

过渡金属高碘酸络合物<sup>\*</sup>

吴 志 坚

( 华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

**摘要** 对过渡金属高碘酸络合物进行分类, 分析这些络合物的制备、组成和结构, 介绍某些过渡金属高碘酸络合物的电子光谱、红外光谱和核磁共振谱. 结合曾经开展过的稀土高碘酸络合物的合成工作, 谈了一些体会.

**关键词** 过渡金属, 高碘酸, 络合物

**分类号** O 613. 440. 2

高碘酸为多元弱酸, 具有很强的给予电子能力, 是目前已知的在碱性水溶液中稳定高价金属离子的最好配体. 高碘酸也能在酸性和中性水溶液中与一些过渡金属形成络合物. 文献中对过渡金属高碘酸络合物虽然已有较多报道, 但并没有对这些络合物进行明确分类. 可以认为, 过渡金属高碘酸络合物能分为杂多络合物和简单络合物两种. 杂多络合物是分子中金属原子和碘原子, 通过与某些共同的氧原子同时成键而构成闭合结构的络合物; 而分子中金属原子、碘原子和氧原子不能构成这种闭合结构的络合物, 便是简单络合物.

1 过渡金属高碘酸络合物的制备

我们首先给出文献报道的过渡金属高碘酸络合物( 表 1) . 表中络合物种类一栏中的 1 和 2 , 分别代表杂多络合物和简单络合物. 从表 1 中早期和近期的文献报道中可以看出对这些络

表 1 文献报道的过渡金属高碘酸络合物

过渡金属	络 合 物	种 文 类 献	过渡金属	络 合 物	种 文 类 献
Cu( )	Na <sub>5</sub> H <sub>2</sub> Cu( IO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> · 13H <sub>2</sub> O	2 1	Ce( )	KCeIO <sub>6</sub> · x H <sub>2</sub> O	2 6
	[ Cu( HIO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>5-</sup>	2 2	Tb( )	KTb( HIO <sub>6</sub> ) · x H <sub>2</sub> O	2 7
	KNa <sub>4</sub> [ Cu( HIO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] · 12H <sub>2</sub> O	2 3	Dy( )	Li <sub>7</sub> Dy( IO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	2 8
Ag( )	[ Ag( HIO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>5-</sup>	2 2	U( )	Li <sub>16</sub> [ UO <sub>2</sub> I <sub>6</sub> O <sub>30</sub> ] · 8H <sub>2</sub> O	1 9
	K <sub>5</sub> Ag( IO <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	2 4	V( )	Na <sub>6</sub> [ H <sub>2</sub> I <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>16</sub> ] · 10H <sub>2</sub> O	1 10
Au( )	[ Au( HIO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>5-</sup>	2 5	Mo( )	[ IM <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>5-</sup>	1 11
Ce( )	CeHIO <sub>6</sub> · 4H <sub>2</sub> O	2 6	Mn( )	Na <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Mn( IO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> · 17H <sub>2</sub> O	2 12

续表 1

过渡金属	络合物	种类	文献	过渡金属	络合物	种类	文献
Mn( )	$K_7H_4Mn(IO_6)_3 \cdot 8H_2O$	2	12	Os( )	$Na_6[OsO_2(HIO_6)_2] \cdot 18H_2O$	2	16
	$Ba_5HMn(IO_6)_3 \cdot 10H_2O$	2	12	Co( )	$Na_5[Co(H_2IO_6)_2(OH)_2] \cdot 8H_2O$	2	17
Fe( )	$Na_5[Fe(H_2IO_6)_2(OH)_2]$	2	13		$H_3[Co_4I_3O_{24}H_{12}] \cdot xH_2O$	1	17
	$H_3[Fe_4I_3O_{24}H_{12}]$	1	13		$[Co_4I_3O_{24}H_{12}]^{3-}$	1	18
Ru( )	$Na_6[Ru(OH)_2(IO_6)_2] \cdot nH_2O$	2	14	Ni( )	$KNiIO_6 \cdot H_2O$	2	19
	$Na_6[RuO_2(HIO_6)_2] \cdot 8H_2O$	2	15		$Li_2NiI_6O_{24} \cdot 6H_2O$	1	20

合物认识的过程,有些络阴离子的组成、结构可以基本肯定下来了,这些络阴离子列在表 2 中。  
表 2 组成和结构已基本确定的过渡金属高碘酸络离子

过渡金属	络阴离子	种类	文献	过渡金属	络阴离子	种类	文献
Cu( )	$[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$	2	2, 3	Mo( )	$[IMo_6O_{24}]^{5-}$	1	11
Ag( )	$[Ag(HIO_6)_2]^{5-}$	2	2, 4	Ru( )	$[RuO_2(HIO_6)_2]^{6-}$	2	15
Au( )	$[Au(HIO_6)_2]^{5-}$	2	5	Os( )	$[OsO_2(HIO_6)_2]^{6-}$	2	16
V( )	$[H_2I_2V_2O_{16}]^{6-}$	1	10	Co( )	$[Co_4I_3O_{24}H_{12}]^{3-}$	1	18

杂多络合物,一般是将过渡金属的盐溶液、偏高碘酸盐溶液及稀酸,这三者在一定条件下适当混合而得。如其产物是晶体,一般要在稀酸中重结晶。简单络合物,一般是将低价过渡金属盐溶液与  $KIO_4/KOH$  混合液混合后,采用常温下  $O_3$  氧化,或在加热的条件下用  $K_2S_2O_8$  或  $NaClO$  氧化,将低价过渡金属氧化为高价。氧化后过滤,向滤液中加入碱金属硝酸盐或硫酸盐,可得到产物沉淀或晶体。有些络合物的制备也可以采用电化学氧化法。

2 过渡金属高碘酸络合物的结构

2.1 杂多络合物

过渡金属高碘酸杂多络离子,一般是由  $IO_6$  八面体与  $MO_6$  ( $M$  代表过渡金属) 八面体共边而构成的。 $V( )$ 、 $Mo( )$  和  $Co( )$  杂多络离子的结构如图 1 所示。

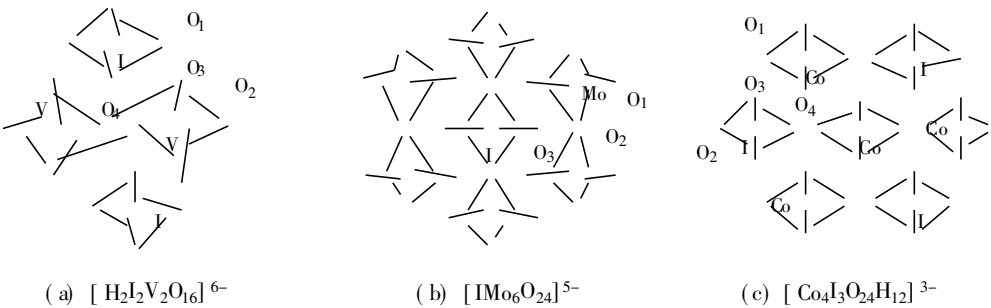


图1 杂多络离子的结构示意图

$[\text{Co}_4\text{I}_3\text{O}_{24}\text{H}_{12}]^{3-}$  是杂多络离子中最有代表性的一个. 一个  $\text{Co}^{3+}$  位于平面六边形的中心, 平面六边形的顶点是交错分布的三个  $\text{I}^{7+}$  和另外三个  $\text{Co}^{3+}$ . 磁化率的测定结果表明在该络离子中钴为低自旋.  $d^6$  组态低自旋钴较大的晶体场稳定化能使  $\text{CoO}_6$  八面体的结构很紧凑. 四个共边  $\text{CoO}_6$  八面体构成了比较坚固的骨架, 除外部  $\text{Co}-\text{O}$  键有些拉长外, 其余  $\text{Co}-\text{O}$  键的键长几乎相等. 六个水分子中的氧作为非桥联的配位原子与外围的三个钴原子配位, 络离子之间通过  $\text{Co}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{I}$  氢键连接在一起. 中心八面体被稍稍拉平, 这可能主要是由于碘原子与外围氧原子之间的离子诱导偶极吸引而引起的.

## 2.2 简单络合物

$\text{Ru}(\quad)$ ,  $\text{Os}(\quad)$ ,  $\text{Cu}(\quad)$ ,  $\text{Ag}(\quad)$  和  $\text{Au}(\quad)$  与高碘酸根都形成金属与高碘酸根摩尔比为 1:2 的络离子, 高碘酸根都是以  $\text{HIO}_6^{4-}$  的形式与金属配位. 下面给出了  $\text{Ru}(\quad)$ ,  $\text{Ag}(\quad)$  和  $\text{Cu}(\quad)$  络离子的结构, 如图 2 所示.

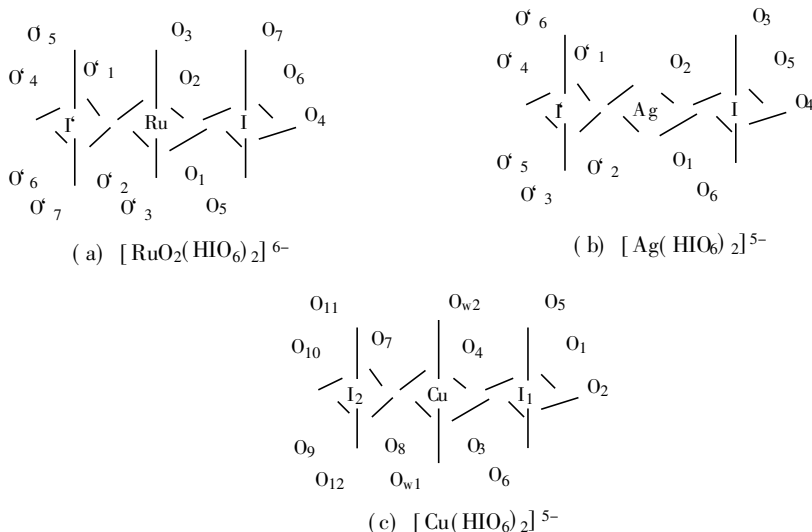


图2 简单络离子的结构示意图

简单络合物中以  $\text{Cu}(\quad)$  的络合物最具代表性. 1977 年以前所报道的络合物中的铜、高碘酸根的摩尔比是相同的, 但对高碘酸根以什么样的形式与铜配位是不明确的. 为了平衡电荷, 在分子式中引入了氢, 各文献报道的氢的数目往往各不相同, 对其成键情况也不清楚. 针对这一问题, Balikungeri 等<sup>[1]</sup>进一步研究了  $\text{Cu}(\quad)$  络合物的组成和性质, 通过化学分析、红外光谱分析和电导测量得出结论,  $\text{Cu}(\quad)$  高碘酸络离子的组成为  $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ . 这一结论, 被以后的研究工作逐步证实并被基本接受<sup>[6,21]</sup>. Adelskald 等<sup>[1]</sup>对  $\text{Cu}(\quad)$  高碘酸络合物做了进一步研究, 讨论了它的结构. 认为两个氢原子分别连在位于  $[\text{I}_1, \text{O}_3, \text{O}_4, \text{Cu}, \text{O}_7, \text{O}_8, \text{I}_2]$  平面同侧的  $\text{O}_5$  和  $\text{O}_{11}$  上,  $\text{Cu}(\quad)$  上方及下方的两个水分子中的氧与  $\text{Cu}(\quad)$  为弱配位, 在与七原子平面垂直的方向上, 络离子之间靠  $\text{O}_5-\text{H}\cdots\text{O}_6$  和  $\text{O}_{11}-\text{H}\cdots\text{O}_{12}$  氢键连接起来.

## 3 简单络合物的电子光谱、红外光谱及核磁共振

只对简单络合物的某些光谱性质做一些介绍.

3.1 电子光谱

Balikungeri 等<sup>[21]</sup>用高斯函数分解法对三价 Cu, Ag, Au 络合物的电子光谱进行了解析, 所用的高斯函数为  $\epsilon = \epsilon_{\max} e^{(-\gamma - \gamma_{\max})^2 \theta}$ . 其中  $\epsilon$  为摩尔消光系数,  $\gamma$  为波数,  $\theta$  为半峰宽. 三价 Cu, Ag, Au 的络合物在 208 nm 处都有吸收峰, 该吸收峰是由于配体内部的跃迁引起的. 其它的吸收峰都是由于 L → M 跃迁产生的. 即为 Cu( ) , Ag( ) 络合物在 421 和 362 nm 处的吸收峰是由于<sup>1</sup>Ag → <sup>1</sup>B<sub>3u</sub>, <sup>1</sup>B<sub>2u</sub>跃迁产生的; 在 340 和 295 nm 处的吸收峰是由于<sup>1</sup>Ag → <sup>1</sup>B<sub>1u</sub>跃迁产生的; 在 262 和 254 nm 处的吸收峰是由于<sup>1</sup>Ag → <sup>1</sup>B<sub>3u</sub>, <sup>1</sup>B<sub>2u</sub>跃迁产生的. 而 Au( ) 络合物在 243 nm 处的吸收峰, 则是由于<sup>1</sup>Ag → <sup>1</sup>B<sub>3u</sub>, <sup>1</sup>B<sub>2u</sub>跃迁产生的. 其他文献在电子光谱研究中得出吸收峰的位置, 与本文上面所介绍的吸收峰的位置相近, 但吸收峰的强度差异较大.

3.2 红外光谱

某些络合物的红外吸收峰及其归属列于表 3, 表中因 530 nm 以下吸收峰的归属难于确定而未列出.

表 3 Ru( ), Cu( ), Ag( ) 和 Au( ) 络合物红外光谱的吸收峰及其归属

Ru( ) <sup>[15]</sup>	Cu( ) <sup>[2]</sup>	Ag( ) <sup>[2]</sup>	Au( ) <sup>[6]</sup>	归属
3 500 ~ 3 000s	3 600 ~ 2 900s	3 300s	3 400s	γ <sub>OH</sub>
	2 210m	2 220m	2 250m	2δ <sub>OH</sub>
1 660s	1 690s	1 620s	1 630s	δ <sub>HOH</sub>
1 015s	1 000s	1 050s	1 120s	δ <sub>OH</sub>
820s				γ <sub>asym</sub> (RuO <sub>2</sub> )
750m			780s	
720w	700m	690m	600m	γ(IO <sub>6</sub> )
605m		590m		
530m			540m	

3.3 核磁共振

<sup>127</sup>I 的自然丰度为 1.0, 相对于 <sup>13</sup>C 的灵敏度为 5.41 × 10<sup>2</sup>. 对<sup>127</sup>I 核磁共振的报道不多, 这主要是由于<sup>127</sup>I 具有四极矩使得共振线增宽而不便检测. 当四极矩核处于立方对称的位置时, 其 NMR 谱可被检测. 这样除 IO<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子外, H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> 及其盐的 NMR 谱也有可能被检测出来. 由于溶液中存在 IO<sub>4</sub><sup>-</sup> 与 H<sub>5-n</sub>IO<sub>6</sub><sup>n-</sup> 之间的化学转换, 使得 H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> 及其盐的 NMR 谱不易被检测. 在高碘酸络合物溶液中, 这样的转换不易发生, 因而有利于 NMR 波谱的检测. Evans 等<sup>[9]</sup>对某些过渡金属高碘酸络合物的 NMR 进行了研究. H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> 在 pH 为 1.9, 2.5, 6.0 和 10.5 的水溶液中, 约于 4.0 × 10<sup>-3</sup> 和 3.1 × 10<sup>-3</sup> 处均出现宽峰, 相对强度和峰宽随溶液 pH 值和高碘酸根存在形式的变化而变化. 在约 4.0 × 10<sup>-3</sup> 处的共振峰很可能归属于 IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 而在约 3.1 × 10<sup>-3</sup> 处的宽峰很可能归属于 H<sub>5-n</sub>IO<sub>6</sub><sup>n-</sup> (或可能的双核 H<sub>6-n</sub>I<sub>2</sub>O<sub>10</sub><sup>n-</sup> 离子). 络合物的配体交换反应进行得很慢, 共振峰的加宽影响了准确度, 很难说金属离子的改变对共振峰有多大影响. I<sup>27</sup> 的化学位移比较大, 在约 3.0 × 10<sup>-3</sup> 处的宽共振峰可用于正高碘酸根的定性鉴定. IO<sub>6</sub> 八面体中<sup>17</sup>O 的共振峰没有检测出来, 这可能是由于<sup>17</sup>O 的自然丰度低, 以及碘原子的弛豫引起共振线加宽造成的. 但 RuO<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 OsO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 中<sup>17</sup>O 的共振峰均为尖锐峰.

## 4 关于稀土高碘酸络合物的体会

稀土高碘酸络合物为简单络合物. 目前有关文献对稀土高碘酸固态络合物的报道, 尚存在一些分歧和疑问. (1) 分子组成中稀土与高碘酸根的摩尔比不一致. (2)  $\text{Li}_7\text{Dy}(\text{IO}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  是向含有大量  $\text{K}^+$  的络合液中加入  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  而得到的. 得到的沉淀络合物中只含  $\text{Li}^+$  的可能性不大, 一般都会混有一定比例的  $\text{K}^+$ . (3) 高碘酸根以什么样的形式与稀土配位. 在我们的研究工作中<sup>[7]</sup>, 只得到了稀土与高碘酸根摩尔比为 1 : 1 的络合物. 以  $\text{NaNO}_3$  为沉淀剂得到的产物中碱金属既有 Na 又有 K, 这与  $\text{Cu}(\quad)$  络合物<sup>[6]</sup>的情况是一致的. 我们通过组成分析和红外光谱研究得出三价稀土高碘酸络离子的组成为  $[\text{RE}(\text{HIO}_6)]^-$ , 红外光谱中有 IOH 的弯曲振动吸收峰, 表明高碘酸根是以  $\text{HIO}_6^{4-}$  的形式与稀土配位的<sup>[7]</sup>. 这与三价 Cu, Ag, Au 络合物<sup>[2~5]</sup>和六价 Ru, Os 络合物<sup>[15, 16]</sup>中, 高碘酸根以  $\text{HIO}_6^{4-}$  的形式与金属配位的情况是一致的, 而与文献[8]的报道不一致.

## 参 考 文 献

- Lister M W. The stability of some complexes of trivalent copper. *Can. J. Chem.*, 1953, 31: 638 ~ 652
- Balikungeri A, Pelletier M, Monnier D. Contribution to the study of the complexes bis(dihydrogen tellurato) cuprate( ) and argentate( ), bis(hydrogen periodato) cuprate( ) and argentate( ). *Inorg. Chim. Acta*, 1977, 22: 7 ~ 11
- Adelskold V, Eriksson L, Wang P L, et al. Structure of a copper( ) periodate complex. *Acta Cryst.*, 1988, C44(4): 597 ~ 599
- Masse R, Simon A. An inorganic complexes of silver( ):  $\text{K}_5\text{Ag}(\text{IO}_5\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . *J. Solid State Chem.*, 1982, 44: 201 ~ 207
- Balikungeri A, Pelletier M. Studies of the coordination complexes of bis(dihydrogen tellurato) and bis(hydrogen periodato) aurate( ). *Inorg. Chim. Acta*, 1978, 29: 137 ~ 140
- Mukherjee H G, Chaudhuri B K, Baker L C W. Synthesis and studies on some mixed-metal periodates of cerium( ). *J. Indian Chem. Soc.*, 1984, 61: 630 ~ 633
- 吴志坚. 三、四价稀土高碘酸络合物的合成及利用铽的变价进行铽的分离. [博士学位论文]. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 1994
- Baker L C W, Mukherjee H G, Sarkar S B. Synthesis and characterization of lithium dysprosium( ) periodate. *J. Indian Chem. Soc.*, 1983, 60: 425 ~ 428
- Mukherjee H G, Sarkar S B, Mandal B. Infrared studies of some metal periodates. *J. Indian Chem. Soc.*, 1984, 61: 628 ~ 630
- Michiue Y, Ichida H, Sasaki Y. Structure of hexasodium dihydrogen divanadodiperiodate decahydrate. *Acta Cryst.*, 1987, C43(2): 175 ~ 177
- Kondo H, Kobayash A, Sasaki Y. The structure of the hexamolybdoperiodate anion in its potassium salt. *Acta Cryst.*, 1980, B36: 661 ~ 664
- Lister M W, Yoshino Y. Complex manganese periodates. *Can. J. Chem.*, 1960, 38: 1291 ~ 1299
- Campbell M J M, Nyman C J. Preparation of two periodato complexes of iron( ). *Inorg. Chem.*, 1962, 1: 842 ~ 844
- Mercer E E, Meyer S M. Periodate complex of ruthenium( ). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, 34: 777 ~ 778

- 15 El-hendawy A M, Griffith W P, Piggott B, et al. Studies on transition-metal oxo and nitrido complexes (Part 9). Periodato and tellurato oxo-ruthenium complexes as organic oxidants, X-ray crystal structure of trans-NaK<sub>5</sub>[RuO<sub>2</sub>(HIO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] · 8H<sub>2</sub>O. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1988, (7): 1 983 ~ 1 988
- 16 Evans J, Levason W, Spicer M D. Indine-127 nuclear magnetic resonance spectra of transitional-metal periodate complexes. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1990, (7): 2 307 ~ 2 309
- 17 Nyman C J, Plane R A. Polymerization in cobaltic periodate solutions. J. Am. Chem. Soc., 1961, 83: 2 617 ~ 2 620
- 18 Abruna H D, Walsh J L, Meyer T J, et al. Heteropoly periodates structure of [Co<sup>3+</sup> I<sub>3</sub><sup>+</sup> O<sub>24</sub>H<sub>12</sub>]<sup>3-</sup> ion and principles pertinent to a separate potentially important category of heteropoly complexes. J. Am. Chem. Soc., 1980, 102: 3 274 ~ 3 276
- 19 Ray P, Sarma B. Magnetochemical studies in valency. . Tetrapositive nickel as alkali nickel periodates. J. Indian Chem. Soc., 1948, 25: 205 ~ 208
- 20 Baker L C W, Mukherjee H G, Sarkar S B, et al. Synthesis and characterization of lithium hexaorthoperiodatonickelate( ). Indian J. Chem., 1982, 21A: 618 ~ 619
- 21 Wu Zhijian, Zhang Zhengbin, Liu Liansheng. Electrochemical studies of a Cu( )-Cu( ) couple: Cyclic voltammetry and chronoamperometry in a strong alkaline medium and in the presence of periodate anions. Electrochimica Acta, 1997, 42(7): 2 719 ~ 2 723
- 22 Balikungeri A, Pelletier M. Electronic spectra of bis (dihydrogen tellurato) and bis (hydrogen periodato) complexes of copper( ), silver( ) and gold( ). Inorg. Chim. Acta, 1978, 29: 141 ~ 148

## Transition Metal and Periodate Complex Compound

Wu Zhijian

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** The complex compounds of transition metal and periodate are classified; their preparation, composition and structure are analyzed. For some of them, a description is made on electron spectrum, infra-red spectrum and nuclear magnetic resonance spectrum. Combining with the previous work of the synthesis of rare earth ( ) and periodate complex compound, the author talks about his understanding.

**Keywords** transition metal, periodic acid, complex compound