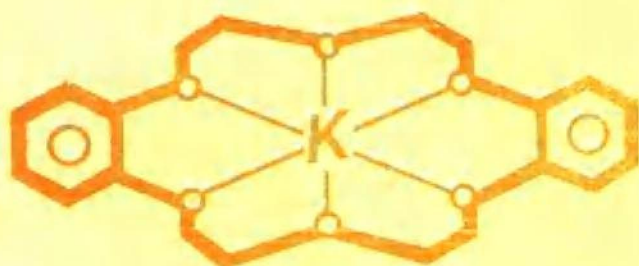


Coordination
Chemistry

配位化学

宋廷耀 编



成都科技大学出版社

配位化学

宋廷耀 编

成都科技大学出版社

内 容 提 要

本书共十章，内容包括配合物的基础知识，配位平衡及溶液中稳定常数的测定，化学键理论，稳定性，混配型配合物，配合物的反应动力学，制备，新型配合物，配合物在分析化学、制革及石油化工等方面的应用。内容简要，实用性强。

本书可供应用化学、制革、石油化工以及学时较少的有关专业作教材，也可供从事化学、化工、冶金、生物、医学等方面的科技工作者参考。

配 位 化 学

宋 廷 耀 编

成都科技大学出版社出版发行

四川省新华书店经销

成都科技大学印刷厂印刷

开本787×1092 1/32印张9.375

1990年4月第1版 1990年4月第1次印刷

印数1—3000 字数 203 千字

ISBN7-5616-0324-X/O·31

定价2.06元

前 言

配位化学的研究领域不仅涉及化学的各学科，也涉及金属有机化学、配位催化、生物无机化学等充满活力的边缘学科；同时配位化学在高技术材料（核燃料、激光材料、半导体材料等）的生产，稀有金属和有色金属的分离提纯，石油化工及高分子合成中高效配位催化剂的制备，人体抗癌、除毒、治病药物的研制以及鞣革、印染、电镀等工业部门均得到广泛的应用。从事化学、化工、轻工、冶金、医学等方面的专业人员，学习配位化学知识十分重要。

编者自1983年以来，在成都科技大学应用化学、制革等系讲授配位化学课程，本书以自编讲义为基础，经加工而成。编写中主要针对应用化学、制革工艺、石油化工等工科类专业的需要，并考虑学生所具备各门化学知识的基础，以及教学计划中授课时数少、针对性较强等情况，在内容的深度和广度方面，注意与理科化学专业的要求有所区别，着重介绍配位化学基本概念，基础理论和一般条件下能实现的常用研究方法；对一些新领域，如配合物化学键理论中的角重迭模型，高分子聚合冠醚配合物，三元胶束配合物等也作了初步介绍；还专门讨论了配合物在分析化学、制革工艺、配位催化等方面的应用。每章附有习题。

本书除第九、十两章由宋廷耀和张瑞璇合编外，其余各章由宋廷耀编写。

编者在本书编写过程中，曾得到何先祺教授的鼓励，对

此表示感谢。

由于编者水平有限，书中可能有错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

编 者

1989年12月

目 录

第一章 配位化合物的基础知识	1
第一节 配合物的定义及组成	1
1-1 配合物的定义	1
1-2 配合物的组成	3
第二节 配合物的立体结构和异构现象	10
2-1 配位数与配合物的结构	11
2-2 配合物的异构现象	14
第三节 配合物的分类和命名	26
3-1 配合物的分类	26
3-2 命名简介	28
习 题	31
第二章 配位平衡及溶液中稳定常数测定	34
第一节 水合金属离子	34
第二节 配位平衡和稳定常数	36
2-1 稳定常数与不稳定常数	36
2-2 分步稳定常数和积累稳定常数	39
2-3 平均稳定常数	42
第三节 配位平衡稳定常数的数学处理方法	43
3-1 金属离子总浓度、配体总浓度与各级稳定常数的关系	44
3-2 Fronaeus 函数 (Φ)	45
3-3 Bjerrum 函数 ($\bar{n}$)	48

3-4	Leden 函数 (ψ)	53
第四节	测定配合物稳定常数的方法	54
4-1	分光光度法	55
4-2	pH法	59
4-3	其它方法概述	63
习 题		66
第三章	配合物的化学键理论	68
第一节	价键理论	69
1-1	轨道杂化与配合物的空间构型	69
1-2	内轨型配合物与外轨型配合物	71
1-3	π 键	73
1-4	价键理论的应用及缺点	74
第二节	晶体场理论	75
2-1	d轨道在配体场中的分裂	76
2-2	强场情况与弱场情况	82
2-3	分裂能和成对能	82
2-4	配合物的磁性	83
2-5	配合物的吸收光谱——光谱化学系列	88
2-6	d轨道能级分裂的结构效应	92
2-7	晶体场稳定化能和水合热	95
2-8	晶体场理论的弱点	97
第三节	配合物的分子轨道理论	98
3-1	配合物分子轨道的基本原理	99
3-2	正八面体配合物 ML_6 (不考虑 π 键) 的分子轨道组合方法	101

3-3	正八面体配合物 (考虑 π 键)的分子轨道法	105
3-4	正四面体配合物的分子轨道组合方法	108
3-5	分子轨道理论的应用	108
第四节	角重迭模型 (AOM)	111
4-1	基本原理	111
4-2	d 轨道能量的改变	116
4-3	分子轨道稳定化能 (MOSE)	119
	习 题	121
第四章	配合物的稳定性	123
第一节	配体性质与配合物稳定性的关系	123
1-1	配位原子的性质	124
1-2	配体的碱性	124
1-3	螯合效应	126
第二节	软硬酸碱规则	128
2-1	配合物中软硬酸碱的分类	128
2-2	软硬酸碱规则与配合物稳定性的关系	131
第三节	配合物的氧化还原稳定性	133
3-1	配离子的稳定性与配离子电对的标准电极电位 的关系	133
3-2	影响配离子电对氧化还原电位的因素	136
	习 题	137
第五章	混配型配合物	139
第一节	混配型配合物的形成途径与条件	139
1-1	混配型配合物的形成途径	139
1-2	混配型配合物的形成条件	140
第二节	混配型配合物的组成及稳定常数的测定	143

2-1	三元配合物组成的测定	143
2-2	混配型配合物稳定常数的测定	148
第三节	混配型配合物的应用	151
3-1	三元配合物选择性的应用	151
3-2	三元配合物深色效应的应用	152
3-3	三元配合物协同萃取效应的应用	152
习 题		153
第六章	配合物的反应动力学	154
第一节	配合物取代反应的基本概念	155
1-1	活性配合物与惰性配合物	155
1-2	取代反应机理	156
第二节	平面正方形配合物的取代反应	160
2-1	平面正方形配合物的取代反应机理	160
2-2	反位效应和反位影响	162
2-3	影响平面正方形配合物取代反应的因素	166
第三节	八面体配合物的取代反应	168
3-1	配位水分子的交换取代	170
3-2	水解反应	172
3-3	八面体配合物取代反应活性与惰性的理论解释	175
第四节	配合物的氧化还原反应	179
4-1	外界反应机理 (电子转移机理)	179
4-2	内界反应机理 (原子转移机理)	185
习 题		187
第七章	配合物的制备	189
第一节	单核配合物的制备方法	190

1-1	简单的加合反应	190
1-2	取代反应	191
1-3	氧化还原反应	195
1-4	固态配合物的热分解反应	196
1-5	内界配体的反应	197
第二节	顺反异构体、旋光异构体的制备	197
2-1	顺反异构体的制备	197
2-2	旋光异构体的分离	201
	习 题	202
第八章	几种新型配合物	203
第一节	烯烃配合物	203
第二节	夹心型配合物	205
2-1	二茂铁	206
2-2	二苯铬	208
第三节	羰基配合物	209
3-1	化学键与结构	211
3-2	羰基配合物的制备	214
3-3	羰基配合物的应用	215
第四节	分子氮配合物	215
4-1	化学键与结构	216
4-2	影响分子氮配合物中键稳定性的因素	218
第五节	簇状配合物	223
5-1	簇状配合物形成条件	223
5-2	簇状配合物的化学键及结构	225
5-3	簇状配合物的制备	231
第六节	冠醚配合物	232

6-1	配体——大环聚醚·····	232
6-2	冠醚配合物的特殊稳定性·····	235
	习 题 ·····	240
第九章 配合物的形成在分析化学中的应用 ·····		241
第一节	配合物在元素分离中的应用概述 ·····	241
第二节	二元配合物在元素分析中的应用 ·····	245
2-1	显色反应与显色剂·····	245
2-2	在光度分析中的应用·····	250
2-3	在容量分析中的应用·····	251
2-4	在重量分析中的应用·····	254
第三节	三元配合物在分析化学中的应用 ·····	256
3-1	三元配合物的主要类型·····	256
3-2	三元配合物在元素分析中的应用·····	263
	习 题 ·····	268
第十章 配位化学在制革、石油化工等方面的应用 ·····		270
第一节	配位化学在制革工业中的应用 ·····	270
1-1	无机鞣剂·····	270
1-2	鞣剂金属离子的水解及水解过程的聚合作用 ·····	271
1-3	鞣剂多核配合物的立体结构·····	278
1-4	无机鞣剂鞣革的稳定性·····	279
1-5	配位化学在皮革染色上的应用·····	283
第二节	配位化学在石油化学工业中的应用 ·····	285
第三节	配位化学对人体生命活动的重要意义 ·····	287
	习 题 ·····	289

第一章 配位化合物的基础知识

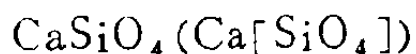
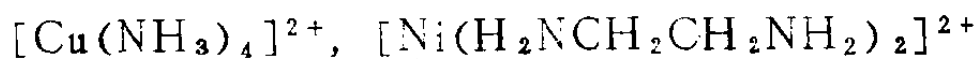
配位化学是无机化学的一个重要分支，它是以研究配位化合物的组成、结构、性质、反应性能及应用为内容的科学。配位化学又称络合物化学。配位化合物简称配合物，又名络合物，考虑到结构和性质上的特点，将其称为配合物更为确切些，故目前国际上多采用配合物这一名词。中国化学会无机化学专业委员会名词小组也于1979年建议将原称络合物定名为配合物。本书采用配合物及其相应的系统名称。

第一节 配合物的定义及组成

1-1 配合物的定义

配位化学出现的初期，从经典的价键理论和稳定性的角度出发，对配合物作过一些不全面的定义，这类定义在早期的无机化学和络合物化学书籍中可见到，在配位化学的发展中，由于研究的日益深入，数目及范围不断增多与扩大，原有的定义愈感不适用。因此，“国际纯粹化学及应用化学联合会”在拟定的无机化合物命名法中，将配合物定义为：

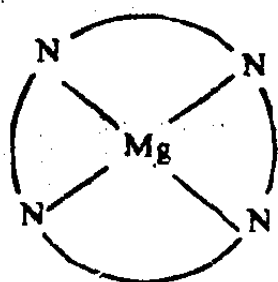
“原子 B 或原子团 C 与原子 A 结合而形成的分子或离子均属配合物。”从此定义出发以下的化合物均为配合物。



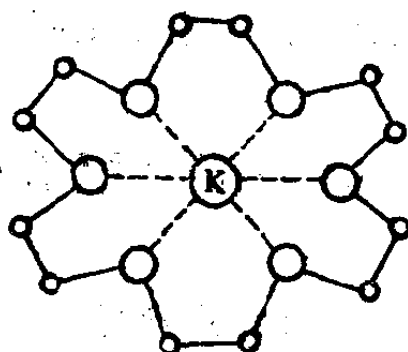
硅酸盐

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$	水合物
$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $([\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3])$	氢氧化物
$\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NaCN}$, $(\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$	复盐
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	羰合物
$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]^-$	烯烃配合物
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{2+}$	二茂铁
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	多酸及其盐
$[\text{Mo}_3\text{Cl}_9]^{4+}$	簇状物

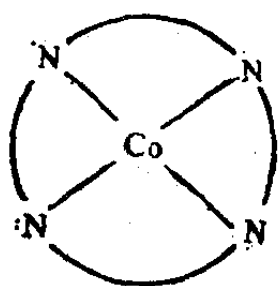
叶绿素: 基本结构



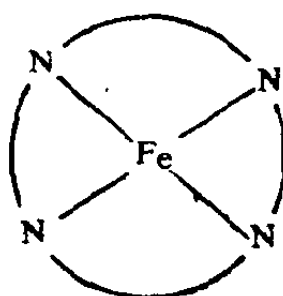
金属冠醚化合物



维生素B₁₂: 基本结构



人体血红蛋白基本结构

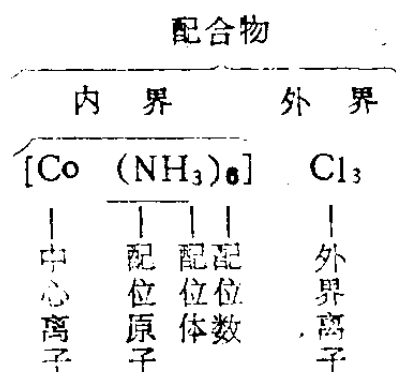


若将定义中的 A 原子叫做中心原子; B、C 叫做配体。也可定义为“中心原子(或离子)被一组配体(离子或分子)所包围而形成的化合物, 称配合物”。从上述的配合物可见, 配合物可以是一个无电荷的分子; 也可以是带电荷的正、负离

子；还可以是带电荷的配位离子与外界带异性电荷的离子组成的中性化合物。

1-2 配合物的组成

配合物是由处于中心位置的中心原子或离子(或称配合物的核, 也叫形成体)与周围键合的一定数目的配位体分子或离子组成, 与中心原子或离子直接键合的原子叫配位原子, 配位原子的数目叫配位数。配合物中各部分组成示意如下:



(一) 中心离子或原子(形成体) 在周期表中, 几乎所有金属元素都可作为配合物形成体——中心离子或原子。根据元素不同氧化态的离子电子层结构特点, 可将配合物形成体分为四类:

(1) 外层具有 8 电子的惰性气体构型(d^0)的离子。如 $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Si}(\text{IV})$, $\text{La}(\text{III})$, $\text{Ti}(\text{IV})$, $\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Hf}(\text{IV})$, $\text{Nb}(\text{V})$ 及 $\text{Ta}(\text{V})$ 等。

(2) 外层具有 18 电子构型(d^{10})的离子。如 $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{I})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Ga}(\text{III})$, $\text{In}(\text{III})$, $\text{Tl}(\text{III})$, $\text{Ge}(\text{IV})$, $\text{Sn}(\text{IV})$ 及 $\text{Pb}(\text{IV})$ 等。

(3) 外层具有 $18+2$ 电子构型 $(n-1)d^{10}nS^2$ 的离子。

如Ga(Ⅰ), In(Ⅰ), Tl(Ⅰ), Ge(Ⅱ), Sn(Ⅱ)及Pb(Ⅱ)等。

(4)外层电子具有大于8, 小于18电子构型($d^{1\sim9}$)的离子。这类离子范围最宽, 包括除ⅠB及ⅡB以外的各种不同氧化值的过渡金属离子。

不同类型的形成体, 生成配合物的能力不同, 一般来说具有8电子惰性气体构型的离子生成配合物的能力较小, 具有8~18电子构型即d轨道未完全充满的离子, 生成配合物能力最强。在周期表中, 两端的元素生成配合物的能力显得很弱。而位于中部的过渡元素生成配合物的能力最强。生成配合物的能力, 不仅与中心离子有关, 还与配位体的种类、性质有关。关于配合物形成体在周期表中的分布情况如表1-1所示。

表1-1 各类中心原子在周期表中的分布位置

H																
Li	Be													B	C	N
Na	Mg													Al	Si	P
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
Fr	Ra	Ac														



形成配合物能力强的元素



形成配合物能力弱的元素



形成配合物的能力介于中间的元素

在配位化学中，配位数的概念相当于简单化合物中原子价的概念，为中心离子的基本性质。和原子价的情况一样，有些离子有几乎不变的配位数，而另一些则有可变的配位数。中心离子配位数的大小，主要决定于中心离子(或原子)和配位体的性质，此外也受形成配合物时的外界条件，如浓度、温度等的影响。配合物的配位数目决定配合物分子的空间构型。对于过渡金属配合物，配位数为4和6的最常见；配位数为2和8的也较常见；此外还有配位数为3、5、7、9、10、11、12的配合物。中心离子的实测配位数列于表1-2中。

(二)配位体(简称配体) 配体可以是单原子离子，也可以是多原子离子或分子。常见的配体中的配位原子(或配位基)为ⅣA，ⅤA，ⅥA及ⅦA中电负性较大的元素的原子。表1-3中列出了周期表中各种配位原子的分布。

有些配位体没有配位原子，而是靠自身的 π 键电子云和金属离子结合，这样的配体叫 π 配体，如具有 π 键的烯烃，炔烃和芳香烃及其衍生物等的分子都是。

配体可分单齿配体、多齿配体、螯合配体、桥联配体及两可配体。仅含一个配位原子的配体叫单齿配体。常见的单齿配体有卤素离子 X^- ；及O原子为配位原子的 OH^- 、 H_2O 、 ONO^- 、 ROH 、 $RCOO^-$ ；以N原子为配位原子的 NH_3 、 NO_2^- 、 RNH_2 、 RCN^- 、 NCS^- 、 C_5H_5N ；以S原子为配位原子的 H_2S 、 SCN^- 、 R_2S ；以P原子为配位原子的 PH_3 、 PR_3 ；以C原子为配位原子的 CO 、 CN^- 、 RNC 和 H^- 等。

含有两个或两个以上配位原子的配体叫多齿配体，根据

