

高等学校试用教材

过渡元素化学

(初 版)

陈 智 主编

李以圭 主审

原子能出版社

高等学校试用教材

过渡元素化学

(初 版)

陈 智 主编

李以圭 主审

刘克权 编

廖史书 审校

原子能出版社

内 容 简 介

本书除绪论外，共分为四章，内容包括过渡元素配合物的价键理论、晶体场理论、分子轨道理论、影响配合物稳定性的因素、过渡元素的主要性质及化合物；镧系元素化合物的成键作用、四分组效应和镧系元素的主要性质及应用；铜系元素的性质及基本规律、铜系元素的应用等。本书可作为高等院校放射化工、湿法冶金和环境化学与工程等专业的试用教材。有关工厂和研究单位的科技人员亦可参考使用。

☆ ☆ ☆ ☆

本书由李以圭教授主审，经放射化学和核化工教材委员会核化工课程组于1987年12月由许贺卿教授主持召开的审稿会审定，同意作为高等学校试用教材。

高等学校试用教材

过渡元素化学

(初版)

陈 智 主编 李以圭 主审

刘克权 编 廖史书 审校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/16 印张17.625 字数439千字

1990年6月北京第一版·1990年6月北京第一次印刷

印数1—1500

ISBN7-5022-0242-0

0·26 (课) 定价：3.50元

741/205/25
前 言

本书是根据原核工业部教育司于1984年12月召开的《过渡元素化学》教材会议审定的编写提纲编写的。本书可作为高等院校放射化工、湿法冶金和环境化学与工程等专业的试用教材和教学参考书。有关工厂和研究单位的科技人员也可参考使用。本书在编写过程中力求运用辩证唯物主义和历史唯物主义观点阐述过渡元素的基本规律。本书应用现代的物质结构知识和物理化学理论说明了过渡元素的性质。在化学性质的描述上本书力求摆脱罗列现象和定性归纳，而从微观、推理和定量等方面加以阐明。本书是在近十年教学基础上，吸收了大量国内外有关教材和文献资料中关于过渡元素理论的新进展和新成就。写此书时，不想一一罗列过渡元素的所有问题，而是根据专业培养目标的需要，在每章中重点阐述一两个问题，各章内容有所侧重。

本书共分四章，前言、绪论、第一、二、三章由陈智负责编写，第四章由刘克权负责编写，全书由陈智统稿。全书经李以圭教授主审，廖史书副教授审校。在审校过程中，他们对本书提出了许多非常宝贵的修改意见。编者在此表示衷心的感谢。本书在编写过程中还得到原核工业部教育司院校处贺兴章等同志的热情支持和帮助；原子能出版社的韩国光副编审和张恩海责任编辑对该书都以极其负责的态度提出宝贵的修改意见；参加《过渡元素化学》教材审稿会的各位专家对本书也提供了宝贵意见和有关资料，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，错误和不妥之处在所难免，诚恳希望读者批评指正。

目 录

绪 论	(1)
一、本课程在专业教学中的地位 and 作用	(1)
二、本课程的主要内容和教学方法	(1)
三、过渡元素的定义和分类	(2)
四、过渡元素的一般性质	(2)
第一章 过渡元素配合物	(7)
第一节 过渡元素配合物化学键理论的发展	(7)
一、配合物的结构理论	(7)
二、配合物化学键理论的发展	(8)
第二节 价键理论 (简称VBT)	(9)
一、价键理论的基本内容	(9)
二、电价型配合物	(10)
三、共价型配合物	(10)
四、杂化轨道	(11)
五、配离子的空间结构	(12)
第三节 晶体场理论 (简称CFT)	(13)
一、晶体场理论基本要点	(13)
二、在不同的对称场中,中心离子 d 轨道的能级分裂	(13)
三、 d 轨道电子排布——高自旋态和低自旋态	(18)
四、晶体场稳定化能 (简称CFSE)	(24)
第四节 配合物分子轨道理论	(27)
一、简单分子轨道理论	(28)
二、分子轨道的分类	(30)
三、配合物分子轨道理论	(33)
第五节 物质的磁学性质与配合物结构的关系	(41)
一、物质的磁性	(41)
二、原子轨道角动量和磁矩的关系	(41)
三、过渡金属离子的磁矩	(44)
四、原子、分子磁矩与配合物结构的关系	(45)
第六节 金属配合物的立体化学	(46)
一、过渡金属配合物的立体化学特性	(46)
二、各类配位数配合物的立体化学	(47)
三、金属配合物中的异构现象	(49)
四、配合物的顺反异构体的性质	(55)
第七节 配合物的形成对金属离子氧化还原性的影响	(58)
一、氧化还原电位和氧化还原平衡的图示法	(58)
二、条件电位	(60)

三、配合物的形成对金属离子(或中心离子)氧化性的影响	(63)
第八节 过渡元素配合物的水解平衡	(67)
一、水合金属离子	(67)
二、过渡金属离子的水解平衡	(68)
三、有效核电荷及屏蔽常数的计算	(69)
四、各级水解常数的计算	(73)
五、各级水解产物的分布	(73)
六、影响配离子酸碱强度的因素	(76)
第九节 影响配离子在溶液中稳定性的因素	(79)
一、中心离子的性质与配合物稳定性的关系	(79)
二、软硬酸碱原理与配合物的稳定性	(83)
三、配位体的性质与配离子稳定性的关系	(89)
第二章 d区过渡元素的主要性质及其化合物	(96)
第一节 钛族元素	(96)
一、钛族元素及单质的物理和化学性质	(96)
二、主要化合物	(97)
三、钛族元素的Latimer电位图	(99)
第二节 钒族元素	(99)
一、钒族元素及单质的物理和化学性质	(99)
二、主要化合物	(100)
三、钒族元素的Latimer电位图	(102)
第三节 铬族元素	(102)
一、铬族元素及单质的物理和化学性质	(102)
二、主要化合物	(103)
三、同多酸盐和杂多酸盐	(106)
四、铬族元素的Latimer电位图	(108)
第四节 锰族元素	(109)
一、锰族元素及单质的物理和化学性质	(109)
二、主要化合物	(110)
三、锰族元素的Latimer电位图	(111)
第五节 铁系元素	(111)
一、铁系元素及单质的物理和化学性质	(112)
二、主要化合物	(112)
三、铁系元素的Latimer电位图	(115)
第六节 铂系元素	(115)
一、铂系元素及单质的物理和化学性质	(115)
二、主要化合物	(116)
三、铂系元素的Latimer电位图	(117)
第七节 铜族元素	(118)
一、铜族元素及单质的物理和化学性质	(118)
二、主要化合物	(119)
三、铜族金属离子的氧化还原反应	(123)

四、铜族元素的 Latimer 电位图	(124)
第八节 锌族元素	(124)
一、锌族元素及单质的物理和化学性质	(124)
二、主要化合物	(126)
三、锌族元素的 Latimer 电位图	(128)
第三章 镧系元素化学	(129)
第一节 镧系 (Ln) 元素概念	(129)
第二节 镧系元素的电子层结构及性质	(129)
一、镧系元素的电子层结构及氧化态	(129)
二、镧系收缩	(131)
三、稀土金属的物理性质及化学性质	(133)
第三节 镧系元素的光谱	(135)
一、镧系元素的吸收光谱	(135)
二、镧系元素的发射光谱	(139)
第四节 镧系元素离子的磁矩	(140)
第五节 镧系元素的四分组及成键作用	(141)
一、镧系原子或离子中 f 电子之间相互作用能	(141)
二、镧系元素的四分组效应	(142)
三、镧系元素的成键作用	(145)
第六节 镧系元素的水溶液化学	(148)
一、镧系元素的氧化还原电位	(148)
二、镧系金属离子的水解作用	(154)
三、镧系或稀土元素的配位作用	(156)
四、镧系元素的重要化合物	(162)
第七节 稀土工业的发展及应用	(165)
一、稀土在钢中的应用	(166)
二、稀土在铸铁中的应用	(166)
三、稀土在有色合金中的应用	(166)
四、稀土在石油化工中的应用	(166)
五、稀土在玻璃陶瓷工业中的应用	(167)
六、稀土在荧光粉、电光源中的应用	(167)
七、新材料	(168)
八、稀土在农业上的应用	(168)
第四章 铜系元素化学	(169)
第一节 铜系元素概论	(169)
一、铜系元素在自然界中的存在	(169)
二、铜系元素的电子层结构	(170)
三、铜系元素的氧化态、离子半径和配位数	(172)
四、铜系元素的磁学性质	(174)
第二节 铜系元素水溶液化学	(174)
一、铜系元素的氧化还原电位	(174)
二、水溶液中铜系元素离子的热力学特性	(180)

三、铜系元素离子生成吉布斯能与原子序数的关系	(183)
四、歧化反应	(184)
五、铜系元素离子的水解反应	(185)
六、铜系元素的配位化学	(187)
第三节 铜系元素	(193)
一、钪	(193)
二、钇	(199)
三、铈	(202)
四、镧	(214)
五、铈	(224)
六、镨	(240)
七、超镨元素	(248)
第四节 铜系元素的应用	(249)
一、用作核燃料	(249)
二、用作能源	(250)
三、用作辐射源	(252)
附录	(254)
表1 条件电位表	(254)
表2 金属离子的水解常数 pK_1 (25℃)	(257)
表3 金属离子水解常数 pK_1 的计算结果	(258)
表4 1~36号元素的有效核电荷数值	(259)
表5 金属离子n级水解常数(pK_n)的计算值与实验值的比较	(260)
表6 标准氧化还原电位表 (25℃)	(261)
表7 铜系元素各种氧化态的电子构型	(270)
表8 铜系金属离子的水解常数 (25℃)	(271)
表9 各种金属离子氢氧化物的 pK_m	(271)
表10 一些配位体的简写	(272)

绪 论

一、本课程在专业教学中的地位 and 作用

随着现代科学技术的发展,作为化学和化工方面的科技工作者,掌握过渡元素化学知识显得日益重要。对从事放射化工的工作者来说,不懂得铀和钚的具体化学性质及其化学反应就无法将它们有效地分离并加以利用;对从事湿法冶金的工作者来说,不知道过渡元素知识,就不能有效地从大量的有色金属矿石中将贵重的有色金属提取出来;对从事环境化学与工程的教学人员及科技人员来说,缺乏必要的过渡元素知识,对严重污染环境的重金属会束手无策,不能采取有效措施加以治理或回收利用。因此,从本专业培养目标考虑,有必要开设《过渡元素化学》课,作为放射化工、湿法冶金和环境化学与工程等学科的专业基础课。学生在学习无机化学、有机化学和物理化学等课程的基础上,进一步学习过渡元素化学知识,为他们解决化学工艺过程中的化学问题打下必要的化学基础。

为了适应现代科学技术的飞速发展,增强学生的适应能力,在课程内容上除介绍必要的基础知识外,还力求反映化学学科中的发展动态、趋势以及新理论、新成就和应用。如在第二章中除了重点阐述配合物的晶体场和分子轨道理论外,从文献中引入了过渡元素的半经验水解方程式,在没有实验数据的情况下,根据元素的有效核电荷及离子半径,可以计算出它们的水解常数,很有实用价值。这也是将化学从定性描述向微观、推理和定量等方面发展的一种尝试。在第三章中,引进了有关铜系化合物成键理论等方面的新成就。第四章对铜系元素的各种性质及用途做了比较详细的介绍。本书介绍的内容对该专业的学生和科技工作者都是很有参考价值的。

二、本课程的主要内容和教学方法

本书共分四章,第一章主要讲授过渡元素配合物的晶体场理论,分子轨道理论,影响配合物稳定性的因素。其它如过渡元素的氧化还原反应,水解规律及配位作用等可以通过自学来完成;第二章过渡元素的主要化学性质和化合物,由教师进行总结归纳,重点讲授与自学相结合。第三章铜系元素化学,主要讲授铜系元素的电子层结构与性质的关系,成键理论和四组分效应等。对水解规律、电位-pH图在稀土分离中应用等内容也可以采取自学办法。第四章铜系元素化学,重点讲授铜系元素的氧化还原反应,水解反应和配位作用的共同规律。各元素的性质及主要化学反应和应用等内容可自学。除此之外,还介绍了有关化学学科发展的动态及趋势等方面的内容,以扩大学生的知识面,增强适应性,跟上现代科学技术发展的步伐。

在本课教学中,基本上采取重点讲授和自学相结合的办法。学生通过做大量的习题消化所学习的知识。多年的教学实践表明,采取这种教学方法,效果是比较好的。

三、过渡元素的定义和分类

具有部分电子充填的 d 壳层或 f 壳层的元素，称为过渡元素。

另外，对于那些常见的氧化态具有部分充填的 d 壳层或 f 壳层的元素也包括在内，这就意味着把货币金属Cu、Ag和Au也称为过渡元素。因为 Cu^{2+} 具有 $3d^9$ 组态， Ag^{2+} 具有 $4d^9$ 组态， Au^{3+} 具有 $5d^8$ 组态，所以从化学观点看，它们的化学行为大体上与其它过渡元素是十分相似的。

根据上述定义，化学元素周期表中共有56个过渡元素。将上述过渡元素按其结构特点可分为三类：

1. 主过渡元素或 d 区元素；2. 镧系元素；3. 锕系元素。镧系和锕系元素又称为内过渡元素。

主过渡元素或 d 区元素只包括那些具有部分电子充填的 d 壳层元素。其结构为 $[\text{R}](n-1)d^{1-9}ns^2$ 。所以外层电子组态为 $4s^23d^1$ 的元素钪是其中最轻的一个，随后连着8个元素：Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni和Cu。它们在自由原子的基态（Cu除外）或它们的离子（Sc除外）中，都具有部分电子充填的 $3d$ 壳层。通常将这一组元素称为第一过渡系。对于Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd和Ag这一组元素称为第二过渡系。而第三过渡系由具有基态电子组态 $6s^25d^2$ 的Hf开始，包括Ta、W、Re、Os、Ir、Pt和Au。将这一组的第一个元素La放在镧系元素里更为合适些，因为它们的性质更相近些。

镧系元素是指从La到Lu的15个元素，其结构为 $[\text{R}]4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ 。镧系元素具有非常相似的化学和物理性质。又因为Y、Sc的性质与La很相似，所以人们通常将这17个元素称为稀土元素。

锕系元素是指从Ac开始的15个元素，它们的结构为 $[\text{R}]5f^{0-14}6d^{0-1}7s^2$ 。

在电子层结构上，这三类过渡元素有一个重要的区别：对于 d 区元素，部分电子充填的是 d 壳层，即 $3d$ 、 $4d$ 或 $5d$ 。这些 d 轨道是充分地暴露在离子外面的，所以占据这些轨道的电子强烈地受其离子周围环境的影响。而且反过来也对环境给予强烈的影响。因此这些离子的性质都随其所具有的 d 电子数目和排列而改变着。但是镧系元素的 $4f$ 轨道在原子或离子的内层（倒数第三层）里，占据这些轨道上的 $4f$ 电子被处在外层轨道（ $5s$ 、 $5p$ ）的电子所屏蔽，受外界影响较小，不易失去 $4f$ 电子。这就是所有的镧系元素的化学性质相似的主要原因。对锕系元素来说， $5f$ 轨道既不像 $4f$ 轨道那样被屏蔽得完全，也不像 d 区元素的 d 轨道那样暴露在外边，所以锕系元素的化学行为介于上述两种类型之间。

锌族元素具有电子完全充填的 d 壳层，不具有电子充填（部分或完全）的 f 壳层，不属于过渡元素，其外层电子组态为 $(n-1)d^{10}ns^2$ 。因此，锌族元素的化学性质与主过渡元素有某些相似之处，在本书中也加以介绍。

四、过渡元素的一般性质

1. 过渡元素原子最外层的电子都不超过2个，都可以失去，所以属于金属。
2. 它们大都是硬度大，强度大，熔点高和沸点高的金属。如铂（Pt）的相对密度为

21.45, 比较大, 钨 (W) 的熔点达3410℃, 是所有金属中最难熔的, 铬则是最硬的。

3. 它们彼此之间及和其它金属元素之间能形成合金。

4. 许多过渡元素, 特别是第一过渡系, 是活泼的金属, 它们能从水和酸中置换出氢。

- 它们的电位值一般为负值。只有钯 (Pd) 和铂 (Pt) 等金属的电位值 E^0 为正, 不属于活泼金属。

从第一过渡系元素的氧化态-自由能图 (图1) 可以看出元素的各种氧化态在水溶液中的相对稳定性。只有铜具有最稳定的正一价氧化态。随着原子序数的增加, 各金属活泼性逐渐减弱, 金属被氧化成通常的 M^{2+} 愈来愈困难。第一过渡系中最稳定的氧化态是 +2 或 +3。高价的钴 (Co^{3+})、铁 (FeO_4^{2-}) 和锰 (MnO_4^-) 在水溶液中具有很强的氧化性, 可以放出氧而本身被还原。

从第二和第三过渡系元素的氧化态-自由能图 (图2、图3) 可以看出彼此具有非常相似的特征。它们和第一过渡系列的氧化态-自由能图有明显的不同。第二、三过渡系的金属难于氧化, $E^0_{M^{n+}/M}$ 一般为正值。并且随着原子序数的增加, 元素愈来愈难于氧化。

过渡金属的氧化态有一定的规律性, 即依周期从左向右, 随着原子序数的增加, 氧化态先是逐渐增高, 但第四周期元素在锰以后, 第五周期在钨以后, 第六周期在铼以后, 氧化态

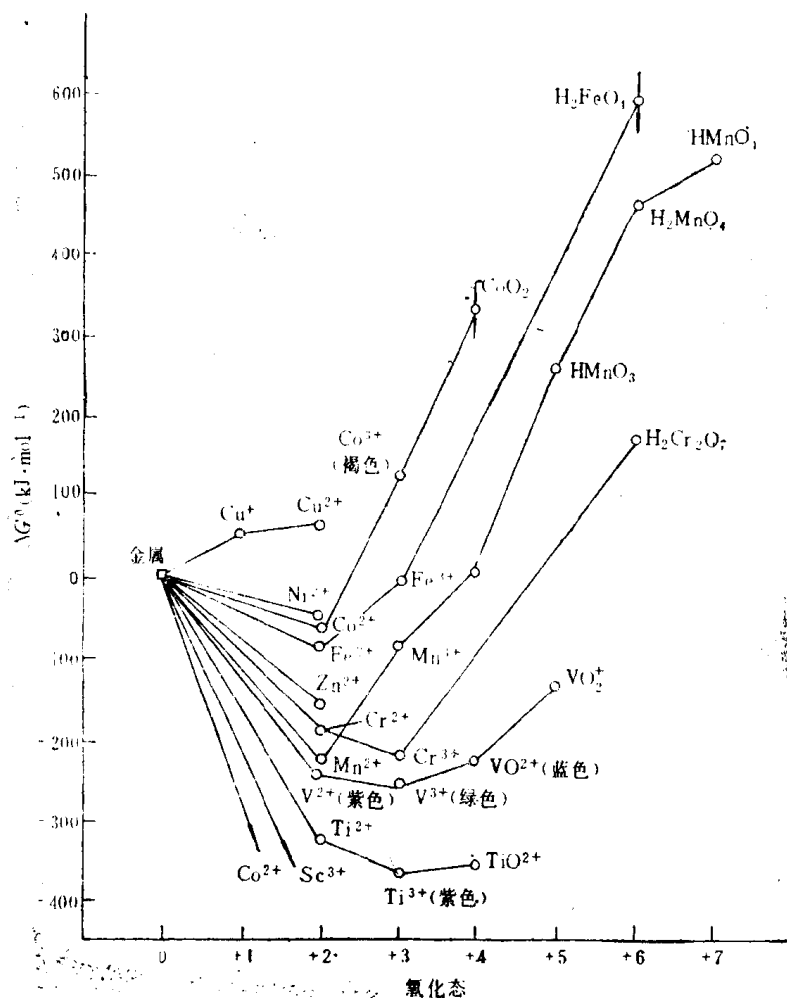


图1 第一过渡系元素的氧化态-自由能图

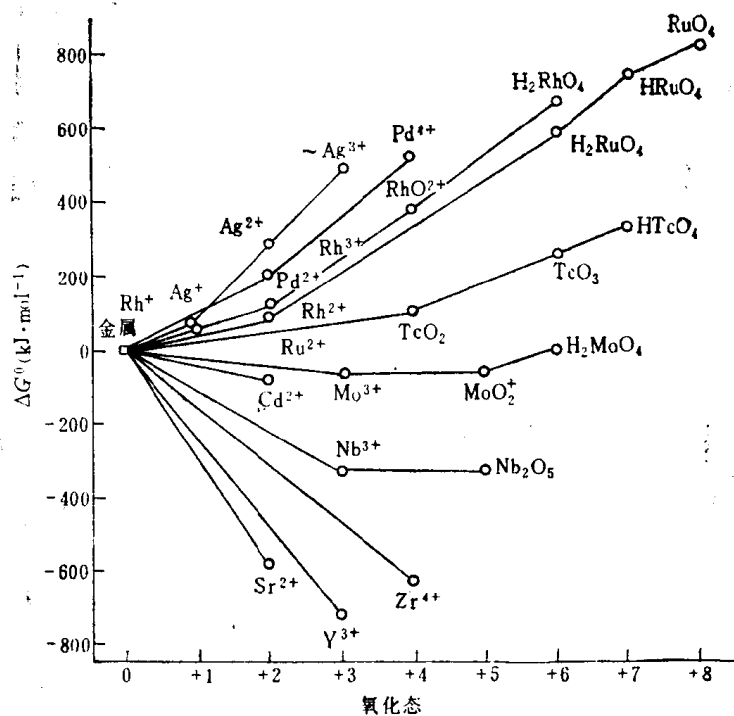


图2 第二过渡系元素的氧化态-自由能图

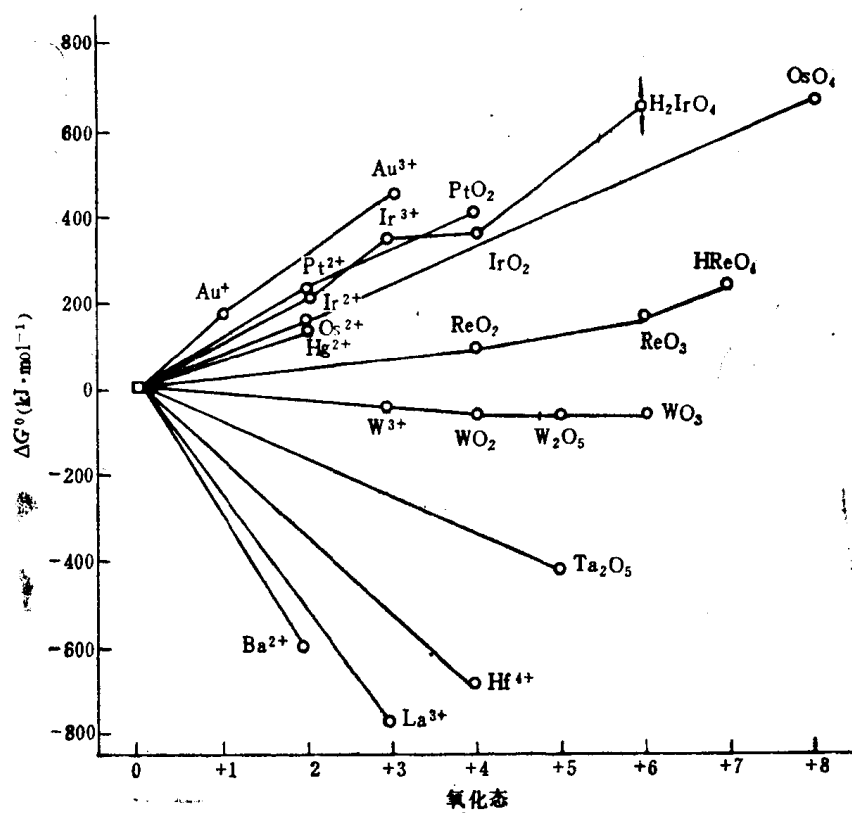


图3 第三过渡系元素的氧化态-自由能图

又逐渐降低，最后与IB铜族元素的低氧化态相同。但第五、六周期元素趋于出现高氧化态。它们的低氧化态的化合物不常见。当过渡金属同羰基、亚硝基、联吡啶等配位体配位时，可呈现低氧化态+1、0、-1、-2、-3。

5. 大多数过渡元素都表现出变价性，即一般由+2氧化态到最高氧化态（等于s电子和d电子的总和，和它们的族数相同），如表1、2、3所示。

6. 具有低氧化态的过渡元素，大都以简单离子（ M^+ 、 M^{2+} ……）存在，但具有高氧化态（+4、+5、+6……）的过渡元素离子，大都与电负性较大的氟、氧等形成酸根离子或化合物。

如： V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 CrO_4^{2-} 、 WF_6 、 MnO_4^- 、 OsO_4 、 ZrO^{2+} 等。

7. 过渡元素的水合离子大多有颜色，也就是说，凡是有未成对d电子的离子均有颜色（表4）。

表1 第一过渡系元素原子的价电子层结构及各种氧化态

元 素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
价电子层结构	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$
氧 化 态	+3			-3	-3				
				-2	-2	-2			
		-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
		0	0	0	0	0	0	0	
			+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
		+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
		+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	
			+5	+5	+5	+5			
				+6	+6	+6			

表2 第二过渡系元素原子的价电子层结构和各种氧化态

元 素	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
价电子层结构	$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^6 5s^1$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$4d^{10} 5s^1$
氧 化 态	+3			-2					
			-1	-1	-1		-1		
			0	0	0	0	0	0	
		+2	+1	+1			+1	+1	+1
		+3	+2	+2		+2	+2	+2	+2
		+4	+3	+3		+3	+3	+3	+3
			+4	+4	+4	+4	+4	+4	
			+5	+5	+5	+5			
				+6	+6	+6	+6		
					+7	+7			

表3 第三过渡系元素原子的价电子层结构和各种氧化态

元 素	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
价电子层结构	$5d^1 6s^2$	$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 6s^2$	$5d^5 6s^2$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$	$5d^{10} 6s^1$
氧 化 态	+3	+2 +3 +4	-1 0 +1 +2 +3 +4 +5	-2 -1 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6	-1 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6 +7	0 +1 +2 +3 +4 +5 +6 +7 +8	-1 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6	+2 +3 +4 +5 +6	+1 +3

表4 第一过渡系金属水合离子的颜色

构 型	离 子	未成对电子	颜 色
$3d^0$	Ti^{4+}	0	无色
	Sc^{3+}	0	无色
$3d^1$	Ti^{3+}	1	紫红色
	V^{4+}	1	蓝色
$3d^2$	V^{3+}	2	绿色
$3d^3$	Cr^{3+}	3	紫色
	V^{2+}	3	紫色
$3d^4$	Mn^{3+}	4	紫色
	Cr^{2+}	4	蓝色
$3d^5$	Mn^{2+}	5	粉红色
	Fe^{3+}	5	黄色
$3d^6$	Fe^{2+}	4	绿色
$3d^7$	Co^{2+}	3	粉红色
$3d^8$	Ni^{2+}	2	绿色
$3d^9$	Cu^{2+}	1	蓝色
$3d^{10}$	Zn^{2+}	0	无色

8. 由于过渡元素的金属离子具有较多的空轨道, 并且它们的极化能力及变形性都较强, 所以易形成配合物。

9. 大多数过渡元素的化合物是顺磁性的, 而且过渡元素的许多化学性质是从磁的数据中得来的。因此, 对过渡元素的磁学性质的了解是很必要的。

第一章 过渡元素配合物

目前国际上Complex这一名词的使用已逐渐减少。1979年中国化学学会无机专业委员会名词小组决定将这类化合物定名为配位化合物。

配位化学 (Coordination Chemistry) 是研究配合物的制备、性质、结构及应用的一门学科。它已超出了经典的无机化学范畴, 已成为化学中一门独立的分支学科。

配合物涉及的范围和应用非常广泛。分析化学、有机化学、催化动力学、结构化学、化学仿生学等方面的研究都涉及配位化学。金属冶炼、水的净化、电镀、医药、鞣革等工业生产中及原子能、半导体、火箭等现代尖端科学技术上, 配合物都起了重要作用。现在又发现某些铑的配合物能使水感光分解, 某些铑、铂的配合物能使肿瘤萎缩 (如顺式二氯二氨合铂 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 与癌细胞DNA链上碱基键合, 从而引起癌细胞中DNA复制的障碍)。因此它对太阳能的利用和人类的健康有密切的关系。

化学文献中最早记载的配合物是1798年法国Tassart所发现的六氨合钴(III)氯化物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 的橙黄色盐, 它是由 CoCl_2 在 NH_4Cl 和 NH_3 水溶液中制得的。 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 与 NH_3 和 CoCl_2 在性质上截然不同, 是一种新型化合物, 它引起了无机化学家的重视, 从而开始了对配位化学的研究。

第一节 过渡元素配合物化学键理论的发展

一、配合物的结构理论

1893年, 瑞士化学家Werner (1913年获诺贝尔化学奖金) 提出了他的配位学说:

1. 一些金属的原子价除主价外, 还可以有副价, 而且元素倾向于满足它的主价又要满足它的副价。

例如在 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 中, Co的主价为3, 副价为4, 即三个 Cl^- 离子满足了它的主价, 而 NH_3 分子结合使用了副价。

2. 配合物分为内界和外界, 内界是由中心离子与周围紧密结合的配位体组成, 放在方括号内, 表示不易离解, 而外界放在方括号外, 表示较不稳定, 易离解。

例如: $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 结构式如图1.1所示。

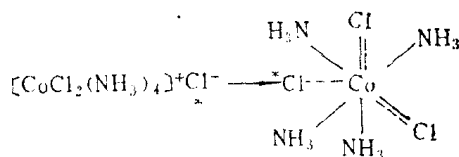


图1.1 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 的结构式

3. 副价指向空间的确定方向, 实际上指示了几何异构概念, 这是金属配合物立体化学

的基础。

Werner理论解释了大量的历史事实,因而在无机化学界统治了半个世纪,为配位化学奠定了理论基础,推动了配位化学的发展,但他对于副价的本性却未弄清楚。

二、配合物化学键理论的发展

20世纪20年代以来,配合物化学实践的发展,大大推动了配合物化学键理论的发展,主要有以下三个方面。

1. 由于原子能、半导体和火箭等尖端技术的发展,要求提供大量的核燃料和高纯度的稀有元素。这种要求大大促进了分离技术和分析方法的现代化,而这些新方法几乎都与配合物的形成有关。

例如,1945年G. Schwarzenbach从物理化学的观点对氨羧配合剂形成配合物的能力进行了初步研究,发现这种配合剂与多种阳离子形成稳定的配合物,这时阳离子就不与其它试剂进一步发生反应。他利用这一特性发展了配合滴定法,其中最重要的配位体就是EDTA。50年代,为了分离锆和铪、铈和钽以及稀土和锕系元素,利用它们的配合物的盐类,在离子交换柱上进行分离。

2. 在现代生物化学和分子生物学的研究中,发现生物体中各种类型的分子里几乎都含有以配合物形态存在的金属元素。它们在生物体中起着控制其中化学过程的作用。

例如,20世纪20年代德国有机化学家H. Fischer阐明了在呼吸过程中与摄氧和脱氧作用有关的血红素是含铁的配合物,其结构式如图1.2所示。

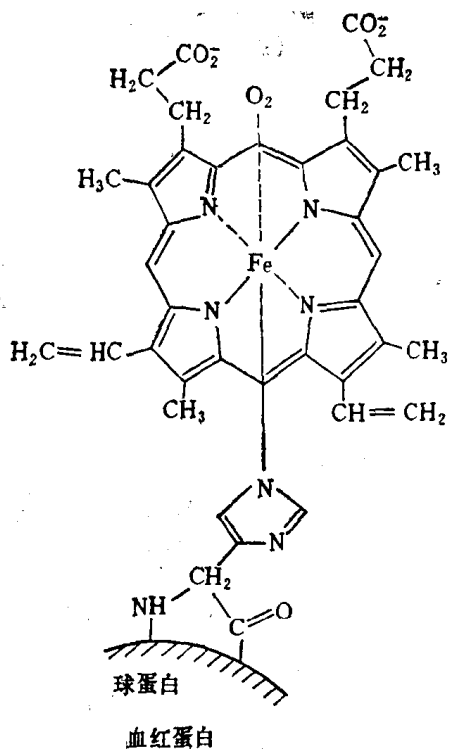


图1.2 血红素的结构式

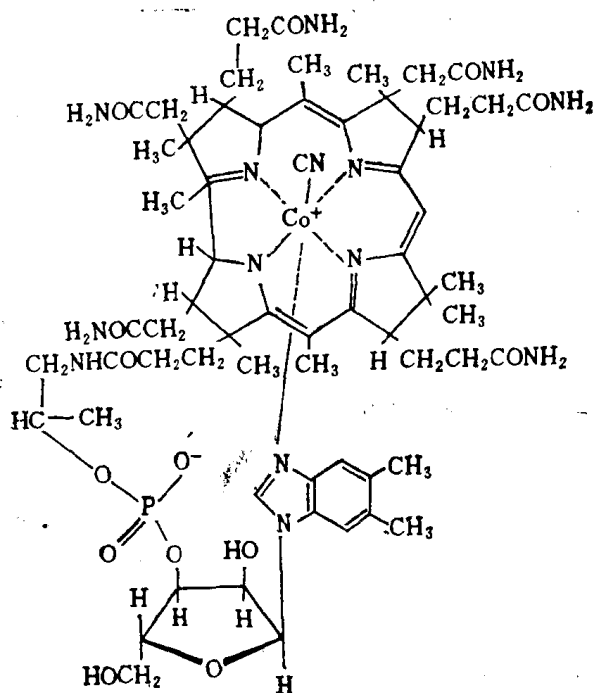


图1.3 维生素B₁₂的结构式

一个人身体里所含有的铁，差不多有 $3/4$ 结合在一种能携带氧分子的色素——血红蛋白中。人们的血液就是因为这种色素染成红色的。血红蛋白中有一部分是球蛋白，另一部分是含Fe的物质叫血红素。血红素是 Fe^{2+} 的配合物，其中环状配体属卟啉环系，一个卟啉环包含4个小环，每个环上有一个氮原子，这四个氮围成一个窟窿，把铁围在里面。 Fe^{2+} 像蜘蛛留在蛛网中心，等待着吞吐氧分子。

又如，当代有机合成的“王冠”——维生素 B_{12} 是钴的配合物。该配合物中的配体叫咕啉环，它也有四个小环，每个小环上有一个氮，其中 Co^{3+} 结合在4个氮原子上。这些含有以金属为中心原子的配合物是生物分子中最关键的部分，是近期新发展起来的边缘科学——分子生物学的主要研究对象。

3. 在催化反应与动力学的研究中，也发现了配合物的重要作用，特别是过渡元素的羰基配合物。烯烃和炔烃配合物可作为有机合成、催化反应、聚合反应的中间体，在现代石油化工中占有重要地位。

因此在广泛的配合物化学实践的基础上提出了各种解释中心离子或原子和配位体之间化学键本性的理论，目前主要有三大理论，即价键理论，晶体场理论和分子轨道理论。

第二节 价键理论（简称VBT）

Valence Bond Theory（简称VBT）是30年代初由加利福尼亚工学院鲍林提出来的。他认为配合物中的中心离子和配位体之间的化学键可分为电价配键和共价配键两种。相应的配合物称为电价配合物和共价配合物。它能很好地解释金属配合物的结构和磁性。但VBT解释不了过渡金属配合物的颜色等现象。该理论在30年代和40年代被广泛地应用。

一、价键理论的基本内容

1. 配合物的中心离子M与配位体L之间的结合，一般是靠着配位体L单方面提供的孤电子对同M共同形成配位键 $\text{L} \rightarrow \text{M}$ 。即配合物中的M同L之间是靠配位键结合的。所以这种键的本质仍是共键性质的。

例如：配离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中的 Co^{3+} 与 NH_3 就是靠着 NH_3 分子提供一对孤电子对与 Co^{3+} 共用形成 $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Co}$ 配位键，而结合成一种稳定的配离子，如图1.4所示。

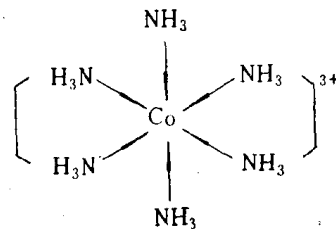


图1.4 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的结构式

2. 配合物形成的条件：

(1) 配位体L至少含有一对孤电子对，可以提供出来。

(2) 中心离子M必须有空的价电子轨道，可以容纳孤电子对。

当具备上述两个条件的M与L相遇时，由于相互间的影响，L就有可能将孤电子对填入M的空轨道上去，从而形成 $\text{L} \rightarrow \text{M}$ 的 σ 配键。