环氧乙烷与胺基离子反应的过渡态的量化研究

我们用量子化学从头算 MO 法研究了环氧乙烷同胺基离子的反应：

$$C_2H_4O + NH_2^- \longrightarrow NH_2CH_2CH_2O^-.$$

首先用 Murtagh-Sargent 提出的可变尺度法优化了该反应的反应物和产物的几何构型，这个优化方法使用了基于从头算 STO-2G 基组的能量梯度技术. 依据有机化学的实验事实，假设进攻试剂 NH_2^- 从氧原子的背面逼近环氧乙烷的一个碳原子（反式进攻）；使用"线性内坐标途径法"得到了该反应的近似"途径"，在这个反应途径上，只有一个能量极大，因此可以认为该反应是一步反应. 取这个途径上能量极大且梯度的欧氏范数 $\sigma\left(\sigma = \sum_i g_i^2\right)$ 极小的点做为过渡态的起始几何构型，然后用 Powell 的最小二乘法极小化 σ，得到了过渡态的几何构型；最后用从头算 STO-3G 计算了反应物、产物和过渡态的能量，这样计算求得的活化能为 10.63 Kcal/mol，同这个反应易于进行的实验事实一致. 且从近似反应途径和优化的过渡态几何构型，可得如下结论：这个反应是按反式方式进行的，且是个一步反应.

于建国　刘若庄
（北京师范大学化学系）

氯硫铁钾矿（Djerfisherite）的含镍新变种

——镍-氯硫铁钾矿（Nickel-Djerfisherite）

前不久，在研究新疆某铜-镍矿床的矿物成份时，在光片中发现了一种金属矿物，经X射线分析和电子探针分析表明，它是氯硫铁钾矿的含镍变种，这在国内还是第一次发现.

含镍的氯硫铁钾矿呈金属光泽，粒径大小从0.01到0.1 mm，个别可达0.5 mm，与之共生的矿物有黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿和镍黄铁矿. 含镍的氯硫铁钾矿分布在磁黄铁矿之中，是比磁黄铁矿形成稍晚，可能是磁黄铁矿的固溶体分离产物.

在反光镜下，该矿物的反射色为灰褐色(白光)，双反射、反射多色性和内反射均未见，在正交镜下是均质的，呈等轴晶系.

在 MPV-II 型显微光度计上测得其反射率为 15.6(438 nm), 17.6(481 nm), 18.6(495 nm), 21.0(543 nm), 23.8(589nm), 24.8 (615nm) 和 26.6 (645nm). 它的颜色指数是：$x = 0.3689$, $y = 0.3606$, $R_{vis} = 22\%$, $\lambda_d = 583$ nm, $P_e = 0.12$. 矿物的显微硬度为

$$VHN_{20} = 113\ kg/mm^2.$$

含镍的氯硫铁钾矿的化学成份是在 JEOL-733 型电子探针仪上测定的，共测定了六个天然颗粒，其平均结果为：Fe (38.22), Ni (16.36), Cu (1.31), K(9.48), S (33.29), Cl (1.99), 总和 (100.64).

根据化学成份，以离子总数为 58，而计算的结晶化学式为

$$K_{6.06}(Fe_{17.17}Ni_{6.97}Cu_{0.52})_{24.66}S_{23.93}Cl_{1.40}.$$

主要的X射线粉晶数据是 3.11(4,311), 2.975 (8, 222), 2.36(4, 331), 2.01(2, 500), 1.835(10, 440)；$a = 10.42$ Å，$D_x = 3.69$ 克/立方厘米，$Z = 1$.

杜崇良
（成都地质矿产研究所）
张如柏
（成都地质学院）
薛秀娣　李本海
（新疆地质局，乌鲁木齐）