

高 等 学 校 教 学 用 书

络 合 物 化 学

冶 金 工 业 出 版 社

54.86
54-8

高等学校教学用书

络合物化学

张祥麟 编



3109/69

高等学校教学用书
络 合 物 化 学
张 祥 麟 编

*

冶金工业出版社出版

(北京市灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 8 5/8 字数 226 千字

1979年7月第一版 1985年5月第三次印刷

印数21,801~26,500册

统一书号: 15062·3438 定价1.80元

1985

前 言

“络合物化学”是根据冶金部高等院校有色金属冶炼专业教学计划编写的一本基础课教材。

本书重点阐述在湿法冶金过程中广泛应用的络合物化学的一些基本知识和基础理论；对溶液中的络合平衡进行了比较细致的分析；对现代的络合物化学键理论作了比较全面的介绍，并运用这些理论以阐释溶液中络离子的稳定性规律等；对金属螯合物的各方面进行了比较详细的讨论；并且对络合物稳定常数的测定也作了适当的介绍。此外，为了反映络合物化学的全貌，扩大学生的知识面，也适当介绍了本门学科的其他方面的一些知识。编写本书时注意了加强基础理论和联系实际，并力求反映本门学科的一些新成就。另一方面，编写时也注意了教材的系统性和逻辑性，贯彻“少而精”的原则，精选内容，突出重点，将基本内容阐述清楚。

如果使用本书时学时不够，可酌量省略一部分内容，由教师根据具体情况斟酌确定。本书中一部分内容用*号标明或用小字排印，可供作取舍时的参考。

全书插图是由陈超球同志绘制的。在编审过程中得到北京钢铁学院、东北工学院、昆明工学院、广东矿冶学院和中南矿冶学院等单位有关同志们提供宝贵意见，在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限，编写时间仓促，本书错误及不妥当之处，恐难避免。衷心希望阅读本书的同志们批评指正。

编 者

一九七八年九月

40640

目 录

前 言

第一章 络合物化学基础知识	1
第一节 络合物的配位理论	1
第二节 配位数、络离子的立体结构	5
第三节 络合物的命名法	9
第四节 螯合物的初步介绍	12
第二章 络合平衡	17
第一节 络离子的稳定常数	17
一、络离子的不稳定常数和分步不稳定常数	17
二、络离子的稳定常数、分步稳定常数和积累稳定常数	20
三、水合金属离子	22
第二节 络合物体系中各组分浓度的计算	23
第三节 络合物体系中各级络离子的分布情况	27
第四节 氢离子浓度对络合平衡的影响	32
一、配位体的加合质子对络合平衡的影响	32
二、羟合络合物的形成对络合平衡的影响	39
三、加合质子配位体的络合物和碱式络合物的形成	43
第五节 溶解-络合平衡	46
一、溶度积	46
二、条件溶度积	48
三、络合反应对难溶电解质溶解度的影响	49
四、溶液的pH值对难溶电解质溶解度的影响	55
第六节 沉淀分离	62
第七节 隐蔽和解蔽	65
习 题	66
第三章 络合物的化学键理论	69
第一节 络合物的静电-极化理论	69

一、单纯的静电理论	69
二、静电-极化理论	72
第二节 络合物的配位键理论	75
第三节 络合物的晶体场-配位体场理论	81
一、中央离子 d 轨道能级的分裂	81
二、低自旋络离子和高自旋络离子	85
三、配位体场稳定化能	90
四、过渡金属元素的络离子的立体结构	91
第四节 络合物的分子轨道理论初步介绍	96
第五节 络合物化学键理论比较	100
习 题	101
第四章 络离子在溶液中稳定性的一些规律	102
第一节 中央离子的性质与络离子稳定性的关系	102
一、惰气型金属离子	102
二、 d^{10} 型金属离子	107
三、 $d^{10}s^2$ 型金属离子	112
四、 d^{1-9} 型金属离子	113
第二节 配位体的性质与络离子稳定性的关系	119
一、配位体的碱性	120
二、形成螯环的影响	122
第三节 软硬酸碱规则与络合物稳定性的关系	132
第四节 其他因素对络合物稳定性的影响	135
一、温度和压力的影响	135
二、离子强度的影响	136
*三、溶剂的影响	139
第五节 络离子逐级稳定常数之间的规律性	142
习 题	145
第五章 络离子稳定常数的测定	147
第一节 络合物的几个基本函数	148
一、生成函数	149

二、来滕函数	150
三、福劳内乌斯函数	150
第二节 测定络离子稳定常数时的数据处理	151
一、应用生成函数求稳定常数	151
二、应用来滕函数和福劳内乌斯函数求稳定常数	155
第三节 pH 电位法	156
一、用pH电位法测定络离子的稳定常数	156
*二、配位体加质子常数的测定	161
第四节 电动势法	163
第五节 光密度法	166
一、连续变化法	169
*二、对应溶液法	172
习 题	177
第六章 络合物的形成对金属离子氧化还原性的影响、	
络合物的反应速率	184
第一节 络合物的形成对金属离子氧化还原性的影响	184
一、络合物的形成对中央离子氧化性的影响	184
二、络合物的形成对同一金属不同价态物种氧化还原性的影响	187
第二节 络合物的反应速率	190
第三节 络合物的几何异构及水合异构现象	195
习 题	197
第七章 金属螯合物	198
第一节 常见的一些多合配位体	198
一、配位原子为O的多合配位体	198
二、配位原子为N的多合配位体	203
三、配位原子既有O又有N的多合配位体	205
*第二节 多合配位体的结构特点	210
第三节 螯合物的溶解性能	213
第四节 螯合物在溶剂萃取中的作用	214
第五节 螯合物在离子交换分离中的作用	221

IV

习 题	224
第八章 多核络合物和混配型络合物	225
第一节 多核络合物	225
一、多核络合物的命名	225
二、溶液中多核络离子存在的实验证明	226
三、金属离子的水解	229
第二节 混配型络合物的初步介绍	233
*第九章 同多酸根离子和杂多酸根离子	236
第一节 同多酸及其盐的命名	236
第二节 几种元素的同多酸根离子	237
一、同多酸根离子的形成、铬的同多酸根离子	237
二、钼的同多酸根离子	238
三、钨的同多酸根离子	240
四、钼的同多酸根离子	242
五、铌和钽的同多酸根离子	244
六、同多酸根离子总论	244
第三节 溶液中同多酸根离子的研究方法初步介绍	245
第四节 同多酸根离子的结构	248
第五节 杂多酸及其盐	249
一、杂多酸根离子的形成和结构	249
二、杂多化合物的分类和命名	251
三、杂多化合物的一些主要性质	252
第十章 π-酸配位体的络合物和 π 络合物	254
*第一节 π-酸配位体的络合物	254
一、金属羰基络合物	254
二、氰离子为配位体的络合物	258
三、 π -酸配位体的络合物概论	258
*第二节 π 络合物	259
第三节 络合物化学的回顾和展望	261
附录 一些配位体或络合剂的简写	265

第一章 络合物化学基础知识

络合物品种很多，应用很广。在某些金属的湿法冶金中，利用络合物的生成，解决金属元素的提取、分离和净化问题，效果良好。在矿物的浮选过程，许多重要物质的催化合成，化学分析，水的软化，电镀工艺，医药工业，某些染料的染色过程，甚至在化学仿生学等方面，络合物都起重大的作用。因此，学习和研究络合物化学有很大的实践意义。

本章提供络合物化学中某些最基本的知识。

第一节 络合物的配位理论

一般认为，1704年在研究颜料的制备过程中发现的普鲁士兰，是历史上第一次制出的确切的络合物。不过，在络合物化学领域内逐渐开展较广泛的研究，却是在1798年发现第一个氨合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 之后。 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 这个橙黄色的化合物是用过量氨水与氯化钴 CoCl_2 反应（空气作为氧化剂参加反应）后从溶液中结晶出来的。随后，又陆续发现了 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ， $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 以及铬、铁、钴、镍、铂等元素的其他许多络合物。

这些化合物的形成，不能用经典的化合价理论来理解，本来应该是对经典化合价理论的一种冲击。然而在十九世纪中，一些化学家虽然先后作出了几种尝试来说明它们的结构，但主要是由于受经典化合价理论的束缚，未能解决问题。

1891年，当时是25岁的维尔奈（A. Werner）开始发表论文，提出对络合物的结构的见解，逐渐形成了络合物的配位理论，才把络合物结构的理论引上正确的道路。

在早期的配位理论中，用副价的补充概念来扩充化合价的概念，认为一个原子或根的主价即普通的化合价虽已满足，仍有可

能以副价再与其他原子或根结合。例如，在 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中，Co 与三个 Cl 的结合满足了 Co 的主价，而 Co 与六个 NH_3 分子中六个 N 原子的结合则使 Co 和 N 的副价得到满足。

按照配位理论，在一般的络合物中，有一个称为中央离子（也称为络合物形成体）的金属阳离子^{①②}，例如， $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中的 Co^{3+} ；在中央离子的周围，有一定数目的阴离子或分子，与中央离子直接地较紧密地结合着，一起构成络合物的内界；在书写络合物的化学式时，一般用方括号表明内界，例如，经科学实验确定， $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中与 Co^{3+} 直接结合的是六个 NH_3 分子，因此应写成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ，表明内界中有六个 NH_3 分子与中央离子 Co^{3+} 结合；在络合物的外界，即它的化学式中方括号的外面，可能还有一定数目的离子，与整个内界相结合而不是直接与中央离子结合，这样使整个络合物呈电中性，例如， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 中的三个 Cl^- 就是处于外界离子；外界与内界间的结合力一般较弱。按照配位理论，内界中中央离子与阴离子或分子间的结合，称为配位，其本质既可能属于副价，也可能属于主价；内界中与中央离子结合的阴离子或分子则称为配位体。提供配位体的物质可称为络合剂；例如，络合剂氨水和 KCl 分别提供配位体 NH_3 和 Cl^- 。这样，在络合物 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 中，中央离子是 Pt^{4+} （将 Pt(IV) 近似地看作离子），配位体是六个 Cl^- ，这六个 Cl^- 中的四个满足了 Pt^{4+} 的主价 4，其余两个 Cl^- 则与 Pt^{4+} 以副价结合； Pt^{4+} 与六个 Cl^- 一起构成内界；在外界有两个 K^+ ，与整个内界相结合，同时并满足其中两个 Cl^- 的主价，而使整个络合物显电中性。经科学实验确定， $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ， $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 的化学式分别是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 。在个别络合物中，内界的电荷已等于零，那么

① 在个别情况下，中央“离子”也可能是电中性原子，如四羰基镍 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 中的 Ni。

② 以后要讲到，在多核络合物中有多于一个的中央离子。

就没有外界。例如， $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 以及下列两种络合物都没有外界： $[\text{Pt}^{+2}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 和 $[\text{Pt}^{+4}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ 都没有外界。

维尔奈虽然提出了副价的概念，但他从来没有认为主价和副价二者之间有很大的原则性的区别。相反地，他认为当理论进一步发展时，二者之间的区别将消除。随后，大量的实验证明了这一点。例如，对 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 进行了进一步的研究，认识到以主价与Pt结合的四个 Cl^- 和以副价与Pt结合的两个 Cl^- 在性质上没有区别。对其他有关络合物的研究也证明是这样。后来，主价和副价的概念被扬弃不用，而用配位数来表示内界中中央离子与配位体之间的结合。在络合物中与中央离子直接结合的由配位体提供的原子称为配位原子，例如，在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 中，配位体 NH_3 分子是以氮原子与中央离子 Co^{3+} 相结合的，所以配位原子是N而不是H；在络合物中与中央离子直接结合的原子即配位原子的总数，称为中央离子的配位数。例如， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 中 Co^{3+} 的配位数都是6， $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 中 Pt^{4+} 的配位数也是6，而 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 中 Ni^0 的配位数是4。在络合物化学中，配位数是一个重要的概念。它和化合价一样，是离子或原子的基本性质。写络合物的化学式时，要注意到化合价和配位数两个方面。例如，在 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中，六个 CN^- 满足了 Fe^{2+} 的配位数6，但因已知 Fe^{2+} 为+2价， CN^- 为-1价， $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 整体就带四个负电荷，所以外界中有提供四个正电荷的四个 K^+ ，这样使整个络合物呈电中性。

在一般的络合物中，内界整体就是络离子。络合物的络离子既可存在于晶体中，也可存在于溶液中。有些络离子带正电荷，可称为络阳离子；有些络离子带负电荷，可称为络阴离子。例如， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 中有络阳离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ，而 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 中有络阴离子 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 。象 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 和 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ 等没有外界的络合物中就不存在络离子。

在配位理论的建立过程中，维尔奈以及其他一些化学工作者进行了大量的科学实验。配位理论之所以是比较成功的理论，一

方面是由于有丰富的实践基础，另一方面是由于没有被经典的化学价理论所束缚，而是提出新的看法发展了原有的理论。

按照二十世纪提出的络合物的配位键理论，在络合物中，配位体的配位原子是具有孤对电子的，例如，氨分子 $\text{H}:\overset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}:\text{H}$ 中的 N（而不是 H），水分子 $:\overset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}:\text{H}$ 中的 O（而不是 H）。可以作为配位原子的是周期表中右上角一些元素的原子，如表 1-1 所示（此外还有 H）。表 1-2 则列出一些较简单的（其中大多数也是较常见的）配位体的例子。比较复杂的配位体将在本章第四节中及以后陆续介绍。

按照络合物的配位键理论，凡是由两个或两个以上能给予孤对电子的配位体（离子或分子）与具有适当空轨道的中央离子（或原子）结合而成的复杂离子叫做络离子，例如， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 等。络离子与带有异电

表 1-1 配位原子

C	N	O	F
	P	S	Cl
	As	Se	Br
	Sb	Te	I

表 1-2 一些较简单的（其中大部分也是较常见的）
配位体的例子（R 代表烷基）

配位原子	配 位 体 举 例
卤 素	F^- , Cl^- , Br^- , I^-
O	H_2O , OH^- , 无机含氧酸根如 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_2^- 等, R_2O , RCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
S	S^{2-} , H_2S , SCN^- (硫氰酸根), R_2S , RSH
N	NH_3 , NO , NO_2 , RNH_2 , R_2NH , R_3N , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (吡啶), RCN (腈类), NCS^- (异硫氰酸根)
P	PH_3 , PR_3 (膦类), PF_3 , PCl_3 , PBr_3
As	R_3As (膺类), AsCl_3
C	CO , CN^- , RNC (异腈类)
H	H^-

荷的离子组成的化合物叫做络合物，例如， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等。络合物也包括配位体与中央离子(或原子)结合成的没有外界的物质，如 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ， $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ 等；有时把这些络合物看作电荷为零的“络离子”。另一方面，习惯上有时把络离子也称为络合物。

很多文献中把 MnO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、甚至 NH_4^+ 等也看作络合物。本书中一般不作这样考虑。

第二节 配位数、络离子的立体结构

络离子中中央离子的配位数，目前已知的有 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 和 12，其中以 6 和 4 为最常见。表 1-3 列出作为中央离子的大多数金属元素阳离子的较常见的配位数。表中元素符号后面括号中的罗马数字是指该元素的氧化数，写在方括号内的是一些比较少见的情况。有少数元素并不真正存在着表 1-3 中列出的那种离子，只是有那种氧化数而已。

大多数元素的配位数不是一成不变的。只有少数元素在一定氧化数时有实际上不变的配位数。例如， $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Co}(\text{III})$ 、 $\text{Pt}(\text{IV})$ 等的配位数一般总是 6。

中央离子的配位数，一方面与中央离子的体积、电荷以及电子分布情况（这可影响到中央离子与配位体之间的键的性质）等有关，另一方面也与配位体的体积和电荷等有关。例如，(1) 离子的结构型式（简称构型）是惰气型（即电子层结构类似于惰性气体元素原子）的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} ，由于 Ca^{2+} 比 Mg^{2+} 大， Ba^{2+} 又比 Ca^{2+} 大，所以 Mg^{2+} 的配位数一般为 4， Ca^{2+} 为 6，而 Ba^{2+} 除 6 外，还可出现 8；(2) $\text{Pt}(\text{II})$ 的配位数一般为 4，而 $\text{Pt}(\text{IV})$ 的为 6，这显然是 $\text{Pt}(\text{IV})$ 的电荷较大的缘故；(3) Al^{3+} 与 F^- 形成 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ （水溶液和熔体中都能存在），而与 Cl^- 只形成 $[\text{AlCl}_4]^-$ （存在于熔体中），这是 Cl^- 比 F^- 大的缘故。

形成络合物时的外界条件也可影响配位数。例如，当水溶液

表 1-3 一些较常见的配位数

族	中 央 离 子	配位数
第一副族 第二副族 第三主族	Cu(I), Ag(I), Au(I) [Hg(II)] Tl(I)	2
第一主族 第二主族 第七副族 第八族 第一副族 第二副族 第三主族 第四主族 第五主族	Li(I) Be(II), Mg(II) [Mn(II)], Re(III) [Fe(II)], [Fe(III)], Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II) Cu(II), [Au(I)], Au(III) Zn(II), Cd(II), Hg(II) Al(III), Ga(III), In(III), Tl(I) Sn(II), Pb(II) As(III), Sb(III), Bi(III)	4
第一主族 第二主族 第三副族 第四副族 第五副族 第六副族 第七副族 第八族 第一副族 第二副族 第三主族 第四主族 第五主族	Na(I), K(I) [Mg(II)], Ca(II), Sr(II), Ba(II) Sc(III), Y(III), La(III), 镧系元素(III), Ce(IV) Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) V(III), V(IV), Nb(V), Ta(V) Cr(III), Mo(III), Mo(IV), W(V) Mn(II), Mn(III), Re(III), Re(IV) Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Ru(III), Rh(III), Pd(IV), Os(III), Ir(III), Ir(IV), Pt(IV) [Cu(II)] [Zn(II)], [Cd(II)], [Hg(II)] Al(III), Ga(III), In(III) Ge(IV), Sn(IV), Pb(IV) As(V), Sb(V), Bi(III)	6
第四副族 第五副族	Zr(IV), Hf(IV) Nb(V), Ta(V)	7
第一主族 第二主族 第三副族 第四副族 第五副族 第六副族	K(I), Rb(I), Cs(I) [Ca(II)](?), [Sr(II)](?), Ba(II) Ce(IV), Th(IV), U(IV) Zr(IV), Hf(IV) Nb(V), Ta(V) Mo(IV), Mo(V), W(V)	8

中的配位体对中央离子过量较大时, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 甚至 Tl^+ 都能与 SCN^- 形成配位数为 6 的硫氰酸根络离子, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 与 CH_3COO^- 也形成配位数为 6 的络离子, 而 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的常见的配位数都是 4, Tl^+ 的常见的配位数是 2 和 4。

早在维尔奈时代, 已根据大量实验论证了配位数为 6 和 4 的一些络离子的立体结构。现代的实验和理论证实了那些结论, 并且确定, 以其他各种配位数形成的络离子, 也各有不同的结构。现在分别举例介绍如下。

(1) 配位数 2 配位数为 2 的络合物中较常见的有 $\text{Cu}(\text{I})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 、 $\text{Au}(\text{I})$ 等尤其是 $\text{Ag}(\text{I})$ 的一些络合物, 例如, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M}=\text{Cu}$ 、 Ag 或 Au) 等。配位数为 2 的络合物一般都是直线型的。例如, $[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$ 。

(2) 配位数 3 这一类络合物极少见。例子有 $\text{Cu}(\text{I})$ 的硫脲络合物 $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ 等^①; 结构一般是平面等边三角形型; 其中中央离子处于三角形的中央, 而配位体在三角形的三个角顶。

(3) 配位数 4 配位数为 4 的络合物是常见的。它们有两大类: 一类是正四面体型, 中央离子位于正四面体的中心, 配位体位于四角; 另一类是平面正方形型, 中央离子位于正方形的中心, 配位体位于四角。

配位体为 4 的正四面体型的络合物较多。例子有 $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$, $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Zn}$ 、 Cd 或 Hg), $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, 以及 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 的某些络合物等。

构型为 d^8 的 $\text{Pd}(\text{II})$ 、 $\text{Pt}(\text{II})$ 、 $\text{Au}(\text{III})$ 、 $\text{Rh}(\text{I})$ 、 $\text{Ir}(\text{I})$ 等中央离子形成的络合物几乎都是正方形型络合物。 $\text{Ni}(\text{II})$ (d^8 型) 和 $\text{Cu}(\text{II})$ (d^9 型) 的正方形型络合物也很常见并且很

① 硫脲 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$: 简写为 tu 。

重要。其他离子的正方形络合物则极为少见。

(4) 配位数5 这一类络合物也较少见。它们的结构有三角双锥体(图 1-1)和四方锥体(图 1-2)两类。三角双锥体型的例子有 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、 $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ 等, 而 $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_3]$ (Et 代表乙基) 和 $\text{K}_2[\text{SbF}_5]$ 中的 $[\text{SbF}_5]^{2-}$ 都可能是四方锥体型。

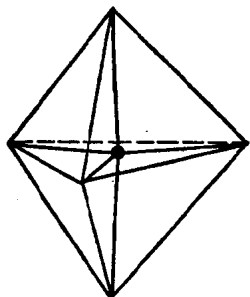


图 1-1 三角双锥体
(●代表中央离子)

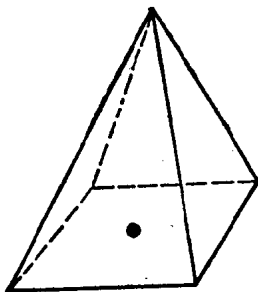


图 1-2 四方锥体
(●代表中央离子)

(5) 配位数6 配位数为6的络合物是最常见的络合物, 几乎都是正八面体型(图 1-3)或稍变形了的八面体型。上节提过的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等络合物中配位数都是6。

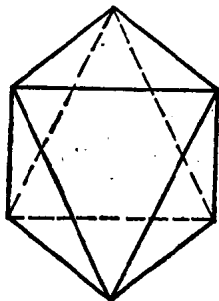


图 1-3 正八面体

(6) 配位数7 配位数为7的络合物有属于五角双锥体型的 $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{HfF}_7]^{3-}$, $[\text{UF}_7]^{3-}$, $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$ (图 1-4) 等; 还有属于三角棱柱体型的 $[\text{NbF}_7]^{2-}$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$ (图1-5) 等; 在后面两种络离子中, 中央离子位于棱柱体的中央, 六个F位于六角, 第七个F从棱柱体的一个矩形面的中心伸出到棱柱体之外。此外, 还有 $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ 属于八面体(变形了的)型, 其中Nb位于八面体的中央, 六个F位于八面体的六个角顶, 而O则从八面体的一个三角形面的中

心伸出到八面体之外。

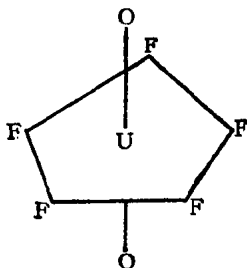


图 1-4 五角双锥体型络离子

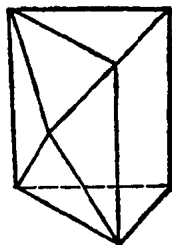


图 1-5 三角棱柱体

(7) 配位数8 配位数为8的络合物有两种较常见的结构。 $[\text{TaF}_8]^{3-}$ 和 $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 等属四方反棱柱体型(图 1-6)。四方反棱柱体可看作立方体的下底保持不变时, 将上底转 45° , 然后将上、下底的角顶相联而构成的。 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ 则属于三角十二面体(图 1-7)的结构; $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$, $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$, $[\text{Re}(\text{CN})_8]^{4-}$ 等可能也是这样。

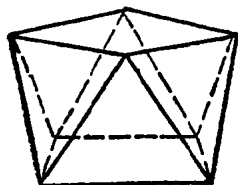


图 1-6 四方反棱柱体

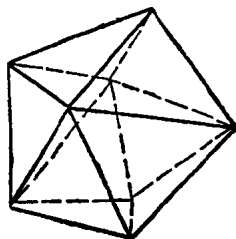


图 1-7 三角十二面体

配位数为9~12的络合物极为少见, 本课程中不介绍。

第三节 络合物的命名法

本节介绍一般络合物的命名法。对于比较特殊的络合物的命名, 在以后讲到那些物质时再介绍。

1. 络离子 络离子中配位体的名称放在中央离子名称之