

高等学校教学用书



络 合 物 化 学

严 志 弦 编 著

人 民 教 育 出 版 社

本书是上海复旦大学无机化学专业络合物专门化的教材。

本书不仅包括了络合物固体部分，而且还包括了溶液中的络合物化学。本书对此两部分的理论、实验以及应用都进行了系统的阐述。

本书可以作为综合大学无机化学专业络合物专门化的教学参考书，也可供综合大学、和师范学院的化学系分析化学专业、其他高等院校有关专业以及科学研究人员参考。

络 合 物 化 学

严志弦 编著

人民教育出版社出版 高等学校教材编辑部
北京宣武门内大街25号

(北京市书刊出版业营业登记证出字第2号)

京华印书局印装 新华书店发行

统一书号13010·777 开本787×1092 1/16 印张17 2/3

字数382,000 印数0001—8,000 定价(6) 1.40

1960年5月第1版 1960年5月北京第1次印刷

序

維爾納的配位學說在無機化學領域內是具有指導意義的基礎理論之一。有關酸、鹼、水解、兩性反應等的近代理論，都是以配位學說為依據的。近年來隨着整個無機化學的蓬勃發展，以維爾納配位學說為基礎的絡合物化學也迅速地成長，並獲得了化學工作者的普遍重視。絡合物化學的應用和接觸面很廣。例如布帛的染色、皮革的鞣制、礦石的浮選、植物生成的控制、金屬的分离和提取、金屬的電鍍、沉淀金屬離子或阻止金屬離子沉淀等等，都和絡合物化學有關。在原子能、火箭時代的今天，人們要向大自然探索更多的新奇的或具有特殊性能足以適應工業生產、尖端科學技術不斷發展所需要的物質，那末絡合物化學，特別是不常見的元素或分散元素的絡合物化學，必然會更突出地顯出它的重要性。絡合物化學在今後國民經濟上的實踐意義，越來越壯闊；它的理論研究對於化學和其他有關學科的發展，越來越重要。

本書是作為無機化學專門化的教材而編寫的。在編寫時，曾參考 A. A. 格林貝克的“絡合物化學概要”^①、M. 卡爾文、A. E. 馬特爾的“金屬螯合物化學”^②、J. C. 拜勒的“配位化合物化學”^③等書，同時參考國內外雜誌，並注意到最近幾年所發表的文獻。但是由於時間和水平的限制，不僅有些章節寫得比較簡單，不夠全面，甚至還有不少遺漏和錯誤的地方。考慮到在一般綜合大學里物質結構和結晶化學都是基礎課，因此對絡合物的結構未作充分的敘述和討論；同多酸和雜多酸在無機化學的另一專門化課程“稀有元素化學”里已有較多的闡述，因此在本書內僅簡略地提一提。這些顯然是本書今後應予以適當改進的地方。希望讀者隨時來函指示，以便日後修訂，在修訂更正中不斷提高質量。

復旦大學無機化學教研組

嚴志弦

1960. 2. 20

① A. A. Гринберг, “Введение в химию комплексных соединений” 1951. 申許文等譯, 高等教育出版社, 1954.

② M. Calvin, A. E. Martell, “Chemistry of the Metal Chelate Compounds”, 1953.

③ J. C. Bailar, “Chemistry of the Coordination Compounds”.

目 录

序	v
第一章 絡合物的范围和本質	1
1-1. 絡合物的定义	1
1-2. 絡合物的分类	4
1-3. 絡合物的重要性	6
1-4. 絡合物命名法的简单介绍	9
第二章 配位学說。配位鍵的形成和本質	10
2-1. 維尔納配位学說	10
2-2. 配位鍵	15
2-3. 离子-离子型配位化合物	16
2-4. 离子-偶极型配位化合物	20
2-5. 配位鍵的本質	23
第三章 配位化合物	30
3-1. 二价鈷的絡合物	30
3-2. 反位效应	36
3-3. 其他元素配位数为四的絡合物	43
3-4. 配位数为六的絡合物	46
3-5. 配位数不常見的絡合物	56
第四章 絡合物的异构現象	61
4-1. 几何异构	61
4-2. 旋光异构	70
4-3. 外消旋作用和对映体的分离	75
4-4. 旋光异构体在取代反应中的轉化	80
4-5. 旋光散射曲綫	81
4-6. 其他异构現象	83
第五章 內絡合物	88
5-1. 內絡合物的形成和范围	88
5-2. 內絡合物的特殊稳定性	91
5-3. 影响內絡合物稳定性的因素	96
5-4. 內絡合物的其他特征	117
5-5. 亚氨多羧型絡合剂	119
第六章 絡合物的稳定性	124
6-1. 絡合物在溶液中的酸碱平衡	124
6-2. 絡合物的氧化还原稳定性	128
6-3. 絡合物对不常見的低价或高价金屬的	
稳定作用	134
6-4. 絡合物在溶液中的稳定性	138
6-5. 絡合物的基本函数	142
第七章 絡合物稳定常数的測定	150
7-1. pH 滴定法或电位滴定法	150
7-2. 电位測定法(e. m. f. 法)	160
7-3. 极譜測定法	163
7-4. 光度測定法	170
7-5. 离子交換法	174
7-6. 溶解度法	176
7-7. 萃取法	180
7-8. 动力学測定常数法	181
7-9. 电导等其他測定方法	182
第八章 几种特殊絡合物	185
8-1. 多酸与多酸盐	185
8-2. 杂多酸与杂多酸盐	185
8-3. 杂多酸的化学式和結構	188
8-4. 同多酸与同多酸盐	191
8-5. 羧基絡合物	195
8-6. 烯烴絡合物	197
8-7. 超絡合物	199
第九章 絡合物的研究方法和发展方向	201
I 絡合物的本質, 組成及稳定常数的研究	201
9-1. 光学研究法	201
9-2. 电化学研究法	211
9-3. 置換反应研究法	218
9-4. 溶解度研究法	219
9-5. 离子交換研究法	223

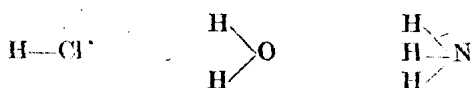
II 有关络合物结构的研究和理论	223	9-7. 磁化率和磁矩	230
9-6. 偶极矩	223	9-8. 配位体场势理论	233
第十章 络合物化学的实践意义	237		
10-1. 萃取分离	239	10-4. 络合物与容量分析	255
10-2. 离子交换法使金属分离和提纯	250	10-5. 络合物与比色、极谱等分析	264
10-3. 沉淀和沉淀分离	252	10-6. 络合物在工业及其他方面的应用	267

第一章 絡合物的範圍和它的重要性

1-1. 絡合物的定义

为了要了解絡合物的範圍和它在工业生产中或化学科学中的重要性，必須先对絡合物这一名詞具有明确的概念。絡合物是指那一类型或那些类型的化合物，它和一般简单的化合物有什么区别；亦就是說，絡合物的定义是什么，这是本节的一个中心問題。

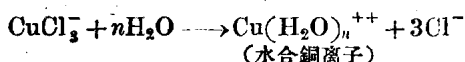
一般化合物的形成是以原子价理論为基础的。根据原子价理論，元素A和元素B化合时，它們相互之間有一定的“化合量”，它們原子之間有一定数量之比。例如一个氯原子和一个氢原子化合而成一个氯化氢分子，一个氧原子和两个氢原子化合而成一个水分子，一个氮原子和三个氢原子化合而成一个氨分子等等。这些符合于原子价理論的化合物—— HCl 、 H_2O 、 NH_3 等——可以毫不困难地根据各有关元素的原子价($\text{H}=1$ 、 $\text{Cl}=1$ 、 $\text{O}=2$ 、 $\text{N}=3$ 等等)作出它們的結構式：



但是亦有很多无机化合物并不那么简单。例如Cu的原子价是2，一个Cu和二個Cl化合而成 CuCl_2 ，这是和原子价理論符合的。但是在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 中，多了四个 NH_3 ，这四个 NH_3 是怎样結合上去的呢？原子价理論就无法解釋了。因此原子价理論仅适用于由原子(或根)相互化合的“原子化合物”，“原子化合物”就是电性中和的、可以单独存在的简单化合物，有时亦称“初級化合物”。由这些简单化合物相互加合而成的产物称为“分子化合物”，有时亦称为“高級化合物”。絡合物就是在这个“高級化合物”或“分子化合物”範疇以內的。但是必須注意：“分子化合物”是包括一切从简单化合物相互加合而成的产物，絡合物是指具有一定稳定性、在溶液中仅部分离解或基本上不进行离解的一部分“分子化合物”。因此“分子化合物”的範圍比較广。它包括着在溶液中很不稳定、完全离解为組分离子的重盐，例如光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、鉀矾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等；亦包括着在溶液中非常稳定几乎不进行离解为简单的組分离子的絡合物，例如亚鉄氰化鉀 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、三氯三氨合鈷 $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ 等。光卤石或鉀矾在稀溶液中全部离解而成它們的組分离子 K^+ 、 Mg^{++} 、 Cl^- 或 K^+ 、 Al^{+++} 、 SO_4^{--} ，和它們的組分盐 KCl 与 MgCl_2 、 K_2SO_4 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 分别溶解后所得的离子并无差別。在它們的晶格中亦是以它們組分盐的离子各別地存在着而看不出离子“絡合”的情况。在另一方面，亚鉄氰化鉀 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 表面上看来好象是 KCN 和 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 的加合物(实际上 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 并不存在， $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 亦不是从 KCN 和 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 加合而成的)，在溶液中存在的不是 K^+ 、 Fe^{++} 、 CN^- 离子而是 K^+ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 离子。就是四个 CN^- 离子和一个 Fe^{++} 离子絡合在一起而成一个带有阴电荷的絡离子， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。亚鉄氰化鉀就是这个阴离子的鉀

盐。它在溶液中的情形和一般盐类一样,只有鉀离子和这个阴离子存在,而这个阴离子就很少进行离解,因此溶液中就几乎没有 Fe^{++} 和 CN^- 离子了。凡由絡离子組成的盐称为絡盐。絡合物除絡盐外,还有絡合分子。三氯三氨合鈷 $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ 就是一个例子。它可以看作 CoCl_3 和 NH_3 的加合产物(实际上 $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ 亦不是从 CoCl_3 和 NH_3 单纯地加合而成的,三价鈷的氯化物, CoCl_3 , 亦不存在的),但是它很安定。在它的晶格中, Cl^- 和 NH_3 很有規則地分布于 Co^{+++} 的周圍,在溶液中亦同样“絡合”在一起,既不能檢驗出 Co^{+++} , 亦檢驗不出 Cl^- 的存在。一般盐类的水合物,例如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 其中四个水分子分布于 Cu^{++} 的四周而形成絡离子 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$, 这样組成的絡离子,存在于它的晶格中,亦存在于較濃的水溶液中,因此它亦是絡合物。在硫酸銅溶液中加入过量的氨,即得深藍色的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 。經濃縮或加入乙醇少許,即析出深藍色的晶体, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 晶格中同样有 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 絡离子存在。无水硫酸銅 CuSO_4 吸收气态氨后,生成 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ 氨合物,其中亦有絡离子 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 的存在。因此这些水合物或氨合物,都在絡合物范疇以內。

根据上面所討論的,我們可以得出这样的結論:“分子化合物”或“高級化合物”中有很大的部分化合物在晶格中或在溶液中有“絡合”的阳离子、阴离子或电性中和的分子存在,而这些“絡合”的阳离子、阴离子或中性分子在溶液中相当稳定,基本上不离解或在很小的程度上进行离解,和完全离解为組分盐离子的重盐有显著的不同。这样的区别是相对的而不是絕對的,有些重盐的晶体和它的組分盐晶体具有不同的顏色。例如无水氯化銅 CuCl_2 呈黃褐色, $\text{LiCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$ 都呈紅色。 $\text{LiCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$ 晶格中似乎有 CuCl_3^- 絡离子存在的可能,但溶解后和其他重盐一样,溶液中除 Li^+ 或 K^+ 外仅有 Cu^{++} (水合的 Cu^{++} 离子)和 Cl^- 存在。假使在晶格中有 CuCl_3^- 絡离子存在,溶解后亦已全部离解为 Cu^{++} 和 Cl^- 了(亦可以說是 CuCl_3^- 水解的結果):

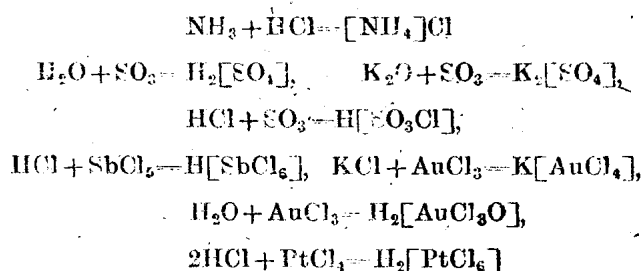


在另一方面,絡盐亦不一定是非常稳定的。在水溶液中比較不稳定而容易离解的絡盐亦很多。在完全离解成它的組分盐离子的重盐和非常稳定很少进行离解的絡盐之間,存在着一系列稳定程度不同的、处于中間状态的絡盐。重盐不同于絡盐,但是重盐亦可以辯証地看作是 unstable 絡盐(或絡合物)的极限状态。

把絡合物看作是在溶液中相当稳定、几乎不离解或很少离解的“分子化合物”或“高級化合物”,这样的定义亦不是很完善的。首先“分子化合物”是从单独存在的分子相互加合而成的化合物,而絡合物的形成很多不是这样简单的加合过程(相互加合而成的当然亦有)。亚鉄氰化鉀就是一个例子。因此我們称它为絡合物而不应该把它看作是单纯的“加合物”。亚鉄氰化鉀的六个 CN^- 离子并不是单纯地排列在 Fe^{++} 离子的四周。由于 CN^- 离子相互間的斥力小于 Fe^{++} 和 CN^- 离子間的引力,它們不是“加合”而是“絡合”在一起,成为一个稳定的絡离子。尽管有些絡合物在制备的过程中是从两种比較简单的化合物加合而成,例如 CuSO_4 溶液中加入 NH_3 即得 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$, 但是由于 Cu^{++} 和 NH_3 間的引力大于 NH_3 相互

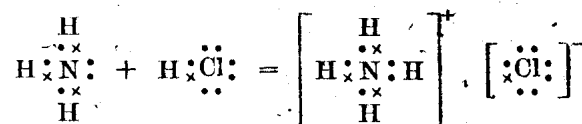
間的斥力,它們亦形成了絡离子。这絡离子既存在于溶液中,亦存在于晶格中。

根据这个定义, NH_3 和 HCl 加合而成 NH_4Cl , NH_4Cl 在溶液中离解成 NH_4^+ 和 Cl^- , 因此 NH_4^+ 亦可称为絡离子。象这样从符合于原子价理論、各元素的化合量已饱和的原子化合物加合而成絡合物的例子很多:

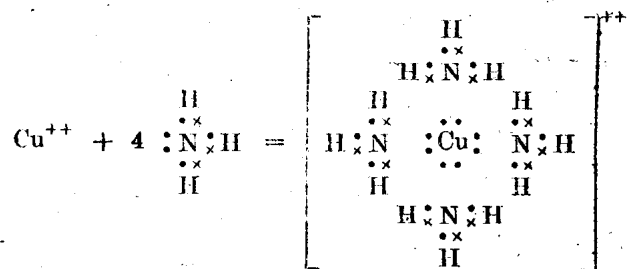


在这些例子中所得的“加合”产物,不仅形式上相似,性質上亦頗类似。 $\text{H}_2[\text{SO}_4]$ 、 $\text{H}[\text{SO}_3\text{Cl}]$ 、 $\text{H}[\text{SbCl}_6]$ 、 $\text{H}_2[\text{AuCl}_3\text{O}]$ 、 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 等都是酸。在 $[\]$ 中都是以 S、Sb、Au、N、Pt 等为中心而形成的絡离子。这些中心原子可以称为絡离子形成体,各有四个或六个 O、Cl、H 等其他原子絡合在一起。对于 SbCl_6^- 、 AuCl_4^- 、 PtCl_6^- 等我們都承認它們是絡离子,而对于 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ , 习惯上并不把它們看作絡离子。这些离子和一般絡离子确亦有不完全相同之处,但从它們的配位結構来看,称它們为絡离子亦无可不可。至于把 AuCl_3 看作是 AuCl 和 Cl_2 加合而成的絡合物,这当然是錯誤的(虽然 AuCl_3 是可以从 AuCl 和 Cl_2 加合而成的)。对于这个例子,上述的定义更显出不完善了。

对于絡合物这一概念要作出一个完善无缺或无可非議的定义是不可能的。涅克洛索夫(B. B. Нерсисов)认为絡合物是由于組分的相互吸引以不生成新电子对为特征所产生的化合物。例如:



式中的 $\cdot$ 和 $\times$ 都同样代表着电子, NH_4^+ 离子形成时并没有新的电子对生成。同样, Cu^{++} 和 NH_3 化合而成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 时亦没有新电子对生成:



涅克洛索夫应用电子对理論來說明絡合物形成的过程,在很大程度上是获得成功的。但是电子对理論本身并不是“无可非議”,它只是近似地叙述化学作用的机理罢了。在絡合物的形成过程中,是否有新的电子对生成,有时亦很难确定。特别是对于双环戊二烯合鉄

[$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$] 这一类型的絡合物(第八章), 頗難說明它有沒有新的电子对生成。同时沒有新电子对生成, 亦不一定就是絡合物。例如对于 NaCl 、 BaSO_4 等由离子間引力而生成的化合物, 这个定义显然是不适合的。

因此我們对于絡合物这一概念, 只能有近似的定义, 要在絡合物和简单化合物之間划出一条清楚的界綫是不可能亦是不必要的。水在蒸汽状态是 H_2O , 在液态时就締合而成 $(\text{H}_2\text{O})_n$, 氯化鈉在蒸汽状态是符合于化学式 NaCl 的简单化合物, 在晶体中就是由六个鈉离子对称地排列在氯离子的周圍, 六个氯离子对称地排列在鈉离子的周圍而成的 $(\text{NaCl})_n$ 。 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $(\text{NaCl})_n$ 都是由简单化合物 H_2O 、 NaCl “絡合”而成的。同一化合物在不同的条件下(热力学条件), 有时是简单化合物, 有时就呈現了絡合状态。它們一旦“絡合”, 显然就不是简单化合物, 原子价理論就不适用了。它們在“絡合”过程中亦沒有新的电子对生成, 因此上述的定义并不是完整无缺的。虽然現在还有人从結構上来区别简单化合物和絡合物, 但亦只能作为上述定义的补充而已。

1-2. 絡合物的分类

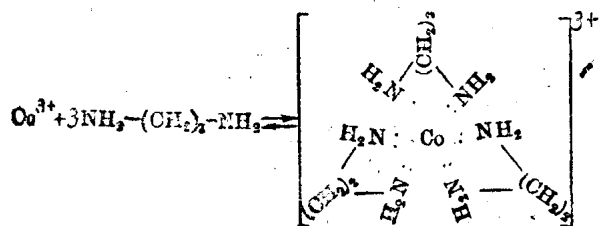
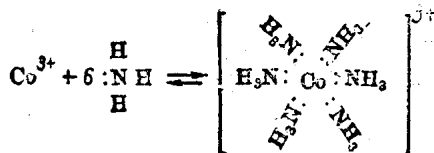
絡合物包括很大一部分无机化合物, 亦牵涉到很多有机化合物。它有各种不同的类型。这里仅提出主要的几种:

(1) **配位化合物** 一定数量的配位体(主要是 4 或 6 个配位体)齐整地絡合在中心原子(或离子)或称絡合物形成体的周圍。配位化合物可以是一个中性的分子, 亦可以是带有电荷的阳离子或阴离子。例如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_4^{3-} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 等; 其中 Co(III) 、 Fe(III) 、 Fe(II) 、 Cu(II) 是这些絡合物或絡离子的中心离子, NH_3 和 NO_3^- 、 Cl^- 、 CN^- 、 NH_3 分別对称、齐整地絡合在这些中心离子的周圍而形成了配位数为 4 或 6 的絡合分子或絡合离子。它們之間——形成体和配位体之間——形成了配位鍵, 总称为配位化合物。 SbCl_6^- 、 $\text{Fe}(\text{SCN})^{++}$ 、 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{--}$ 、 HgI_4^{--} 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{--}$ 、 FeF_6^{--} 、 SnCl_6^{--} 、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 等是我們在分析化学中常見的絡离子。上列絡离子中的 $\text{Fe}(\text{SCN})^{++}$ 并不是配位数等于 1, 实际上它應該是 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})^{++}$ 。上述离子中亦有配位数为 2 或 3 的。在 $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ 中配位数等于 8。配位数为 4 或 6 的絡合物最为普遍。

在配位化合物中主要是通过配位体中 N、O、S 等几个元素和絡合物形成体絡合的。 NH_3 、 NH_2R 、 NHR_2 、 NR_3 、 NH_2OH 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (吡啶)等都是通过氮絡合的配位体, 形成相应的氨合物、胺合物、羟氨合物、吡啶合物等。氨合或胺合絡离子是研究絡合物的主要对象之一, 特别是 Co、Cr 及鉑系元素的氨合絡离子或胺合絡离子。当然其他元素亦能和这些含氮的配位体絡合, 甚至碱金屬和碱土金屬亦能生成在水溶液中极不稳定的氨合物。在水合絡离子 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ 中, Cu 和 O 之間形成了配位鍵。 ROH 、 R_2O 、 RCHO 、 R_2CO 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 、 SO_4^{--} 、 NO_2^- 等都是通过氧和中心离子絡合的配位体, 形成了醇合、醚合、醛合、酮合及酸合等絡离子。硫化銻、硫化砷、硫化錫溶解于硫化鈉溶液中而形成了 SbS_4^{3-} 、 AsS_4^{3-} 、 SnS_3^{--} 等絡离子, 可見 S 亦是一个很好的配位体元素。有許多含硫化合物, 例如硫醇 RSH 、硫醚 R_2S 、硫脲 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

等都是通过硫和中心离子絡合的配位体。除了通过 N、O、S 等元素絡合的配位体外，卤素离子及类卤素离子， CN^- 、 SCN^- 等，亦是很好的配位体。

(2) 螯合物 螯合物亦称内絡合物(第五章)，它是具有环状结构的配位化合物。螯合物是螯形絡合物的简称。上节所讨论的配位化合物是指非螯形絡合物(或非螯形配位化合物)。螯合物一般具有更大的稳定性。乙二胺 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (简作 En) 通过它的两个氮氮和中心离子絡合。例如 $[\text{Co}(\text{En})_3]^{3+}$ 中 Co 的配位数仍是 6，只是 3 个 En 代替了 6 个 NH_3 ，形成了具有三个五原子环的配位絡离子。

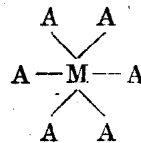
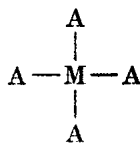


$\text{Co}(\text{En})_3^{3+}$ 型的螯合物，和内絡盐及内絡离子在形成的过程中有些不同，但是在环形的配位结构这一点并没有什么不同。螯合物在絡合物的范畴中有着日新月异的发展。在一般简单的配合化合物中，配位体和形成体之间仅建立一个配位键，在配位数为 6 的配位化合物中就得有 6 个配位体——6 个一价配位体。在螯合物中配位体是多价的，配位体和形成体之间形成了 2 个以上的配位键，因此就具有了环形的结构：

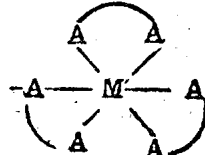
配位数为 4

配位数为 6

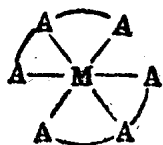
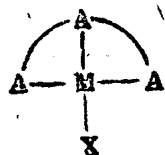
一价配位体



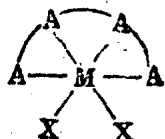
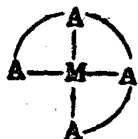
二价配位体



三价配位体



四价配位体



(3) **多酸型絡合物** 多酸亦称聚多酸, 包括同多酸和杂多酸两种。五钒酸根离子 $\text{V}_5\text{O}_{14}^{3-}$, 偏钨酸根离子 $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ 等是同多酸或同多酸盐的絡离子; 钨磷酸钾 $\text{K}_3\text{H}_4[\text{P}(\text{W}_9\text{O}_{41})_6]$ 、钼磷酸铵 $(\text{NH}_4)_5\text{H}_2[\text{P}(\text{V}_{10}\text{O}_{40})_2]$ 等都是杂多酸盐的例子。

除了上述各种类型的絡合物外, 显然还有许多其他由中性分子所生成的絡合物, 例如: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 等羰基絡合物, $\text{Fe}(\text{NO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ 等含有亚硝基的絡合物, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 等双环戊二烯絡合物等等。本書内容以非整形的和整形的絡合物为主。多酸及羰基絡合物等列为特殊絡合物, 仅在第六章(6-3节)、第八章中作簡略的介紹。

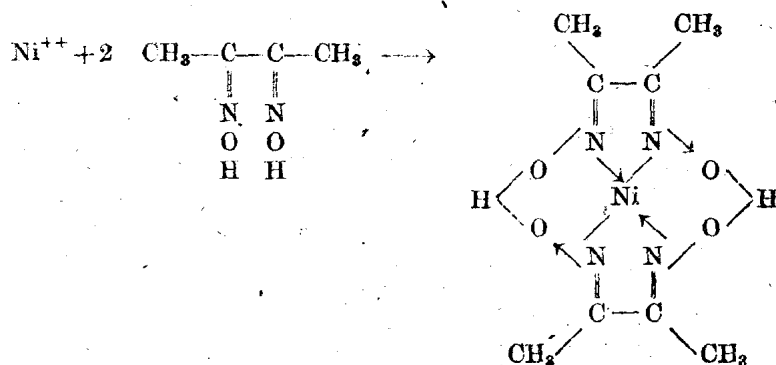
1-3. 絡合物的重要性

任何一个元素形成絡合物以后, 这个絡合物或絡离子一定更能显示出該元素的特征。亦就是絡合物的生成能使每一个別离子的性質发生了变化。例如 Cd^{++} 离子(水合离子)在溶液中仅有一个特征的离子反应, 即生成黄色的 CdS 沉淀。但是 Cd 的四氨絡合离子 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 就能和其他阴离子构成难溶的化合物, 如 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_3)_2$ 。 Fe^{+++} 离子和 HCl 一旦形成 FeCl_4^- 或 FeCl_6^{3-} 后, 即能与乙醚构成銑盐而被乙醚所萃取。硼酸原来是一个很弱的酸。当它和多羟基有机化合物如甘油、甘露蜜醇之类絡合后, 即可作为一个不是很弱的一元酸, 用酚酞为指示剂, 进行滴定, 这說明形成絡合物后使它的酸性增强了。一价銅离子在溶液中很不稳定, 但形成絡离子后就相当稳定, 例如 CuCl_2 。 Cu^{++} 离子和 CN^- 离子絡合后轉化为一价銅的氰合絡离子 $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ 。三氧化鉬 MoO_3 和它的相应的酸或盐, 鉬酸或鉬酸盐, 虽能被联苯胺所还原, 但进行得很慢。当溶液中有少量磷酸存在时(絡合成鉬磷酸), 这个还原反应就能迅速地进行而呈现鉬藍的深藍色。在这反应中說明 MoO_3 因生成了絡合的杂多酸而改变了它的氧化能力(更容易被还原), 在分析化学上就借此获得了一个很灵敏的檢驗磷酸根离子的反应。

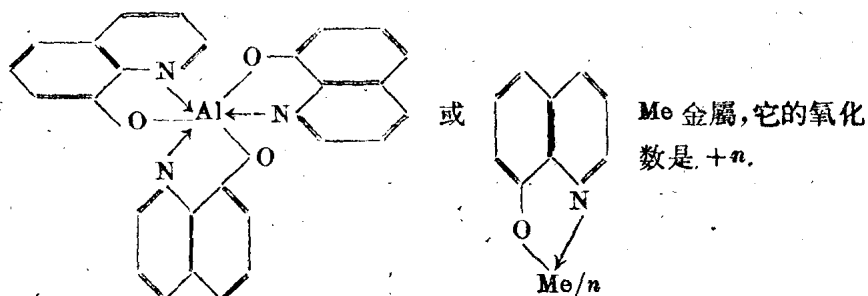
因此絡合物的生成在分析化学上应用很广。特效的檢驗反应、离子的分离和沉淀等等, 在很大程度上都和絡合物的形成和絡合物的性質有关。鉑族元素的分离和提純, 完全是以它們具有突出的形成絡合物的特性为基础的。在分析化学——定性分析和定量分析——以

及重要生产实践工艺流程中經常需要应用絡合剂,特别是螯合剂,它的应用日新月异,大有一日千里之势。二乙酰二肟(亦称丁二肟 dimethylglyoxime)、8-羟基喹啉(8-hydroxyquinoline)、銅鉄試剂(cupferron)、邻菲喃咯啉(o-phenanthroline)、鋁試剂(aluminon)、二苯硫脲(dithizone)等是分析上分离和沉淀所常用的試剂,它們与許多金屬离子形成具有特殊顏色或特殊性質的螯合物。

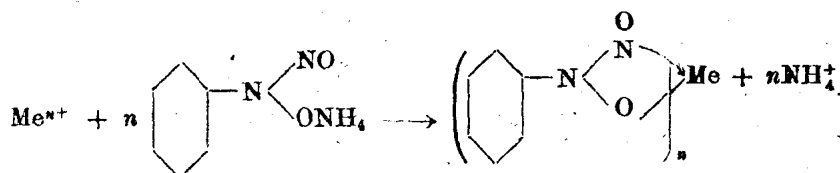
例如:二乙酰二肟与 Ni^{++} 离子在稀氨溶液中反应,生成特殊的鮮紅色沉淀。



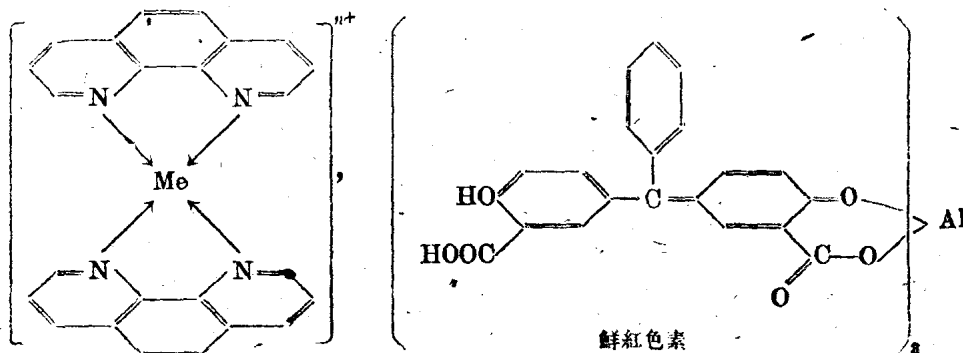
8-羟基喹啉在不同条件下能与鋁、鎂等三十余种金屬离子形成如下式所示的沉淀:



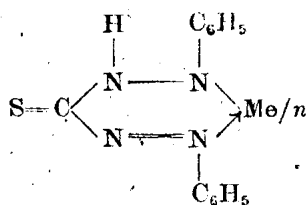
銅鉄試剂在不同 pH 值的溶液中能与鉄、銅、鈾、鋇、鈦、鋁等近二十种金屬离子形成难溶沉淀:



邻菲喃咯啉与鉄、鋅、銅等金屬离子反应,鋁試剂和鋁离子反应,分別得下式所示的产物:



二苯硫脲与鉛、汞等十多种金屬离子在不同的条件下形成多种顏色的沉淀，并得借 pH 值的改变，用萃取法使金屬离子相互分离：



希土元素的分离，放射性元素裂变产物的分离，在金、鈷、鎳、銅等金屬的化学工艺中，在碱金屬的分离方法中，在电镀过程以及其他許多工艺流程中，絡合物都起着巨大的作用。

沉淀色料(lakes)的新发展，例如茜素(alizarin)沉淀色料和 *o, o'*-二羟偶氮化合物的鉻沉淀色料，是以螯合理論的发展为基础的。生理化学中的縮脲反应，重金屬的氨基酸盐以及一系列邻苯二酚型的藥物，都是螯合物有实际意义的例証。在生物的范疇內，叶綠素、血色素及細胞色素等都是生长过程中不可缺少的特种螯合物。酞菁染料(phthalocyanines)例如銅酞菁、鉄酞菁等，都是現在广泛应用的螯合物色素。絡合物在媒染和鞣革工业中，亦起着重大的作用。

近年来一系列的新型的亚氨多羧型絡合剂在发展着，它們以能生成水溶性螯合物为特征，应用日趋广泛。这一类絡合剂总称为康潑来宗(complexones)，其中以乙二胺四乙酸(EDTA)或乙二胺四乙酸二鈉的应用最广。利用康潑来宗可以除去任何需要除去的金屬离子，因为它能与除 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 以外的任何金屬离子螯合，其中有很多是特別稳定的螯合物。因此它們不仅在分析化学上开辟了一条新的、广闊的道路，还可以应用于水的軟化(比磷酸盐聚合体如六偏磷酸鈉等的作用更好)。許多化学反应因金屬离子的存在或金屬“活化”的酶的存在而加速进行(催化作用)，如加入康潑来宗这一类型的螯合剂，則起着显著的“負”催化作用。在溶液中需要清除干扰的金屬离子时，例如在制糖工业中或在其他化合物的提純过程中，这一类螯合剂更能显出它們的优点。

乙酰丙酮(acetylacetone)能与許多金屬离子絡合成具有很大揮发性的螯合物，这些螯合物都能溶解于非极性溶剂中。因此乙酰丙酮或其他二酮类，在提純金屬或获得純金屬时，具有重大的意义。从金屬的羰基絡合物中亦可获得純金屬。

絡合物化学的重要性不仅限于分析化学和工业生产方面，在自然科学的研究方面亦非常重要。这就是說絡合物化学不仅具有实际应用上的重要性，还具有近代科学中的理論意义。在自然界中絕大多数化合物是按絡合物形态而存在的。所謂符合于原子价理論的簡單化合物，只能在特定条件下存在。例如水仅能在蒸汽状态下才是相应于 H_2O 的簡單化合物。其他許多似乎是符合于原子价理論的簡單化合物，如 NaCl 、 NH_3 、 CH_3COOH 等，但一經仔細研究，它們分子之間特別在液态或固态时，存在着原子价理論所不能闡明的化学亲和力。一般盐类都能生成水合晶体。在不同的条件下，往往可以构成組成不同的水合晶体。其他如氨合物、胺合物、醚合物等亦是这样。因此絡合物在数量上远远超过“簡單化合

物”。甚至可以說“簡單化合物”是絡合物在特定条件下的客觀存在，而絡合物的形成却是存在于自然界中的主要現象。因此絡合物和簡單化合物在概念上是不同的、矛盾的、对立的，实际上是統一的。亦象前面提及絡盐和重盐的关系，从稳定程度上看是不同的，但是从它們之間並沒有截然的界限一点加以考虑，應該是統一的。棕色的銻銲 $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 是矾类之一，應該是重盐，但是它的溶液經蒸发即变为紅色，且能析出 $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，溶液中加入 Ba^{++} 离子，沒有沉淀析出，似乎又变成具有絡离子 $\text{Rh}(\text{SO}_4)_2^-$ 的絡盐了。这些事实充分証明这样一个观点：用“有局限性”的理論——原子价理論、稳定性理論等——来解釋自然界中“无限”的作用或現象（无限的客觀存在）是不可能全面的。因此絡合物或簡單化合物、絡盐或重盐，在概念上的区别應該是相对的而不是絕对的。

由于絡合物的研究，引入了化合物的立体結構概念，使我們对于化合物具有更进一步、比較完整的概念。无机化合物應該和有机化合物同样具有立体化学的概念，即同样應該有空間結構理論。因为組成物質的分子、原子或离子，不論是有机的或无机的，含碳的或不含碳的，都應該同样向三度空間伸展。但是在維尔納配位学說倡立以前，空間結構理論几乎是有机化合物的特点，这显然是不科学的。

1-4. 絡合物命名法的簡單介紹

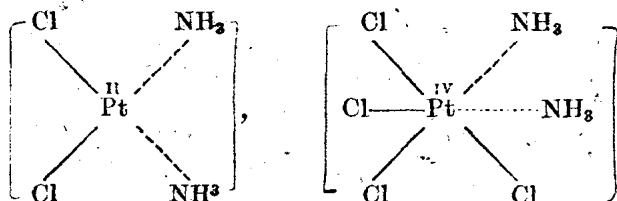
絡合物的組成比較复杂，因此它的命名方法比簡單化合物困难，一般都是以配位体放在前面，有不同的配位体存在时以酸根离子的配位体放在前，中性分子的配位体放在后，然后用“合”字和絡离子形成体的元素名联在一起，形成体元素名后面加一括弧注出它的价数。例如 FeCl_6^{--} 命名为六氯合鉄(III)离子， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 命名为二氯四氨合鈷(III)离子。配位体中有两种中性分子存在时，一般以原子数比較多的分子放在前面，比較普通的分子放在后面。例如 $[\text{Co} \cdot \text{En} \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}_2]^{++}$ 称为硝基乙二胺二氨一水合鈷(III)离子。在外文名詞中以前曾采用規定的詞尾代表中心离子的价数或代表整个絡离子的价数。現在一般已傾向于用括弧注明中心离子价数的命名法。从中心离子的价数和配位体中酸根的总价数，就不难知道絡离子的价数。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 中有 2 个 Cl，Co 是 +3 价，所以这个絡离子是 +1 价。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 称为二氯四氨合鈷(III)氯化物。 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$ 称为六氨合鉻(III)硫酸盐。亦有主張以“氯化”和“硫酸”放在这两个名称之前，称为氯化二氯四氨合鈷(III)和硫酸六氨合鉻(III)，这是符合于簡單化合物的命名原則的。但对于絡合物称为氯化物和硫酸盐比較清楚。同样， $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ 应命名为四硝基二氨合鈷(III)鉀盐。但在有些例子中，亦可用习惯上常用的名称。如 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 称为亚鉄氰“化”鉀， K_2PtCl_6 称为氯鉑“酸”鉀。依据上述原則應該依次命名为六氰合鉄(II)鉀盐和六氯合鉑(IV)鉀盐。这是絡合物命名的簡單介紹。至于更复杂的螯合物、聚多酸、絡合物的异构体、多核絡合物等等应如何命名，当分別在討論各該絡合物时提出。本章的要求：除对絡合物这一名詞应具有明确的概念，了解絡合物包括那些类型的化合物，了解絡合物化学在工业生产、分析化学及科学理論上的重要意义以外，对絡合物命名的方法約略知道一些就够了。

第二章 配位学說。配位鍵的形成和本質。

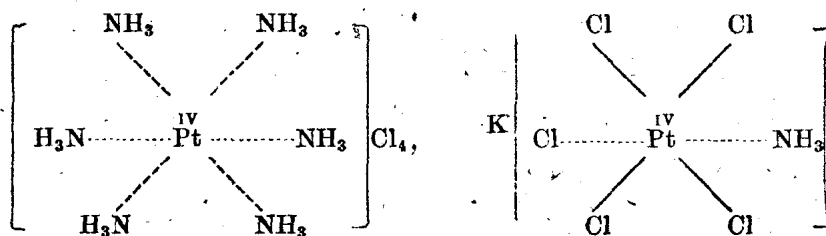
2-1. 維尔納配位学說

絡合物的形成，远在 1798 年即有发现。那时有人在沉淀氢氧化鈷时多加了一些氨水，沉淀生成后又溶解了。隔了一天，他发现見了澄黄色晶体，这晶体显然不是原来的鈷盐，也不是氢氧化鈷。自此以后，发现的不符合于原子价理論的“分子化合物”越来越多。霍夫曼(Hoffmann)、布路斯特留德(Blomstrand)、耶尔盖生(Jörgenson)等都发表了不同的見解来解釋这一类化合物的結構問題，但都不完整，各有缺点。直到 1891 年維尔納(A. Werner)发表了配位学說，这个問題才基本上获得了解决。

依据維尔納的配位学說，絡合物的形成是由于一定数量的分子或酸根离子——配位体——和中心离子(或称中心原子)紧密地联系在配位化合物的“內界”。配位体的多少可以等于或少于中心离子的最高配位数。一般元素的配位数是 4 和 6，亦有少数是 2、3、5、7 或 8 的。在配位化合物的“外界”，可能还有若干离子，联系得比較松弛，使整个配位化合物呈电中和性。假使处于“內界”的配位体中有足够的酸根离子滿足中心离子的要求——例如 Pt(II) 需要 2 个 Cl^- 离子，Pt(IV) 需要 4 个 Cl^- 离子——其他配位体都是中性分子，这就不必有“外界”的离子了。例如，二氯二氨合鉑(II)和四氯二氨合鉑(IV)，配位体中除有足够的 Cl^- (2 和 4) 以外，还有 NH_3 分子絡合在一起，以滿足 Pt(II) 和 Pt(IV) 的配位数：



在六氨合鉑(IV)氯化物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 和五氯一氨合鉑(IV)鉀盐中，前者必須有 4 个 Cl^- 离子或其他单价阴离子(或 2 个二价阴离子)，后者必須有一个 K^+ 离子或其他单价阳离子处于配位离子的“外界”。



維尔納引入了主价和副价的概念以补充或扩展原子价理論。他認為在 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 中二价和四价的鉑已分別有 2 个和 4 个 Cl^- 来滿足它們的主价，其余的 2 个

NH_3 分子是靠副价和 Pt 联系的 (主价用直線表示, 副价用虛線表示), 以滿足它們的配位数 4 和 6。因此 Cl^- 和 NH_3 同样处在“内界”和中心鉑原子絡合在一起, 形成了电中和性的配位化合物分子。至于 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 則中心的四价鉑借“外界”的 4 个 Cl^- 离子滿足它的主价, “内界”的 6 个 NH_3 分子都借副价和 Pt 紧密联系而成为一个 +4 价絡离子。在 $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ 一例中, 4 个 Cl^- 和 Pt 之間是主价, 另一 Cl^- 和 NH_3 分子一样, 是靠副价和 Pt 結合的。这一多余的 Cl^- 却使整个絡合体变成一价絡合阴离子, 因此外界必須有一个 K^+ 或其他单价阳离子。

依据維爾納所建議的主价和副价的概念, 在同一絡合分子或絡合离子中, 配位体和絡合物形成体 (中心离子) 之間的价鍵可能是不同的。例如, 在 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 中借主价和 Pt 联系的 4 个 Cl^- 應該和其余 2 个借副价和 Pt 联系的 Cl^- 有些不同。但是主价和副价相互間的影响很大。例如 PbCl_2 是极不稳定 (Pb 和 Cl 之間显然是主价), 加上 2 个 Cl^- 离子使它形成了 PbCl_4^{2-} 絡离子, 例如 $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$, 就是一个高度稳定的絡盐了。这是由于副价的滿足, 影响了主价, 使它趋于稳定。实际上主价对副价也有同样的影响。这相互的影响就会促使两者之間的差別趋近于零。 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_4$ 等絡合物内界中的 NH_3 分子都是借副价和中心离子鍵合的。但是它們对热分解的稳定性在很大程度上决定于“外界”的阴离子 X, 而 X 和 Pt、Ni 間的联系却是主价。經過深入研究这一类絡离子的各种反应, 并不能証明主价和副价之間有何显著的差別。在絡合物内界中的主价和副价應該是等同的。配位体——不論它是中性分子还是酸根离子——和中心离子之間的化学鍵称为配位鍵。絡离子和“外界”的阴离子或阳离子之間的鍵就是一般离子化合物的离子鍵, 只是鍵能的大小因絡离子的形成而有所不同而已。

某一酸根离子或中性分子是否絡合在“内界”还是松弛地处于外界, 可应用特征性的化学反应或物理化学方法予以檢定。例如, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 溶液中加入 AgNO_3 溶液可以使全部 Cl^- 离子沉淀为 AgCl , 以强碱处理或稍稍加热 (勿加劇热), 却并无氨气放出。理由很简单, Cl^- 离子在“外界”, 和一般氯化物的氯离子一样, 而氨分子却在“内界”和 Pt 紧密地絡合在一起, 具有一定程度的热稳定性, 与一般銨盐不同。强碱加入后只能使它轉化为六氨合鉑 (IV) 氢氧化物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_4$ ——一个能使銨盐分解的强碱。絡合在“内界”的氯, 就不同于氯化物的氯离子。 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ 等絡合物在溶液中加入 AgNO_3 就沒有 AgCl 沉淀析出。 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ 溶液中加入 AgNO_3 后析出的 AgCl 沉淀, 只相当于它含氯总量的一半; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ 溶液中加入 AgNO_3 后析出的 AgCl 沉淀, 只相当于它含氯总量的四分之一。

克分子电导的大小是維爾納配位學說的又一重要实验根据。依据实验, 离子化合物的克分子电导在一定稀度的溶液中决定于組成該化合物的离子数。 NaCl 、 KClO_3 、 AgNO_3 等由 2 个离子組成的强电解质, 克分子电导 Λ_{1024} (稀度为 1024 升溶液中含有一个克分子) 在 118—131 姆欧之間。对于离解为 3 个离子的化合物如 BaCl_2 、 MgBr_2 、 K_2SO_4 等, Λ_{1024} 約在 235—273 姆欧之間。对于 AlCl_3 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等能离解为 4 个离子的化合物, Λ_{1024} 約在

408—442 姆欧之間。 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等在溶液中可以离解为 5 个离子,它們的 Λ_{1024} 高达 523—558 姆欧。

在 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 的絡合阳离子中如設法除去一个 NH_3 分子,由于有了一个空的配位位置,一个 Cl^- 离子就从“外界”移入“内界”,形成了 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ 。“内界”的中性分子被一价酸根离子取代后,絡合阳离子的价数将相应地减低,即减少一个阳电荷(如系絡合阴离子則增加一个阴电荷)。 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 中的氨分子为“外界”的 Cl^- 离子取代时,将依次轉变为 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, 如再用 KCl 溶液使 Cl^- 离子濃度增加,有可能进一步取代氨分子而成 $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ 及 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 含有絡合阴离子的絡盐。这一系列的絡合物,从 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 到 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, 絡离子的价数从 +4 逐步降到 -2, 总离子数从 5 逐步降到 0, 再上升到 3, Λ_{1024} 也相应地从 522 降到 0, 再增加到 256 (表 2-1)。

表 2-1. 一系列四价鉑絡合物的克分子电导

四 价 鉑 的 絡 合 物	化 学 式	絡 离 子 价 数	总 离 子 数	Λ_{1024}
六氨合鉑 (IV) 氯化物	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	+4	5	522
一氯五氨合鉑 (IV) 氯化物	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5[\text{Cl}]\text{Cl}_3$	+3	4	404
二氯四氨合鉑 (IV) 氯化物	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	+2	3	224
三氯三氨合鉑 (IV) 氯化物	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	+1	2	97
四氯二氨合鉑 (IV)	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	0	0	0
五氯一氨合鉑 (IV) 鉀盐	$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	-1	2	109
六氯合鉑 (IV) 鉀盐 (即鉑酸鉀)	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	-2	3	256

化学檢驗反应或克分子电导及范特荷甫系数等实验方法都是維尔納配位学說的最有力的証明。二价鉑盐在含有鉍盐(例如 NH_4Cl)的氨溶液中頗易被空气中的氧所氧化。結果随着实验条件的不同生成一系列三价鉑氨盐的混合物。例如使碳酸鉑溶解在尽可能少量的 6N HCl 溶液中, 过滤后于滤液中加濃氨水 250 ml 和 NH_4Cl 50 gm 溶于 250 ml 水中所得的溶液(或直接在氯化亚鉑溶液中加入氨水和 NH_4Cl 溶液)。通入强烈的空气流約 3 小时以进行氧化, 即得紫紅色的产物 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 。当然同时也有其他鉑氨盐或鉑氨合物生成。如将这紫紅色的 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 溶解于很稀的氨水中, 它即轉化为紅色的 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。如将紫紅色的 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 溶入含有氯化鉍的 20% 氨水, 在加压下加热即可制得橙黄色的 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。这三种氨合物的关系如下:

