

高等学校教学用书

络合物化学

[冶金、选矿专业适用]

中南矿冶学院近代化学教研组编



中国工业出版社

絡合物化学是一門新兴的科学，在国民經济各部門中有广泛的应用，
对于选矿、冶金工业尤有重大的意义。

本书介紹有关絡合物化学的基本知識。闡明絡合物的结构理論，叙述
螯合物、同多酸、杂多酸以及巰基絡合物等的性質，討論絡合物的稳定性
以及測定稳定常数的各种方法。

本书由冶金工业部工业教育司推荐作为高等 冶金 学校选矿、有色冶
金、物理化学等专业的教学用书。

絡 合 物 化 学

〔冶金、选矿专业适用〕

中南矿冶学院近代化学教研组 編

*

冶金工业部图书編輯室編輯(北京塘市大街78号)

中国工业出版社出版(北京佟麟閣路丙10号)

(北京市书刊出版事业許可証出字第110号)

化 工 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $5^{1/4}$ ·字数123,000

1961年7月北京第一版·1961年12月北京第二次印刷

印数2,534—3,123·定价(10—6)0.69元

*

統一书号:15165·422(冶金-124)

目 录

第一章 緒論	4
§ 1—1 絡合物的定义与范围	4
§ 1—2 絡合物在国民經济中的意义。及其在冶金、选矿工业中的作用	5
§ 1—3 絡合物的发展方向	6
第二章 絡合物的結構理論	8
§ 2—1 維尔納配位学說	8
§ 2—2 絡合物的命名	10
§ 2—3 絡合物的几何异构和水合异构現象	10
§ 2—4 反位效应	15
§ 2—5 配位鍵	18
§ 2—6 电价絡合物和共价絡合物的結構	19
第三章 螯合物	26
§ 3—1 內絡合物的形成条件和范围	26
§ 3—2 內絡合物的特殊稳定性	29
§ 3—3 决定絡合物稳定性的因素	32
§ 3—4 內絡合物的其他特性	42
第四章 穩定性的研究	44
§ 4—1 稳定常数	44
§ 4—2 絡合物的热稳定性	48
§ 4—3 氧化还原稳定性	50
第五章 絡合物穩定常数的測定	57
§ 5—1 几个基本函数	57
§ 5—2 稳定常数的第一类測定方法	61
一、以研究异相平衡为依据的方法	62
1. 溶解度法	62
2. 分配法	67
3. 离子交换法	68
二、电量法	69
1. 电位滴定法	69
2. 极譜法	71
三、动力学測定法	73
§ 5—3 稳定常数的第二类測定方法	73
1. 分光光度法	73
2. 电导法	76
第六章 幾種特殊的絡合物	78
§ 6—1 多酸与多酸盐	78
§ 6—2 杂多酸与杂多酸盐	78
§ 6—3 同多酸与同多酸盐	81
§ 6—4 羧基絡合物	84

第一章 緒 論

§1-1 絡合物的定义与范围

由一个简单的离子（这个离子称为中心离子）和几个中性分子或能在溶液中独立存在的离子结合而成的复杂离子叫做絡离子。例如一个 Fe^{3+} 离子能和 6 个 CN^- 离子结合成亚铁氰絡离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。一个 Cu^{2+} 离子能和 4 个 NH_3 分子结合而成铜氨絡离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。

含有絡离子的盐叫做絡盐。例如硫酸四氨絡铜 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ，亚铁氰化钾 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，都是絡盐。絡盐是最重要的，也是最常見的絡合物。除絡盐外还有絡酸和絡碱等。

因此，我們有必要对絡合物給出下列一般的定义：

絡合物乃是一类确定的分子化合物，在它的组成的加合作用中生成荷正电的（或荷负电的）复杂离子；这些离子既能存在于晶体中，也能存在于溶液中。有时也形成中性分子存在。

根据上述定义将絡合物包括的范围分述如下：

一、配位化合物：指一定数量的配位体（主要是 4 或 6）整齐地排列在中心原子（或离子）的周围，形成中性的分子或带有电荷的离子。如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等。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。如氨合物，胺合物，羧氨合物，吡啶合物等；是通过相应 NH_3 ， NH_2R ， NHR_2 ， NH_2OH ， $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ （吡啶）等配位体中的氮和中心离子絡合的。

水合絡离子如 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 是通过水的 O 和 Cu^{2+} 絡合的。

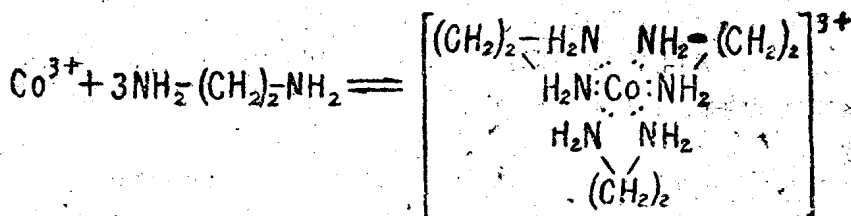
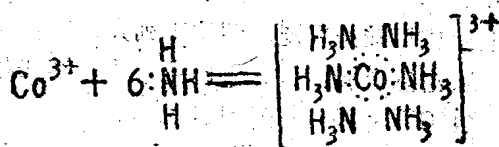
醇合，醛合，酮合，及酸合等絡离子，是通过相应的 ROH ， R_2O ， RCHO ， R_2CO ， $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^-$ ， SO_4^{2-} ， NO_2^- 等配位体的氧和中心离子絡合的。

配位体硫醇， RSH 等，是通过硫与中心离子絡合的，等等。

以上这些絡合物，从稳定性来看，与重盐是有区别的。如光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解后，即离解而成 K^+ ， Mg^{2+} 及 Cl^- 三种离子（水合离子），和它的组分盐 KCl 与 MgCl_2 分别溶解后所得的离子，并无差别。另外象亚铁氰化钾 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 一类的物质，从它的组成看来，好象是由 4KCN 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 组成的。但它在晶格中除 K^+ 离子外，却有 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 离子存在。溶解于水后，所生成的仍是水合的 K^+ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 离子。几乎没有 Fe^{3+} 离子和 CN^- 离子存在。说明絡离子具有非常稳定的性质。而如光卤石一类的重盐，只能以晶格存在，在溶液中，完全离解为组分离子，故不属于絡合物范围。

应该说明的絡合物也并不一定都是非常稳定的。在水溶液中，比较不稳定而容易离解的絡盐也很多。在完全离解成它的组分的离子的重盐与非常稳定的絡盐之间，存在着一系列的稳定程度不同的中间状态。故重盐也可以辩证地看作是不稳定絡合物的极限状态。

二、内絡合物（亦称螯合物），是指具有环状结构的配位化合物。一般有着更大的稳定性。例如乙二胺合钴 $[\text{Co}(\text{En})_3]^{3+}$ 离子中（ En 代表乙二胺 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ）Co 的配位数为 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。



三、多酸型絡合物：包括同多酸和杂多酸二种。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 $\text{K}_3\text{H}_4[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ ，钒磷酸铵， $(\text{NH}_4)_5\text{H}_9[\text{P}(\text{V}_2\text{O}_6)_2]$ 等都是杂多酸盐的例子。

除此以外显然还有许多其他由中性分子组成的絡合物，例如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 等羰基絡合物，亚硝基絡合物等。

第一，二部分是我們研究的主要对象；第三部分仅在第六章中简单叙述。

§1—2 絡合物在国民經济中的意义，及其在冶金、选矿工业中的作用

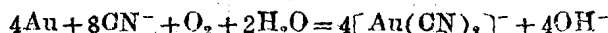
絡合物化学的研究，虽然已有一百多年的历史，其間維尔納学派和楚加也夫学派，对絡合物化学的創立和形成，作了很大的贡献；但是在絡合物的制备，物理和化学性質，反应机构，分子结构及立体化学，稳定性的研究等方面，尚待大大地发展。故絡合物化学，仍属一門比較新兴的科学。近一、二十年来，有关提炼稀有元素的生产实践和发展原子能科学技术的需要，又促进了絡合物化学的迅速发展。由于通过生成絡合物的反应，可使类似元素有显著的性質差别，所以絡合物在制备，分离，提純和分析无机化合物中，尤其在高純度的无机物的生产实践中，起着重要的作用。例如原子能科学技术中最重要的原料鈾和鈾的提炼和分析，反应堆材料鋯和鉛，鈮和鉭的分离提純，原子裂变产物和放射性元素的分离，核燃料的回收和再生，合金鋼原料和鎢鉬及希土的分离和分析，半导体材料鎢、硒、碲等的提純，以及在有色金属冶金、浮选、电镀、印染、顏料、鞣革、水的軟化等工业部門中，都广泛地应用着絡合物。因此，絡合物化学在国民經济中具有重大的意义。

研究絡合物化学，能够使我们深入了解物質结构及其性質的关系，推动化学各部門的发展。絡合物的研究对象，几乎遍及周期系中的所有元素。从这一意义来講，絡合物化学应为无机化学的一部分。但大多数絡合物的配位体却是有机化合物。近一、二十年来物理化学的方法，在絡合物的研究工作中，已經占了主导的地位。其应用則又深入到分析化学的各个部門。如丁二脲，8-羟基氮苯，亚硝基代萘胺，費林試液，磷二氮菲等，都是分析化学中常用于分离和沉淀金属离子所不可缺少的絡合剂。所以絡合物化学将会逐渐发展成为一門介乎有机，无机，分析以及物理化学之間的边緣学科。

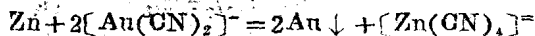
一、在冶金工业中的作用:

络合物在冶金工业中应用较为广泛。现从下列几点来说明:

1) 可从矿砂中直接冶炼金属。例如金矿的冶炼,其法将金矿砂溶于NaCN溶液中。有氧存在时,则生成 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 络离子,反应式如下:



再用锌粉置换络离子中的Au而得纯金:



2) 制备高纯度的金属:如利用镍易于生成四羰基化镍 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 的性质而从粗镍制得高纯度的镍。

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 是无色的液体(熔点 -25° ,沸点 42°),由于它比较容易生成,则利用它把镍与镍矿中共存的其它金属分离。其法如下:将预先被还原的矿物加热到 80° 左右。通以CO气则气流将生成的 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 带出。再将此气体混合物加热到 200° ,由于 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 的分解,析出纯度达99.97%的镍,而CO被回收。

3) 稀有金属冶金中,广泛地使用络合物来制备,分离,提纯产品,以及分析鉴定产品质量。稀有元素的萃取,就是基于有机络合物来进行的。例如近年来研究出一种以某些高醇类,酮类,及磷酸酯类的络合剂,可以从硝酸溶液中优先地萃取钍,使钍与所有的镧系元素(钍应为3价的)分离。例如磷酸三丁酯(TBP),即 $\text{PO}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$,用煤油等稀释到5—40%,与含有钍的硝酸溶液混合,则生成 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{TBP}$ 络合物,溶于煤油中,再以0.02M HNO_3 水溶液反萃取,以NaOH中和得 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 沉淀。

同理,从氧氯化锆溶液中或硝酸溶液中可萃取锆。

4) 离子交换法可用于使稀土元素得到最有效的分离。在其产出之化合物的纯度上,是没有任何一种已知的分离方法,可以与它竞争的。

例如在含有镧系元素混合物的浓溶液中加入(EDTA)的铵盐。其加入量仅使一部分元素(如由Lu到Dy)结合成络合物。这种溶液经过阳离子交换柱时,被吸附的仅只轻镧系元素和钇,而重镧系元素流过柱不被吸附。则将稀土元素分成二组或二组以上。再采用(EDTA)不同浓度的溶液,调整不同的pH值。将吸收在柱上的阳离子进行洗脱,逐步分离各组中的元素。

此外在制备化学纯的铂族金属方面,络合物化学也起着很大的作用。

二、在浮选工业中的作用:

利用络合剂作某些金属矿物的捕收剂。如丁二酮二肟可作镍和铜的硫化矿物的捕收剂。若能大量使用丁二酮二肟时,也可用于直接浮选铜的氧化矿。

络合物也被用作浮选的抑制剂。如氰化物(如氰化钠,氰化钾等)及其络盐是多种有色金属硫化矿的抑制剂,常用于多金属硫化矿的优先浮选。

例如,铅锌矿的优先浮选过程是:在中性矿浆中,加入少量的氰化物,生成 $\text{Zn}(\text{CN})_2^{2-}$ 络离子,而锌被抑制。铅则不与 CN^- 作用,即不能生成稳定的氰络合物而被选出。

§1—3 络合物的发展方向

络合物化学在今天正在以一日千里的速度向前发展着。建国以来我国科学工作者在党

的领导下已经从无到有地开辟了络合物化学的研究领域。科学研究机关、产业部门、以及许多高等学校都在进行着有关络合物化学的研究工作。十多年多完成了不少研究项目。其中对溶液中的络合物研究较为突出，发现了一些新的络离子，提出了溶液中的络合作用和吸附作用相类似的理论等等。此外关于络合物在分离稀有元素方面的应用，在分析化学方面的应用，以及络合物的晶体结构等方面的研究，都取得了显著的成绩。在目前进行的研究工作中，以下两个方面引起了广泛的注意。

I. 对络合物的本质，组成及稳定常数的研究。

到目前为止，在这方面的的工作虽然有些基础，但现有资料远远不能满足需要。就以稳定常数为例，收集的常数数据还远远不能满足选择分离和分析条件的需要。尤其是溶剂性质和离子强度的改变，对络合物常数的影响很大。只有掌握了它们之间的内在规律性，稳定常数才具有现实意义。特别对下列三方面的发展具有重大意义。

a. 核燃料铀的络合物化学：在铀矿的提炼过程中，消耗化学药品的量非常巨大。所以铀矿提炼的工艺流程的改进，具有很大的经济意义。在铀的提纯，回收，与钍的裂变产物的分离的过程中，广泛使用溶剂萃取和离子交换法。结合这二种方法，开展铀及需要与铀分离的元素的络合物化学研究是一项重要任务。

b. 钍及稀土元素的络合物化学方面。钍是最重要核燃料之一。稀土元素在合金钢和原子能技术中的用途，现在有很大的发展。分离提纯这些元素，需要广泛使用络合物化学的知识。所以这些元素的络合物化学，亟需要大力加以研究。

c. 锆、钨、铌、钽、锿、钨、铼、钨、钨、铁等稀有和我国丰产元素的络合物化学，以及铜系元素的络合物化学。

II. 有关络合物结构的研究和理论：

关于络合物的结构，必须从各方面，例如偶极矩的测定，磁化率的测量，光谱，X射线，电子衍射等方面加以研究，互相补充，才能得出比较全面而正确的结论。兹提出下列两个方面进行研究：

a. 用量子力学等方法研究络合物中化学键的理论。

b. 研究溶剂萃取和离子交换的机构（这是与络合物化学紧密联系的问题），寻求新的，有效的选择性高的，稳定的萃取剂和离子交换剂。

第二章 絡合物的結構理論

§ 2-1 維爾納配位學說

絡合物的形成，远在1798年即有发现。此后类似现象越来越多。霍夫曼，布路斯特留德等都发表了不同的见解，来解释这些现象和生成这一类的化合物的结构问题，但都不完整，各有缺点。直到1891年维尔纳发表了配位学说，这个问题才基本上解决。

依照维尔纳的配位学说，在任何络合物的分子中，有一个叫做络离子形成体的带正电荷的离子，占据在中心的位置，通常也叫做中心离子。在直接靠近它的周围，配置着（或者说配位着）一些配位粒子（也称配位体）的负离子，或中性分子。这些配位粒子与中心离子构成络合物的内配位层或称内界；不在内配位层里的其它离子，距中心离子较远，构成外配位层（或称外界）。

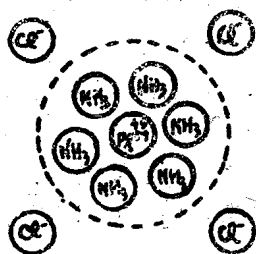


图 2-1 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 的结构图

图 2-1 是络盐 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 的结构图，其中 Pt^{4+} 是络离子形成体， NH_3 是配位粒子。在外配位层的是 Cl^- 离子。

在有些络合物中，络离子形成体是中性的原子。例如在四羰基镍， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中就是如此。其中络离子形成体是 Ni 原子。

在写络合物的化学式时，把络离子形成体和配位粒子一起写在方括号内以区别于外配位层的离子。在方括号内的就是络离子。

在外配位层的离子和中心离子距离较远。彼此间联系比较弱。在溶液中外配位层的离子就电离出来而显示它的固有的性质。例如在 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 溶液中， Cl^- 全部电离出来。相反地内配位层的离子或分子（配位粒子）和中心离子一般结合得比较牢固。在溶液中或者不能电离出来，或者只能部分的电离出来。例如在 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中， $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 实际上完全不电离，而在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶液中， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 则部分地电离出 Cu^+ 和 NH_3 分子。

络离子的电荷等于中心离子的电荷与配位粒子的电荷的代数和。例如 Pt^{4+} 和 6 个 NH_3 生成的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ 的电荷为 $+4 + 6 \times 0 = +4$ ；而 Fe^{3+} 和 6 个 CN^- 生成的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的电荷为 $+3 + 6 \times (-1) = -3$ ； Fe^{2+} 和 6 个 CN^- 生成的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的电荷为 $+2 + 6 \times (-1) = -4$ 。整个络合物是电中性的，因此络离子的电荷也可以从外配位层离子的电荷来决定，从而也决定了中心离子的电荷。例如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 中外配位层有 4 个 Cl^- ，所以 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ 的电荷为 $+4$ 。已知 NH_3 为电中性，所以中心离子 Pt^{4+} 的电荷为 $+4$ 。又如在 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中外配位层有 3 个 K^+ ，故 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的电荷为 -3 。已知 CN^- 的电荷为 -1 ，所以中心离子 Fe^{3+} 的电荷为 $+3$ 。

在络合物的组成中，究竟哪些离子松弛地处于外配位层，或是紧密地结合在内配位层，可应用特征性的化学反应或物理化学方法予以检定。例如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 溶液中加 AgNO_3 溶液，可以使全部 Cl^- 离子沉淀为 AgCl ，以强碱处理或稍加热（勿加剧烈），却无 NH_3 气放出。理由很简单， Cl^- 离子在外配位层，和一般氯化物的氯离子一样，而氨分子却在內配位层，和 Pt 紧密地结合在一起，具有一定程度的热稳定性。络合在内配位层的氯就不同于氯化物

的氯离子。如在 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ 等絡合物的溶液中加入 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 沉淀中氯离子含量, 只相当于 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ 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 沉淀中則只相当于它含氯总量的四分之一。

克分子电导的大小是維尔納配位学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 Δ_{1024} (稀度为 1024 升溶液中含 1 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 Δ_{1024} 約在 235—273 姆欧之間。对于 AlCl_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等离解为 4 个离子的化合物, Δ_{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 Δ_{1024} 高达 523—558 姆欧。

上述的化学反应, 以及克分子电导, 不仅借以判明絡合物的組成, 更重要的是对于奠定絡合物化学基础的配位学說, 提供了实验的根据。但是这些方法, 必須先使形成的絡合物从溶液中析离出来后, 才能应用一証明那些分子或离子是处于內配位层的配位体, 它們和中心离子形成絡离子的价数等等, 此外还有其他物理化学方法, 在溶液中即可証明絡离子的存在, 并可研究它們的組成。这些方法当在介紹絡合物稳定常数的測定时加以討論。

在絡合物中与中心离子相結合的构成內配位层的中性分子和离子总数叫做絡离子形成体的配位数。例如在 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 中 Pt^{4+} 的配位数为 6。在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中, Cu^{2+} 的配位数为 4; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 中 Ag^+ 的配位数为 2 等等。在絡合物化学中配位数是一个重要概念。它和化合价一样是原子或离子的基本性質。

配位数的行为, 大致和化合价相似。我們知道, 有許多元素有着可变的化合价。一个元素的化合价, 不仅决定于元素的本性, 而且也可能和与它相作用的物質, 和发生反应的条件有关。

所有这些情况也基本上可应用于配位数, 有些离子有着实际上不变的配位数。例如 Co^{3+} , Cr^{3+} , Ir^{3+} , Pt^{4+} , Pd^{4+} 等离子的特征的配位数是 6, Pt^{2+} , Au^{3+} 等离子的配位数也是实际上不变的, 等于 4。

对于大多数其他离子而論, 一般說来配位数是可变的。既决定于中心离子的性質, 也决定于配位粒子的性質。在許多情况中也可看到配位数和温度的关系。

下面是具有可变配位数离子的例子: Cu^{2+} 的配位数有 3, 4, 6 三种, 其中配位数为 6 的絡合物极不稳定; Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的配位数也是 3, 4, 6。其中配位数为 6 的絡合物比相应的 Cu^{2+} 的絡合物稳定得多。 Ag^+ 最常表現的配位数为 2 和 3。值得注意的是, 即使在可变的情况中配位数通常不超过 6, 并且 6 是最常見的配位数。此外最常遇到的配位数是 4, 然后是 3 和 2。更不常見的是 5 和 7。

在配位数可以变更的情况下, 配位数的大小和中心离子及配位粒子的半径及电荷数有关; 对于同一个中心离子来說, 配位数随着配位粒子半径的增大而减小。例如 Al^{3+} 和 F^- 可以形成 $[\text{AlF}_6]^{3-}$, 显示配位数等于 6; 但它和半径較大的 Cl^- , Br^- , I^- , 就只有形成 $[\text{AlX}_4]^-$ 而显示它的配位数等于 4。对于相同的配位粒子来說, 中心离子的体积越大, 配位数越大。如 Al^{3+} 和 F^- 可形成 $[\text{AlF}_6]^{3-}$, 配位数等于 6, 而体积較 Al^{3+} 小的 B^{3+} , 只能与

F^- 形成 $[PF_4]^-$ ，配位数等于4。但在另一方面，中心离子越大，它和配位粒子间的引力越弱，因而限制了配位数的增大，使它不能达到最高限度的配位数。因此，当中心离子的半径增大时，实际上观察到的是配位数或者增加或者减小，一直到中心离子丧失了形成络合物的本领(对给定的配位粒子而言)。

中心离子电荷的增加，有利于配位数较高的络合物的形成。配位粒子电荷的增加，增强了它们相互之间的斥力，配位数就会相应的减小。

此外，配位数的大小还和中心离子和配位粒子的外电子层的结构有关。这些将在对形成络合物的价键——配位键的本质了解后再加以研究。

§ 2-2 络合物的命名

络合物的组成比较复杂。因此，它的命名比较简单化合物困难。在命名时一般都是以配位体(配位粒子)放在前面，有不同配位体存在时，以酸根离子的配位体放在前面，中性分子的配位体放在后面，然后用“合”字和络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并注明它的价数。例如 $[FeCl_6]^{3-}$ 命名为六氯合铁(Ⅲ)离子。 $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ 命名为二氯四氨合钴(Ⅲ)离子。配位体中有两种中性分子存在时，一般以原子数比较多的分子放在前面，比较普通的分子放在后面。例如 $[CoEn(NH_3)_2 \cdot H_2O \cdot NO_2]^{2+}$ 称为硝基乙二胺二氨一水合钴(Ⅲ)离子。络离子的价数如前所述可以从中心离子的价数和配位体中酸根的总价数求得。络合物 $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ 称为二氯四氨合钴(Ⅲ)氯化物。 $[Cr(NH_3)_6](SO_4)_3$ 称为六氨合铬(Ⅲ)硫酸盐。亦有主张以“氯化”和“硫酸”放在这两个名称之前，称为氯化二氯四氨合钴(Ⅲ)和硫酸六氨合铬(Ⅲ)。这是符合于简单化合物的命名原则的。但对于络合物，称为氯化物和硫酸盐比较清楚。同样 $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ 应命名为四硝基二氨合钴(Ⅲ)钾盐。但在有些例子中亦可用习惯上常用的名称。如 $K_4[Fe(CN)_6]$ 称为亚铁氰“化”钾。 K_2PtCl_6 称为氯铂“酸”钾。依据上述原则，应该依次命名为六氰合铁(Ⅱ)钾盐和六氯合铂(Ⅳ)钾盐。这是络合物命名的简单介绍。至于更复杂的螯合物，多酸，络合物的异构体等等应如何命名，当分别在讨论各该络合物时提出。

§ 2-3 络合物的几何异构和水合异构现象

维尔纳配位理论除把配位数等新的概念引入无机化学中外，还引入了立体的概念。配位数为6的络合物可分为六氨型 $[MA_6]^{n+}$ (A代表中性分子如 NH_3 ， H_2O 等配位基)，一酸基五氨型 $[MA_5X]^{(n-1)+}$ (X代表配位酸基，如 Cl^- ， Br^- ， CN^- ， SCN^- 等)，二酸基四氨型 $[MA_4X_2]^{(n-2)+}$ 等等。它们的空间结构，都是正八面体。以二酸基四氨型络合物为例， $[MA_4X_2]^{(n-2)+}$ 或 $[MA_4XY]^{(n-2)+}$ ，X和Y代表两种不同的一价酸基。假使它们的



图 2-2 平面六角形和三角棱晶形

构型是平面六角形或三角棱晶形，則應該有三种异构体，即 2 个 x (或 x 和 y) 占有 1, 2; 1, 3; 1, 4 三种不同异构体：

假使它們是八面体构型，則仅有順式 (2 个 x 或 x 和 y 占有 1, 2; 1, 3; 1, 4; 1, 5 等邻接的位置) 和反式 (占有 1, 6; 2, 4; 3, 5 相对位置) 两种异构体。

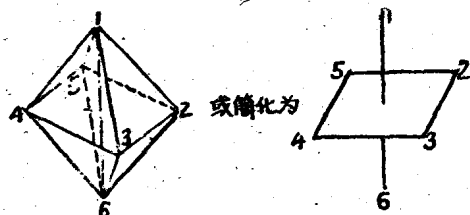


图 2—3 八面体构型

三酸基三氨型 $[\text{MeA}_3\text{X}_3]^{(n-3)+}$ 的络合物亦有如下图所示的两种异构体。

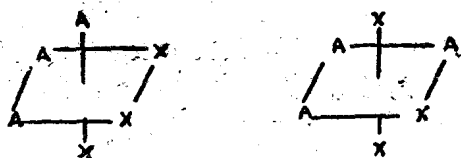


图 2—4 三酸基三氨型 $[\text{MeA}_3\text{X}_3]^{(n-3)+}$ 的两种异构体。

四酸基二氨型 $[\text{MeA}_2\text{X}_4]^{(n-4)+}$ 络合物与 $[\text{MeA}_4\text{X}_2]^{(n-2)+}$ 相同。如系八面体构型，应仅有反式和順式 (这里的反式和順式，是以 2 个 A 所占的位置为依据的)。实验証明，这几种类型的络合物，仅有反，順式两种异构体，因此八面体为配位数等于 6 的络合物的唯一的空間构型。

配位数为 4 的络合物一般都可分为四氨型， $[\text{MeA}_4]^{n+}$ ，一酸基三氨型 $[\text{MeA}_3\text{X}]^{(n-1)+}$ ，二酸基二氨型 $[\text{MeA}_2\text{X}_2]^{(n-2)+}$ ，三酸基一氨型 $[\text{MeAX}_3]^{(n-3)+}$ 及四酸基型， $[\text{MeX}_4]^{(n-4)+}$ 。

配位数为 4 的络合物有两种可能的空間结构，即平面正方形和四面体。在平面正方形的结构中，配位体位于正方形的四角。络离子形成体位于正方形的中心。在四面体的结构中配位体位于四面体的四角，而络离子形成体位于四面体的中心。例如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 有順式和反式两种不同的结构，則它的空間构型肯定不是四面体而是正方形结构。



假如它是四面体结构，就不会有順式和反式结构的可能了。

一酸基三氨型的络离子除 Me 为 Pt 的络合物外，在其它金属中还不能确定有一类络离子的存在。

二酸基二氨型的络合物很多。

属于三酸基一氨型的络合物并不多。如对于二价离子来说，应该是 1 个 1 价络合阴离子。例如 $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ， $\text{K}[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ 等。由三价的中心离子形成中性的 $[\text{MeAX}_3]$ ，如 $[\text{Sb}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ， $[\text{BNH}_3\text{F}_3]$ ，等。这一类中性络合物在水溶液中亦可能发生一定程度的变化，并不一定能保持它的非电解质性质。

属于四酸基型 $[\text{MeX}_4]^{(n-4)+}$ 的络合物最多, Me大多数是二价离子, 因此它们形成的络合物都是 $[\text{MeX}_4]^{n-}$ 型二价络合阴离子。Me为三价离子时, 就形成了一价络合阴离子。

配位数为3的络离子, 一般具有三角锥形的结构。中心离子处在三角锥形的顶角上。较少见的是平面三角形排布(中心离子在三角形的中央)。

配位数为2的络离子相当于下面的排布:



它的特殊情况是直线型($\alpha=180^\circ$)的排布。

在实际工作中, 用于分离络合物几何异构体是在酸或液体氨等条件下进行的。因此, 有必要对八面体络合物在取代反应中的分子重排现象加以研究。它包括有两种反应过程, 将导致不同的异构体: 一种是“解离”过程, 一种是“置换”过程^①。如图 2—5 所示为 $[\text{Me}(\text{AA})_2\text{AX}]$ 与 Y 反应时的“离解”过程(AA代表 En 及它的衍生物等配位基)。通过四方锥形的中间产物(亦称反应过程中的活化状态), 即得反式 $[\text{Me}(\text{AA})_2\text{AY}]$ 。若中间产物的结

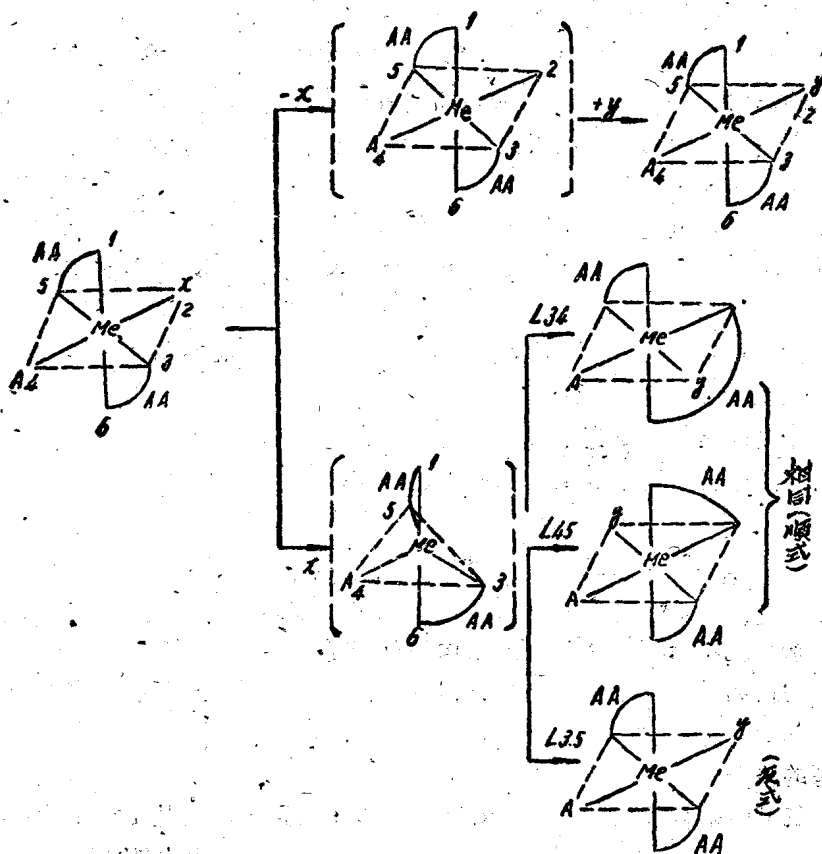


图 2—5 反应 $[\text{Me}(\text{AA})_2\text{AX}]$ 的“离解”过程

①参考: Ba-salo, Stone and pearson, J. Am. chem. SOC. 75, 819, 1953.

构为三角双锥形，则产物为顺、反式的混合异构体。 y 趋近四方锥形时，占有角度最大的位置与 1, 3, 6, 5 平面垂直。占有 X 的原来位置而保持反式异构体。在三角双锥形中， $\angle 3Me4$, $\angle 3Me5$, 及 $\angle 4Me5$ 都同样是 120° 。趋近 $\angle 3Me4$ 及 $\angle 4Me5$ 即得顺式产物，趋近 $\angle 3Me5$ 即得反式产物。

$[Me(AA)_2AX] \cdot 5y$ 间的取代反应如系“置换”过程，如图 2-6 所示， y 从左或右趋近 $[Me(AA)_2AX]$ 并键合上去，形成 7 个键的中间产物，然后放掉内界的 X 而得顺或反式异构的产物 [En 代表乙二胺]。所谓从左或从右，是以 1, 3, 6, 5 平面为界。顺式

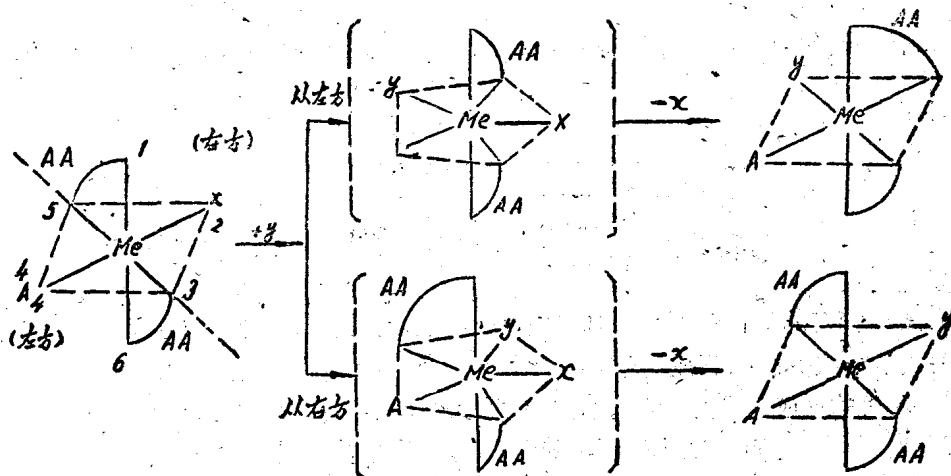


图 2-6 反式 $[Me(AA)_2AX]$ 的“置换”过程

$[Me(AA)_2AX]$ 与 y 的取代反应，亦可作同样推论：反应产物中顺、反式的百分率可作一估计（表 2-1；但表中所列的百分率仅系理论值。其它如空间位阻，配位体的诱导影响等重要因素，并未考虑在内）。

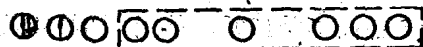
表 2-1 $[Me(AA)_2AX]$ 取代反应所得顺、反式产物百分率的估计

	离 解 过 程				置 换 过 程			
	四 方 锥 形		三 角 双 锥 形		从 左		从 右	
	顺 式	反 式	顺 式	反 式	顺 式	反 式	顺 式	反 式
反式 $[Me(AA)_2AX]$	0	100	66.6	33.3	100	0	0	100
顺式 $[Me(AA)_2AX]$	100	0	66.6	33.3	66.6	33.3	100	0

取代反应究竟是属于形成 5 个键的中间状态的“离解”过程，还是形成 7 个配位键的中间状态的“置换”过程，决定于中心离子的电子结构，络合物的轨型（内轨型或外轨型）以及取代基亲核能力的强弱等因素。“置换”过程中要求内轨型络合物的中心离子空出一个 d 层轨道来，接受取代基的电子对。这样就有可能形成 7 个配位键的中间状态。但是中心离子具有 3 个或 3 个以上的 d 层电子时就和不足 3 个 d 层电子时有所不同。例如 Cr^{3+} 有 3 个 d 层电子，一般形成 d^2sp^3 键型的络合物：



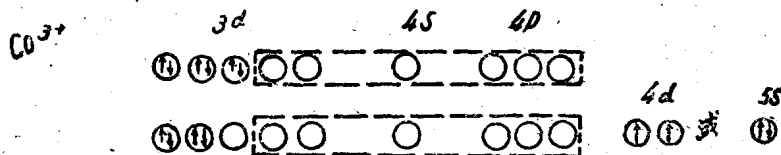
要它空出d层容纳取代基的电子对，就必须使它原有的电子成对，



或使一个电子激发到4d或5s，

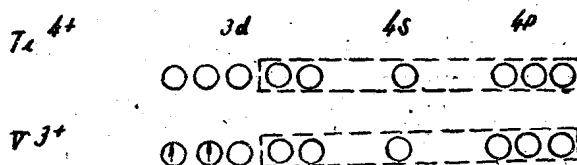


Co^{3+} 的内轨型络合物，就必须将它的2个3d电子激发到4d或5s，



这样，就必须要有较高的活化能，因此它们进行的取代反应，通常是“离解”过程。只有取代基 y 具有较强的亲核能力时①（反应的进行也比较慢时则是“置换”过程），例如 $[\text{Co}(\text{AA})_2\text{Cl}_2]^+$ 的 Cl^- 为 H_2O 取代的反应，是“离解”过程。顺式 $[\text{Co}(\text{En})_2\text{Cl}_2]^+$ 在甲醇溶液中进行的取代反应，可以是“离解”，也可以是“置换”过程，决定于取代基 y 的亲核性质。

V^{3+} ， Ti^{4+} 等的内轨型络合物在取代反应中就倾向于形成7个配位键的中间状态，然后再脱掉一个被取代的配位体。因为它们的d层电子不足3个，甚至没有d层电子，有空位容纳取代基 y 的电子对，并不需要多大的活化能，很自然地进行置换反应。



因此，中心离子具有3个或3个以上的d层电子，它的内轨型络合物(d^2sp^3)是比较“安定”的。d层电子在3个以下，则形成了“不安定”的内轨型络合物。这里的“安定”和“不安定”是指它们进行取代反应的难易说的。“安定”的内轨型络合物，仅能慢慢地进行取代反应，尤其是置换过程，更是如此。反之就进行得较快。对于外轨型来说，一般的如金属离子 Fe^{2+} ， Mn^{2+} ， Co^{2+} ， Cd^{2+} ， Hg^{2+} ， Al^{3+} ， Ga^{3+} ， In^{3+} ， Tl^{3+} 等，都是比较“不安定”的。非金属或类金属的卤合络离子或分子是比较“安定”的。例如： $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ， $[\text{PF}_6]^-$ ， $[\text{AsF}_6]^-$ ， $[\text{S}_2\text{Cl}_6]$ ， SF_6 。 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 的水解反应进行得快。 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ， $[\text{PF}_6]^-$ ， SF_6 虽然和 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 具有相同的电子结构，但是它们的水解速度，随着中心原子价数的增加而减低。中心离子的价数越大，键的共价性越占优势。不论它进行的是先放掉一个配位体的“离解”过程，还是取代基先配位上去，然后脱掉被取代的配位体的“置换”过程，都需要较大的活化能。进行的

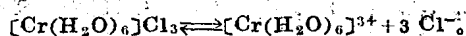
① 参考：Brown and Ingold, I. chem. Soc, 1953, 2680.

速度，就相应的比較慢了。

凡何异构体具有不同的顏色，使用离子交换树脂，可以使它們分离，如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 的順反式异构混合物，通过离子交换树脂，反式异构体比較容易被淋洗出来。至于几何构型和顏色，晶形，可燃性，溶解度等物理性質之間的关系，則在个别的情况下虽然异构絡合物可能表现出很大的差别，但是一般是存在某种規律性的。如維尔納早已指出，在大多数的情况下，順式异构体表现出更大的可燃性(假若它們一般都能熔化的話)，更大的溶解度和更深的顏色。当然这种經驗規律不可避免地有許多例外。

以上各种类型的結構是用一系列的研究确定的。如从化学反应的研究，和用物理化学方法对絡合物偶极矩的測定，电导的測定，以及近代測定結構的方法如 X-射綫 的方法磁矩的測定等。

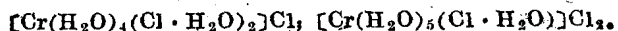
在絡合物中除了上述的异构現象外，还有水合异构現象。此种异构現象的典型例子是六水合三氯化鉻 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。这种化合物，已知有三种构型。其中有一种是显灰兰色，溶于水显紫色。这种絡合物实验証明就是氯化六水合鉻 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 。它在水溶液中依下式而电离为离子：



此种盐的克分子电导率和完全离解为四个离子的化合物的电导率的区别很小。 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 中的氯，在冷时可以全部为硝酸銀所沉淀。

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的其他两个构型与它的区别，首先是当这两个盐溶解时，它們都产生綠色溶液。但这两种綠色溶液的性質并不相同：其中一种在溶液中用强酸酸化后，在冷时加硝酸銀，仅能沉淀出化合物中三分之一的氯。另一种綠色溶液，在同样条件下加硝酸銀，能沉淀出此化合物中 $\frac{2}{3}$ 的氯。根据以上反应以及某些其它的資料，認為前一种綠色溶液中的水合物应为 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，另一种水合物則应为 $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

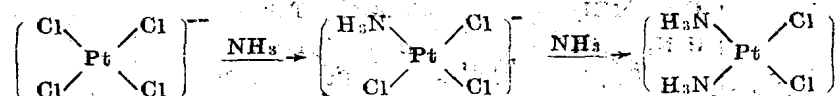
关于多余水分子的功能問題，还未得到彻底的解决。借双分解反应由水合物 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可以得到許多与其它阴离子所成的衍生物。这些衍生物中也含有两个多余的水分子。根据此点，維尔納認為可作出如下的假設，即这些水分子通过非离子鍵的氯离子而与中心离子相結合，如下列形式：



这样的假定在原則上是可能的，但需要更进一步的証明。

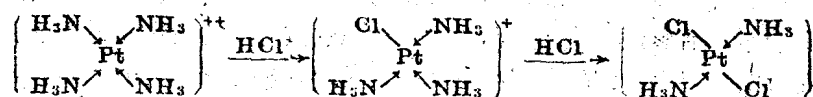
§ 2-4 反位效应

卤素合二价鉑絡离子 $[\text{PtX}_4]^{2-}$ 中 X 被氨或胺 A 取代的过程頗耐人寻味。皮朗克以氨取代 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 中的 Cl，获得了順式二氯二氨合鉑(Ⅱ)。这个反应过程如下：

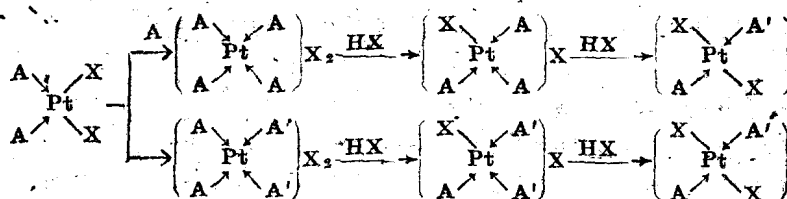


注意第二个 NH_3 取代的，是和第一个 NH_3 邻位的 Cl，而不是对位的 Cl。因此，产生了順式的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 。当其他卤素合二价鉑的钾盐 $\text{K}_2[\text{PtX}_4]$ 和氨或它的衍生物 (A) 反应时，亦得相应的产物順式 $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ 。順式 $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ 和更多的 A 反应时，可得 $[\text{PtA}_4]\text{X}_2$ ，例如順式 $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ 溶解于过量的氨水，即生成 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 。当 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 和浓盐酸共热

以除去氨时, 结果并不能恢复原来顺式, 二氯二氨合铂(Ⅰ)。第一个 NH_3 被 Cl 取代而成 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ 后, 第二个被取代的 NH_3 是处于与 Cl 对位的 NH_3 。因此, 产生了反式二氯二氨合铂(Ⅰ):

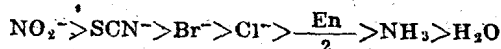


亦就是 HX 和 $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ 或 $[\text{PtA}_2\text{A}'_2]\text{X}_2$ 反应时, 两个处于对位的 A 或 A' , 从内界“分离”出去——“交叉分离”:



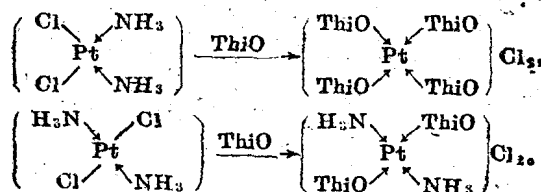
式中的 A , A' 代表 NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, Py , NH_2OH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 等借 N 与 Pt 络合的中性分子。上述的从顺式 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 转变为反式 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 。只是其中一个典型的范例而已。

切尔纳耶夫总结了許多实验结果之后, 在1926年即提出“反位效应”的理论。他认为在配位络合物的内界(内配位层)中, 配位体和中心原子之间的键往往受到“处于对位的配位体”的影响而减弱或松弛。这种处于对位的配位体具有减弱或松弛对位配位键的能力(反位影响)。各种配位体减弱对位配位键的能力大小不一。切尔纳耶夫曾把常见的配位体依其反位影响或反位活泼性依次减弱排成如下的顺序:



酸基的反位影响较中性分子为强。在 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ 转变为 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 的过程中, 由于内界中三个 Cl 和 Pt 之间的键强弱不同, 在与 NH_3 对位的 $\text{Cl}-\text{Pt}$ 键比较强, 其他两个与 NH_3 相邻的 Cl , 因相互发生的反位影响而使它们和 Pt 之间的键显得较弱。因此, 所得 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 中的 2 个 NH_3 处于邻位而成顺式异构体。

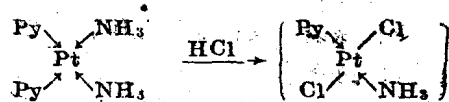
在顺式 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 中的两个 NH_3-Pt 键由于对位 Cl 的影响, 应该比反式 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 中的 NH_3-Pt 键为弱。如硫脲(以 Thio 代表)可以取代顺式异构体中的 NH_3 而不能取代反式异构的 NH_3 。



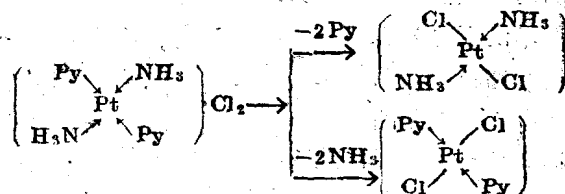
这是有名的库尔纳科夫反应。在其他 $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ 型络合物和硫脲反应时, 亦可得类似的结果。因此硫脲反应可借以鉴别顺式或反式异构体。

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 转化为 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 的过程中, Cl 先代出一个 NH_3 , 同时减弱了对位的

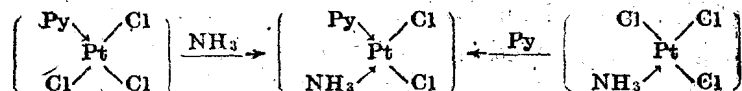
NH_3 -Pt键, 因此又代出了对位的 NH_3 而形成了反式 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 。顺式 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]^{2+}$ 与浓盐酸共热后, 亦仅能制成反式的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{PyCl}_2]$ 。



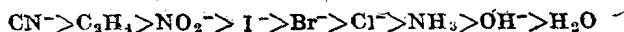
反式 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]^{2+}$ 与浓盐酸共热后生成反式 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 和反式 $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$ 两种产物, 亦验证了Cl的反位影响。



如欲制取顺式的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{PyCl}_2]$, 可以从 $[\text{PtPyCl}_4]^-$ 或 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 开始, 分别和 NH_3 或 Py 反应即得。在这些反应过程中亦反映了切尔纳耶夫的反位效应。



配位体反位活泼性的顺序, 依据秋尔科夫(Чурков)等的总结, 作出如下的排列,



在上述许多有关二价铂络合物的反映中, 到处体现了反位效应的重要性。切尔纳耶夫的反位效应学说, 可以说是维尔纳配位学说的具有重大意义的补充。格林贝克(A. A. Гринберг)首先试用配位体的极化概念以解释反位效应。他认为一个配位体如具有比其它三个配位体更大的极化能力时, 整个络合物的负电荷中心将发生位移, 结果, 使处于反式的配位体容易“脱落”。涅克拉索夫从中心原子的诱导偶极这一概念出发, 提出了更进一步的解释。

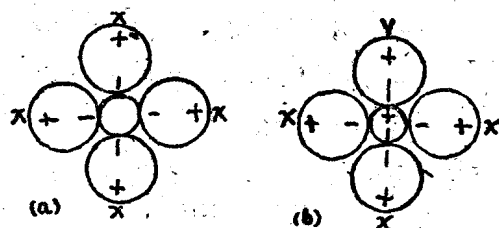


图 2-7

在正方形空间构型的配位数为四的络合物中, 如四个配位体相同(图2-7a, 四个配位体都是X), 则在中心离子的影响下, 各配位体由于感应而产生的“诱导”偶极也相同。它们与中心离子之间的联系强度也不彼此。在这样条件下, 中心离子不形成偶极(各方极化的程度相等), 仍保持它的各向同性的电场。如有一个X为Y取代, 由于Y的极化性质不同于X, 中心离子就形成了偶极。如Y和X的极化性质差别较大, 同时如中心离子又很容易变形, 则中心离子形成了较大的偶极。Y和中心离子间的相互极化大于X和中心离子间的相互极化时, 中心离子就形成了如图2-7b所示的偶极(+极接近Y, -极接近X), 如