

高等教育系列教材(药学类专业)

# 化学原理与化学分析

(下册)

汤启昭 主编

科学出版社

书 名：化学原理与化学分析（下册）

作 者：汤启昭

出 版 社：科学出版社

出版日期：2004年1月

ISBN：7-03-014247-0/G64

定 价：39.00元

# 目 录

第七章 配位平衡与配位滴定	(1)
引 言	(1)
第一节 配位化合物的基本概念	(2)
第二节 水溶液中的配位平衡	(8)
* 第三节 配位化合物的应用	(13)
第四节 配位滴定法	(15)
第八章 氧化还原平衡与氧化还原滴定	(25)
引 言	(25)
第一节 氧化还原反应的基本概念	(26)
第二节 电极电势	(29)
第三节 影响电极电势的因素—Nernst 方程	(33)
第四节 电极电势的应用	(37)
第五节 氧化还原滴定法	(40)
第九章 电位分析法	(49)
第一节 电位分析法的基本原理	(49)
第二节 直接电位法	(50)
第三节 电位滴定法	(54)
第十章 离子的化学鉴定与检出	(58)
引 言	(58)
第一节 概 述	(58)
第二节 常见阳离子的一般性质	(60)
第三节 常见阴离子的一般特性	(63)
第四节 阳离子的一般化学检出	(64)
第五节 阴离子的一般化学检出	(70)
第六节 药典中常见离子的鉴定	(75)
第十一章 化学反应速率	(79)
引 言	(79)
第一节 反应速率与反应机理的概念	(79)
第二节 浓度对反应速率的影响	(82)
第三节 简单级数反应的速率方程	(84)
第四节 温度对反应速率的影响	(89)
第五节 催化剂对反应速率的影响	(93)
第十二章 化学热力学基础	(96)
引 言	(96)

第一节	热力学的研究对象和基本术语 .....	(97)
第二节	热力学第一定律 .....	(100)
第三节	焓 .....	(106)
第四节	化学反应的热效应 .....	(109)
第五节	化学反应的方向和程度 .....	(114)
第六节	熵的微观统计意义 .....	(121)
<b>第十三章</b>	<b>表面现象与胶体</b> .....	<b>(127)</b>
引 言	.....	(127)
第一节	表面现象 .....	(128)
第二节	胶 体 .....	(140)
第三节	大分子溶液 .....	(146)
<b>第十四章</b>	<b>混合物的分离与提纯</b> .....	<b>(147)</b>
引 言	.....	(147)
第一节	蒸馏与分馏 .....	(147)
第二节	溶剂萃取分离法 .....	(154)
第三节	薄层色谱分离法 .....	(157)
第四节	离子交换法 .....	(159)

# 第七章 配位平衡与配位滴定

## 引言

配位化合物是一类组成比较复杂的化合物,它的存在非常普遍,许多无机化合物是以配合物形式存在的,金属离子在水溶液中都是以配离子(叫水合离子)形式存在。配合物的应用也日益广泛,例如在医药上,利用配合物补充体内某些元素的不足、排除体内过量或有毒元素、利用配位滴定进行药物含量测定等。本章主要介绍配合物的定义、组成和命名,配位平衡和配合物稳定常数的概念,配合物形成时的性质改变以及配位滴定的原理和方法。

### 学习目标:

你学完本章之后应达到如下要求:

- 1.掌握配位化合物的组成及其有关基本概念,能对简单配合物按化学式命名,或按名称写出化学式;
- 2.熟悉溶液中配位平衡的基本规律及其影响因素,用配位平衡常数进行简单的计算;
- 3.了解螯合物的概念及其特殊稳定性以及配合物在医药学方面的应用;
- 4.掌握用 edta 进行配位滴定的原理和方法。

### 学习方法指导:

本章的重点是配合物组成的有关基本概念,配合物在水溶液中的平衡原理及配位滴定的原理和方法。预习时,要注意思考以下几个问题:

- 1.配合物的组成有何特点?搞清配合物的中心离子(或原子)、配位体、内界、外界、配位数和配离子电荷等基本概念;
- 2.常见的配位数为 2、4、6 的配离子,中心离子各采用何种杂化轨道成键,形成怎样的空间构型?
- 3.什么是配离子的不稳定常数  $K_{\text{不稳}}$ ,它和稳定常数  $K_{\text{稳}}$  有何关系?
- 4.用配位平衡常数进行有关计算,判断配位平衡移动的方向。
- 5.简述螯合物的结构和性质特点。
- 6.Edta 滴定有哪些特点?为什么要注意控制溶液的 pH 值?
- 7.金属指示剂有哪些特点?

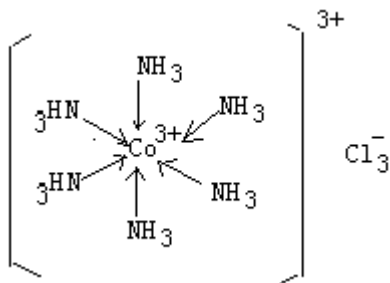
## 第一节 配位化合物的基本概念

### 一、配位化合物的定义

配位化合物概念的形成经历了约 200 年时间。1798 年,塔萨尔发现在  $\text{CoCl}_2$  溶液中加氨水,先生成的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉淀溶于过量氨水并被空气氧化成  $\text{Co}(\text{III})$ 。分析结果相当于  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。按当时的认识  $\text{CoCl}_3$  可以与水形成水合物  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,也可以与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  形成复盐  $\text{CoCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 。但  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  既不是水合物,又不是复盐,塔萨尔不能说清这个化合物的本质,觉得这种化合物比较复杂,所以就把它叫做 Complex,译作“络合物”。这是配合物历史的第一页,距今约 200 年。其后陆续发现了许多类似的含  $\text{NH}_3$  化合物,如  $\text{CoCl} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,都属于这类化合物。

实际上这类化合物的特点并不在于复杂。而主要是与当时的基本观点相矛盾。那时候认为一种化合物中每一元素的价数都要符合规律。因此,像上述  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  中,难以解释  $\text{NH}_3$  与  $\text{NH}_3$  的连接方式。

到 19 世纪 90 年代,维尔纳打破了原有的框框,认为在  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  中由 6 个  $\text{NH}_3$  与  $\text{Co}^{3+}$  结合形成  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,再与 3 个  $\text{Cl}^-$  结合:



为了摆脱与当时价的概念的矛盾,他提出  $\text{NH}_3$  与  $\text{Co}^{3+}$  间是副价, $\text{Cl}^-$  与  $\text{Co}^{3+}$  间是主价。他还提出中心离子(如  $\text{Co}^{3+}$ )与配体(如  $\text{NH}_3$ ),内界与外界的概念,指出内界各配体在中心离子周围的空间排布,以及配位数概念。这些构成了维尔纳配位理论。

当时人们还不了解原子和分子的结构,只知道价而不了解键,所以维尔纳配位理论不能阐明配体与中心离子相互作用的本质,也不能解释配位数和配体在空间排布的规律。按维尔纳配位理论,当时给络合物定义为:由中心离子(有时是原子)与配体(阴离子或电中性分子)通过配价键结合成的化合物。

随着化学及有关学科的发展,络合物这个概念范围越来越广。事实上,有些络合物并不是由配价键形成的,如碘——淀粉络合物等。

因此,现代配位化合物的定义是:

配位化合物(简称配合物)是由可以给出孤对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的空位的原子和离子(统称中心原子)按一定的组成和空间构型所形成的化合物。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心分子,也可

以是带电荷的离子。前者称配位分子,如 $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ 、 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^{2+}$ 等;后者称配离子,如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 等。含配离子的化合物统称配合物。

在认识了配合物的定义后,还需分清以下几点关系。

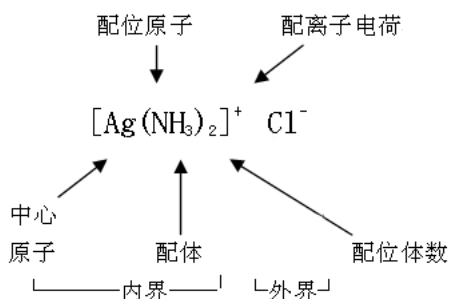
第一,要分清配合物与复盐的区别,例如,由 $\text{HgI}_2$ 和 $\text{KI}$ 作用生成的 $\text{K}_2\text{HgI}_4$ 和由 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 作用生成 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,两者分子式相似,但前者是配合物,后者是复盐。区别在于 $\text{K}_2\text{HgI}_4$ 分子中, $\text{Hg}^{2+}$ 是中心离子,周围有4个 $\text{I}^-$ 与其配位结合形成 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 配离子后,它再以离子键与2个 $\text{K}^+$ 结合成 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ,因此它是配合物。而在 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的结晶中,只有分立的 $\text{K}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 分别以离子键结合,没有配价键,因此它是复盐,而不是配合物。其他如 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ 、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{CsCl}$ 、 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等都是复盐。

第二,将 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶解在水里,它的水溶液中存在有 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ 这样的配离子。所以在复盐和配合物之间不可能划一绝对界限。但是在 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 溶液中,由于 $\text{K}^+$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 之间的静电相互作用形成极少的 $\text{KSO}_4^-$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,它的叫做“离子对”,不是配合物。

第三, $\text{NH}_4^+$ 是由 $\text{NH}_3$ 与 $\text{H}^+$ 通过配价键形成的,所以有人把 $\text{NH}_4^+$ 也算作配合物。显然,配合物中必定包含配价键,但并非所有包含配价键的化合物都是配合物。

## 二、配合物的组成

在配位个体中,金属离子(或原子)位于它的几何中心,叫中心原子或离子;在中心原子周围的阴离子或中性分子叫配体。在配体中,具有孤对电子并能与中心原子直接结合的原子叫配位原子,如 $:\text{NH}_3$ 分子中的 $\text{N}$ ;  $\text{H}_2\text{O}:$ 分子中的 $\text{O}$ ;  $:\text{CN}^-:$ 分子中的 $\text{C}$ 或。等都是配位原子。中心原子和配体组成配合物的内界,是配合物的特征部分,通常写在方括号内。方括号以外的其他部分叫配合物的外界。内界所带电荷与外界所带电荷相抵消,使整个配合物分子不带电。在内界,与中心原子直接结合的配位原子数叫配位数。例 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 的组成:



### 1. 中心原子

配合物内界中具有接受孤对电子的空“轨道”的原子或离子统称中心原子。一般是金属阳离子,特别是过渡金属阳离子。例如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中的 $\text{Zn}^{2+}$ ,  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 中的 $\text{Ag}^+$ 等。

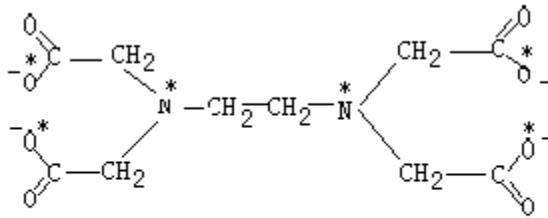
某些具高氧化态的非金属元素也是常见的中心原子,例如 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 中的 $\text{Si}(\text{IV})$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ 中的 $\text{B}(\text{III})$ 等。

## 2. 配体

原则上,任何含有孤对电子的分子或阴离子都能作配体。常见的无机配体有  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{F}^-$  等,配体中直接与中心原子以配价键相连的原子叫配位原子。在已知的配合物中约有 14 种元素的原子可作为配位原子,它的主要是  $\text{V}_A$ 、 $\text{VI}_A$ 、 $\text{VII}_A$  元素以及  $\text{H}^-$  和 C 原子。例如, N、O、S、C、F、Cl、Br、I 等。能提供  $\pi$  键电子的有机分子或离子(如  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_5\text{H}_5^-$ )等也可作为配体。

若配体中只含 1 个配位原子,称单齿配体,如  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}$  等。

若配体中同时有两个或多个原子形成配价键的称多齿配体,如  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (草酸根)、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (乙二胺,缩写为 en)、乙二胺四乙酸根(缩写为 edta)等。



edta 分子的结构  
(有\*者为配位原子)

有些配体虽然也具有两个或多个配位原子,但在形成配合物时,仅用一个原子与中心原子以配位键相连,这类配体称为异性双基配体。例如  $\text{SCN}^-$  离子的 N 和 S 原子上都有孤对电子,当它与  $\text{Fe}^{3+}$  形成配离子时,是以 N 原子配位,即  $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ ;而与  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  形成配离子时,则以 S 原子配位,即  $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ 、 $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 。异性双基配体属单齿配体。

## 3. 配位数

直接与中心原子结合的配位原子的数目称配位数。若配体是单齿的,则配位数与配体数相等,例如  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  的配位数分别为 2、4、6;若配体是多齿的,则配位数与配体数不相等。例如  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  配离子,一个 en 分子可同时提供两个配位原子,所以配位数为 4;又如  $[\text{Fe}(\text{edta})]^-$  配离子,一个 edta 可同时提供六个配位原子,故配位数为 6。因此在计算配位数时,不能只看配体的数目,而且必须考虑配位原子的数目。

一般中心原子的配位数为 2、4、6、8,最常见的是 4、6。表 7-1 列出一些常见金属离子的配位数。

表 7-1 常见金属离子的配位数

1 价		2 价		3 价	
$\text{Cu}^+$	2、3	$\text{Fe}^{2+}$	6	$\text{Al}^{3+}$	4、6
$\text{Ag}^+$	2	$\text{Co}^{2+}$	4、6	$\text{Cr}^{3+}$	6
		$\text{Ni}^{2+}$	4、6	$\text{Fe}^{3+}$	6
		$\text{Cu}^{2+}$	4、6	$\text{Co}^{3+}$	6
		$\text{Zn}^{2+}$	4、6		
		$\text{Hg}^{2+}$	4		

影响配位数的因数很多,但主要取决于中心原子和配体的性质。当中心原子的电荷数较高时,由于对配体吸引力较强,往往形成高配位数的配离子。例如 Pt(II) 与  $\text{Cl}^-$  则形成  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , 配位数为 4; 而 Pt(IV) 与  $\text{Cl}^-$  则形成  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , 配位数为 6。若中心原子的半径较大,其周围排布的配体较多,则配位数较高。例如 B 是第二周期元素,半径较小,故 B(III) 与  $\text{F}^-$  形成  $[\text{BF}_4]^-$  而第三周期的 Al, 半径相对较大, Al(III) 与  $\text{F}^-$  形成  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 。当配体的半径愈小,且带电荷愈少,则配位数愈高。例如  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  等; 当配体的半径较大,且带电荷数愈多,则配位数降低,因配体间的斥力增大,如  $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  等。

#### 4. 配离子的电荷

配离子的电荷数等于中心原子和配体电荷的代数和。也可以根据外界离子的电荷数来决定配离子的电荷数。例如  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  和  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  中配离子的电荷数分别是 -3 和 -4。

### 三、配位化合物的类型

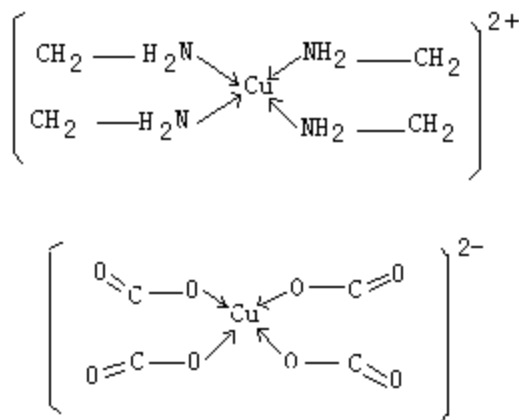
配位化合物的范围很广,主要可以分为以下两大类:

#### 1. 简单配位化合物

简单配位化合物是指由单齿配体与中心原子以配位键结合而形成的配合物。这类配合物中一般没有环状结构。例如  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 、 $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$  等。后者又可称混合配体配合物。

#### 2. 螯合物

一个多齿配体同时通过两个或两个以上的配位原子与一个中心原子形成具有环状结构的配合物,称为螯合物。在螯合物中,配位原子像螃蟹的两个螯一样钳住了中心原子,故稳定性大大增加。例如  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  和  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  离子:



对于螯合物来说,当形成五元和六元环时,由于环的张力较小,故化合物的稳定性也较高。因此,要形成稳定的五元或六元环状螯合物,则要求多齿配体(称螯合剂)的两个配位原子之间相隔 2~3 个其他原子。例如 en 和  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  这类螯合剂就满足形成五元环的条件。

如果螯合剂中的配位原子能与中心原子形成多个螯环,则螯合物的稳定性更高。例如

edta 与金属离子形成 1:1 的螯合物中含有五个五元环,因此十分稳定。一些不易形成稳定配合物的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子都可与 edta 形成相当稳定的螯合物,其空间构成型见图 7—1。

金属螯合物具有特殊的稳定性,这是由于形成环状结构而产生的,称之为螯合效应。

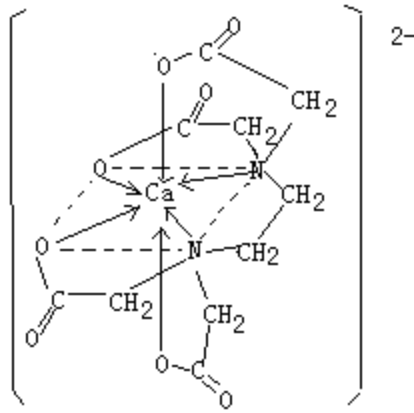
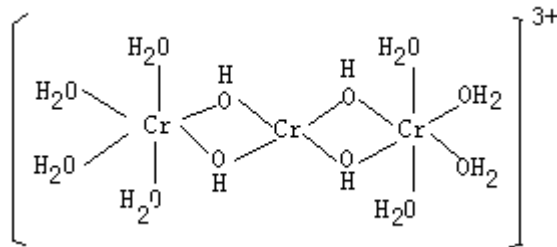


图 7—1  $[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$  离子的结构

除上述这两种基本类型以外,配位化合物还有许多其他类型,例如  $\text{Cr}^{3+}$  离子在适当的浓度和 pH 值的溶液中,因水的作用可形成三个中心原子相连的多核配合物;



用乙烯置换  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  中的 Cl 可制得不饱和烃配合物  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Zeise 盐)。

将铁粉和环戊二烯在 577K、 $\text{N}_2$  中加热可得“夹心配合物”二茂铁  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 。

还有原子簇状化合物(如  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ 、 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 、 $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$ , 其金属原子直接相连)、分子氮配合物(如  $[\text{Os}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ )和冠醚配合物(如辅酶  $\text{B}_{12}$ )等等,此处不再介绍。

#### 四、配位化合物的化学式写法和命名

##### 1. 化学式

在配位个体的化学中,应首先列出中心原子的符号,再列出阴离子和中性配体,将整个配位个体的化学式括在方括号  $[\ ]$  中。在括号中同类配体的次序,以配位原子元素符号的英文字母顺序为准。例如  $[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]^-$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ 。

##### 2. 命名

对配位个体命名时,配体名称列在中心原子之前,不同配体名称之间以中圆点(·)分开,

在最后一个配体名称之后缀以“合”字。对含配离子的化合物,命名时阴离子在前,阳离子在后,与无机盐的命名一样。若为配阴离子的化合物,则在配阴离子与外界阳离子之间用“酸”字连接;若外界为氢离子,则在阴离子之后缀以“酸”字。

内界的命名一般依照如下顺序:

配位体数——配体名称——“合”字——中心原子名称(中心原子氧化数用罗马数字表示)。

例如:

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	硫酸四氨合锌(II)
$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$	四碘合汞(II)酸钾
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$	三氯化五氨·水合钴(III)
$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	六氯合铂(IV)酸
$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	二氯二氨合铂(II)
$[\text{SbCl}_6]^{3-}$	六氯合锑(III)配阴离子

在配合物中如果有多种配体时,列出顺序为:

(1)在配位个体中如即有无机配体又有有机配体,则无机配体排列在前,有机配体排列在后,如  $\text{Cis}-[\text{PtCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  命名为顺-二氯·二(三苯基膦)合铂(II)。

(2)在无机配体和有机配体中,先列出阴离子的名称,后列出阳离子和中性分子的名称。如  $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$  命名为三氯·氨合铂(II)酸钾。

(3)同类配体的名称,按配位原子元素符号的英文字母顺序排列,如上述  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$  的命名。

(4)同类配体中若配原子相同。则将含较少原子数的配体排在前面,较多原子数的配体列后。如  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})(\text{py})]\text{Cl}$  命名为氯化硝基·氨·羟胺·吡啶合铂(II)。

(5)若配位原子相同,配体中含原子数目也相同,则按在结构式中与配位原子相连的原子元素符号的字母顺序排列,如  $[\text{PtNH}_2\text{NO}_2(\text{NH}_3)_2]$  命名为氨基·硝基·二氨合铂(II)。

某些配体具有相同的化学式,但由于配位原子不同,也可以用不同的名称表示。如“硫氰酸根”表示  $-\text{SCN}$ ,为硫原子配位;“异硫氰酸根”表示  $-\text{NCS}$ ,为氮原子配位,“亚硝酸根”表示  $-\text{ONO}$ ,为氧原子配位;“硝基”表示  $-\text{NO}_2$ ,为氮原子配位。例如:

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	六硝基合钴(III)酸钠
$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$	硫酸亚硝酸根·五氨合钴(III)
$[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	二氯化异硫氰酸根·五氨合钴(III)

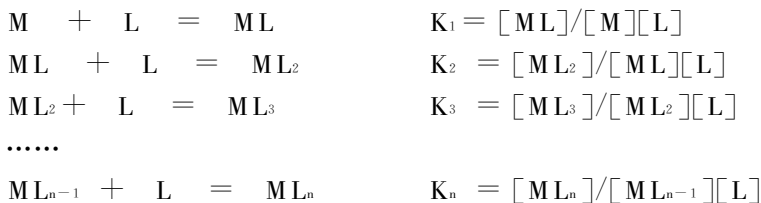
在有关配位化合物的文献中,广泛使用缩写符号,配体所用缩写符号都要用小写字母,如 en(乙二胺),pn(丙二胺),py(吡啶) edta(乙二胺四乙酸阴离子)配体等,但在配位化合物中常用大写字母 L 作配体的缩写,用 M 作金属的缩写。此外,有些情况也用大写字母,如:  $\text{H}_4\text{edta}$  表示乙二胺四乙酸,  $\text{H}_2\text{Ox}$  表示草酸。

## 第二节 水溶液中的配位平衡

### 一、配合物的稳定常数

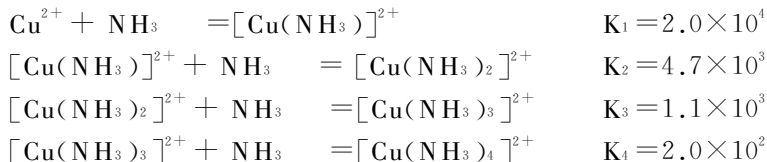
配合物中,配离子与外界离子以离子键结合,在水溶液中能完全电离,产生配离子和外界离子。而配离子内部的中心原子与配体之间是以配位键结合,在水溶液中很少离解。例如在  $\text{CuSO}_4$  水溶液中,加入氨水,形成配合物,其外界  $\text{SO}_4^{2-}$  离子完全电离,如加入  $\text{BaCl}_2$  试液便可得  $\text{BaSO}_4$  沉淀;其配离子部分为  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  如加入稀试液  $\text{NaOH}$  不见有  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀生成。这说明溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  离子浓度很小,达不到沉淀的溶度积。但如加入  $\text{Na}_2\text{S}$  试液,立即可见有黑色  $\text{CuS}$  沉淀生成 ( $K_{\text{sp,CuS}} = 8.5 \times 10^{-45}$ )。这证明溶液中还有  $\text{Cu}^{2+}$  存在。

设一含金属离子  $\text{M}$  的溶液与一含单齿配体  $\text{L}$  的溶液混合,如在溶液中不生成沉淀,也不生成多核配合物,而只生成  $\text{ML}_n$  型的配合物(为了简明,省略电荷),其形成过程是逐步进行的,当体系达平衡时,溶液中有各级配离子存在。



式中  $n$  代表最高配位数,溶液中存在  $n$  个配位平衡。  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ 、 $\dots\dots$  称逐级生成常数(或称逐级稳定常数),

例如  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  配离子的形成可表示为:



总反应为



根据多重平衡原理,总反应的平衡常数

$$\begin{aligned} K_{\text{稳}} &= K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \\ &= 2.1 \times 10^{13} \end{aligned} \quad (7-1)$$

由于总反应的平衡常数是用来描述配位平衡的,  $K$  值愈大,表明配离子的离解倾向越小,配离子稳定性愈高,故又称配合物的稳定常数,用  $K_{\text{稳}}$  表示(有的文献上将其倒数称作不稳定常数  $K_{\text{不稳}}$ )。

由于一般配离子的逐级稳定常数彼此相差不大,因此在计算离子浓度时必须考虑各级配离子的存在。但当加入过量的配体试剂(又称配位剂),溶液中以最高配位数的配离子为主,其

它各级配离子可忽略不计,这样可使计算大为简化。

有的文献用  $\beta_n$  (累积稳定常数)表示配合物的稳定性。

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdots K_n \quad (7-2)$$

常见配合物的稳定常数见附录。顺便指出,对相同类型的配合物(即  $n$  相同), $K_{\text{稳}}$  值或  $\beta$  值越大,配合物越稳定。但对不同类型配合物(即  $n$  不同)不能简单地由  $K_{\text{稳}}$  或  $\beta_n$  值得出哪个更稳定的结论。

[例 1] 在含  $\text{Zn}^{2+}$  的氨水溶液中,反应达平衡时,有一半的金属离子已形成了氨合配离子  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  自由氨浓度为  $7.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,求配离子的  $\beta_4$ 。

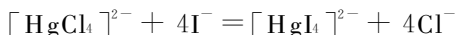
解:  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{NH}_3$  的反应为:



根据已知条件,溶液中  $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , 于是

$$\beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{1}{[\text{NH}_3]^4} = \frac{1}{(7 \times 10^{-3})^4} = 5 \times 10^8$$

[例 2] 利用配合物的稳定常数,判断下列反应的方向和进行程度。



已知

$$\beta_4[\text{HgCl}_4]^{2-} = 10^{15.07}, \beta_4[\text{HgI}_4]^{2-} = 10^{29.83},$$

解:先写出反应的平衡常数表达式,

$$K = \frac{[\text{HgI}_4]^{2-}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{HgCl}_4]^{2-}[\text{I}^-]^4}$$

式右端分子、分母各乘以  $[\text{Hg}^{2+}]$  得:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{HgI}_4]^{2-}[\text{Cl}^-]^4}{[\text{HgCl}_4]^{2-}[\text{I}^-]^4} \cdot \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = \frac{[\text{HgI}_4]^{2-}}{[\text{HgI}_4]^{2+}[\text{I}^-]^4} \cdot \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{HgCl}_4]^{2-}} \\ &= \frac{\beta_4[\text{HgI}_4]^{2-}}{\beta_4[\text{HgCl}_4]^{2-}} = \frac{10^{29.83}}{10^{15.07}} = 10^{14.76} \end{aligned}$$

$K$  值之大可以看出上述反应向右方向进行得十分完全。因此,在  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  溶液中加入  $\text{I}^-$ ,  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  将转化为  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 。

## 二、影响配位平衡移动的因素

### 1. 配体的浓度

当向含金属离子  $M$  的溶液中渐渐加配体  $L$  时,  $ML$  首先生成,而且随  $L$  浓度增加而迅速增加。当加入  $L$  达到一定程度之后再加入配体时,  $ML_2$  的浓度迅速增加,而  $ML$  的浓度转为下降。随后  $ML_3$  的形成上升为主要作用,  $ML$  和  $ML_2$  的形成降为次要。以此类推,直到加入的配体达极高浓度时,生成了最高配位数的配合物  $ML_n$ , 其他配位形式完全不存在为止。例  $\text{Ag}^+$  和  $\text{NH}_3$  在水溶液中可形成  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , 它们的浓度与  $\beta$  的关系如下:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \\ \beta_2 &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \end{aligned}$$

体系中  $[\text{Ag}^+]_{\text{总}}$  为:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{总}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{MH}_3)_2^+] \quad (7-3)$$

若用  $\alpha_0$ 、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  分别代表游离的  $[\text{Ag}^+]$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$  及  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  占  $[\text{Ag}^+]_{\text{总}}$  的百分率, 则

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]_{\text{总}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2} \quad (7-4)$$

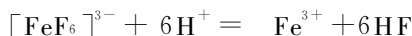
$$\alpha_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+]_{\text{总}}} = \beta_1[\text{NH}_3]\alpha_0 \quad (7-5)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]_{\text{总}}} = \beta_2[\text{NH}_3]^2\alpha_0 \quad (7-6)$$

由(7-4)、(7-5)、(7-6)式可见, 各种配离子占总金属离子的百分数与  $[\text{M}^{n+}]_{\text{总}}$  无关, 而与游离配体的浓度直接相关。

## 2. 溶液的酸度

根据酸碱质子理论, 很多配体都是离子碱, 如  $\text{F}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_3$  等。它们能与外加的酸生成相应的共轭酸而使配位平衡向离解方向移动。例如在  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  溶液中加入酸, 由于  $\text{F}^-$  与  $\text{H}^+$  生成弱酸  $\text{HF}$ , 将使  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  配离子解离

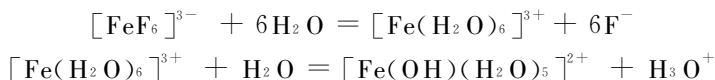


又如在  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  溶液中加入酸, 由于  $\text{NH}_3$  与  $\text{H}^+$  形成  $\text{NH}_4^+$ , 使  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  解离:



这种因  $\text{H}^+$  浓度增加, 而导致配合物稳定性降低的现象称为酸效应。利用酸效应, 可通过缓冲溶液控制 pH 值来提高反应的选择性。例如  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  均可与 edta 生成螯合物  $\text{ZnY}^{2-}$ 、 $\text{CaY}^{2-}$ , 但这两种螯合物的稳定性不同 ( $K_{\text{稳}, \text{ZnY}^{2-}} = 2.5 \times 10^{16}$ ,  $K_{\text{稳}, \text{CaY}^{2-}} = 1.0 \times 10^{11}$ )。若控制溶液的 pH 在 4~5 左右, 则 edta 只与  $\text{Zn}^{2+}$  反应, 而不与  $\text{Ca}^{2+}$  作用, 从而可在  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  共存条件下, 达到测定  $\text{Zn}^{2+}$  含量的目的。

溶液的酸度不仅对配体的浓度发生影响, 对金属离子的浓度也会发生影响, 从而影响配离子的稳定性。例如金属离子, 特别是高价态金属离子都会与  $\text{H}_2\text{O}$  作用(习惯叫水解作用), 如果溶液酸度太低, 促进水解, 结果配离子解离。例如, 在  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  溶液中有:



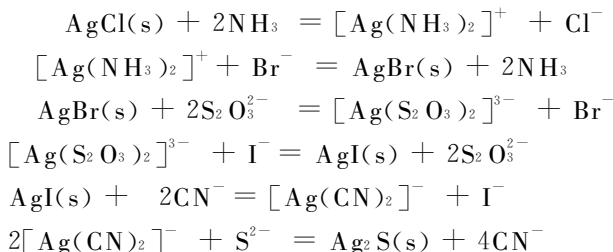
降低溶液酸度, 平衡向右移动, 促使  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  解离。

综上所述, 酸度对配位平衡的影响应从酸效应和水解效应两个方面考虑。一般在不发生水解的前提下, 提高溶液的 pH 值有利于增加配合物的稳定性。

## 3. 沉淀平衡的影响

若在配离子溶液中加入沉淀剂, 由于金属离子和沉淀剂生成沉淀, 会使配位平衡向解离方向移动; 反之, 若在沉淀中加入能与金属离子形成配合物的配位剂, 则沉淀可能转化为配离子而溶解。例如, 向  $\text{AgCl}$  沉淀中加入  $\text{NH}_3$  水, 沉淀因生成  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  而溶解; 继续向此溶液中加入  $\text{KBr}$  溶液, 因生成难溶的  $\text{AgBr}$  沉淀使  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  解离; 如继续向此溶液中加入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液, 因生成更稳定的  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  使  $\text{AgBr}$  沉淀溶解; 接着再加入  $\text{KI}$  溶液, 因生成更难溶的  $\text{AgI}$  黄色沉淀而使  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  解离; 再加入  $\text{KCN}$  溶液,  $\text{AgI}$  溶解生成

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  配离子;最后加入  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液,因生成极难溶的  $\text{Ag}_2\text{S}$  黑色沉淀而使  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  解离。这一系列反应为:



分析上述六个反应可知,每一反应都是配位平衡和沉淀平衡的加合,根据多重平衡原理,可计算出这些反应的平衡常数,根据该平衡常数可以判断反应进行的程度和计算有关离子浓度。

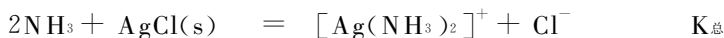
**[例 1]** 求 298K 时,在  $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水中,  $\text{AgCl}$  的溶解度。

已知  $K_{\text{sp}, \text{AgCl}} = 1.56 \times 10^{-10}$ ,  $\beta_{2, \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 1.7 \times 10^7$

解:此溶液中主要存在两个平衡



两式相加得:



$$K_{\text{总}} = K_{\text{sp}} \cdot \beta_2 \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = 2.65 \times 10^{-3}$$

设溶解的  $\text{Ag}^+$  全部与  $\text{NH}_3$  配位形成  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , 则平衡时有

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = [\text{Cl}^-] = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = (6.0 - 2x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(严格讲,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  有极少的解离,此处忽略不计了)将上述浓度代入  $K_{\text{总}}$  表达式中,得:

$$\frac{x^2}{(6.0 - 2x)^2} = 1.56 \times 10^{-10} \times 1.7 \times 10^7 = 2.65 \times 10^{-3}$$

$$x = 0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

故 298K 时在  $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水中,  $\text{AgCl}$  的溶解度约为  $0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

**[例 2]** 求 298K 时,在  $6.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KCN}$  溶液中  $\text{AgCl}$  的溶解度。

已知  $K_{\text{sp}, \text{AgCl}} = 1.56 \times 10^{-10}$ ,  $\beta_{2, \text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 1.26 \times 10^{21}$

解:先写出有关平衡方程



$$K_{\text{总}} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- [\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-]^2} = K_{\text{sp}} \cdot \beta_2 = 1.96 \times 10^{11}$$

设  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = [\text{Cl}^-] = y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{CN}^-] = (6.0 - 2y) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

代入  $K_{\text{总}}$  表达式得:

$$\frac{y^2}{(6.0-2y)^2} = 1.96 \times 10^{11}$$

$$y = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

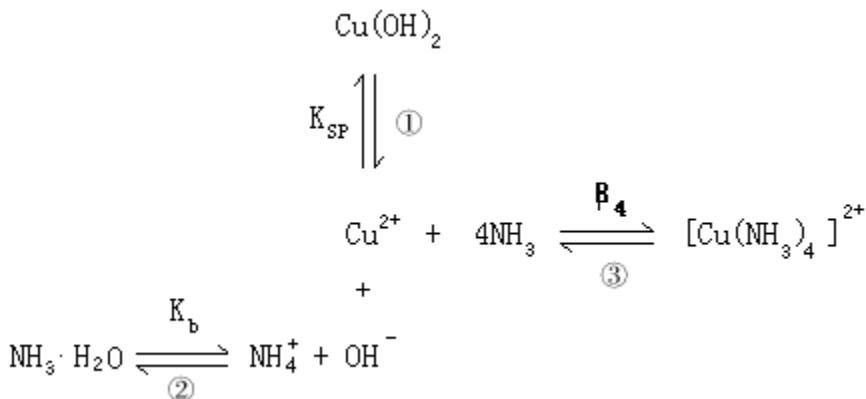
故 298K 时在  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氰化钾溶液中,  $\text{AgCl}$  溶解度为  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

由例(1)、(2)可见所形成相同类型配离子的累积稳定常数值越大, 配位剂的溶解效应越大, 所以用  $\text{KCN}$  溶解  $\text{AgCl}$  的效果明显大于氨水。

由几种物质组成的溶液中, 可能同时存在多种平衡, 如某一物质涉及两个平衡反应, 而溶液中每一物质的平衡浓度只有一个, 则这两个平衡反应必然会引起各有关平衡的移动, 以求达到新的平衡为止。处理这类问题可用各个平衡的平衡常数和已知物质的平衡浓度求算未知物质的平衡浓度或判断平衡移动的方向和程度。

[例 3] 有一含  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$  和  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的混合溶液, 向其中通入氨气至  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 问有无沉淀生成?

解: 首先找出此溶液中存在的三个主要平衡反应, 其相互关系可示意如下:



根据酸碱平衡②求出溶液中  $[\text{OH}^-]$ ,

$$\therefore \text{K}_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \text{K}_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{1.76 \times 10^{-5} \times 0.10}{0.01} = 1.76 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

再根据配位平衡③求出溶液中  $[\text{Cu}^{2+}]$

$$\therefore \beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

$$\begin{aligned}
 \therefore [\text{Cu}^{2+}] &= \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta_4 [\text{NH}_3]^4} = \frac{0.15}{2.1 \times 10^{13} (0.1)^4} \\
 &= 7 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

又根据沉淀平衡①求离子积,

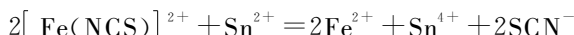
$$(\text{Cu}^{2+})(\text{OH}^-)^2 = (1.76 \times 10^{-4})^2 \times 7 \times 10^{-11} = 2 \times 10^{-18}$$

$$\therefore \text{离子积} > \text{K}_{\text{SP}, \text{Cu}(\text{OH})_2} (2.2 \times 10^{-20})$$

$$\therefore \text{溶液中有 } \text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ 沉淀析出。}$$

## 4. 氧化还原平衡的影响

当在配离子溶液中加入能与中心原子或配体发生氧化还原反应的物质时,金属离子或配体的浓度将降低,导致配位平衡向解离方向移动。例如,向 $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$ 溶液中加入 $\text{SnCl}_2$ 溶液,则血红色褪去:



这是氧化还原平衡对配位平衡的影响。反之配位平衡也可影响到氧化还原平衡,将在氧化还原一章中讨论。

## \* 第三节 配位化合物的应用

配合物所涉及的范围和应用非常广泛。本节仅简要介绍配合物在医药方面的应用。

## 1. 体内金属离子含量的控制

环境污染、职业性中毒、过量服用金属元素药物以及金属代谢障碍均能引起体内 $\text{Hg}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Be}$ 等污染元素的积累和 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Cu}$ 等必需元素的过量,造成金属中毒。

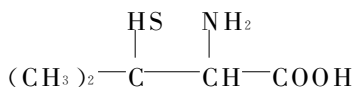
对于体内的有毒或过量的金属离子,一般可选择合适的配体(或螯合剂)与其结合而排出体外。这种方法称螯合疗法,所用的螯合剂称促排剂(或解毒剂)。

促排剂必须满足一系列要求:它们必须是水溶性的,且在生理 $\text{pH}$ 条件下,仍有足够的螯合能力;它们与欲排除的金属离子所形成的配合物的稳定性必须大于该金属与体内生物大分子所形成的配合物的稳定性;在治疗的浓度下对人体不应有明显的毒性。一些常见的金属解毒剂列于表7-2。

表 7-2 常用的金属解毒剂

金属解毒剂	促排金属
2,3-二巯基丙醇(BAL)	$\text{Sb}$ 、 $\text{As}$ 等
$\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{edta})]$	$\text{Pb}$ 、 $\text{Co}$ 等
D-青霉胺	$\text{Cu}$

例如D-青霉胺常用来排除体内积累的铜和治疗Wilson氏病。D-青霉胺的结构式为:



它能与 $\text{Cu}^{2+}$ 离子螯合,形成分子量约为2600的深紫色配合物。每天1~2克的剂量能使初疗者排出 $8\sim 9\text{mgCu}^{2+}$ ,而且不会引起正常贮存铜的释放。

在采取螯合疗法解毒时,必须注意由于促排剂缺乏选择性,常会引起体内正常贮存的必须元素的排出。例如当用 $\text{edta}$ 钠盐解铝中毒时,常会导致血钙水平的降低而引起痉挛。但只需改用 $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{edta})]$ ,即可顺利排铅而使血钙不受影响。又如用BAL治疗 $\text{Hg}$ 、 $\text{Pb}$ 中毒时,会导致脑组织中 $\text{Hg}$ 、 $\text{Pb}$ 含量的升高而引起脑损伤。但若以2,3-二巯基丁二酸作为促排剂,可避免上述副作用。