
*
* 络 合 物 化 学 *
*
*

(配 位 化 学)

(上)

山 东 师 范 大 学 化 学 系

1 9 8 5 . 2



数据加载失败，请稍后重试！



数据加载失败，请稍后重试！



数据加载失败，请稍后重试！

第 二 章 结 论

§ 1	络合物化学的基本概念	1-1
§ 2	络合物化学的任务	1-31
§ 3	络合物化学在现代科学发展中的重要性	1-37
§ 4	络合物(配位化合物的命名)	1-40

第二章 络合物在溶液中的平衡理论

§ 1	络合物在溶液中的稳定性	2-1
一、	络离子的稳定常数	2-1
二、	络合物体系中各级络离子的分布	2-9
三、	影响络平衡的因素及计算	2-15
§ 2	络合物在溶液中的酸碱平衡	2-33
一、	水合阳离子的水介	2-33
二、	氨合阳离子的水介	2-37
三、	影响络离子酸碱强度的因素	2-39
§ 3	络合物在溶液中的氧化还原稳定性	2-51
一、	络合物的形成对中央离子氧化还原性的影响	2-51
二、	络离子的形成引起某一氧化态的金属稳定化的原因	2-61
§ 4	络合物的基本函数	2-62
一、	生成函数	2-64
二、	未配函数	2-70

2/82-2

三、福分内乌斯函数.....	2-72
§ 5 络合物的组成及稳定常数的测定.....	2-73
一、PH法.....	2-73
二、光密度法.....	2-76
三、极谱法.....	2-85

第三章 络合物的化学键理论

§ 1 络合物的静电极化理论.....	3-1
一、单纯的静电理论.....	3-1
二、静电一极化理论.....	3-5
§ 2 络合物的配位键理论.....	3-9
§ 3 络合物的晶体场—配位场理论.....	3-18
一、中央离子 d 轨道能级的分裂.....	3-18
二、低自旋络离子和高自旋络离子.....	3-23
三、配位体场稳定化能.....	3-29
四、过渡金属元素的络离子的立体结构.....	3-30
§ 4 络合物的分子轨道理论初步介绍.....	3-37

第四章 螯合物及其在溶剂萃取和离子交换 分离中的应用

§ 1 一些常见的螯合剂.....	4-1
一、螯合物的特点.....	4-1
二、一些常见的螯合剂.....	

§ 2 螯合物的特殊稳定性——螯合效应	4-16
§ 3 影响螯合物稳定性的因素	4-20
一、金属离子的本性对络合物稳定性的影响	4-20
二、配位体的本性对络合物稳定性的影响	4-30
§ 4 硬软酸碱 (H S A B) 定则与络合物稳定性的关系	4-40
§ 5 螯合物在溶剂萃取和离子交换分离中的应用	4-47
一、螯合萃取分离的理论基础	4-47
二、螯合萃取	4-56
三、螯合物在溶剂萃取中的应用	4-67
四、螯合物与离子交换分离	4-72

第五章 络合物的反应机理和动力学特性

§ 1 络合物取代反应机理	5-1
一、络合物取代反应机理	5-3
二、金属络合物反应速度的研究方法	5-7
§ 2 平面正方形络合物的取代反应	5-12
一、平面正方形络合物取代反应的一般机理	5-13
二、反位效应	5-15
三、影响取代反应机理和速度的因素	5-15
§ 3 八面体络合物取代反应的一般机理	5-31
一、配位取代反应机理	5-31
二、影响取代反应机理和速度的因素	5-34
§ 4 络合物取代反应机理及其合成	5-50

第六章 络合物的立体化学

§ 1	过渡金属络合物的一般立体化学特性	6-1
§ 2	研究络合物空间结构的方法	6-5
§ 3	各类配位数络合物的立体化学	6-13
§ 4	络合物中的异构现象	6-29

第七章 混配络合物

§ 1	概 述	7-1
§ 2	混配络合物在溶液中的稳定性	7-7
§ 3	混配络合物形成的推进因素	7-14
§ 4	混配络合物的组成确定和稳定常数的测定方法	7-37

第八章 群论基础

§ 1	分子的对称性	8-1
	一、对称操作和对称元素	8-1
	二、对称操作群	8-12
§ 2	群的表示	8-32
	一、矩阵	8-33
	二、对称操作的矩阵表示	8-51

三、群的不可约表示.....	8-67
四、特征标.....	8-72
五、可约表示的约化.....	8-84
六、直积表示.....	8-95

附：络合物化学习题

第一章 绪 论

§ 1 络合物化学(配位化学)的基本概念

前 言

配位化学是研究配位化合物的制备、性质、结构、反应规律及其应用的一门学科,配位化合物的数量很多,应用很广。因此,配位化学目前是无机化学的一门很重要和很活跃的分支。

配位化学 Coordination Chemistry 旧称络合物化学 Complex Chemistry, 相应的配位化合物 Coordination Compounds 旧称络合物 Complexes。旧名称的来源是由于在配位化学发展的早期,人们只认识到这类化合物,都是由几种已经独立存在而稳定的化合物进一步结合而成,但并不了解它们结合的机理。虽然产物的组成容易测定,但它们的结构并不清楚。因此,称之为复什化合物 Complexes。译为络合物。所以络合物这个名词是历史上对这类化合物的真象不明的情况下而命名。1923年 N. V. Sidgwick 运用电子学说阐明了这类化合物结合力的本质——配位共价键(简称配位键)——以后,大量的研究工作,使人们对这类化合物的成因和结构越来越清楚。因此,“Complex”这一词虽仍有沿用,但已越来越显得不能反映这类化合物的本质。而

Coordination Compounds 更能反映这类化合物的本质。所以,64年以后,国际上出版的各种书刊多数采用 Coordination Compounds, 而很少采用 Complex, 1970年国际

纯粹和应用化学联合会 (I U P A C) 出版的《无机化合物命名》中已采用 Coordination Compounds , 而极少采用 Complexes , 并且改作他用。1979年在成都召开的我国无机化学学会上也作了相应的规定。

配位化学发展的历史比较简短。1704年才第一次人工制取了配位化合物——普鲁士兰 Prussean Blue 。大量的研究工作仅从1798年发现了一系列钴氨配合物 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, 以后才开始。而作为化学学科中的一门独立的分支学科, 仅起始于本世纪四十年代中期, 至今还不到半个世纪。但是, 现在配位化学已发展为世界范围内研究工作极为活跃的学科领域之一。早在50年代就已成立了国际性的配位化学学会, 至今已召开过20多次国际配位化学会议 (I C C C) ; 目前, 有关配位化学的原始论文在无机化学专业杂志中所占比例已超过75%, 而且保持着继续增长的趋势。近30年来, 在现代物质结构理论及现代物理实验技术的推动下, 配位化学获得了迅速的发展。它的研究成果已远远超出了无机化学的范畴, 渗透到分析化学、有机化学、结构化学、物理化学、催化机理、生物化学以及能源、原子能、激光、半导体、火箭等科学技术领域。例如, 四、五十年代配位化学的研究为超纯金属和新材料的制取作出了贡献, 使核燃料、火箭、导弹等领域获得了重大进展。五、六十年代配位催化理论的发展, 成为无机化学进入“复兴时代”的重要标志。六、七十年代运用配位化学的理论、方法和知识来研究生命必须的金属元素与生物体内物质的相互作用, 建立了一门新兴的边缘学科——生物无机化学, 它最终对认识生命现象的本质, 必起重大作用。

值得注意的是: 目前国内外的一些重大的化学研究课题都与配位化学有着紧密的关系。例如, 1965年以来合成了许多过渡金属含

N₂ 配合物。N₂ 分子配合物的研究，使在温和条件下化学模拟生物固氮固氮有望实现。CO₂ 配合物的研究使化学模拟生物光合作用有可能实现，为人工合成食物打开途径。近年来发现的某些配合物如 [Ru(bipy)₃]²⁺ 及其类似物在一定条件下可使 H₂O 感光分解，这有可能解决太阳能的储存和利用问题。1970 年起发现铂、钯、铑等金属的某些配合物具有抗癌作用。这方面研究工作的成功和完善，将对医药领域起重大贡献。因此，配位化学具有重大的理论和实际意义。

配位化学发展至今不仅累积了丰富的实际知识，而且建立了较健全的理论和研究方法。它的基本内容主要包括基本理论、各类配合物的制备、结构、性质和应用以及配合物的研究方法等。基本理论包括配位学说、立体化学、异构现象、化学键和结构、热力学性质和稳定常数、动力学性质和反应机理以及配位催化等。各类配位化合物主要包括经典的配合物和非经典的新型配合物。前者如主族和过渡元素的典型配合物，螯合物，多核配合物，多酸、多碱、冠醚等。后者如烯烃配合物，金属茂，金属羰基化合物，簇状化合物等。配合物的研究法主要包括 X 射线分析法，电学和磁学性质的测定，可见和紫外光谱，红外和喇曼光谱以及光电子能谱、核磁共振谱、穆斯堡尔谱等技术在配位化学上的应用。

本课程主要介绍配位化学的基本理论和重要配位化合物。

§1 · 配位化合物的特征和含义

配位化合物数量很多，范围很广，从其组成来看可认为是属于“分子化合物”的范畴。但它既不同于“简单化合物”也不同于一般的“分子化合物”，有它独特的特征性。

首先，在固有的稳定性和某些其它性质上，配位化合物和一般“分子化合物”存在很大的差异。例如，光卤石 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 或钾矾 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 只存在于晶格中，在溶液或熔态时完全离解为其组成离子。而亚铁氰钾 $K_4Fe(CN)_6$ 或冰晶石 Na_3AlF_6 不仅存在于晶格中，在溶液或熔态时也不完全离解为其组成离子，而是存在有极难离解的复什离子 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ， $[AlF_6]^{3-}$ 。光卤石或钾矾对热稳定性差，加热即失水。而 $Cr(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ 加热到 $100^\circ C$ 才能失去全部的水。 $Co(NH_3)_6Cl_2$ 加热到 $100^\circ C$ 其中的 NH_3 也不为所动，只有在热的浓碱液中才能释出 NH_3 气，配合物也遭破坏。 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 在形成时不发生颜色的变化，但许多配合物如 $Cr(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ 在形成时往往发生颜色的变化。

其次，在形成过程时也有很大差异，一般“分子化合物”都是由“简单化合物”直接加合而成的产物。但是，有些配合物如 $Co(NH_3)_6Cl_2$ ， $K_4Fe(CN)_6$ 却并不是由 $CoCl_2$ ， $Fe(CN)_6$ 与相应物质加合而成，因为 $CoCl_2$ ， $Fe(CN)_6$ 并不稳定存在。 $Co(NH_3)_6Cl_2$ 的生成是由于 $Co(II)$ 在氨溶液中极易被氧化成 $Co(III)$ ，而 $Co(III)$ 与 NH_3 ， Cl^- 结合成复什分子 $Co(NH_3)_6Cl_2$ 而稳定存在。

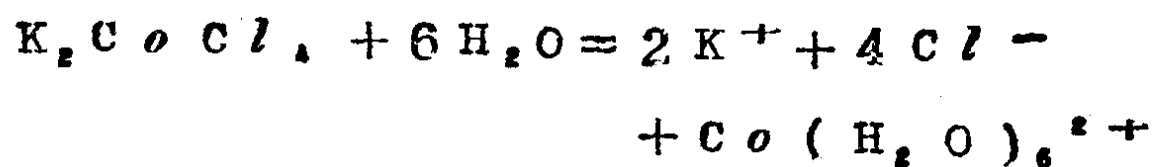
以上情况说明有一部分“分子化合物”，其中存在一个中心离子（通常是金属）能结合一定数目的反离子或分子（称配位体）组成一个稳定的，复什的离子或分子（*Complexes*），该复什离子或分子（*Complexes*）不仅能存在于晶格中，而且在溶液或熔态中也能保持其自身，极难离解，具有一定的稳定性，复什离子称配离子，它可以是阴离子也可以是阳离子，复什阴离子称配阴离子，复什阳离子称配阳离子，复什分子称配合分子，凡含有独立存在的配离子或配合分子的化合物称配位化合物，这是配位化合物最早的经典定义。

配位化合物与“简单化合物”的最根本的区别在于：配位化合物不符合原子价理论。 $\text{Co}(\text{I I I})$ 除了和三个 Cl^- 结合外，还能再结合三个 NH_3 ； $\text{Fe}(\text{I I})$ 却能结合六个 CN^- 。普通原子价理论是不能解释这类化合物的成因。本世纪廿年代 *N. V. Sidgwick* 和 *T. M. Lowry* 在 *G. N. Lewis* 的电子对理论基础上，提出配位键理论。卅年代 *L. Pauling* 发展了价键理论，对配位化合物中心离子与配位体间的化学键才有了本质的认识。配位化合物的形成是由于：配位化合物中作为中心原子的金属离子或原子具有成键的空的价格电子轨道，因而具有接受电子对的能力，成为电子对受体（*electron pair acceptor*）；而作为配体的离子或分子具有孤对电子，因而具有给出电子对的能力，成为电子对授体（*electron pair donor*）。所以中心原子就能和两个或两个以上的配体通过 σ 配位键结合成稳定的复什的结构单元（配离子或配合分子）。这是从结构观点来定义配位化合物，它的中心内容是中心原子和配位体间通过 σ 配位键结合成配离子或配合分子。

由于配位化学的不断发展，许多新型配位化合物的发现，上述定义的局限性就越明显。例如，不饱和烃配合物 $\text{K}(\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Cl}_2)$

金属茂 $Fe(C_5H_5)_2$ ，金属羰基化合物 $Fe(CO)_5$ ， $Co_2(CO)_8$ ，分子氮配合物 $Ru(N_2)(NH_3)_5Cl_2$ 等的合成，反映了没有孤对电子的乙烯分子，苯分子，环戊二烯等也能以不定域的 π 键电子通过配位键和中心原子组成配位化合物，金属羰基化合物和分子氮配合物中，金属原子的孤对 d 电子也可作为电子对给体和配体（这里作为电子对授体）组成反馈 π 配键。因此，配位化合物的含义不仅包括中心原子和配体通过 σ 配键所组成的化合物，而且还包括中心原子接受配体的不定域 π 键电子通过 σ 配键或 $\sigma-\pi$ 双重配键而组成的一类化合物。

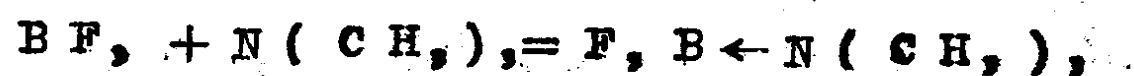
但是，上述定义也并不是很确切的，因为大量事实说明配位化合物在稳定性和性质上有很大差异。很难给出适应所有情况的定义。例如，在 $2KCl \cdot CoCl_2$ 和 $LiCl \cdot CuCl_2 \cdot 3H_2O$ 的晶格中确实存在 $CoCl_2^{2-}$ ， $CuCl_2^-$ 配离子，它们在形成时也发生颜色的变化。但是它们在水溶液中却极不稳定，发生如下反应：



在 PCl_5 晶体中确实存在 PCl_4^+ 和 PCl_6^- 配离子，但在水溶液中根本不能独立存在，由于： $PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$ 再如 NH_4^+ ， SO_4^{2-} ， PO_4^{3-} 等确实存在受一给配键，确实以独立的结构单元存在，但在溶液中和典型的金属配合截然不同，不存在逐级电离平衡，不具备典型配合物所显现的特征性质，习惯上不把它们看成是配合物。

由此可见，要对配位化合物下一个简明确切的定义是很困难的，只能根据它们的内在特征来了解这类化合物的含义和范围。习惯上所认为的配合物是指：一个或多个中心体（通常是金属原子或离子）通过空的价电子轨道接受两个或两个以上配位体（通常是负离子或中性分子）所提供的孤对电子或不定域 π 键电子，形成 σ 配键或 $\sigma-\pi$ 双重配键，组成在晶格中能独立存在，在溶液中处于逐级电离平衡状态的配位个体（离子或分子）。

Lewis 酸碱的电子理论认为酸是电子接受体，碱是电子给予体。因此，从广义的角度来看：由配位键形成的 Lewis 酸碱加合物也可认为是配位化合物 Lewis 酸碱反应也可认为是配合反应。如：



曾认为 $[\text{NH}_4]^+$ ， $[\text{AgI}]^{2+}$ ， $[\text{I}_2]^-$ ， $[\text{R}_2]^{2-}$ 等是配合物，其实都似是而非。因为在这些例子中，没有一个“中心原子”是受电体，也没有一个围绕中心原子的“配体”是给电体，所以都不能认为是配合物。

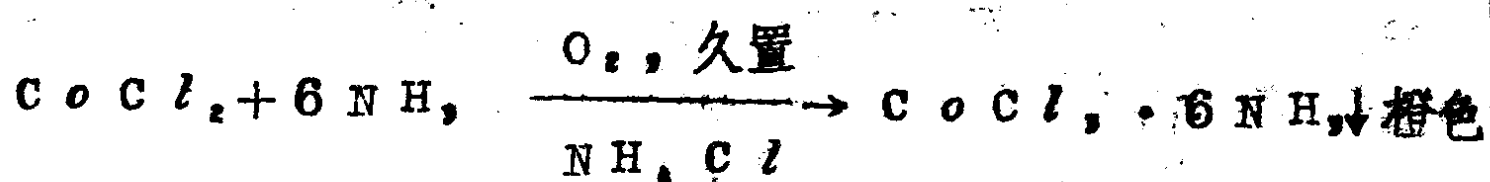
二. 配位化学的发展简史

配位化学发展历史比较简短，从第一个人工合成配位化合物 *Prussian blue* 至今仅二百多年。从配位化学作为化学学科独立的分支距今还不到半个世纪。它的发展历史大约可划分为三个阶段。

1. 萌芽时期

1704 年柏林颜料制造者 *Diesbach* 第一个人工制取了

Prussian blue $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。但是作为文献记录的第一个人工合成的配位化合物是1798年 *Tassaert* 发现的钴氨配合物。当时他把 CoCl_2 与氨水(有 NH_4Cl 存在下), 混合在空气中静置过夜, 析出橙色的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 沉淀。



随后相继又发现了许多这类复杂的化合物, 并作了大量的、系统的、定量研究。主要研究方面有: 组成的测定, 溶液中的性质(如含氯配合物与 Ag^+ 反应的氯离子数), 摩尔电导的测定, 异构现象, 命名系统以及链式理论等。

命名系统的研究曾有根据发明者的人名而命名, 如表 1-1。也曾有根据含有相同氨分子的 $\text{Co}(\text{III})$ 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 氨配合物具有相似的颜色的事实, 用颜色(用希腊文)对配位化合物命名之, 如表 1-2 所示。

配合物的摩尔电导的测定和含氯配合物在溶液中被 AgNO_3 的沉淀情况反映了配合物的电离状况, 如表 1-3 所示。