

配位化学

上册

云南大学化学系无机化学教研室

一九八三年 七月



第一章 绪论

§ 1-1 络合物化学的发展简史	1
§ 1-2 络合物的一些基本概念	2
1-2-1 络合物的定义	2
1-2-2 络合物的组成	3
§ 1-3 络合物的制备方法	12
§ 1-4 络合物的类型	15
§ 1-5 络合物命名法	18

第二章 络合物的结构与异构现象

§ 2-1 配位数及不同配位数络合物的构型	21
§ 2-2 络合物中的异构现象	28
2-2-1 几何异构	31
2-2-2 旋光异构	34
2-2-3 配位异构	41
2-2-4 配位聚合异构	42
2-2-5 核配位聚合异构	43
2-2-6 水合异构	43
2-2-7 离解异构	43
2-2-8 配位位置异构	44
2-2-9 盐异构或链合异构	45
2-2-10 结构异构	46
2-2-11 价异构现象	46
2-2-12 配位体异构现象	46
2-2-13 构象异构现象	47

第三章 络合物的组成及稳定常数的测定

48

§ 3-1	络合平衡	48
3-1-1	络离子 (或络合物) 的稳定常数	48
3-1-2	单核络合物的平衡	51
3-1-3	氢离子浓度对络合平衡的影响	55
3-1-4	条件平衡常数	61
§ 3-2	计算络合物稳定常数的基本函数	63
一、	形成函数 $\bar{n}$	63
二、	Leden 函数	64
三、	Fronaeus 函数	65
四、	α_m 函数	65
§ 3-3	稳定常数的测定方法	68
3-3-1	电位法	69
3-3-2	电位滴定或 pH 电位滴定法	76
3-3-3	极谱法	82
3-3-4	光度法	89
	第四章 络合物的化学键理论	112
§ 4-1	有效原子序数规律	115
§ 4-2	简单静电理论	120
一、	离子-离子型络合物	121
二、	离子-偶极子型络合物	125
§ 4-3	价键理论	129
一、	价键理论的基本要点	129
二、	内轨与外轨络合物	140
§ 4-4	晶体场理论	141
4-4-1	引言	141
4-4-2	群论的符号	143
4-4-3	晶体场分裂	145
一、	八面体场对金属离子轨道的影响	145

二、 Δ ($\equiv 10Dq$) 的大小与光谱化学系列.....	150
三、电子在 t_{2g} 及 e_g 轨道间的分布、晶体 场稳定化能与成对能.....	156
4-4-4. 弱场络合物与强场络合物.....	161
一、弱场络合物.....	162
二、强场络合物.....	169
三、中间场络合物.....	175
4-4-5. 非八面体络合物.....	177
一、四面体络合物.....	177
二、平面正方形络合物.....	179
4-4-6. 晶体场理论与过渡金属离子半径.....	181
4-4-7. 晶体场理论与过渡金属络合物的 某些热力学性质.....	184
一、配位热.....	184
二、晶格能.....	186
三、位置优先能.....	187
4-4-8 Jahn-Teller 效应与过渡金属络 合物的立体化学.....	191
4-5 过渡金属络合物的配位场理论 (分子轨道理论).....	200
4-5-1. 八面体络合物的 MOT.....	202
4-5-2. 四面体络合物的 MOT.....	221
4-5-3. 平面正方形和其它几何构型络合 物的 MOT.....	224

第一章 绪论

§ 1-1 络合物化学的发展简史

络合物化学的发展，已有悠久的历史。1704年在研究颜料时发现的普鲁士蓝 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 可称是历史上的第一个络合物，但在络合物的发展史上真正有重大意义的是1798年发现的第一个氨络合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ，在当时络合物被看作是一种罕见的物质，并且与化合价的一般规律相矛盾，这对于无机化学家无疑是一个极大的挑战。直到1891年，当时年仅25岁的A. Werner大胆地提出了著名的配位理论，才把络合物化学的理论引上了正确的道路。配位理论直到今天，仍是无机化学最重要的基础理论之一。A. Werner是第一得到Nobel化学奖金(1913年)的无机化学家。

20世纪三十年代，Pauling将杂化轨道理论应用于络合物化学结构，创立了络合物的配位键理论，对络合物的结构理论起了巨大的推动作用。50年代出现的晶体场和配位场理论(包括分子轨道理论)，使络合物的结构理论得到进一步的发展，从而解决了许多新型络合物的结构问题。

络合物化学由于受到50年代元素分离技术、60年代络合催化以及70年代生物科学的推动，获得迅猛发展。尤其是最近二十年来，络合物化学渗入有机合成、高分子化学、生物化学、物理化学形成了许多崭新的、富有生命力的边缘科学成为当代化学学科中最活跃的领域之一，是无机化学发展的主要方向，如生物无机化学、有机金属化学等，其中以生物固氮、络合催化、抗癌药物、新型络合物的合成等的研究最为活跃。

1965年化学家艾伦和塞诺夫利用肼的水合物与三氯化钌(RuCl_3)反应首次合成五氨合钌的氨分子络合物 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ ，当时就认为络合物化学固氮就可以实现，所以各种金属的氨分子络合物的合成风行一时，至今制备成功的氨

分子络合物已有二~三百种,特别是含有氮分子的铂的络合物的合成意义甚大,因为已知在偏氮菌中发现的是氮酶中也存在铂,对是氮酶还原机理的模拟研究证明,铂能使氮缓慢地还原成氨,这可能作为探索生物固氮作用的一个线索。

近三十年来合成的一些新型络合物,如夹心化合物、笼状化合物、簇状化合物和穴状化合物多数都是有机金属化合物,它们的新型结构和新的成键方式为无机化学的基础理论研究提供重要的资料,而这些化合物也是有机制备的试剂和中间产物、化工生产中的催化剂以及某些特效药剂。抗癌药物的研究也是近年来化学家研究的课题,60年代中期,基尔希对二十六种无机化合物的抗癌活性进行了研究,认为金属离子由配位基向癌病毒的转移是抗癌药物的一种机制。1969年以后发现铂、钯金属(特别是铂)的络合物具有相当大的抗癌能力,迄今最有效的是顺式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 、顺式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ 、 $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ 和 $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_4]$,其中以顺式- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 最有效。

此外如化学模拟光合作用、水的感光分解、血红蛋白的载氧功能等的研究均与络合物化学有密切关系。

综上所述,自50年代以来,由于络合物在各方面的应用,无机化学又转入蓬勃发展的时期,有人称之为“无机化学的复兴”,展望未来某些新的奇蹟,有可能通过络合物的研究而实现。

§1-2 络合物的一些基本概念

§1-2-1 络合物的定义 (definition of complex)

在络合物的发展史上,随着人们认识的不断深化,对于什么是络合物?有过各种各样的定义,但至今仍没有一个公认的、无可非议的确切定义,文献和书上介绍的有关络合物的定义,

都是十分近似的意思。由于络合物的存在范围广，类型多，结构复杂，要给它下一个十分严格的定义确有困难，因此近似的定义还是必要的，它可以大致规定我们研究的范围，考虑到这点，并鉴于络合物化学近年来的发展，我们试图给络合物下一个近似的定义：

在任何状态中，凡是由两个或两个以上含有孤对电子或 π 键的分子（或离子）与具有空的价电子轨道的中心原子（或离子）结合而成的，在一定条件下有确定的，区别于原来组分的物理和化学特性的结构单元，叫做络合单元（Complex）。

带有电荷的络合单元，称为络离子（Complex ion），如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 等。络离子与异性电荷的离子组成的中性化合物叫做络合物（Coordination Compound 或 Complex），如： $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 。不带电荷的络合单元本身就是中性化合物，如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 、 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ 、 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 等。

多数络离子既能存在于晶体中，也能存在于水溶液中，但是也有些络离子只能在固态、气态或特殊溶剂中存在，溶于水便离解成组份物质，例如复盐 $\text{LiCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$ 在晶体中存在着 CuCl_3^- 络离子，溶于水则离解为 Li^+ 、 Cu^{2+} 、 Cl^- 和 K^+ 、 Cu^{2+} 、 Cl^- 等离子，根据定义它们应属于络合物，但并不是所有复盐都是络合物，如光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，明矾 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 等在任何情况下都不存在络离子，所以不属于络合物的范畴。

1-2-2 络合物的组成

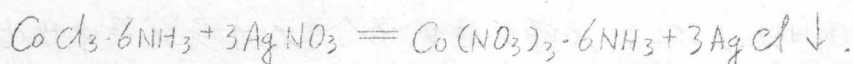
这在 1978 年的时候，有人在沉淀氢氧化钴时，多加了一些氨水，沉淀生成后又溶解了。他将这个溶液放置过夜，第二天，发现有橙黄色晶体从溶液中析出，化学分析的结果，证明它具有实验式 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。在这种橙黄色钴氨氯化物中尽管

有很高的氨含量，但它的水溶液对石蕊呈中性或微弱的酸性反应，在常温下往其中加入强碱后并没有氨气放出，只有在加入强碱后再加热煮沸，才有氨气放出，同时溶液中析出三氧化二钴沉淀：



在橙黄钴盐的溶液中加入碳酸盐或磷酸盐与之反应，既不生成淡红色的碱式碳酸钴沉淀，也不生紫色的 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀，说明检不出钴离子的存在。

如果往橙黄钴氨氯化物的溶液中加入 AgNO_3 ，立即析出白色 AgCl 沉淀，且析出的沉淀量相当于该盐中的全部氯含量，表明 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中的三个氯是以氯离子形态存在的，滤去沉淀后，将滤液浓缩可得到组成为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 的黄色晶体：



如以浓硫酸与 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 反应，亦不能破坏钴与氨之间的键，却和一般氯化物一样，放出氯化氢，且得到组成为 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{NH}_3$ 的黄色晶体。



这一系列反应，说明了一个事实，即在 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中，钴和氨是紧密地“络合”在一起的，除了沸热的碱液外不能使其破坏，而与氯的结合则比较松弛，这充分证明了 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 络离子的存在，所以橙黄钴氨氯化物的化学式应写成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。

用物理化学方法亦能证明 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的正确性。在稀溶液中，离子化合物的克分子电导决定于组成该化合物的离子数，而与离子的性质无关，例如 NaCl 、 KClO_3 、 AgNO_3 等由 2 个离子组成的强电解质，其克分子电导 Λ_{1024} （浓度为 1024 升溶液中含有 1 克分子）在 118~131 欧姆之间， BaCl_2 、 MgBr_2 、 K_2SO_4 等， Λ_{1024} 约在 235~273 之间，而 AlCl_3

$K_3[Fe(CN)_6]$ 等能离解为 4 个离子的化合物, Λ_{1024} 约在 408 ~ 442 之间, 实验测得 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 的克分子电导 Λ_{1024} 为 432 姆欧, 证明它在溶液中离解成 4 个离子。

研究络合物组成的其它物理化学方法, 将在以后有关章节中进行介绍。

自从 1798 年发现 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 以后, 这类不符合于原子价理论的“分子化合物”越来越多。为了解释这一类化合物的结构问题, 不少科学家如象 Graham (1837)、Claus (1854)、Blomstrand (1869)、Jorgensen (1878) 等提出了各种各样的见解, 但都没有任何新的突破, 而被一一淘汰了。直到 1891 年, A. Werner (维尔纳) 提出了著名的配位理论, 终于解决了这个问题, 并对于促进无机化学尤其是络合物化学的发展, 起了重大的作用。

一、配位理论:

Werner 认为络合物的形成是由一定数目的分子或离子(称为配位体)和中心体(原子或离子, 又称形成体)直接紧密地结合在一起形成了络合物的“内界”, 在“外界”可能还有若干联系得比较松驰的离子, 使整个络合物呈电中性。在书写络合物的化学式时, 总是把中心体与配位体写在方括号内, 以表示一个络合单元。“外界”的离子则写在方括号外, 如 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 、 $K_4[Fe(CN)_6]$ 等。如果处于“内界”的配位体中有足够的负离子满足了中心体的电荷要求, 其它配位体都是电中性的分子, 则不必有“外界”的离子, 如 $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 、 $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ 等。

Werner 还提出了“主价”(Principal Valences)与“副价”(auxiliary Valences 或 se Condary Valences 或 non-ionizable Valences) 的概念, 圆满地解决了原子价理论在解释络合物形成时所遇到的困难。他认为某些原子在

形成络合物时除了“主价力”而外还有“付价力”，因此与一个原子结合的基团的数目（它的付价）不必等于它的氧化数（他称之为主价），而且对任何元素来说，“主价”和“付价”数彼此能独立变化。在形成络合物时，必须满足每一种金属离子的确定的“付价数”，例如，Werner认为 $Pt(IV)$ 、 $Co(III)$ 及 $Cr(III)$ 的“付价”都是 6（即配位数为 6）， $Pt(II)$ 、 $Pd(II)$ 、 $Cu(II)$ 及 Zn 的“付价”都是 4（即配位数为 4），而且络合物形成体的“主价”必须由负离子来满足，“付价”则可由负离子或中性分子来满足。一般来说，负离子同时满足了“主价”和“付价”，例如，在络合物 $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 中钴的“主价”为 3，由三个 Cl^- 来满足；“付价”为 6，由五个 NH_3 和一个 Cl^- 来满足。在三个 Cl^- 中，有一个 Cl^- 与其它两个的情况不同，它已失去了作为离子的性质，而且比其它两个与钴结合得更紧。

Werner 还认为，化学亲和力（不论是“主价力”还是“付价力”）是在空间各个方向上同等作用的力，因此每个中心离子都倾向于使自己均等地被原子或原子团所包围，这种原子或原子团被中心离子吸引的现象，称为“配位（Coordination）”，直接与给定的中心离子相联接的原子或原子团的数目，叫做中心体的配位数。

二、中心体 (Centre)：

在络合物内界中，凡具有空的价电子轨道的原子或离子就是络合物的中心体，也叫接受体 (acceptor)，如 $[Ni(CO)_4]$ 中的 Ni 或 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中的 Cu^{++} 。

能充当络合物的中心体的原子或离子，几乎遍及元素周期表的各个区域（表 1-1），特别是 d 区和 ds 区的元素，作为中心体，一般是金属元素的原子或离子，但也有非金属元素的离子，如 $[SiF_6]^{2-}$ 中的 Si^{4+} 、 SF_6 中的 S^{6+} 。

表 (一) 络合物形成体在周期表中的分佈

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

能形成稳定的非螯合及螯合络合物

能形成稳定的螯合物

仅能形成少数螯合物

三、配位体 (Ligand) 和配位体原子 (Ligand atoms):

络合物内界中, 那些含有孤对电子 (Lone pair electron) 或 π -键 (π -Bonding) 围绕中心体配位的分子或离子, 叫配位体或给予体 (donor)。如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中的 NH_3 , $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 中的 CO 或 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 中的 Cl^- 。配位体中直接与中心体键合的原子, 称为配位原子或给予体原子 (donor atom):

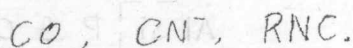
作为配位原子的元素如下表所示:

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

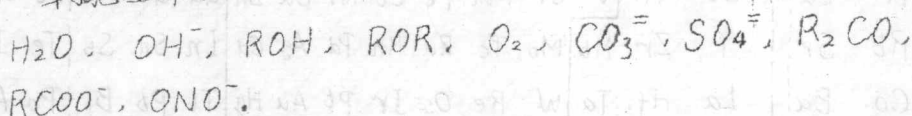
在配位时, 直线右边的常以负离子形式作为简单的配位体,

而其余的则是作为分子或多原子离子的一部分来配位，通常以 π -键电子云来配位。根据配位原子的不同，现将常见的（单齿、单价）配位体（Unidentate Ligand）列如下：

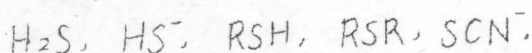
(1) 碳配位体：



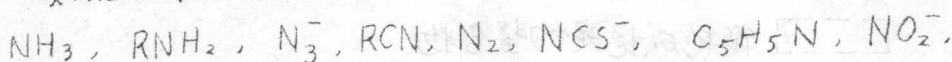
(2) 氧配位体：



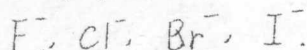
(3) 硫配位体：



(4) 氮配位体：



(5) 卤素离子：



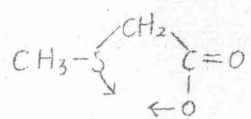
(6) π -键配位体：

烯类 $RCH=CH_2$ ，炔类 $RC\equiv CH$ ，环戊二烯基 $C_5H_5^-$ ，苯及其衍生物。

如果一个配位体中含有两个或两个以上配位原子者，称为多合（多齿，多价）配位体（Multidentate Ligand）或螯合体（Chelate Ligand）。

常见的一些多合配位体如下表所示：

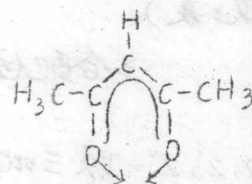
二合配位体 (Bidentate Ligands)

名称 (Name)	缩写 (abbreviation)	分子式 (Formula)
巯甲基乙酸根 (Mecaplyl acetato)		

(续上表)

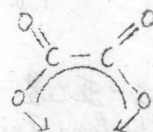
乙酰丙酮基
(Acetylacetonato)

acac



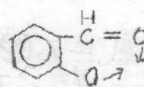
草酸根
(Oxalato)

ox



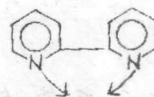
水杨醛阴离子
(Salicylatehyde)

sal



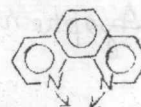
联吡啶
(2,2'-dipyridyl)

dipy



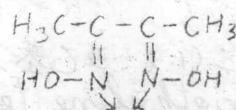
1,10-邻菲咯啉
(1,10-o-phenanthroline)

phen



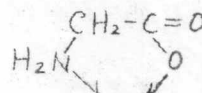
丁二酮肟
(dimethylglyoxime)

DMG



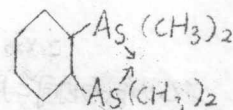
氨基乙酸根
(glycine anion)

gly



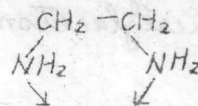
邻-亚苯基双二甲胂
(o-phenylene bis dimethylarsine)

diars



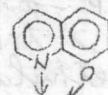
乙二胺
(ethylenediamine)

en



8-羟基奎宁离子
(8-hydroxyquinolateion)

oxine

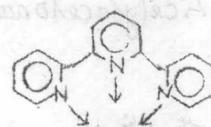


(续上表)

三合配位体 (Tridentate Ligands)

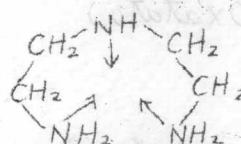
2,2',2''-联三吡啶
(2,2',2''-Terpyridine)

terpy



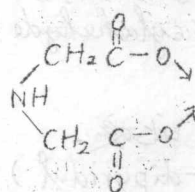
二(1,2-亚乙基)三胺
(Diethylene Triamine)

dien



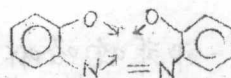
亚氨二乙酸根
(iminodiacetate)

imac



邻-偶氮阴离子
(O-Azophenol)

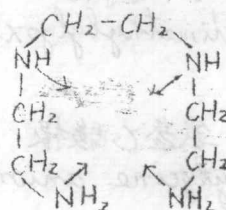
azo



四合配位体 (Quadridentate Ligands)

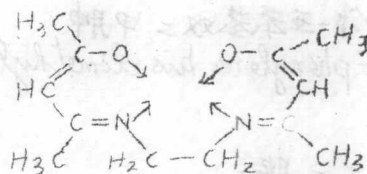
三(1,2-亚乙基)四胺
(Triethylene Tetramine)

Trien



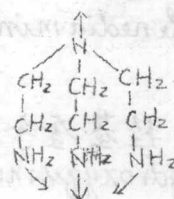
乙烯
二(乙烯丙酮)三胺
(ethylenediamine-bis-acetylaceton)

e



β,β',β''-氨基三乙胺
(2,2',2''-Triamino-triethylamine)

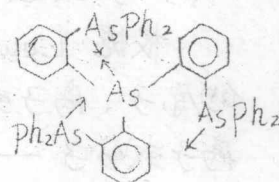
tren



(续上表)

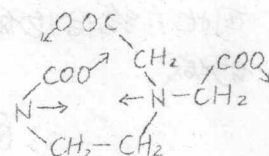
三(邻-二苯胂苯基)-胂
(Tris-(o-diphenylarsino-phenyl)-arsine)

QAS



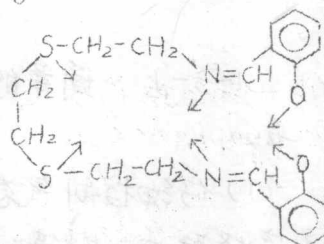
五合配位体 (quingudentate ligands)

乙二胺三乙酸根
(ethylenediamine-triacetato)

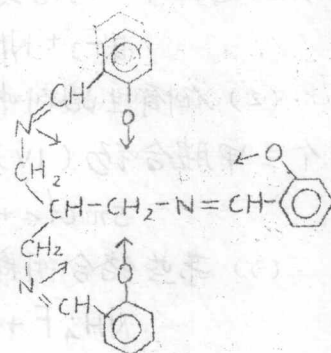


六合配位体 (Sexadentate Ligands)

1,8-双缩水杨醛胺
3,6-二硫代辛烷

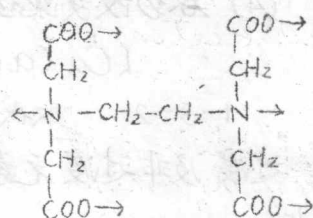


2-氨基甲基 1,3-二氨基
丙烷水杨醛胺



乙二胺四乙酸根
(Ethylenediamine-tetraacetato)

EDTA



四、广义酸碱概念

根据 Lewis 创立的酸碱的电子理论, 酸是接受电子对的原子、离子或分子——即电子对接受体; 碱为给出电子对的离子或分子——即电子对给予体。给电体有将电子对给予中心(络合物的核)的倾向, 所以又称亲核体 (Nucleophile); 中心原子有接受电子对的倾向, 故又称亲电体 (electrophile), 因此, 络合物的中心原子是一种广义的酸, 配位体是一种广义的碱。

§ 1-3 络合物的制备方法

§ 1-3 (Preparative methods of Complex)

络合物的制备方法是多种多样的, 大致归纳为以下几种类型。

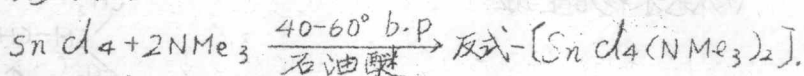
1-3-1 简单的加成反应 (Simple addition reactions)

如:

(1) 仔细控制气态 BF_3 和 NH_3 的气流, 将它们引入一个大的真空烧瓶中, 则得到一白色的沉积物 $[\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3]$ 。



(2) 在惰性溶剂中使四氯化锡与三甲胺相混可制得四氯化二个三甲胺合锡 (IV)。



(3) 某些络合阴离子的形成:

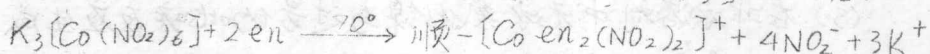
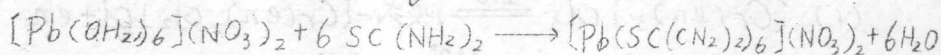
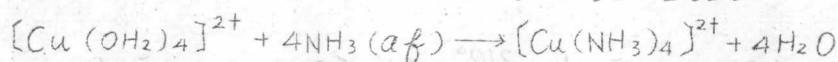
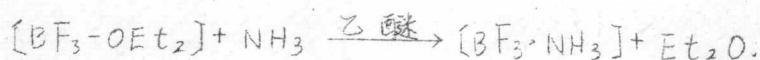


(4) 容易改变配位数的某些过渡金属络合物的形成:



1-3-2 取代反应 (Substitution reactions)

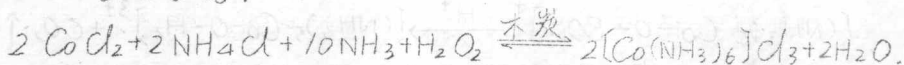
过渡及非过渡元素的大多数络合物均可用取代反应来制备, 例如:



1-3-3 氧化-还原反应 (oxidation-reduction reactions)

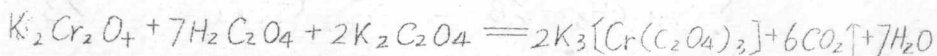
在有络合配位体存在下, 使具有不同氧化态的金属化合物进行氧化或还原以制备稳定的络合物。例如制备钴(III)络合物时, 广泛采用空气或过氧化氢作氧化剂。在有配位体存在下, 使钴(II)氧化的方法。很多铬(III)的络合物则是使铬(VI)还原来制备, 多采用配位体本身作还原剂, 也可使铬(II)氧化剂铬(III)的络合物。

例如: (1) 在氯化铵存在下, 使氯化钴(II)的氨溶液氧化制钴(III)的络合物。

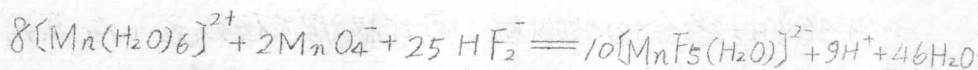


在这里木炭作催化剂, 若无木炭则产物中含大量的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ 或 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 五氨合钴(III)的络合物。木炭的作用被认为是在反应过程中, 木炭可以给五氨合钴(II)离子一个电子使其变为极不稳定的五氨合钴(II)使更多的氨分子取代到它里面又转为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 。其实情况如何, 尚不确定。

(2) 草酸和草酸钾溶液使重铬酸钾还原为三草酸络铬(III)酸根。



(3) 还原 MnO_4^- 或氧化 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 可得到罕见的锰(III)络合物。



1-3-4 热分解反应 (Thermal dissociation reaction)

某些络合物可以通过控制加热分解一定的化合物来制备,