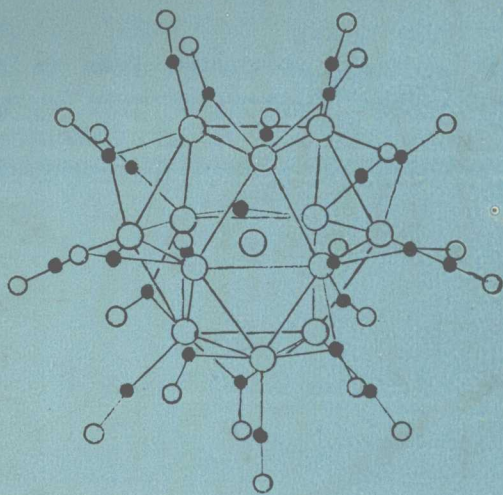


配合物化学

主 编：朱伯仲 陈学年 李中军



中原农民出版社

配合物化学

主 编 朱伯仲 陈学年 李中军

副主编 杨林莎
邢 黎



中原农民出版社

(豫)新登字 07 号

配合物化学

主 编 朱伯仲 陈学年 李中军
副主编 杨林莎 屈凌波 尚雪亚
邢 黎 李建军

责任编辑 孟兰琳

中原农民出版社出版发行 (郑州市农业路 73 号)

河南省鹤壁市印刷厂印刷

850×1162 毫米 32 开本 14.125 印张 350 千字

1994 年 9 月第 1 版 1994 年 9 月第 1 次印刷

印数 1—3000 册

ISBN 7-80538-626-9/R·62 定价 10.50 元

内 容 提 要

本书共十章，内容包括配合物的基本概念、空间结构和异构现象，配合物的化学键理论，配合物的稳定性，配合物的反应动力学，几类新型配合物，配合物的制备方法，配合物稳定常数的测定，生物配位化学以及配合物的应用等。

本书可作为综合大学、高等师范院校、成人高等院校、高师本科自学考试化学专业及其它有关专业的教科书，亦可供高等院校教师、研究生及从事化学、化工、冶金、生物、医学等专业的科技人员参考。

前 言

目前,配合物化学的研究内容已远远超出无机化学的范围,它已渗透到现代科学技术的各个领域。对配合物的研究,不仅是现代无机化学的主要课题,而且对分析化学、有机化学、物理化学、结构化学、量子化学、生物化学等化学各分支学科的研究都有重要意义。配合物广泛应用于湿法冶金、物质的分离与提纯、配位催化、化学分析、环境保护、地质科学、医药、电镀、水的净化、鞣革、造纸、食品、染色等方面。在原子能、半导体、火箭、新能源、新型材料的合成、超导体等现代科学技术的研究中,配合物亦起了极其重要的作用。因此,学习和研究配合物化学无疑具有重大的理论意义和实际意义。

本书是作者根据多年的教学经验并结合近期科研成果编写的,其取材较新、结构严谨、语言简明、便于自学。全书内容共分十章,着重介绍了配合物化学的基本概念、基础理论和一些常用的研究方法,同时还介绍了近年来出现的分子氮配合物、夹心配合物、簇状配合物、冠醚配合物等新型配合物以及生物配位化学、配合物的制备和应用等内容。

本书由朱伯仲拟定编写大纲并组织编写,全书由朱伯仲、陈学年、李中军共同统稿,最后由朱伯仲修改定稿。参加本书编写的人员是:河南教育学院朱伯仲(第三章、附录)、陈学年(第四章)、尚雪亚(第二章),郑州大学李中军(第五、七章)、屈凌波(第八章)、李建军(第一章),河南中医学院杨林莎

(第九、十章)，河南广播电视大学邢黎(第六章)。

由于编者水平有限和出版时间仓促，书中缺点、错误在所难免，恳请读者不吝赐教！

。開辦師範學堂，天出風雲，直白容內突現兩學士聯合語，前日
景習不，突現兩學士聯合語。銀勝个各師未赴學，擇升更難查新已
升題處，學出謀育，學士得食核且而，應期要編著者，周氏分與
聯突現兩學士文合各學士善學士辭主，學士于1994年6月于鄭州
，於張己離位兩學士，金部結歸丁用與對內聯合語。又意要重音
因本，謝申，漢西，學梓麗航，與弟麗祥，得食學士，升辭句通
火，料号半，銷午龍品。面有零色藥，品貪，派彭，革舞，出年
突現兩學士赴學，擇升更難材料景顯，與合的排材壁豫，購前臨，前
出辭合語突現縣區學，我國。田君前要重其懸了風水辭合語，中
。又意補災非又意創服的重大事件具發天幸

目 录

第一章 配合物的基本概念	(1)
第一节 配合物的定义	(2)
第二节 配合物的组成	(5)
一、中心原子	(5)
二、配体及其分类	(6)
三、配位数	(14)
第三节 配合物的类型	(15)
一、按中心原子的数目分类	(15)
二、按配体的种类分类	(16)
三、按配体的配位形式分类	(17)
四、按配合物的价键特点分类	(18)
五、按配合物的性质分类	(19)
第四节 配合物的命名	(19)
一、一般配合物的命名	(19)
二、几种特殊配合物的命名	(22)
习 题	(27)
第二章 配合物的空间结构和异构现象	(29)
第一节 配合物的空间结构	(29)
一、配位数为二的配合物	(29)
二、配位数为三的配合物	(30)
三、配位数为四的配合物	(31)
四、配位数为五的配合物	(32)

五、配位数为六的配合物	(34)
六、配位数为七的配合物	(36)
七、配位数为八和八以上的配合物	(37)
第二节 配合物的异构现象	(39)
一、构造异构	(40)
二、立体异构	(44)
习 题	(58)
第三章 配合物的化学键理论	(60)
第一节 静电理论 (EST)	(60)
第二节 价键理论 (VBT)	(66)
一、价键理论的基本要点	(66)
二、实例分析	(70)
三、形成内、外轨型配合物的一般规律	(75)
四、电中性原理和反馈键	(76)
五、价键理论的应用和局限性	(80)
第三节 晶体场理论 (CFT)	(83)
一、晶体场理论的基本要点	(84)
二、晶体场理论的应用	(104)
第四节 分子轨道理论 (MOT)	(116)
一、配合物分子轨道理论的基本原理	(117)
二、正八面体配合物的分子轨道	(118)
三、正四面体配合物的分子轨道	(127)
习 题	(129)
第四章 配合物的稳定性	(131)
第一节 配合平衡及平衡常数	(131)
一、稳定常数和不稳定常数	(132)
二、逐级稳定常数和积累稳定常数	(133)
三、条件稳定常数和平均稳定常数	(138)

四、配合物逐级形成情况及影响因素	(141)
第二节 影响配合物在溶液中稳定性的因素	(152)
一、中心原子的性质对配合物稳定性的影响	(152)
二、配体性质对配合物稳定性的影响	(158)
三、硬软酸碱与配合物的稳定性	(166)
四、外界条件对配合物稳定性的影响	(172)
第三节 配合物的氧化还原稳定性	(175)
一、配合物的形成对金属氧化还原电势的影响	(176)
二、影响配离子氧化还原稳定性的因素	(179)
习 题	(183)
第五章 配合物的反应动力学	(185)
第一节 配合物的取代反应	(186)
一、取代反应的分类	(186)
二、活性与惰性配合物	(187)
三、取代反应的可能机理	(188)
四、取代反应机理的A、I、D分类	(190)
第二节 八面体配合物的取代反应	(191)
一、取代反应活性与惰性的理论判断	(191)
二、取代反应的立体化学	(198)
三、水解反应	(201)
四、配位水与溶剂水的交换反应	(205)
第三节 平面四边形配合物的取代反应	(207)
一、取代反应的一般机理	(207)
二、反位效应及其解释	(209)
第四节 配合物的氧化还原反应	(214)
一、外界机理	(214)
二、内界机理	(218)
三、双电子转移反应	(221)

四、非互补反应	(222)
习 题 1.2.4.6.7.8.9	(223)
第六章 几种新型配合物	(225)
第一节 π 酸配合物	(226)
一、金属羰基配合物	(226)
二、分子氮配合物	(233)
第二节 π 配合物	(240)
一、不饱和烃的 π 配合物	(240)
二、金属夹心配合物	(243)
第三节 金属簇状配合物	(248)
一、金属簇状配合物的形成条件和结构特点	(248)
二、金属簇状配合物的分类	(251)
三、金属簇状配合物的命名	(255)
第四节 冠醚配合物	(256)
一、配体—冠醚化合物的种类和命名	(256)
二、冠醚的配位性质	(259)
习 题 1.2.3.4.5.6.7.8.9	(263)
第七章 配合物的制备	(264)
第一节 配合物制备的常用方法	(265)
一、简单加合反应制备配合物	(265)
二、取代反应制备配合物	(266)
三、氧化还原反应制备配合物	(271)
四、热分解反应制备配合物	(274)
五、通过已配位配体的反应制备配合物	(275)
第二节 配合物异构体的制备	(277)
一、顺、反异构体的制备	(277)
二、旋光异构体的制备	(280)
第三节 新型配合物的制备	(282)

一、金属羰基配合物	(283)
二、金属烯(炔)烃配合物	(285)
三、金属夹心配合物	(286)
四、金属簇状配合物	(287)
五、过渡金属—碳 σ 键化合物	(290)
习 题	(291)
第八章 配合物稳定常数的测定	(293)
第一节 测定配合物稳定常数的基本函数	(293)
一、生成函数 $\bar{n}$ (Bjerrum函数)	(294)
二、成配度函数 ϕ	(397)
三、Leden函数	(298)
四、摩尔分数函数 (mole—fraction) α	(299)
五、各种函数之间的相互关系	(299)
第二节 配合物稳定常数的测定方法	(301)
一、pH电位法	(301)
二、电位法	(308)
三、分光光度法	(310)
第三节 测定配合物稳定常数的其它方法简介	(318)
一、固液平衡的溶解度法	(318)
二、溶剂萃取法	(321)
三、离子交换法	(324)
习 题	(326)
第九章 生物配位化学	(327)
第一节 生命必需元素和生物配体	(327)
一、生命必需元素	(327)
二、金属离子的生理功能	(329)
三、生物配体	(331)
第二节 金属蛋白和金属酶	(335)

一、金属酶概述	(335)
二、铁蛋白和铁酶	(338)
三、锌酶	(347)
四、超氧化物歧化酶	(353)
五、维生素 B ₁₂ 和 B ₁₂ 辅酶	(354)
第三节 生物配位化学在医疗中的应用	(358)
一、体内金属元素含量的调节	(360)
二、抗癌的金属配合物药物	(362)
习 题	(363)
第十章 配合物的应用	(364)
第一节 配位催化作用	(364)
一、配位催化中的几个关键反应	(364)
二、配位催化反应的实例	(369)
第二节 配合物在元素分离中的应用	(375)
一、配合物在沉淀分离中的应用	(375)
二、配合物在溶剂萃取中的应用	(376)
三、配合物在离子交换中的应用	(378)
第三节 配合物在化学分析方面的应用	(380)
一、显色反应的应用	(381)
二、掩蔽剂	(385)
三、三元混配合物的应用	(386)
第四节 配合物在其它方面的应用	(390)
一、配合物在电镀中的应用	(390)
二、配合物在湿法冶金中的应用	(391)
习 题	(392)
附 录	(394)

第一章 配合物的基本概念

配合物化学（简称配位化学），是研究配位化合物（简称配合物）的制备、结构、性质及应用的一门学科，是无机化学的一个重要分支。

配合物的发现最早可追溯到1693年，当时人们发现了铜氨配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ；1704年发现了 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ （普鲁士兰）；1760年左右发现了 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ （氯铂酸钾）；但公认的对配位化学的研究是从1798年塔萨尔特（Tassaert）；发现第一个钴氨配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 开始的。1798年至今，配位化学的研究已经历了近二百年的发展过程，其中1893年瑞士化学家维尔纳（A. Werner）提出配位化合物早期的结构理论——维尔纳配位理论，为配位化学的早期研究奠定了理论基础，极大地推动了配位化学的发展。本世纪40年代至70年代，由于受到元素分离技术、配位催化及生物科学的推动，配位化学的发展更加迅速。近二、三十年来，由于现代化学结构理论和物理方法在配位化学中的发展和应用，使配位化学进入了蓬勃发展时期，成为化学学科最活跃的研究领域之一。它所包括及研究的内容已远远超出无机化学的范畴，广泛渗透到有机化学、分析化学、结构化学及生物化学等领域，并产生了一些交叉性的边缘学科，如金属有机化学、生物无机化学、原子簇化合物化学等等。可以说，现代配位化学已成为沟通无机化学与其它相关学科的重要渠道，成为许多化学分支学科的汇合口。

目前已发现的配合物的品种远较其它无机化合物为多。配合物及配位化学的应用也极为广泛，它涉及国民经济的许多部门。如在原子能工业、半导体、火箭、石油化工、湿法冶金、电镀工艺、环境保护、制革、医药、农作物生长及分析化学等方面，甚至对探索生命过程的奥妙，配位化学都起着重要的作用。因此，对配位化学的学习和研究具有重要的理论意义和重大的实践意义。

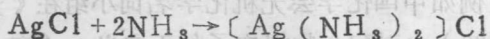
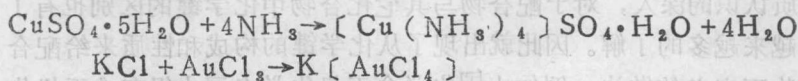
第一节 配合物的定义

配位化合物的定义很难用简短的几句话来确切表述。在配位化学发展的不同时期，由于对配位化合物的形成与结构的认识深度不同，曾经给配位化合物下过各种不同的定义，然而每一个定义都很快被新型配合物的出现和（或）对配合物结构的新认识所突破。

最早维尔纳从配合物的组成出发，认为配合物是具有一定稳定性，在溶液中仅部分离解或基本不进行离解的一些由简单分子加合而成的复杂分子化合物。此处的简单分子是指符合经典原子价理论的分子（也称初级化合物或原子化合物），例如 H_2O 、 HCl 、 NH_3 、 CuCl_2 等等。复杂分子化合物也称高级化合物，是指不符合经典原子价理论的化合物，它可由初级化合物（或简单分子）加合而成。例如 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3]$ 等等。按照上述定义，并非所有的分子化合物都是配合物。只有具有一定稳定性，在溶液中仅部分离解或基本不离解的分子化合物才称为配合物。 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 溶于水后完全离解为组成离子，所以不是配合物，称为复盐。 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶于水后仅

部分离解为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 SO_4^{2-} , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ 溶于水后基本上不离解, 所以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ 属于配合物。

上述定义能够概括和说明一些配合物, 尤其是配位化学早期研究中发现的大多数配合物。但是把配合物看作是具有一定稳定性的由简单分子加合而成的分子化合物是不够确切的。因为配合物的形成并不是简单的加合过程。虽然不少配合物可以直接由简单分子加合而成, 例如



但有些配合物不能由简单分子加合而成, 如 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 就不能由 KCN 和 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 加合而成, 因为 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 这一化合物不存在。再者, “稳定性”一词的意义也很含糊, 到底稳定到什么程度才算配合物无法规定。

随着对配合物组成和结构研究的深入, 后来发现配合物有一个共同的特征, 就是都含有一个较复杂的结构单元, 该结构单元都以金属离子(或原子)为中心, 其它中性分子或负离子规则地、以一定的几何形状排列在它的周围。例如, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (正方形), $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (正四面体), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (八面体)。并且构成复杂结构单元的金属离子(或原子)均可提供空的价电子轨道(如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 等), 中性分子或

阴离子均含有孤对电子(例如: NH_3 、 CN^- 、 $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ 、 $:\ddot{\text{Cl}}:^-$

等)。据此曾给配合物以如下定义: 由能给出孤对电子的一定数目的离子或分子(称为配体)与具有空价电子轨道的中心离子(或原子)以配位键结合而成的复杂结构单元叫配合单元, 如

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。配合单元与带异号电荷的离子组成的中性化合物叫配合物，如硫酸四氨合铜(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 。显然该定义比上述定义使用范围广。但从配位键的形成来定义配合物，也有其不合适的地方。因为上述定义要求配体含有孤对电子，而许多电子结构已初步了解的配合物（如不饱和烃配合物、冠醚配合物等）并非一定要求配体有孤对电子。另外，根据近代量子化学理论，配位键与共价键并没有本质区别。

随着新型配合物的出现及人们对配合物的结构和化学键的性质认识的深入，对于配合物与其它化合物中化学键的区别也有了越来越多的了解。因此就出现了从化学键的构成和性质来给配合物下定义的做法。例如中国化学会无机化学名词小组在《无机化学命名原则》（1980）中对配合物规定了如下定义：“配合物是由可以给出孤对电子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或离子（统称中心原子）按一定的组成和空间构型所形成的化合物。”该定义和前面两个定义相比相对更完善，适应面更广。但从发展的观点看它也并不是完美无缺的。为了适应近代配位化学发展的需要，国际纯粹及应用化学联合会（IUPAC）在拟定的无机化合物命名法中提出了配合物的广义定义：原子B或原子团C与原子A结合而形成的分子或离子称为配合物。在该定义中A为中心原子，B和C为配体。这一定义包括的范围确实相当广泛，根据这一定义，可以认为凡是由一个或几个离子或分子与另外一个离子或原子结合而成的化合物均可称为配合物。例如 $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{3+}$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 Ca_2SiO_4 、等等。事实上该定义把常见的一般无机化合物也归于配合物之中了。

为:



駁李

。如合卷十則心中已平也故加由千想益強故最易消滅即中即合