

四(亚硝基)合钯酸钾的合成、单晶结构及其循环伏安特征

高安丽, 郭旭虎, 张 柯, 陈祝安, 唐 玲, 余 娟, 刘 俊*
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 以醋酸钯(PdAc_2)与亚硝酸钾(KNO_2)为起始原料, 水为溶剂, 合成四亚硝基钯酸钾($\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$), 产率为 96.5%。采用溶剂挥发法培养出单晶, 经 X 射线单晶衍射分析证实: 此晶体由中心对称的 $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ 配阴离子, K^+ 阳离子和 2 分子结晶水组成, 为三斜晶系, $P-1$ 空间群, 晶胞参数为: $a=6.4953(5)$ nm, $b=7.0134(5)$ nm, $c=7.1473(5)$ nm, $\alpha=118.784(2)^\circ$, $\beta=101.050(2)^\circ$, $\gamma=98.085(2)^\circ$, $Z=1$, Pd-N 键长为 2.014 nm 和 2.037 nm, $\angle\text{N-Pd-N}$ 为 $91.70(4)^\circ$, 且 Pd^{2+} 位于 4 个 N 原子组成的平面四边形的中心。采用恒电位仪在室温下测试其循环伏安图, 测得其还原峰电位(E_p) 为 -0.51 V (vs. SCE)。

关键词: 结构化学; 四亚硝基钯酸钾($\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$); 合成; 晶体结构; 循环伏安
中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)04-0009-05

Synthesis, single-crystal structure and cyclic voltammetry of potassium tetranitropalladate(II)

GAO Anli, GUO Xuhu, ZHANG Ke, CHEN Zhuan, TANG Ling, YU Juan, LIU Jun*
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Potassium tetranitropalladate(II) was synthesized in one step by mixing palladium acetate and potassium nitrite in water with a yield of 96.5%. A single crystal of the product was cultivated using a solvent evaporation method, and was characterized by X-ray single crystal diffraction analysis. The crystal unit of the compound contains one centrosymmetric $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ complex anion, two K^+ cations and two crystallized water molecules, belongs to triclinic crystal system and $P-1$ space group. The unit cell parameters are $a=6.4953(5)$ nm, $b=7.0134(5)$ nm, $c=7.1473(5)$ nm, $\alpha=118.784(2)^\circ$, $\beta=101.050(2)^\circ$, $\gamma=98.085(2)^\circ$, $Z=1$. The Pd-N bond lengths are 2.014 and 2.037 nm, $\angle\text{N-Pd-N}$ is $91.70(4)^\circ$, revealing that Pd^{2+} is in the center of the planar quadrilateral formed by four N atoms from the nitro groups. The cyclic voltammetry was measured at room temperature, and the reduction peak potential (E_p) was found to be -0.51 V (vs. SCE).

Key words: structural chemistry; potassium tetranitropalladate(II) ($\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$); synthesis; crystal structure; cyclic voltammetry

铂族金属因具有良好的抗氧化性能、高的电导率、优异的催化活性以及使用中的高稳定性能, 在基础工业、高新技术及军工宇航领域应用广泛^[1-3]。而钯作为铂族金属的一种, 其镀层的硬度、接触电

阻、钎焊性、耐磨性和延展性等重要性能指标与金镀层媲美, 可用于代替金镀层^[4-6]。四亚硝基钯酸钾($\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$)易溶于水, 且配阴离子 $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ 在水溶液中比 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 和

收稿日期: 2022-11-03

基金项目: 云南省基础研究计划面上项目(202001AT070090); 云南省技术创新人才项目(202305AD160019); 云南省省市一体化专项(202302AH360001); 云南省院所技术开发专项(202104AR040016); 云南省重大科技专项(202102AB080007); 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2022050231)

第一作者: 高安丽, 女, 硕士, 工程师; 研究方向: 贵金属化学; E-mail: gaoanli@126.com

*通信作者: 刘 俊, 男, 硕士, 高级工程师; 研究方向: 贵金属化学; E-mail: liujun@ipm.com.cn

$[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 更稳定, 是一种镀钯主盐, 应用于电镀工业^[7-10]。

$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 的传统合成方法是以氯亚钯酸钾(K_2PdCl_4)和亚硝酸钾(KNO_2)为起始原料的^[11-12], 存在产物分离困难, 产率低(56%~85%)等缺点。本文在此合成方法基础上进行了改进, 利用 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 不溶于乙醇, 而醋酸钾(KAc)可溶于乙醇的特点, 以 $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ 和 KNO_2 为起始原料, 在水中加热生成 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 和 KAc, 经乙醇洗涤分离出产物, 以提高产率, 并对产物的晶体结构和循环伏安特性进行了研究。

1 实验

1.1 材料及仪器

$\text{Pd}(\text{Ac})_2$, 贵研铂业股份有限公司; KNO_2 , 分析纯($\geq 97\%$), 天津市化学试剂一厂; 其余试剂均为分析纯。X 射线单晶衍射仪(Bruker Smart APEX II CCD), 恒电位仪(BAS100, 美国生物分析系统有限公司)。

1.2 合成步骤

1) $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 的合成。称取 97% KNO_2 (9.80 g, 111.84 mmol)(相当于过量 5%), 溶于 120 mL 水中, 150 °C 加热搅拌, 加入 $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ (6.00 g, 26.79 mmol), 继续加热搅拌 2 h, 得到浅黄色澄清溶液, 自然冷却至室温, 析出浅黄色结晶, 过滤, 依次用少量水和乙醇洗涤 2 次, 烘干得 9.41 g 产品, 产率为 96.5%。

2) 单晶培养。取少量产物溶于水中, 体系密封放置, 令溶剂缓慢挥发, 得到黄色片状晶体。

1.3 X 射线单晶衍射分析

选取大小为 $0.320 \text{ mm} \times 0.220 \text{ mm} \times 0.100 \text{ mm}$, 黄色片状、透明且形貌规则的单晶置于 X 射线单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 Mo-K_α 射线($\lambda=0.71073 \text{ nm}$), 在 101(2) K 温度下, 以 $\omega=2\theta$ 扫描方式收集衍射数据。采用 SHELXTL 程序计算, 用直接法进行解析相角, 用数论差值 Fourier 合成法获得非氢原子和部分氢原子的坐标, 再用全矩阵最小二乘法进行结构修正, 非氢原子通过各向异性温度因子进行精修, 氢原子由理论计算确定, 最终确定了化合物的晶体结构。

1.4 循环伏安测定

在 BAS100 恒电位仪上, 采用玻碳电极作为工作电极、铂丝作为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极的三电极体系在室温下测试循环伏安图。样品浓度为 0.1 mmol/L, KNO_2 水溶液(0.1 mmol/L)作为支持电解液, 扫描速度为 100 mV/s, 起始扫描电势为 0.9 V, 扫描范围为 -1.0~1.0 V。

2 结果与讨论

2.1 合成方法

起始原料 $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ 一般为三聚体结构, 三个 Pd 呈等边三角形分布, 每对 Pd 原子由两个醋酸配体桥联, 是典型的 D_{3h} -对称环状结构。每个 Pd 采用 d^2sp^3 杂化与四个桥联醋酸基团的氧原子配位, 形成平面正方形结构。与 KNO_2 在水溶液中发生反应时, 亚硝基($-\text{NO}_2$)配体进攻 Pd-OOCMe 键, 使其中一个桥联醋酸配体断裂, 最终得到三分子的 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$, 其形成过程如图 1 所示。

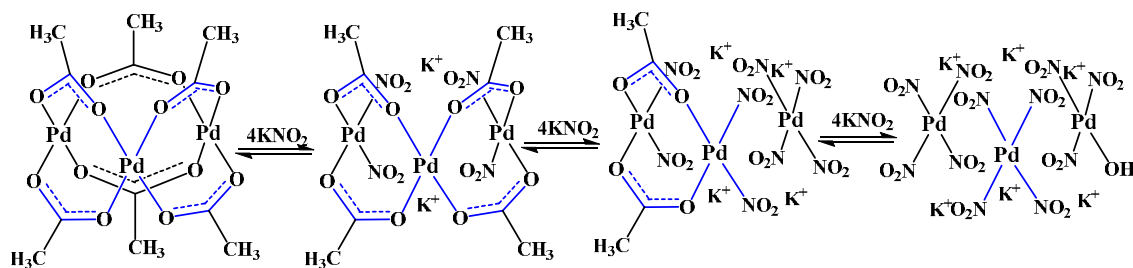


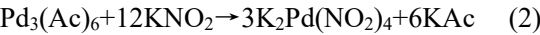
图 1 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 的形成过程

Fig.1 The generative process of $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$

与文献报道的以 K_2PdCl_4 和 KNO_2 为起始原料的传统的合成方法(如式(1)所示)相比, 改进后的合成方法(如式(2)所示)具有以下优点: 以 $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ 和 KNO_2 为起始原料, 生成不溶于乙醇的 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$

和可溶于乙醇的 KAc 后, 经乙醇洗涤即可分离出产物 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$, 此反应的产率高达 96.5%, 解决了产物分离困难, 产率低的问题。同时, 传统合成方法起始原料中的 Cl^- 会与 NO_2^- 竞争配位, 生成副

产物 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$ 和 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ ，而改进后的合成方法中 Ac^- 配位能力差，不会与 NO_2^- 竞争配位而生成副产物。



2.2 晶体结构

采用溶剂挥发法成功培养出 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的单晶，由 X 射线单晶衍射分析得到该化合物的空间结构图(图 2)和晶胞堆积图(图 3)，主要晶体衍射数据如表 1 所示，主要原子坐标如表 2 所示，部分键长和键角如表 3 所列。此晶体由中心对称的 $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ 配阴离子， K^+ 阳离子和 2 分子结晶水组成，为三斜晶系， $P-1$ 空间群，在标准方差范围内，Pd-N 键长为 2.014 nm 和 2.037 nm，4 个 $-\text{NO}_2$ 均以

$-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ 形式与 Pd^{2+} 配位，4 个 N 原子和 Pd^{2+} 构成一个平面四边形，而 Pd^{2+} 处于平面四边形的中心，键角 $\angle \text{N-Pd-N}$ 为 $91.70(4)^\circ$ 。此外， Pd^{2+} 与 2 分子结晶水构成扭曲的反双锥体， Pd^{2+} 亦处于反双锥体的中心。 $-\text{NO}_2$ 的几何结构符合亚硝酸化合物的基本特征，N-O 键长范围为 1.218~1.253 nm (平均键长为 1.234 nm)， $\angle \text{O-N-O}$ 平均值为 120.1° 。特别值得关注的是 $-\text{NO}_2$ 相对于 PdN_4 平面的旋转角度，4 个 $-\text{NO}_2$ 均横切于 PdN_4 配位平面($\varphi=90^\circ$)。在晶胞堆积图中， K^+ 阳离子和周围 9 个氧原子配位构成具有 9 个顶点的配位多面体(图 4)， $\text{K} \cdots \text{O}$ 距离如表 3 所示，键长大于 2.734 nm，大于其他键长，且相邻多面体之间具有一条公共边($\text{O1} \cdots \text{O1}$ 、 $\text{O2} \cdots \text{O2}$ 、 $\text{O3} \cdots \text{O3}$ 或

$\text{O5} \cdots \text{O5}$)，其中 $\text{K} \cdots \text{K}$ 距离为 5.034 nm；在与 PdN_4 平面垂直的方向上，有 2 个 K^+ 与 Pd^{2+} 直接相连， $\text{Pd} \cdots \text{K}$ 距离为 4.007 nm；在同一晶面上， Pd^{2+} 与周围 6 个 Pd^{2+} 组成拟六边形基序，两个 Pd^{2+} 之间的距离对应于晶胞参数。

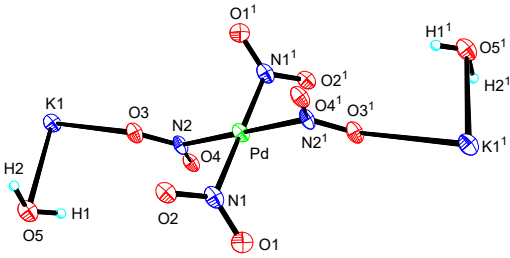


图 2 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的空间结构

Fig.2 Molecular structure of $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

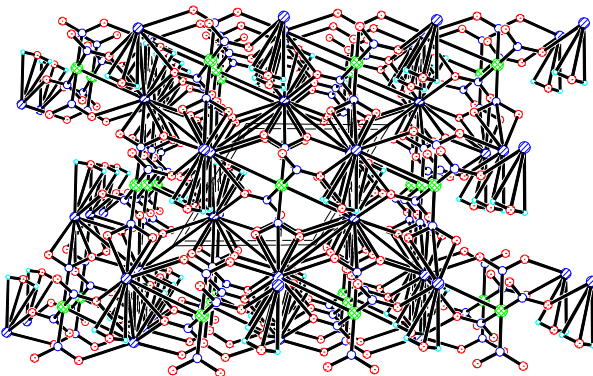


图 3 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶胞堆积图

Fig.3 Crystal packing of $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

表 1 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的主要晶体衍射数据

Tab.1 Crystal data and structure refinement for $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

项目	数据	项目	数据
分子式	$\text{H}_4\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Pd}$	F(000)单胞中电子数目	196.0
相对分子质量(M_r)	404.67	θ 范围	$7.22^\circ \sim 71.98^\circ$
温度/K	101(2)	最大和最小衍射指标	$-8 \leq h \leq 7, -8 \leq k \leq 8, -8 \leq l \leq 8$
晶系	三斜	收集衍射点数目	2921
空间群	$P-1$	独立衍射点数目	976 [$R_{\text{int}} = 0.0574$]
晶胞参数	$a=6.4953(5) \text{ nm}, \alpha=118.784(2)^\circ$ $b=7.0134(5) \text{ nm}, \beta=101.050(2)^\circ$ $c=7.1473(5) \text{ nm}, \gamma=98.085(2)^\circ$	参加精修衍射点数目 /几何限制数 /参数数目	976/0/81
体积	$269.61(3) \text{ nm}^3$	可观测衍射点 S 值	1.707
Z	1	可观测衍射点 R 值	$R_1 = 0.1365, wR_2 = 0.3124$
晶体密度	2.492 mg/m^3	全部衍射点 R 值	$R_1 = 0.1600, wR_2 = 0.3380$
线性吸收系数	21.415 mm^{-1}	最大移动值和平均移动值	$5.49 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3} / 3.19 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

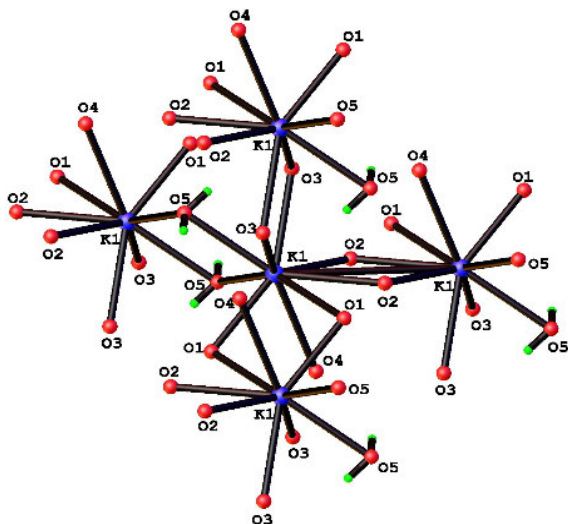


图 4 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶胞堆积 K^+ 与周围 O 原子的配位

Fig.4 The coordination polyhedral of K^+ and O atoms that belong to the nitro groups and crystallization water molecules in the crystal packing of $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.3 循环伏安特性

电镀是 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 的主要用途之一。电镀是一种电化学过程，也是一种氧化还原过程。电镀时，金属镀件作为阴极，所镀金属作为阳极浸入含有镀层成分的电镀液中，通入电流，即可完成电镀过程。循环伏安法(CV)是一种常见的电化学研究方法，主要是通过控制电极电势以不同的速率随时间以三角波形一次或多次循环扫描，与此同时，在电极表面交替进行着氧化和还原反应，并记录对应时间和电势下的电流变化情况，作出电流-电势曲线。根据曲线形状可以判断电极反应的可逆程度，测量电极反应参数等。图 5 为在三电极体系下测试 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 及其对照溶液(0.1 mmol/L KNO_2 水溶液)的循环伏安图，电势扫描范围为：-1.0~1.0 V，扫描速度为 100 mV/s，电势最开始从 0.9 V 向负方向扫描到达 -1.0 V 时再反向扫描。

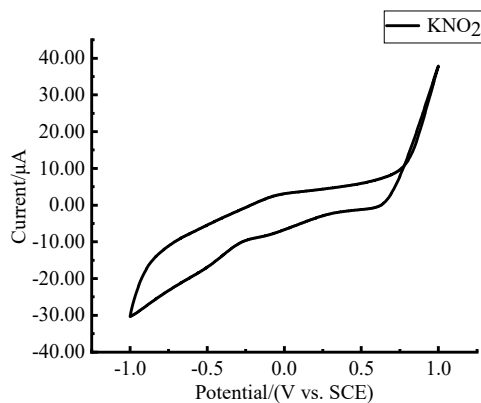


图 5 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 的循环伏安图

表 2 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的主要非氢原子坐标和等效温度因子

Tab.2 Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
Pd	10000	5000	5000	25.5(9)
K1	3298(5)	7739(5)	1449(5)	31.0(11)
O1	7849(19)	978(18)	4716(18)	36(2)
O2	7025(16)	794(16)	1569(15)	32.4(19)
N2	7405(16)	6243(17)	4602(18)	26(2)
O3	6399(15)	5730(20)	2730(18)	32.1(19)
O4	6896(14)	7529(15)	6251(15)	29.5(19)
O5	1179(17)	3216(19)	118(19)	37(2)
N1	8041(18)	1870(20)	3615(18)	31(2)

表 3 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的主要键长和键角

Tab.3 Bond lengths and bond angles for $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

化学键	键长/nm	化学键	键长/nm	化学键	键角/(°)
Pd-N1	2.014(13)	K1-O1	2.734(11)	N1-Pd-N1 ¹	180.0
Pd-N1 ¹	2.014(13)	K1-O5	2.764(11)	N1-Pd-N2 ¹	91.7(4)
Pd-N2	2.037(9)	K1-O2	2.789(10)	N1 ¹ -Pd-N2	91.7(4)
Pd-N2 ¹	2.037(9)	K1-O3	2.864(9)	N1 ¹ -Pd-N2 ¹	88.3(4)
Pd-K1	4.007(3)	K1-O5	2.868(12)	N1-Pd-N2	88.3(4)
Pd-K1 ¹	4.007(3)	K1-O3	2.872(11)	N2-Pd-N2 ¹	180.0
O1-N1	1.232(17)	K1-O4	2.945(9)	O5-K1-O3	70.0(3)
O2-N1	1.253(16)	K1-O2	2.956(11)	O3-N2-O4	120.9(8)
N2-O3	1.218(15)	K1-O1	3.116(12)	O3-N2-Pd	119.2(8)
N2-O4	1.233(14)	K1-K1	5.034(10)	O4-N2-Pd	120.0(8)
/	/	/	/	N2-O3-K1	128.8(8)
/	/	/	/	O1-N1-O2	119.4(12)
/	/	/	/	O1-N1-Pd	121.7(9)
/	/	/	/	O2-N1-Pd	118.9(9)

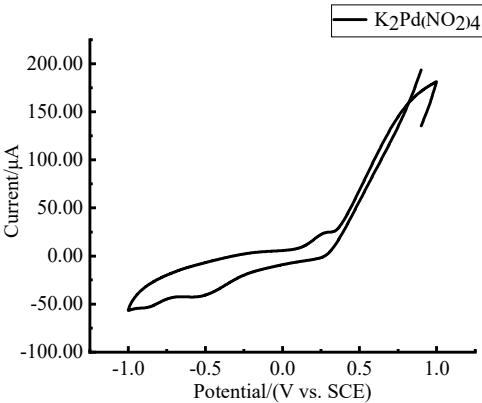


Fig.5 Cyclic voltammetry of $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$

从图5可以看出, 电势向负方向扫描时, 电流密度逐渐减小, 当电势达到0.27 V时, 出现阴极电流密度并开始逐渐增大, 表明此时 Pd^{2+} 离子开始得到电子并被还原沉积到电极表面, 且于-0.51 V处存在一个阴极还原峰。在-1.0 V处开始向正方向扫描, 电流密度逐渐减小, 在电势为-0.32 V时, 出现阳极电流密度并开始逐渐增大, 表明此时金属Pd开始失去电子被氧化从电极表面溶解到溶液中, 且于0.28 V处有出现一个阳极氧化峰。阳极电流反向扫描至0.8 V时, 其反向回扫时电流密度与负向扫描时的电流曲线发生了交叉, 且相交前回扫电流密度高于负向扫描时的电流密度, 从0.8 V继续回扫电流密度又低于负向扫描时的电流密度, 说明受到传质过程的影响, Pd^{2+} 离子的还原过程为不可逆电化学反应过程。相比之下, 对照溶液则无明显的还原峰出现。由饱和甘汞电极的电极电势(0.24 V)和 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 的还原峰电位(-0.51 V)得到对半反应 $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pd} + 4\text{NO}_2^-$ 的电极电势为0.75 V, 与文献值^[13]基本一致, 高于对半反应 $[\text{PdBr}_4]^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pd} + 4\text{Br}^-$ 和 $[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$ 的标准电极电位(分别为0.60^[13]和0.621 V^[13])。这与配阴离子 $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ 在水溶液中比 $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 更稳定的这一结论相吻合, 也是 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 适用于电镀的镀液稳定性能的重要参考指标。

3 结论

通过改进后的合成方法得到 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 的产率高达96.5%。经X射线单晶衍射分析确证了该化合物的分子结构由中心对称的 $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ 配阴离子、 K^+ 阳离子和2分子结晶水组成, 4个 $-\text{NO}_2$ 与 Pd^{2+} 配位, Pd^{2+} 处于4个N原子组成的平面四边形的中心, 而且 $-\text{NO}_2$ 所在平面与 PdN_4 平面垂直。采用循环伏安法测得 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 的还原峰电位(E_p)值为-0.51 V (vs. SCE)。

参考文献:

- [1] 胡昌义, 刘时杰. 贵金属新材料[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2015.
HU C Y, LIU S J. New materials of precious metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2015.
- [2] 巨少英, 张阳阳, 李雪, 等. 冠状四核钯(II)配合物的合成和晶体结构[J]. 贵金属, 2021, 42(1): 41-46.
JU S Y, ZHANG Y Y, LI X, et al. Synthesis and crystal structure of crown-shaped nuclear palladium(II) complex [J]. Precious Metals, 2021, 42(1): 41-46.
- [3] 巨少英, 李雪, 高安丽, 等. 有机膦溴化钯(II)配合物的合成、结构及其催化偶联反应活性[J]. 无机化学学报, 2021, 37(5): 785-790.
JU S Y, LI X, GAO A L, et al. Synthesis, structure and catalytic activity of three organophosphine bromo palladium(II) complexes for coupling reactions[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2021, 37(5): 785-790.
- [4] 陈步明, 郭忠诚. 化学镀研究现状及发展趋势[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(11): 11-15.
CHEN B M, GUO Z C. Current research status and development trends of electroless plating[J]. Plating and Finishing, 2011, 33(11): 11-15.
- [5] 文明芬, 郭忠诚. 钯及钯合金镀层的应用[J]. 云南冶金, 1998, 27(4): 48-54.
WEN M F, GUO Z C. Application of palladium and its alloy coatings[J]. Yunnan Metallurgy, 1998, 27(4): 48-54.
- [6] 樊群峰, 司新生, 张海娟, 等. 化学镀钯工艺的研究[J]. 应用化工, 2009, 38(6): 908-910.
FAN Q F, SI X S, ZHANG H J, et al. Study on chemical palladium-plating process[J]. Applied Chemical Industry, 2009, 38(6): 908-910.
- [7] MAIS R H B, OWSTON P G, WOOD A M. The crystal structure of K_2PtCl_4 and K_2PdCl_4 with estimates of the factors affecting accuracy[J]. Acta Crystallographica Section B, 1972, 28(2): 393-399.
- [8] ITO K, NAKAMURA D, KURITA Y, et al. Covalency of metal-ligand bonds in K_2PdCl_6 , K_2PdBr_6 , K_2PdBr_4 and K_2PtBr_4 studies by the pure quadrupole resonance of halogens[J]. Journal of the American Chemical Society, 1961, 83(22): 4526-4528.
- [9] FEIGL F, HEISIG G B. Salts of tetracyanopalladic(II) acid[J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73(12): 5630-5631.
- [10] MAWBY A, PRINGLE G E. The crystal structure of the complex ion $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ in the compound $\text{K}_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$: A novel type of thiocyanate[J]. Journal of Chemical Society D: Chemical Communications, 1970, 169(6): 385-385.
- [11] GROMILOV S A, KHRANENKO S P, BAIDINA I A, et al. Crystal structure of $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Structural Chemistry, 2008, 49(1): 165-169.
- [12] BLAKE A J, GOULD R O, JOHNSON B F G. Redetermination of the structure of potassium tetranitropalladate(II)[J]. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1992, 48(10): 1749-1751.
- [13] 腾岛昭. 电化学测定方法[M]. 北京: 北京大学出版社, 1995.