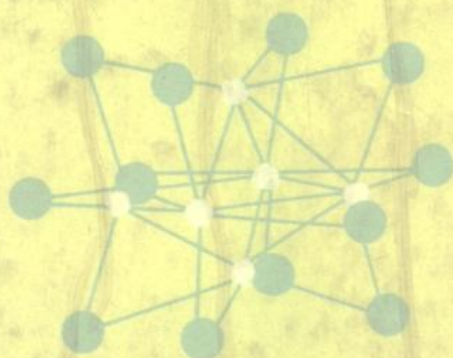


COORDINATION CHEMISTRY

配位化学



张祥麟 康 衡主编

ZHANG XIANG—LIN KANG HENG

中南工业大学出版社

张祥麟
康 衡 主 编

配 位 化 学

COORDINATION CHEMISTRY

中南工业大学出版社

配 位 化 学

张 祥 麟 主 编
康 衡

责任编辑：肖 梓 高

*

中南工业大学出版社出版
湖南省新华书店发行
望城县湘江印刷厂印刷
湖南省新华印刷三厂封面印刷
长沙市百花装订厂装订

*

开本850×1168毫米 1/32 印张26.75 字数670千字

1986年7月第一版 1986年7月第一次印刷

印数0001—5000册

统一书号：15442·009 定价：(精)8.50元(平)6.70元

前 言

本书的编者在从事高等学校化学类专业本科生及研究生的配位化学的教学工作中，曾经深感到没有适当教材可供使用的不便，因此于1983年初着手合编本书；1984年初将初稿印成讲义后，在编者所在的四所高等学校试用，迄今已近三年。1984年8月湖南省化学化工学会举行配位化学进修班，也以此讲义作为主要教材。该讲义经多次试用后，又由编者讨论修改两次，始成本书。

本书由湖南师范大学化学系张先道（编写第一、十六、十九章），中南工业大学化学系张祥麟（编写第二、三、四、八章），湖南大学化学化工系章开诚（编写第五、六、十五章），湖南师范大学化学系康衡（编写第七、十一、十二章），中南工业大学化学系陈超球（编写第九、十七、十八章），湘潭大学化学系马立扬（编写第十、十三、十四章）六人分工编写，并互推张祥麟、康衡为主编。

本书可作高等学校化学类专业本科生及研究生的配位化学课程的教材，也可作化工、冶金、地质等类有关专业的本科生或研究生学习该课程的教材用。由于本书内容较多，应根据各专业的性质及教学时间选学其若干部分，其中注有“*”号或五号正楷字排印的部分一般在认为必要时供课外参考用。

由于编者水平有限，本书中错误和不妥之处在所难免。欢迎使用本教材的师生及其他读者批评指正。

编 者

一九八五年十一月

目 录

第 一 章 配位化学基础知识	(1)
1-1 引言	(1)
1-2 配合物的配位理论、配合物的定义	(4)
1-2-1 配合物的配位理论	(4)
1-2-2 配合物的定义	(7)
1-3 配位原子和配体的类型.....	(8)
1-3-1 配位原子	(8)
1-3-2 配体的类型.....	(9)
1-4 配合物形成体	(15)
1-5 配位数、配离子的立体结构	(17)
1-6 配合物的异构现象	(24)
1-6-1 几何异构现象	(24)
1-6-2 旋光异构现象	(29)
1-6-3 其他异构现象	(31)
1-7 配合物的分类	(33)
1-8 配合物的命名法	(36)
习题.....	(39)
参考文献.....	(41)
第 二 章 溶液中配位平衡的计算	(42)
2-1 配离子的稳定常数	(42)
2-1-1 配离子的逐级稳定常数和积累稳定常数	(42)
2-1-2 配离子的不稳定常数	(45)
2-2 水合金属离子	(46)
2-3 离子强度对配离子稳定常数的影响	(48)
2-3-1 离子强度对各物种活度系数的影响.....	(48)

2-3-2 从一种离子强度下的稳定常数换算为另一种离子强度 下的稳定常数	(51)
2-4 配合物体系中各物种平衡浓度的计算	(52)
2-5 配合物体系中各级配离子存在的百分率	(58)
2-5-1 各级配离子百分率的计算	(58)
2-5-2 各级配离子的分布图	(60)
2-5-3 生成函数	(64)
** 2-5-4 某种配离子 ML_n 的百分率达最大值的条件	(66)
2-6 配体的加合质子对配位平衡的影响	(71)
2-6-1 配体的加质子常数	(71)
2-6-2 氢离子浓度变更时配体存在形式的改变	(74)
2-6-3 配体的加合质子对配位平衡影响的计算	(79)
2-7 羟合配合物的形成对配位平衡的影响	(80)
2-8 酸式配合物和碱式配合物的形成	(85)
2-9 条件稳定常数	(87)
2-9-1 副反应系数	(87)
2-9-2 条件稳定常数及有关计算	(93)
习题	(96)
参考文献	(99)
第 三 章 配位反应对沉淀-溶解平衡的影响	(101)
3-1 溶度积和条件溶度积	(101)
3-1-1 溶度积	(101)
3-1-2 离子强度对微溶电解质溶解度的影响	(104)
3-1-3 条件溶度积	(106)
3-2 配位反应对微溶电解质溶解度的影响	(108)
3-2-1 配体不是共同离子的情况	(108)
3-2-2 配体是共同离子的情况	(111)
3-2-3 自配位反应对微溶盐在纯水中溶解度的影响	(114)

3-3	阴离子的加合质子对微溶盐溶解度的影响	(119)
3-4	羟合配离子的形成对微溶盐溶解度的影响	(123)
3-5	羟合配离子的形成对金属氢氧化物溶解度的影响	(127)
**3-6	金属离子的水解和金属氢氧化物的沉淀	(134)
	习题	(138)
	参考文献	(141)
第 四 章 单核配离子稳定常数的测定 (I) —— 电化学		
	方法	(143)
4-1	配离子的几个基本函数以及它们之间的关系	(144)
4-1-1	配离子的几个基本函数	(144)
4-1-2	配离子的几个基本函数之间的关系	(148)
4-2	测定配离子稳定常数时的数据处理	(150)
4-2-1	应用生成函数求稳定常数	(150)
4-2-2	应用Leden函数和Fronaeus函数求稳定常数	(159)
**4-2-3	应用配合物 ML_n 的生成度求稳定常数	(162)
4-3	pH电位法	(163)
4-3-1	用pH电位法测定配离子的稳定常数	(163)
4-3-2	用pH电位法测定配体的加质子常数	(176)
4-4	电动势法	(179)
**4-5	极谱法	(186)
	习题	(191)
	参考文献	(199)
第 五 章 单核配离子稳定常数的测定 (I) —— 相平衡		
	法	(202)
5-1	萃取法	(202)
5-1-1	萃取法测定配合物稳定常数的基本过程和特点	(202)

5-1-2	金属离子、无机酸根离子以及所形成的各级配合物只能溶于水溶液中, 有机相中的萃取剂(如Htta=噻吩甲酰三氟丙酮)不溶于水的情况	(203)
5-1-3	金属离子、配体以及所形成的各级配合物均能溶于水; 但最高配位数的配合物 ML_n 不带电荷的配合物, 能溶于有机溶剂中	(205)
**5-1-4	复杂体系的简单介绍	(208)
5-2	离子交换法	(209)
5-2-1	离子交换法测定配合物稳定常数的基本过程 and 特点	(209)
5-2-2	只有自由金属离子能和阳离子交换树脂进行交换的情况	(211)
5-2-3	配阳离子也能和阳离子交换树脂交换时的情况	(216)
5-3	溶解度法	(223)
5-3-1	溶解度法测定配合物稳定常数的过程 and 特点	(223)
5-3-2	溶解度法测定配合物稳定常数的实例	(224)
	习题	(225)
	参考文献	(226)
第六章 单核配离子稳定常数的测定 (Ⅱ) ——吸光光度法		
6-1	溶液中配合物组成的测定	(227)
6-1-1	连续变化法	(227)
6-1-2	改变浓度法	(229)
6-2	稳定常数的测定	(230)
6-2-1	连续变化法	(230)
6-2-2	平衡移动法	(234)
6-2-3	对应溶液法	(235)
6-2-4	Yatzimirsky	(242)

习题	(245)
参考文献	(246)
第七章 配合物中的化学键理论	(247)
7-1 价键理论	(247)
7-2 晶体场理论	(253)
7-2-1 中心离子 d 轨道能级的分裂	(254)
7-2-2 配离子的电子结构和配合物的性质	(261)
7-2-3 配位场理论	(273)
7-3 分子轨道理论	(274)
7-3-1 金属离子与配体间的 σ 键合	(274)
7-3-2 金属离子与配体间的 π 键合	(282)
习题	(289)
参考文献	(289)
第八章 配离子在溶液中稳定性的一些规律	(291)
8-1 中心离子的性质与配离子稳定性的关系	(291)
8-1-1 惰性原子型金属离子	(291)
8-1-2 d^{10} 型金属离子	(298)
8-1-3 $d^{10}s^2$ 型金属离子	(302)
8-1-4 d^{1-9} 型金属离子	(303)
8-2 配体的性质与配合物稳定性的关系	(309)
8-2-1 配体的碱性	(310)
8-2-2 形成螯环的影响	(312)
8-2-3 空间位阻和强制构型	(320)
8-3 软硬酸碱规则与配合物稳定性的关系	(322)
8-4 其它因素对配合物稳定性的影响	(327)
8-4-1 温度的影响	(327)
8-4-2 压力的影响	(328)
8-4-3 溶剂的影响	(328)

8-5 配离子各相邻逐级稳定常数之间的关系	(332)
习题.....	(336)
参考文献.....	(339)
第九章 配合物的反应动力学和反应机理.....	(341)
9-1 配合物的反应类型和取代反应的可能机理	(341)
9-1-1 配合物的反应类型	(341)
9-1-2 配合物取代反应的可能机理	(346)
9-2 八面体配合物的取代反应	(350)
9-2-1 八面体配合物的亲核取代反应速率.....	(350)
9-2-2 八面体配合物取代反应的立体化学.....	(358)
9-2-3 八面体配合物的水解反应.....	(361)
9-2-4 八面体配合物的其它取代反应	(368)
9-3 平面正方形配合物的取代反应	(371)
9-3-1 平面正方形配合物取代反应的一般机理	(371)
9-3-2 反位效应(trans effect)	(373)
9-4 配合物的电子传递反应	(379)
9-4-1 外界反应机理	(380)
9-4-2 内界反应机理	(382)
9-4-3 双电子转移反应和非互补反应	(385)
9-4-4 通过电子传递的取代反应.....	(387)
习题.....	(388)
参考文献.....	(389)
第十章 金属螯合物.....	(390)
10-1 常见的一些多齿配体.....	(390)
10-1-1 配位原子为O的多齿配体	(391)
10-1-2 配位原子为N的多齿配体	(396)
10-1-3 配位原子既有O又有N的多齿配体.....	(399)
10-2 常见多齿配体的结构特点.....	(403)

10-3	大环多元醚及其配合物	(407)
10-3-1	大环多元醚的种类及命名	(407)
10-3-2	大环多元醚的性质	(410)
10-3-3	大环多元醚配合物的稳定性	(414)
10-4	螯合物的溶解性能	(418)
10-5	螯合物在溶剂萃取中的作用	(420)
10-6	螯合物在离子交换分离中的作用	(425)
	习题	(428)
	参考文献	(429)
第十一章	群论基础	(430)
11-1	分子的对称性	(430)
11-1-1	对称操作和对称元素	(430)
11-1-2	对称操作群	(440)
11-2	群的表示	(460)
11-2-1	矩阵	(460)
11-2-2	对称操作的矩阵表示	(473)
11-2-3	群的矩阵表示	(479)
11-2-4	群的不可约表示	(487)
11-2-5	特征标	(490)
11-2-6	可约表示的约化	(500)
11-2-7	直积表示	(509)
	习题	(515)
	参考文献	(515)
	附录 一些重要对称群的特征标表	(516)
**第十二章	角重迭模型	(524)
12-1	基本原理	(524)
12-2	配离子中 d 轨道的能量改变	(530)
12-3	分子轨道稳定化能	(538)

12-4	配合物的几何构型.....	(543)
	习题.....	(548)
	参考文献.....	(549)
第十三章	过渡金属配合物的电子光谱.....	(550)
13-1	配合物中电子跃迁产生的光谱.....	(550)
13-1-1	荷移光谱.....	(552)
13-1-2	异号离子(counter ion)光谱	(555)
13-1-3	配体光谱.....	(556)
13-2	原子光谱项、L-S 偶合	(557)
13-2-1	谱项和能级	(557)
13-2-2	L-S偶合 (Russell-saunders)	(558)
13-2-3	光谱项($2s+1L$)	(561)
13-3	自由离子 d^N 组态的光谱项、基谱项	(564)
13-3-1	d^1 离子的光谱项和微观状态数.....	(564)
13-3-2	d^2 离子的光谱项和微观状态数	(564)
13-3-3	基谱项	(568)
13-3-4	旋-轨偶合参数.....	(570)
**13-3-5	电子云扩展效应	(572)
13-4	自由离子谱项的能量.....	(574)
13-5	弱场和强场方法.....	(575)
13-5-1	弱场方法.....	(576)
**13-5-2	强场方法.....	(577)
13-6	光谱选律、谱带宽度.....	(581)
13-7	$d^1 - d^9$ 配离子的电子光谱.....	(585)
13-7-1	d^1 和 d^9 配离子的电子光谱	(586)
13-7-2	d^2 和 d^8 配离子的电子光谱	(588)
13-7-3	d^3 和 d^7 配离子的电子光谱	(597)
13-7-4	d^4 和 d^6 配离子的电子光谱	(601)

13-7-5	d^5 配离子的电子光谱	(603)
** 13-7-6	弱场和强场方法的相互关系	(605)
** 13-7-7	电子云扩展序	(610)
	习题	(612)
	参考文献	(613)
第十四章	配合物的磁性	(614)
14-1	磁化率	(614)
14-2	分子、原子和电子的磁矩	(618)
14-3	轨道磁矩	(623)
14-4	基谱项为 A 和 E 的配合物的磁矩	(627)
14-5	基谱项为 T 的配合物的磁矩	(630)
** 14-6	铁磁性	(633)
14-7	磁化率的测定	(635)
	习题	(637)
	参考文献	(638)
第十五章	多核配合物和混合型配合物	(639)
15-1	多核配合物	(639)
15-1-1	多核配合物的命名	(640)
15-1-2	溶液中多核配合物存在的实验证明	(641)
15-1-3	金属离子的水解	(643)
15-1-4	常见金属离子的水解产物	(645)
15-1-5	溶液中多核配合物稳定常数的测定	(650)
15-2	混配型配合物	(652)
15-2-1	溶液中配混型配合物的形成	(652)
15-2-2	溶液中单核混配型配合物稳定常数测定的一般原理	(655)
15-2-3	混配型配合物的应用	(657)
15-3	酸式配合物	(659)

习题	(663)
参考文献	(663)
第十六章 配合物的制备	(665)
16-1 简单的加成反应	(666)
16-2 取代反应	(668)
16-2-1 在水溶液中的取代反应	(668)
16-2-2 在非水溶液中的取代反应	(669)
16-3 固态配合物的热分解反应	(670)
16-4 氧化还原反应	(671)
16-5 催化反应	(674)
16-6 没有金属-配体键断裂的反应	(675)
**16-7 顺、反配合物异构体的制备	(678)
**16-8 旋光配合物的制备	(681)
**16-9 金属羰合物和金属有机化合物的制备	(684)
16-9-1 金属羰合物的制备	(684)
16-9-2 金属烯烃化合物的制备	(686)
16-9-3 夹心式化合物的制备	(687)
16-9-4 过渡金属-碳 σ 键化合物的制备	(688)
习题	(688)
参考文献	(689)
第十七章 π-酸配体的配合物、π-配合物、金属簇状配合物	(691)
17-1 π -酸配体的配合物	(691)
17-1-1 金属羰基配合物	(691)
17-1-2 氰离子为配体的配合物	(701)
17-1-3 亚硝酰配合物	(702)
17-1-4 π -酸配体的配合物概论	(703)
17-1-5 双氮(N_2)配合物	(704)

17-2 π配合物	(707)
17-2-1 烯烃为配体的 π 配合物	(708)
17-2-2 炔烃为配体的 π 配合物	(711)
17-2-3 夹心型配合物	(712)
** 17-2-4 π 配合物的命名	(716)
17-3 金属簇状配合物	(717)
17-3-1 金属簇状配合物的分类	(720)
17-3-2 双原子簇配合物	(721)
17-3-3 三原子簇配合物	(724)
17-3-4 四原子簇配合物	(725)
17-3-5 四原子以上的簇状配合物	(725)
17-3-6 金属簇状配合物的构型	(728)
17-3-7 金属簇状配合物的合成	(731)
习题	(732)
参考文献	(732)
第十八章 配位催化	(733)
18-1 配位催化作用中的几个关键反应	(734)
18-1-1 插入反应	(734)
18-1-2 氧化加成和还原消去反应	(737)
18-1-3 β -H转移	(741)
18-1-4 含碳配体的 σ - π 重排	(741)
18-2 配位催化反应示例	(742)
18-2-1 PdCl_2 催化下将乙烯氧化制乙醛	(742)
18-2-2 羰基合成	(745)
18-2-3 Ziegler-Natta聚合	(746)
18-3 配位催化作用中配体的影响	(751)
18-3-1 配体对金属-反应基团的键强度的影响	(751)
18-3-2 配体的空间效应	(753)

18-4	过渡金属双氧配合物和分子氧的活化	(754)
18-4-1	过渡金属双氧配合物	(754)
18-4-2	过渡金属双氧配合物的结构	(756)
18-4-3	过渡金属双氧配合物的化学键和分子氧的活化	(757)
	习题	(761)
	参考文献	(763)
第十九章	生物配位化学	(764)
19-1	生物体中的金属离子	(764)
19-1-1	概述	(764)
19-1-2	生命必需元素	(765)
19-1-3	生物体中金属离子的功能	(767)
19-2	生物体中的重要配体	(770)
19-2-1	氨基酸和蛋白质	(771)
19-2-2	核苷酸	(785)
19-2-3	多糖	(791)
19-2-4	其它生物配体	(792)
19-3	生物体系中的配合物	(794)
19-3-1	酶的组成及特性	(794)
19-3-2	金属酶和金属蛋白	(800)
19-3-3	金属酶和金属蛋白实例	(806)
19-3-4	叶绿素	(817)
19-4	研究生物配位化学的实践意义	(819)
	习题	(824)
	参考文献	(824)

Contents

Chapter 1. Fundamental Knowledge in Coordination

	Chemistry	(1)
1 - 1	Introduction	(1)
1 - 2	Coordination Theory, Definition of Coordination Compounds	(4)
1 - 2 - 1	Coordination Theory	(4)
1 - 2 - 2	Definition of Coordination Compounds	(7)
1 - 3	Donor Atoms and Types of Ligands	(8)
1 - 3 - 1	Donor Atoms	(8)
1 - 3 - 2	Types of Ligands	(9)
1 - 4	Features and Classification of Central Atoms	(15)
1 - 5	Coordination Number, Geometrical Struc- ture of Complex Ions	(17)
1 - 6	Isomerism in Coordination Compounds	(24)
1 - 6 - 1	Geometrical Isomerism	(24)
1 - 6 - 2	Optical Isomerism	(29)
1 - 6 - 3	Other Types of Isomerism	(31)
1 - 7	Classification of Coordination Compounds	(33)
1 - 8	Nomenclature of Coordination Compounds	(36)
	Problems	(39)