子，佔駐其他鏈中銅原子之“長”八面體位置。彼之氯化物及溴化物皆易溶于水，其水合塩類皆能結晶之；又可溶於

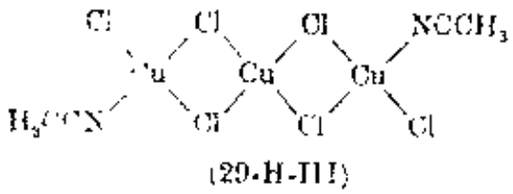
[13] M. Kato, H. B. Jonassen and J. C. Fanning, Chem. Rev., 1964, 99.

供電子之有機溶劑，例如丙酮、乙醇、吡啶等。

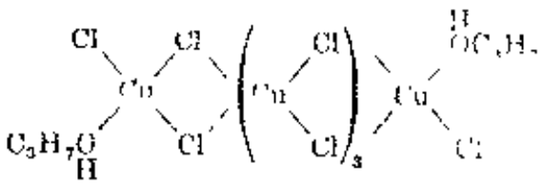
關於彼之四邊形鹵錯離子(即正方形或四角畸變八面體）及畸變四面體鹵錯離子，均有存在，前曾論述之。此外，亦曾證明有低聚合物之存在，[14] 如29-H-II，III，IV等所示。



(29-H-II)



(29-H-III)



(29-H-IV)

關於氯銅（II）錯合物類之結構與顏色之間，似有一簡略之相互關係如下：[3]

簡單平面之$CuCl_4^{2-}$（例如在$(NH_4)_2CuCl_4$中）：黃色

畸變四面體：橙色。

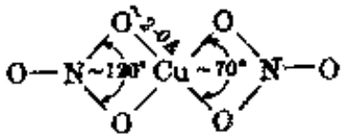
聚合性者（$Cu_2Cl_6^{2-}$或較高之聚合物如29-H-II至29-H-IV等式：深紅色。

銅（II）之含氧酸塩類。其水合硫酸塩$CuSO_4 \cdot 5H_2O$，可能爲最常見之銅（II）塩。於茲之銅（II）離子，其通常之配位爲四個氧原子在一平面中，以及源自硫酸根之氧原子則位于各軸之位置。而另外之一個水分子，則以氫鍵介于第二硫酸根之氧與已結合之水分子之間，彼等並在一平面上。其水合硝酸塩亦爲常見之塩類，但較爲重要者，則爲其異常之無水硝酸塩。金屬銅甚溶于N_2O_4之乙酸乙酯溶液中，且

---

[14] R. D. Willett and R. E. Rundle, J. Chem. Phys., 40, 838 (1964).

自此溶液中能結晶出$Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$；紅外光譜證明其爲$[NO]^+[Cu(NO)_3]^-$。在90°時熱之，此種媒合物可變爲藍色無水$Cu(NO_3)_2$，其在150－200°時於眞空中能昇華。此種無水硝酸塩有兩種形態，皆具有複樣結構，即Cu^{II}離子被硝酸根離子作無窮排列連結之。然而，在氣相中則有29-H-V式結構之獨立分子存在。[15]惟尚未確定此分子是否爲完全平面性。



(29-H-V)

銅（II）有數種羧酸塩類，在晶體中或在溶液中爲二聚物，或在二者中皆爲二聚物。譬如醋酸塩$[Cu_2(OCOCH_3)_4] \cdot 2H_2O$在溶液中雖有部分解離，[16a]在在晶體中爲二聚者；[16a]而一氯醋酸塩在溶液中，亦爲二聚性。磁性之研究顯示在此等二聚物中，銅（II）離子之自轉矩有大幅度之消減。[16b]其醋酸塩與Cr^{II}同型物，有相同之結構，爲各金屬原子，被搭橋醋酸根之四個氧原子以正方形平面，或近似此形而圍繞之。每個銅原子亦結連水之氧原子，其Cu—Cu距離僅2.64 A。又諸水分子可被其他種種供電子者所取代，如胺類或氧化膦（phoxphine oxide），而其結構並無重大改變。[17]因之，每個銅原子皆具有其習常之畸變八面體配位。此等金屬原子充分接近，足允

[15] R.E.LaVilla and S.H.Bauer, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3597 (1963).

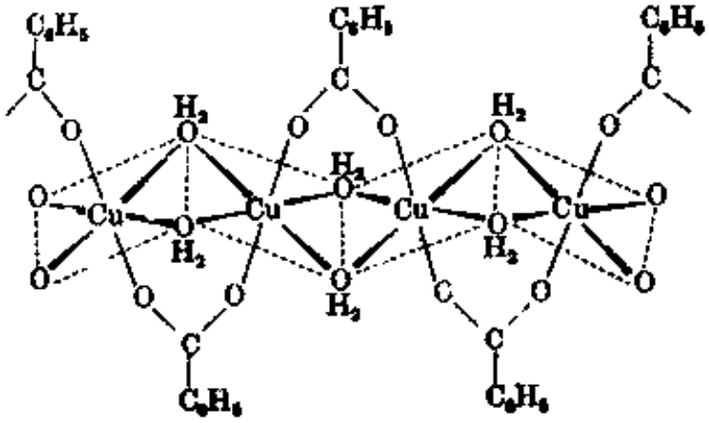
[16a] J.K.Kochi and R.V.Subramian, Inorg. Chem., 4, 1527 (1965).

[16b] J. Lewis, et al., J. Chem. Soc., 1965, 6464 ; L. Dubicki, et al., Inorg. Chem., 5, 93 (1966) : B. N. Figgis and D. J. Martin, Inorg. Chem., 5, 100 (1966) ; D. Royer, Inorg. Chem., 4, 1830 (1965).

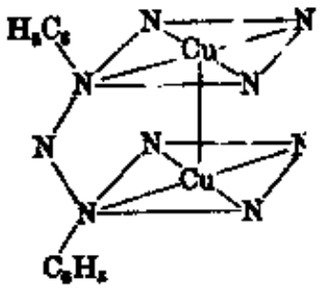
[17] G.A.Barclay and C.H.L.Kennard, J.Chem. Soc., 1961, 5244; E.Kokat and R.L.Martin, Inorg. Chem., 3, 1306 (1964).

$3d_{xy}$ 軌域發生側面重疊，此種類型之金屬—金屬相互作用稱爲 δ 鍵結（δ bonding）。至於其甲酸塩及苯甲酸塩之水合態及無水態，則皆係以羧酸根爲橋之聚合結構，其三水合物（trihydrate）$Cu(O_2CC_6H_5)_2 \cdot 3H_2O$ 在 25° 時具有正常磁矩（1.87 BM），在晶體中有〔$CuO_2C_6H_5 \cdot 2H_2O$〕$_x$（29-H-VI 式）直綫形鏈，在鏈與鏈間夾入水合苯甲酸根離子。[18]

苯胺基重氮苯（diazoaminobenzene），$C_6H_5NH—N{=}N—C_6H_5$（29-H-VII 式）之銅（II）塩，亦爲二聚物，其搭橋基繪示于 29-H-VII 式中。此例證中分子爲反磁性，在金屬—金屬鍵中，自旋獲完全耦合。



(29-H-VI)



(29-H-VII)

水溶液化學。極大多數銅（II）塩均易溶于水，生成水合離子，可以寫爲〔$Cu(H_2O)_6$〕$^{2+}$；但應切記其中兩個水分距離金屬原子，遠於其他四者。加配基於此種水溶液，係依次連續取代諸水分子，而生成時種種錯離子。例如：與NH_3作用，在正常情況，生成〔$Cu(NH_3)(H_2O)_5$〕$^{2+}$……〔$Cu(NH_3)_4(H_2O)_2$〕$^{2+}$ 等，但欲加入第五及第六個NH_3分子則屬困難。事實上，在水溶液中加入第六個NH_3

[18] M. Inoue, M. Kishita and M. Kubo, Inorg. Chem., 4, 626 (1965).

確不能有任何較大幅度，但在液態氨中則能獲得$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$。

此種異常性質之原因，與雅恩—特勒效應有關。因此，Cu^{II}離子對於第五及第六配基，不能強力約束之（甚至對於H_2O亦然）。當第五及第六配基之此種內涵弱結合力，再加上各生成常數之正常逐漸降低（第 169 頁）時，以致K_5及K_6兩生成常數極小。同埋與乙二胺甚易生成$[Cuen(H_2O)_4]^{2+}$及$[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$，但僅於en爲極高之濃度時，始有$[Cu(en)_3]^{2+}$之生成。又Cu^{II}之其他許多胺類錯離子，亦爲已悉。並發現所有此類錯離子之藍色，均甚較水合離子爲深。此因胺類產生強配基場，使吸收帶自光譜之遠紅（far red）區域移至紅色之中部區域。例如，水合離子之最大吸收帶在～800mμ，而$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$則在～600m$\mu$，如圖 29-H-3 所示。所堪注意者，爲增加至第五氨時，此種移動呈倒轉現象，可再度說明第五氨分子爲弱鍵結。

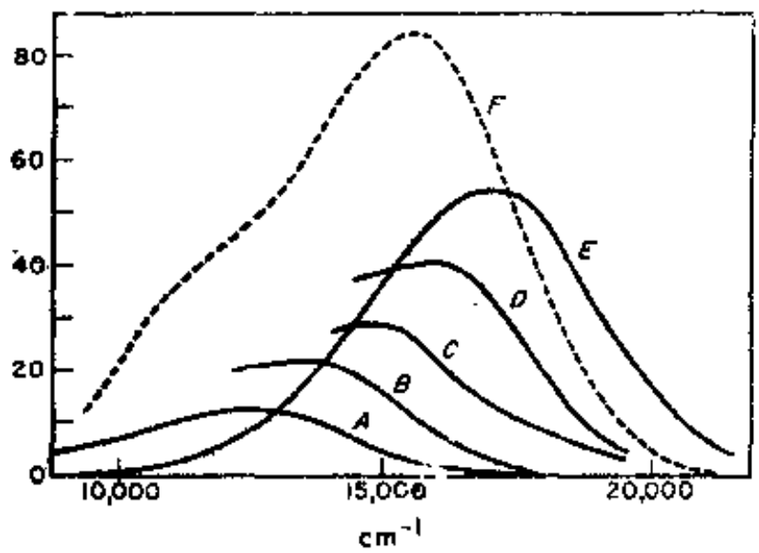
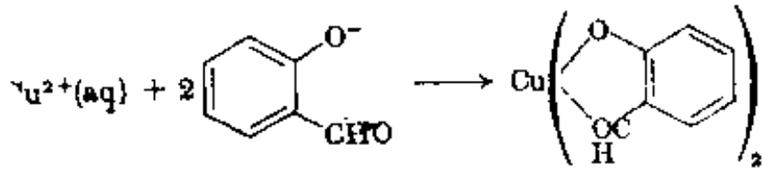


圖29-H-3　$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$之吸收光譜（*A*），及25°時在2M硝酸胺中，各種氨錯離子之光譜：$[Cu(H_2O)_5(NH_3)]^{2+}$(*B*)，$[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$(*C*)，$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$(*D*)，$[Cu(NH_3)_4(H_2O)]^{2+}$(*E*)，$[Cu(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$(*F*)。

加HCl，HBr，LiCl，LiBr 等於Cu^{II} 溶液中，亦可生成鹵離子錯離子，彼等之顏色範圍爲自綠色至棕色，當加入較大之陽離子時例如Cs^+或$[(CH_3)_4N]^+$等，可分離出$[CuCl_4]^{2-}$之黃色結晶塩及$[CuBr_4]^{2-}$之棕色結晶塩。彼等具有扁平四面體結構，前已述及。

許多其他 Cu^{II} 錯離子，可由配基處理其水溶液而分離之。當配基爲生成中性不溶子水之錯合物時，如下列方程式：



則此錯合物可沉澱而出，並能自有機溶劑中再結晶而精製之。此類型之另一例證爲雙（乙醯丙酮）銅（II）。

某些配基以氧配位而形成甚多Cu^{II} 錯離子，常有相當之複襍性，譬如加酒石酸塩子Cu^{2+}溶液（費靈溶液Fehling's solution）所生成之著名藍色溶液，對其了解仍甚少，但似乎顯然必有多核錯離子存在。草酸根、甘油以及種種硫化合物，亦可生成銅（II）錯離子；例如加草酸鉀於硫酸銅溶液，生成安定之晶形$K_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$，其鉗形草酸根之氧在一平面上，而兩個水之氧原子，則垂直子該平面。

銅（II）離子在錯合物中，當用作許多氧化作用及其他程序之催化劑時，常爲重要角色，可能在過渡金屬中爲僅次于鐵者，又在許多體系中，並包含Cu^{I}—Cu^{II} 氧化還原循環（Oxidation-Reduction cycle）。銅亦存在于數種酶中，例如phenolase，以及血藍蛋白（hemocyanin）中之Cu^{I}。[13] 此二種金屬蛋白質（metallo protein）

[19] D. Kertesz, R. Zito and F. Ghiretti in O. Hayaishi, ed. Oxygenases, Academic Press, London, 1962.

類似血紅素，皆爲載氧者，所以如CuO_2^+或CuO_2Cu^{2+}等含氧物種皆可能包含之。又有一比較簡單之體系包含Cu^{2+}—胺—H_2O_2混合物，可視爲phenolase在達成酚之正羥化作用（ortho hydroxylation）之模式。

醋酸銅在吡啶溶液中之一種非催化性用途，爲乙炔之氧化耦合（oxidative coupling）：

$$2RC\equiv CH + 2Cu^{2+} + 2\,py \rightleftharpoons RC\equiv C-C\equiv CR + 2\,pyH^+ + 2Cu^+$$

29-H-4　銅(Ⅲ)化合物

有良好證據顯示Cu^{III}能存在于晶形化合物及錯合物中。又應予提示者，Cu^{III}具有d^8殼與Ni^{II}爲等電子組態。

設氫氧化銅被鹼性次氯酸塩處理時，其可溶解並生成氧化性溶液，予以酸化時將放出氧。又某些鹼土金屬及鹼金屬之銅酸塩(cuprate)，能在氧中加熱混合氧化物而製得之。例如$KCuO_2$爲鋼藍色之反磁性物質，認爲係正方形平面配位。

以氟處理氯化鉀及氯化銅之混合物，可製得一種淡綠色晶形固體K_3CuF_6。其爲順磁性，$\mu = 2.8$BM。

含有過碘酸塩或碲酸塩（tellurate）之鹼性銅（II）溶液，被次氯酸塩或其他氧化劑氧化時，可生成反磁性之錯塩類，例如：$K_7[Cu(IO_6)_2]\cdot 7H_2O$。此塩爲強氧化劑，酸性化時可放出氧。

參 考 資 料

References*

The following books provide many general references to the less recent literature on the chemistry of the first transition series elements. For detailed coverage of the older literature, Gmelin and Pascal are the standard works. For the most recent references, the *Annual Reports of the Chemical Society*, London, should be consulted.

Bailar, J. C., ed., *The Chemistry of Coordination Compounds* (American Chemical Society Monograph, No. 131). Reinhold, New York, 1956.

Calvin, M., *Rev. Pure Appl. Chem.*, **15**, 1 (1965). Coordination chemistry of manganese porphyrins.

* See also references for Chapters 5, 25, 27, 28.

THE TRANSITION ELEMENTS

Falk, J. E., and J. N. Phillips in F. P. Dwyer and D. P. Mellor, eds., *Chelating Agents and Metal Chelates*, Academic Press, New York, 1964. Coordination chemistry of pyrrole pigments (heme, etc.).

Ives, D. J. G., *Principles of the Extraction of Metals*, Royal Institute of Chemistry, London, 1960. A valuable discussion on thermodynamic background with examples.

M. Kato, H. B. Jonassen and J. C. Fanning, *Chem. Rev.*, **64**, 99 (1964). Review on Cu complexes with subnormal magnetic moments.

Latimer, W. M., *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, 2nd ed., Prentice-Hall, New York, 1952.

Lewis, J., and R. Wilkins, eds., *Modern Coordination Chemistry*, Interscience, New York–London, 1959.

Meijer, H. J. de L., M. J. Janssen and G. J. M. van der Kerk, *Studies in Organic Chemistry of Vanadium*, Institute for Organic Chemistry, Utrecht, 1963. Metal–carbon chemistry, polymerization catalysts, etc

Miller, J. R., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **4**, 133 (1962). Extensive comparison of chemistry of Ni, Pd and Pt.

Nyholm, R. S., and M. L. Tobe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **5**, 1 (1963). The stabilization of oxidation states of the transition metals.

Remy, H., *Treatise on Inorganic Chemistry* (translated and amended by J. S. Anderson), Vol. II, Elsevier, Amsterdam, 1956.

Schrauzer, G. N., *Adv. Organomet. Chem.*, **2**, 2 (1964). Organometallic chemistry of nickel and utilization in catalysis.

Selbin, J., *Chem. Rev.*, **65**, 153 (1965). Exhaustive review of oxovanadium(IV) compounds.

Sidgwick, N. V., *The Chemical Elements and their Compounds*, Vols. I and II, Oxford University Press, London, 1950.

Stewart, R., *Oxidation Mechanisms; Applications to Organic Chemistry*, Benjamin, New York, 1964. Contains discussion of mechanism of oxidation of organic compounds by Cr^{VI}, Mn^{VII}, UO_2^+ and other metal ions.

[General Information]
书名=世界名著　高等无机化学　（第三册）
作者=F. Albert Cotton Geoffrey Wilkinson著　彭育才译
页数=1122
SS号=80409781
出版日期=1973年01月第1版