

# 第九章 配位化合物

## 一、配位化合物的组成及命名

### 1、配位化合物的组成

### 2、配位化合物的命名

## 二、\*配位化合物的异构现象

## 三、配位化合物的理论

### 1、价键理论

### 2、晶体场理论

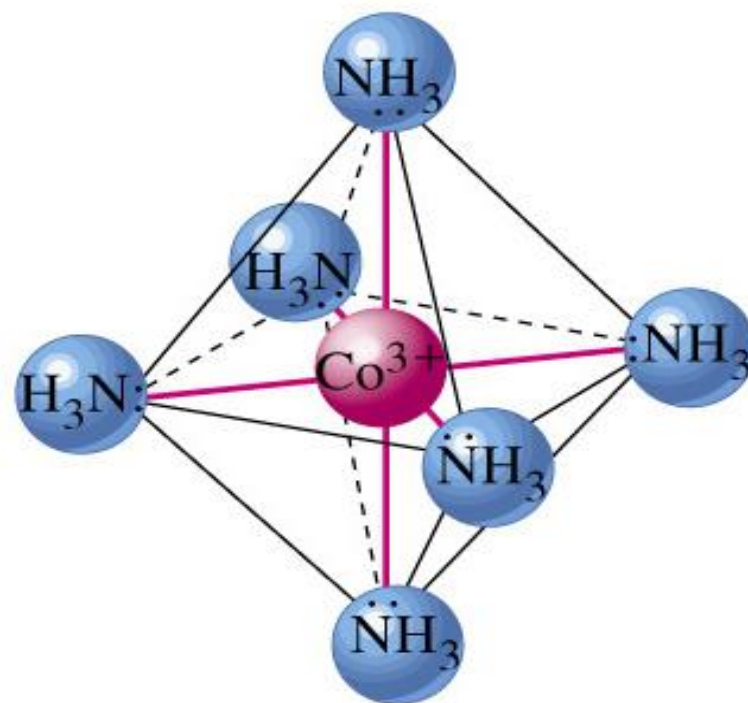
## 四、配位平衡

### 1、配位平衡和稳定常数

### 2、配位平衡的移动

## 五、\*软硬酸碱理论

## 六、配位化合物的应用



# 化学键及其物质的种类

金属键：金属

离子键：盐等离子化合物

共价键：分子化合物，原子（网状）晶体

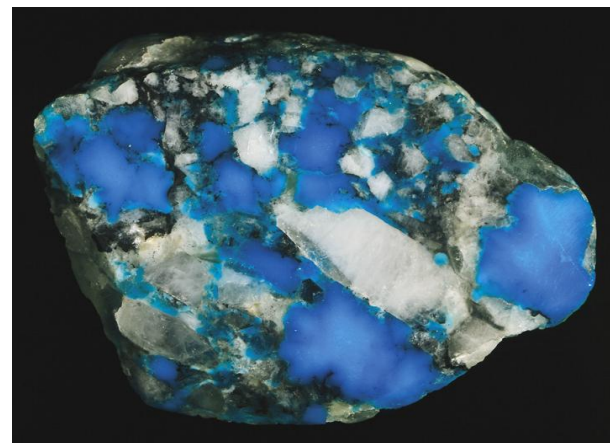
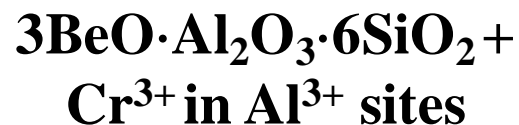
配位键：配位化合物 (Coordination Compound) （或者，络合物 Complex Compound）



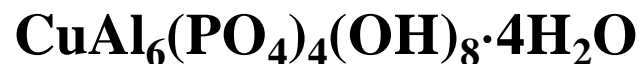
**配位化合物性质：**显著改变了金属离子的性质， $\text{Ag}^+$  离子有较强的氧化性：银镜反应（被醛还原）， $\text{AgNO}_3$  会使皮肤变色！但银氨离子基本不具有氧化性。



祖母绿 (翡翠)

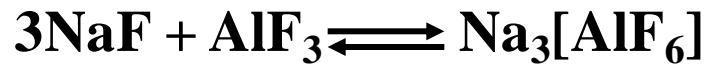
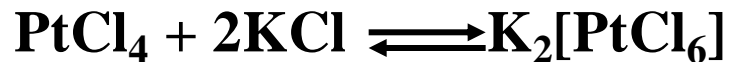
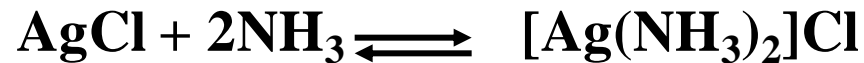
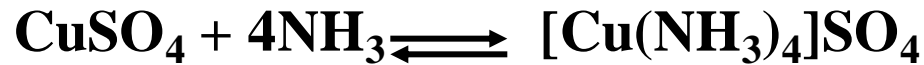


绿宝石



# 一、配位化合物的基本概念

## ➤ 从简单化合物到复杂的分子间化合物



这些分子间化合物都含有复杂离子(用方括号标出)。这些复杂离子既可存在于晶体中，也可存在于溶液中。

## ➤ 配位化合物

由简单化合物之间进一步反应形成的含有复杂离子的分子间化合物。

(不同于“复盐”。复盐和配合物都是由简单化合物结合而成的较复杂的分子间化合物，但在水溶液中复盐全部解离为简单离子，而配合物除部分解离出简单离子外，尚存在稳定的配离子。但并无绝对的界限，在它们之间存在大量的处于中间状态的复杂化合物)

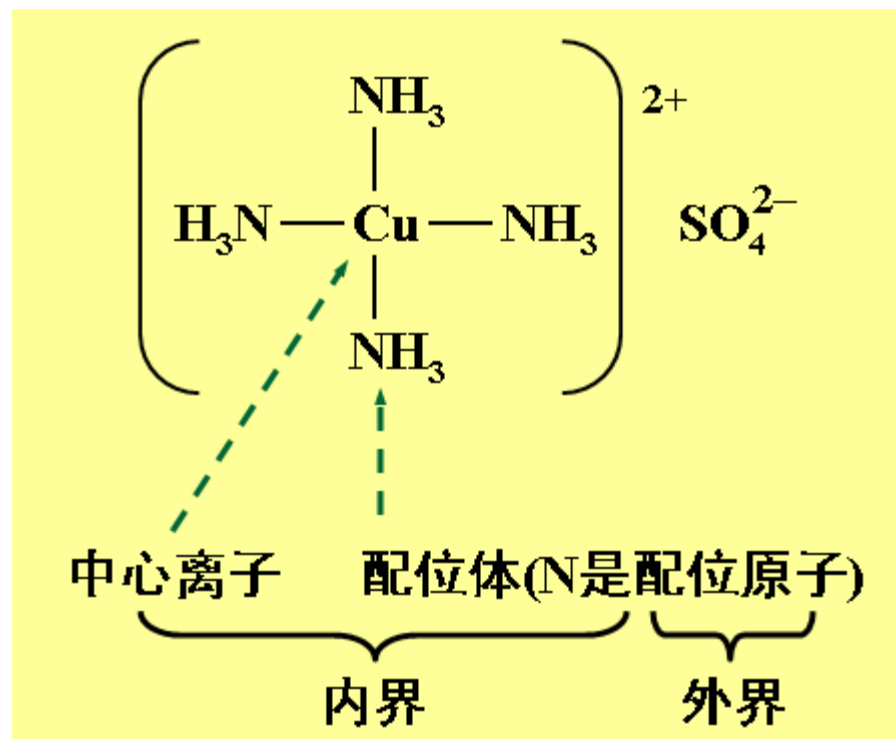
• • •  
明矾： $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

## ➤ 配离子

配位化合物的复杂离子称为配离子。是一种较为稳定的结构单元，既可存在于晶体中，也可存在于溶液中。可以是阳离子、阴离子或中性分子。通常用  $[\ ]$  标出。

## ➤ 内界和外界

内界由中心离子和配位体构成，如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 由 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{NH}_3$ 组成内界，放在 $[\ ]$ 内。 $[\ ]$ 以外部分称为外界，如其中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 。



## ➤ 中心离子或中心原子

亦称为配合物的形成体，位于配离子(或分子)的中心。绝大多数是带正电的金属离子。许多过渡金属离子是较强的配合物形成体。如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中的 $\text{Ag}^+$ 离子， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中的中性原子Ni， $\text{SiF}_6^{2-}$ 中的高氧化态非金属元素Si(IV)等。

# 金属离子的分类

名称	离子的外层 电子构型	举例 (区)
2e构型	$(n-1)s^2 \rightarrow 1s^2$	$\text{Li}^+, \text{Be}^{2+}$ (s区)
8e构型	$(n-1)s^2(n-1)p^6$	$\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}$ 等 s区; $\text{Al}^{3+}$ (p区) $\text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ 等 d区
(9~17)e构型	$(n-1)s^2(n-1)p^6$ $(n-1)d^{1-9}$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ $\text{Ir}^{3+}, \text{Pt}^{2+}$ 等 (d区)
18e构型	$(n-1)s^2(n-1)p^6$ $(n-1)d^{10}$	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$ 等 (ds区) $\text{Sn}^{4+}, \text{Pb}^{4+}$ (p区)
(18+2)e构型	$(n-1)s^2(n-1)p^6$ $(n-1)d^{10} \underline{ns}^2$	$\text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ (p区)

➤ 配位体(Ligand, 可用L代表)

指配离子中同中心离子结合的离子或分子。如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中的 $\text{NH}_3$ 。

➤ 配位原子

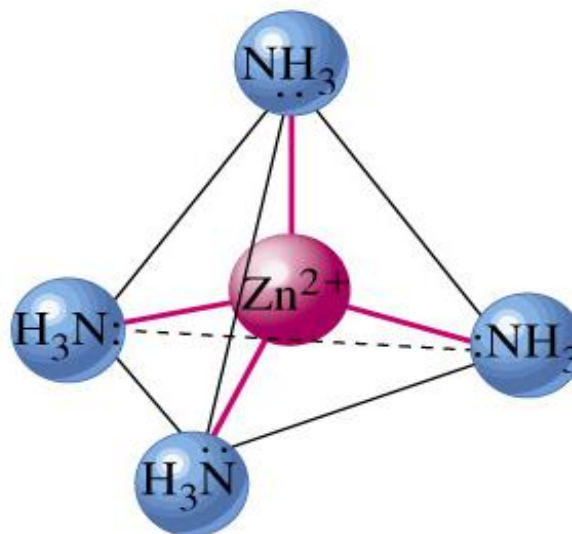
配位体中直接同中心离子相联结的原子。如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中的N原子。主要是非金属N,O,S,C和卤素等原子。

➤ 单齿配位体

配位体只有一个配位原子同中心离子结合。如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中的 $\text{NH}_3$ 。



Linear



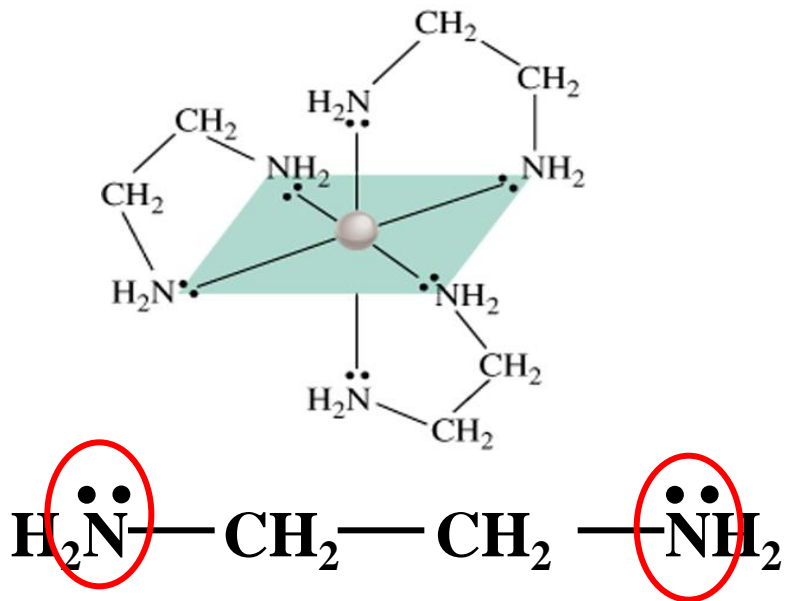
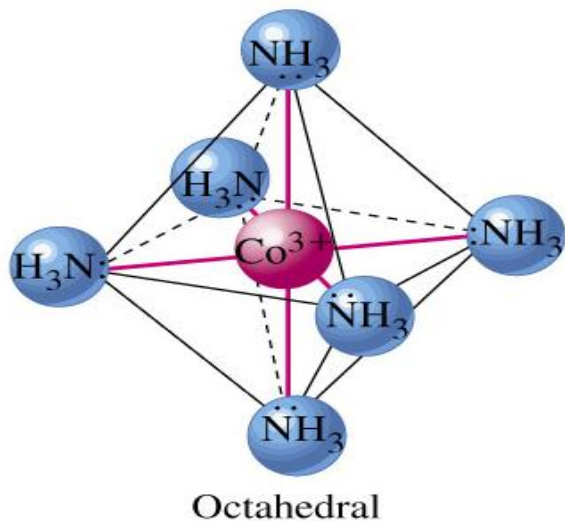
Tetrahedral

## ➤ 多齿配位体

一个配位体中有两个以上的配位原子同时与一个中心离子相联结。

## ➤ 配位数

指中心离子(或原子)所接受的配位原子数目。如配位体是单基的,则配位体数目就是该中心离子或原子的配位数。如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的配位数为2。若配位体是多基的,则应计算配位体的个数和配位原子数。一般中心离子(或原子)的配位数为2, 4, 6, 8, 最常见的为4, 6。





# ➤ 影响配位数的因素

## 配位数:

为 2~8, 其中以 4, 6 为多; 取决于中心离子(原子)和配位体的性质(半径、电荷、中心离子(原子)的核外电子排布等)以及外部条件(浓度, 温度等):

- ① 中心离子电荷高, 配位数多;
- ② 配体体积小、负电荷少, 配位数多;
- ③ 配体浓度大, 配位数多;
- ④ 温度升高, 配位数减少。

**配位数**与中心原子所在的周期、离子的价态、离子的电子构型、配体的性质以及中心原子与配体的半径比 ( $r_M/r_L$ ) 等有关: **周期高、价态高、 $r_M/r_L$  大时, 配位数多。**

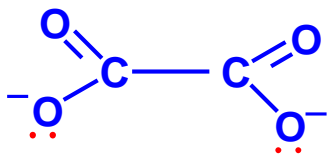
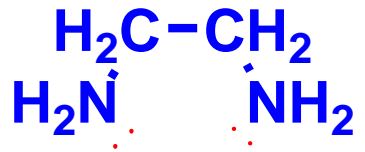
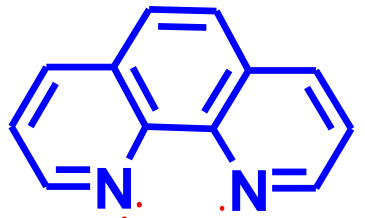
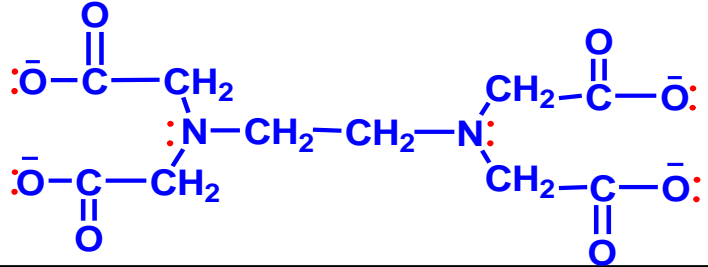
表 1 若干典型配位中心的实测配位数 (对中性或一价配体)  
(罗马字: 氧化数; 阿拉伯字: 配位数)

最高配位	周期											B Ⅲ 4	C Ⅳ 4	N	O	F		
2	1	H I 2																
4	2	Li I 4	Be Ⅱ 4															
6	3	Na I 6	Mg Ⅱ 4,6											Al Ⅲ 4,6	Si Ⅳ 6	P Ⅴ 6	S	Cl
6	4	K I 6,8	Ca Ⅱ 6,8	Sc Ⅲ 6	Ti Ⅳ 6	V Ⅲ 6 Ⅳ 5,6	Cr Ⅱ 6 Ⅲ 6	Mn I 6 Ⅱ 4,6 Ⅲ 6	Fe Ⅱ 4,6 Ⅲ 4,6	Co Ⅱ 4,6 Ⅲ 6	Ni 0 4 I 4,6 Ⅱ 6	Cu I 2,3 Ⅱ 4,6	Zn Ⅱ 4,6	Ga Ⅲ 4,6	Ge Ⅳ 6	As Ⅲ 4 Ⅴ 6	Se	Br
8	5	Rb I 8	Sr Ⅱ 6,8	Y Ⅲ 6	Zr Ⅳ 6,8	Nb Ⅴ 6~8	Mo Ⅲ 6 Ⅳ 6,8 Ⅴ 8	Tc	Ru Ⅱ 6 Ⅲ 6	Rh Ⅲ 6	Pd Ⅱ 4,6 Ⅳ 6	Ag I 2,3 Ⅱ 4	Cd Ⅱ 4,6	In Ⅲ 4,6	Sn Ⅱ 4 Ⅳ 6	Sb Ⅲ 6 Ⅴ 6	Te	I
8	6	Cs I 8	Ba Ⅱ 6,8	La	Hf Ⅳ 6,8	Ta Ⅴ 6~8	W Ⅵ 6,8	Re Ⅳ 4,6	Os Ⅲ 6	Ir Ⅲ 6	Pt Ⅱ 4,6 Ⅳ 6	Au I 2,3 Ⅲ 4	Hg Ⅱ 4,6	Tl I 2,4	Pb Ⅱ 4 Ⅳ 6	Bi Ⅲ 4~6 Ⅴ 6	Po	At
10 12	7	Fr	Ra	Ac	[La]	Ce Ⅲ 6 Ⅳ 6,8	Pr	Nd Ⅲ 6,9					[Ac]	Th Ⅳ 8,12				

## 常见的单齿配位体

中性分子配位体及其名称		阴离子配位体及其名称			
H <sub>2</sub> O	水(aqua)	F <sup>-</sup>	氟(fluoro)	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	氨基(amide)
NH <sub>3</sub>	氨(amine)	Cl <sup>-</sup>	氯(chloro)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	硝基(nitro)
CO	羰基(carbonyl)	Br <sup>-</sup>	溴(bromo)	ONO <sup>-</sup>	亚硝酸根(nitrite)
NO	亚硝酰基 (nitrosyl)	I <sup>-</sup>	碘(iodo)	SCN <sup>-</sup>	硫氰酸根 (thiocyano)
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	甲胺 (methylamine)	OH <sup>-</sup>	羟基 (hydroxo)	NCS <sup>-</sup>	异硫氰酸根 (isothiocyano)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	吡啶 (pyridine)	CN <sup>-</sup>	氰 (cyano)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	硫代硫酸根 (thiosulfate)
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	尿素(urea)	O <sup>2-</sup>	氧(oxo)	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	乙酸根(acetate)
		O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	过氧(peroxo)		

## 常见的多齿配位体

分子式	中英文名称(和缩写)
	草酸根(ox) oxalato
	乙二胺(en) ethylenediamine
	1,10-菲绕啉(phen) o-phenanthroline
	乙二胺四乙酸(EDTA) Ethylenediaminetetraacetic acid

## 常见金属离子的配位数

1价金属离子	2价金属离子	3价金属离子
<b>Cu<sup>+</sup></b> 2, 4	<b>Ca<sup>2+</sup></b> 6	<b>Al<sup>3+</sup></b> 4, 6
<b>Ag<sup>+</sup></b> 2	<b>Fe<sup>2+</sup></b> 6	<b>Sc<sup>3+</sup></b> 6
<b>Au<sup>+</sup></b> 2, 4	<b>Co<sup>2+</sup></b> 4, 6	<b>Cr<sup>3+</sup></b> 6
	<b>Ni<sup>2+</sup></b> 4, 6	<b>Fe<sup>3+</sup></b> 6
	<b>Cu<sup>2+</sup></b> 4, 6	<b>Co<sup>3+</sup></b> 6
	<b>Zn<sup>2+</sup></b> 4, 6	<b>Au<sup>3+</sup></b> 4

中心离子配位数的多少一般决定于中心离子和配位体的性质(例如半径、电荷、中心离子核外电子排布等)以及形成配合物的条件(浓度和温度等)。中心离子电荷数越高，配位数越大；半径越大其周围可容纳的配位体就越多。配位体半径太大，会消弱中心离子对周围配位体的吸引力而导致配位数减小。

## 二、配位化合物的类型和命名

### 1、配位化合物的类型

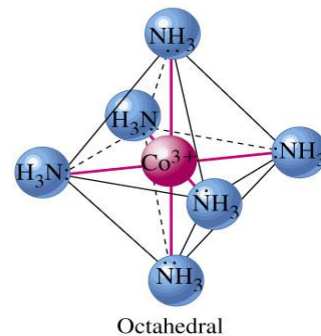
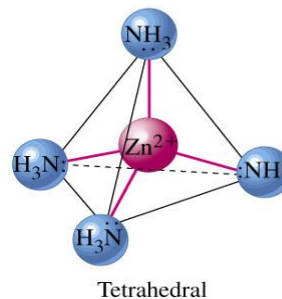
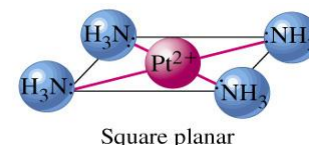
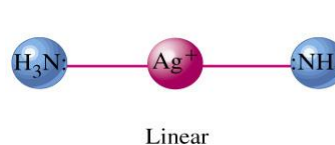
#### (1) 简单配合物

由单齿配位体( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{X}^-$ 等)与中心离子直接配位形成, 又称Werner型配合物。



Alfred Werner  
(1866-1919)  
瑞士化学家  
配合物化学奠基人

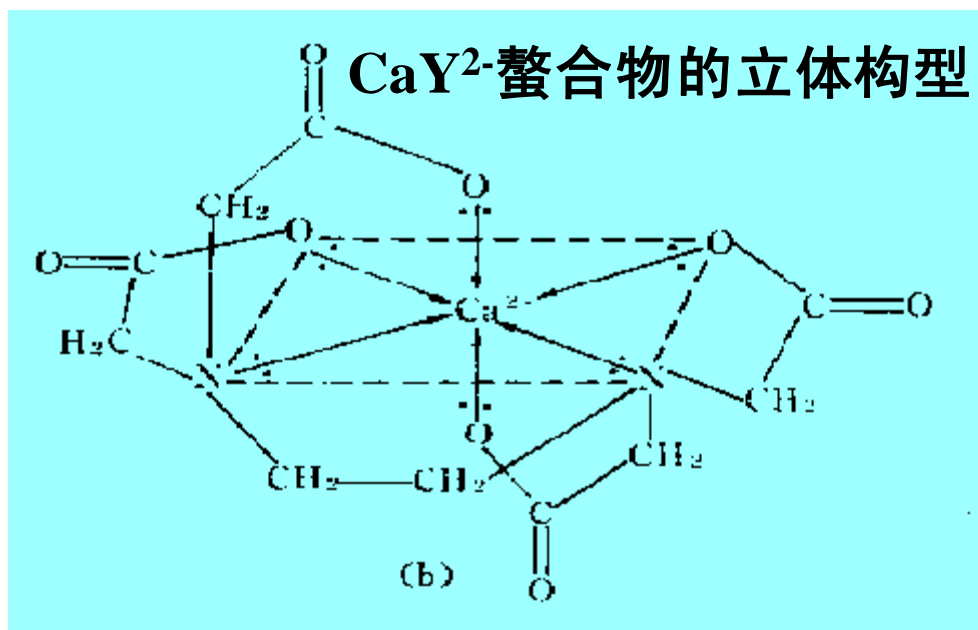
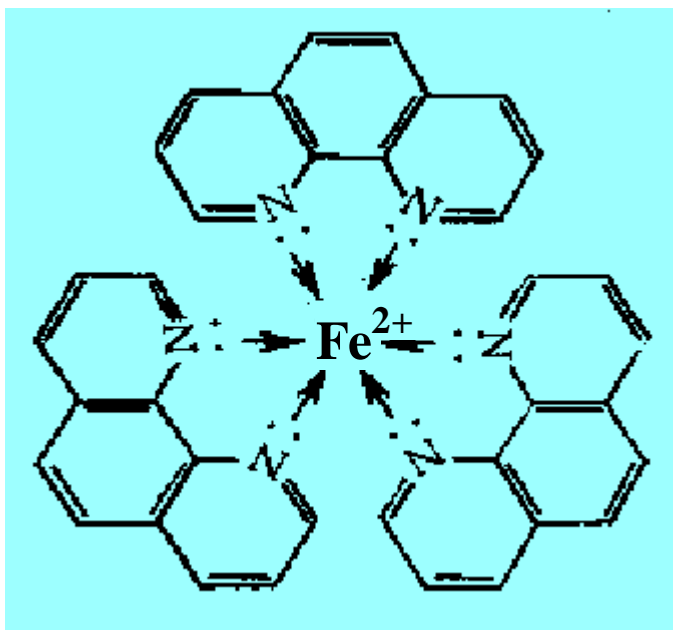
例如:



## (2) 螯合物 (俗称内络盐)

由中心离子和多齿配位体结合而成的配合物，其特点是含有2个或2个以上配位原子的配位体(称为螯合剂, chelating agents)，形成环状结构。

这种具有环状结构，特别是五原子或六原子环的螯合物相当稳定，有的在水中溶解度很小，有的还具有特殊的颜色，表现出各个金属离子的个性，常用于金属元素的分离和鉴定。EDTA等配位离子生成的螯合物比非螯合的稳定得多，常称为螯合效应。



# 周期表中生成稳定程度不同螯合物的金属离子的分布情况

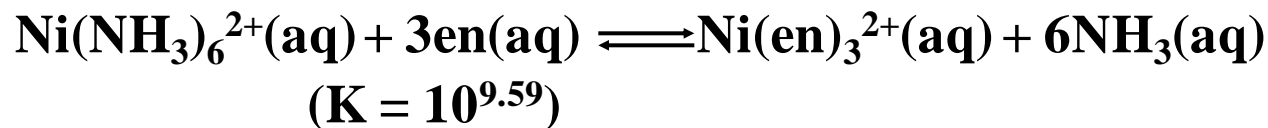
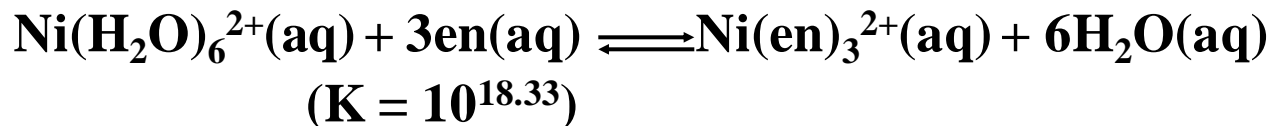
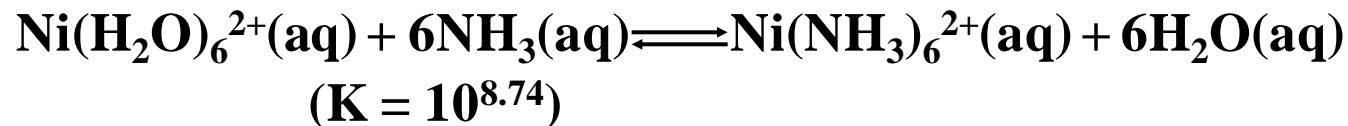
可生成稳定的螯合物  
非螯形配合物稳定性较差

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf															

可生成稳定的螯合物  
和较稳定的非螯形配合物

可与氨基酸螯合剂形成一定稳定性的螯合物不能形成非螯形配合物

➤ 螯合物稳定的热力学根源:



$$\Delta G^\circ = -2.30RT \lg K^\theta = -55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

螯合效应使螯合物稳定的原因主要是熵效应，即只要螯合键能变化不大，而螯合引起熵增加，就可使Gibbs自由能大大降低，生成稳定的螯合物。此外，在螯合物中螯合环一般是五元环和六元环，这两种环的夹角分别是108°和120°，较有利于成键。



### (3) 其它类型配合物

中心体结合多种配体称混配配合物；

多核配合物；

具有金属原子或离子之间直接连接的簇状配合物；

羰基配合物；

非饱和烃配合物；

同多酸、杂多酸型配合物；

夹心配合物；

穴状和笼状配合物，如碱金属大环多醚配合物；

$\sigma$  键配合物、 $\pi$  键配合物；

无机配合物、有机金属配合物、生物无机配合物。

## 2、配位化合物的命名法

配合物组成比较复杂，需按统一的规则命名。1980年中国化学会无机专业委员会制订了配合物的汉语命名原则，详见中国化学会《无机化学命名原则》。

### (1) 含有配位阴离子的配合物

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	六氰合铁(III)酸钾(俗称铁氰化钾或赤血盐)
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	六氰合铁(II)酸钾(俗称亚铁氰化钾或黄血盐)
$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	六氯合铂(IV)酸
$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	二(硫代硫酸根)合银(I)酸钠
$\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$	四硝基·二氨合钴(III)酸钾

## (2) 含有配位阳离子的配合物

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	硫酸四氨合铜(II)
$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$	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)
$[\text{CoCl}(\text{SCN})(\text{en})_2]\text{NO}_2$	亚硝酸氯·硫氰酸根·二(乙二胺)合钴(III)
$[\text{Pt}(\text{py})_4][\text{PtCl}_4]$	四氯合铂(II)酸四(吡啶)合铂(II)

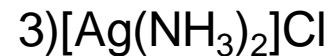
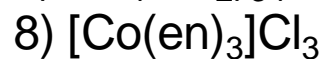
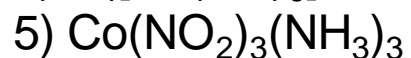
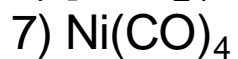
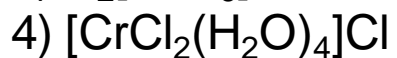
## (3) 非电解质配合物

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	四羰基合镍
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$	三硝基·三氨合钴(III)
$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$	四氯·二氨合铂(IV)

二	三	四	五	六	七	八
di或bis	tri	tetra	penta	hexa	hepta	octa

## 思考题：

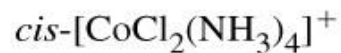
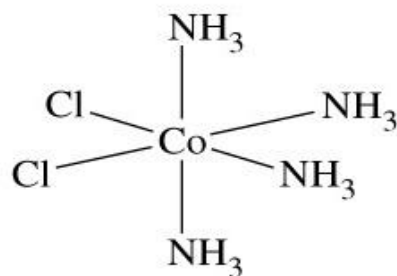
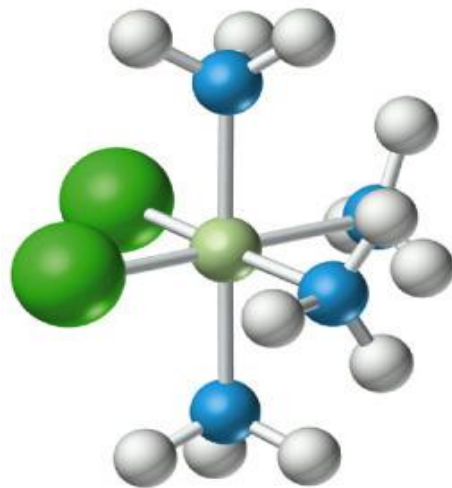
1、指出下列配合物的中心离子及价数、配位体及配位数、配合离子的电荷和配合物名称：



### 三、配位化合物的异构现象\*

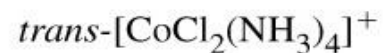
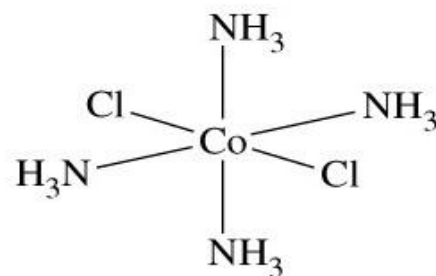
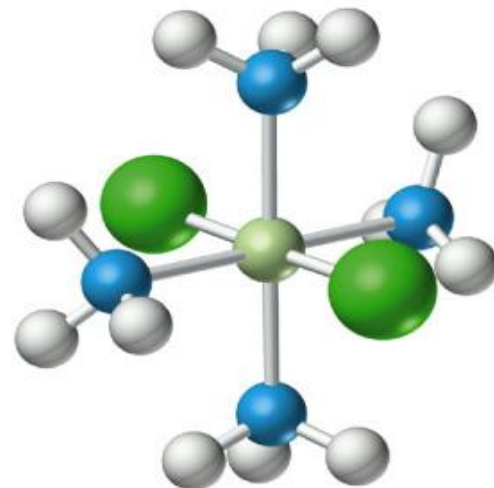
#### ➤ 异构体

两种或两种以上化合物，具有相同的化学式（原子种类和数目相同），但结构和性质不相同，它们互称为异构体（isomer）。



(purple)

(a)



(green)

(b)

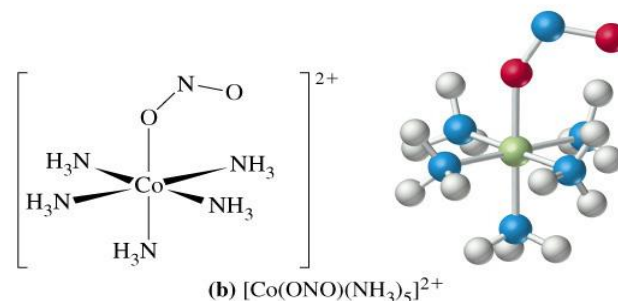
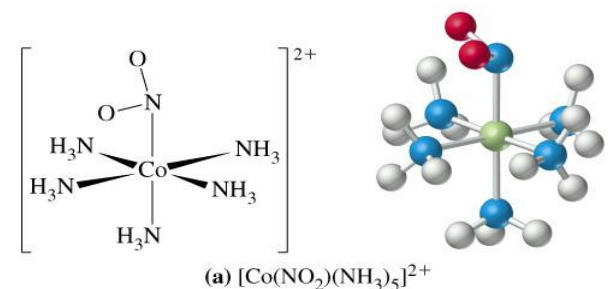
## ➤ 异构现象的分类

### 1、结构异构

包括电离异构、水合异构、配位异构、键合异构、配体异构。前三类是由于离子在内外界分配不同或配位体在配位阳、阴离子间分配不同所形成的结构异构体，它们的颜色及化学性质均不相同。键合异构是由于配位体中不同的原子与中心离子配位所形成的结构异构体。

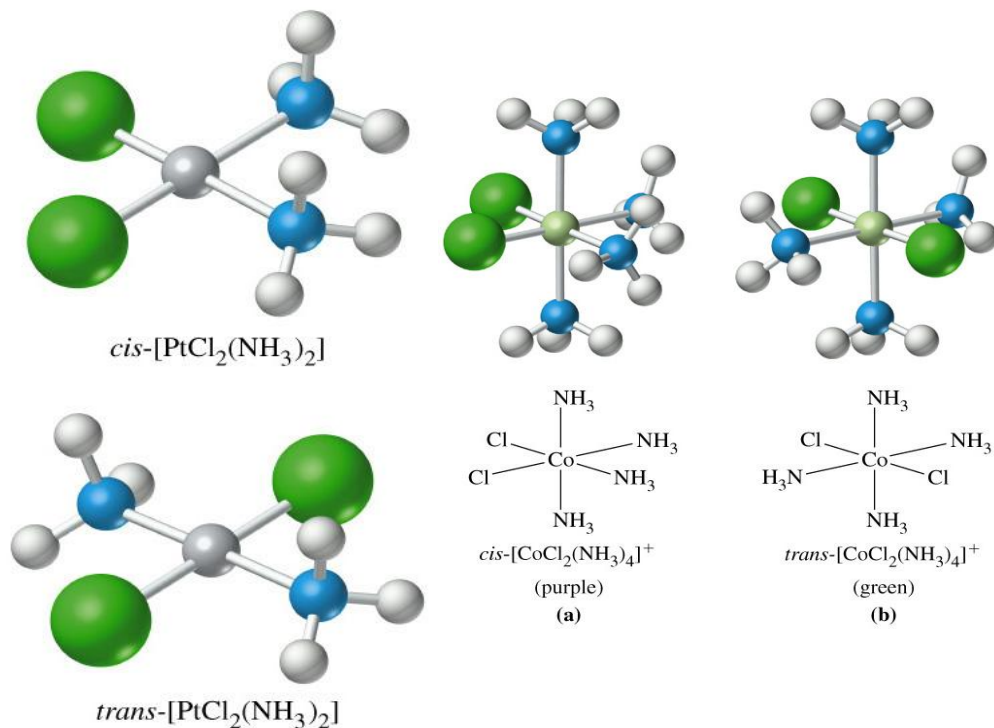
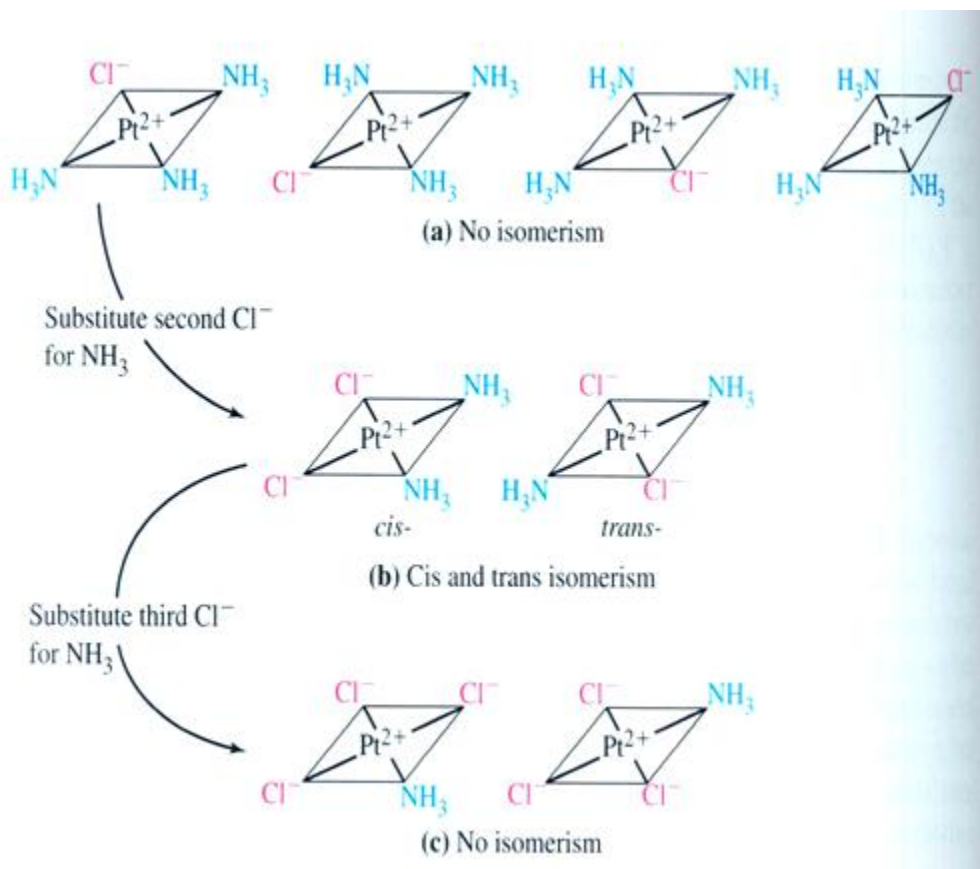
表 14.5 几类结构异构体

异构名称	化学式	某些性质
(1) 电离异构	$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ (红色) $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ (紫色)	向溶液中加入 $\text{AgNO}_3$ , 生成 $\text{AgBr}$ 沉淀。 向溶液中加入 $\text{BaCl}_2$ , 生成 $\text{BaSO}_4$ 沉淀。
(2) 水合异构	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (紫色) $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (亮绿色) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (暗绿色)	内界所含 $\text{H}_2\text{O}$ 分子数随制备时温度和介质不同而异, 溶液摩尔电导率随配合物内界水分子数减少而降低。
(3) 配位异构	$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{ox})_3]$ $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{ox})_3]$	
(4) 键合异构	$[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ $[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	黄褐色, 在酸中稳定。 红褐色, 在酸中不稳定。
	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]\text{SO}_4$ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]\text{SO}_4$	
(5) 配体异构	$\text{CoCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3)_2$ $\text{CoCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	

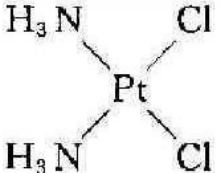
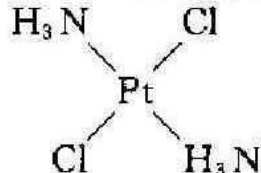
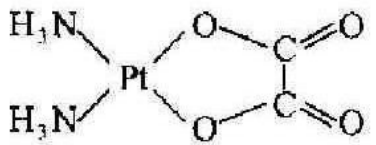


## 2、空间异构

指配位体相同、内外界相同，而仅是配位体在中心离子周围空间分布不同的一些配合物。又可分为几何异构和旋光异构。



# 顺式、反式[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]的性质

	<p>顺式异构</p> 	<p>反式异构</p> 
制备方法	$\text{K}_2[\text{PtCl}_4] \xrightarrow{\text{NH}_3(\text{aq})} \text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)] + \text{KCl}$ $\xrightarrow{\text{NH}_3(\text{aq})} \text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2] + \text{KCl}$	$\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \longrightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 2\text{KCl}$ <p style="text-align: center;">加热到 250 °C</p> <p style="text-align: center;">↓ 或用 HCl 处理</p> $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2] + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
颜色	棕黄色	淡黄色
极性	结构不对称, 偶极矩 $\mu \neq 0$	结构对称, $\mu = 0$
溶解度	易溶于极性溶剂中 0.2577 g/100 g H <sub>2</sub> O	难溶于极性溶剂中 0.0366 g/100 g H <sub>2</sub> O
化学反应	<p>邻位的 Cl<sup>-</sup> 先被 OH<sup>-</sup> 取代, 然后被草酸根取代</p> 	<p>不能转变为草酸配位化合物, 因草酸根中 2 个配位氧原子不能取代对位上的 OH<sup>-</sup> 离子</p>



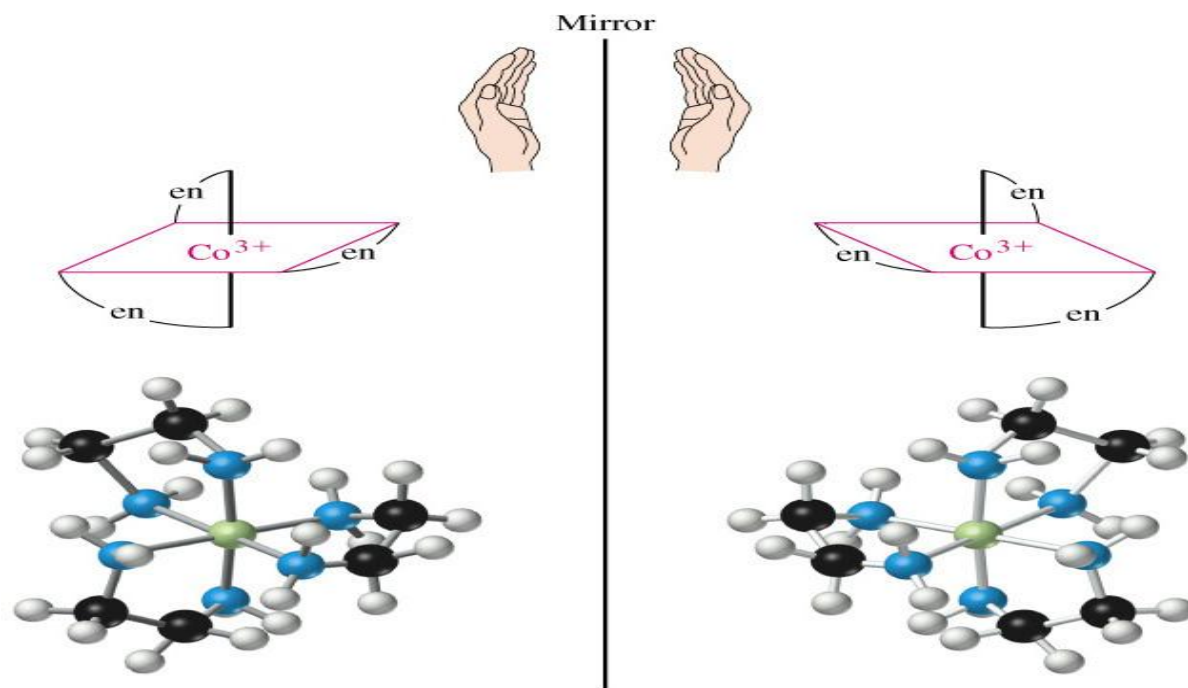
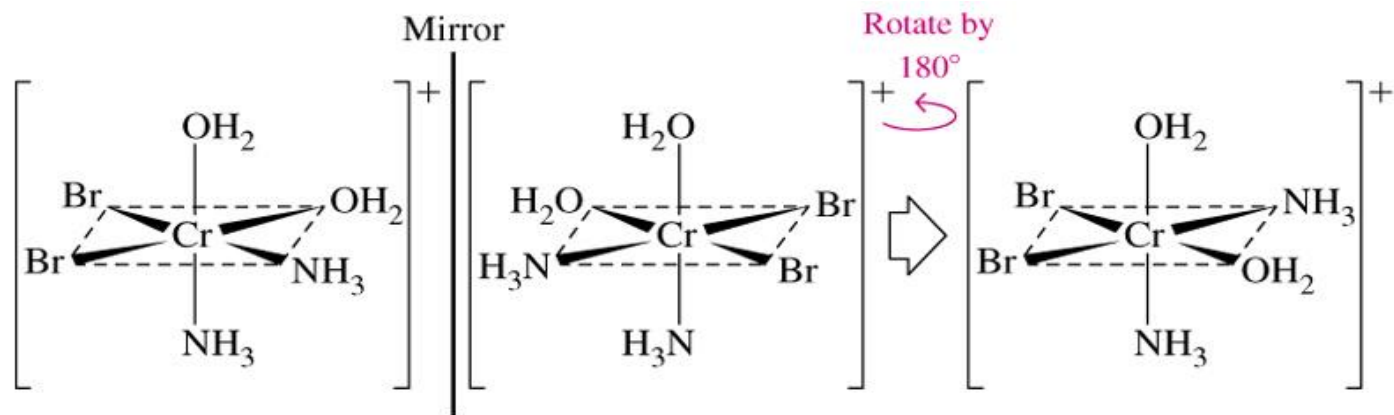
## 内界组成不同的配离子异构体数目\*

配离子类型	几何异构体数目	实例 (铂配位化合物)	配离子类型	几何异构体数目	实例 (铂配位化合物)
$MX_4$	1	$[Pt(NH_3)_4]Cl$ , $K_2[PtCl_4]$	$MX_5Y$	1	$[PtCl(NH_3)_5]Cl_3$ , $K[PtCl_5(NH_3)]$
$MX_3Y$	1	$[PtCl(NH_3)_3]Cl$ , $K[PtCl_3(NH_3)]$	$MX_4Y_2$	2	$[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2$ , $[PtCl_4(NH_3)_2]$
$MX_2Y_2$	2	$[PtCl_2(NH_3)_2]$	$MX_3Y_3$	2	$[PtCl_3(NH_3)_3]Cl$
$MX_2YZ$	2	$[PtCl(NO_2)(NH_3)_2]$	$MX_4YZ$	2	$[PtCl(NO_2)(NH_3)_4]Cl_2$
$MXYZK$	3	$[PtBrCl(NH_3)Py]$	$MX_3Y_2Z$	3	$[PtCl_3(OH)(NH_3)_2]$
$MX_6$	1	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ , $K_2[PtCl_6]$	$MX_2Y_2Z_2$	5	$[PtCl_2(OH)_2(NH_3)_2]$

\*注：仅从几何对称关系上推理而得，未必已经制得。

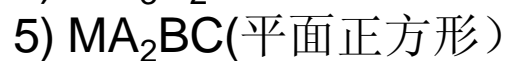
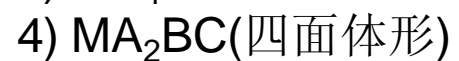
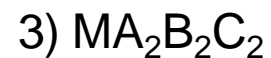
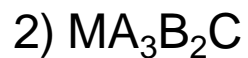
## ➤ 旋光异构体

指两种异构体的对称关系类似于一个人的左手和右手，互成镜像关系。此类配合物可使平面偏振光发生方向相反的偏转，其中一种称为右旋旋光异构体，另一种称为左旋旋光异构体。



## 思考题：

1、下列配合物个有多少种几何异构体：



## 四、配合物的价键理论

**基本要点：**中心原子或离子提供空轨道，配体提供孤电子对，形成配位键。实际构型与杂化轨道相同。

**解释与应用：**

- (1) 配离子的几何构型（**杂化轨道**）
- (2) 电子自旋状态、磁性（**未成对电子数**）
- (3) 稳定性（**内轨型与外轨型**）

物质的磁性：
$$\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$$

↑  
磁矩

← 波尔磁子

**顺磁、反磁性**

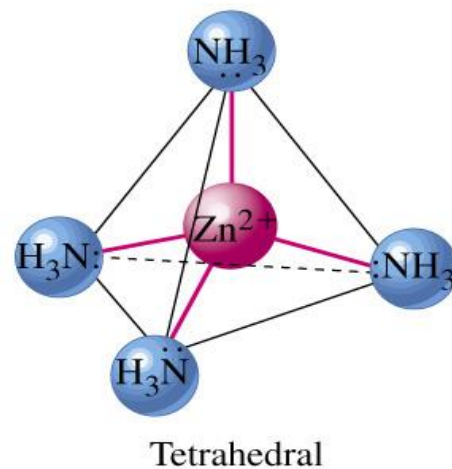
# 1、键的本质和配位化合物的分类

## ➤ 键的本质

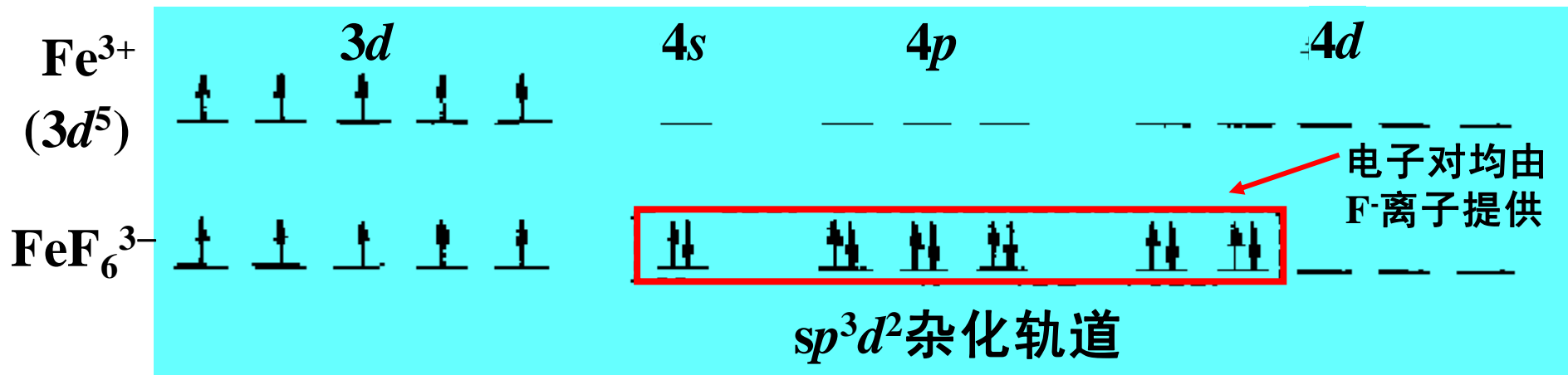
20世纪20年代，Sidgwick和Pauling首先将分子结构的价键理论应用于配合物，提出配位共价模型，逐渐形成近代配合物价键理论。该理论认为，配合物中心离子与配位体之间的结合，一般是由于配位原子孤对电子轨道与中心离子(或原子)的空轨道重叠，两者共享该电子对而形成配位键。因此，配位键本质上是共价性质的。

## ➤ 配位键的形成条件

配位体必须含有孤对电子；  
中心离子(或原子)必须具备相应的空轨道。



## 以 $\text{FeF}_6^{3-}$ 配离子为例



### ➤ 外轨型配合物 (高自旋型配合物)

凡配位体的孤对电子填入中心离子外层杂化轨道所形成的配合物称为外轨型配合物(outer orbital coordination compound)。

像卤素、氧(如 $\text{H}_2\text{O}$ 配位体)等配位原子电负性较高,不易给出孤对电子,它们倾向于占据中心离子的外轨,而对其内层电子排布几乎无影响,故内层 $d$ 电子尽可能分占每个 $3d$ 轨道而自旋平行,因此未成对电子数较高,所以这类配合物又被称为高自旋型配合物。它们常常具有顺磁性,未成对电子数目越多,顺磁磁矩越高。

## 某些高自旋配合物的电子结构和磁矩

配离子	中心离子内层( $n-1$ ) “轨道”电子排布	杂化轨道 类型	未成对 电子数	磁矩(Bohr 磁子单位)	
				理论值( $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ )	实验值
$\text{FeF}_6^{3-}$	$\text{Fe}^{3+}$ <u>↑ ↑ ↑ ↑ ↑</u>	$\text{sp}^3 \text{d}^2$	5	5.92	5.88
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$ <u>↑ ↓ ↑ ↑ ↑</u>	$\text{sp}^3 \text{d}^2$	4	4.90	5.30
$\text{CoF}_6^{3-}$	$\text{Co}^{3+}$ <u>↑ ↓ ↑ ↑ ↑</u>	$\text{sp}^3 \text{d}^2$	4	4.90	5.39
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$ <u>↑ ↓ ↑ ↑ ↑</u>	$\text{sp}^3 \text{d}^2$	3	3.87	5.04
$\text{MnCl}_4^{2-}$	$\text{Mn}^{2+}$ <u>↑ ↑ ↑ ↑ ↑</u>	$\text{sp}^3$	5	5.92	5.88

根据磁学理论，物质磁矩 $\mu$ 与未成对电子数( $n$ )之间有：

$$\mu = [n(n+2)]^{1/2} \mu_B$$

# 磁矩测定

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

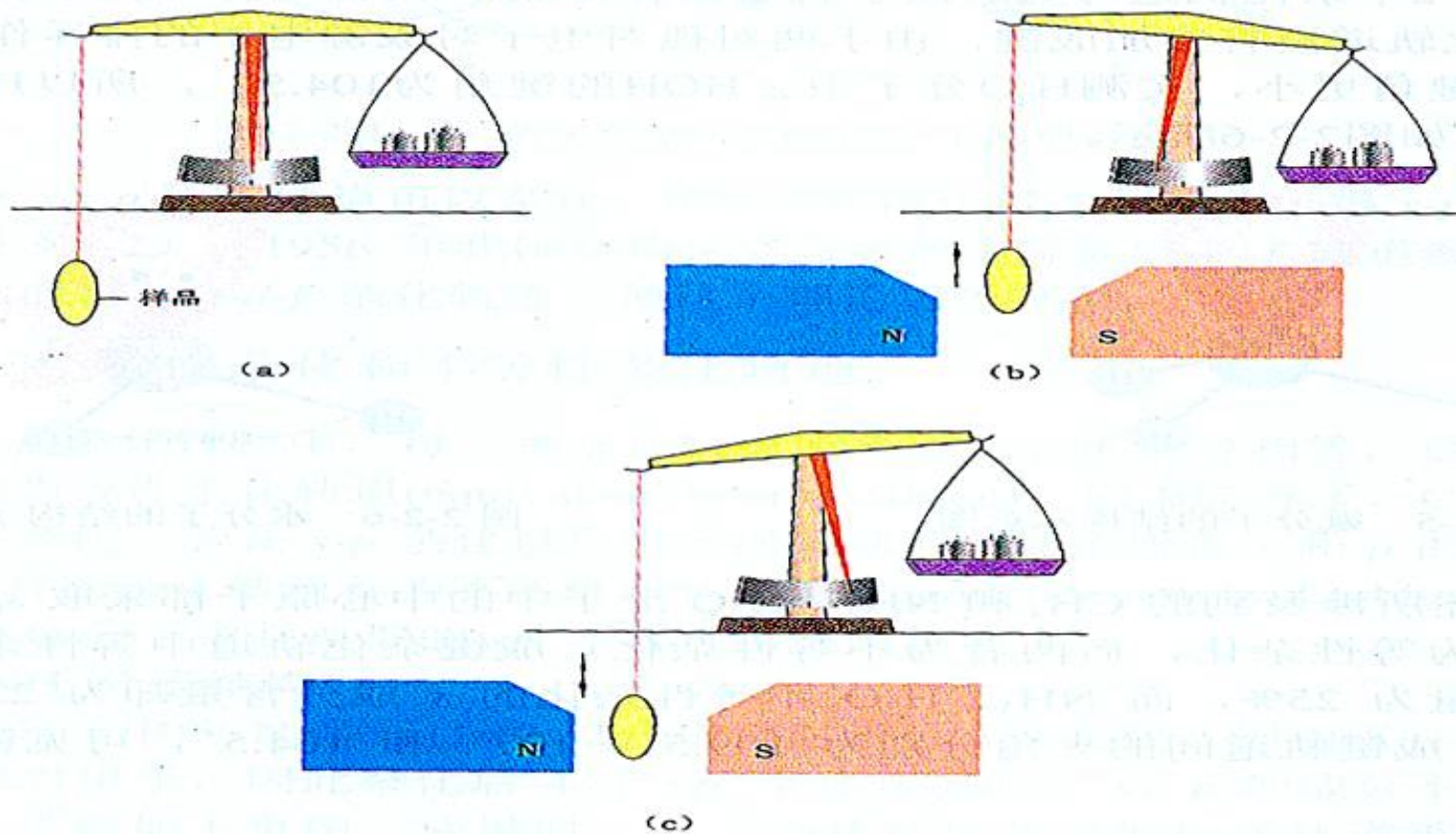
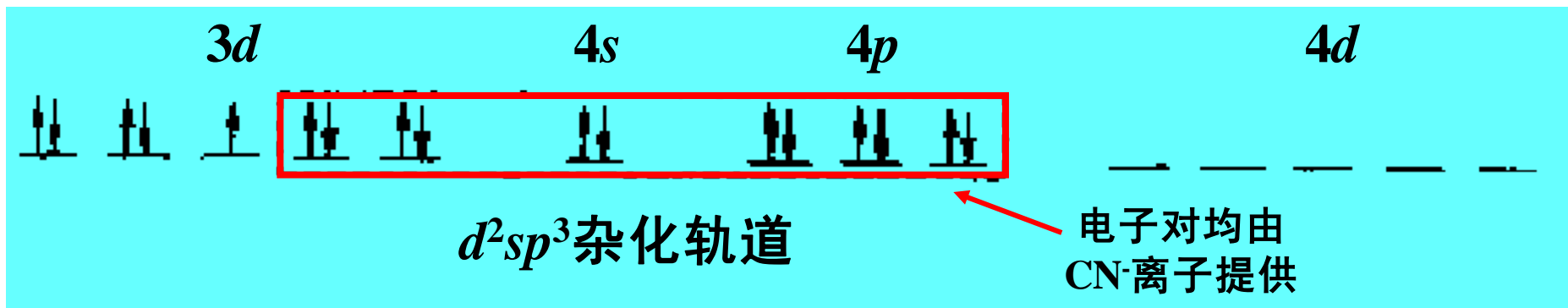


图 2-2-7 测定分子磁矩的实验装置



## Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>配离子的情况



### ➤ 内轨型配合物(低自旋型配合物)

凡配位体的孤对电子填入中心离子内层杂化轨道所形成的配合物称为内轨型配合物(inner orbital coordination compound)。

像碳(如CN<sup>-</sup>配体以C配位)、氮(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>配体以N配位)等配位体原子电负性较低, 容易给出孤对电子, 它们在接近中心离子时, 对其内层 $d$ 电子排布影响较大, 使 $d$ 电子发生重排, 电子挤入少数轨道, 故自旋平行的 $d$ 电子数目减少, 磁性降低, 甚至变为反磁性物质。所以这类配合物又称为低自旋配合物。

## 某些低自旋型配合物的电子结构和磁矩

配离子	中心离子内层( $n-1$ ) “轨道”电子排布	杂化轨道 类型	未成对 电子数	磁矩(Bohr 磁子单位)	
				理论值( $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ )	实验值
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}^{3+}$ $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	$d^2 sp^3$	1	1.73	2.3
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}^{3+}$ $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$d^2 sp^3$	0	0	0
$\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Mn}^{2+}$ $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	$d^2 sp^3$	1	1.73	1.70
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Ni}^{2+}$ $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$dsp^2$	0	0	0

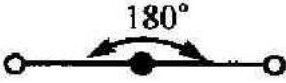
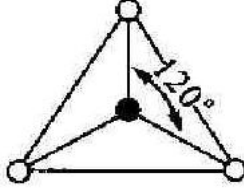
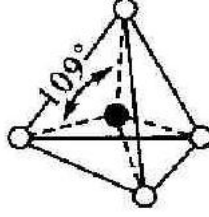
外轨型配合物中心离子轨道采取 $ns-np-nd$ 杂化形式。一般而言， $\text{X}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子等配位体与中心离子易形成外轨型配合物。


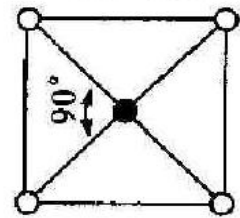

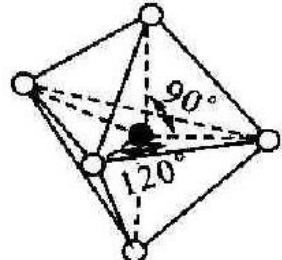
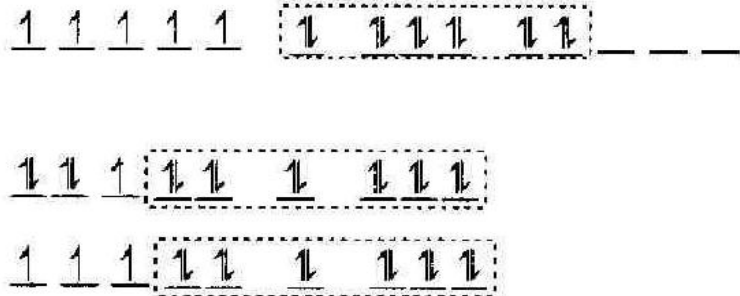
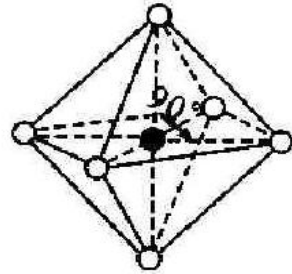
内轨型采取 $(n-1)d-ns-np$ 杂化形式。 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 等配位体倾向于与中心离子结合成内轨型配合物。

$\text{NH}_3$ 分子则随中心离子不同，既有高自旋，也有低自旋配合物。

由于 $(n-1)d$ 轨道能量比 $nd$ 轨道低，所以一般内轨型配合物比外轨型稳定，这一推测与实验测得前者配位键长较短的结果也是一致的。

## 2、配位离子的空间构型

配离子	电子排布	杂化类型	几何构型	配位数
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $\boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow}$	sp	 直线型 (linear)	2
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $\boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow}$	sp <sup>2</sup>	 平面三角型 (planar triangle)	3
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2+}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $\boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow}$	sp <sup>3</sup>	 正四面体型 (tetrahedron)	4

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$		$\text{dsp}^2$	 四方型 (square planar)	4
$\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$ $\text{Fe}(\text{CO})_5$		$\text{dsp}^3$	 三角双锥型 (trigonal bipyramid)	5
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $\text{FeF}_6^{3-}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$		$\text{sp}^3 \text{d}^2$ $\text{d}^2 \text{sp}^3$ $\text{d}^2 \text{sp}^3$	 八面体型 (octahedron)	6

## 2配位：sp 杂化轨道

## 4配位：sp<sup>3</sup> 杂化轨道

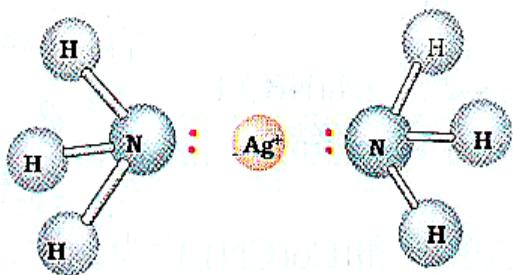


图 4-2-1 [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>配离子的结构示意图

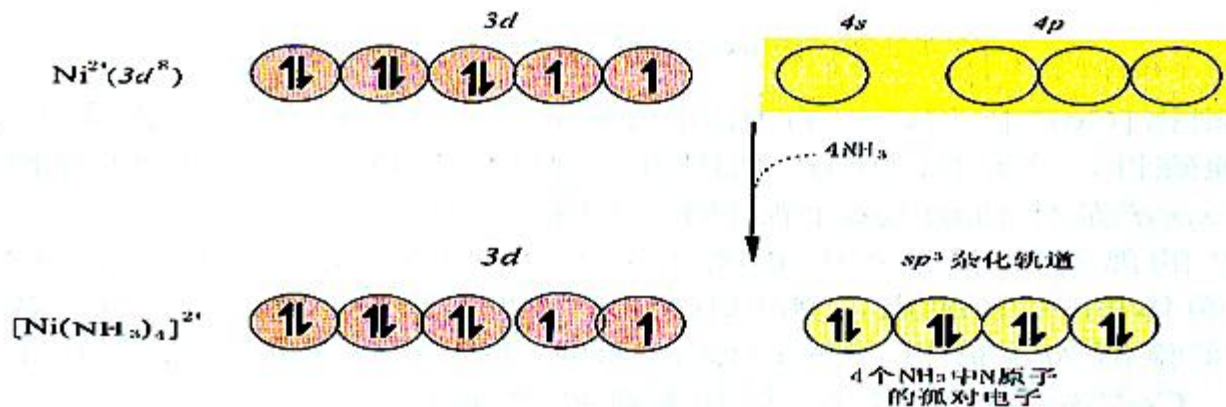


图 4-2-2 [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>配离子的形成过程

## Ag<sup>+</sup> (4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>10</sup>) 5sp 杂化轨道

## 4配位：dsp<sup>2</sup> 杂化轨道

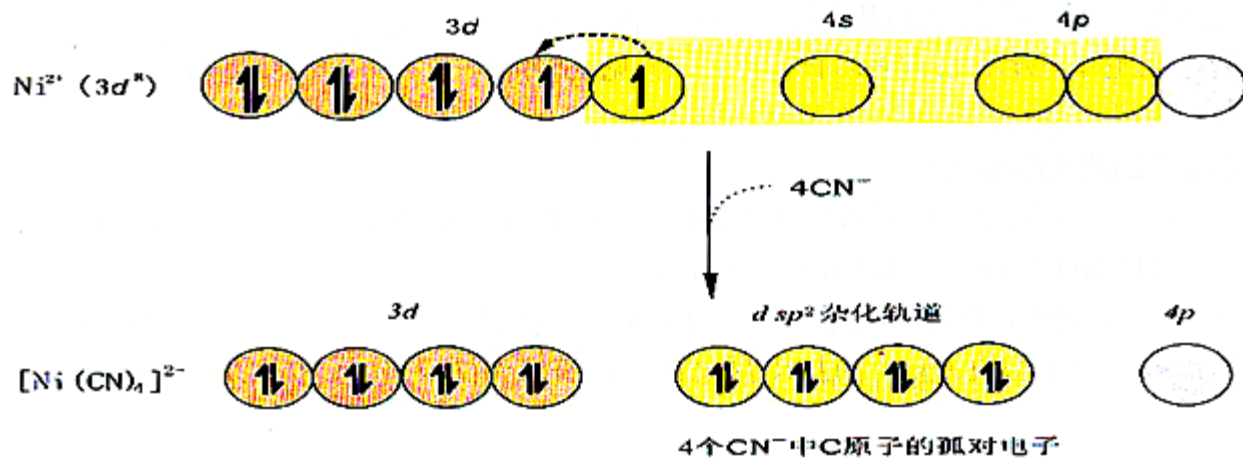


图 4-2-4 [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>配离子的形成过程

## 6配位： $sp^3d^2$ 杂化轨道

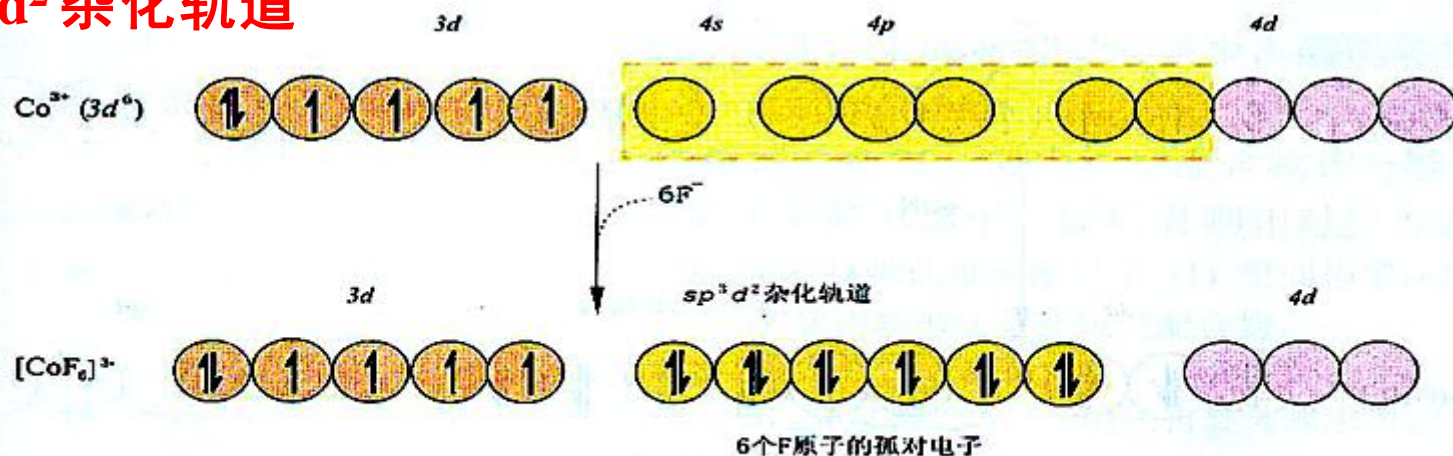
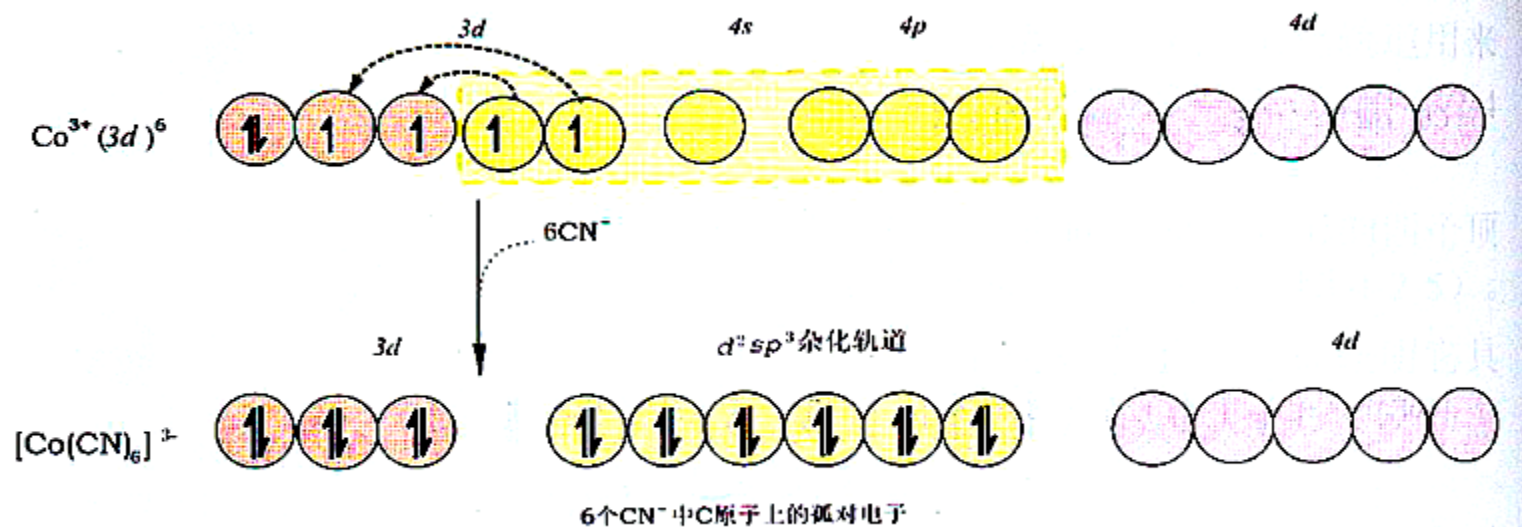


图 4-2-6 [CoF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>配离子的形成过程示意图

## 6配位： $d^2sp^3$ 杂化轨道

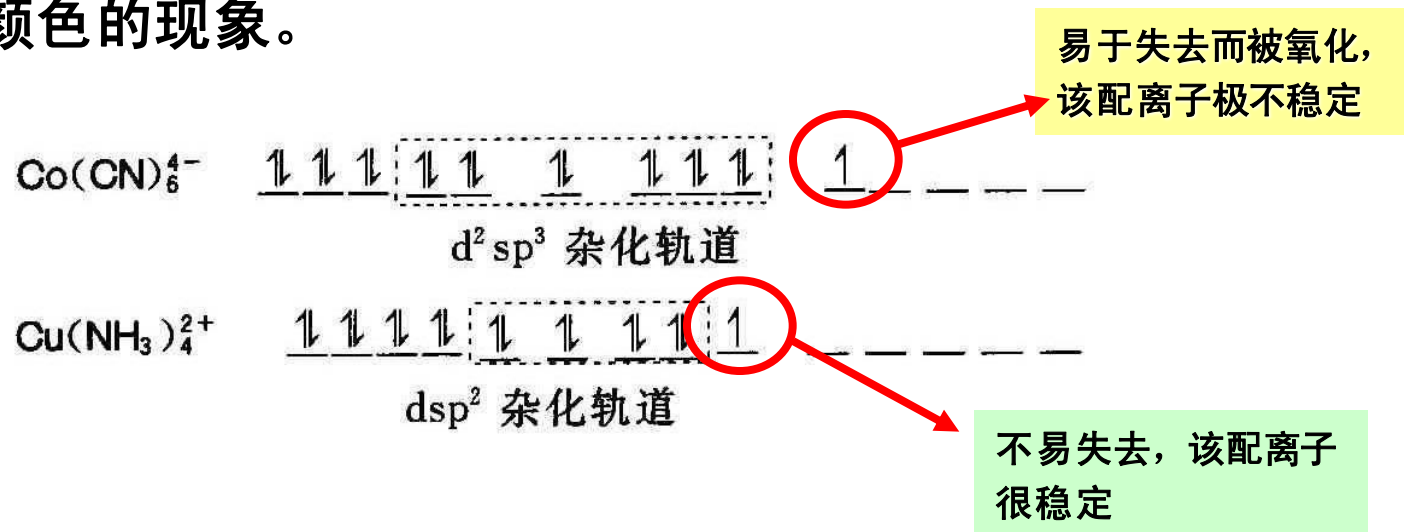


## ➤ 价键理论的优缺点

根据配离子所采用的杂化轨道类型较成功的说明了许多配离子的空间结构和配位数，而且解释了高、低自旋配合物的磁性和稳定性差别。

其局限性表现为：

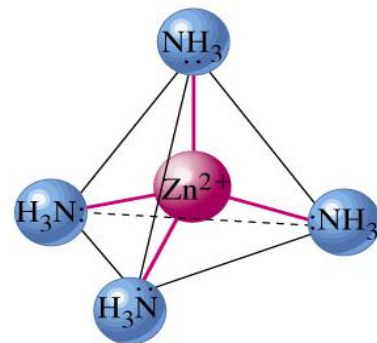
- 1) 无法解释某些实验事实；
- 2) 未能说明高低自旋产生的原因；
- 3) 不能解释配合物的可见和紫外吸收光谱以及过渡金属配合物普遍具有特征颜色的现象。



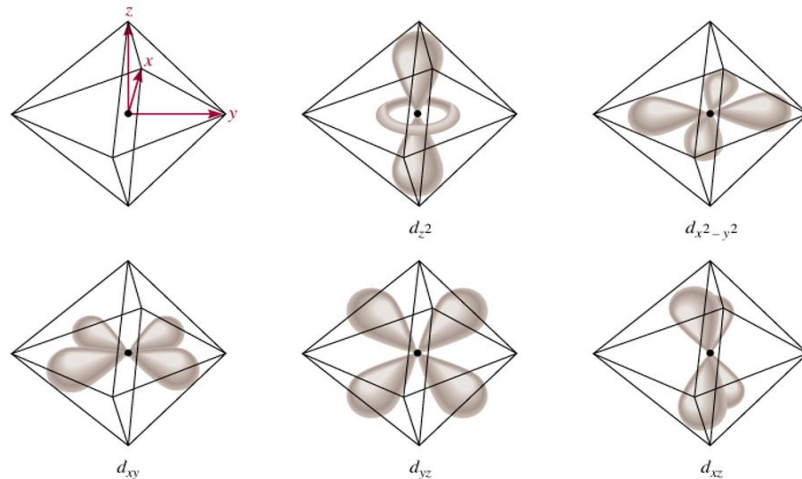
## 五、晶体场理论

### ➤ 基本要点

(1) 配合物中化学键的本质是纯粹的静电作用力。即中心离子和周围配位体的相互作用可以被看作离子晶体中正负离子间的相互作用，中心离子与配位负离子或配位极性分子之间由于静电吸引而放出能量，体系能量降低。



(2) 过渡金属中心离子有5个  $d$  轨道。当它们受到周围非球形对称的配位负电场(负离子或偶极分子的负端)的作用时，配位体的负电荷与  $d$  轨道上的电子相互排斥，不仅使得各  $d$  轨道电子能量普遍升高，而且不同  $d$  轨道的电子因受到的影响不一样，各轨道能量升高值不同，从而发生  $d$  轨道能级分裂。

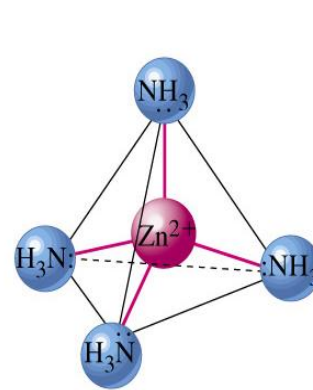




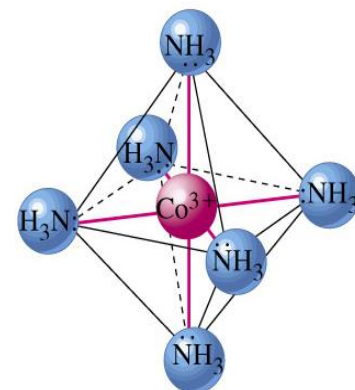
### (3) 分裂能的影响因素

#### ➤ 配位体构型的影响

在不同构型的配合物中， $d$  轨道能级分裂的情况不同。例如，在四面体中，因没有任何  $d$  轨道正对着配位体，其分裂能  $\Delta_t$  比在八面体中  $\Delta_o$  的要小得多。其它构型的配合物不仅分裂能不同， $d$  轨道分裂成的能级数目也各异。



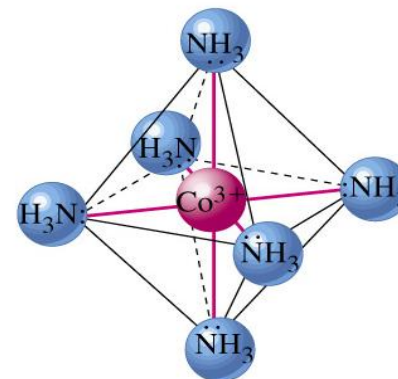
Tetrahedral



Octahedral

#### ➤ 中心离子的影响

同一种构型的配合物，分裂能的大小与中心离子（或原子）的种类、价态、在周期表中的位置有关。一般来说，中心离子电荷越高，半径越大，分裂能也越大。



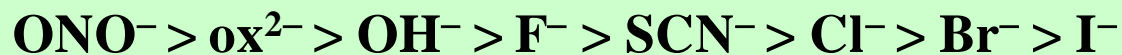
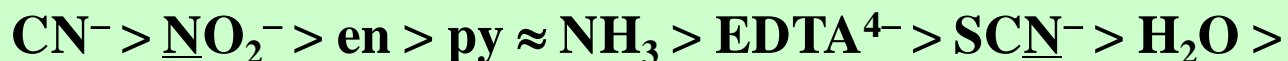
Octahedral

## ➤ 配位体的影响

在同一种构型的配合物中，对于同一中心金属离子，分裂能还与配位体的电荷或偶极矩密切相关。根据光谱实验数据结合理论计算，可以归纳出不同配位体配位场强弱的顺序如下表所示。大体上可以把水和 $\text{NH}_3$ 作为分界而将各种配位体分成“强场配位体”和“弱场配位体”。对不同的中心离子，该顺序有所差异。

***Large  $\Delta$***

**Strong field ligands**



**(Spectrochemical Series)**

***Small  $\Delta$***

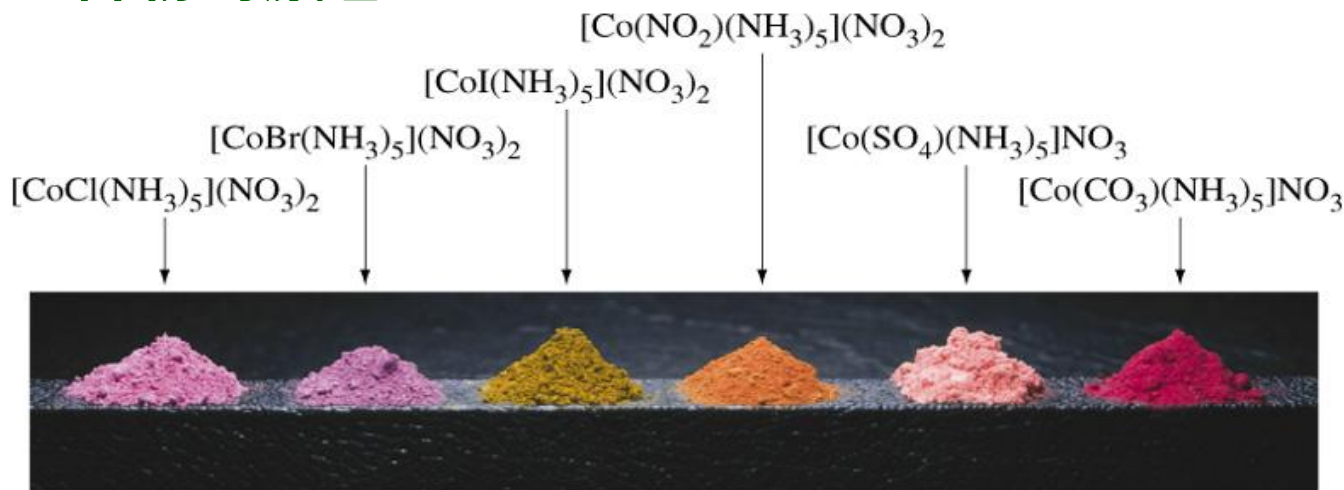
**Weak field ligands**

#### (4) 电子成对能及 d 轨道填充原则

➤ **电子成对能 ( $P$ ):** 当轨道上已有一个电子时, 再进入一个电子按自旋方向相反的方式配对, 也会导致能量升高。这个升高的能量在量子力学中称为“电子成对能” ( $P$ )。

➤  **$d$  轨道填充原则:** 一般来说, 在弱配位场中,  $\Delta < P$ , 此时  $d$  电子尽可能占有较多的轨道, 自旋平行而形成高自旋配合物; 而在强配位场中,  $\Delta > P$ ,  $d$  电子尽可能占据能量较低的轨道形成低自旋配合物。

#### □ 过渡金属配合物的颜色



➤ **晶体场理论的优缺点：**在说明配合物磁性和颜色等方面，晶体场理论优于价键理论。但由于该理论只从静电作用模型来考虑问题，不能解释为什么会有强弱配位体场之分，且难以说明分裂能大小变化的顺序。

实际上，经顺磁共振和核磁共振等近代实验方法证明，金属离子的轨道与配位体分子轨道仍有重叠，也就是说金属离子与配位体之间的化学键具有一定程度的共价成分。

从1952年开始，人们把静电场理论与分子轨道理论结合起来，即不仅考虑中心离子与配位体之间的静电效应，也考虑它们之间所生成的共价键分子轨道的性质，从而提出配位场理论，将在后续课程中学习。

## 六、配位平衡

### 1、配位平衡的特点及平衡常数

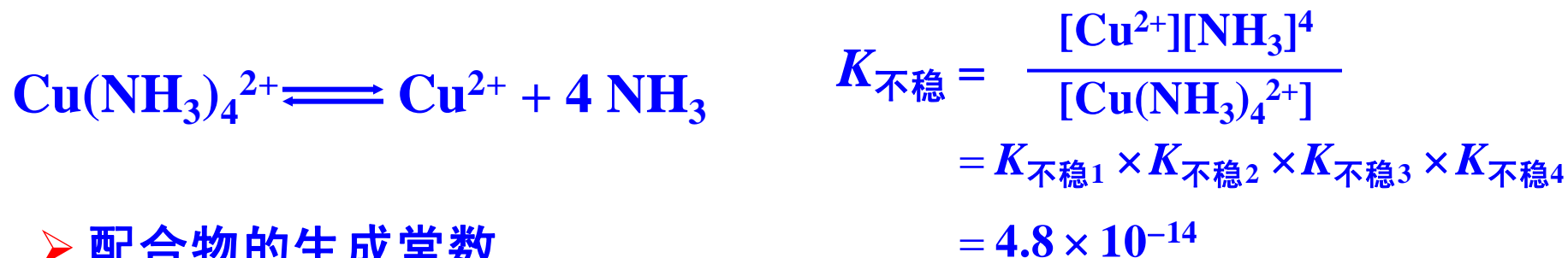
#### ➤ 配位平衡的特点

配离子或一些中性配合物在水溶液中经溶剂分子的作用会发生分步解离，产生一系列配位数不等的配合物。其解离程度用相应的各级解离常数表示。例如，配离子 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 在水溶液中存在下列解离平衡，其中 $K_{\text{不稳}}$ 是铜氨配离子的逐级解离常数。



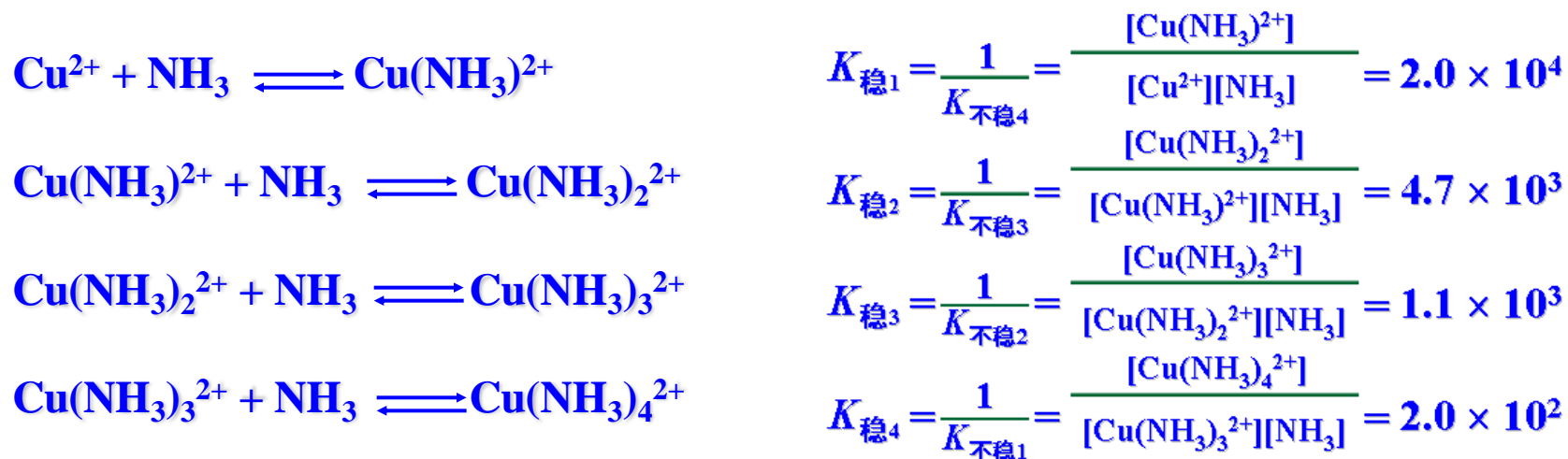
## ➤ 配合物的不稳定常数

将上述各个逐级解离常数 $K_{\text{不稳}}$ 相乘, 即为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子的总的  
不稳定常数 (unstability constant), 以 $K_{\text{不稳}}$ 表示。



## ➤ 配合物的生成常数

上述各步解离反应的逆反应即为各级配离子的生成反应, 相应的  
平衡常数称为生成常数 (formation constant,  $K_{\text{稳}}$ ), 例如



## ➤ 配合物的稳定常数

各步生成常数的乘积就是 $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{NH}_3$ 生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的总生成常数。这一常数习惯上常称为配合物的稳定常数(stability constant), 以 $K_{\text{稳}}$ 表示:

$$K_{\text{稳}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = K_{\text{稳}1} \times K_{\text{稳}2} \times K_{\text{稳}3} \times K_{\text{稳}4}$$

$K_{\text{稳}}$ 与 $K_{\text{不稳}}$ 互为倒数, 故

$$K_{\text{稳}} = \frac{1}{K_{\text{不稳}}} = 2.1 \times 10^{13}$$

## 几种金属氨配离子的逐级稳定常数

配离子	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$	$K_6$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$2.2 \times 10^3$	$5.1 \times 10^3$				
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.3 \times 10^2$	$2.8 \times 10^2$	$3.2 \times 10^2$	$2.2 \times 10^2$		
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.0 \times 10^4$	$4.7 \times 10^3$	$1.1 \times 10^3$	$2.2 \times 10^2$	0.35	
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$6.3 \times 10^2$	$1.7 \times 10^2$	$5.4 \times 10^1$	$2.2 \times 10^1$	5.6	1.1

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。

但是，在实际工作中，一般总是加入过量配位试剂(又称络合剂)，这时金属离子绝大部分处在最高配位数的状态，故其它较低级配离子可忽略不计。



# 一些常见配离子的稳定常数

配离子	$K_{\text{稳}}$	配离子	$K_{\text{稳}}$	配离子	$K_{\text{稳}}$
1:1		$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1.0 \times 10^{24}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$6.8 \times 10^{29}$
$\text{MgY}^{2-}$	$4.4 \times 10^8$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$2.0 \times 10^{38}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2.5 \times 10^{41}$
$\text{CaY}^{2-}$	$1.0 \times 10^{11}$	1:3		1:6	
$\text{FeY}^{2-}$	$2.1 \times 10^4$	$[\text{FeF}_3]$	$1.1 \times 10^{12}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1.3 \times 10^5$
$\text{CuY}^{2-}$	$5.0 \times 10^8$	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$2 \times 10^{20}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1.4 \times 10^5$
$\text{HgY}^{2-}$	$6.3 \times 10^2$	1:4		$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$5.5 \times 10^8$
$\text{FeY}^-$	$1.7 \times 10^4$	$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$1.0 \times 10^3$	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$6.9 \times 10^{19}$
$\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}$	$2.2 \times 10^3$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2.9 \times 10^9$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1.0 \times 10^{36}$
1:2		$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2.1 \times 10^{13}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$2 \times 10^{35}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1.1 \times 10^7$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$1.2 \times 10^{15}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1.0 \times 10^{42}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2.9 \times 10^3$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5.0 \times 10^{16}$		
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1.3 \times 10^2$				

注意：用水值的大小比较配离子的稳定性时，只有在相同类型的情况下才行。

## 例：络合离子的形成

[例]: 10 ml 的  $0.2\text{mol/dm}^3$   $\text{AgNO}_3$  与 10ml 的  $1.0\text{mol/dm}^3$

$\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  混和,  $[\text{Ag}^+]=?$  ( $K_{\text{稳}}=1.1\times 10^7$ )

解:  $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

反应前            0.10   0.50            0

反应后            0   0.50-2×0.10       0.10

平衡    x       0.30            0.10 (近似处理)

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2 = K_{\text{稳}}$$

$$0.10 / [\text{Ag}^+] (0.30)^2 = 1.1 \times 10^7$$

$$[\text{Ag}^+] = x = 1.0 \times 10^{-7} \text{mol/dm}^3$$

当  $(\text{NH}_3) \gg (\text{Ag}^+)$  时, 可忽略  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$

## 例：络合离子的解离

[例]：将0.10 mmol的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4(\text{s})$ 加入到1.0 ml的1.0 mol/dm<sup>3</sup>的 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 中，计算 $[\text{Cu}^{2+}] = ?$  ( $K_{\text{稳}} = 4.82 \times 10^{12}$ )

解：  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$

0.10-x                      x                      1.0+4x ~~×~~ 不用精确计算！

0.10                              x                      1.0      (近似处理)

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4 / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = K_{\text{不稳}} = (1/K_{\text{稳}}) = 1/(4.82 \times 10^{12})$$

$$x \cdot (1.0)^4 / 0.10 = 2.07 \times 10^{-13}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = x = 2.1 \times 10^{-14} \text{ mol/dm}^3$$

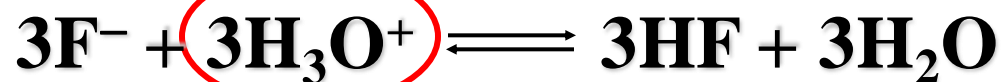
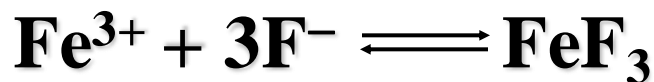
## 2、配位平衡的移动

配离子 $ML_x^{(n-x)+}$ 、金属离子 $M^{n+}$ 和配位体 $L^-$ 在水溶液中存在下述配位平衡：

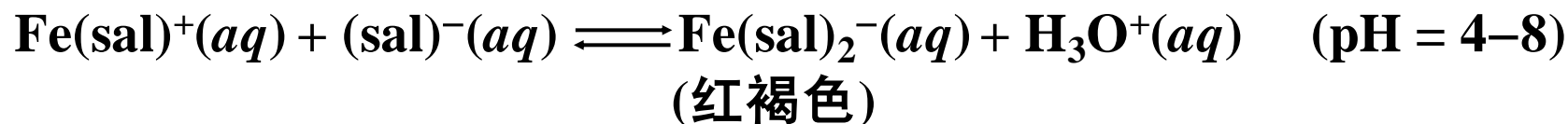
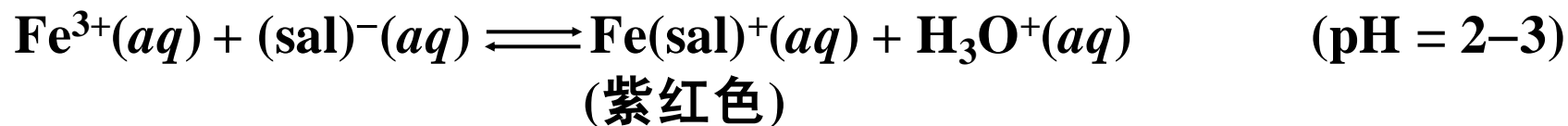


如向溶液中加入各种试剂(包括酸、碱、沉淀剂，氧化还原或其它配合剂)，由于这些试剂与金属离子或配离子可能发生各种化学反应，导致上述配位平衡发生移动，其结果是原溶液中各组分的浓度发生变动。

## ➤ 配位平衡与酸碱平衡

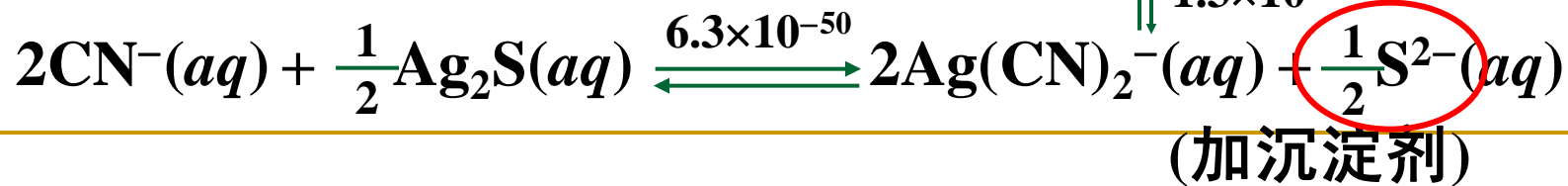
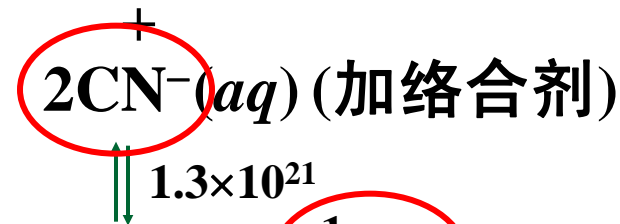
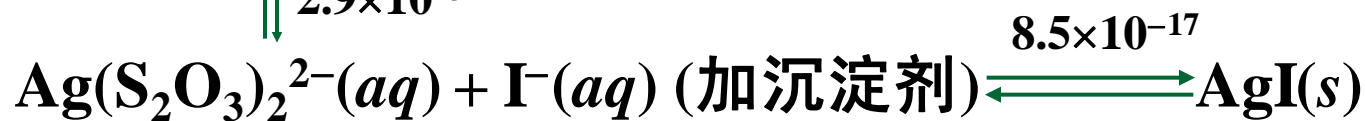
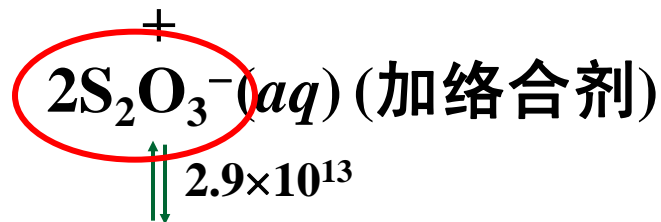
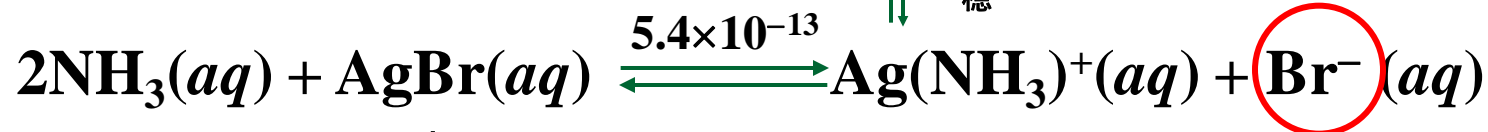
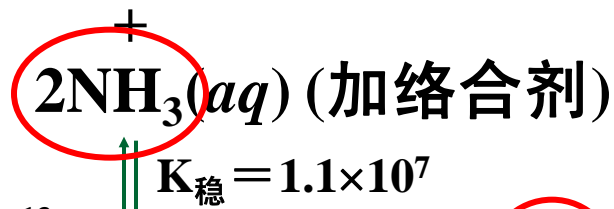
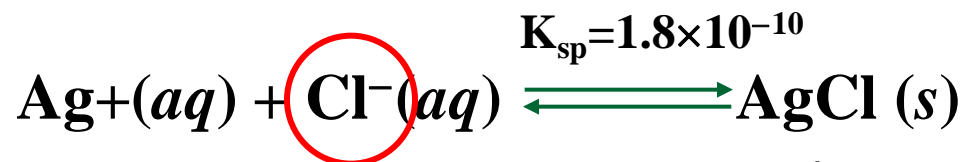


加入适当的酸会使平衡向箭头所指方向移动。配合物越不稳定，生成的酸越弱，则配离子越容易被加入的酸所解离。

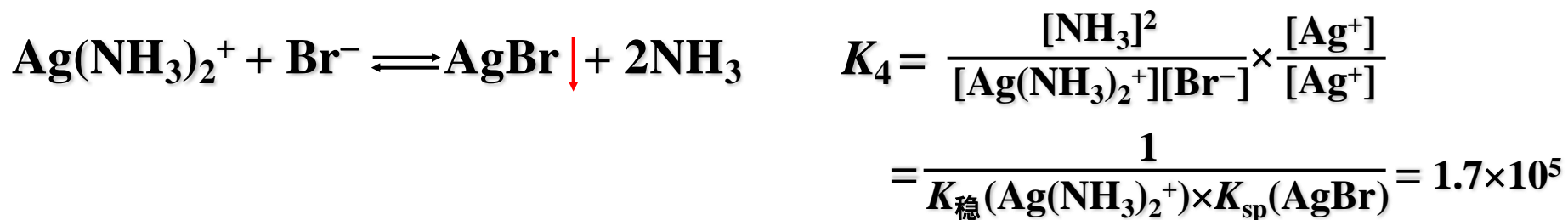
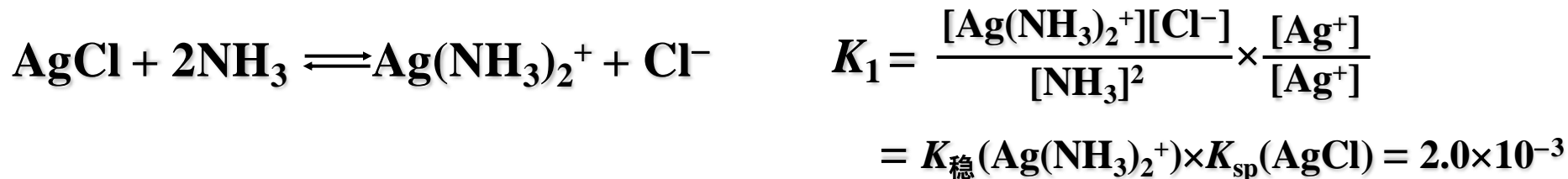


控制溶液pH值，可根据这种有色螯合物颜色的深浅测定 $\text{Fe}^{3+}$ 的浓度。

➤ 配位平衡与沉淀平衡



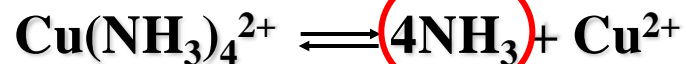
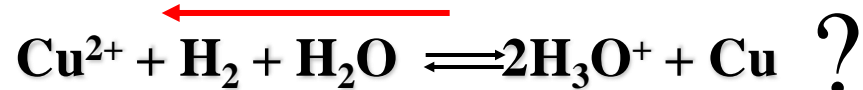
## 配位平衡与沉淀溶解平衡的双重平衡常数（配溶常数）



## ➤ 配位平衡与氧化还原平衡



$$E^\theta_{\text{电池}} = E^\theta_{\text{Cu(II)/Cu}} - E^\theta_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0.34 - 0.00 = 0.34 \text{ V}$$



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

$$E_{\text{Cu(II)/Cu}} = E^\theta_{\text{Cu(II)/Cu}} + \frac{0.0591}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] = E^\theta_{\text{Cu(II)/Cu}} + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{K_{\text{稳}}[\text{NH}_3]^4}$$

若 $[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \approx 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 则上式可写成

$$E_{\text{Cu(II)/Cu}} = E^\theta_{\text{Cu(II)/Cu}} + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{K_{\text{稳}}} = 0.34 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{2.1 \times 10^{13}} = -0.06 \text{ V}$$





计算下述两个平衡常数, 并说明 Au 不溶于  $\text{HNO}_3$ 、可溶于王水的现象。



解 式④ = 式② - 式①, 即  $\text{Au} + 4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

$$E_{\text{池}}^\ominus = 0.96 \text{ V} - 1.52 \text{ V} = -0.56 \text{ V}$$

$$\lg K_4^\ominus = \frac{nE_{\text{池}}^\ominus}{0.059 \text{ V}} = \frac{3 \times (0.96 - 1.52)}{0.059}, K_4^\ominus = 3 \times 10^{-29}$$

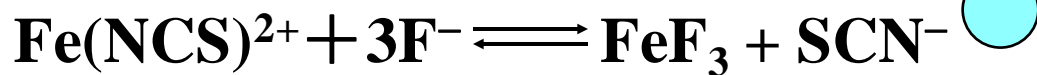
$K_4^\ominus$  很小, 表明 Au 与  $\text{HNO}_3$  的反应难以发生。

式⑤ = 式④ + 式③, 即  $\text{Au} + 4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_4^- + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

$$K_5^\ominus = K_4^\ominus \times K_{\text{稳}} = 3 \times 10^{-29} \times 3 \times 10^{26} = 9 \times 10^{-3}$$

## ➤ 配合物之间的转化和平衡

多数过渡金属离子的配合物都有颜色，可用这些特征颜色来鉴定离子的存在。但一种配合试剂有时能同时与两种金属离子生成不同颜色的配离子，就要相互干扰。为消除这种干扰，可加入适当的配合试剂使干扰离子转化为更稳定的配合物而将其屏蔽起来。



可用第三步反应将 $\text{Fe}^{3+}$ 掩蔽起来以消除其干扰。

周期表中第一过渡系列的金属除Cu以外，与 $\text{SCN}^-$ 形成配离子时，往往是金属离子与N原子结合。

## 例：配合物-沉淀之间的转化

1. 0.10mmol的AgNO<sub>3</sub>(s) + 1.0ml的 1.0mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O

①加入1.0×10<sup>-3</sup>mmol NaCl(s),有无AgCl(s)?

②需要加入多少KI才会有AgI(s)?

解：①  $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \quad K_{\text{稳}} = 1.1 \times 10^7$

$$x \quad 1.0 - 2 \times 0.10 \quad 0.10 \quad 0.10 / (x \cdot (0.8)^2) = 1.1 \times 10^7$$

$$[\text{Ag}^+] = x = 9.8 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

$$(\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-) = 9.8 \times 10^{-9} \times 1.0 \times 10^{-3} < K_{\text{sp,AgCl}} (1.8 \times 10^{-10})$$

∴ 无AgCl(s) (有过量NH<sub>3</sub>, 忽略[Ag(NH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>)

②  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{I}^- = 2\text{NH}_3 + \text{AgI}(\text{s})$

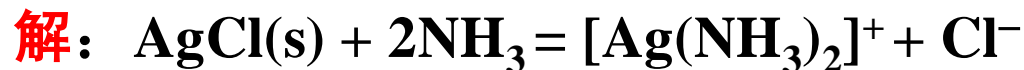
$$K_{\text{转}} = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{I}^-]) = (K_{\text{不稳}} / K_{\text{sp,AgI}})$$

$$= 9.1 \times 10^{-8} / 8.5 \times 10^{-17} = 1.1 \times 10^9$$

$$= (0.8)^2 / (0.10 [\text{I}^-])$$

$$\therefore [\text{I}^-] = 5.0 \times 10^{-9} (\text{mol/dm}^3)$$

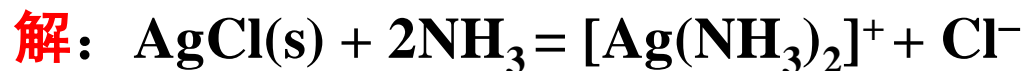
2. 25°C下, 1dm<sup>3</sup> 的6.0mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O可溶解多少AgCl(s)?



$K = K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{稳}} = x^2 / (6.0-2x)^2 = 2.8 \times 10^{-3}$ , 解方程得:  $x = 0.29 \text{ mol/dm}^3$

即可溶解 0.29mol AgCl(s)

3. 用1dm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O溶解 0.10 mol AgCl(s), NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O的最低浓度应是多少?



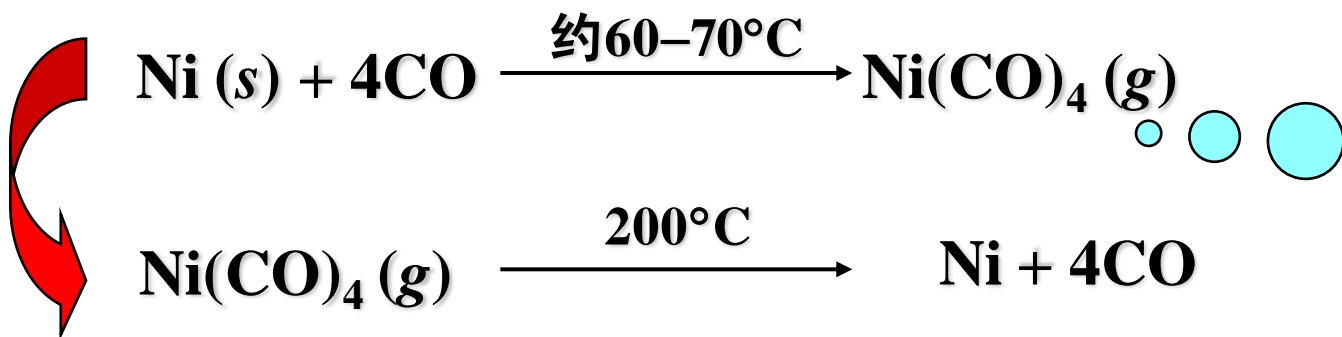
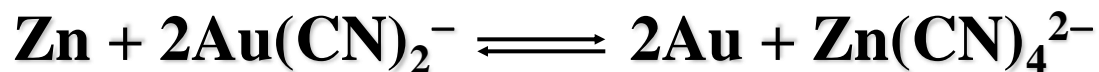
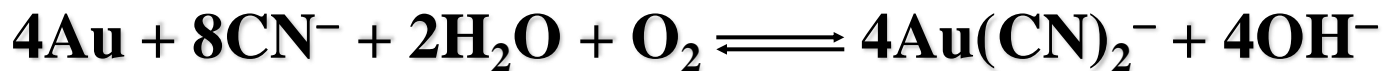
$x = 2.1 \text{ mol/dm}^3$  (设  $x = [\text{NH}_3]$ , 则  $x = 1.9 \text{ mol/dm}^3$ )

**注意:** 在以上计算中, ①加入足够量配位试剂, ②设全部生成高配位数配合物, 即忽略低配位数配合物的存在。

## 七、配位化合物的应用

### ➤ 金属的提取和分离

金矿砂中金的提取；电解铜阳极泥中Au、Pt等贵金属的回收等( $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ )；利用羰基金属配合物分离Fe, Co, Ni；稀土元素的分离等。



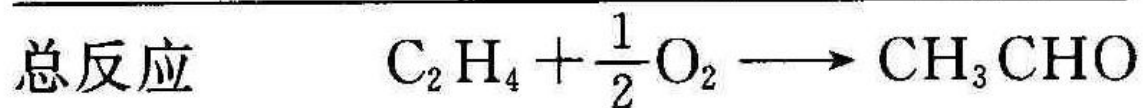
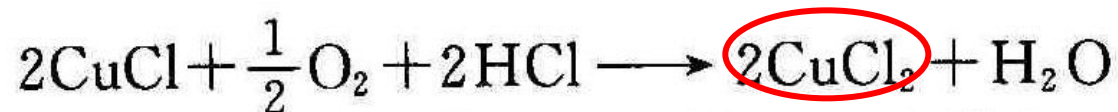
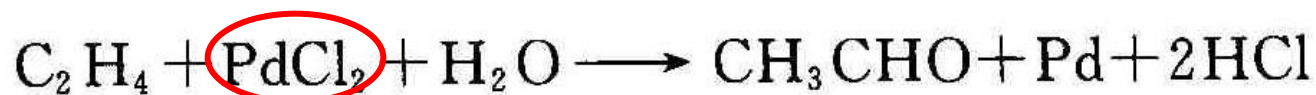
Fe须在200°C、2MPa以上，才能与CO直接生成类似的五羰基合铁；Co不能与CO发生此类反应。

## ➤ 元素组成的快速检出和测定

配合物在分析化学中有着广泛的应用。人们常常利用特殊试剂来准确而快速地检出和测定试样中的元素组成。例如，铜试剂(二乙氨基二硫代甲酸钠)在氨性溶液中能与 $\text{Cu}^{2+}$ 离子配位生成棕色螯合物沉淀。8-羟基喹啉等有机试剂能与金属离子生成螯合物沉淀而作为有机沉淀剂。EDTA是最常用的配合滴定剂等。

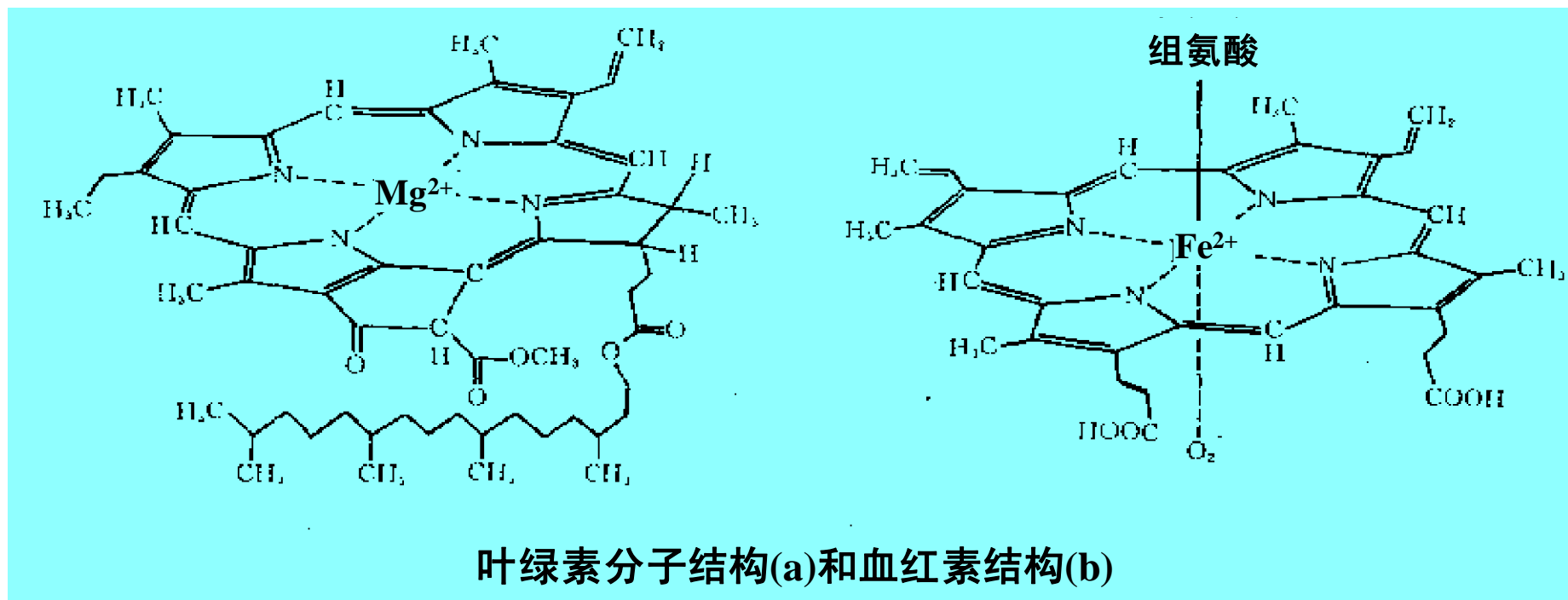
## ➤ 配位催化反应

工业化生产的乙烯转化为乙醛的反应：



## ➤ 生物体中的配合物

已知的1000多种生物酶中，约1/3是复杂的金属离子配合物，这些金属离子( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ 等)起着催化剂的作用。植物生长中起光合作用的叶绿素和动物血液中起运送氧作用的血红素等是代表性的例子。



谢谢!

