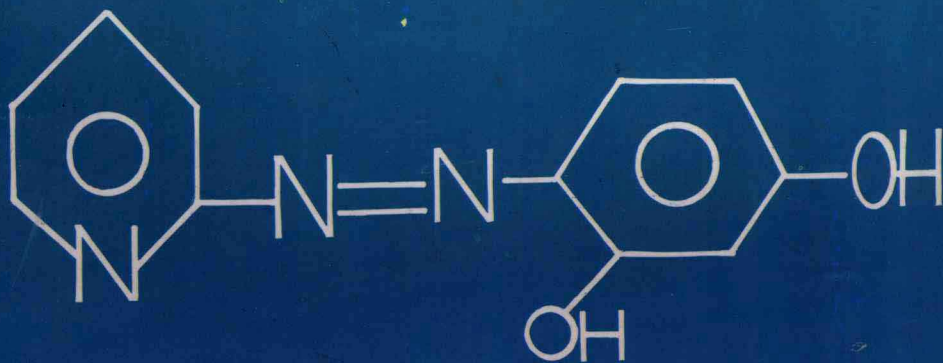


有机试剂及其应用

罗宗铭 张 昆 彭民政 编著



华南理工大学出版社

内 容 提 要

本书除全面介绍了有机配合剂、有机萃取剂、有机显色剂等常用的有机试剂在分析化学方面的应用外,还介绍了表面活性剂、有机添加剂及部分重要有机药物的结构特性及其应用。本书内容选材广泛,具有较大的适用范围,对于工业分析、精细化工、应用化学等专业的学生全面了解有机试剂的知识有一定的帮助。

本书可作为工业分析、精细化工、应用化学、环境化工、轻工、食品等专业学生的教学用书,也可供从事相应专业工作的有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机试剂及其应用/罗宗铭,张焜,彭民政编著.→广州:华南理工大学出版社,1995.10
ISBN 7-5623-0950-7

I. 有…

II. ①罗…②张…③彭…

III. 有机试剂-分析化学

IV. O65

华南理工大学出版社出版发行

(广州五山 邮编 510641)

责任编辑 闻 浩

赤岗华侨企业公司电脑排版

广州市振兴印刷厂印装

开本: 727×1092 1/16 印张: 13.625 字数: 313 千

1995 年 10 月第 1 版 1995 年 10 月第 1 次印刷

印数 1—2000

定价 19.30 元

前 言

有机试剂通常指的是具有某种特殊用途的一类有机化合物，如有机显色剂、有机掩蔽剂等。从广义的角度来说，有机试剂包括了一切功能有机化合物，如有机添加剂，甚至有机药物等。因此，有机试剂在许多领域起着重要的作用。

本书全面介绍了有机试剂及其在分析化学及轻工、食品方面的应用，全书共分七章，除了在前四章着重介绍了有机配合剂、有机萃取剂、有机显色剂等有机试剂在分析化学中的应用外，还专门介绍了表面活性剂、有机药物及添加剂、高分子试剂的特性及其应用等内容。这使得本书具有更广泛的适用范围，能为读者提供更多的与有机试剂有关的知识；同时，作为教材，也使教师在教学内容取舍方面有更大的选择余地。

参加本书编写工作的有罗宗铭教授、彭民政副教授、张昆讲师。为了让作者能独立发挥，在编写时未作过多的限制和强调全书的统一，统稿时也未对各章内容作过多的删节，以求保留作者各自的编写思想。在编写过程中，作者们参阅了大量的有关文献，并根据校内外同行专家对初稿的意见对本书进行了反复的修改。对文献作者和专家的宝贵意见，作者一并表示感谢。

由于作者水平有限，书中错漏之处在所难免，祈请读者批评指正。

作 者

1995 年 6 月

目 录

第一章 有机试剂概述	(1)
§ 1-1 有机试剂的特点与内容	(1)
§ 1-2 有机试剂的分类	(1)
1-2-1 有机分析试剂	(1)
1-2-2 有机药物	(2)
1-2-3 功能有机试剂	(3)
1-2-4 生化试剂	(3)
1-2-5 有机添加剂及助剂	(3)
1-2-6 表面活性剂	(4)
§ 1-3 有机试剂的展望	(4)
第二章 配合物及有机配合剂	(5)
§ 2-1 配合物的基本概念	(5)
2-1-1 配合物	(5)
2-1-2 配合物的组成	(5)
2-1-3 简单配体配合物与螯合物	(8)
2-1-4 二元配合物与三元配合物	(8)
2-1-5 π 配合物	(9)
§ 2-2 配合平衡	(9)
2-2-1 配合物稳定常数和不稳定常数	(9)
2-2-2 逐级稳定常数和累积稳定常数	(10)
2-2-3 副反应与副反应系数	(11)
2-2-4 配合物的表观稳定常数	(14)
§ 2-3 有机配合剂	(15)
2-3-1 有机配合剂的离解平衡	(15)
2-3-2 质子化常数的测定	(17)
§ 2-4 多元配合物的形成及基本特性	(19)
2-4-1 三元配合物的主要类型	(19)
2-4-2 三元配合物的形成反应	(21)
2-4-3 影响三元配合物的形成及其稳定性的一些因素	(24)

2-4-4 三元配合物的特性	(27)
第三章 溶剂萃取及萃取剂	(30)
§ 3-1 溶剂萃取的一般原理	(30)
§ 3-2 溶剂萃取的一些基本参数	(30)
3-2-1 分配系数	(30)
3-2-2 分配比	(32)
3-2-3 萃取百分率及萃取次数	(33)
3-2-4 分离系数	(34)
§ 3-3 萃取的主要类型	(34)
3-3-1 螯合物萃取体系	(34)
3-3-2 离子缔合物萃取体系	(35)
3-3-3 协同萃取体系	(38)
3-3-4 分子萃取体系	(39)
3-3-5 熔盐萃取体系	(39)
§ 3-4 萃取平衡及其影响因素	(40)
3-4-1 螯合萃取平衡及其影响因素	(40)
3-4-2 离子缔合萃取平衡及其影响因素	(44)
§ 3-5 常用有机萃取剂及其应用	(46)
3-5-1 螯合萃取剂及其应用	(46)
3-5-2 离子缔合萃取剂及其应用	(51)
3-5-3 有机磷萃取剂	(54)
§ 3-6 超临界流体萃取	(56)
3-6-1 超临界流体的性质	(56)
3-6-2 超临界流体萃取的流程	(58)
3-6-3 超临界流体萃取的应用	(58)
第四章 有机显色剂	(60)
§ 4-1 有机试剂的吸收光谱	(60)
4-1-1 有机化合物的结构与电子跃迁类型	(60)
4-1-2 有机生色团与 $\pi-\pi$ 共轭作用	(61)
4-1-3 电子效应和有机助色团	(65)
4-1-4 试剂分子的离子化影响	(66)
4-1-5 溶剂对有机分子吸收光谱的影响	(68)
§ 4-2 金属配合物的生色机理	(68)
4-2-1 配体微扰的金属离子 d-d 电子跃迁和 f-f 电子跃迁的吸收光谱	(69)

4-2-2	电子转移的吸收光谱	(70)
4-2-3	金属离子微扰的配体内电子跃迁吸收光谱	(71)
§ 4-3	金属螯合物的荧光	(74)
4-3-1	荧光的产生	(75)
4-3-2	荧光强度及荧光光谱	(76)
4-3-3	有机物的荧光与其分子结构的关系	(77)
4-3-4	金属螯合物的荧光	(79)
§ 4-4	有机显色剂及荧光试剂	(80)
4-4-1	氧配位的显色剂	(81)
4-4-2	氮及氮氧配位的显色剂	(87)
4-4-3	硫, 硫氧及硫氮配位的显色剂	(100)
4-4-4	离子缔合显色剂	(105)
4-4-5	其他螯合显色剂	(107)
第五章	表面活性剂	(109)
§ 5-1	表面活性剂的结构及类型	(109)
5-1-1	阴离子型表面活性剂	(109)
5-1-2	阳离子型表面活性剂	(112)
5-1-3	非离子型表面活性剂	(113)
§ 5-2	表面活性剂的性质	(115)
5-2-1	表面活性剂的亲水亲油平衡 (HLB)	(115)
5-2-2	乳化和增溶	(119)
5-2-3	起泡和消泡	(120)
5-2-4	洗涤	(121)
5-2-5	润湿和渗透	(121)
§ 5-3	表面活性剂的合成示例	(122)
5-3-1	烷基苯磺酸钠的合成	(122)
5-3-2	聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂的合成	(127)
§ 5-4	表面活性剂的应用	(127)
5-4-1	表面活性剂在农药中的应用	(130)
5-4-2	表面活性剂在化妆品中的应用	(130)
5-4-3	表面活性剂在分析化学中的应用	(132)
5-4-4	表面活性剂在纺织工业中的应用	(134)
第六章	高分子有机试剂	(139)
§ 6-1	有机聚合物试剂	(139)

6-1-1 氧化还原树脂, 高分子氧化剂及还原剂	(139)
6-1-2 高分子传递试剂	(146)
§ 6-2 高分子光化学试剂	(146)
6-2-1 光敏涂料	(146)
6-2-2 能进行太阳能化学转换的高分子试剂	(146)
6-2-3 光导电高分子	(149)
6-2-4 光致变色功能高分子	(150)
§ 6-3 高分子电子功能试剂	(153)
6-3-1 高分子半导体、导体和超导体	(153)
6-3-2 高分子压电体、热电体	(155)
§ 6-4 功能性膜材料	(156)
6-4-1 电渗析膜	(156)
6-4-2 扩散透析膜	(157)
6-4-3 微孔过滤膜	(157)
6-4-4 超滤膜	(157)
6-4-5 反渗透膜	(157)
第七章 有机药物及助剂和添加剂	(159)
§ 7-1 有机药物	(159)
7-1-1 抗肿瘤药物	(159)
7-1-2 治疗循环系统疾病的药物	(167)
§ 7-2 有机助剂	(174)
7-2-1 有机塑料助剂	(175)
7-2-2 有机纺织助剂	(189)
7-2-3 有机橡胶助剂	(190)
§ 7-3 食品添加剂	(194)
7-3-1 着色剂	(194)
7-3-2 甜味和酸味剂	(199)
7-3-3 防腐剂	(202)
7-3-4 抗氧化剂	(203)
7-3-5 食用香味剂	(204)
附表 1 某些有机配合剂的质子化累积常数	(208)
主要参考文献	(210)

第一章 有机试剂概述

§ 1-1 有机试剂的特点与内容

有机试剂常指在分析化学中具有特殊用途的一类有机化合物。例如,有机显色剂,有机滴定剂、有机萃取剂、有机指示剂、有机掩蔽剂、有机层析剂和一些高纯有机基准化合物等,这些有机化合物统称有机分析试剂。它们在分析化学中各自起作特殊的、专门的作用,试剂本身也具有有一些特殊的性质,用量不太多,但试剂纯度及配制的溶液却有一定要求。随着工业与科学技术的发展,分析化学中的特效、高灵敏有机试剂也在不断发展,如吡啶试剂、增敏试剂、酶试剂等的应用与发展,使一些分析方法的灵敏度和特效性有了新的提高。所以,分析化学的发展与提高,与有机试剂的更新与发展关系十分密切。

事实上,有机试剂的作用与应用并不限于分析化学,如分析化学中的一些显色剂,就是印染工业中的染料;电镀工业中的配合剂常是分析化学中的掩蔽剂;用作增敏,增溶的表面活性剂,在石油化工、轻工、食品和冶金工业也都应用,核燃料的萃取、稀土的分离与提纯、医药工业中的药物,食品保鲜,超纯物质制备,塑料与橡胶工业中的助剂,发光材料及感光材料,环境保护及三废治理等等都离不开有机试剂,可见有机试剂的应用是十分广泛的。

§ 1-2 有机试剂的分类

有机试剂应用广泛,品种繁多,很难在广泛范围内划分其种类。现仅按其用途大体分为有机分析试剂,有机药物、功能试剂、生化试剂、添加剂及助剂以及其它有机试剂等。除有机分析试剂外,其它试剂能否归入有机试剂的范围,并未作严格的界定。所以,试剂的分类是粗略的,而且一种试剂具有多种用途也是常见的。在这里所以要作如此的分类,目的是想将讨论的内容作一定限制,以便对所述的有机试剂有更为广泛的了解。

1-2-1 有机分析试剂

有机分析试剂是有机试剂的主体,一般所说的有机试剂,主要是指有机分析试剂,它的品种和数量最多,并已有专著论述^{①②}。按有机分析试剂的用途不同又可分为如下几种。

(1)有机滴定剂:大都指螯合滴定剂,这些试剂能与金属离子定量螯合成组成固定的螯合物,螯合反应快,并有适当的方法指示反应的终点。例如,乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)、氨三乙酸(NTA)、氮川三甲撑膦酸(NTMP)等就是常见的螯合滴定剂。二乙氨

① 张孙玮,吴水生,刘绍璞编著,有机试剂在分析化学中的应用,科学出版社,1983。

② 张毅,无机分析中的有机试剂,中国地质大学出版社,1991。

基二硫代甲酸钠(DDTC)对某些离子也能满足作为滴定剂的要求,也可作这些离子的滴定剂。

(2)有机显色剂:这是一大类有机化合物,它们可以和金属离子形成螯合物,离子缔合物而显色,也可以通过氧化还原,合成新的有色化合物,或对某一显色反应进行催化,使溶液中的试剂发生颜色变化或荧光改变以测定待测组分的含量。这类试剂中用得最多的是有机配合剂,如偶氮染料、咕吨染料、三苯甲烷染料及蒽类试剂等。

(3)有机指示剂:包括酸碱指示剂、金属指示剂、氧化还原指示剂、荧光指示剂等。

(4)有机沉淀剂:在适当条件下与金属离子或某些酸根阴离子发生沉淀反应的有机化合物。如8-羟基喹啉、DDTC、四苯硼酸钠及硝酸试剂等。

(5)有机掩蔽剂:这类试剂大都为有机配合剂,也有一些有机还原剂、沉淀剂或参与合成的有机试剂等。这些试剂能改变待掩蔽组分的形态,防止它们发生规定的化学反应。例如,酒石酸或柠檬酸作为掩蔽剂,可与W(VI)、Mo(VI)、Nb(V)、Ta(V)及Sn(IV)等形成配合物,能阻止上述金属离子在溶液中发生水解反应。抗坏血酸或羟胺可使 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 、硫脲又常将 Cu^{2+} 还原并生成配合物,防止 Fe^{3+} 及 Cu^{2+} 参与某些测定反应,避免它们的干扰。尿素可以将 NO_2^- 分解,使 NO_2^- 的干扰反应不会发生等。

(6)有机萃取剂:在萃取过程中参加萃取反应,使被萃取组分进入有机相的有机化合物。如 β -二酮类、DDTC、8-羟基喹啉、双硫脲及甲基异丁酮等都是常见的萃取剂。氯仿、四氯化碳及苯等在萃取过程中不参与形成被萃化合物,故它们只是萃取溶剂。

(7)高分子有机试剂:离子交换树脂对于分离与富集性质相近的组分具有十分优越的特性,稀土元素的互相分离和超铀元素的鉴定均利用了离子交换树脂。由于树脂可以再生,且不引入污染,在环境工程中也有重要意义。

将螯合基团引入高分子骨架中,合成的各种螯合树脂及选择性滤膜,具有很高的富集能力和优异的分离效果,近年发展很快。丙二胺四乙酸型(DDTA-4)树脂,溶胀收缩都小,可从酸性溶液中捕集 Cu^{2+} 、 UO_2^{2+} 、 Th^{4+} 、 Zr^{4+} 等。 β -二酮类大孔网状树脂,对 Hg^{2+} 具有很好的选择性富集。聚砜膜等不同分子量的高聚物膜,虽然早有出售,但带特殊功能团的膜也是近20多年的事。例如,用变色酸螯合树脂制成的滤纸,可捕集水中痕量 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Sr^{2+} 等元素,富集率达90%,可直接供荧光分析。苯并咪唑酮-18-C-6型滤膜,可从海水中分离碱金属及碱土金属等。

1-2-2 有机药物

这是一大类有机化合物,仅原料药物就有1500~2000多个品种,它们是具有某些特殊药物化学反应的有机化合物,这类化合物的成品、原料和中间体,往往是常见的有机试剂。维生素C是分析化学中常用作还原掩蔽剂的抗坏血酸。消炎镇痛药物阿司匹林为乙酰水杨酸,它是水杨酸与醋酐作用制得的。以草酸、尿素和氟代乙酸钠为原料合成的5-氟脲嘧啶,就是抗癌药物,适用于消化道癌、乳腺癌、卵巢癌、宫颈癌、膀胱癌、肺癌等。药物合成的原料就是常用的有机掩蔽剂或缓冲剂。有些药物也可直接用作分析试剂。

1-2-3 功能有机试剂^{①②}

这里所说的功能有机试剂,是指在一定条件下,对光或电敏感的有机化合物。例如,光敏涂料就是经适当波长光照射后,能迅速干结成膜,它的固化是其分子量增加的结果,并非溶剂挥发所致。因此,具有污染少、能耗低、收缩小等优点。因而在木材涂料、金属装饰以及印刷工业中,已逐渐取代传统的涂料,并已开始广泛用于光学透镜、等离子体光学零件、液晶显示池封装、光纤深层及粘结等精密工业中。光敏涂料的组成,主要是树脂、稀释剂、交联剂和光引发剂或光敏剂等。光引发剂或光敏剂是促进涂料聚合固化的重要成分,它可将光能迅速转化成聚合能。例如,安息香及其衍生物, α -丙烯腈酯、苯乙酮衍生物、二甲苯酮、2-氯化硫杂蒽酮等等,就是常用的光引发剂或光敏剂。

聚乙烯醇肉桂酸酯在紫外光作用下,发生二聚环化反应,生成交联聚合物而难溶于溶剂中。未见光部分,仍为线型聚合物可溶于溶剂,这种见光生成难溶聚合物的化合物为光致抗蚀剂,在集成电路的光刻技术中有重要的应用。将待制作的电路板涂上抗蚀剂,用紫外光束按电路进行照射,再用溶剂洗去未照射部分,保留下来的就是光照的线路,这就是光刻技术。除紫外光外,还有电子束和 X-射线抗蚀剂,如聚甲基丙烯酸酯类,聚烯砜,聚苯乙烯类、有机硅聚合物和环氧抗蚀剂等。

受光照射产生光电流的光导电材料,如果向其中加入某些染料,由于这些染料对光的吸收或与光导电材料形成电荷转移复合物,可以大大改善其光导电性能。例如,将四磺四氯荧光素、甲基紫、亚甲蓝或 2、4、7-三硝基荧光酮掺入到聚乙烯吡咯光导电材料中,不但光照波长可从紫外光区扩展到可见光区,而且光导电敏感性提高。这是有机染料试剂在功能高分子中的直接应用。

酞菁或卟啉化合物是含共轭 π 电子的大分子,与金属离子形成配合物时成平面分子结构,将其结晶析出时,可获得分子平面互相重叠的一维导电柱,由于分子间 π 轨道的重叠,这就给分子间的电子传递开辟了通道,使这类高分子配合物成为电子功能材料。

1-2-4 生化试剂

在生物化学中经常使用的有机试剂有电泳试剂、染色剂、表面活性剂、防霉剂和抗氧化剂等等。在生物技术中,固定化酶催化剂的应用,在工业上将使目前要求高温、高压的化学反应,为微生物效应所取代,成为常温、常压、低能耗,高转化率、低污染的化工生产过程。酶作为试剂已在有机分析或无机分析中得到应用。

1-2-5 有机添加剂及助剂

许多有机试剂就是食品添加剂、塑料或橡胶助剂。例如,乳酸是食品和饮料的酸化剂、香料、防腐剂。DL-苹果酸,是清凉饮料的酸味剂、医药和水果饮料的保色剂。柠檬酸除与

① 李善君、纪才圭等编著,高分子光化学原理及应用,上海,复旦大学出版社,1993年。

② [日本]土田英俊、户嶋直树、西出宏之编,方世璧,王云普等译校,高分子络合物的电子功能,北京大学出版社,1992年

苹果酸有同样作用外,还是碱中毒的解毒剂和输血剂。DL-氨基丙酸是合成清酒的调味料,加入酒量的0.01~0.03%,即可改善酒味,也是清凉饮料的酸味矫正剂。由抗坏血酸和硬脂酸以浓硫酸作催化剂合成的L-抗坏血酸硬脂酸酯,是油脂、奶油、食用肉或其炼制品等的抗氧化剂。

作为塑料助剂,三乙撑四胺是聚酰胺树脂和环氧树脂的固化剂,己二酸是增塑剂,六次甲基四胺是合成酚醛、脲醛树脂的固化剂、汽车壳体成型的助剂、橡胶硫化促进剂。硫酸肼是制造塑料的发泡剂,二苯胍是天然橡胶和合成橡胶的速促进剂等。

1-2-6 表面活性剂

这是二次大战后随石油工业发展而发展的一类新型化学品。除用作分析试剂外,还用作纤维柔软剂、静电防止剂、上浆剂等。在化妆品、食品、医药、农药、金属加工、土木建筑和石油工业等方面都有应用。

聚氧乙烯高级仲醇非离子表面活性剂,是真棉、合成纤维的精炼、漂白、助染剂。用于羊毛洗涤时,不损其品质和光泽。在金属工业中,用作脱锈剂,润滑油的乳化剂,废纸脱墨及洗净剂。

在药品及化妆品中,它是乳化剂,分散剂,也是香料增溶剂。十二烷基硫酸钠阴离子表面活性剂,常用作牙膏的发泡剂等。

§ 1-3 有机试剂的展望

有机试剂的应用虽然始于分析化学,但其应用范围已远超出这个领域。就有机分析试剂而言,除了发展高灵敏和特效试剂外,研究试剂反应的新体系,有机试剂与计量化学、流动注射技术等相结合以及酶试剂的应用等,都使分析化学有了新的发展。

酶化学的发展对化学工业的发展和推动是十分明显的。研究酶试剂,酶激活剂和抑制等,对酶的有效利用就显得非常重要。

功能高分子试剂,是电子工业,计算机技术、光导技术、能源工业等的基础。研究这类试剂及其功能性质,是其开发与应用的基础。而这类试剂目前正在积极发展中,还需要努力开展工作。

工业污染带来的环境问题,经济发展与人口控制等,都需积极研究对人类威胁最大的各种疾病及药物。例如抗癌药物、抗心血管高血压药物,高效免疫药物等。

表面活性剂的特殊结构与性能,以及它对化学及化工反应过程的特殊影响,都预示着这类有机化合物有更多的应用前景。

第二章 配合物及有机配合剂

§ 2-1 配合物的基本概念

2-1-1 配合物

一个 A 离子(或原子)同几个 B 离子(或分子)或几个 B 离子和 C 离子(或分子)以配位键的方式结合起来,形成具有一定特性和一定稳定性的复杂化学质点,一般称为配合离子(简称配离子)或配合分子,在任何状态下,凡是配合分子或由配离子所组成的化合物,称为配位化合物,简称配合物。

配位键是指由配位体的配位原子提供孤对电子给中心体,形成的化学键,例如,在浅蓝色的 CuSO_4 水溶液中加入氨水,开始有沉淀出现,当氨水逐渐增加时,沉淀便消失,溶液变成深蓝色,蒸发此溶液,可得蓝色结晶,用 X 射线研究其结构,证明它已不是原来简单的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,而是组成更复杂的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 。它是由复杂离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 与 SO_4^{2-} 组成的化合物。 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 就是配离子,其中 Cu^{2+} 接受配位体 NH_3 中氮原子的一对孤对电子形成配位键。在溶液中 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 具有一定稳定性,再加氨水时没有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成,说明溶液中简单离子 Cu^{2+} 已经很少了,表现出的却是 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 本身的一些特性:溶液颜色变化,电离平衡等。同样, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{Py})_2]$ (Py 表示吡啶)等复杂离子或分子,它们都含有配位键,在水溶液中也具有一定稳定性,所以,它们都是配离子或配合分子。

习惯上,配离子与配合物常常不加区别地都叫做配合物。

2-1-2 配合物的组成

配合物一般可分为内界和外界两个组成部分。内界由中心离子和配位体组成(即配离子),在配离子以外的其它组分则为外界。在配合物的化学式中,一般用方括号将内界括起来,方括号以外的部分为外界。例如 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中一个 Fe^{2+} 和六个 CN^- 组成内界,四个 K^+ 处在外界。 $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{Py})_2]$ 配合分子本身不带电荷,因而没有外界。

配合物中的金属离子(或原子)^① 称为中心离子(或原子),与中心离子(或原子)起配合作用的离子(或分子)称配位体。配位体中的配位原子(直接同中心离子配合的原子,即键合原子),向中心离子提供一对未参加成键的自由电子对(孤对电子)与中心离子共用,从而在配位原子与中心离子间产生一定的化学结合力,称之为配位键(配价键)。配位键不同于正常的共价键,配位键共用电子对是由配位体的配位原子单独提供的,而共价键的共

^① 一些具有高氧化态的非金属元素,如 SiF_6^{2-} 中的 $\text{Si}(\text{IV})$, PF_6^- 中的 $\text{P}(\text{V})$ 等也是常见的中心离子。带负电荷的 I^- 和 S^{2-} 也可作为中心离子形成 I_5^- 、 I_3^- 和 S_8^{2-} 配离子。

用电子对是由成键的两个原子各提供一个电子而形成的。

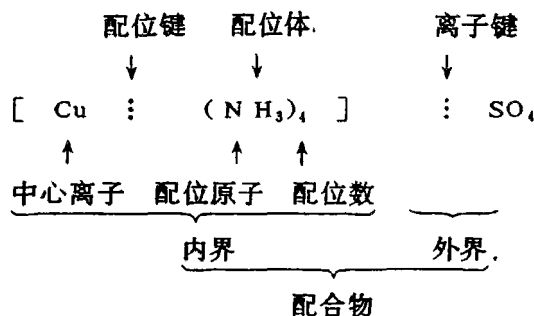
配离子与中心离子(或原子)配合的配位原子的数目,称为中心离子的配位数。例如, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子中,一个中心离子 Cu^{2+} 与 4 个配位体 NH_3 中的 4 个配位原子 N 结合,故中心离子的配位数为 4。一些金属离子的常见配位数列于表 2-1 中。

表 2-1 一些金属离子的常见配位数

配位数	金 属 离 子
2	$\text{Ag}^+ \text{Au}^+ \text{Cu}^+ \text{Hg(I)} \text{TI}^+$
4	$\text{Be}^{2+} \text{Mg}^{2+} \text{Zn}^{2+} \text{Cd}^{2+} \text{Hg}^{2+} \text{Pb}^{2+} \text{Ni}^{2+} \text{B(III)} \text{Sn(IV)} \text{Co}^{2+} \text{Cu}^{2+} \text{Pd}^{2+} \text{Pt}^{2+} \text{Au}^{3+}$
6	$\text{Ca}^{2+} \text{Mg}^{2+} \text{Sr}^{2+} \text{Ba}^{2+} \text{Cd}^{2+} \text{Zn}^{2+} \text{Cu}^{2+} \text{Pb}^{2+} \text{Al}^{3+} \text{V(III, IV)} \text{Cr}^{3+} \text{Mn}^{2+, 3+} \text{Fe}^{2+, 3+} \text{Co}^{2+, 3+} \text{Ni}^{2+, 4+} \text{Sn(II, IV)} \text{Sc}^{3+} \text{Y}^{3+} \text{Si(IV)} \text{Pt}^{4+} \text{Ru}^{3+} \text{Rh}^{3+} \text{Os}^{3+} \text{Ir}^{3+}$
8	$\text{Zr(IV)} \text{Hf(IV)} \text{Mo(VI)} \text{W(IV)} \text{U(IV)} \text{铀系}$

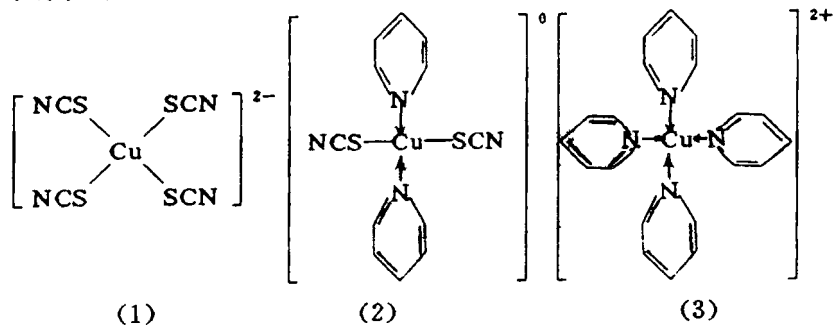
金属离子的配位数取决于金属离子的种类、氧化数及配位体的种类与浓度,同时也受外界条件的影响,例如溶液 pH,溶剂及温度等,所以,配位数并不是一个不变值。中心离子常见配位数是 2, 4 和 6,而配位数 3, 5, 7 和 9 的情况并不多见。对一些典型配合物,其中心离子的常见配位数一般为其氧化数的 2 倍。

中心离子半径越大,周围能容纳的配位体数目就越多。例如,氧化数相同的 Al^{3+} 半径为 0.5 Å, B^{3+} 半径 0.2 Å,它们的氟配合物分别为 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{BF}_4]^-$,前者配位数为 6,后者为 4。同样,配位体的半径及电荷不同,对同一中心离子有不同的配位数。例如, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 和 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 前者配位数为 6,后者为 4。因为后者配位体 CN^- 带负电荷,与中心离子配位时,配位体间电荷存在斥力,配位数相对减少。现以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 为例,将配合物的组成表示如下:



在配合物的形成过程中,参与配合作用的配位体的配位原子,有的不带电荷,有的带电荷,如 NH_3 和吡啶中的 N 原子是不带电荷的,而 SCN^- 及 OH^- 的配位原子 S 和 O 则带负电荷。当它们与中心离子形成配位键时,前者提供孤对电子与中心离子共用,后者除提供孤对电子外,还有静电作用,为了反映这种差别,一般在配合物的结构式中,用箭头 $\rightarrow$ 表示不带电荷的配位原子与中心离子形成的配位键;用实线 ‘—’ 表示带电荷的配位原子与中心离子形成的配位键。例如 $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{Py})_2]$ 及 $[\text{Cu}(\text{Py})_4]^{2+}$ 的结构

式,可简单表示如下:

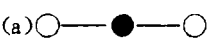
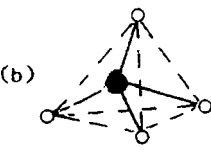
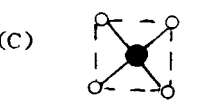


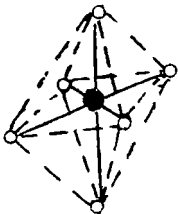
用箭号表示的配位键,其所指的方向是配位原子提供孤对电子进入中心离子的价电子空轨道的方向。

配离子的电荷数,为中心离子电荷数与配位体总电荷数的代数和。例如上述配离子(1)的电荷数为-2,即等于其中心离子 Cu^{2+} 的电荷数+2 与 4 个配位体 SCN^- 的总电荷数-4 之和: $+2-4=-2$ 。同样,配合物(2)的电荷数为零($+2-2=0$),故它是电中性的配合分子。配离子(3)的电荷数,就是中心离子电荷数,等于+2,因为 4 个配位体都是电中性的吡啶。

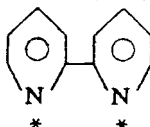
一定配位数的配合物都具有一定的空间构型,而配位体则按此空间构型在中心体周围排布,原则是空间排布的结果配位体间的斥力最小,配合物才最稳定。表 2-2 列出一些常见配位数配合物的空间结构。

表 2-2 常见配位数配合物的空间结构

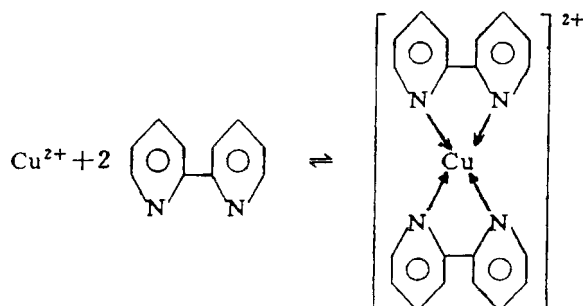
配位数	空间构型	结 构 图 形	中 心 原 子	实 例
2	直线形	(a) 	$\text{Cu(I)}, \text{Ag(I)}, \text{Au(I)}, \text{Hg(I)}, \text{Hg(II)}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
4	四面体形	(b) 	$\text{Cu(I)}, \text{Ag(I)}, \text{Be(II)}, \text{Zn(II)},$ $\text{Cd(II)}, \text{Hg(II)}, \text{B(III)}, \text{Al(III)},$ $\text{Ga(III)}, \text{In(III)}, \text{Sn(IV)},$ $\text{Pb(IV)}, \text{Cr(IV)}$	$[\text{AgI}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$
4	平面正方形	(c) 	$\text{Cu(II)}, \text{Ag(II)}, \text{Au(III)},$ $\text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}, \text{Pt(II)}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

配位数	空间构型	结构图形	中心原子	实例
6	八面体	(d) 	Al(Ⅲ)、Co(Ⅰ)、Co(Ⅲ)、Fe(Ⅲ)、 Ir(Ⅲ)、Fe(Ⅰ)、Pb(Ⅰ)、Pb(Ⅳ)、 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅳ)、Rh(Ⅳ)、Ru(Ⅲ)、 Cr(Ⅲ)、La(Ⅲ)、Lu(Ⅲ)、Os(Ⅲ)、 Y(Ⅲ)、Mn(Ⅲ)、Mn(Ⅰ)、Ni(Ⅰ)、 Ca(Ⅱ)、Sr(Ⅱ)、Ba(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、 Cd(Ⅱ)、Sn(Ⅱ)、Sn(Ⅳ)、Ge(Ⅳ)、 Ti(Ⅳ)、Si(Ⅳ)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{edta})]^{2-}$ $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

2-1-3 简单配位体配合物与螯合物

只含一个配位原子的配位体,叫单基配位体,它与金属离子形成的配合物为简单配位体配合物。含有两个或两个以上配位原子的配位体叫多基配位体,其配位原子间相隔 2~3 个非配位原子时,就可能与金属离子形成五员或六员环的螯合配合物(或内配合物),简称螯合物。例如乙二胺 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, 联吡啶  (带 * 号为配位原子)

子)为多基配位体,它们与金属离子反应生成具有环状结构的螯合物:



两个联吡啶配位体与一个中心离子形成了两个五员环。此时,中心离子 Cu^{2+} 的配位数仍为 4,但配位体只有两个,这说明螯合物的配位数与配位体的个数并不相等,它不同于简单配位配合物,后者的配位数等于配位体的个数。因此,螯合物的组成,一般是用中心离子与配位体个数之比,即配合比来表示。例如,上述 Cu^{2+} 与联吡啶的螯合物,其组成为 Cu^{2+} : 联吡啶 = 1 : 2。 Co^{3+} 与 CN^- 及联吡啶(bipy)可以形成 $[\text{Co}(\text{CN})_4\text{bipy}]^-$ 混配螯合物,其配合比为 Co^{3+} : CN^- : bipy = 1 : 4 : 1。

不论简单配位体配合物或是螯合物,统称为配合物。

2-1-4 二元配合物与三元配合物

一种中心离子只与一种配位体配位形成的配合物为二元配合物,例如 $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{py})_4]^{2+}$ 。一种中心离子同时与两种或两种以上的配位体配合而生成的具有三种组分或多种组分的配合物,称为三元配合物或多元配合物,例如 $[\text{Cu}(\text{SCN})_2$

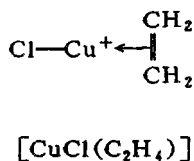
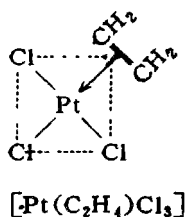
(py)₂]是由一种中心离子 Cu²⁺ 同时与两种配位体 SCN⁻ 及 py 配合所形成的一种配合物, 故为三元配合物。一种配位体同时与两种不同的金属离子形成的配合物, 也是三元配合物, 例如 [FeSnCl₅]。但是, KAl(SO₄)₂ 不能认为是含两种金属离子和一种配位体的三元配合物, 因为它溶于水时, 便完全离解成为 K⁺、Al³⁺、SO₄²⁻ 等简单离子, 所以, KAl(SO₄)₂ 只是一种复盐。

水分子是一种极性分子, 它作为一种溶剂, 往往与溶于水中的金属离子结合成水合金属离子, 例如 Cu²⁺ 与 H₂O 结合成 Cu(H₂O)₄²⁺, Fe³⁺ 在水溶液中也会形成 Fe(H₂O)₆³⁺ 等, 所以, 溶液中并没有简单的金属离子存在, 而是它的水合离子。由于水为极性分子, 靠氧一端的负电荷容易被带正电荷的金属离子吸引, 且水分子的氧原子上有自由电子对存在, 它可以向金属离子提供电子对, 形成配位键, 实际上形成了以水作配位体的配离子。只是水分子中氧提供电子对的能力弱, 形成的配位键不够牢固, 容易被其它配位体所置换。所以, 习惯上并不把水合离子叫作配合物, 在书写其反应式或配合物结构式和分子式时, 一般也不写与金属离子结合的水分子。

2-1-5 π 配合物

π 配合物是指一些不饱和有机分子。以其不饱和分子中易移动的 π 电子云与金属配位, 形成一种特殊类型的配合物, 例如烯烃、炔烃、环戊二烯、苯等就是含 π 键的配位体, 能和某些金属形成 π 配合物。

如果在 PtCl₂ 的盐酸溶液中通入乙烯气体, 再加入 KCl, 可以制得 K[Pt(C₂H₄)Cl₃]; 在 Cu₂Cl₂ 盐酸溶液中通入乙烯或丙烯气体, 则可生成 [(C₂H₄)CuCl] 配合物, 它们的结构可表示如下:



这类配合物很不稳定, 容易分解, 但它可用于不用电的化学镀上, 即将基体金属浸入含 π 配合物的有机溶剂中, 就会在基体金属表面均匀地形成一层被镀的铜(或银), 因为 π 配合物在基体表面会发生氧化还原反应而析出中心金属。

这种以 π 配合物为基础的化学镀, 由于不需要用昂贵的还原剂, 因而成本很低。

§ 2-2 配合平衡

2-2-1 配合物稳定常数和不稳定常数

溶液中金属离子 M 与配位体 L (为简便均略去电荷) 在形成配合物时, 有如下平衡:



在温度、压力和离子强度一定时,配合物稳定常数表示为:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

不稳定常数表示为:

$$K^* = \frac{[M][L]}{[ML]}$$

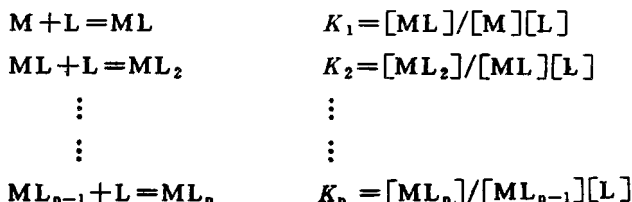
K 和 K^* 的关系互为倒数。即 $K = \frac{1}{K^*}$ 或 $\lg K = -\lg K^*$ 。

K 值越大或 K^* 值越小,即 $\lg K$ 或 $-\lg K^*$ 值越大,溶液中金属离子与配位体形成配合物的趋势就越大,配合物 ML 的形成能力就越强。所以,配合物的稳定常数(形成常数)或不稳定常数(离解常数),是配合物在溶液中离解为简单组分的倾向的一种量度,或者说是配合物稳定性的定量标度。

例如:在离子强度 $I=0.1$, 20°C 时, Fe^{2+} 与 EDTA (用 H_4Y 表示) 形成的 FeY^{2-} 配合物 $\lg K = 14.3$ 而 Fe^{3+} 与 EDTA 形成的 FeY^- 配合物 $\lg K = 25.1$ 说明 Fe^{3+} 与 EDTA 形成的配合物,比 Fe^{2+} 形成的配合物要稳定得多。

2-2-2 逐级稳定常数和累积稳定常数

金属离子与配位体形成 1:1 的 ML 配合物并不多,更多的是多个配位体与金属离子形成 ML_n 类型的配合物,而且配位体是逐级配位的。因此,配位平衡便有一系列逐级平衡存在,亦即存在相应的分步平衡和分步(逐级)稳定常数。



累积稳定常数用 β 表示,它是逐级稳定常数之乘积。表示几步平衡总的稳定常数。例如:

$$\beta_1 = K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$