

高等学校教学用书

絡合物化学概要

A. A. 格林貝克著

高等教育出版社

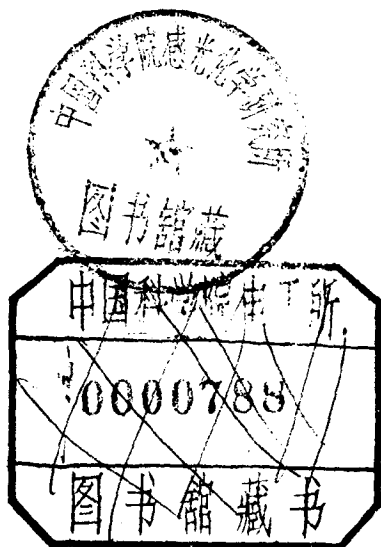
54.46
3

高等学校教学用书·



络合物化学概要

A. A. 格林貝克著
申泮文 王繼彰 馬維譯



高等教育出版社

本書系根据苏联國立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的格林貝克 (А. А. Гринберг) 著“絡合物化学概要” (Введение в химию комплексных соединений) 1951年第二版譯出。原書經苏联高等教育部審定为高等学校化学系各專業適用的教学参考書。

著者 (苏联科学院通訊院士) 於1946年曾因本書的第一版榮獲斯大林獎金二等獎。

参加本書翻譯工作的为南开大学化学系無机化学教研組申泮文、王繼彰及馬維。

絡 合 物 化 学 概 論

A. A. 格林貝克著

申泮文 王繼彰 馬 維譯

高 等 教 育 出 版 社 出 版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

書號 13010·198 開本 850×1168 1/32 印張 15 13/16 插頁 4 字數 411,000

一九五六年十二月上海第一版

一九五六年十二月上海第一次印刷

印數 1—11,000

定價 (3) 年 2 20

目 錄

再版序	7
引 論	9
第一章 六氨合、五氨合及四氨合等型的化合物	23
1. 測定絡离子組成及絡鹽电离类型的方法	23
2. 六氨合型的絡合物及其类似物	36
3. 一酸基五氨合型化合物	43
4. 二酸基四氨合型化合物	61
第二章 配位理論	75
1. 在配位理論以前的絡合物領域中理論概念的發展史	75
2. 主价与副价	84
3. 配位数	90
4. 配位数与副价間的关系, 加合產物与插入產物	95
5. 取代基的配位容量	98
6. 絡合物的組成和酸根功能之間的关系	104
7. 絡合物的命名法	109
8. 配位数的立体說明	113
第三章 八面体模型的立体化学的推論	120
1. 几何異構現象	120
2. 旋光異構現象	125
3. 絡合物的旋光活化法	138
4. 絡合物的組成及其旋光能力之間的关系	141
5. 旋光活性絡合物在溶液中的变化	146
6. 測定配位数为 6 的几何異構絡合物構型的方法	156
第四章 配位数为 6 的三氨合、二氨合、一氨合及六酸基合等型絡 合物	169
1. 三酸基三氨合型化合物	169
2. 四酸基二氨合型化合物	177
3. 五酸基一氨合型化合物	184

4. 六酸基絡合物	188
第五章 配位数为 4 的絡合物	199
1. 二价鉈衍生物的簡短概論	199
2. 二价鉈化合物異構現象的本性	211
3. 配位数为 4 的其他元素的化合物	227
4. 配位数为 4 的絡合物的立体化学概論	239
第六章 絡合物的配位異構現象、水合異構現象以及其他类型的 異構現象	244
1. 配位異構現象	245
2. 配位聚合現象	248
3. 水合異構現象	251
4. 离子位变異構現象	253
5. 鹽異構現象	254
6. 价異構現象	256
第七章 絡合物生成力的本性	259
1. 緒論	259
2. 静电作用概念	262
3. 極化概念	275
4. 絡合物的热穩定性	285
5. 多鹵化物形的絡合物	288
6. 建立在共价鍵(同極鍵)学說基础上的各种概念	290
第八章 配位团之間的相互影响	316
1. 關於異構体在性質上的区别	316
2. 反位-影响規律	318
3. 關於絡合物的内界重排	336
第九章 絡合物的酸碱性与氧化还原性、在絡合物溶液中的平 衡	340
1. 酸碱性	340
2. 氧化还原性	356
3. 在絡合物溶液中的平衡	375
第十章 几类特殊的絡合物	395
1. 多核絡合物	395
2. 内絡鹽	405
3. 同多酸与雜多酸	427

4. 超絡合物	437
第十一章 元素生成絡合物的本領与它們在 Д. И. 門捷列夫周 期系中位置的关系之概述	445
零族	446
第 I 族	447
第 II 族	450
第 III 族	456
第 IV 族	463
第 V 族	468
第 VI 族	472
第 VII 族	477
参考文献	481
人名对照表	500
索 引	503

關於本書翻譯名詞的一點說明

按照科学院編譯局無機化學名詞審查小組所訂“無機化學物質命名原則草案”的規定，絡合物的命名法中是以“絡”字为介字的，即这类化合物都称之为“某絡某”。另外，这个草案把分子間化合物嚴格区分为：絡合物，分子加成化合物及复鹽三大类，而后二类化合物在命名上是以“合”字为介字的。譯者在最后定稿时，曾企圖按照上述規定重新審訂譯文，但遭遇到很多困难，主要是照上述命名法修改譯稿后，發現与原書的語气及精神均大有違背，后來不得不重新修改，現在本書中是採取“合”字作为介字，这一点對於“無機化學物質命名原則草案”的規定未能嚴格遵守，是一个缺点，需要簡單地做一說明。

本書著者把絡合物的生成看作是一个自然界中廣泛存在的現象，因而把所有的分子間化合物都看成是絡合物，即把复鹽、分子加成化合物、同多酸、雜多酸等等都統一地列为絡合物。这一点正是掌握了辯證唯物主义原則的苏联学者的一种正确的表現，他們把各种形式的絡合物看成是彼此有廣泛联系的物質，把它們当作統一的整体來研究。为了保持原書中的这种廣泛定义的精神，在命名法上就要求对这些化合物用相同的介字（以表示不同形式之間並無本質上的区别，而是同一类化合物）。譯者又依照絡合物是分子化合物（譯本第 13 頁）这一定义，最后採用“合”字作为这一类化合物的統一介字。

另外还可提起一个原因，“絡合物”已經用“絡”字为名詞，若再採用“絡”字为介字，那么這本書里將出現过多的“絡”字，對於閱讀上恐怕也是令人感覺不愉快的。尚有許多其他的原因，在这里不再做更多的說明，讀者可在字里行間自己進行考查。当然，由於譯者水平的限制，全書的翻譯質量，名詞術語的採用还是很不完美的，希望讀者們多多提出批評和意見，以便在再版时加以修訂。

譯者

再版序

自本書的初版以來(1945年),絡合物化學的領域大大的被擴展了,尤其是由於蘇維埃學者的勞動。

有鑑於此,著者需要在本書中引入許多重要的補充。

在第一章中增加了關於物理化學分析法的描述,這些方法不需將絡合物自溶液中析出即能確定絡合物的組成。

在第二章中根據 И. И. 切爾納也夫(Черняев)的工作提供了新的絡合物命名法。這種命名法不僅能表示出絡合物的組成,並且也能表示出絡離子的立體結構。

重新改變了並着重地補充了關於絡合物生成力的本性的一章。

在第八章“關於配位團的相互影響”中,對於反位影響現象的應用與說明提供了,並批判地比較了新的數據。

第九章經加以有力地改編和補充。特別是關於“氧化還原性”和“在絡合物溶液中的平衡”等節。

第十一章經完全重新改編。在這一章中嘗試着來比較元素生成絡合物的本領與它們在 Д. И. 門捷列夫週期系中的位置。

在敘述記實材料時,著者引用了近年來由 И. И. 切爾納也夫院士和他的學生們在立體化學中的重要研究工作、基輔學派(Киевской школы)絡合物專家們在物理化學方面的研究工作、並且也提及了關於絡合物的能量方面的研究工作。

遺憾的是,在這本再版書中還不能夠把正在蘇聯勝利發展着的特殊分支,即絡合物的晶体化學和熱化學寫為獨立的章節。

這一缺陷,在某些程度上可以被最近出版的 Б. Ф. 奧爾芒特

(Ормонт) 的著作中的丰富材料所弥补, 在最近的將來, 或許可以被 Г. Б. 博奇 (Бокпй) 和 Н. Б. 雅奇密尔斯基 (Яцмирекий) 的專論所补充。

著者热望讀者能提供批評的意見, 以使著者能在將來修正本書中某些不妥善之处。

此外, 著者謹对給本書原稿提出的批評——И. И. 切尔納也夫院士和 В. В. 涅克拉索夫 (Некрасов) 通訊院士所提供的許多宝貴的指正, 还有对列寧格勒蘭索維特工叶学院 (Ленинградского технологического институт им. Ленсовета) 助教 Л. К. 西蒙諾夫 (Симонов) 和 А. И. 杜布洛博斯基 (Доброборский) 在协助准备原稿的工作, 都表示誠摯的感謝。

А. А. 格林貝克

列寧格勒 1950 年 7 月

“在这方面我曾打算以鉑系金屬為例來証實兩個主要原理，這兩個原理在化學家之間還很少普遍流傳：（1）復鹽及其類似化合物在它們的類型和特征的恆定性上乃類似於各種鹽和氧化物；（2）在生成這些復雜化合物與高級氧化形式的本領之間，存在着有一定的聯繫，亦即有着某些數量上和性質上的類似性。我認為，對於這些原理今天未必能找出另外的一種更適合於許多事實的確証，像鉑系元素的許多材料所能說明的那樣。我不打算討論今天處處遇得到的這些復雜問題的偏激的和片面的理論，我只希望提出給讀者們以各種不同的觀點，這些觀點我認為可以說明上述現象和我們科學上所累積下來的稍有研究的材料之間的聯繫，如果在这里我不僅能指出這問題之值得注意，並且也能指出其重要意義，則我將認為在這件事中愉快地達成了任務”。

德·依·門捷列夫

“化學原理”第三版(1877)，第1380頁。

引 論

在進入絡合物化學專門學程的論述之前，需要首先在本節中對絡合物這一概念稍作討論。

在建立了原子價理論和在化學中引入了 A. M. 布特列洛夫的結構理論之後，所有的化合物即開始被劃分為所謂的簡單化合物（或原子化合物）及絡合物（或分子化合物）

自此各種元素的化合本領都能被原子價數所表明之後，經證明，含有復雜原子團的化合物卻不能用原子價理論予以完滿的說明。

為了從這樣造成的困難中尋找出路，曾經長時期的在尋求古典原子價理論的改進，即擴大它的範圍，以使這些“不規則的”化合物能被包括在這個理論之中。不過在這方面的許多嘗試都失敗了，每當把這些

不能概括在原子价理論範圍中的化合物和一般的原子化合物相提並論時，總是把它們稱為分子化合物。

給這類化合物選擇這樣一個名稱乃是为了指出，在此等情況下進入化合作用的不是原子或根，而是整個的分子，這些分子在這個化合作用中，它們在結構上並沒有受到如何的改變。

人們自然會設想到，像這樣的化合物，它們的穩定性應該小於原子化合物。

考慮到這種情況，分子化合物起初曾被定義為是一種不能被原子价理論所概括的與轉化為蒸氣時不可能沒有分解作用的化合物。

不過以後發現，以上所述兩點定義常常與事實不相符，並且有大量的不遵從原子价理論規律的化合物具有很高的穩定性。

這些情況迫使近代絡合物理論的創始人亞爾弗列得·維爾納 (Alfred Werner) 放棄了舊的命名法，並把所有的確定的化合物（即遵從定組成定律的化合物）分為初級化合物（簡單化合物，或原子化合物）和高級化合物（初級化合物互相加合的產物）。高級化合物的概念在形式上相當於舊的分子化合物的概念，但在這個名稱中不包括穩定性的標誌和在加合作用中保留分子結構的問題。

維爾納把那些在水溶液中呈顯穩定性的與不分解或在很小程度上分解為其組分的化合物，統稱為絡合物，這一名稱的採用乃是由於 B. A. 基斯卡科夫斯基院士 (Кистяковский, 1890) 的有力參與。這樣一來，依照維爾納的定義，絡合物乃是高級化合物的一部分。

像這樣一種劃分方法並不是完全合理的，因為其中包含着一種不清楚的表征——化合物分解為其組分的離解度。

有鑑於此，在絡合物化學領域中的其他的偉大的專家們 [Л. А. 秋加也夫 (Чугаев), П. 普菲弗爾 (Пфейффер) 等] 在高級化合物和絡合物這兩個名詞之間並不給以區分，而認為這兩個名詞是等同的。除此之外也常常使用舊的名稱分子化合物，但除去了這個概念中表示化

物不穩定性的因素。

依塔克 (Итак), 秋加也夫, 普菲弗尔等科学家把高級化合物或絡合物定义为初級化合物的分子加合產物。这个定义也不是完全沒有可非議之处的。一方面, 在这样定义的概括之下完全可能包括像 H_2SO_4 (SO_3 和 H_2O 的加合產物), AuCl_3 (AuCl 和 Cl_2 的加合產物) 等等之类的化合物。在另一方面, 有一类絡合物 (特別是所謂的內絡鹽), 却不能看作是个別能独立存在的分子的加合產物。

在文献中也会遇到与此有关的一些嘗試, 企圖給絡合物的概念下出定义。例如, 在內絡鹽方面做了許多研究工作的 Φ . 菲格尔 (Φ айгл) 把絡合物定义为其結構不能用元素的原子价数來說明的化合物。B. B. 涅克拉索夫在他的“普通化学教程”一書中, 把絡合物定义为“由於組分的相互吸引, 並不生成新电子对而產生的化合物”。

这些定义有別於前面介紹的一些定义, 即它們不是基於組成的特点, 而所选择的定义范疇或者是用原子价理論反映絡合物結構的不可能性, 或者是已知的關於絡合物生成力的观念。

不过每一个这样的定义都是同样可以被非議的。对抗菲格尔的定义可以提出如下的反对意見, 即在他的定义範圍之內也可以包括許多金屬互化物、碳化物、硅化物、硼化物以及与此類似的產物, 依它們的化学性質而論極有別於那些普通所謂的絡合物, 並且將來可以看到, 也有別於那些基於配位理論概念而相結合的產物。至於涅克拉索夫的定义也是如此, 遺憾的是他的定义的价值也多少会被降低, 因为有无生成新电子对沒有十分准确的标准, 还有在这个定义範圍內也能包括一切由离子間引力而生成的化合物, 例如 BaSO_4 、 NaCl 等等 Φ 。

將上面所述的加以比較, 可以看出, 要給絡合物作出十分滿意的定义是很困难的。其所以困难的原因乃在於在所謂簡單化合物和絡合物

Φ 后来給“絡合物”概念作更准确定义的新的嘗試是由 Π . A. 菲奧科夫 (Φ иолков) 和 O. E. 費法根切夫 (Φ ефегинцев) 做出的。

之間划出一條很清楚的分界線是不可能的。

天才的 Д. И. 門捷列夫早在 1877 年即已寫到：

“比較一下金屬的氨合鹽和含有結晶水的化合物，我們應該把前一类歸屬在與后一类相同的分子化合物中，並且事實上在它們之中有着許多如所謂分子化合物的象征。所謂分子化合物乃是一種整個的顆粒，它們不可能不經分解而即轉變為蒸氣狀態，它們並且不符合於元素的原子價。例如，水合物 H_2SO_4 被看作是原子化合物，而一切其他硫酸酐與水的化合物則被看作是分子化合物，雖然硫酸本身未經分解即不能轉變為蒸氣與分解為整個的 SO_3 和 H_2O 的顆粒。

顯然，在分子化合物這一概念中有着人為性，這種人為性乃是由於“元素的化合本領有着明顯限制的理論”所引起的。對鈉而言，把它的化合物的範圍看成是 NaX 的形式，例如 Na_2O 、 NaCl 、 Na_2SO_4 ，因此這些物質也被看成是原子化合物，而所有那些含有更多 X 根的化合物則已被看作是分子化合物，例如 $\text{NaCl} \cdot \text{RCl}_n$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{RSO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等等。

在這裡，一如在許多別的場合中，所下的斷語並不是基於蒸氣密度，沒有一種鈉化合物其蒸氣密度是已知的，所下的判斷乃是根據相對穩固性、根據生成置換產物的性質和根據元素規定的原子價。因此在分子化合物的特性中也應能看到暫時性的與有條件的理論，它不符合於事實，但僅相當於許多被優越的結構學者所導出的既成理論。我認為，沒有任何規律可以區分分子化合物和原子化合物，因為首先，給元素的原子價加以限制是不可能的，以至在穩固化合物和不穩固化合物之間是沒有一個清楚的界限的”。

Д. И. 門捷列夫的观点在今天基本上也仍保持着它的意义。現在有着門捷列夫時代所沒有的新的事實和觀念，使能更有理由來強調在簡單化合物和絡合物之間划出任何嚴格區分的不可能性。經充分的証明，同一種化合物，依賴於所存在的熱力條件，它可能歸屬在簡單化合物的範圍內，也可能歸屬在絡合物的範圍內。例如，氯化鈉在蒸氣狀態下是由單一的 NaCl 分子組成的，在此情況下它是一種簡單的二元化合物。如果這個鹽存在於晶體狀態下，則有如變琴射綫分析所指出的，我們就遇到了高分子的絡合物 $(\text{NaCl})_n$ ，在其中每一個鈉離子是對稱地被六個氯離子所包圍着，而每一個氯離子則被六個鈉離子包圍着。

水在蒸气状态下相对应於化学式 H_2O ，而在液态下則相对应於絡合的縮合化学式 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 等等。

在所有上述論据之下可以看出，絡合物这一概念的無可非議的定义是沒有的。

不过因为給絡合物下一个尽管是近似的定义还是十分需要的，那么可以討論如下：

絡合物乃是一类确定的分子化合物，在它的組分的加合作用中生成了荷正电的或荷負电的复雜离子，这些离子既能存在於晶体中，也能存在於溶液中。在部分的場合中这种复雜离子的电荷可能是零。这一定义(應該了解它也是不完善的)其中包括了 H_2SO_4 型的含氧酸或其相对应的鹽。不过这种情形並不是不適宜的，因为在許多方面而論，把像这样的化合物看作絡合物是適當的。上述定义並不適用於內絡鹽，不过这是非常自然的，因为內絡鹽既具有“分子化合物”的象征，又具有原子化合物的象征，因此不能把它归入於任何一种上述的区分“原子化合物”和“分子化合物”的定义范围之中。当使用这一定义时，需要考慮及上述的限制。

可以适当保留地使用本書第一版中所提出的下列近似的定义，即：

絡合物乃是一类确定的化合物，它們的結構和性質証明，無論在晶体状态下或溶液状态中，在它們的組分之間存有不能被古典原子价理論所說明的相互作用。

絡合物的研究起先主要是在斯干地納維亞國家。在十九世紀末叶絡合物的研究中心即移向維尔納實驗室(苏黎士 Zürich)。在偉大的十月社会主义革命之后，在苏联展开了絡合物領域的最廣泛的系統研究。Д. И. 門捷列夫曾堅持地指出在这方面展开研究工作的必要性和重要性。應該指出，在 Д. И. 門捷列夫的經典著作“化学原理”中就有許多關於絡合物的生成原理及性質的有价值的材料。最重要的一些在絡合物化学方面的工作是在上一世紀末叶由 Н. С. 庫尔納科夫(Курнаков)院士完成的。不幸早喪的偉大蘇維埃化学家 Л. А. 秋加也夫教授

所完成的工作在建立絡合物研究中心的意義上起着特別重要的作用，他不僅自己在这个領域中完成了許多古典研究工作，並且又建立了蘇維埃的今日正在勝利發展着的“絡合物學派”。

在絡合物研究工作中的成就，在數量上每年都大有增加，這也指出在化學的這一領域中這些工作的重大意義，並也證明了 Д. И. 門捷列夫和 Д. А. 秋加也夫的卓越的科學遠見。

下面擬簡要地陳述一下絡合物在近代科學中的作用與意義。

1. 絡合物首先是它為數極多。它遠較所謂的簡單化合物為多。只要想到這樣一個事實，即幾乎所有的鹽都能夠生成水合晶體，就足以了解這一點，在其中照例是同一種鹽，依賴於客觀條件，往往能構成幾種不同成份的水合晶體。如果再同樣的注意到氨合物、胺合物、醇合物、醚合物和加上它們混和形式化合物存在的可能性，則絡合物的數量在理論上成為無盡無休的了。由而得到了一種矛盾的觀念，即能被原子價理論所闡明的化合物，在數量上遠少於不能被原子價理論闡明的化合物。非常明顯，絡合物的生成作用乃是一種廣泛分佈的自然現象，有必要加以一定的注意。

2. 所謂的普通化合物，或初級化合物，其簡單性也不過僅僅是表面的。在事實上，有如在前面已經指出過的，水僅在蒸氣狀態下才具有相應於最簡式 H_2O 的組成。當其在液態以及在固態時它是締合着的，即指出在分子之間存有不能被原子價理論所規範的相互作用。許多其他的初級化合物，例如 $NaCl$ 、 NH_3 、 CH_3COOH 和許多別的也都是如此。顯然，還有許多常見的二元化合物，它們好似能概括在原子價理論範圍之內的，但一經加以仔細研究，即能證明它們能進一步的呈顯化學親合力，亦即它們是未飽和的。

3. 化合物的立體結構概念在絡合物領域中獲得了特殊的發展。這一情形的鉅大意義乃在於使我們關於化合物的概念能夠更加完整，如果化合物不僅具有數學上的特徵，而且還有幾何學上的特徵。因為

所有的实体都是三向度的，顯然組成这些实体的微質点，即分子、原子和离子，也应该決定於它們在三度空間中的伸展度。而起先为適合碳化合物而建立起來的化合物空間結構理論，或立体化学，長时期地不涉及無机化合物的廣大領域。維爾納的偉大的功蹟也正是絡合物立体化学的創立。

更進一步地，立体結構概念更从無机絡合物的領域中擴展到簡單無机化合物中去了。

4. 为了闡釋絡合物的許多性質而引入的立体結構概念，也成为配位理論不可動搖的實質。配位理論經證明它對於在勞埃（Lavo）的發現之後再度興起的固体化学，或晶体化学，是十分重要的。如果这个为解釋絡合物異構現象而建立起來的配位理論，在需要去說明鹽的變率衍射圖像時尚不存在，則这个理論勢將不依賴於絡合物理論而被建立起來。就是因为这一理論建立得比較早，它有力地促進了晶体化学的進步，由此也就可以了解为什么与化学相近的科學家們——晶体化学家和地質化学家，對於絡合物化学會寄以甚大的注意。

5. Д. И. 門捷列夫早在多年以前即已指出：

“可以相信，有机化合物的某些反应特性（例如，成鹽的互換反应的難於進行或不進行，許多反应的微小反应速度等等）都決定於同样原因，即“絡合物”的生成。對於未來的化学时代而論，依照我們的意見，这里包含着重要的和值得注意的任务，它既能說明模糊了解的溶液領域，又能說明生成化合物的力的本性”。（化学原理。）

事實上，我們已經知道，溶解过程乃是決定於溶質和溶剂的化学相互作用，引致了絡合物的生成。進一步地熟悉了絡合物的性質就給我們以可能去深入地認識电离作用的机程与進一步理解關於离子在溶液中狀況的这一重要問題，至於談到控制化合物生成力的本性的問題，則絡合物的研究在這方面給許多化学鍵理論的問題指明了方向。

6. 上面已經述及絡合物對於了解离子在溶液中狀況的意義，和这

个意义有着密切联系的,应该指出,基於絡合物的研究成功地發展了酸与碱的靜电理論。

7. 毫無疑問,絡合物在有机体的生命过程中起着巨大的作用。那些在生理作用方面極為重要的物質,有如血紅朊和叶綠素,都屬於內絡鹽的范疇。在近代廣泛累積起來的事實中指出,在有机体中的許多稀有元素也是存在为絡合物的形式。这些絡合的金屬在許多情况中好似是某些重要酵素的組成部分,特別是氧化酵素。

8. 絡合物不僅有着理論意义,而且也有着实用上的重要性。特別是它在定性与定量分析方法的發展上起了巨大的作用。

如果瀏覽一下定性教科書中所有分析族陽离子的特性反应,則很容易証实,所載的檢試反应中約有 30% 是有关於得到絡合物的或使用絡合物为試剂的。

絡合物在分析化学中的重要性乃在於某些个别元素其呈顯副价的親合力远勝於它呈顯相应於主价的親合力。因此常常可能把那些在普通离子反应中表現相类似的元素加以区别,並且有时可能把它們彼此分离开。此外,絡合物的生成更多样化地变化了每个个别离子的性質。

例如, Cd^{++} 离子在性質上僅有一个特征离子反应,即生成黄色的 CdS 沉淀。不过,如果給 Cd^{++} 离子加合了四个氨分子(这是很容易進行的),則此时所生成的新离子 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 在它能与不同陰离子構成难溶化合物的本領上,已經大大有別於原來的水合 Cd^{++} 离子。例如, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 能生成組成为 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ 的难溶高氯酸鹽。这种例子是非常之多的。

屬於內絡鹽一类的絡合物在化学分析中起着特別鉅大的作用。可以很好的回想一下那些众所週知的反应,有如秋加也夫反应的檢定鎳(生成洋紅色的丁二酮脲合鎳),又如用銅鉄試剂(亞硝基苯羥氨)的沉淀銅或鉄,等等。

像这样的特征反应在数量上是每天在增加着。最后,在分析化学