

PEIWEI HUA XUE

配位化学
简明教程

XUENIAN

OVING JING

CHENG

朱声愉 周永治
申祥文 编



天津科学技术出版社

内 容 提 要

本书是为高等学校化学、化工专业编写的一部简明教本。作者力图用简洁的文字论述配位化学的基本知识和发展现况。全书共十七章，前七章论述经典维尔纳络合物的基本内容和研究方法，第八章简介近代配位化合物的结构研究方法，后九章论述近20年来配位化学新发展的若干重要专题。本书适用为大专院校化学、化工系教师和学生教材或参考书，也可作为化学、化工从业人员的参考读物。

目 录

前言	(1)
第一章 绪论	(8)
第二章 关于配位化学的一些感性知识	(23)
第三章 配位化学价键理论的现况	(45)
第四章 配位化合物的异构现象	(82)
第五章 配位化合物在溶液中的平衡	(96)
第六章 络离子的反应动力学和反应机理	(141)
第七章 水溶液中络合物的研究方法	(173)
第八章 配位化合物结构的研究方法概要	(215)
第九章 π -配体和 π -络合物	(241)
第十章 夹心式络合物	(259)
第十一章 过渡金属的氮分子络合物	(275)
第十二章 过渡金属的羰基络合物	(291)
第十三章 过渡金属的原子簇化合物	(322)
第十四章 碳硼烷及其金属络合物	(360)
第十五章 络合催化概要	(383)
第十六章 大环配体络合物	(427)
第十七章 配位化合物的实际应用	(457)

前 言

编写这本《配位化学简明教程》的目的在于给学化学的大专学生提供一册既可作为教材又可作为自学读本读物。书中除了经典的维尔纳化合物的化学之外,还包括了近代新发展起来的 π -络合物的化学、大环配体络合物的化学以及络合催化的内容。编者力图用简洁的手法描绘出配位化学近代发展的轮廓,借以引起读者的广泛兴趣,激发读者为深入某一领域去查索文献资料的积极性。

“简明教程”中提供了有关内容的基本材料,给教师们留下了深入发挥自己教学特长的余地。书中的内容可要求学生自学,教师则可对近年来迅速发展的新内容、新信息作专门讲授,这样课堂空气会是十分活跃的。对于学生来说,书中的简要内容肯定不会满足他们强烈的求知愿望,某些内容会引起他们深入探索的兴趣。在此情况下,教师对学生查索文献深入某一专题的最新发展作适当的指导,则在教与学两个方面都会收到良好效果。

关于配位化合物的命名问题,作者愿在此作一些说明,表达一下作者自己的见解,也对本书中所采取的命名法作一介绍。先介绍一下配位化合物命名法的演变。在建国以前,关于配位化合物曾引用日本命名,称为“错合物”,自己没有制定过系统命名原则。新中国成立后,中国科学院领导设立了化学名词委员会,开始制定我国自己的化学物质系统命名原则。委员会工作由陶坤同志主持,在广大知名化学家的参与下,完成了工程巨大的化学名词命名工作,1955年颁布了《无机化合物系统命名原则》,为我国化学事业的发展作出了重大贡献。在50年代初期,根据曾昭伦先生的建议,把今日称为配位化合物的一类物质的类名定为

“络合物”，这类化合物的系统命名则以“络”字为介字，即采取“某络某”的形式，前面的“某”指配位团（即今日的“配体”），后面的“某”指金属原子或离子，例如

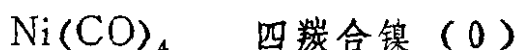


在定名之初，有过不少争议，主要问题在于化合物类名取“络合物”，介字又用“络”，有络络之声不绝之嫌，如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子之称为四氨络铜络离子，读起来比较绕口。在逐步试行过程中，“络合物”类名已为化学工作者所熟悉，并已成为公众认可的专门术语了。但介字“络”字在实用中被广大化学家摒弃，改用“合”字为介字。例如，



我们组译的《络合物化学概要》和《无机合成》丛书第1~20卷在推广“合”字作为络合物的介字方面起了有力的作用。

在60年代国际上出现了Stock命名系统和在1970年国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)公布了《无机化学命名法》，根据此命名法，我国在络合物系统命名中也出现了用罗马数字标注金属原子价态的习惯，例如



随着无机化学学科的发展，1955年的《原则》已经不能适应当前需要。中国化学会于1978年专门成立了“无机化学名词小组”，进行无机化合物命名的增补和修订工作，经邀请有关知名学者的共同讨论，提出草案，反复征求意见后，最后在1980年集体审查定稿，形成了《无机化学命名原则（1980）》文件，由中国化学会推荐使用，并于1982年由科学出版社出版。在1984年又与《有机化学命名原则（1980）》汇编在一起，正式出版了中国化学会《化学命名原则》（科学出版社1984年12月第一版）。

新编定的《无机化学命名原则》（《化学命名原则》42页10节“配位化合物”），实际上撤消了“络合物”的类名，而代之以“配位化合物（简称配合物）”。现将该文件10.1节配位化合物的定义节录如下：

“配位化合物（简称配合物）是由可以给出孤电子对或多个不定域电子的一定数目的离子或分子（称为配体）和具有接受孤对电子或多个不定域电子的空位的原子和离子（统称中心原子）按一定的组成或构型所形成的化合物。这种由一定数目的配体结合在中心原子周围所形成的配位个体可以是中性分子，也可以是带电荷的离子。中性配位个体就是配合物，带电荷的配位个体称配离子，带正电荷的配离子称配阳离子，带负电荷的称配阴离子。含有配离子的化合物统称配合物。与中心原子直接相连的原子叫配位原子。只含有一个配位原子的配体叫单齿配体。配体可能配位的原子数目，用单齿、二齿、三齿等表示。一个多齿配体通过两个或两个以上的配位原子与一个中心原子连接的称为螯合配体或螯合剂。连接于一个以上中心原子的配体，称为桥联基团（简称桥基）。中心原子可以桥基连接，也可以互相直接连接。中心原子连接的数目，用单核、双核、三核、四核等表示。”

该文件的10.12节，又用“合”字作为这类化合物命名的介字。建议读者在开始学习本书之前，先参阅一下科学出版社出版的中国化学会《化学命名原则》中无机化学命名原则部分。

在制定无机化学命名原则文件时，与会的专家们也同意，在目前全国化学工作者已经习惯于使用“络合物”的命名方式的情况下，新厘定的“配合物”命名系统可以试行，但不做硬性规定，待试行一定时间之后，再进行统一。

按照新的命名系统，编者在组织翻译F.Basolo所著《配位化学》（英汉对照本）中，完全试用了新命名法。在试用当中，以及在后来的许多实际工作中，感到此种新命名系统有若干不能适应实际情况的情况，就我们的经验，提出一些改进意见，并在本

书中进行了实践，以期对无机命名法的改革，提供一些尝试与经验。

首先我们认为，一项化学命名的厘定，一方面要照顾广大化学工作者已有的习惯，另一方面也应与国际命名有适当的对应关系。这两者都不应忽视。另外也应当注意，一个合理的名词术语，在实用上应该流利顺口，喜为人们接受。

按照国际命名，此类化合物已通称为Coordination Compounds，我们定名为配位化合物，简称为配合物，完全是确切的，所以以下术语：配位化学、配位化合物、配体、配键、配位饱和与配位不饱和等，都是可用的。但另一方面，在国际上配位化合物的定名，实际上采用了双轨制，即除了 Coordination Compounds之外，还有一个通用名，即 Complex Compounds或简用complex，而且在习惯上使用Complex一术语更经常一些。这个术语的一个重要优点是，它是一个双关语，既代表这类化合物的类名 (Coordination Compounds = Complex Compounds)，又暗指这类化合物是“复杂的”。这个双关术语仅用“配位化合物 (简称配合物)”是对应不起来的。这样一来，Complex ion (不叫做 Coordination ion)、Complex cation、Complex anion与我们已定的术语“配离子、配阳离子、配阴离子”实际上是对应不起来的，并毫无同义之处，而且读起来很咬嘴，不顺口。因而许多常用专门术语，如“络合滴定” (Complexometric Titration)若改为“配合滴定”，不但不顺口，而且不合大家已有的习惯，在涵义上也对应不起来 (不是 Coordination Titration!)。若把“络合催化”改为“配合催化”也一样不妥。

根据编者的写作经验，认为 (1) 可以参照国际习惯，采用配位化合物名称的双轨制； (2) 在肯定接受“配位化合物”名称的同时，保留我国化学工作者30年来已经熟悉的习惯名称——络合物，用以与国际上的Complex Compound或Complex相对

应。亦即：

Coordination Compounds = Complex Compounds

配位化合物（简称配合物）= 络合物

确定这一类化合物总称为配位化合物，在个别情况中可称为络合物，这样就可以在化学写作方面得到极大的便利，例如，“大环配体络合物”就比“大环配体配合物”醒目而顺口；“配位化合物的络合催化性能”也当然比“配位化合物的配合催化性能”醒目与顺耳，不致于“配配之声不绝”、在修辞学上失去优点。另外，络离子、络阳离子、络阴离子等惯用术语，也予保留、广大化学工作者是会欢迎的。

“络”字也可有“复杂”的含义，用以对应 Complex 也是妥当的。

基于以上论据，编者在本书中采用了如上名称的双轨制，并向广大读者们征求意见，请读者们读过本书后，经过深思熟虑，把赞成或不赞成的意见通知我们，以便将来统一向中国化学会化学名词编委会提出建议。

最后，编者愿借此前言的篇幅简谈一下配位化合物的定义问题。前面节录的《化学命名原则》中的定义，从表面上看似乎有点繁琐。若把许多有关的概念都包括进来，就越说不清楚问题。本书采取“简明”的观点，愿意把复杂的定义分解成简单概念，我们认为这样有利于读者的理解。

(1) 配位化合物的定义：

按组成：配合物 = 配体L + 金属原子M = L_nM ，金属原子可以是一个或多个，如 L_nM_x 的形式。 L_nM 为单核络合物； L_nM_x 则为多核络合物或原子簇络合物（参阅有关的章）。

按成键关系：配体以配位键与金属原子（或离子）结合所形成的化合物是配位化合物。这个定义需加入一定的注解，如金属原子（或离子）有一定的广义含义或说具有相对性。在大多数情况中确实指的是金属原子或离子，但在某些特定情况中可以是带

电正性的非金属原子，例如化合物 SF_6 ，把硫看成是 S^{6+} ，配体是6个 F^- 。这样就会把过去看成的简单化合物，也包括到配位化合物之中了。这也是一种广义的说法。其实简单化合物在溶液相或固相状态下，何尝不是处于复杂的络合状态之中呢。

配位键也包括金属原子向配体授给电子的反馈配键，这样也就把新发展起来的 π -络合物化学概括在这个定义之下了。

按酸碱反应的定义：凡路易斯酸与路易斯碱互相结合所造成的分子加合产物，均为配位化合物。请注意此处的分子亦是指广义的分子，它包括离子型化合物，也可以包括离子或基团。

(2) 配体的定义：能向金属原子（或离子）提供配位孤电子对而与金属原子（或离子）相结合（或同时接受金属原子反馈电子对）的原子、离子或基团，统称为配体。按配体所含配位原子的多寡，配体分为单齿配体与多齿（一、二、三、四齿等）配体。一种配体同时可以与二个或多个金属原子相联结时，此配体称为成桥配体。一种配体只与一种金属原子直接联结，有时称为端梢配体，以区别于成桥配体。也从金属原子接受反馈电子的配体称为 π -酸配体（酸指路易斯酸）或简称 π -配体。详细请见第九至第十四章。

自严志弦先生（已故）的名著《络合物化学》（人民教育出版社，1960）问世至今，已经过了28个年头了，直到近年国内才有配位化学专著问世。而在这28年间，配位化学大大地发展了。在各级学校有关化学专业中，迫切需要有一本关于配位化学的程度适中的教材或参考用书。编者不揣愚陋，草成本书应急。书中不免错误频出，恳望读者读后多提批评意见，以便再版时认真改正。

本书有少部分是从Cotton and Wilkinson所著Advanced Inorganic Chemistry中的专题移植过来的，如碳基络合物、原子簇化合物和络合催化三章。这些都是配位化学中令人感兴趣的活跃分支。在移植时编者考虑到本书作为一本简明教材的性质作

了若干表述方面的修改，并对某些内容有所删节。在此处一并向读者说明。

编者

1988年10月

第一章 绪 论

1.1 络合物化学的早期发展

在化学发展的历史中，人们早就发现了两类复杂的无机化合物：一类是所谓的复盐，其中包括有如 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ 、 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{CsCl}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 等类型的化合物；第二类化合物是所谓分子加合化合物，例如金属盐同一种中性分子的加合产物，有如 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ，这类化合物早在160年以前就已经被人们所认识了。在早期的工作中，人们对这些加合化合物的研究主要集中在 Co(II) 、 Pt(IV) 和 Pt(II) 的化合物上。最有成果的工作是由丹麦人S.M. Jorgensen和瑞士人A. Werner所完成的。他们对氨合物作了许多工作，Werner从他的大量工作中引导出了配位理论而成为这门独立化学分支的奠基人。

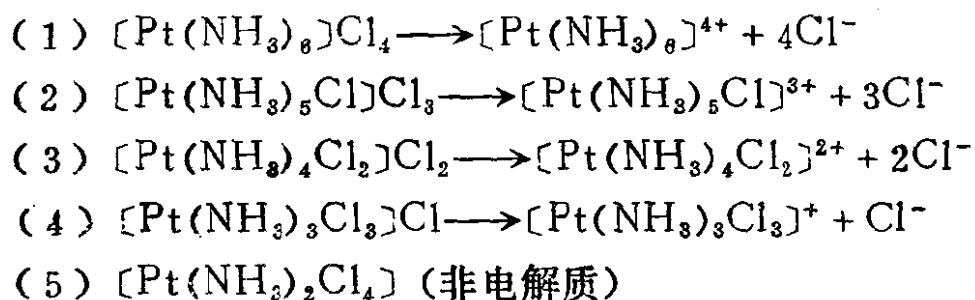
实验结果表明， Pt(IV) 能够形成五种氨合物，它们的组成式和摩尔电导列在表1.1中。

表1.1 某些 Pt(IV) 的氨合物及其性质

组 成	摩尔电导 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 = 1024$	电离的离子数	自由 Cl^- 离子数
(1) $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	522	5	4
(2) $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	404	4	3
(3) $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	324	3	2
(4) $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	97	2	1
(5) $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0	0	0

表列的摩尔电导数值，若同简单电解质相比，能够指出相应氨合物在溶液中给出的离子数。为了方便起见，也把相应的离子

数一并列在表中。此外,向氨合物溶液中加入 Ag^+ 离子,能够测出每个化合物中的氯离子 Cl^- 的数目,实际测定的结果也一并列在表中。结果表明,在化合物(1)中所有的氯原子在溶液中都以 Cl^- 离子形式存在,它能够立即为 Ag^+ 离子所沉淀,而在化合物(2)、(3)和(4)中仅分别有3、2和1个自由氯离子。Werner对这种现象提出了合理的解释。他认为,元素Pt(IV)的电价为+4之外,还有另外一个特征,称为它的配位数,即能够与Pt(IV)原子直接相结合的阴离子或中性分子的总数目。Werner认为Pt(IV)的配位数为6。表中所列的几个氨合物的化学式可以写成如下的形式:



在方括弧中,除了Pt(IV)离子外的分子或离子,称为配体,由上面的各式可见,Pt(IV)在它的配位层中总是结合着6个配体,这可以清楚地说明表1·1中所列的电导率数值和氯离子数。从这些结果还可以推论,Pt(IV)应该还能形成 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^-$ 和 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 两类离子的化合物,事实证明了这一点。根据电导研究,它们的钾盐分别是1:1和2:1电解质。

由 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 转变到 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 系列的摩尔电导率可以表示为图1·1。

这些络合物组成的完整转变系列称为Werner-Miolat转变系列。根据类似的数据,可以证明Co(III)和Cr(III)的配位数也是6,而Pt(II)和Pd(II)的配位数是4。

配位数的概念一经建立起来之后,自然就又引起一个新的问题,那就是配体在阳离子周围配置的几何构型问题。Werner根据络合物异构体的数目和旋光性质,也能够推导出正确的答案。

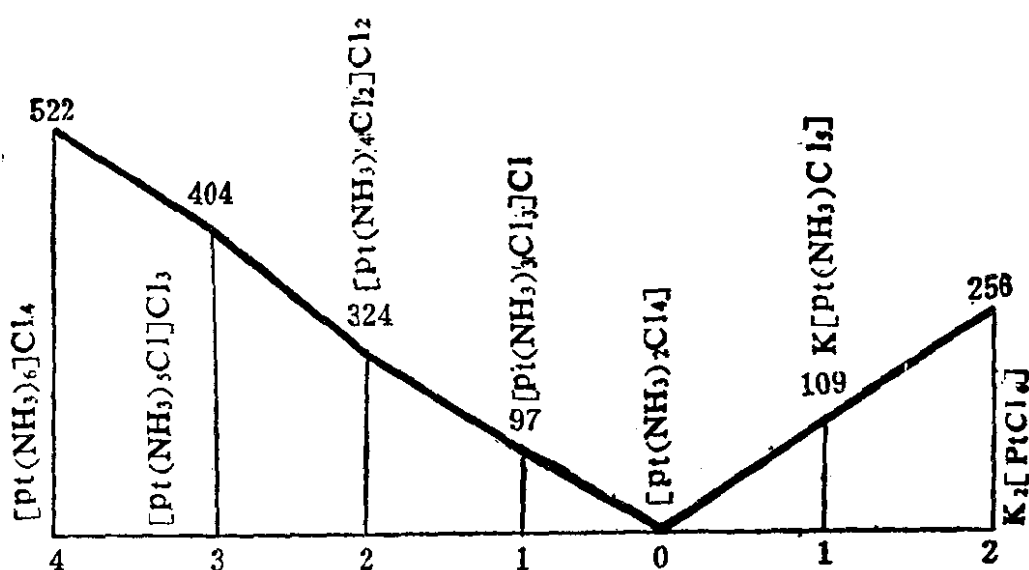


图1.1 四价铂系列的摩尔电导率

例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 只有两个异构体，一个是紫色的，一个是绿色的。当这个化合物中的4个氨分子被两个乙二胺（简称为en）所取代时，其中有一个化合物可以拆解为旋光异构体。还有一些其他原因使Werner断定络离子和配体配置成正八面体结构，有如图1.2所示：

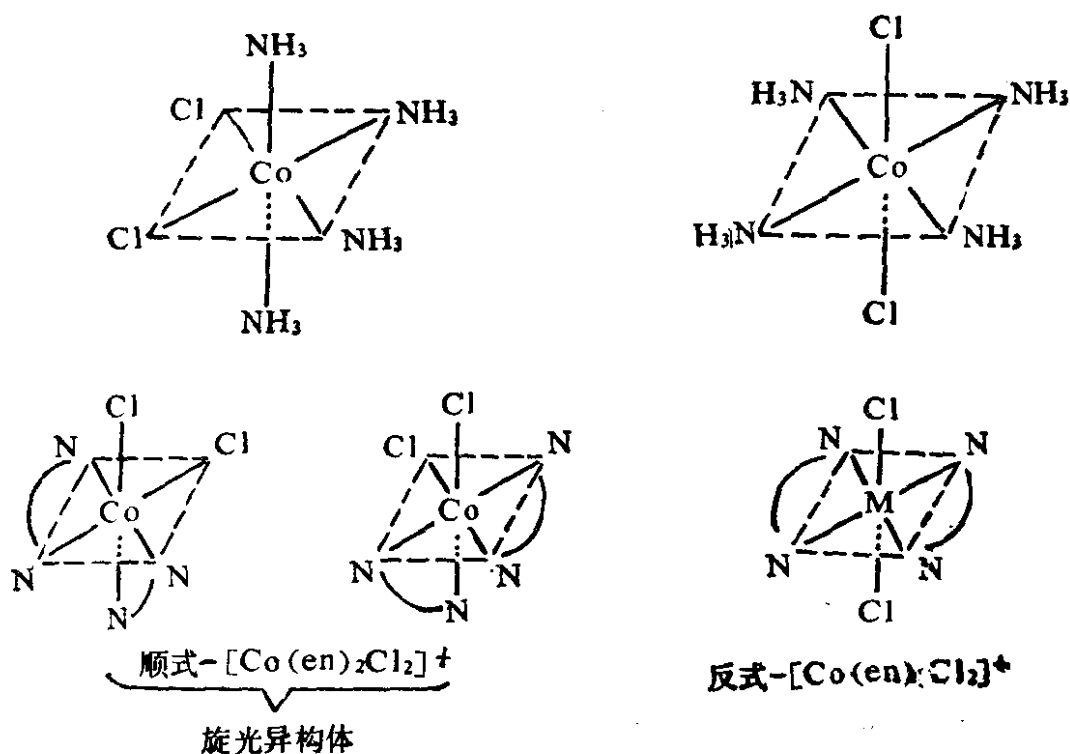


图1.2 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 的顺反异构体

同样地，根据 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 仅有两个异构体，Werner 认为 $\text{Pt}(\text{II})$ 的四配位结构一定是个平面四边形。这两个异构体也被确定各有顺式结构和反式结构，如图 1.3 所示：

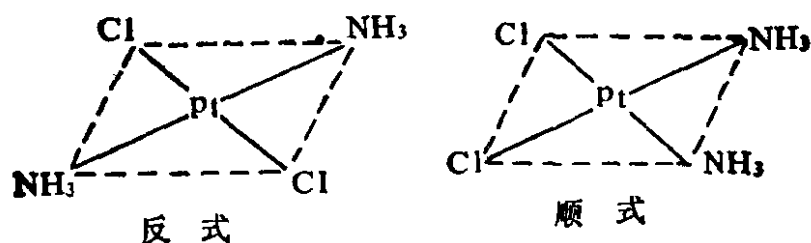


图 1.3 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 的顺反异构体

Werner 关于配位化合物的配位层中配位数和几何结构的观念被确立之后，仍然有一个麻烦问题须待解决，即把配体和金属离子互相结合起来的价键的本性问题。Werner 那时仅提出了所谓副价力的概念。由于近代电子结构理论的发展，已经阐明配体乃是一些具有孤电子对的离子或分子，有如 $[\text{:Cl:}]^-$ 或 $\text{H}_3\text{N:}$ ，它们利用未共用电子同金属离子中的空轨道形成授受键，即电子给予—接受键，这种键称为配位键。

1.2 配位数和立体结构

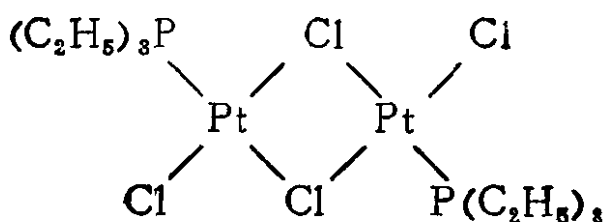
Werner 推断的结果已被大量的实验事实所证实。即在各种络合物中， $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Co}(\text{III})$ 和 $\text{Pt}(\text{IV})$ 的配位层都具有八面体结构，而 $\text{Pt}(\text{II})$ 和 $\text{Pd}(\text{II})$ 的配位层是平面四边形。下面将综述配位数由 2 至 9 的各种络离子的配位结构。在近代，通过 X-射线衍射的研究，偶极矩、磁性和其他性质的测量，可以为配位数和几何构型提供直接的结果，这些结果不再是什么假设的概念，而是客观真实。

不过，还要认识一点，即对一种金属离子来说，它并不一定仅有一种特征的配位数和立体结构。象 $\text{Co}(\text{III})$ 离子，在绝大多

数情况下它都是生成特征配位数为 6 的络合物，尽管在某种情况下，它因受外力作用而生成正四面体的四配位固态化合物（这种情况是极少的）。但对 Ni(I) 来说就不然了，它能形成如下类型的诸络合物：6 配位，正八面体；4 配位，平面四边形；4 配位，正四面体。Zn(I) 和 Co(I) 也都能生成上述三类的配位结构，有许多其他离子至少能形成其中两种配位结构。生成这种或那种配位结构要决定于反应条件、配体的类型等因素。

配位数 2 配位数 2 是不常见的。Cu(I)、Ag(I)、Au(I) 和 Hg(I) 往往形成配位数为 2 的络合物。在这种络合物中，金属离子同两个配体形成直线形排列，典型的例子为 $[\text{ClCuCl}]^-$ 、 $[\text{H}_3\text{NAgNH}_3]^+$ 、 $[\text{ClAuCl}]^-$ 、 $[\text{NCHgCN}]^-$ 等。在某些阳离子如 $[\text{UO}_2]^{2+}$ 、 $[\text{UO}_2]^+$ 、 $[\text{MoO}_2]^{2+}$ 和 $[\text{PuO}_2]^{2+}$ 中的金属原子同氧原子亦有直线结构，也可以认为金属原子的配位数也是 2，不过这些含氧阳离子能够强烈地同额外的配体作用，以致使金属原子的真正配位数要高得多。

配位数 3 这个配位数没有什么重要性。近年来有人报导一些配位数为 3 的铜络合物和银络合物。但缺乏肯定的证实材料。有些化合物按化学计算比例似乎配位数为 3，但结构研究指出真正的配位数为 4 或 6。例如一般三价金属的卤化物在晶体中金属原子的配位数为 6，即金属原子和卤原子依正八面体结构而排布于晶格中。又如 FeCl_3 在蒸气中以 Fe_2Cl_6 双聚分子出现，每个 Fe(III) 原子为正四面体 4 配位的； AuCl_3 亦是以 Au_2Cl_6 双聚分子出现，但这个双聚分子是由两个平面四边形（共用一个边）的 AuCl_2 单元组成的。许多 M(I)M(II)X_3 型的络合物有如 CsCuCl_3 并不含有 MX_3 独立的离子，而是含有 $(\text{MX}_2)-\text{X}-(\text{MX}_2)-\text{X}-$ 无限的长链，在其中 M(II) 离子被四个 X 原子所包围；另一些 LMX_2 型化合物有如 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PPtCl}_2$ 则是具有 X 桥的双聚分子。



有时虽然某些在溶液中的络离子可以简写成 ML_3 ，但它们肯定地是被溶剂分子进一步地配位起来，有如 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_3$ 或 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6\text{L}_3$ 。

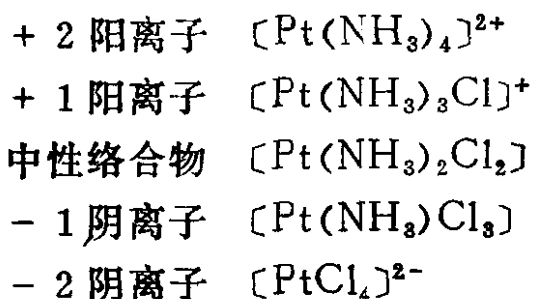
配位数 4，正四面体 已经确知有许多种络合物具有这种几何结构。不过在过渡元素化合物中这种配位结构远不如正八面体结构那样普遍。在非过渡元素化合物中由于采取 sp^3 杂化，这种配位结构是常见的。有如 BeF_4^{2-} 、 BF_4^- 、 BCl_4^- 、 BBr_4^- 、 ZnCl_4^{2-} 、 ZnBr_4^{2-} 、 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ 等。

对于具有空 d -轨道的过渡元素来说，只在某些情况下才能生成稳定的正四面体络合物。例外的情况为 FeCl_4^- 、 CoCl_4^{2-} 、 CoBr_4^{2-} 、 CoI_4^{2-} 、 $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ 和少数的其他 CoX_4^{2-} 型络合物。这些离子都在水溶液中生成。奇怪的是大量存在的水分子并不进一步使金属离子配位数增大到6。这几种络离子稳定的原因目前尚未弄清楚。其他过渡元素离子只在特殊条件下生成正四面体络合物，例如，在晶体状态中或配位本领弱的溶剂中，正四面体配位的阴离子可以和大的阳离子有如 $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}]^+$ 、 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ 、 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{As}]^+$ 相结合而形成稳定的化合物。这些四面体配位的阴离子包括 $[\text{VX}_4]^-$ 、 $[\text{MnX}_4]^{2-}$ 、 $[\text{NiX}_4]^{2-}$ 和 $[\text{CuX}_4]^{2-}$ 等，式中的 X 为 Cl 、 Br 或 I 。在配位本领强的溶剂如水中这些四面体络离子是不能存在的，但它们能存在于硝基苯、丙酮或二氯甲烷等溶剂中。

大多数已知的四面体络合物是阴离子，有如 $[\text{M}(\text{I})\text{X}_4]^{2-}$ 或 $[\text{M}(\text{I})\text{X}_3\text{L}]^-$ （ L 是中性分子配体），有时则为中性络合物 $[\text{ML}_2\text{X}_2]$ 。在后述一类中性络合物中， M 可以是 $\text{Mn}(\text{I})$ 、 $\text{Co}(\text{I})$ 、 $\text{Ni}(\text{I})$ ， L 可以是氧化磷或氧化砷。已知的阳离子正四面

体络合物是很少的，有如 $[\text{ML}_4]^{2+}$ 或 $[\text{ML}_3\text{X}]^+$ 。在简单络合物中未发现过 $\text{Cr}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{II})$ 有正四面体的络合物。

配位数 4，平面四边形 这种配位结构对某些元素是特征性的。对于 $\text{Rh}(\text{I})$ 、 $\text{Ir}(\text{I})$ 、 $\text{Pt}(\text{I})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 和 $\text{Au}(\text{III})$ 等元素来说，这是常见的形式。对于 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 来说则是最常见和最重要的配位形式。对于大多数其他离子来说则少见或未发现过这种配位结构。对于 $\text{Pt}(\text{II})$ 和 $\text{Pd}(\text{II})$ 的这种配位化合物早在十九世纪就已经有很多研究，并已制得了大量的可能型式的化合物和它们的异构体。至于络合物的电离类型，则所有的可能情况都已被研究过，有如下式所示：



平面四边形配位的 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的络阳离子和络阴离子都是已知的。

配位数 5 同配位数 3 一样，配位数 5 是少见的，在许多情况中按化学计算关系来说似乎这类配位化合物是存在的，但实际上真正配位数可能是不同的，或许高于 5 或低于 5。例如化合物 Cs_3CoCl_5 在晶格中实际上含有 CoCl_4^{2-} 离子和独立的 Cl^- 离子，而晶状的 NbCl_5 、 NbBr_5 、 TaCl_5 和 MoCl_5 实际上都含有 M_2X_{10} 分子，它们又各是由两个 MX_5 基团共用一个棱边而组成的。

不过也有少数确定的 5 配位络合物，例如上述的五卤化物在蒸气状态下是三角双锥形的 5 配位单分子。五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和它的等电子离子 $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ 和 $[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{NR})_5]^+$ 都具有三角双锥结构，取代的羰基铁如 $\text{R}_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ 和 $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ 也具有类似结构。最近有人证明二(乙酰丙酮)合锌(II)一水合物是 5 配位的。双(水杨醛乙二胺)合锌一水合物经 X-射线研究证明是