

配合物化学

张样麟 编著

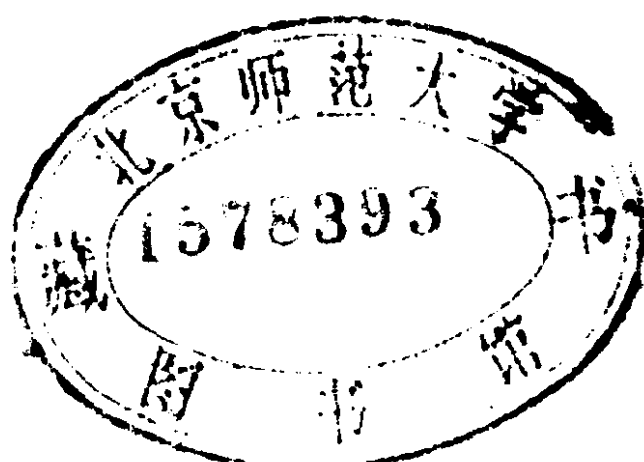


高等教育出版社

配合物化学

张祥麟 编著

JU1/205/02



高等教育出版社

内 容 提 要

本书是中南工业大学张祥麟教授结合多年教学经验和科研成果编写的。本书文字通畅、概念严谨、联系实际、取材较新。根据目前大多数高等院校对配合物化学课程的要求,本书着重介绍配合物化学中有实际应用或潜在应用作用的一些基本知识和基础理论,尤其着重介绍应用最为广泛的溶液中配合物的行为,同时也注意了反映现代配合物化学的全貌。

本书可作为高等学校各专业开设配合物化学课程的教材,也可供有关科技人员参考。

本书经大连理工大学袁万钟、隋亮教授审稿。

配合物化学

张祥麟 编著

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1163 1/32 印张 15.25 字数 3600 00

1991 年 4 月第 1 版 1991 年 4 月第 1 次印刷

印数 0001—2 715

ISBN 7-04-003265-1/O·991

定价 5.65 元

前 言

本书提供了配合物化学的一些基本知识和基础理论。主要内容为:对配合物化学的早期历史发展过程作了简明的阐述;简要地介绍了配合物的立体结构、异构现象、较常见类型的配合物的命名法、较常见配体的品种,一些有机配体的缩写符号等基本知识;对溶液中的配位平衡进行了比较细致的分析;对配合物的化学键理论作了比较全面的论述,并在可能的程度上运用这些理论讨论了溶液中配位个体的稳定性及反应活性;对配合物的电子光谱和磁学性质分别作了比较详细的和初步的论述;对单核单配型配位个体(包括酸式配位个体)稳定常数的测定作了适可而止的介绍,并强调指出了酸式配位个体存在的普遍性;按反应类型列举了一些较常见类型的配合物的制备方法;对多核配合物、混配型配合物、 π 酸配体的配合物、 π 配合物以及金属簇状配合物等的基本情况也分别作了介绍;在应用方面,除在全书中注意联系各部分简单地指出外,集中在最后一章作了一些介绍,包括配位催化、配合物化学在医疗中的应用、配合物化学在元素分离中的应用、金属缓冲剂等。

本书是为高等学校工科本科各专业开设配合物化学一课程而编写的教材;不过,用作高等学校理科本科有关专业开设的配合物化学的教材,似乎也未尝不可。由于本课程学时不多,从而限制了教材篇幅,因此如何精选教材内容,更须深思熟虑。编著者根据上述条件,并考虑了使用本教材的大多数专业对本课程的要求,在选定的教材内容中比较着重于溶液(主要是水溶液)体系中配合物的

行为,但是也兼顾了其它方面,以求反映配合物化学的比较完全的面貌,其中适可地介绍了本门学科中的一些较新的成就,例如在配合物的化学键理论方面,编入了角重叠模型,以适应配合物化学键理论发展趋势的要求。另一方面,舍弃了某些陈旧的内容,但是对于某些虽然“陈旧”但仍然有用的内容则仍给予简要的介绍;对于大学一年级无机化学中已学过的一些内容,也或者舍弃或者精简,例如舍弃了同多酸和杂多酸的内容(因限于篇幅,不可能在无机化学的基础上加以提高、深化),精简了配合物的价键理论。此外,本书中未编入生物无机化学;对金属有机配合物则仅作了较简的介绍。这些内容,留特别的教材(如应用无机化学)中讲述或加深,拓广。

编写本书时,主观上着重注意了教材的系统性和逻辑性,并贯彻“少而精”的原则——在全书整体上注意“少”,但突出重点,将重要的基本内容阐述清楚,即努力做到“精”。在力所能及的条件下,注意了教材的启发性,要求学生有些问题通过自行思考来解决;这种办法,也贯彻到一部分习题中;这样的习题不仅是教材正文的提高,而且可能是正文的补充。对本教材中的理论部分,着重从应用价值的角度取材,编写时则避免了太繁或较深的数学处理细节,这是因为一方面受教学时间等客观条件所限制,另一方面对这样一门本质上属于基础课范畴的课程似也不见得必要。例如,在角重叠模型中,避免了一些数学推导,而只致力于讲清来龙去脉;又例如,在全书中避免了群论,因此对配合物的电子光谱,仅用了弱场处理法。

使用本书作教材时由于学时不够等原因,教师可根据具体情况斟酌省略一部分内容。本书中有一部分内容是用*号标明或用小字排印的,特别可供作取舍时的参考。

本书初稿承高等教育出版社敦请大连理工大学的袁万钟、隋

亮两位教授精心审阅,提出了许多宝贵的意见,对编著者的修改、定稿起了积极的作用,编著者在此谨表示衷心的感谢。

限于编著者的水平,本书中缺点甚至错误恐在所难免,殷切期望读者批评指正。

张祥麟

一九八九年九月于中南工业大学化学系

目 录

第一章 配合物化学基础知识	1
1-1 配合物的配位理论.....	2
1-2 对配合物的进一步认识.....	6
1-3 配离子的稳定常数.....	8
1-3-1 配离子的逐级和积累稳定常数.....	9
1-3-2 配离子的不稳定常数.....	10
1-3-3 水溶液中的金属离子.....	11
1-4 螯合物和多齿配体.....	13
1-5 配合物的命名法.....	16
1-6 配位数·配位个体的立体结构.....	21
1-7 配合物的异构现象.....	29
参考文献	33
习题	35
第二章 较常见的一些配体	38
2-1 配体及配位剂的缩写符号.....	38
2-2 按配位原子分类的常见配体.....	42
2-2-1 配位原子为 F、Cl、Br、I 或 H 的配体.....	42
2-2-2 配位原子为 O 的配体.....	43
2-2-3 配位原子为 S 的配体.....	49
2-2-4 配位原子为 N 的配体.....	50
2-2-5 配位原子为 P、As 或 C 的配体.....	51
2-2-6 含有两种配位原子的多齿配体.....	51
参考文献.....	56
习题	57
第三章 配合物水溶液体系中各物种的浓度	59
3-1 配合物水溶液体系中各级配离子存在的百分率.....	59
3-1-1 各级配离子百分率的计算.....	59

3-1-2 各级配离子的分布曲线图	62
3-2 配合物水溶液体系中各物种平衡浓度的计算	66
3-3 配体的加合质子对配位平衡的影响	71
3-3-1 配体的加质子常数	71
3-3-2 配体的存在形式与氢离子浓度的关系	74
3-3-3 配体的加合质子对配合物溶液体系中各配离子浓度的影响	77
3-4 羟合配离子的形成对配位平衡的影响	79
3-5 酸式配合物、碱式配合物的形成对配位平衡的影响	83
参考文献	89
习题	90
第四章 配位反应对微溶电解质溶解度的影响	93
4-1 溶度积和条件溶度积	93
4-1-1 溶度积	93
4-1-2 条件溶度积和副反应系数	95
4-2 水解反应对微溶盐溶解度的影响	97
4-2-1 阴离子的加合质子对微溶盐溶解度的影响	97
4-2-2 羟合配离子的形成对微溶盐溶解度的影响	103
4-3 非共同离子配体的配位反应对微溶电解质溶解度的影响	105
4-4 配体为微溶电解质组成中的阴离子时配位反应对微溶电解质溶解度的影响	107
4-4-1 外加共同离子配体的配位反应对微溶电解质溶解度的影响	107
4-4-2 自配位反应对微溶电解质溶解度的影响	110
4-4-3 微溶的金属氢氧化物的溶解	115
4-5 金属离子的水解及金属氢氧化物或氧化物的沉淀	118
参考文献	121
习题	122
第五章 配合物的化学键理论	125
5-1 配合物的静电理论	125
5-2 配合物的价键理论	126
5-3 配合物的晶体场理论	132
5-3-1 中心离子 d 轨道能级的分裂	132
5-3-2 影响 D_q 值的因素	138
5-3-3 配合物中中心离子 d 电子的分布与分裂能和电子成对能的关系	140

5-3-4	晶体场稳定化能	144
5-3-5	八面体型配位个体的变形·Jahn-Teller 效应	148
5-3-6	四面体型配位个体	152
5-3-7	正方形型配位个体	153
5-3-8	其它构型的配位个体中中心离子 d 轨道的相对能量	156
5-4	配合物的分子轨道理论	158
5-4-1	中心原子与配体间的 σ 键合	158
5-4-2	中心原子与配体间的 π 键合	162
*5-5	角重叠模型	166
5-5-1	角重叠因子	167
5-5-2	角重叠参数	170
5-5-3	配合物中中心原子 d 轨道的能级	171
5-5-4	分子轨道稳定化能	177
5-5-5	结构选择能	181
参考文献		184
习题		186
第六章	配离子在溶液中稳定性的一般规律	188
6-1	作为中心离子的金属阳离子的本性与配离子稳定性的关系	188
6-1-1	惰气原子型金属离子	189
6-1-2	d^{10} 型金属离子	194
6-1-3	$d^{10}s^2$ 型金属离子	196
6-1-4	$d^1 \sim d^9$ 型金属离子	197
6-2	配体的本性与配离子稳定性的关系	200
6-2-1	配体的碱性	201
6-2-2	螯合配位个体的特殊稳定性	202
6-2-3	螯环的大小	203
6-2-4	螯环的数目	205
6-2-5	多齿配体的结构	206
6-2-6	空间位阻和强制构型	208
6-2-7	大环效应	210
6-2-8	配位原子的品种·软硬酸碱规则	212
6-3	其它因素对配离子稳定性的影响	216
6-3-1	离子强度的影响	216
6-3-2	温度的影响	219

6-3-3 压力的影响	220
6-3-4 溶剂的影响	221
6-4 配离子各相邻逐级稳定常数的比值	224
参考文献	229
习题	231
第七章 配合物的亲核取代反应和电子转移反应	234
7-1 配合物取代反应的分类	234
7-2 惰性配合物和活性配合物	236
7-3 八面体型配位个体的亲核取代反应的速率	236
7-3-1 单纯的静电理论	237
7-3-2 价键理论	237
7-3-3 晶体场理论	239
7-3-4 水合金属配离子的配位水分子与溶剂水分子间的交换	244
7-4 平面正方形型配位个体的亲核取代反应	249
7-4-1 概述	254
7-4-2 反位效应	250
7-5 配合物的电子转移反应	253
7-5-1 外界机理	249
7-5-2 内界机理	256
参考文献	258
习题	259
第八章 配合物的电子光谱	261
8-1 配合物的电子光谱概述	261
8-2 L-S 耦合和原子光谱项	264
8-2-1 L-S 耦合	264
8-2-2 光谱项和光谱支项	267
8-2-3 从原子组态导出光谱项和光谱支项	268
8-2-4 基谱项	270
8-2-5 光谱项、光谱支项和微观状态的能量	272
8-3 配体影响下作为中心离子的过渡金属离子光谱项的分裂	275
8-3-1 弱场和强场近似法	275
8-3-2 配体场谱项	276
8-3-3 Orgel 能级图	277

8-4 第一过渡系金属离子的 $d-d$ 光谱	278
8-4-1 $d-d$ 光谱的强度·选择定则	278
8-4-2 d^1 和 d^9 组态离子·谱带宽度	281
8-4-3 d^4 和 d^6 组态离子	286
8-4-4 d^2 和 d^8 组态离子·*Tanabe-Sugano 图·云扩效应	287
8-4-5 d^3 和 d^7 组态离子	297
8-4-6 d^5 组态离子	299
8-5 荷移光谱	302
参考文献	304
习题	305
第九章 过渡金属配合物的磁学性质	307
9-1 磁学基础知识	307
9-1-1 磁化率和磁矩	307
*9-1-2 铁磁性和反铁磁性	310
9-2 自由离子的磁矩	311
9-3 轨道磁矩的抑制	312
9-4 基谱项为 A 或 E 的配合物的磁性	315
9-5 基谱项为 T 的配合物的磁性	317
参考文献	319
习题	320
第十章 单核配离子稳定常数的测定	322
10-1 用于测定配离子稳定常数时的函数	324
10-1-1 成配度 Y_0	324
10-1-2 生成函数 $\bar{n}$	325
10-2 测定配离子稳定常数时的数据处理过程中几个函数的应用	326
10-2-1 Leden 函数和 Leden 法	327
10-2-2 生成函数 $\bar{n}$ 的半整数法	329
10-2-3 Rossotti-Rossotti 法	332
*10-2-4 Fronaeus 法	334
10-3 pH 电位法	335
10-3-1 根据用标准碱溶液作滴定剂所得数据求各级配离子 ML_j 的稳定常数	335
10-3-2 根据用配位剂溶液作滴定剂所得数据求各级配离子 ML_j 的稳	

定常数·····	342
10-3-3 配体加质子常数的测定·*混合加质子常数·····	345
10-4 pM电位法·····	348
10-4-1 通过浓差电池电动势的测定 来求算配离子的稳定常数·····	348
10-4-2 两金属离子对配体的竞争法·····	351
10-5 分光光度法·····	355
*10-6 溶剂萃取法·····	361
参考文献·····	365
习题·····	368
第十一章 多核配合物·混配型配合物·外界配合物·酸式配合物·····	374
11-1 多核配合物·····	374
11-1-1 溶液中多核配离子存在的实验证明·····	376
11-1-2 金属离子的水解·····	380
11-1-3 金属配离子的水解·····	384
11-2 混配型配合物·····	385
*11-3 外界配合物·····	389
11-4 酸式配合物·····	390
11-4-1 酸式配合物存在的普遍性及重要性·····	390
11-4-2 酸式配位个体稳定常数的测定·····	392
参考文献·····	398
习题·····	400
第十二章 配合物的制备方法·····	402
12-1 取代反应·····	402
12-2 直接反应·····	405
12-3 热分解反应·····	406
12-4 氧化还原反应·····	407
12-5 多核配合物的制备·····	410
参考文献·····	411
习题·····	412
第十三章 π酸配体的配合物·π配合物·金属簇状配合物·····	413
13-1 金属羰基配合物·····	413

13-1-1 18电子规则	415
13-1-2 二元的金属羰基配合物	415
13-1-3 羰基合配阴离子和羰基氢化物	420
13-2 其它 π 酸配体的配合物	422
13-2-1 双氮配合物	422
13-2-2 氰合配合物	425
13-3 不饱和链烃的 π 配合物	426
13-4 环状配体的 π 配合物	431
13-4-1 环戊二烯基配合物	431
13-4-2 苯合配合物	434
13-5 有机金属化合物概述	436
13-6 金属簇状配合物简介	438
参考文献	443
习题	444
第十四章 配合物和配合物化学的应用	446
14-1 配位催化	446
14-2 在医疗中的应用	452
14-2-1 生命必需元素	452
14-2-2 人体中金属元素中毒的治疗	453
14-2-3 抗癌药物	454
14-3 在溶剂萃取中的应用	456
14-4 在离子交换树脂分离法中的应用	465
14-5 在分析化学中的应用	468
14-6 配位剂作为隐蔽剂	469
14-7 金属缓冲剂	471
14-8 其它应用	473
参考文献	474
习题	475

第一章 配合物化学基础知识

配合物化学(chemistry of coordination compounds)又称配位化学 (coordination chemistry), 在我国原称络合物化学。根据中国化学会推荐的“中国化学会无机化学命名原则(1980)”^[1-8], 络合物改称配位化合物, 简称配合物。

自从 40 年代以来, 作为无机化学分支之一的配合物化学发展极为迅速。原子核反应堆和火箭技术要求提供分离、提纯金属元素的更好方法, 生产出在苛刻条件下耐用的材料, 在很大程度上促进了配合物化学的发展。这体现了恩格斯所说的“科学的发生和发展进程归根到底是由生产所决定的。”^① 目前, 配合物化学已成为对“无机化学登堂入室的一个通道。”

已发现的配合物的品种远较其它无机化合物为多, 配合物及配合物化学的应用也极为广泛。在某些金属的湿法冶炼过程中, 在浮游选矿过程中, 在应用配位催化来生产一些重要有机化工产品过程中, 以及在地质科学、分析化学、环境保护、水的软化、电镀工艺、照相技术、造纸工业、食品工业、制革工业、植物的生长、除锈剂的使用、洗涤剂的生产、某些染料的染色、某些疾病的医疗等方面, 甚至对探索生命过程的奥秘, 配合物或/和配合物化学都起重要的作用。因此, 学习和研究配合物化学不仅有重大的理论意义, 而且有重大的实践意义。

本章提供配合物化学中的某些基本知识。

① 恩格斯, “自然辩证法”, 人民出版社, 1962 年, 第 4~5 页。

1-1 配合物的配位理论^{[1-1] ~ [1-4]}

目前, 广大的化学工作者以及其它有关科技领域内的许多科技工作者已熟知配合物是无处不存在的物质。然而, 配合物存在的开始被确认, 其历史并不太久。根据考证, 一般认为第一次见于文献的制备而得的配合物是 1704 年柏林一个姓 Diesbach 的人在研制绘画用颜料的过程中发现的普鲁士蓝。至于对配合物开始进行研究, 则是在 B. M. Tassaert 于 1798 年无意中发 现 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 之后。Tassaert 在从事钴的重量分析的研究过程中, 偶因氢氧化钠用完, 用氨水代替氢氧化钠加入 CoCl_2 溶液中; 由于加入过量氨水后得不到他预期的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀, 他便将所得溶液放置过夜, 以待第二天继续进行实验。在这放置过程中, 有关物质间继续缓慢地反应(空气参加了反应)。到第二天, 在该体系中出现了一种橙黄色的晶体, 后来经化学分析确定, 其组成为上述的 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。随后, 又陆续制得了 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (紫红色) 和 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (红色) 等。这些物质在当时被称为复杂化合物 (complex compounds) (以区别于组成它们的 CoCl_3 、 NH_3 、 H_2O 等所谓的简单化合物^①), 后来才被称为配位化合物 (coordination compounds)。不过, 目前在英文化学书刊中, coordination compound 和 complex compound (有时简称为 complex) 二者仍并用^②。有人建议, 在汉文中配合物和络合物二词也可共存。

在早期制得的配合物中, 除钴的许多配合物外, 还有铬、铁、镍、铂系等元素的许多配合物。

在 19 世纪, 陆续制得了许多配合物, 并通过实验了解了这些化合物的某些性质。曾有几位化学家先后提出过几种理论, 试图

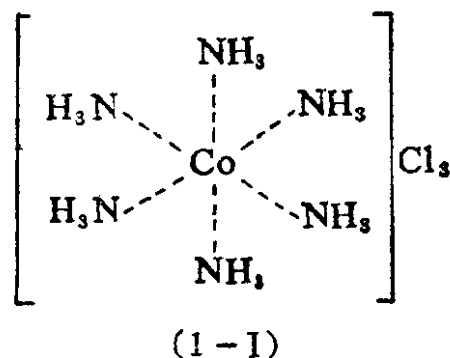
① 然而 CoCl_3 本身未能制得。

② 其它多种外文的化学书刊中情况也类似。

借以说明这些化合物的结构。其中有的理论虽从来未被广泛接受过,但其内容中不无合理之处;而曾经先后占过统治地位的理论却相继以失败告终^①。没有摆脱经典化合价理论的束缚至少是它们失败的部分原因。

到 19 世纪 90 年代初,瑞士青年化学家 A. Werner(1866~1919)以当时已知的关于配合物的丰富的实验成果为实践基础,提出了配位理论,从此逐渐把配合物结构理论引上正确的道路。

起初,Werner 提出副价的概念来扩充化合价的范畴,认为一个原子的主价即普通的化合价虽已满足,该原子仍然有可能以副价再与其它原子相结合。例如,根据 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 在水溶液中的电导等性质^②,Werner 曾将这个配合物的结构式写成(1-I)式:



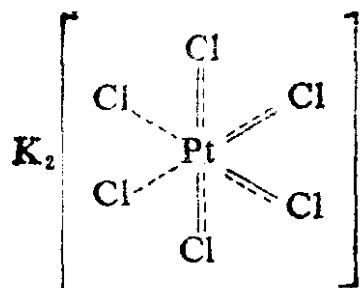
他认为在这个化合物中,Co 与三个 Cl 的结合满足了 Co 的主价,而 Co 与六个 NH_3 分子中六个 N 的结合则使 Co (以及 N) 的副价得到满足。在(1-I)式中,点线表示以副价结合。

根据配合物 $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$ 的电导等性质,曾将该化合物的结构式写成(1-II)式:^③

① 可参看[1-3](2),第 75~84 页。

② 在 20°C 、以水为溶剂时,浓度为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的作为强电解质的盐如果是 1-1 价型的,其摩尔电导率约为 100 S (西门子);如果是 1-2 或 2-1 价型的,摩尔电导率约为 250 S ;如果是 1-3 或 3-1 价型的,摩尔电导率约为 400 S ;如果是 1-4 或 4-1 价型的,则约为 500 S 。测得 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 在上述条件下的摩尔电导率为 432 S ;它被认为属 3-1 价型强电解质。

③ 参看[1-15](2),第 22~27 页。



(1-II)

在上式中,实线表示以主价结合,点线表示以副价结合;以副价与Pt结合的两个Cl,同时分别以主价与两个K之一结合;另外四个Cl都起了满足Pt的主价和副价的双重作用。(1-I)式和(1-II)式方括号里面的部分称为内界,方括号外面的部分称为外界。

Werner 虽然提出了主价和副价的概念,但是他进一步认识到,配合物一旦生成,内界中的所谓以副价结合或同时以主价和副价双重结合并无区别。例如配合物(1-II)式中与Pt结合着的六个Cl在性质上并无区别。因此,他扬弃了主价和副价的概念而统一用配位(配位化合物的名称由此而来)这一概念来表明内界中的结合,并且在内界中统一用实线表示配位。

这样,按照 Werner 的配位理论,在一般的配合物中,有一定数目的阴离子或/和分子配位于即直接地结合于称为中心原子的金属阳离子或金属原子的周围,①,②构成配合物的内界。在书写配合物的化学式时,一般用方括号表示内界,例如将配合物(1-I)式和(1-II)式的化学式分别写成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 和 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$;方括号外面的部分称为外界,例如上列两种配合物中分别有三个 Cl^- 离子和两个 K^+ 离子处于外界。有的配合物如 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 和 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 的内界整体电荷为零,则没有外界。

① 作为中心原子的是金属阳离子时,也称为中心离子。

② 一般将 $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ 、 $\text{K}[\text{AsF}_6]$ 等也归属为配合物,其中的中心原子来自非金属元素(主要是Si、As、P)。这样的配合物为数极少。