

# 基础化学

中册

上海科学技术出版社

1910

2R62/33  
00

基 础 化 学  
中 册

《基础化学》编写组

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 江苏溧阳印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 8.625 字数 210,000

1981年4月第1版 1981年4月第1次印刷

印数 1—22,000

书号: 13119·780 定价: 0.98 元

## 出版说明

《基础化学》分上中下三册,上册和中册介绍无机化学,下册介绍定量分析。上册和下册已分别于1974年2月和10月出版。现根据读者要求,我们继续将中册整理出版,供已买过上册和下册的同志参考。

参加本书编写工作的有复旦大学、上海师范大学化学系部分教师。

# 目 录

第九章 络合物化学 .....	1
第一节 有关络合物的一些基本概念 .....	2
一、分子化合物和络合物 .....	2
二、络合物的组成 .....	7
三、络合物的命名 .....	9
四、络合物的配位数 .....	11
第二节 络合物中的化学键 .....	14
一、配位键 .....	14
二、过渡元素电子层结构的特点 .....	16
三、络合物中化学键的性质 .....	17
第三节 络合物中的异构现象 .....	22
第四节 内络合物 .....	25
第五节 络合物在溶液中的稳定性 .....	32
一、判断不同络离子在溶液中的相对稳定性 .....	36
二、计算络离子溶液中各有关组分的浓度以及络离子的离解度 .....	38
三、判断是否产生沉淀 .....	39
第六节 络合物在电镀中的应用 .....	42
一、电镀过程简介 .....	42
二、络合剂在电镀过程中的作用 .....	47
第七节 络合物的重要性 .....	56
第十章 过渡元素化学 .....	72
第一节 过渡元素在周期表中的位置及其外围电子层构型 .....	72
第二节 铬及其化合物 .....	74
一、金属铬的性质和用途 .....	74
二、铬的化合物 .....	76
三、含铬废水的处理 .....	84
第三节 锰及其化合物 .....	86
一、锰的性质和用途 .....	86
二、锰的化合物 .....	87

第四节 铁、钴、镍及其化合物 .....	95
一、铁的性质 .....	96
二、铁的化合物 .....	97
三、铁的络合物 .....	103
四、钴、镍及其化合物 .....	105
五、钢铁的冶炼 .....	110
六、铁系元素的通性 .....	117
第五节 铜及其化合物 .....	119
一、铜的性质 .....	120
二、铜的化合物 .....	121
三、铜的冶炼 .....	129
第六节 锌、汞及其化合物 .....	132
一、锌及其化合物 .....	133
二、汞及其化合物 .....	137
第七节 过渡元素的特征性质 .....	143
一、过渡元素的变价 .....	145
二、过渡元素的氧化物和氢氧化物 .....	147
三、过渡元素离子的颜色 .....	150
四、过渡元素容易形成络合物 .....	151
五、间充化合物 .....	151
<b>第十一章 稀有元素化学 .....</b>	<b>155</b>
第一节 稀有元素概述 .....	155
一、提取稀有元素与提取一般元素有什么不同 .....	158
二、生产的需要促进了稀有元素化学的发展 .....	161
第二节 稀碱元素——锂、铷和铯 .....	162
一、稀碱金属的物理性质 .....	162
二、稀碱金属的化学性质 .....	164
三、稀碱金属的制备 .....	165
四、稀碱金属的氢氧化物和氧化物 .....	167
五、稀碱金属的盐 .....	169
第三节 稀散元素——锗和镓 .....	172
一、锗 .....	173
二、镓 .....	179
第四节 高熔点元素——钛、锆、铪、钽、钨 .....	183
一、钛、锆、铪的性质 .....	183
二、钛、锆、铪的氧化物及氢氧化物 .....	185

三、从钛铁矿制取二氧化钛及海绵钛 .....	186
四、钛、锆、铪的络合物 .....	188
五、钼与钨的性质 .....	188
六、钨与钼的氧化物 .....	190
七、钨酸及钼酸 .....	190
八、从钨矿、钼矿提取金属钨与钼 .....	193
第五节 稀土元素 .....	196
一、稀土元素的性质 .....	197
二、稀土元素的氧化物 .....	203
三、稀土元素的氢氧化物 .....	204
四、稀土的盐类 .....	205
五、稀土元素的络合物 .....	206
六、稀土元素的提取与分离 .....	209
<b>第十二章 原子能化学 .....</b>	<b>214</b>
第一节 原子能工业概述 .....	214
第二节 放射性 .....	217
一、放射性的发现 .....	217
二、放射性的衰变规律 .....	219
三、天然放射性元素 .....	225
第三节 原子反应堆简述 .....	229
一、原子能的释放——原子核的裂变 .....	230
二、核裂变能——质能的相互联系 .....	232
三、核裂变的链式反应 .....	233
四、反应堆的工作原理——链式反应的维持和控制 .....	234
五、反应堆的主要组成部分 .....	236
六、反应堆的类型 .....	238
七、反应堆的主要用途 .....	238
第四节 核燃料——铀、钍、钷 .....	239
一、铀、钍、钷在周期表中的位置 .....	239
二、钍 .....	240
三、铀 .....	244
四、钷的生产——核燃料后处理 .....	250
第五节 原子能的应用 .....	254
一、原子能在动力方面的应用 .....	254
二、原子武器 .....	257
三、放射性同位素的生产 and 应用 .....	259

## 第九章 络合物化学

### 内 容 提 要

络合物在各方面具有广泛的用途。本章对络合物的组成、结构、性质和应用等方面进行了扼要的介绍。

通过本章学习,应了解络合物的结构特点、化学键本性和络离子的离解平衡及不稳定常数的意义,并学会利用不稳定常数进行有关计算。有关络合物的基本概念、络合物中的化学键,内络合物和络合物在溶液中的稳定性各节是本章的重点内容,应着重掌握。



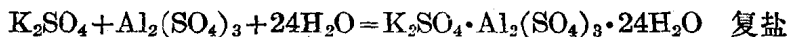
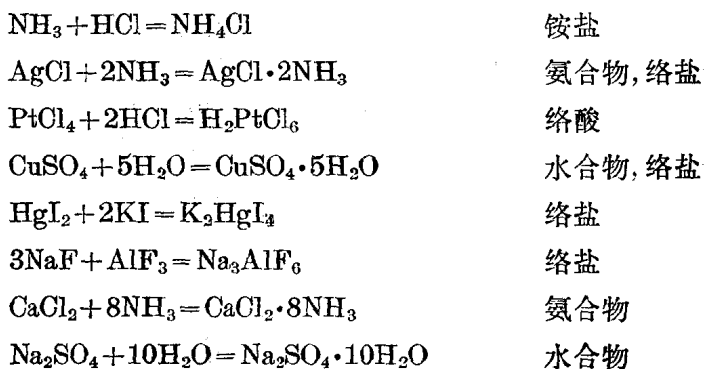
络合物是一类组成比较复杂的化合物。它在工业生产和科学技术中有着广泛的用途。现代工业如染料、药物、冶金、电镀、硬水软化等部门都涉及络合物的应用。在分析化学中经常利用络合物的形成进行各种化合物的分离和鉴定。现代元素分离方法如离子交换法和萃取法,在很大程度上也是以络合物的形成为基础。络合物的形成也用于核燃料的分离和提取。现代生物化学的研究表明,络合物在人体和动植物体中的新陈代谢过程中起着重要作用。在自然界中不少矿物也以络合物的形式存在。由此可见,络合物是一类相当广泛和十分重要的化合物。随着生产实践的发展,络合物的应用范围正在不断扩大,对于络合物化学的研究也不断深入。络合物化学已成为现代无机化学的一个重要分支。本章就络合物的组成、结构、性质和应用等方面作一扼要的介绍。

## 第一节 有关络合物的一些基本概念

### 一、分子化合物和络合物

由两种元素化合生成的二元化合物,如氯化氢(HCl)、水(H<sub>2</sub>O)、氨(NH<sub>3</sub>)、氯化银(AgCl)、氟化钠(NaF)、碘化钾(KI)、碘化汞(HgI<sub>2</sub>)、氟化铝(AlF<sub>3</sub>)、四氯化铂(PtCl<sub>4</sub>)等,通常称为简单化合物\*。在这类化合物的形成过程中,或者发生了电子的传递,生成了离子化合物;或者两个原子间形成了共用的新电子对,产生了共价化合物。

但是客观事物总是多种多样的,决不会被限制在一个固定不变的格式之中。随着生产实践的发展,人们又发现了另一类化合物,它们是由两个或多个简单化合物按一定的分子数比例结合而成的、组成比较复杂的化合物,通常称为分子化合物。例如:



在分子化合物的形成过程中,既没有发生电子的传递,也没有形成新的共用电子对,那末为什么各组成原子的化合价已经完全饱和了的简单化合物分子还能进一步互相化合呢?由此形成的分子化合物的分子中各原子间的相互作用又是怎样的呢?这类化合

\* 一般也可把 NaOH、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等常见的化合物归入简单化合物一类。此时可把 OH<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等作为一个基团看待。



物的结构又有什么特点？这些问题在近代物质结构理论建立以前是无法解答的。

分子化合物的稳定性可以相差很大。有的只存在于晶格中，一旦溶解或经其他方法处理即被破坏，而离解成原来简单化合物的分子或离子；有的在溶解后基本上仍能保持它在晶格中的组成。分子化合物种类很多，主要有以下几种类型。

### 1. 复盐

复盐也称重盐，如钾铝矾( $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ )、光卤石( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )、钾盐镁矾( $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ )和  $KF \cdot MgF_2$  等。复盐是由两种盐构成的，具有确定的组成和特征晶格。在复盐的单位晶格中只存在着简单离子，并不存在复杂离子；在复盐的溶液中也只存在着简单离子。例如在复盐  $KF \cdot MgF_2$  的晶格中，如图 9-1 所示。每个  $Mg^{2+}$  离子周围排列着 6 个  $F^-$  离子，其外又有 8 个  $K^+$  离子，形成立方体晶格。

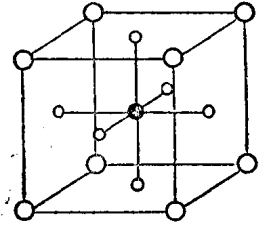


图 9-1  $KF \cdot MgF_2$  晶格

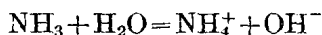
由图 9-1 可以看出，晶格中只存在  $Mg^{2+}$ 、 $K^+$  和  $F^-$  三种简单离子，其中  $F^-$  离子为  $Mg^{2+}$  和  $K^+$  离子所共有。当把复盐  $KF \cdot MgF_2$  溶于水形成溶液后，在溶液中只有  $K^+$ 、 $Mg^{2+}$  和  $F^-$  三种离子，就象等克分子浓度的  $KF$  和  $MgF_2$  的混合溶液一样。

### 2. 络盐

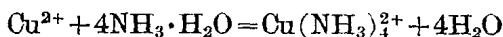
下面的实验事实可以帮助我们了解络盐的形成过程及其某些特征。

取一小块硫酸铜晶体溶于少量水中，可得到浅蓝色的硫酸铜溶液。向此溶液中滴加氨水，可观察到有浅蓝色的碱式硫酸铜沉淀  $Cu_2(OH)_2SO_4$  生成；如再继续滴加氨水，则后来可发现已生成的  $Cu_2(OH)_2SO_4$  沉淀又逐渐溶解，最后得到一深蓝色的澄清溶

液。氨水在溶液中存在着下列平衡：



即有一小部分  $\text{NH}_3$  分子同  $\text{H}_2\text{O}$  结合，并电离为  $\text{NH}_4^+$  离子和  $\text{OH}^-$  离子。因此上述溶液中除硫酸铜外还存在着  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$  几种粒子。但是实验表明，其中  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$  都不能使碱式硫酸铜或氢氧化铜的沉淀溶解（ $\text{Cu}(\text{OH})_2$  微呈两性，只能溶于很浓的强碱溶液中）；由此可知，上述碱式硫酸铜沉淀的溶解应是氨分子作用的结果。将上面所得的深蓝色澄清溶液分为两份，一份中加入少量  $\text{BaCl}_2$  溶液，可观察到有白色的  $\text{BaSO}_4$  沉淀产生，表明溶液中仍有  $\text{SO}_4^{2-}$  离子存在。另一份中加入少量的  $\text{NaOH}$  溶液，此时并未发现有  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  或  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$  沉淀产生，说明溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  离子已大为减少，其浓度已小到不足以产生上述沉淀了。显然，由于加入了过量的氨水， $\text{Cu}^{2+}$  离子与  $\text{NH}_3$  分子之间已发生了某种反应。从此溶液中还可以结晶出一种深蓝色的晶体。对此溶液和晶体进一步的分析、研究表明， $\text{Cu}^{2+}$  离子与氨水之间进行下列反应：



即由 1 个简单的  $\text{Cu}^{2+}$  离子和 4 个中性的  $\text{NH}_3$  分子结合，生成  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  络离子。上述溶液或晶体的深蓝色就是由于存在这种络离子所引起的。含有络离子的盐类称为络盐。例如  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 、 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等等。由此可知，络盐是由两个部分组成的：一部分是络离子，如  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 、 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  等；另一部分是带有相反电荷的普通离子\*，如  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cl}^-$  等等。

络离子的组成比较复杂，通常它是由一定数量的分子（如  $\text{NH}_3$

\* 除了上述类型的络盐外，也存在着正、负离子都由络离子构成的络盐，如  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{O}_2\text{O}_4)_3]$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ 、 $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5][\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]_2$  等。

分子)或离子(如  $I^-$ 、 $F^-$  离子等)以配位键(参阅上册第五章第四节)形式分配于金属离子(如  $Cu^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Pd^{2+}$  离子等)的周围而形成的。络离子的性质往往与原来简单离子的性质有很大的差别。

络盐中的络离子不但存在于溶液中,而且也存在于晶格中。例如,根据 X 射线结构分析查知,络盐  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$  和  $(NH_4)_3[AlF_6]$  的晶体结构如图 9-2 和图 9-3 所示。

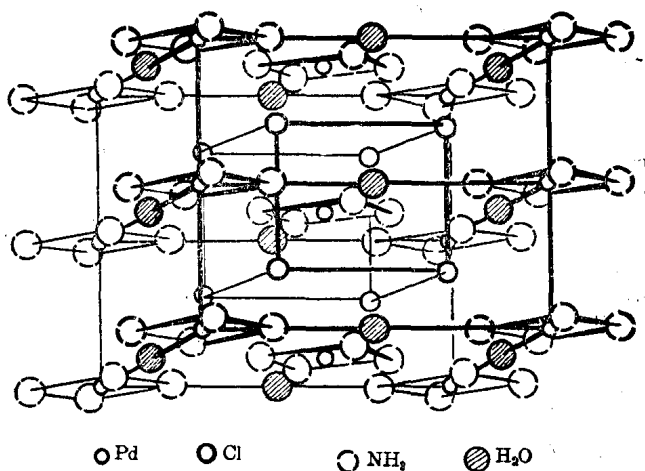


图 9-2 络盐  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$  的晶体结构

由图 9-2 和图 9-3 可以清楚地看出,在各该络盐的晶体结构中分别存在着络离子  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$  (呈平面正方形结构)和络离子  $[AlF_6]^{3-}$  (呈正八面体结构)的结构单元。

由以上讨论可知,络离子是由一个简单的正离子和一定数目的中性分子或负离子所组成的复杂离子;它不但存在于晶格中,而且也存在于水溶液中,具有一定的稳定性。

络盐是最常见的一种络合物。络合物包括含有络离子的酸、碱、盐,络合的中性分子\*和内络合物等。

\* 络合物可以是中性的分子,如  $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ 、 $Fe(CO)_5$  等。

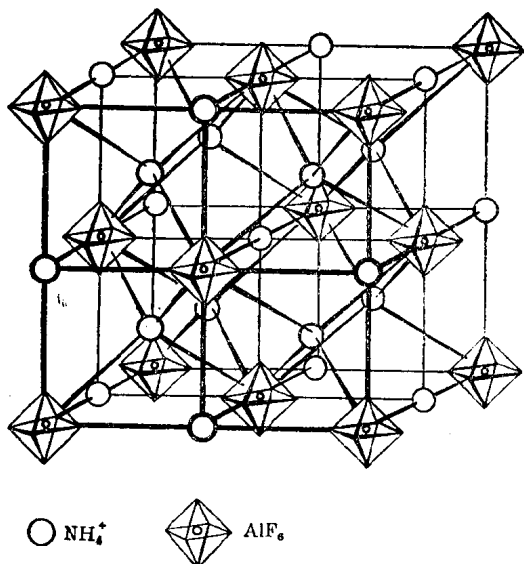


图 9-3 络盐 $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$ 的晶体结构

### 3. 加合物

加合物一般可以氨合物、水合物为代表，如  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 、 $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  等。其中有的属于络合物，有的则是加合物；如在  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$  分子中存在着络离子  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ，因此是氨络合物，一般可写为  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ；而  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$  就不是氨络合物，因为在它的晶体和溶液中都不存在钙的氨络离子。水合物的情况也相类似，有的是水络合物，有的只是水合物。例如， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  是水络合物，因为在它的晶体和溶液中都存在着水络离子  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ；无水的  $\text{Cu}^{2+}$  离子是无色的，络离子  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  是蓝色的，2 价铜盐的晶体和溶液都呈蓝色就是由于存在着这种络离子的缘故。在  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体中 4 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子配位于  $\text{Cu}^{2+}$  离子周围，形成络离子，而第 5 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子只是加合的水分子而已。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  不是水络合物，而是水合物，因为在它们晶体和溶液中都存在着钠的水络离子。因此，对于各种加合物来说，可以根据它们的晶体结构中，特别是

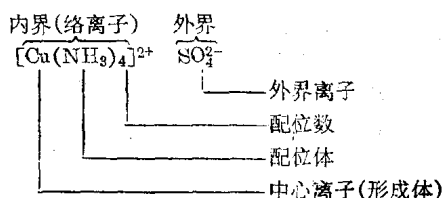
在溶液中是否存在比较稳定的络合结构来区分它们是络合物，还是一般的加合物。

由以上讨论可知，络盐是络合物中的一大类，而络合物又是分子化合物中的一大类。

应当指出，上面所讨论的络盐和复盐之间并不存在严格的界限，因为络离子本身在溶液中都能进一步离解成简单的离子和分子，不同的络离子之间也有比较稳定和比较不稳定之分；而在某些复盐溶液中也可能多少存在着一点络离子。因此，可以把复盐看作是不稳定的络盐的一种极限情况。

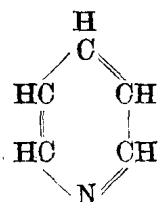
## 二、络合物的组成


在书写络合物的分子式时，通常把其中络离子的部分用方括号括起来，称为络合物的内界；在方括号以外的部分称为络合物的外界。例如，在络合物  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  中， $\text{Cu}^{2+}$  离子和  $\text{NH}_3$  分子结合成络离子，构成了络合物的内界；而  $\text{SO}_4^{2-}$  离子就构成了络合物的外界，一般称它为外界离子。因此可把上述络合物写为  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 。在上述络合物的内界中，4个  $\text{NH}_3$  分子以配位键形式配位于  $\text{Cu}^{2+}$  离子周围，形成络离子，因此络合物又被称为配位化合物。在络离子  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  中， $\text{Cu}^{2+}$  离子称为中心离子(或中心原子)，或者称为络合物的形成体； $\text{NH}_3$  分子则称为配位体。一个中心离子所能结合的配位体中配位原子的总数称为中心离子的配位数；在上例中  $\text{Cu}^{2+}$  离子的配位数为4。络合物的各个组成部分的名称可表示如下：

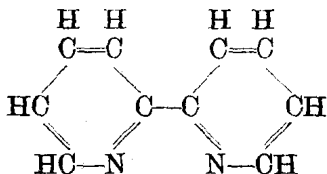


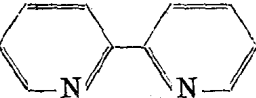
络合物的形成体或中心离子一般都是金属离子，最常见的一些过渡金属的离子，如铁、钴、镍、铜、银、锌、镉、铬等的金属离子。但是象硼、硅等非金属元素的原子也能以中心离子的形式参加到络离子组成中去，如络合物  $\text{Na}[\text{BF}_4]$ 、 $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$  等。

络合物的配位体可以是一些中性分子(一般多为极性分子)，如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$  等，以及一些有机化合物分子，如乙二胺  $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ (简写符号为  $\text{En}$ )，吡啶



可简写为  (简写符号为  $\text{Py}$ )，联吡啶



可简写为  (简写符号为  $\text{DiPy}$ )；也可以是一

些阴离子，如  $\text{X}^-$ (卤素离子)， $\text{OH}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等，以及某些有机阴离子如草酸根离子  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、酒石酸根离子  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 、柠檬酸根离子  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ (简写符号为  $\text{Cit}^{3-}$ ) 等。它们所形成的络离子或络合分子可举例如下： $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 、 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{DiPy})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{Cit})]^-$  等。

一个络合物的内界中所含的配位体可以是完全相同的分子或离子，也可以是不相同的分子或离子，如  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_3]^{3-}$ ；也可以同时含有中性分子和阴离子，如  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SCN})_3]$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  等，后者称为混合配体络合物。

络离子的电荷数可以按下列情况加以计算：

(1) 配位体为中性分子如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  时，络离子的电荷数就是中心离子的电荷数；如  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  的电荷数为 +1，就是  $\text{Ag}^+$  离子的电荷数； $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  的电荷数为 +2，就是  $\text{Cu}^{2+}$  离子的电荷数。

(2) 配位体为阴离子如  $\text{X}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{SCN}^-$  等时，络离子的电荷数应为中心离子电荷数与内界所有配位体电荷数的代数和；如  $\text{Al}^{3+}$  和 6 个  $\text{F}^-$  的电荷数的代数和为  $+3+6\times(-1)=-3$ ，故  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  的电荷数为 -3。

(3) 当配位体一部分为中性分子，一部分为阴离子时，则在计算络离子的电荷数时可只考虑中心离子和阴离子的电荷数就够了。例如 1 个  $\text{Pt}^{2+}$  离子同 1 个  $\text{NH}_3$  分子和 3 个  $\text{Cl}^-$  离子形成络离子时，电荷数应为： $+2+3\times(-1)=-1$ ，故此络离子的电荷数为 -1，即  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$ 。如果 1 个  $\text{Pt}^{2+}$  离子同 2 个  $\text{NH}_3$  分子和 2 个  $\text{Cl}^-$  离子形成络离子时，则其电荷数为： $+2+2\times(-1)=0$ ，即形成了中性的络合分子  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 。在这个络合物中，构成络合物的全部组分都处于内界之中，并不存在外界。它是一种非电解质，在水溶液中几乎不能察觉有任何离子存在，这种溶液的导电度几乎为零。

### 三、络合物的命名

常见的络合物有些都有习惯的名称，如  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  称为氯铂

酸,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  称为氟硅酸;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  和  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  分别称为铜氨络离子和银氨络离子;  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  和  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  分别称为铁氰化钾(赤血盐)和亚铁氰化钾(黄血盐)等等。但是这些名称都不符合系统命名的原则。

络合物的系统命名应清楚地说明络合物的组成。对于络离子的命名应按下列顺序: 把配位体名称放在前面; 如内界中存在着不同的配位体时, 则把阴离子配位体名称放在前面, 中性分子配位体名称放在后面; 然后用一“络”字同络离子的形成体元素名称联在一起; 形成体元素名称的后面, 用罗马数字标明它的价数, 并加上圆括号。此外, 再用一、二、三、四等数字词头来说明络离子中配位体的数目。对于整个络合物的命名, 与一般无机化合物的命名原则相同。如络合物的外界是一个简单离子构成的酸根, 便叫做某化某; 如酸根是一个复杂的阴离子, 则称为某酸某; 如络合物的外界是金属阳离子, 则称为某酸某; 如外界是氢离子, 则称为某氢酸。下面是一些络合物命名的实例, 可供参考。

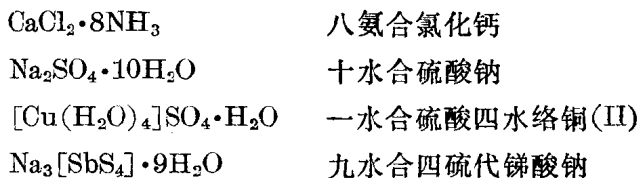
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	硫酸四氨络铜(II)
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$	一氯化二氯一水三氨络钴(III)
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	六氯络铂(IV)酸钾
$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	四氯络铂(II)酸钾
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]$	三氯三亚硝酸根络钴(III)酸钠
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	六氰络铁(III)酸钾
$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	六亚硝酸根络钴(III)酸一钠二钾
$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	六氯络铂(IV)氢酸
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	六氟络硅氢酸

对于常见的中心离子, 在其价数不至于混淆的情况下, 命名时可以略去圆括号和罗马数字。有时也可以略去“络”字。例如  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  可简称为硫酸四氨铜。

顺便提到, 水合物和氨合物都是一般的加合物, 命名时用“合”



字来表示结合关系。例如:



#### 四、络合物的配位数

##### 1. 中心离子的常见配位数

络合物的配位数一般可通过其晶体的 X 射线结构分析来加以确定。例如, 前面已经讲到, 用 X 射线结构分析方法测定络合物  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$  的晶体结构, 如图 9-2 和 9-3 所示。由此二图可以看出, 在络合物  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的晶体结构中, 4 个  $\text{NH}_3$  分子按平面正方形结构分布于  $\text{Pd}^{2+}$  离子周围; 而在络合物  $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$  的晶体结构中, 6 个  $\text{F}^-$  离子按正八面体结构分布于  $\text{Al}^{3+}$  离子的周围; 故上述  $\text{Pd}^{2+}$  离子的配位数为 4,  $\text{Al}^{3+}$  离子的配位数为 6。溶液中的络离子的配位数一般可用光度法或其他物理化学方法加以测定。中心离子最常见的配位数是 4 和 6, 其次是 2, 而配位数为 3、5、7、8、9 的都比较罕见。例如 6 价铀的配位数为 8, 如  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ; 而 4 价钨的配位数

表 9-1 某些中心离子常见的配位数

1 价 离子	2 价 离子	3 价 离子	4 价 离子
$\text{Ag}^+$ 2	$\text{Ca}^{2+}$ 6	$\text{B(III)}$ 4	$\text{Si(IV)}$ 6
$\text{Cu}^+$ 2 或 4	$\text{Fe}^{2+}$ 6	$\text{Al}^{3+}$ 4 或 6	$\text{Pt}^{4+}$ 6
$\text{Au}^+$ 2 或 4	$\text{Co}^{2+}$ 4 或 6	$\text{Cr}^{3+}$ 6	$\text{Sn}^{4+}$ 6
	$\text{Ni}^{2+}$ 4 或 6	$\text{Fe}^{3+}$ 6	
	$\text{Cu}^{2+}$ 4	$\text{Co}^{3+}$ 6	
	$\text{Zn}^{2+}$ 4 或 6	$\text{Au}^{3+}$ 4	
	$\text{Cd}^{2+}$ 4 或 6		
	$\text{Pt}^{2+}$ 4		