

普通化学

(初 稿)

第七分册

南开大学无机化学教研室申泮文編著

高等教育出版社

本書系天津市廣播函授大學化工專業用的試用教材，由天津南開大學無機化學教研室申泮文編寫。

全書共分二十章，前十章為理論部分，後十章為敘述部分，以分冊出版。本書系第七分冊，書中主要敘述週期系第五族和第四族諸元素及其重要化合物，並介紹了有關絡合物和膠體方面的一些基本概念和理論。

本書除供函授大學化工專業用作教材外，還可供業餘學校、半工半讀學校有關專業以及自學者參考。



普 通 化 學

(初 稿)

第七分冊

南開大學無機化學教研室申泮文編著

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第054號)

人民教育印刷廠印裝 新華書店發行

統一書號13010·668 開本850×1168¹/₃₂ 印張24¹/₁₆ 插頁1

字數54,000 印數3,501—8,500 定價(6)¥0.24

1959年2月第1版 1959年9月北京第2次印刷

第七分册目录

第十三章 周期系第五族	259
§1. 氮和氨	260
§2. 络合物	268
§3. 氮的含氧化合物	276
§4. 磷	280
§5. 砷分族	288
§6. 钒分族	296
第十四章 周期系第四族	301
§1. 碳	303
§2. 硅	310
§3. 胶体	314
§4. 锆分族	318
§5. 钛分族	323

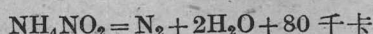
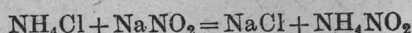
氮氧化物已显有碱性。本族自上而下金属性的逐渐加强也表现在自上向下的趋向于出现低价,例如铋就以三价为特征。

氮族元素的一般性质列于表 34 中。

§ 1. 氮和氨

氮在自然界中的分布 地壳中氮的原子百分含量约为 0.03%。絕大部分的氮以自由元素 N_2 的形式存在于大气中,总重量約达 4×10^{15} 吨。动植物体中也都含氮。南美洲智利有很大的硝石 $NaNO_3$ 的矿藏,这种矿在世界别处尚属少见。

氮的制备和性质 将液体空气蒸发分馏,可以得到氮气。在工业上将氮气以 150 大气压压缩在钢瓶中运输和供应使用。在实验室中可以用氯化铵和亚硝酸钠饱和溶液相作用来制备氮:



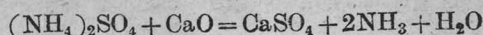
氮是一种无色无臭的气体,沸点 $-196^\circ C$, 熔点 $-210^\circ C$ 。氮为双原子分子,在水里的溶解度很小,按体积计仅为水的 2%。

自由的氮素的化学性质不活泼,因为分子中有三个稳固的共价键。



在常温下它不和一般金属起作用。温度升高时反应活性加强,可以和活泼金属化合生成氮化物。氮的最重要与大量的用途是制造肥料、硝酸和炸药,利用空气中的氮气来制造有用的化合物,统称为氮的固定。

氨 氨在工业上是用加压催化法合成的(见第六章第 99 页)。在实验室中则利用铵盐和碱的作用来制备:



NH_3 分子的结构是一个三角锥:氮原子处在顶点上(见图 56)。由于 $N-H$ 键的共用电子向氮原子偏移,所以 NH_3 分子具有很大

表 34. 氮、磷和砷分族元素的一般性質

性 質	氮	磷	砷	銻	鉍
符 号.....	N	P	As	Sb	Bi
原子序数.....	7	15	33	51	83
原子量.....	14.008	30.975	74.91	121.76	209.00
电子層結構.....	2,5	2,8,5	2,8,18,5	2,8,18,18,5	2,8,18,32,18,5
价的表現.....	-3, 0, +1, +3, +5	-3, 0, +1, +3, +5	-3, 0, +3, +5	(-3), 0, +3, +5	(-3), 0, +3, (+5)
原子共价半徑, Å	0.74	1.10	1.21	1.41	1.52
电离势, (电子伏特).....	14.54	11.0	約 10	8.64	約 8
X ⁻³ 离子半徑, Å	1.71	2.12	2.22	2.45	—
X ⁺⁵ 离子半徑, Å	0.11	0.34	0.47	0.62	0.74
金屬性.....	→ 加强				
HXO ₃ 酸性.....	→ 减弱				
熔 点, °C	-210	44.1(白磷)	814.5	630.5	271
沸 点, °C	-195.8	280.5(白磷)	610(升华)	1380	1450

的極性。

氨是有刺激嗅的无色气体，沸点为 -33° ，凝固点为 -78° 。它

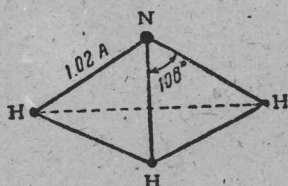


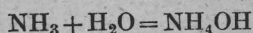
圖 56. 氨分子的結構。

在水中的溶解度很大，在 0° 时每1体积水能溶解1200体积的氨。氨的水溶液称为氨水，一般商品濃氨水的比重是0.91，含 NH_3 約25%。

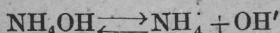
氨在一般情况下很稳定，下面討論它的最重要化学反应：

H

(1) 加合反应 氨的分子結構是 $\text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H}$ ，分子上有一对沒有被充分利用的电子对，所以氨就倾向于把这对电子利用起来——和别的分子或离子共用这一对电子，这样就發生了氨与其他实物的加合反应，例如，氨溶于水中时有如下的加合反应：



氢氧化鉅按碱的形式电离，給出相当于一价金屬的鉅离子：



由于 NH_4OH 又会分解成氨和水，所以实际上在氨水中有如下的平衡：



在水溶液中 OH' 的濃度并不大， NH_4OH 可以看成是一个弱碱，它的电离常数 $\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}']}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1.8 \times 10^{-5}$ 。

氨又能和氯化氢直接化合成白霧状的氯化氨， $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + 42$ 千卡。氨水和盐酸作用則生成氯化鉅的水溶液。鉅盐一般是无色的，易溶于水，而且一般是强电解質。

氢氧化鉅和鉅盐有很多实际用途。 NH_4OH 是实驗室常用的一种碱，在医藥和洗濯方面也有一定用途。 NH_4Cl 是炸藥、干电池的原料、肥料。 NH_4NO_3 是肥料、炸藥。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 是肥料。 NH_4HCO_2 是肥料和焙粉。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 是分析試剂，等等。

氨还能和許多的盐类起加合作用而生成所謂氨合物，例如 $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 、 $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ 等等。这些化合物都是晶体，好似是水合晶体一样的实物。

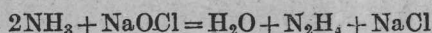
(2) 取代反应 氨分子中的氢原子可以被取代，生成一系列的取代衍生物。当氨分子中一个氢原子被取代时，生成氨基 NH_2 —的衍生物；两个氢原子被取代时生成亞氨基 NH —的衍生物；三个氢原子完全被取代时就生成氮化物。取代氢的原子可以是金属，也可以是卤素。现将氨的各种取代衍生物举例列于表 35 中。

表 35. 氨的几种取代衍生物

化学式	名 称	制 备 反 应	性 質 和 用 途
NaNH_2	氨基化鈉	$2\text{Na} + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{350^\circ} 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$	白色固体，遇水即水解生成 NH_3 ，用于有机合成工作中
CaNH	亞氨基化鈣	$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaNH} + \text{NH}_3$	白色固体，遇水即水解
AlN	氮 化 鋁	$2\text{Al} + 2\text{NH}_3 = 2\text{AlN} + 3\text{H}_2$	黃色固体，在碱液中水解生 NH_3
NCl_3	三 氯 化 氮	$\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{Cl}_2 = 4\text{HCl} + \text{NCl}_3$	黃色油状液体，易爆炸性分解为 N_2 及 Cl_2
NH_2OH	羟 基 氨	$\text{HNO}_3 + 6\text{H}(\text{电解还原}) = 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH}$	强还原剂，会被氧化为 N_2 或 NO ，实验室试剂

(3) 氧化反应 氨在空气中不能燃烧，但在純氧中却以黃色火焰而燃烧： $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + 303$ 千卡。在催化剂(Pt)的存在下氨可被氧化成一氧化氮： $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} + 216$ 千卡。这个反应是工业合成硝酸的基础。氯和溴也能在气态或溶液中把氨氧化成氮： $2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = 6\text{HCl} + \text{N}_2$ 。在常温下氨对于一般其他氧化剂来说是稳定的。

次氯酸鈉可以把氨氧化成联氨 $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ ：



这个化合物是一种无色液体,能和水以任何比例相混合,它也是一个强还原剂(本身被氧化成 N_2)。

联氨和亚硝酸作用时,生成叠氮酸 $\text{H}-\text{N}=\text{N}=\text{N}:\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{HN}_3$,它是一种有挥发性与刺激嗅的无色液体。酸的强度近于醋酸,但它的盐则类似于卤化物,因此 N_3^- 离子被看作是一种类卤离子(其他类卤离子还有 SCN^- 、 CN^- 等)。一些叠氮化物如 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 受热或撞击时就爆炸,可以用作引炸剂。

氮肥料 化学肥料以含氮、磷、钾三种元素的化合物为主,在其中含氮素的肥料除了硝酸盐外以铵盐或氨的衍生物为最重要。含氮化肥就以其中所含N的重量百分数作为有效含量。各种含氮肥料和它们的肥效对比如下:

表 36. 氮肥的增产效果与对天然肥料的肥效比较

肥料名称	有效含量 N%	每斤增产效果 (斤)			每斤相当于天然肥料的斤数			使用情况
		粮	棉	麻	豆餅	大粪干	人粪尿	
硫酸铵	21	3.6	0.9	1.2	3	10	30	适宜中性和碱性土壤,用于酸性壤时应加石灰,对于一般作物均适用,对水稻和甘蔗为最宜
氯化铵	25	4.3	1.08	1.4	3.6	12	36	适于中性和碱性土壤和多雨地区,一般作物除了土豆、甜菜、烟草外一般均适用
硝酸铵	35	6.1	1.5	2.0	5.1	17	51	适于干旱地区
尿素	46	7.2	2.00	2.5	6.6	22	66	适用于各种土壤各种作物
碳酸氢铵	17.5	3.0	0.70	1.0	2.6	8.5	26	适用于各种土壤各种作物
石灰氮	20	2.5	0.94	1.1				适用于中性和酸性土壤
液氨	82	14.0	3.5	4.5	11.7	39	117	适用于各种土壤各种作物
氨水	16.4	0.24	0.69	0.9	2.31	7.7	28.1	适用于各种土壤各种作物

在上表所列的各种氮肥中，硫酸銨和硝酸銨是合成氨工业的直接产物，即将所得的氨直接吸收在酸中，然后結晶制得。在煤焦油工业和頁岩油工业中也副产一部分硫酸銨。氯化銨是联合制碱（侯德榜制碱法）工业的主要产物之一，在制 Na_2CO_3 工业中利用原料中含有盐的氯离子在水溶液中与銨离子結合，然后結晶析出。这比制造硫酸銨之需用大量酸來說，在經濟上是适宜的，而且含 N 量高于硫酸銨，缺点是使用上有一定限制。液氨和氨水虽然也可以用作化肥，但由于其揮發性，在使用上也受到限制。

在 1958 年，我国的基本化学工业也有一个很大的跃进。中央化学工业部为适应全国公社化和农业大增产的需要，在化学肥料工业中貫徹了党的办工业两条腿走路的方針。一方面大力兴办大型的化肥工业，例如正在加紧施工的吉林氮肥厂二期工程、兰州氮肥厂（今年已部分投入生产）、太原氮肥厂、大連化工厂（扩建）、广东氮肥厂、永利宁厂（扩建）等，都是限額以上的大企业。在另一方面化学工业部还設計了两种小型生产碳酸氢銨的氮肥厂——年产四万吨的專区級氮肥厂和年产八千吨的县級氮肥厂^①。它們的特

縣級肥料厂

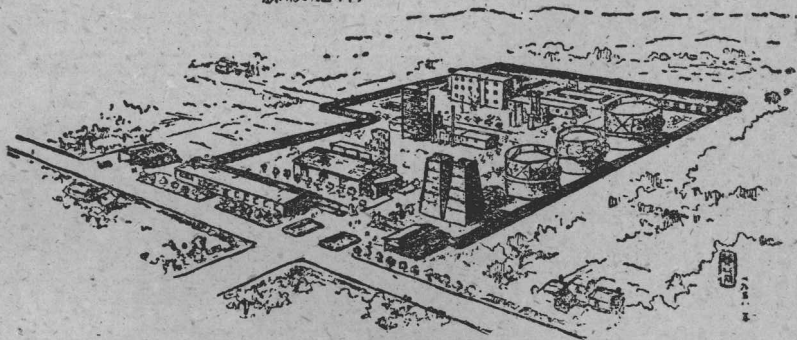


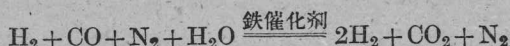
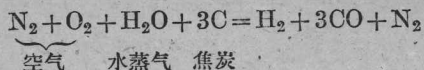
圖 57. 年产 8000 吨碳酸氢銨的县級肥料厂的设计示意图。

① 見 1958 年 3 月 14 日人民日报和化学工业出版社出版的关于 碳酸氢銨氮肥厂的各种設計資料和技术資料。

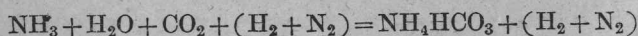
点是投资少、占地少、建厂快、原料容易解决和设备简单，一般区县都可以举办。在上海和北京都已设立了典型示范厂，上海厂已经开工，北京厂正在建设中。将来碳酸氢铵的生产可以指望遍地开花，对于我国的工业化和农业化学化将起很大的促进作用。

这种碳酸氢铵厂的生产原理如下：

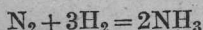
1. 利用半水煤气产生氢气、二氧化碳气、和氮气的混合原料气：



2. 用氨水来吸收二氧化碳气，生成碳酸氢铵，剩余的 $\text{H}_2 + \text{N}_2$ 混合气送去合成氨：



3. 将 $\text{H}_2 + \text{N}_2$ 混合气在高压催化的条件下合成氨气，溶于水中成氨水，再用于过程 2 中。

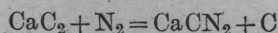
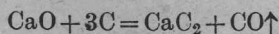


从以上过程可见，原料是空气、水和焦炭，任何地方都可以取得，而且过程简单合理，人人能懂，也容易掌握。经中国农业科学院试验结果，每亩稻田施碳酸氢铵依氮素计为五斤时，增产率能达 34.50%。

中央化学工业部在 1958 年的大跃进中采取了各种措施，不但使几个大型厂分别能提前半年到一年投入生产，还完成了小型氮肥厂的设计和示范厂的建设，因此它被被誉为“实干部”（1958 年 4 月 3 日人民日报）。

表 36 中还列有一种石灰氮肥料，它的化学名称是氰胺化钙 CaCN_2 ，也是一种很好的氮肥，由于工业产品中含有很多的石灰，所以被叫做石灰氮。我国在 1958 年建有福建、四川、安徽、浙江和江西等地的五个石灰氮肥厂。石灰氮的制造原料是石灰石、焦炭

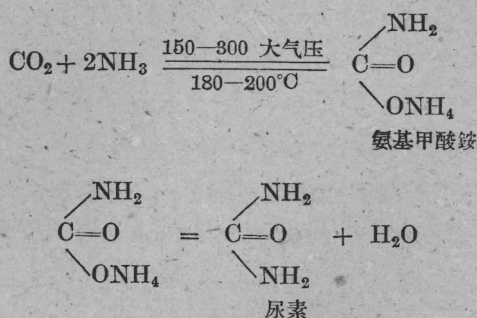
和空气。先将石灰和焦炭在电熔爐中(2000°)反应制成碳化鈣(即电石 CaC_2)，然后令碳化鈣在 1000° 左右和氮气作用就生成氰胺化鈣。



石灰氮是一种碱性肥料，适用于中性和酸性土壤。它对于农作物的肥效是靠土壤中的酸度或空气中的二氧化碳与土壤中的水作用轉化为氰胺 H_2CN_2 ，再变成尿素，进一步再轉化成能被植物吸收的碳酸銨。

氰胺化鈣会水解而产生氨： $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3$ 。

尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 也被用来作为肥料，它在工业上也是用氨和二氧化碳来制造的。氨和二氧化碳在高压下直接作用可以制得氨基甲酸銨，脱水即得尿素：



尿素不但是一种肥料，而且在有机合成工业中如合成纖維、塑料、糖精、医药、制革及紡織等方面也是一种重要的原料。

我国的氮肥生产(折合为硫酸銨)，由 1952 到 1957 年，平均每年增長速度为 28.4%，1957 年的年产量为 67 万 8 千吨；而英国 1941—1956 的年平均增長速度为 5.6%，1956 年的产量为 148 万 1 千吨。按照第 2 个五年计划的指标，我国到 1962 年氮肥生产可达 700 万吨，而英国按这个速度只能达三百多万吨，这样将把英国远

远地抛在后面。再加上大跃进的氮肥工业遍地开花，氮肥产量赶过英国可能只是一、二年的事了。

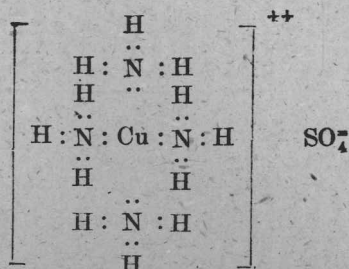
§ 2. 絡合物

絡合物的定义 在前节我們談到氨分子很容易和其他化合物發生加合作用，例如 $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ 或 $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 = \text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ 。在这两个反应中所有参加反应的实物都已經是“价飽和”了的，即不象自由的原子有可以使用的成价的电子。它們之間的化合可以叫做分子間的化合，應該在物質結構知識的基础上对分子間化合力的特点，作一些补充的說明。

在过去，人們把由元素直接化合而生成的化合物叫做簡單化合物，而由价飽和的分子互相化合所产生的化合物叫做分子化合物。1891年瑞士大化学家維尔納給这类化合物的生成原理建立了有名的配位学說，这类化合物便被叫做配位化合物或絡合物。

絡合物是由于簡單分子的相互吸引、在沒有电子得失情况下所形成的化合物，这种化合物中含有复杂的离子。这些复杂离子既能存在于晶体中，也能稳定地存在于溶液中。

絡合物各部的名称和命名原則 对于前述的 $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ 的詳細研究，發現在这个化合物中有一个复杂的阳离子： $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 銅氨絡离子。在絡合物化学中便把这个化合物写成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ，式中的方括弧表示一个絡离子，包括在括弧內的是这个絡离子的組成，叫做絡离子的內界。硫酸根 SO_4^- 是这个化合物的外界离子。在內界中 Cu^{++} 离子是个中心原子，又叫做絡合物形成体，因为它是把極性的氨分子吸引到本身的周圍来而結合在一起的。氨分子便被叫做絡合基或配位团。写成展开的結構式， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 應該是如下的形式：



絡离子的价可以由外界离子的价来决定，也可以由内界的組成来决定：絡离子的电荷等于内界组分电荷的代数和。例如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 是由 +2 价 Cu^{++} 离子和 4 个中性分子 NH_3 組成的，因此这个絡离子的总电荷是 +2； $[\text{PtCl}_4]^-$ 絡离子是由 +2 价的 Pt^{++} 离子和 4 个 -1 价的 Cl^- 离子組成的，所以絡离子的总电荷等于 $+2+4(-1)=-2$ 。

在絡离子的内界中，絡合物形成体一般是阳离子(因为阳离子缺少电子，半径較小，对于阴离子和極性分子有集中的吸引力)，較少的情况下是阴离子，如 $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ ，或中性原子，如 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 。

絡合基可以是中性分子，如 NH_3 、 H_2O 、醇、胺、醚等，也可以是阴离子。一个絡合物内界中所含的絡合基可以是相同的中性分子，也可以是不相同的中性分子；可以是相同的阴离子，也可以是不相同的阴离子；也可以是既有中性分子又有阴离子。所以看来絡合物的組成是变化多端的和数目繁多的，应该对这类化合物給以特殊的注意。

在内界中和中心原子相結合的絡合基的数目叫做該原子的配位数。对于一种指定的中心原子來說，配位数一般是确定不变的，但在若干較少的情况中配位数是可以改变的。在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 中 Cu^{+2} 离子的配位数是 4，在 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中， Fe^{+3} 离子的配位数是 6。

絡合物的命名方法首先服从一般无机物的命名原則：如果化合物的酸根是一个簡單阴离子，称为某化某；如果酸根是一个复杂

阴离子，称为某酸某。不同点在于絡离子內界的命名。按照中国科学院化学名詞編譯委员会所訂的无机物命名原則中的規定，按照下列順序依次地称出絡离子內界的組成：[阴离子絡合基—中性分子絡合基—介字—中心原子的价—中心原子]。一般采用“絡”字作为內界命名的介字，但在習慣上为了避免絡字又是名詞(絡合物)同时又是介字起見，往往用“合”字作介字，表示絡合基与中心原子是起着加合的关系。此外，还應該用数字表明絡合基的个数。

最好举例來說明：

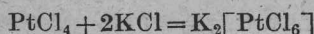
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	硫酸四氨合二价銅
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$	氯化二氯一水三氨合三价鈷
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	六氯合四价鉑酸鉀
$\text{K}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]$	三氯三亞硝酸基合三价鈷酸鉀
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	二氯二氨合二价鉑

对于熟知价級的中心原子，可以略去前面的价数，有时也可以把介字略去，例如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 可以簡称为硫酸四氨銅。

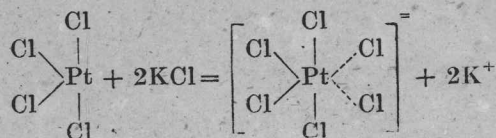
配位学說 維尔納最先給絡合物的形成提出了正确的理論。

他認為古典原子价理論不能說明絡合物的生成原因，而必須給以补充的假設。他的配位学說在于，原子除了有主价——符合于古典原子价理論的价之外，还有副价。副价是在主价力被利用之后才表現出来的化合价。原子具有副价是生成絡合物的基本原因。

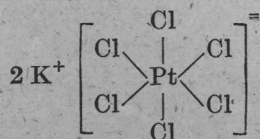
例如在下列反应中



加合反应之所以發生是由于 Pt 除了有主价(+4)之外，还有两个副价，Pt 就通过副价而和額外的两个氯离子結合，用結構式来表示这个关系：



在上式中，直線代表主价鍵，虛線代表副价鍵，不过維尔納承認，在內界中主价力和副价力是沒有区别的。因此 $K_2[PtCl_6]$ 的結構式应写作



配位学說中的最重要一部分是維尔納指出的，絡离子的結構不是象上圖那样平面的圖形，而是有一定的立体結構。例如配位数为 6 的絡离子有正八面体的結構，配位数为 4 的絡离子有平面四边形的結構或正四面体的結構等等。維尔納配位学說中关于无机結構化学的論点，成为后来結晶化学發展的基础。

副价力的本性 二十世紀原子分子結構学說的建立，給維尔納的配位学說带来了理論上的說明。和基本价鍵理論一样，既可以用科塞尔的离子鍵理論來說明副价力，也可以用路易斯的共价鍵理論來說明副价力。

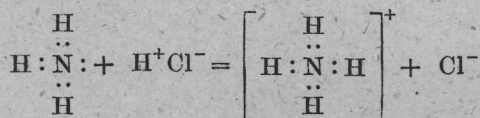
按照科塞尔的观点，每个阳离子有一个集中的处于空間的电場，这个电場将吸引阴离子或極性分子使它們靠向自己。这样，阳离子就不只需要一个或两个阴离子来滿足自己的場力，而是要在空間各个方向上对阴离子或極性分子發生相互吸引的作用力。例如 Cu^{++} 离子就絕不仅要吸引一个 SO_4^{--} 离子或二个 Cl^- 离子，而是要吸引更多的具有电性或極性的顆粒。当这个阳离子被一定数目的配位离子或分子所包圍，将它的場力完全屏蔽起来的时候，便形成一个或多或少稳定的絡离子。

如果配位团是阴离子，中心离子的配位数既决定于它的电荷、半徑和构型，也决定于阴离子的电荷和半徑。当中心离子对配位阴离子的引力和配位阴离子間的斥力达到平衡时，中心离子就取得了一定的配位数。例如硼原子 B^{+3} 对 F^- 离子的配位数是 4，有如 $K[BF_4]$ ；而鋁原子 Al^{+3} 对 F^- 离子的配位数是 6，有如

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$; 这是由于 Al^{+3} 半径大于 B^{+3} , 使它的外围可以多容纳 2 个 F^- 离子。

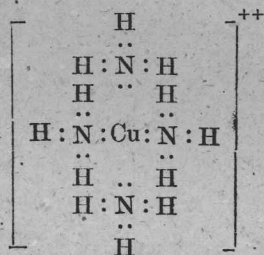
如果配位团是极性分子, 那么配位团之间基本上不存在斥力, 有可能使配位数变得很大, 例如 AlI_3 的水合物含有 18 个配位水分子: $\text{AlI}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 的氨合物含有 8 个配位氨分子: $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 等等。

从路易斯的观点来看, 中心原子和配位团之间形成了共价键, 这种共价键和一般的共价键不同, 这里的共用电子对是由其中一个原子提供出来而共用的, 例如在 NH_4Cl 中,

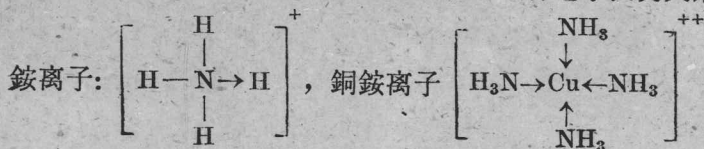


新形成的一对共用电子完全是由氮原子供给的, 这种共价键叫做配位共价键, 又叫做授受键, 把付出电子对的原子叫做给予体, 接受共用电子的原子叫做接受体。例如在 NH_4Cl 中氮原子是给予体; 而氢原子是接受体。

在一般以阳离子为中心原子的络离子中, 总是以配位团为给予体, 中心原子是接受体。例如在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中的铜氨离子:



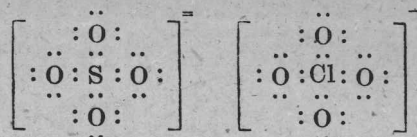
配位电子是由氮原子供给的。常用箭头来示这种电子授受关系:



形成配位共价的条件是中心原子在它的外电子層上有空的电子軌道,而配位团有未充分利用的自由电子对(对于 $[\text{NH}_4]^+$ 离子來說这种情况恰好相反,不过象这样以负价原子为中心原子的情况是很少的)。这样它們便能以配位共价互相結合而形成絡合物。

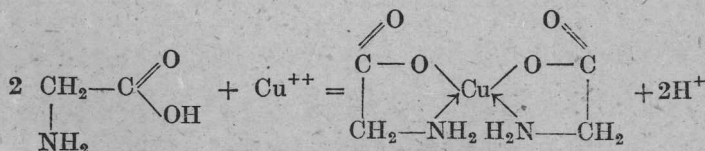
实验結果証明,無論用科塞尔理論还是路易斯理論都能正确地說明絡合物生成力的性質,因为实验中發現,有的絡合鍵是离子型的,而較多的絡合物是共价型的。

从广义來說含氧酸根也可以看成是絡离子,例如硫酸根 SO_4^{2-} 和高氯酸根 ClO_4^- 的結構可以認為有如下的形式:



內絡盐 絡合物的数目極多,种类也極繁。它們不仅具有理論上的价值,而且有很大的实用意义。特别是在化学分析中和貴金屬的冶煉中,絡合物起着非常重要的作用。这里限于篇幅,对各种絡合物不能作广泛的介紹,但介紹一下在近代有重要發展的內絡盐,还是十分必要的。

內絡盐是一种絡合物,在其中中心原子既以主价和配位团相联,也同时以副价和配位团相联。例如在銅盐溶液中加入甘氨酸(氨基乙酸) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 时,即生成了 $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cu}$ 沉淀:



在产物二甘氨酸合銅中,銅既以主价(与氧原子),又以副价(与氮原子)和甘氨酸相連。这样形成了两个絡合环,叫做螯环,这种化合物又叫做螯合物(內絡盐只是螯合物的一种,还有由純副价形