

第八章 配位化合物

学习要求

- 1、掌握配位化合物的组成、定义、类型和结构特点
- 2、理解配位化合物价键理论的主要论点，并能用以解释一些实例。
- 3、理解配位离解平衡的意义及有关计算。
- 4、掌握螯合物的特点，了解其应用。

1798年，法国化学家塔赦特(Tassaert)观察到钴盐在氯化铵和氨水溶液中转变为 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ，但不明白为什么 CoCl_3 这样原子价饱和的无机物还会进一步结合形成新的化合物。直到1893年维尔纳(A.Werner)创立配位学说才逐步弄清其本质。

现在配位化学已经成为无机化学、有机化学、物理化学和生物化学等相互交叉的前沿学科，在国民经济和人民生活，以及新材料、尖端科技等重要领域有着广泛的应用。

8.1 配位化合物的组成和定义

组成 (composition):

配合物: 由配离子与带有相反电荷的离子组成的电中性化合物以及不带电荷的配分子本身。

配位单元: 由一个简单阳离子或原子和一定数目的中性分子或阴离子以配位键结合, 按一定的组成和空间构型形成一个复杂的离子或分子, 形成的离子称为配离子, 形成的分子称为配分子。

配合物定义——由若干能给出电子对或非定域电子的分子或离子（称“配位体”），与具有可以接受电子的空的价格轨道的中心离子（或中心原子）结合，按一定的组成和空间构型而形成的结构单元，称为“配合单元”；含有“配合单元”的物质，称为“配合物”（旧称“络合物”，Complex）。

(1) 内界与外界



↑
中心离子

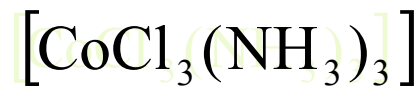
↑
配位体

↑
外界



↑
中心原子

↑
配位体



↑
中心离子

配位体

配离子

(配分子)

形成体 — 中心离子或原子

配位体 — 中性分子或阴离子

形成体 — 提供空轨道，电子对接受体，Lewis酸

配位体 — 提供孤对电子，电子对给予体，Lewis碱

形成配位键

内界

外界



配位数

中心离子

配体

配位原子

多齿配体

单齿配体



(2) 形成体

正离子 (多)

中性原子 (少) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$

金属元素 (多)

非金属元素 (少) BF_4^- , SiF_6^{2-}

(3) 配体和配位原子

配体:

F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , SCN^- , $RCOO^-$,
 PO_4^{3-} , CO , H_2O , NH_3 , 醇、胺、醚等

配位原子: 配位体中与中心离子 (或原子) 直接以配位键结合的原子。

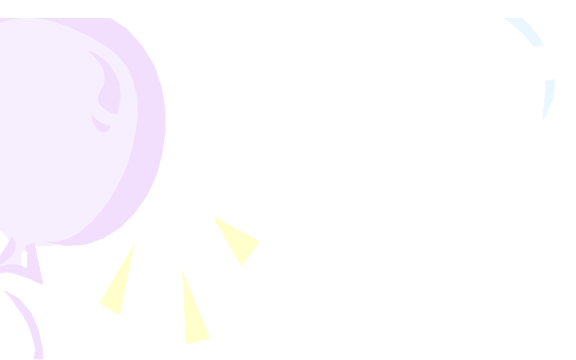
单齿配体：只有一个配位原子同中心离子配合的配位体，如 F^- ， Cl^- ， Br^- ， I^- ， CN^- ， NO_2^- ， NO_3^- ， NH_3 ， H_2O 等。

多齿配体：有两个以上的配位原子同时跟一个中心离子配合的配位体，如乙二胺 $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ ，有两个氨基氮是配位原子。又如，乙二胺四乙酸根 $(-OOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COO^-)_2$ 中，除有两个氨基氮是配位原子外，还有四个羟基氧也是配位原子。

两可配体： $-NO_2-$ ，以N配位， $-O-N=O$ ，以O配位， $SCN-$ (S)， $NCS-$ (N)



Abbreviation	Name	Formula
en	Ethylenediamine	
ox ²⁻	Oxalato	
EDTA ⁴⁻	Ethylenediaminetetraacetato	

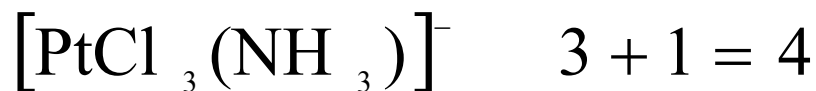


(4) 配位数及电荷

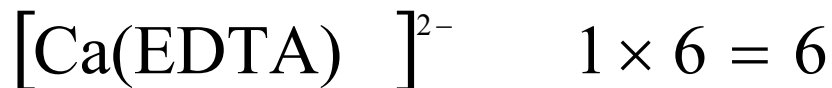
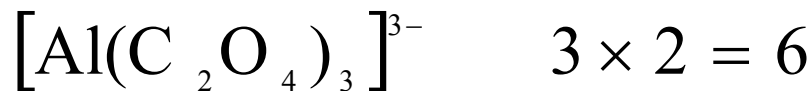
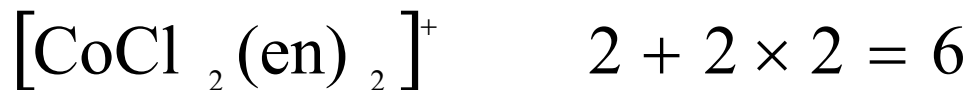
配位数：与中心离子（或原子）成键的配位原子的总数。

= 配位体数目 × 齿数

单齿配体



多齿配体



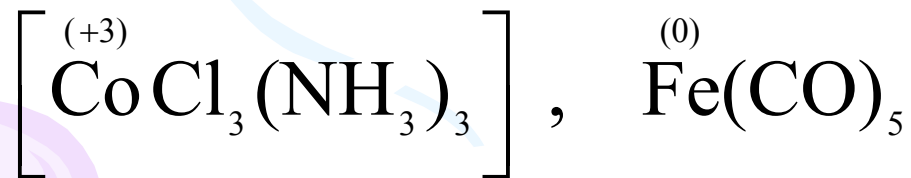
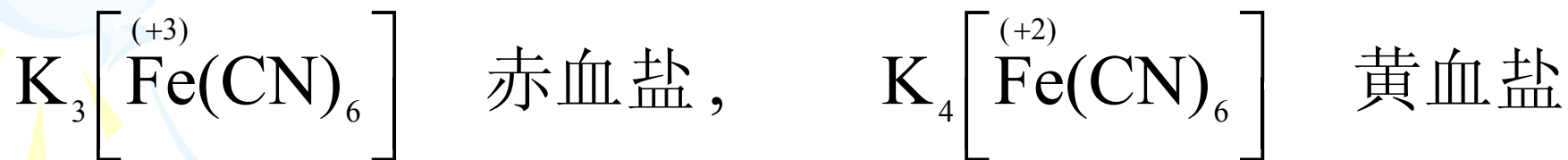
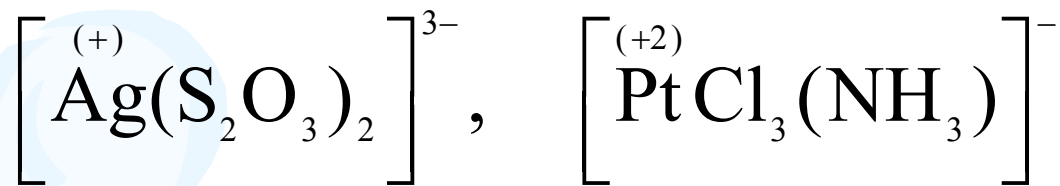
一般来说:

- ① 中心原子半径越大, 则周围能结合的配体越多, 配位数就越大。如 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 和体积较小的B形成的 $[\text{BF}_4]^-$;
- ② 配位数随配体半径的增加而减小, 如 Al^{3+} 和 F^- 形成6配位的 $[\text{AlF}_6]^{3-}$, 但和 Cl^- , Br^- , I^- 只形成4配位的 $[\text{AlX}_4]^-$;
- ③ 中心原子的电荷增加, 有利于配位数较高的配离子形成, 如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$;
- ④ 配体为离子时, 配体电荷增加, 彼此间斥力增大, 配位数就会相应减小。

一般中心离子的配位数为2, 4, 6, 8。最常见的是4和6

配位数	离子
2	Ag^+ , Cu^+ , Au^+
4	Zn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Si^{4+} , Ba^{2+}
6	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Pt^{4+} , Pd^{4+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ca^{2+} , Ir^{3+}
8	Mo^{4+} , W^{4+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}

电荷：等于组成它的简单粒子电荷的代数和。





配合物与复盐不同，复盐也是复杂化合物，而配合物不易电离。



不是所有复盐都是配合物： $\text{KCl}\cdot\text{CuCl}_2$ 在晶体中存在 $[\text{CuCl}_3]^-$ 配离子；

而光卤石 $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在晶体和溶液中都不存在 $[\text{MgCl}_3]^-$ 配离子，在水溶液中完全电离。

8.2 配位化合物的类型和命名

1. 配合物的类型

按中心原子数分：单核配合物和多核配合物[Fe₂(CO)₉]

按配体种类：水合配合物(H₂O)，卤合配合物(X⁻)，
氨合配合物(NH₃)，氰合配合物(CN⁻)，
羰基配合物(CO)

按成键类型：经典配合物(σ配键)，簇状配合物(金属-金属键)，还有烯烃不饱和配体配合物，夹心配合物，穴状配合物(均为不定域键)

1. 简单配合物 (或非螯合物)

由单齿配体 (如 NH_3 , H_2O , CN^- , 卤素等)和中心原子形成的配合物。

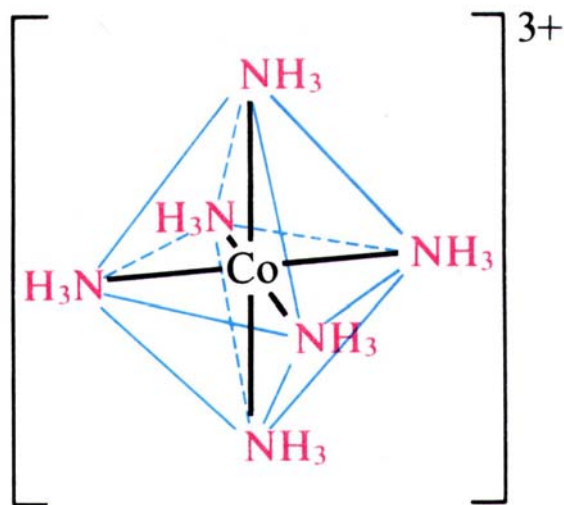
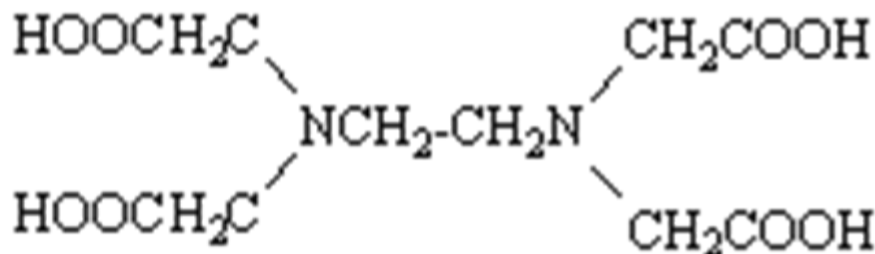
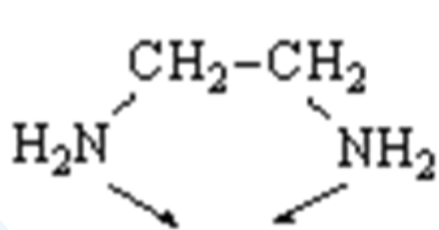
如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$,

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$

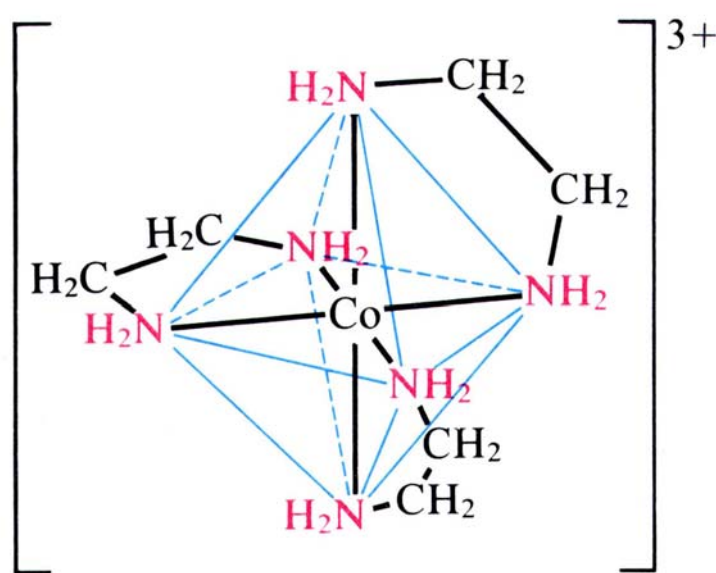
2. 螯合物

多齿配体与同一中心原子配合形成的一种环状结构的配合物。如乙二胺分子 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) 中有两个配位原子N, 它与中心离子 Co^{3+} 配合形成环状结构。

螯合物环上有几个原子就称几员环。大多数螯合物都是五员或六员环。



(a)



(b)

3、特殊配合物

1) 金属羰基化合物：金属原子与CO结合的产物，

如单核的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$

和多核的 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

2) 簇状配合物(簇合物)：含有至少两个金属，并含有金属—金属键的配合物。

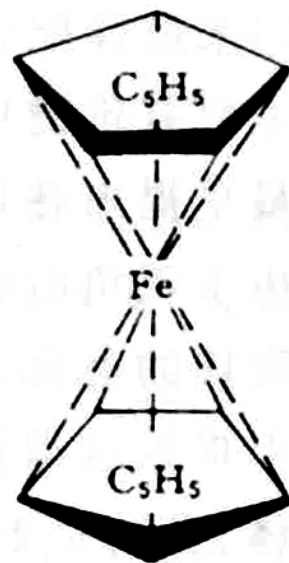
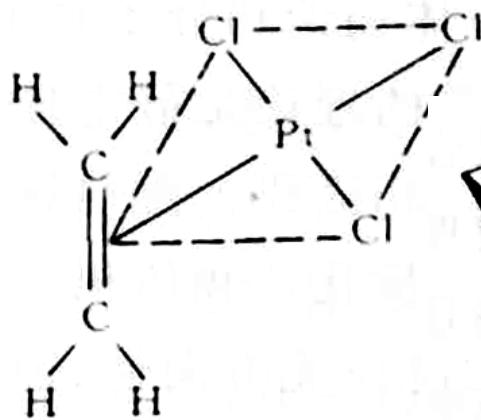
如 $\text{Co}_4(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{H}_4$ 和 $(\text{W}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6$ 等。主要是过渡金属，第二、第三过渡系列金属比第一过渡系列金属生成簇合物的能力强；同种元素中低氧化态容易形成簇合物。

3) 有机金属配合物：有机基团和金属原子之间生成的碳—金属键的化合物。

① 金属与碳直接以 σ 键合的配合物，如 $(\text{CH}_3)_6\text{Al}_2$ ， $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ ，还可含有 CO ， CN^- ， PR_3 (R为烷基) 等配体的配合物。

② 金属与碳形成不定域配键的配合物，包括烯烃、炔烃、芳烃、环戊二烯等。如蔡斯盐

(Zeise) $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ，二茂铁 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$



4) **其他配合物**：冠醚配合物、穴醚配合物、球醚配合物等大环配合物。

多核配合物：一个配位原子同时与两个中心离子结合所形成的配合物。

*** 多酸配合物**：

多酸配合物是多核配合物的特例。

二、配合物的命名

对于整个配合物的命名，与一般无机化合物的命名原则相同：

如配合物外界酸根为简单离子，命名为某化某；

如配合物外界酸根为复杂阴离子，命名为某酸某；

如配合物外界为 OH^- ，则命名为氢氧化某。

1、在配合物中：先阴离子后阳离子，阴阳离子之间加‘化’或‘酸’字。

2. 在配位单元中:

- ① 先配体后中心，配体与中心之间加‘合’字；
- ② 配体前面用二、三、四……表示该配体个数；
- ③ 几种不同的配体之间加‘.’隔开；
- ④ 中心离子的名称后用罗马数字(I)(II)(III)……标明其化合价或氧化数。

配位体数——>配位体名称——>合——>中心离子
(用罗马字标明可变的中心原子的氧化数)

3. 若内界有多种配位体，其命名顺序是：

无机在前，有机在后，先阴离子，再中性分子，
同类则按配位原子的英文字母顺序排列。

①先无机配体后有机配体：

$\text{PtCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 二氯·二(三苯基磷)合铂(II)

②先阴离子配体，后阳离子配体，再分子配体：

$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$ 三氯·氨合铂(II)酸钾

③同类配体中，按配位原子的元素符号在英文字母
表中的次序分出先后：

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 三氯化五氨·水合钴(III)

④配位原子相同，配体中原子个数少的在前：

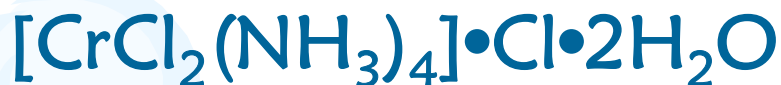


一氯化一硝基·一氨·一羟氨·一吡啶合铂(II)

⑤配体中原子个数相同，则按和配位原子直接相连

的配体中的其它原子的元素符号的英文字母表次

序，如 NH_2^- 和 NO_2^- ，则 NH_2^- 在前。



四碘合汞(II)酸

六氟合硅(IV)酸钾

二硫酸根合钴(II)酸钾

氯化二氨合银(I)

二水合一氯化二氯
·四氨合铬(III)

三氯·一氨合铂(II)酸钾

三氯化五氨·一水合钴(III)

四硫氰根·二氨合铬(II)酸铵

一氨基·一硝基·二氨合铂(II)

8.3 配合物的异构现象 (isomerism)

配合物的异构现象是配合物的重要性质之一。

指的是配合物的化学组成完全相同，但原子间的空间排列方式或连接方式不同而引起结构和性质不同的一些现象。可分为立体异构现象和结构异构现象。

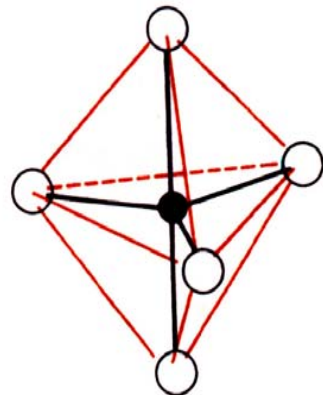
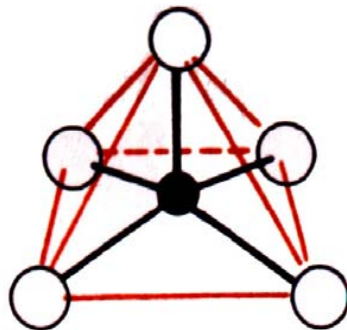
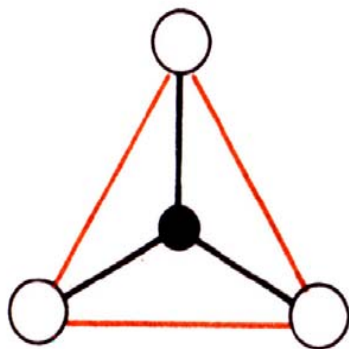
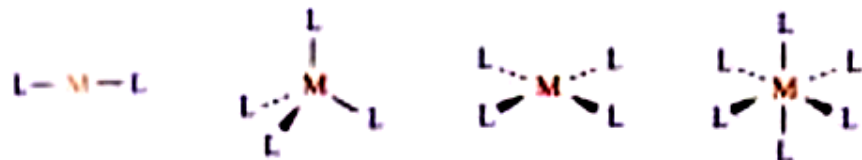
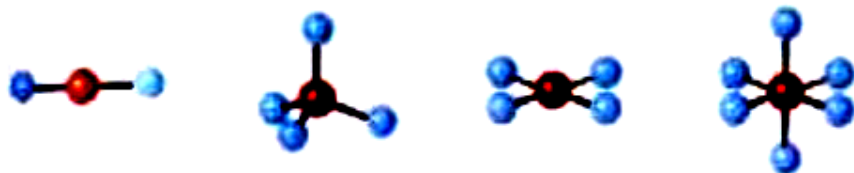
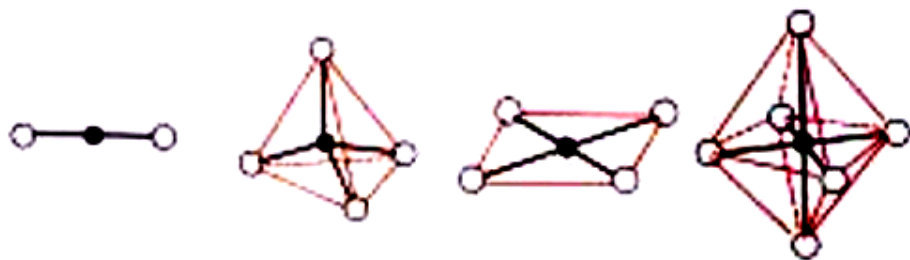
这样的分子和离子叫做异构体 (isomers)。金属配合物表现出多种形式的异构现象。

异构现象影响配合物的物理化学性质，其稳定性和键性质也有密切关系。

配合物的空间构型：

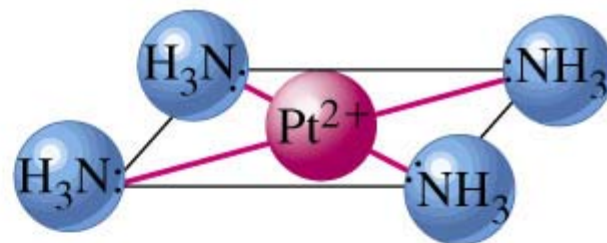
配合物的空间构型五花八门，但其基本规律是：形成体在中间，配位体围绕中心离子排布

(2) 配位体倾向于尽可能远离，能量低，配合物稳定

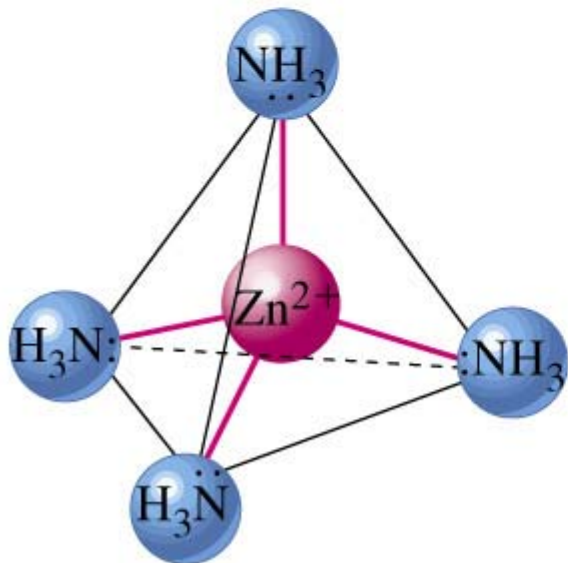




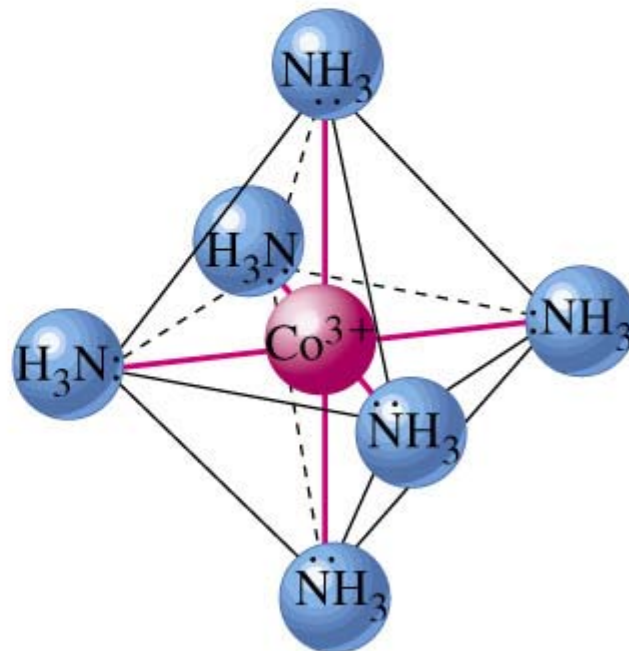
Linear



Square planar



Tetrahedral



Octahedral

1. 立体异构现象：

配合物的立体异构：指配合物的中心离子或原子相同、配体相同、内外界相同，只是配体在中心体周围空间排列方式不同的一些配合物。

可分为几何异构体（非对映异构体）和旋光异构体（又称对映异构体，一个分子与其镜像不能重叠者）。

1. 几何异构

配位数为2、3或4（正四面体）的配合物中不存在几何异构，

只有配位数为4的平面正方形和配位数为6的正八面体配合物中存在几何异构体。

顺反异构 (cis-trans isomerism) :

配位数为2的配合物, 配体只有相对的位置, 没有顺式结构, 配位数为3和配位数为4的四面体, 所有的配位位置都是相邻的, 因而不存在反式异构体,

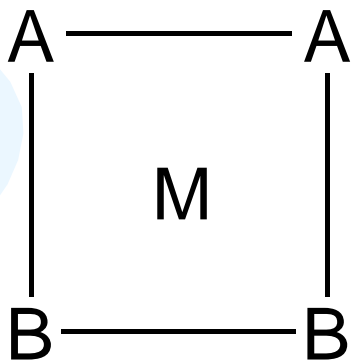
在平面四边形和八面体配位化合物中, 顺-反异构是很常见的。

在配合物中, 配体可以占据中心原子周围的不同位置。配体如果处于相邻的位置, 称为顺式结构,

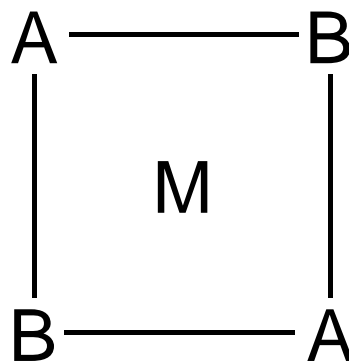
配体处于相对的位置, 称为反式结构。由于配体所处顺、反位置不同而造成的异构现象称为顺-反异构。

① 平面四边形配合物

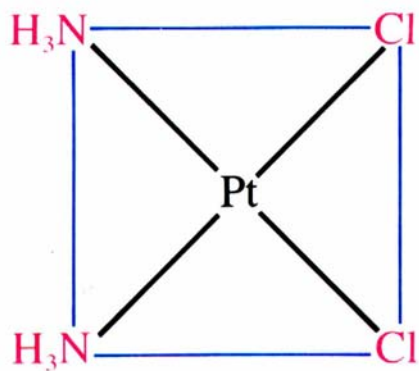
MA_2B_2 型平面四边形配合物有顺式和反式两种异构体。



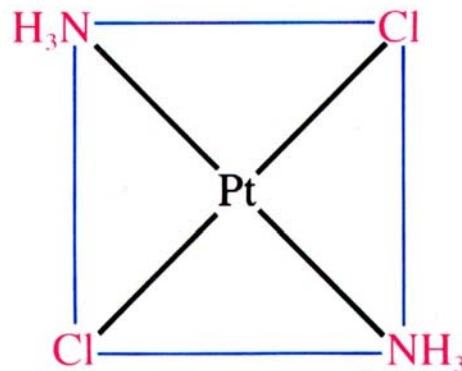
顺式



反式



cis form

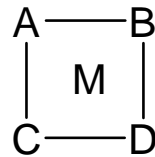
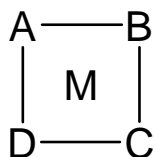
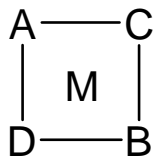


trans form

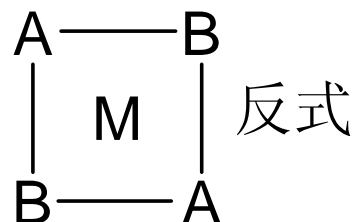
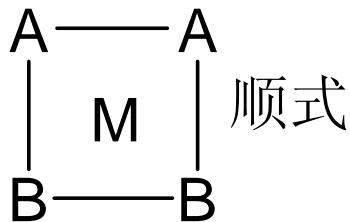
如： $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$ ，顺式结构的溶解度较大，为 $0.25 \text{ g}/100\text{g}$ 水，偶极矩较大，为橙黄色粉末，有抗癌作用。

反式难溶，为 $0.0366 \text{ g}/100\text{g}$ ，亮黄色，为偶极矩为 0，无抗癌活性。

含有四个不同配体的[MABCD]配合物有三种异构体，这是因为B、C、D都可以是A的反位基团。



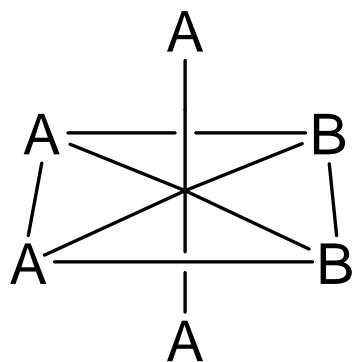
不对称双齿配体的平面正方形配合物[M(AB)₂]也有几何异构现象，如式中(AB)代表不对称的双齿配体。



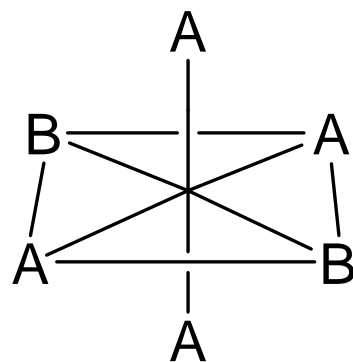
②八面体配合物

在八面体配合物中, MA_6 和 MA_5B 显然没有异构体。

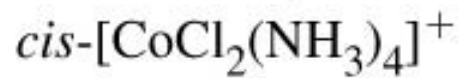
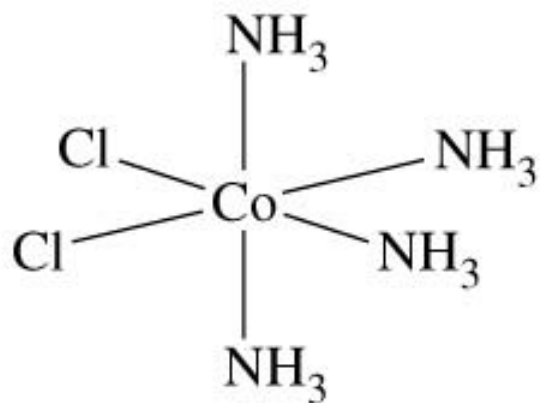
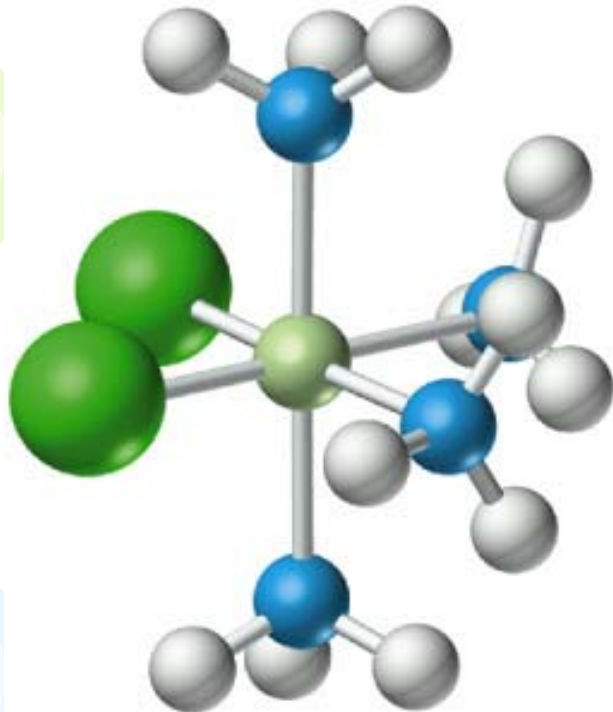
在 MA_4B_2 型八面体配合物也有顺式和反式的两种异构体 (MA_2B_4 同 MA_4B_2), MA_4BC 也为两个异构体。



顺式

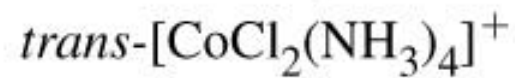
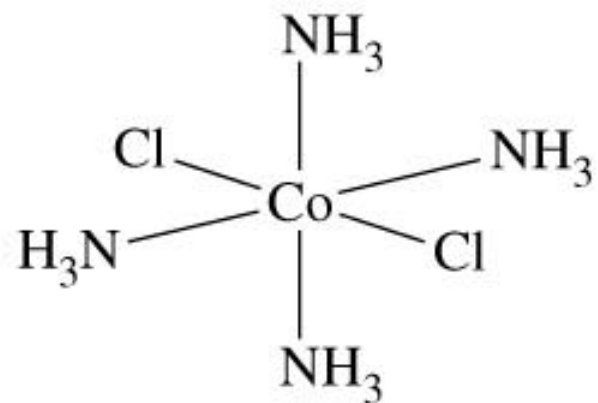
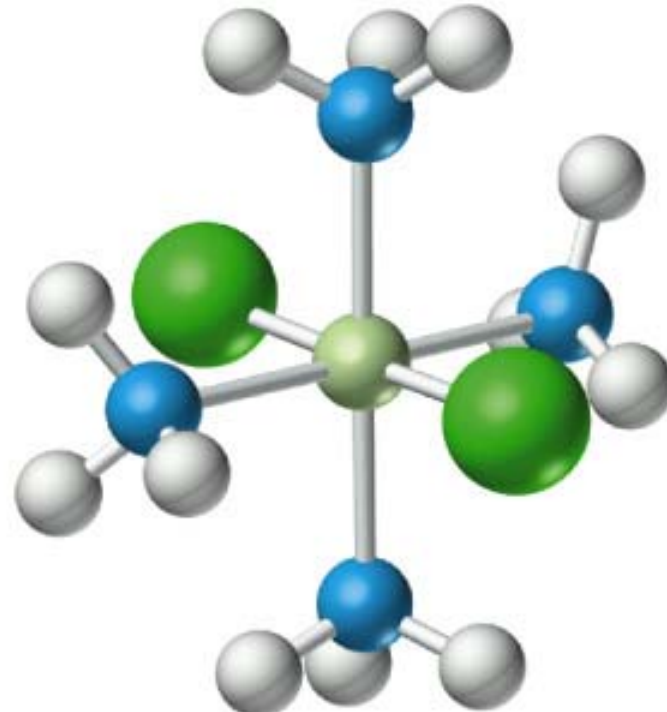


反式



(purple)

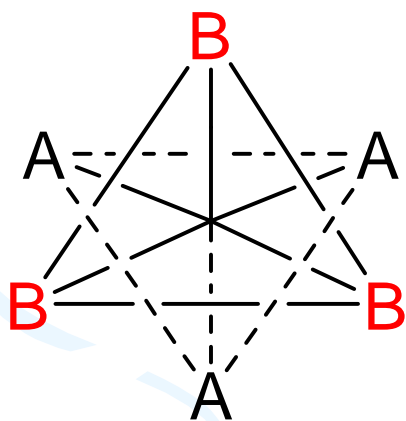
(a)



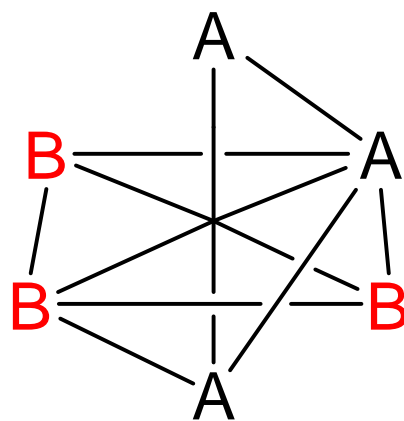
(green)

(b)

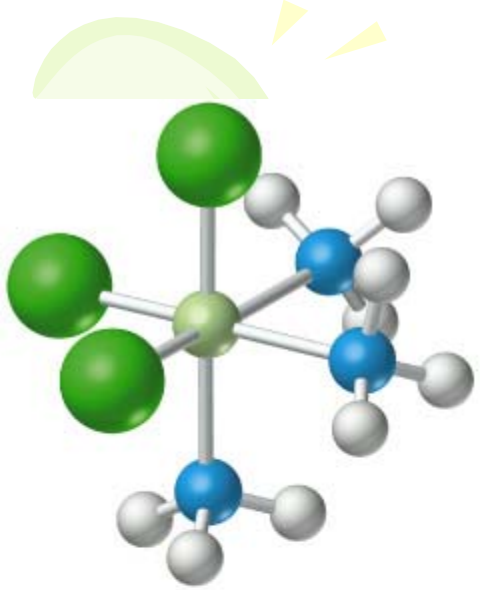
MA_3B_3 型配合物也有两种异构体，一种是三个A占据八面体的一个三角面的三个顶点，称为面式；另一种是三个A位于正方平面的三个顶点，称为经式或子午式(八面体的六个顶点都是位于球面上，经式是处于同一经线，子午式意味处于同一子午线之上)



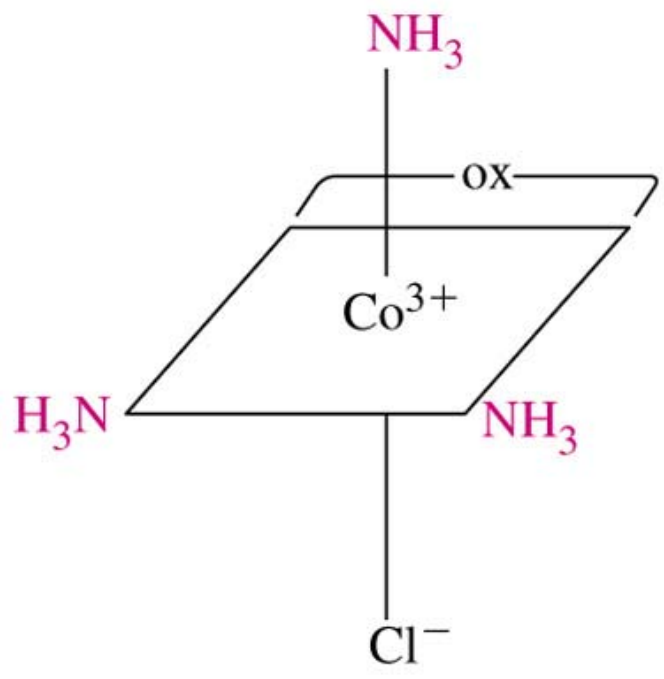
面式fac-
或顺-顺式



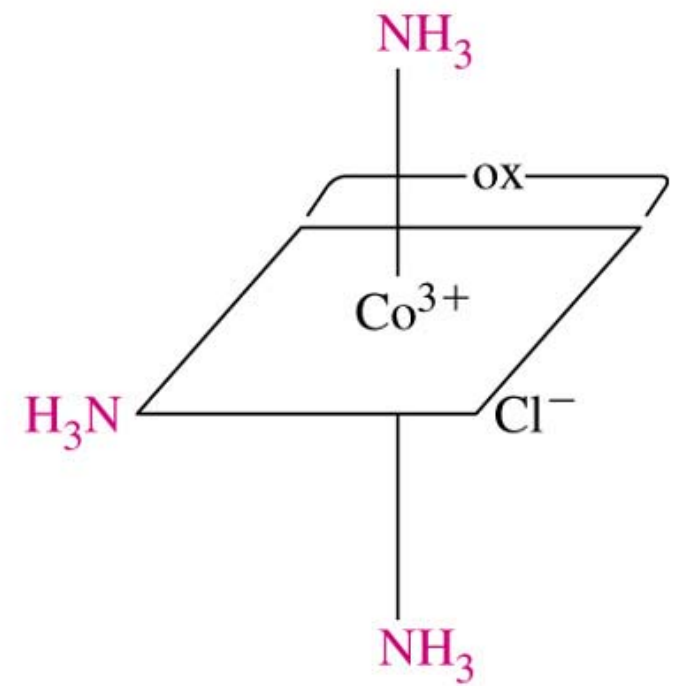
经式(子午式),
或顺-反式



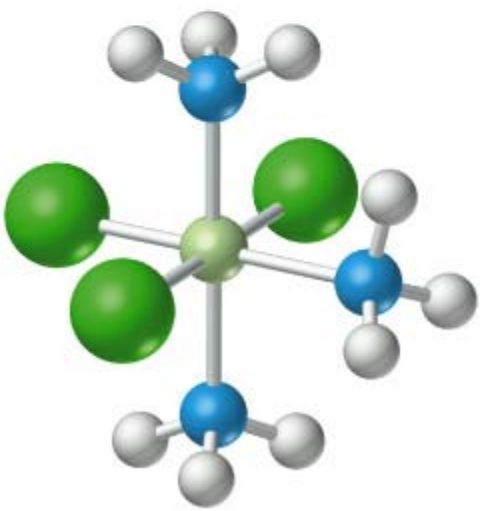
fac-[CoCl₃(NH₃)₃]



fac isomer

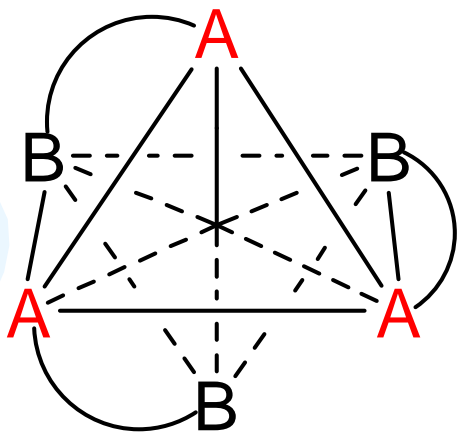


mer isomer

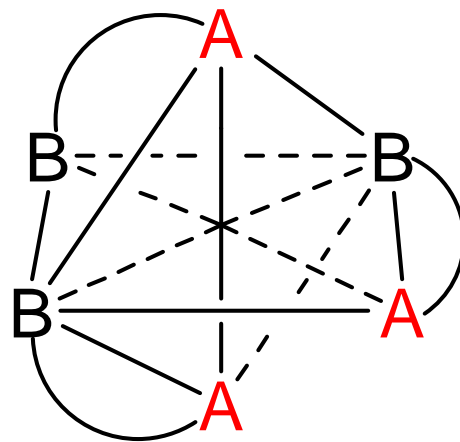


mer-[CoCl₃(NH₃)₃]

$[M(AB)_3]$ 也有面式和经式的两种异构体:



面式

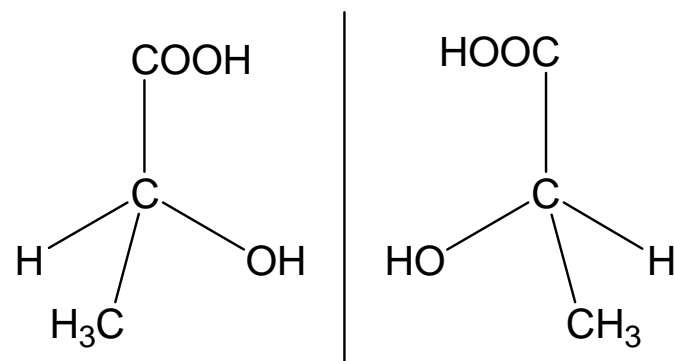
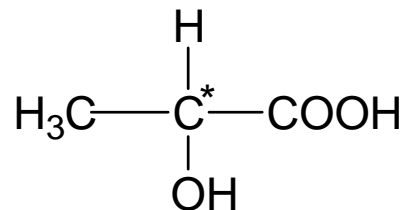


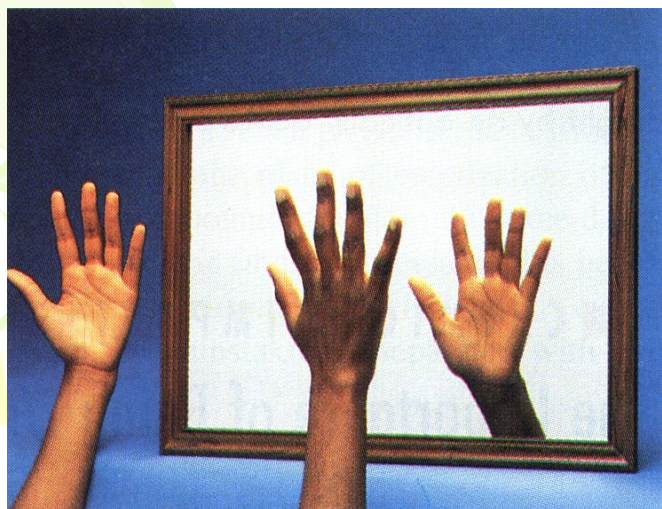
经式

2 旋光异构

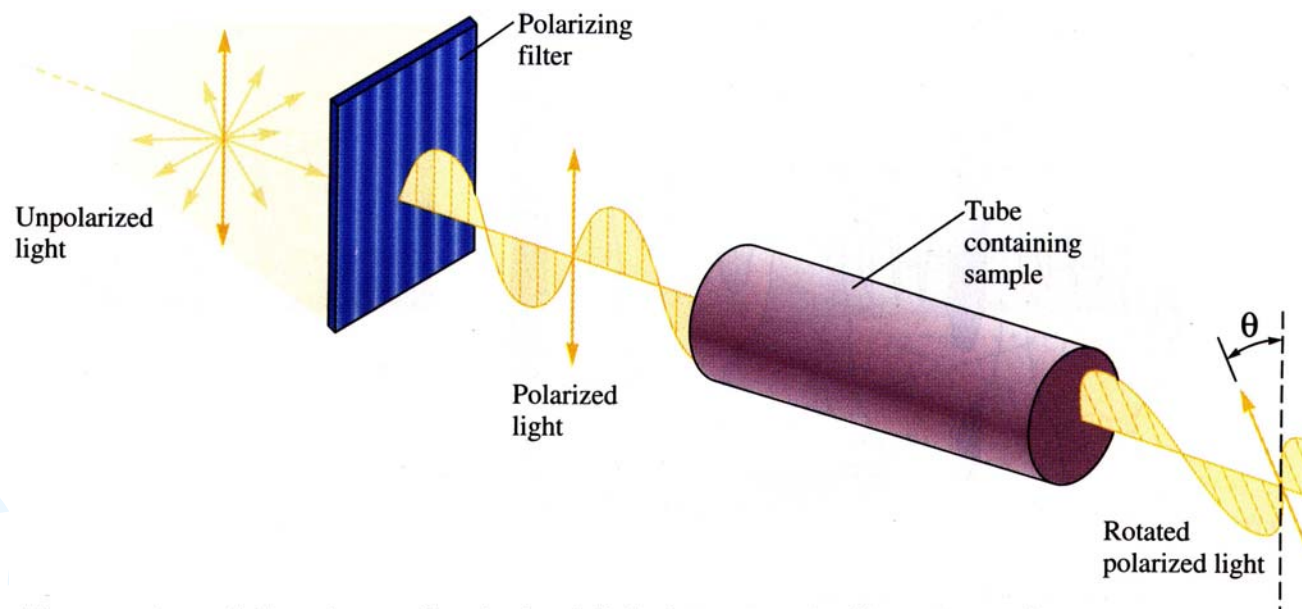
旋光异构体：是由于分子中没有对称因素(面和对称中心)而引起的旋光性相反的两种不同的空间排布。当分子中存在有一个不对称的碳原子时，就可能出现两种旋光异构体。旋光异构体能使偏振光左旋或右旋，而它们的空间结构是实物和镜象不能重合，犹如左手和右手的关系，彼此互为对映体。

具有旋光性的分子称作手性分子。





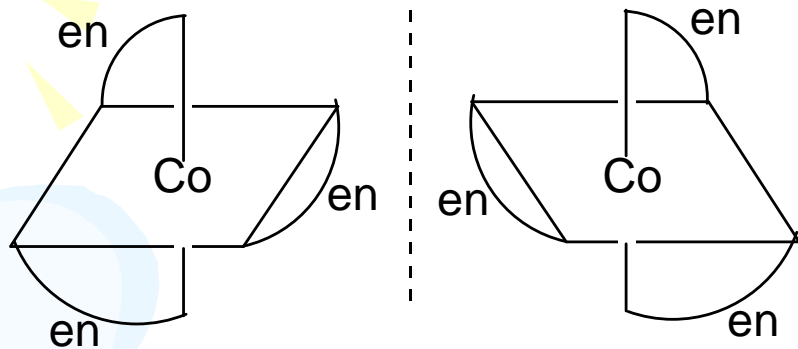
旋光分左旋 (L) 和右旋 (D)，等量的 L 和 D 的混合物不具旋光性，称 DL 型化合物 (即外消旋体)



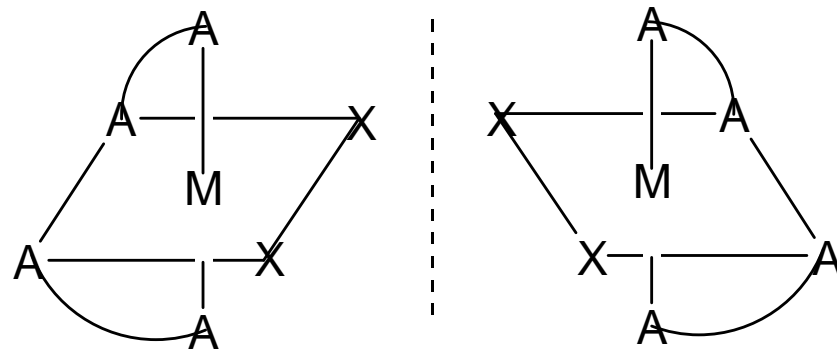
The rotation of the plane of polarized light by an optically active substance. The angle of rotation is called theta (θ).

对称双齿配体形成手性分子

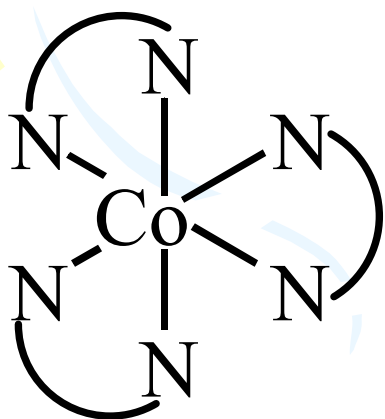
$[M(AA)_3]$ (如 $[Co(en)_3]$) 和 $[M(AA)_2X_2]$ 型的六配位螯合物有很多能满足上述条件, 其不对称中心是金属本身。



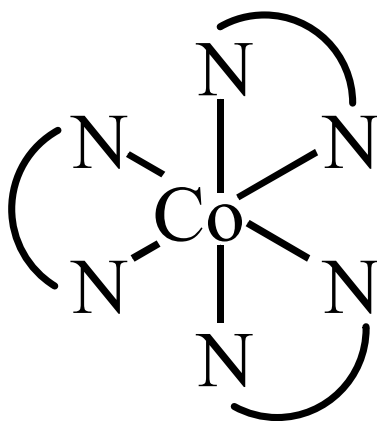
$[Co(en)_3]$



$[M(AA)_2X_2]$

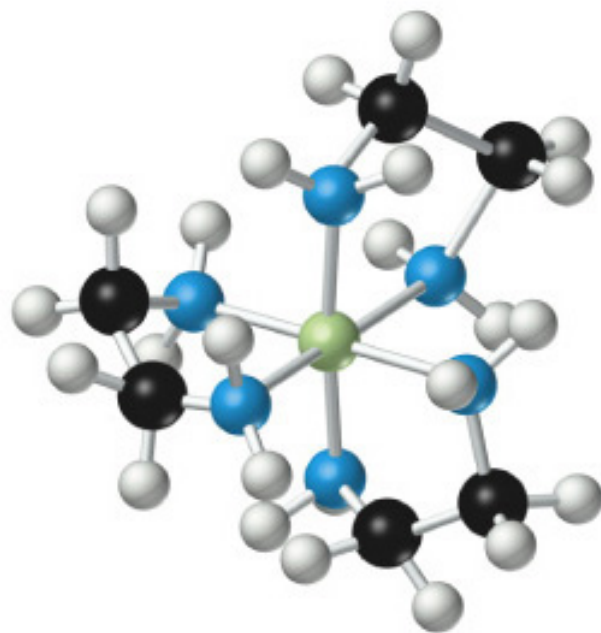
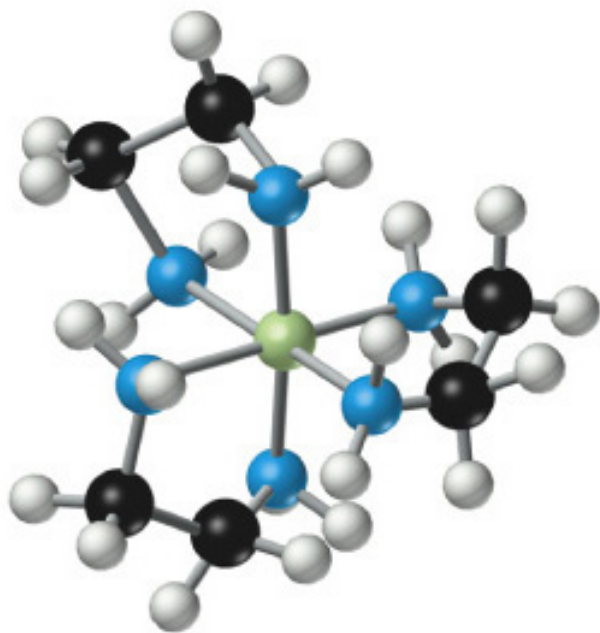
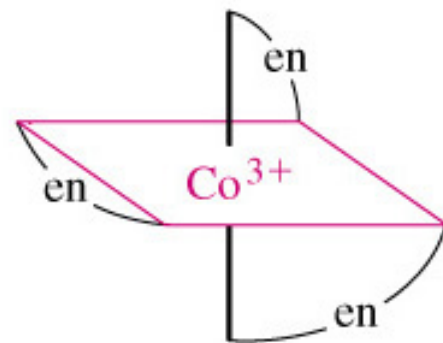
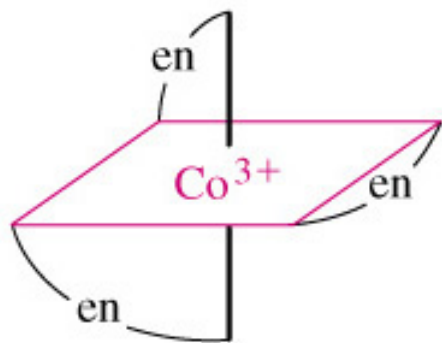


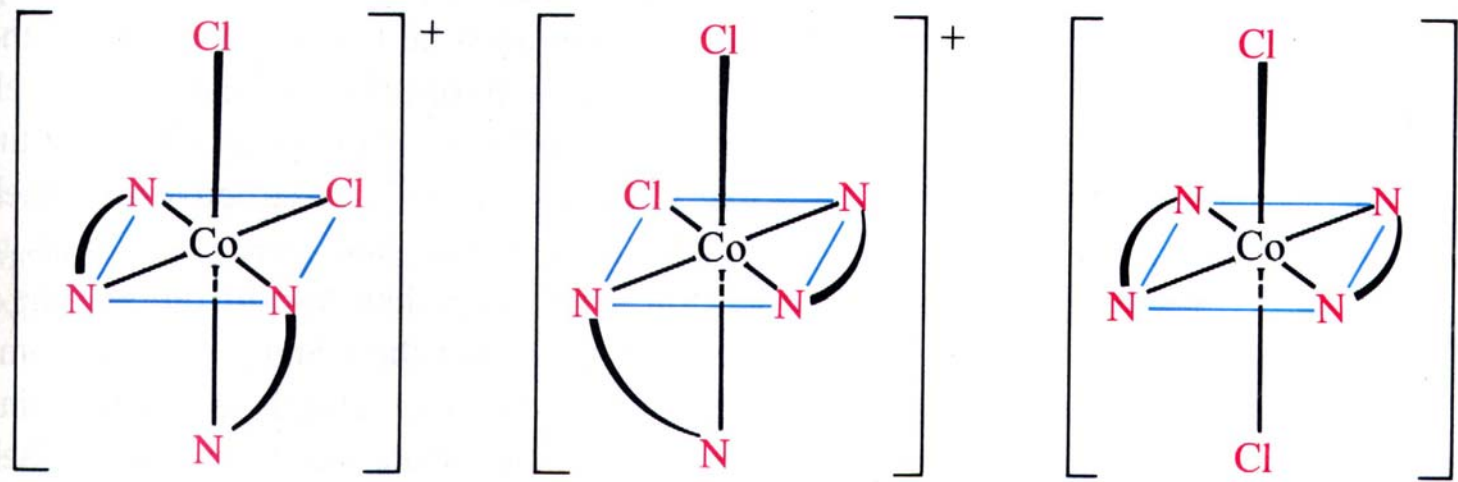
D (+) $Co(en)_3^{3+}$



L (-) $Co(en)_3^{3+}$

Mirror





Cis forms (optical isomers)

Trans form

左旋和右旋异构体生理作用的差异是很有意义的。例如存在于烟草中左旋尼古丁的毒性要比人工合成出来的右旋尼古丁毒性大的多，与它们在生物体中不同的反应部位有关。旋光异构体的拆分及合成研究是目前研究热点之一。

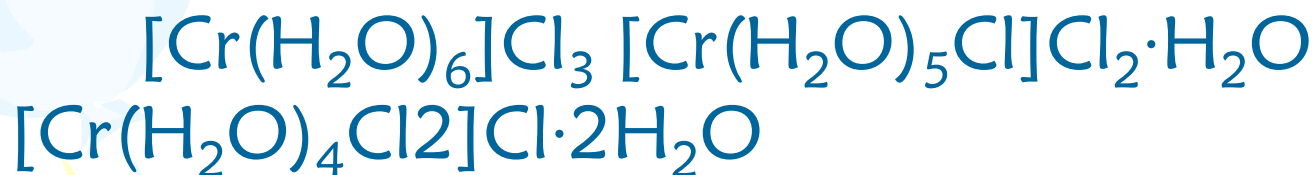
2. 结构异构现象：配合物的实验式相同，但成键原子的连接方式不同而形成的异构体。

(1) 解离异构：配合物中的阴离子在内外界的位置不同，在水溶液中解离出的离子也不同。



(2) 水合异构:

溶剂分子取代配位基团而进入配离子的内界所产生的溶剂合异构现象。与解离异构极为相似,如:



它们各含有6、5、4个配位水分子,这些异构体在物理和化学性质上有显著的差异,如它们的颜色分别为绿、蓝绿、蓝紫。

(3) 配体异构

由于配体本身存在异构体, 导致生成的配合物互为异构体。

如:

1, 3-二氨基丙烷($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)

1, 2-二氨基丙烷($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$)

是异构的配位体, 它们形成的配合物

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ 及

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 互为异构体。

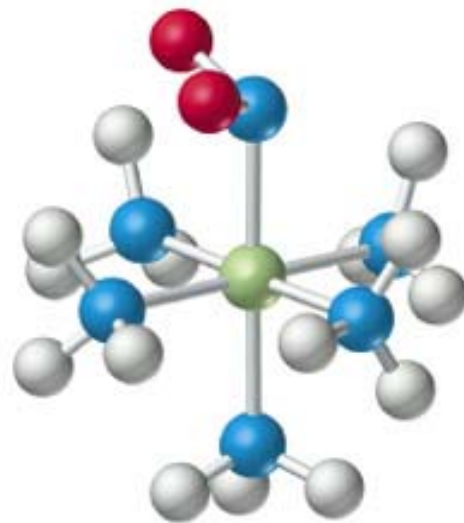
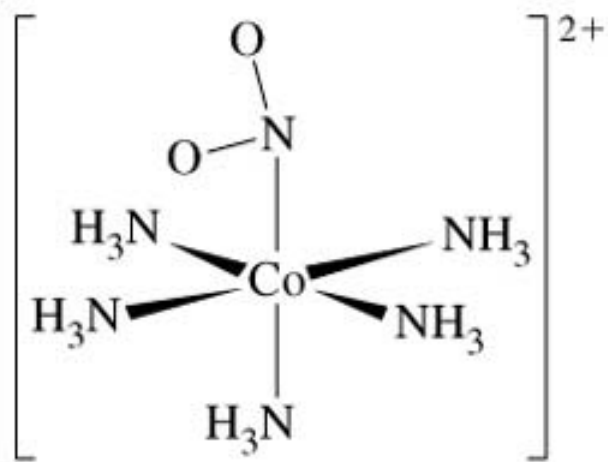
(4) 键合异构:

有些单齿配体可通过不同的配位原子与金属结合, 得到不同键合方式的异构体, 这种现象称为键合异构。



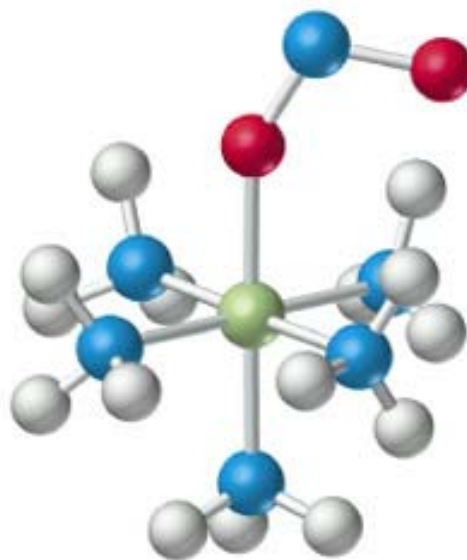
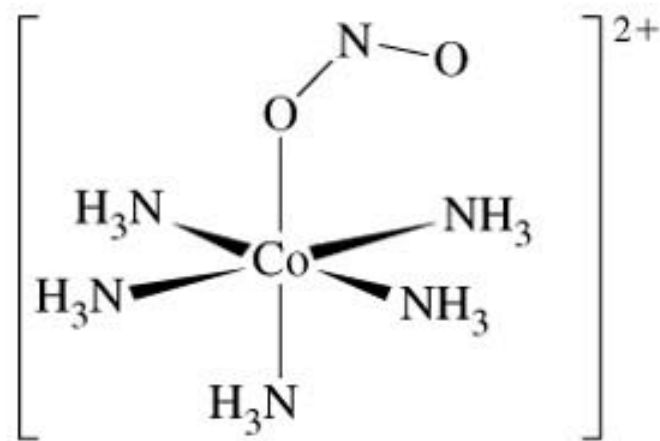
和 $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (亚硝酸根配位, 通过O进行配位的)

类似的例子还有 SCN^- , 可用S或N进行配位。



(a) $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

硝基配合物(黄色)



(b) $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

亚硝酸根配合物(红色)

(5) 配位异构

在阳离子和阴离子都是配离子的化合物中，配体的分布是可以变化的，这种异构现象叫配位异构。如：



可见，其中的配位体的种类、数目可以进行任意的组合，中心离子可以相同，也可以不同，氧化态可以相同也可以不同。

*其他如构型异构

一种配合物可以采取两种或两种以上的空间构型时,则会产生构型异构现象。如:

$[\text{NiCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Ph})_2]$ 有四面体和平面四边形的两种构型。

常见的构型异构有五配位的三角双锥和四方锥;八配位的十二面体和四方反棱柱体。等等。

8.34 配位化合物的化学键本性

主要有价键理论、晶体场论、分子轨道论和配位场论。

1、配合物的价键理论

从电子配对法的共价键引伸并结合鲍林杂化轨道理论应用于配合物而形成的。

- 中心原子提供空轨道，配体提供孤对电子，以配位键相结合。
- 中心原子在配体的影响下将采取不同的杂化形式，使配位化合物有不同的空间构型和一定的配位数。
- 由于中心原子和配体的特征不同，形成稳定性不同的内轨或外轨型配合物。

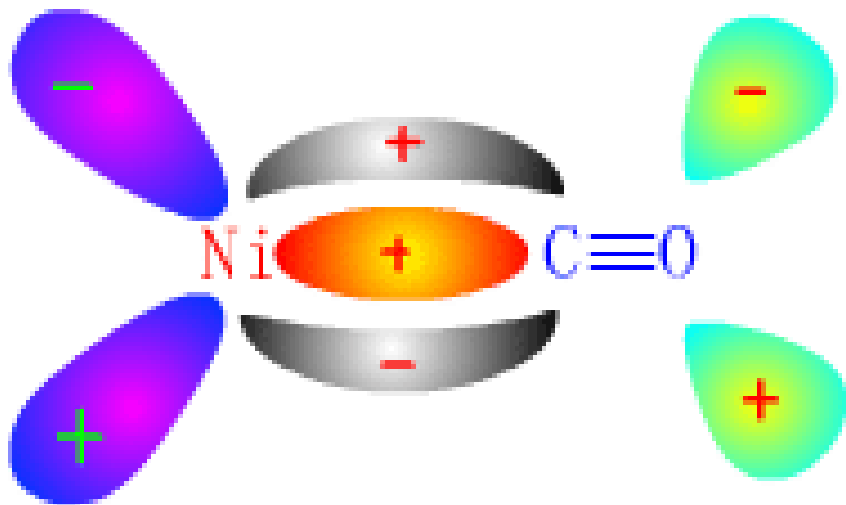
1、 σ 配键和 π 配键：配合物中化学键的本质是配位键。

σ 配键：形成 σ 键的一对电子由配体提供，其数目等于配合物中心原子的配位数，或其可以容纳电子对的空轨道数。

给予 π 配键：配位原子中未成键的 π 轨道中的电子对（如 O^{2-} ， Cl^- ）进入金属离子中合适的 π 轨道，生成的配体 \rightarrow 金属 π 键。

如 $[CrO_4]^{2-}$ ，这种键减少了金属离子的正电荷，可稳定金属离子的较高氧化态。

反馈 π 配键：中心原子中自由的 d 电子对进入配体中空的 p, d 或 π 轨道。它使中心原子上的负电荷减少，又可双重成键，因而使形成的配合物更稳定(如低价态的金属羰基配合物)。



增加配合物的稳定性，但削弱了CO内部成键，活化CO分子。

CO 的 σ_{2p} 上的电子对与中心原子的空的 SP^3 杂化轨道形成 σ 键。而空的 π_{2p}^* 又可以和金属原子充满电子的 d 轨道重叠形成反馈 π 键。

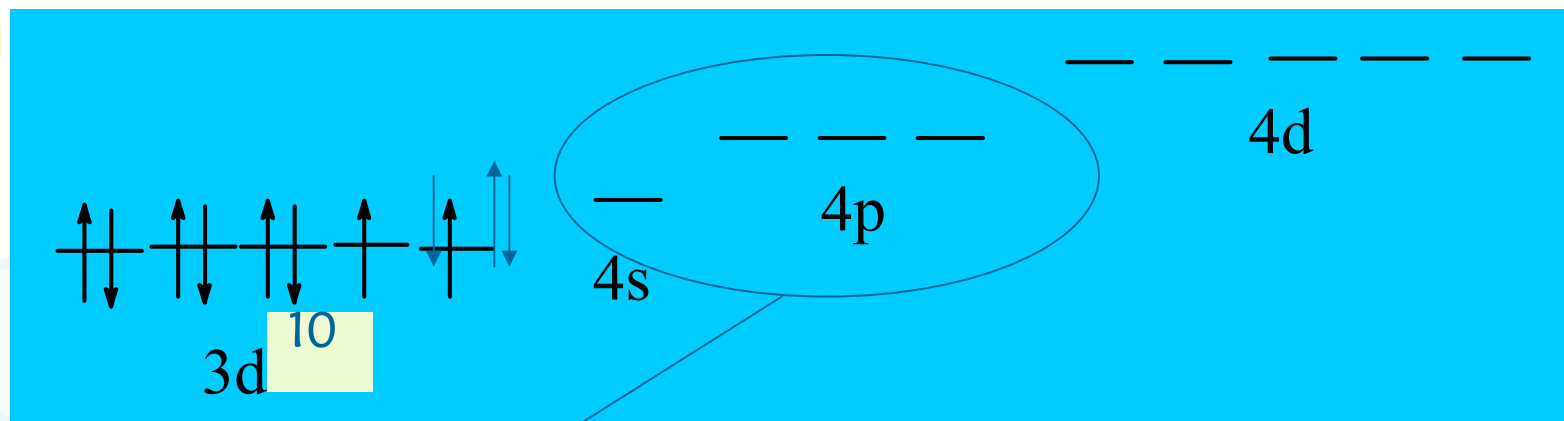
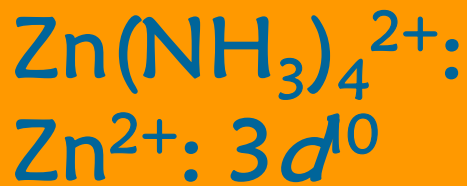
2、内轨和外轨型配合物

配合物的配位键是极性共价键，具有一定的方向性和饱和性。

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: Zn^{2+} 的外围电子层结构

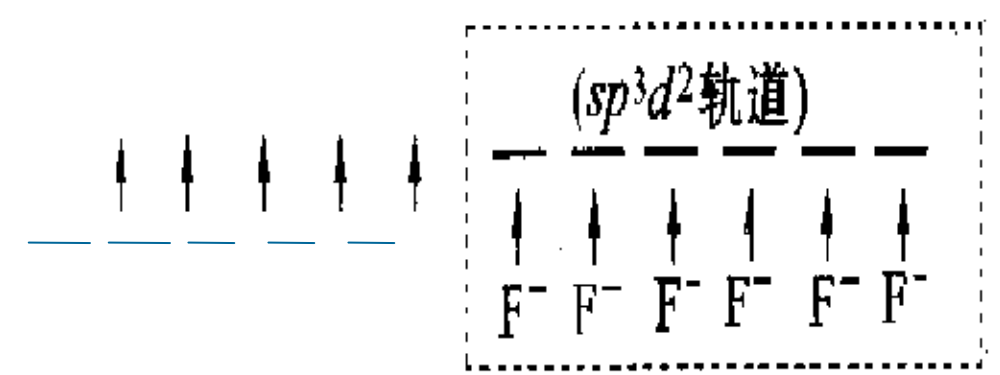
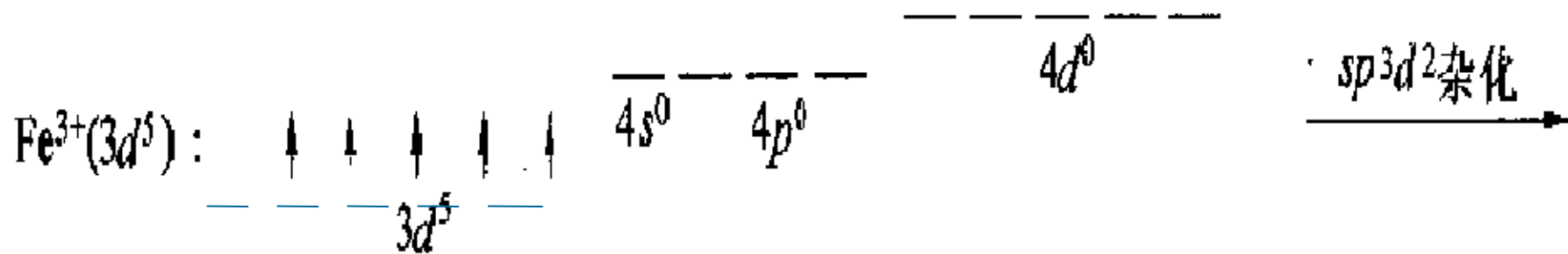
$3s^2 3p^6 3d^{10}$,

它有空的4s和4p轨道； NH_3 有孤对电子； Zn^{2+} 以 sp^3 杂化轨道和4个 NH_3 结合，几何构型为四面体。



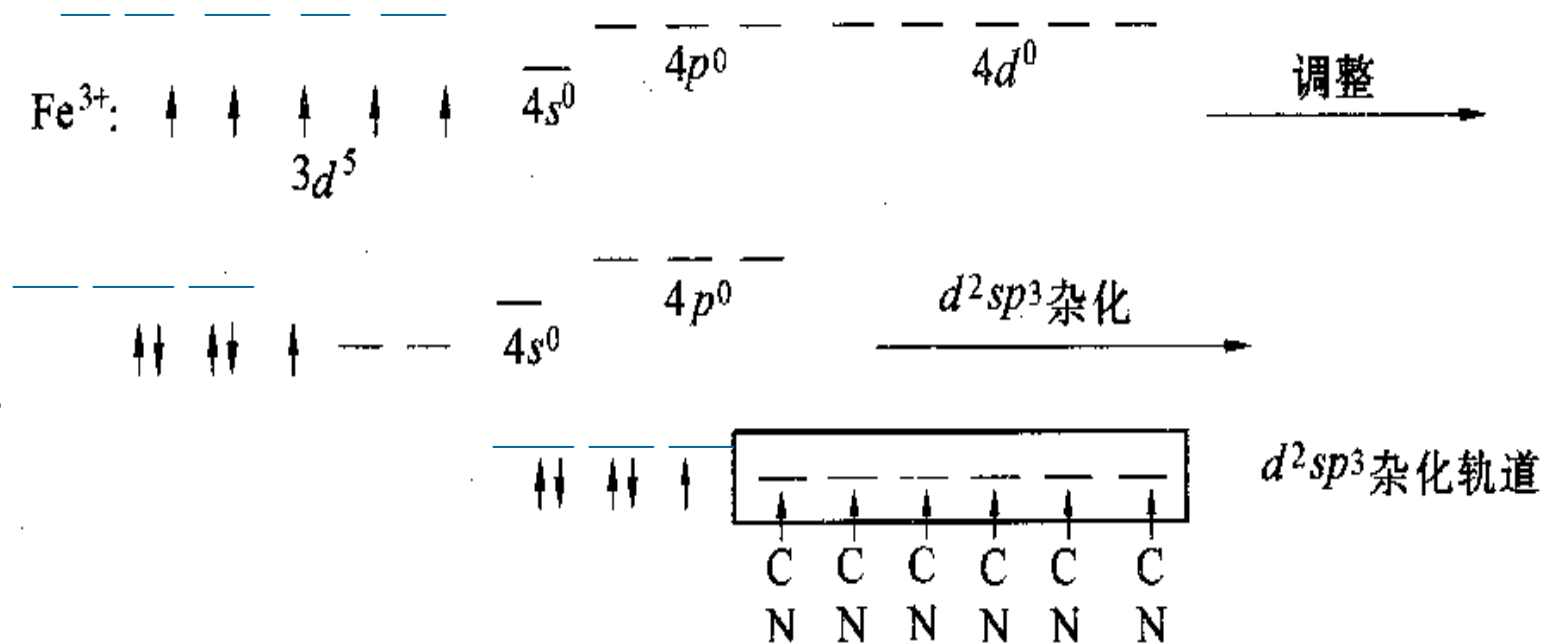
sp^3 , NH_3 上N有孤对电子填入杂化轨道中，形成4配位 σ 键，形成后即 σ 键。

外轨型配合物，四面体构型。



6个 σ 键

$[\text{FeF}_6]^{3-}$ sp^3d^2 杂化, 八面体构型, 外轨型配合物



6个 σ 键

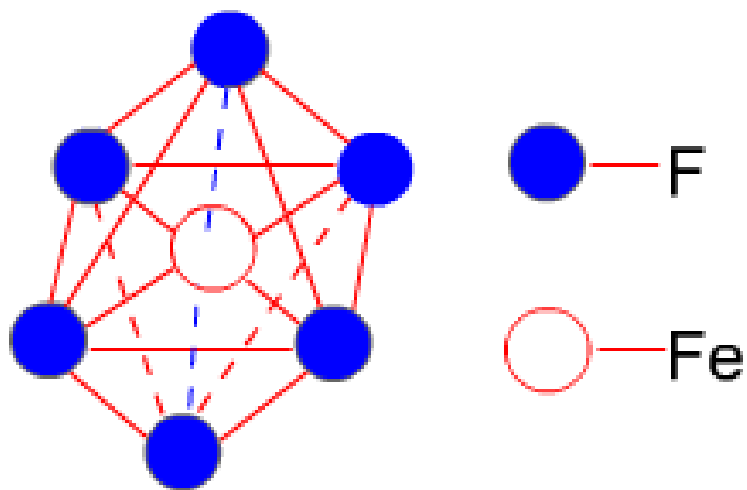
d^2sp^3 杂化, 八面体构型, 内轨型配合物

又如 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: Fe^{2+} 的价电子构型 $3d^6$, 6个电子服从洪特规则排布, 没有空的 $3d$ 轨道; H_2O 的配位原子 O 的孤对电子进入 Fe^{2+} 的 $4s, 4p, 4d$ 轨道, 形成 sp^3d^2 杂化, 几何构型为八面体。

若中心离子保持其自由离子状态的电子结构, 配体的孤对电子仅进入外层空轨道而形成 sp, sp^2, sp^3, sp^3d^2 等外层杂化轨道的配离子, 称为“外轨型配离子”, 形成的配合物称为外轨型配合物。

这类配合物键能小, 不稳定, 在水中易解离。

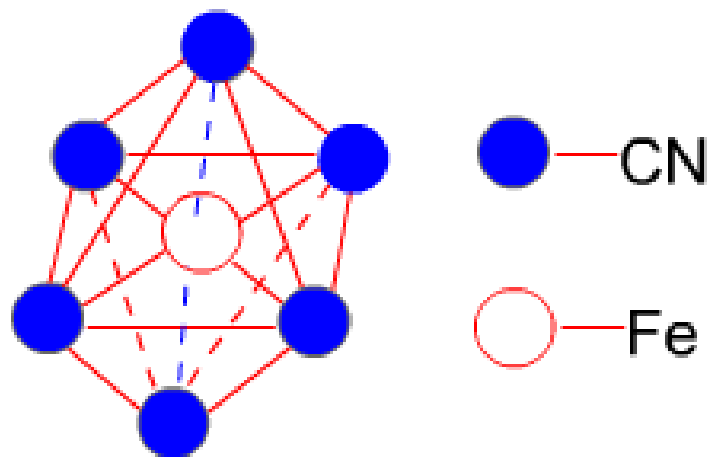
配位原子的电负性很大，不易给出孤对电子，如卤素、氧等，它们对中心离子的影响较小使中心离子的结构不发生变化，仅用外层的空轨道进行杂化生成能量相同、数目相等的杂化轨道与配体结合。这类配合物叫外轨型配合物。



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: CN^- 对中心离子 d 电子的作用特别强, 能将 Fe^{2+} ($3d^6$) 的电子“挤成”只占 3 个 d 轨道, 并均自旋配对, 空出 2 个 d 轨道, 6 个 CN^- 中配位原子 C 的孤对电子进入 Fe^{2+} 的 3d, 4s, 4p 空轨道, 形成 d^2sp^3 杂化轨道, 几何构型为八面体。

由于中心离子的电子结构改变, 未成对的电子重新配对, 空出内层轨道来接受配位体的孤对电子而形成 dsp^2 , d^2sp^3 等内层杂化轨道的配离子, 称为“内轨型配离子”, 形成的配合物称为 内轨型配合物。

配位原子的电负性较小，较易给出孤对电子，如 CN^- 、 $-\text{NO}_2^-$ 等，它们对中心离子的影响较大使电子层结构发生变化， $(n-1)d$ 轨道上的成单电子被强行配对，腾出内层能量较底的 d 轨道与 n 层的 s 、 p 轨道杂化，形成能量相等、数目相同的杂化轨道来接受配体的孤对电子，形成内轨型配合物。



实验表明：中心离子与配位原子电负性相差很大时，
易生成外轨型化合物；电负性相差较小时
易形成内轨型化合物。

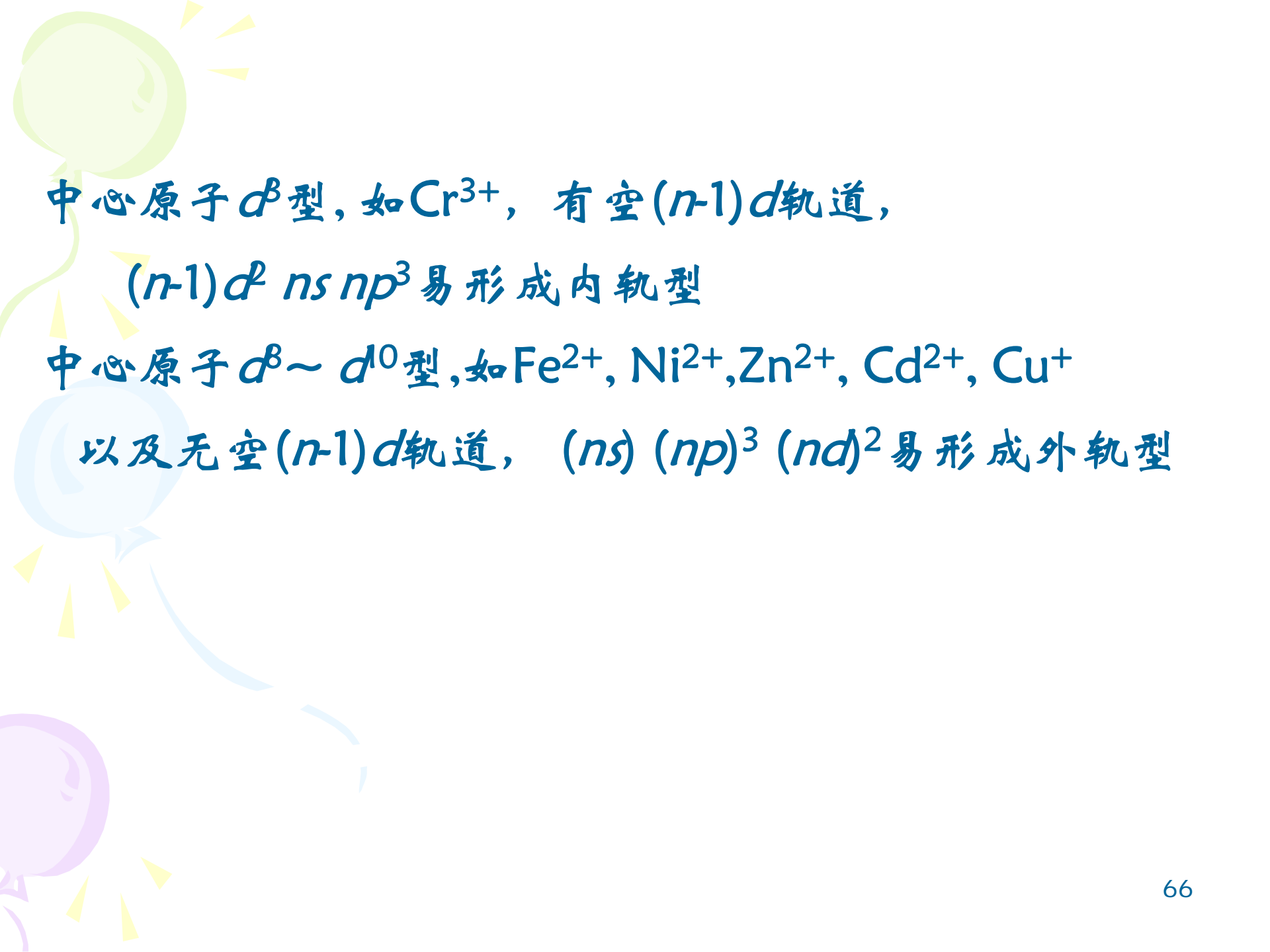
内轨配合物稳定，说明其键能大于外轨的键能，因为形成内轨配合物时发生电子重排，使原来平行自旋的d电子进入成对状态，违反洪特规则，电子成对，能量升高一个p，p叫“成对能”。但形成内轨型配合物后放出的总能量在克服成对能后仍比形成外轨型配合物的总键能大。

强配体：易给出孤对电子，能使中心离子的价电子发生重排，如 CO 、 CN^- 、 NO_2^- ，常生成内轨型配合物。

弱配体：不易给出孤对电子，不能使中心离子的价电子重排，如 F^- 、 H_2O ，常生成外轨型配合物。

中等强度配体：如 NH_3 ， RNH_2 ，可生成内轨型 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 和外轨型 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

增加中心离子的电荷，有利于形成内轨型配合物



中心原子 d^8 型, 如 Cr^{3+} , 有空 $(n-1)d$ 轨道,

$(n-1)d^2 ns np^3$ 易形成内轨型

中心原子 $d^8 \sim d^{10}$ 型, 如 Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^+

以及无空 $(n-1)d$ 轨道, $(ns) (np)^3 (nd)^2$ 易形成外轨型

价键理论的实验根据

化合物中成单电子数和宏观实验现象中的磁性有关。

在磁天平上可以测出物质的磁矩 μ ， μ 和原子或离子中的未成对电子数 n 有如下近似关系：

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

单位玻尔磁子 B.M.:

$$1B.M = \frac{eh}{4\pi mc}$$

若 $\mu = 5.0B.M.$ 则 $n = 4$ ；若 $n = 5$ ，则 $\mu =$

5.92B.M

此关系式不适用于稀土元素，因其未成对电子位于

4f 轨道，实验值和计算值差距极大。

测定配合物的磁矩就可以了解中心离子的电子结构：
若为外轨型配合物，则中心原子的未成对电子数不变；若为内轨型配合物，中心原子的电子结构大多会发生变化，未成对电子数也会改变。

如： NH_3 是个中等强度的配体，在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中究竟发生重排还是不发生重排？

实验测得 $\mu = 0 \text{ B.M.}$ ，推出 $n = 0$ ，无单电子。

Co: $3d^7 4s^2$



因此： NH_3 在此是强配体，杂化轨道是 d^2sp^3 ，
正八面体，内轨配合物。

又如测得 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的 $\mu = 5.88 \text{ B.M.}$ ，推出 $n = 5$ ， F^- 不使 Fe^{3+} 的 d 电子重排。

所以磁矩是价键理论在实验上的依据。

内轨型配合物和外轨型配合物的差别：

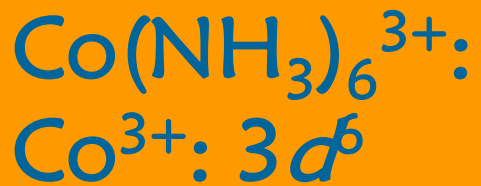
配位键的键能：内轨型 $>$ 外轨型

配合物的稳定性：内轨型 $>$ 外轨型

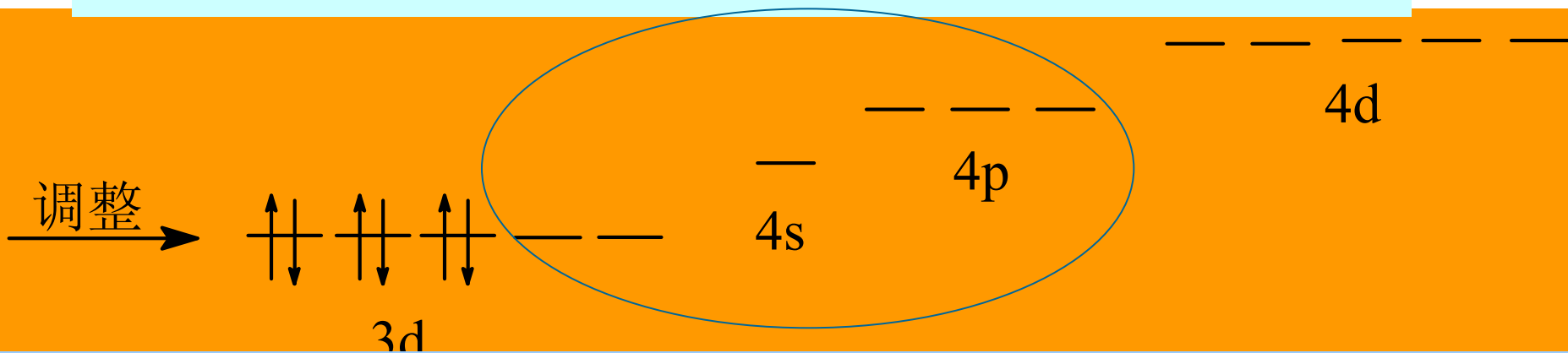
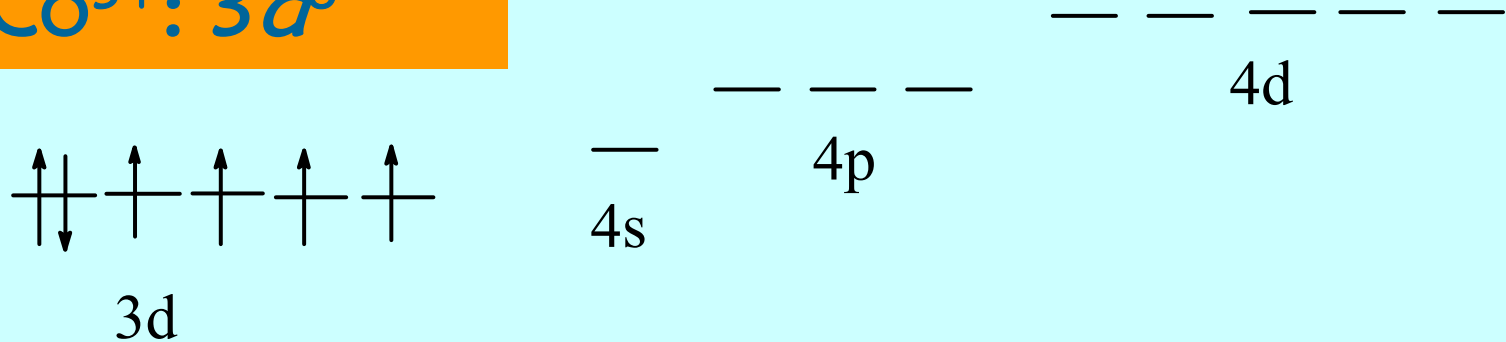
稳定常数 内轨型 $>$ 外轨型

外轨型配合物，中心原子的电子结构不发生改变，未成对电子数多， μ 较大，一般为高自旋配合物

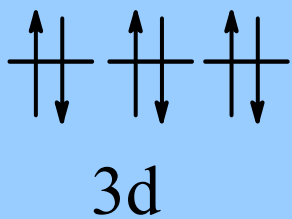
内轨型配合物，中心原子的电子结构发生了重排，未成对电子数减少， μ 较小，一般为低自旋配合物



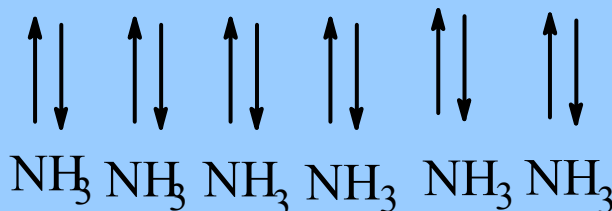
内轨型配合物，低自旋 $\mu = 0$



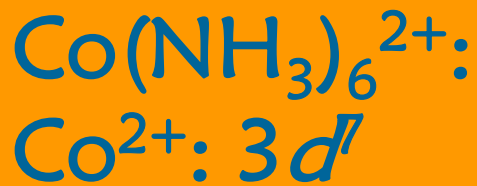
$d^2 sp^3$ 杂化



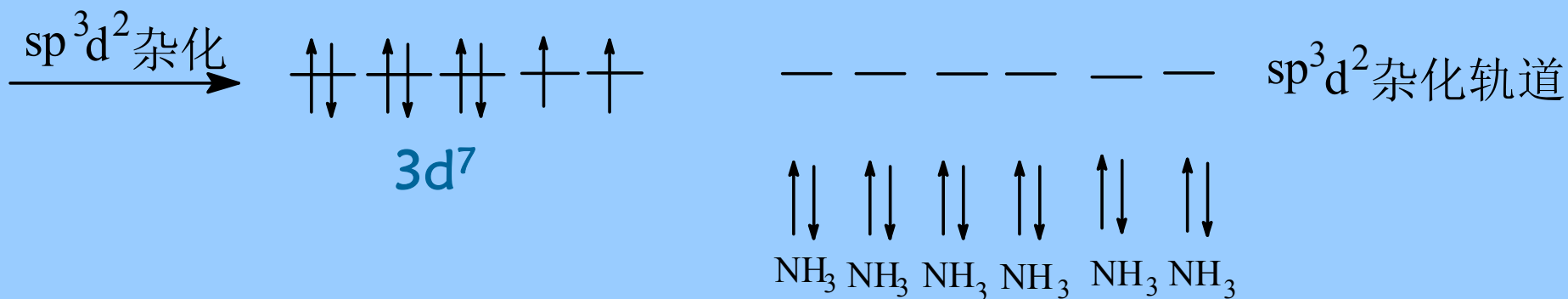
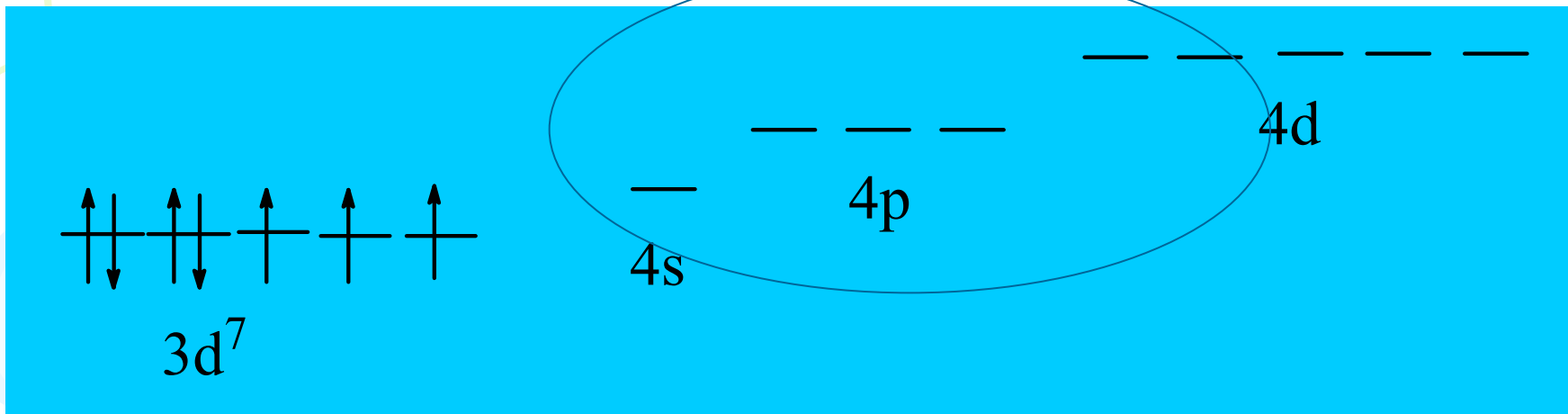
$d^2 sp^3$ 杂化轨道



6个 σ 键

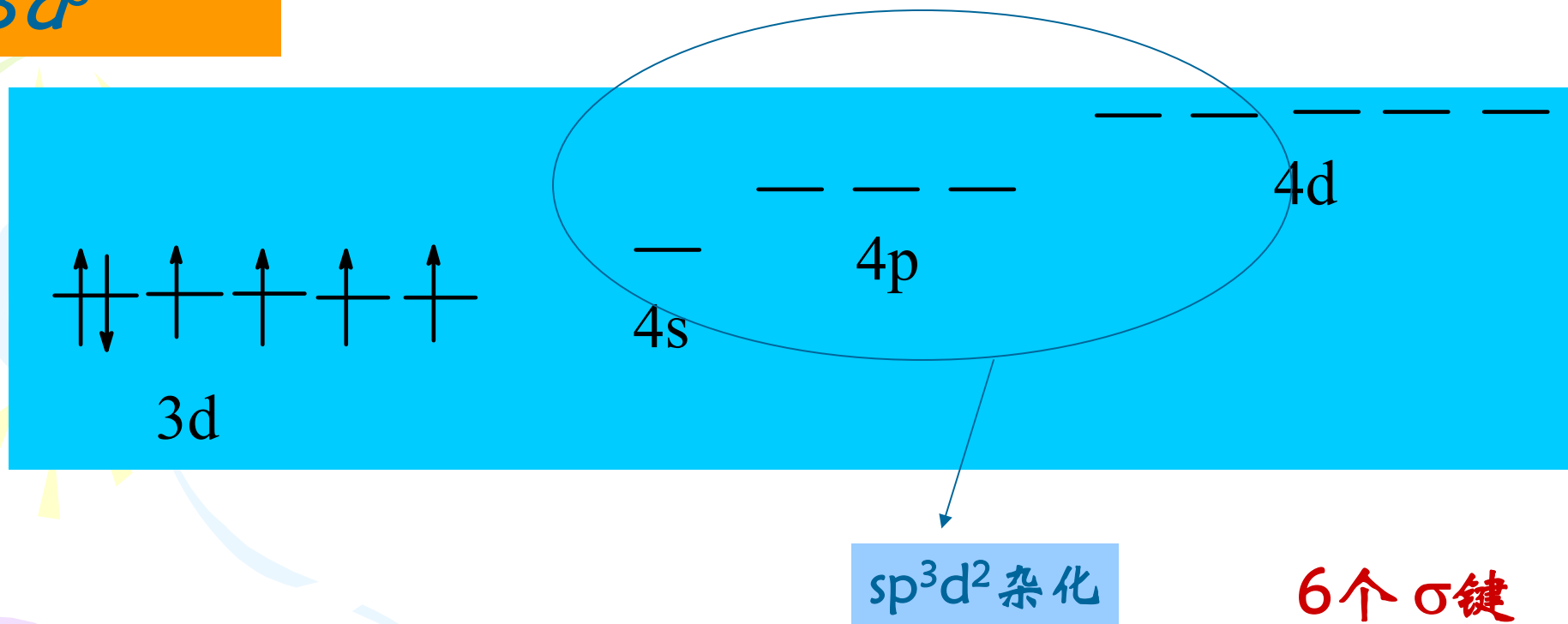


外轨型配合物，高自旋 $\mu = 3.87\text{B.M.}$ 八面体构型



CoF_6^{3-} :
 Co^{3+} :
 $3d^6$

外轨型配合物，高自旋 $\mu = 6.90\text{B.M.}$
正八面体构型



杂化轨道形式与配合物的空间构型：

配位数	空间构型	杂化轨道类型	实例
2	直线形	sp	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \text{Ag}(\text{CN})_2^-$
3	平面三角形	sp^2	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} \text{HgI}_3^-$
4	正四面体	sp^3	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$
4	四方形	dsp^2	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$
5	三角双锥	dsp^3	$\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-} \text{Fe}(\text{CO})_5$
5	四方锥	d^4s	TiF_5^{2-}
6	八面体	Sp^3d^2	$\text{FeF}_6^{3-} \text{AlF}_6^{3-} \text{SiF}_6^{2-} \text{PtCl}_6^{4-}$
6		d^2sp^3	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \text{Co}(\text{NH}_3)_6$

价键理论主要解决了：中心离子与配位体间的结合力（ σ 配位键）、中心离子（或原子）的配位数（等于杂化轨道数）、配合离子的空间结构（决定于杂化轨道的数目和类型）、稳定性（共价大于电价），及某些配离子的磁性。

但价键理论只是定性理论，不能定量或半定量地说明配合物的性质。如第四周期过渡元素与同一种配体配位形成八面体配离子的稳定性的次序为：



只能说明基态的性质，对激发态则无能为力。

对配合物的颜色也无法解释。

例如：

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 经 X-射线测定为平面正方形，似乎应为 dsp^2 杂化的内轨型配离子，则应有 1 个 3d 电子被激发到能量较高的 4p 或 5s 轨道，而这个电子应该较易失去，而生成 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ 。但实际上 $\text{Cu}(\text{II})$ 比 $\text{Cu}(\text{III})$ 要稳定得多。这是由于价键理论没有充分考虑配体对中心离子的影响。

2、晶体场理论——CFT (Crystal Field Theory)

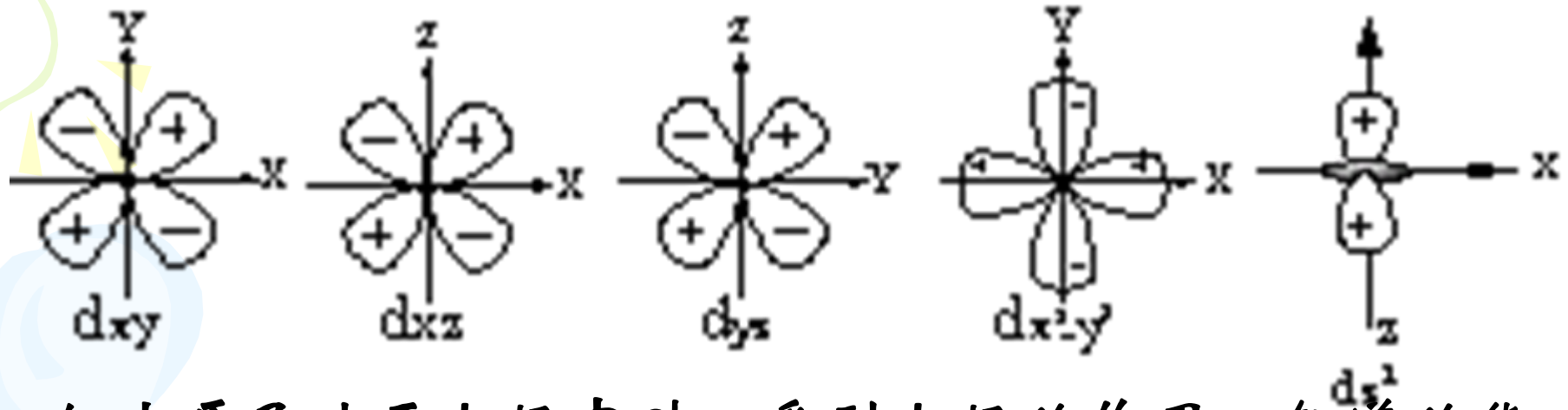
1929年，皮赛(Bethe. H.)首先提出晶体场理论，把配体看作点电荷(或偶极子)，将金属离子和配位体之间的相互作用看作静电的吸引和排斥，重点考虑配体静电场对金属d轨道能量的影响，较好地解释了配合物的磁性质和光谱，但不适用于烯烃配合物和零价金属配合物(只考虑中心原子的电子结构，未考虑配体的结构)。

晶体场理论的基本内容:

1. 中心离子M与配位体L成键时，配体的静电场对中心离子的d轨道电子的产生不同排斥作用力，使d轨道能级发生了分裂
2. 过渡金属的中心离子的5个d轨道在假想的球形场(均匀电场)中能量是简并的，受到配位体负电场作用时，会发生d轨道的能级分裂。
3. 由于d轨道能及分裂，必然造成了d轨道上的电子重新排布，使整个体系能量降低，因而形成的配离子能稳定存在。

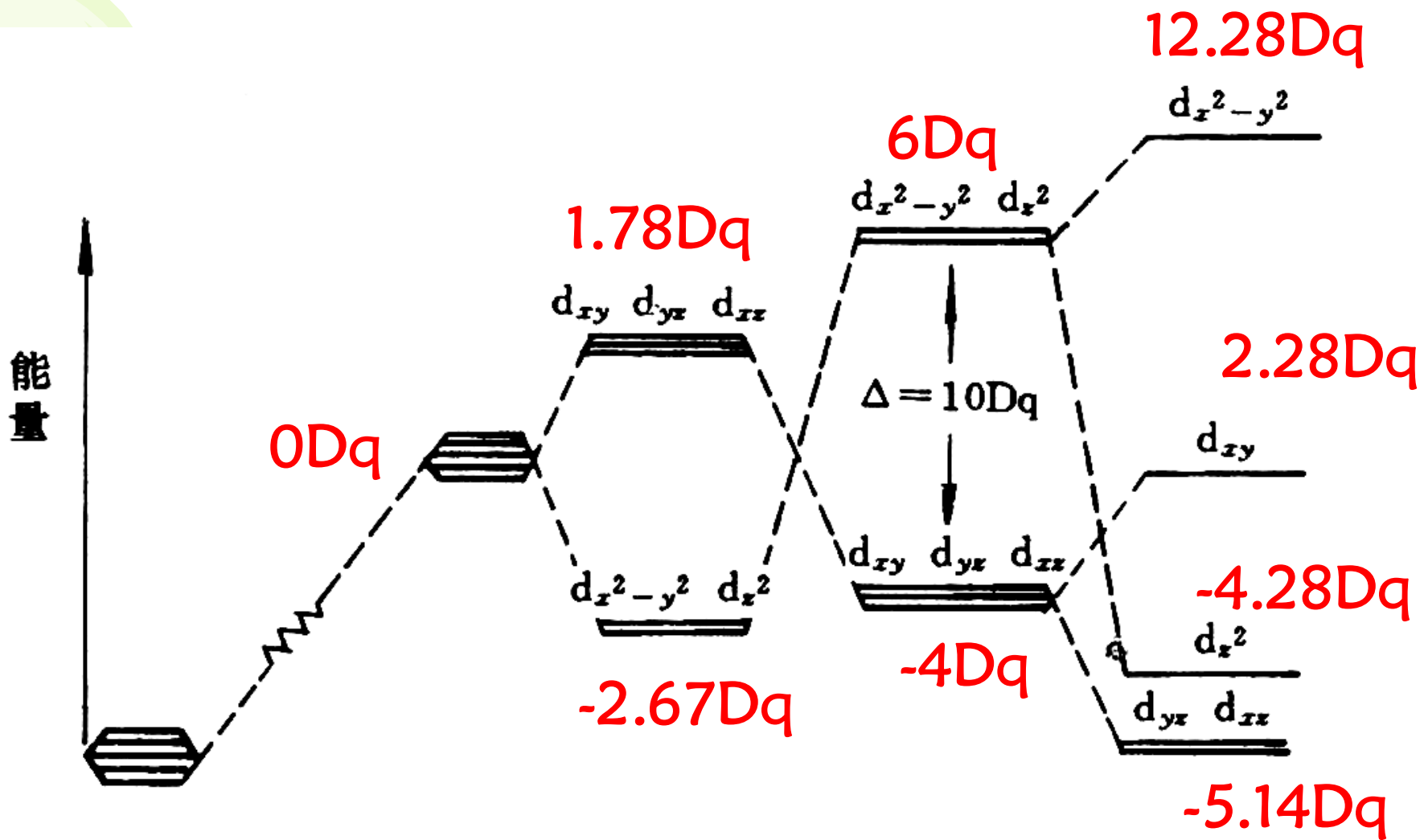
1. 简并态 d 轨道的分裂

如 5 种 d 轨道在自由原子中能量简并。



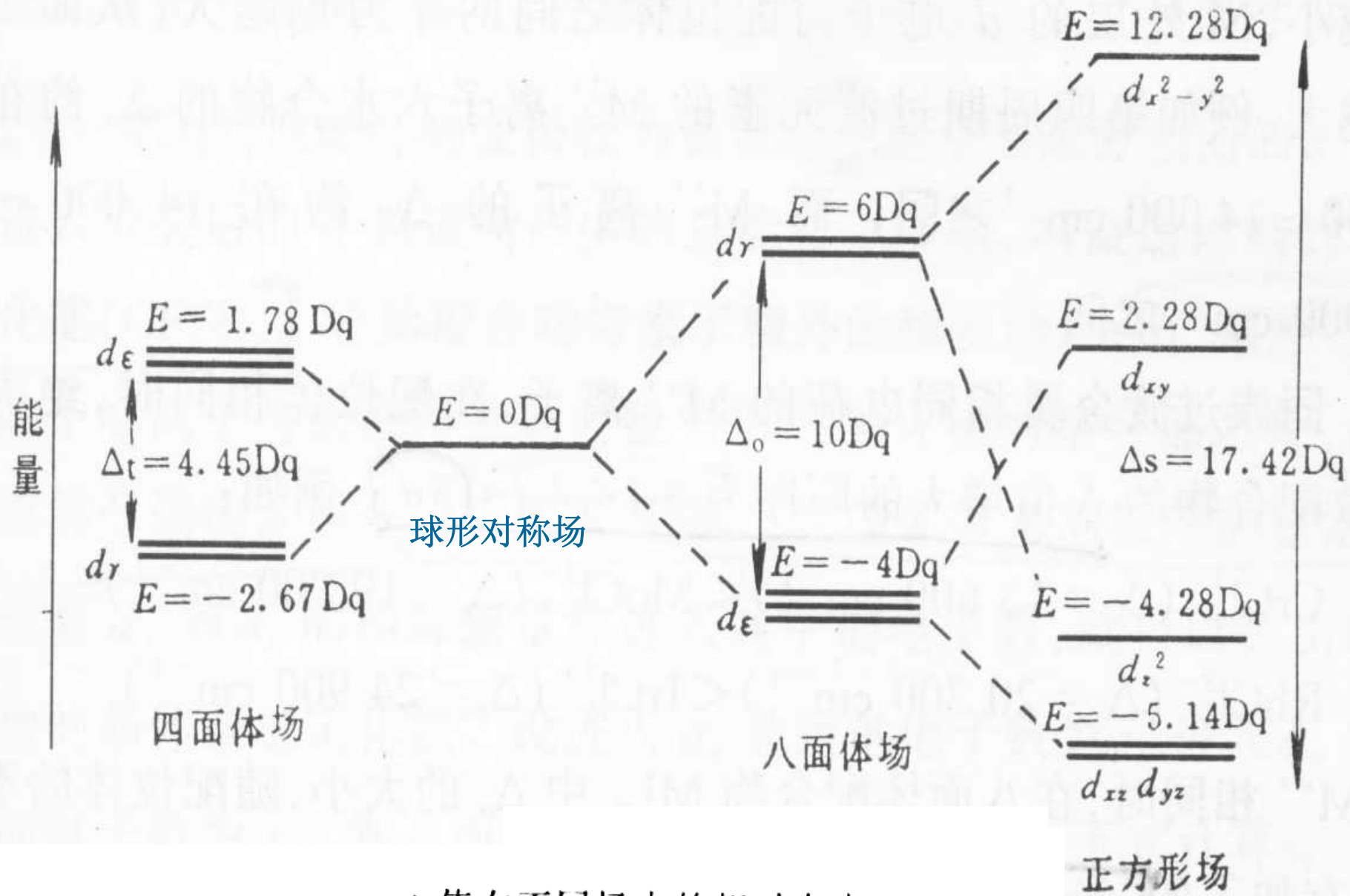
但当原子处于电场中时，受到电场的作用，轨道的能量要升高。

若配体引起的电场是球形对称的，各轨道能量升高的幅度一致，仍为简并态；若电场是非球形对称的，则 d 轨道发生分裂，有的能量升高，有的能量降低。



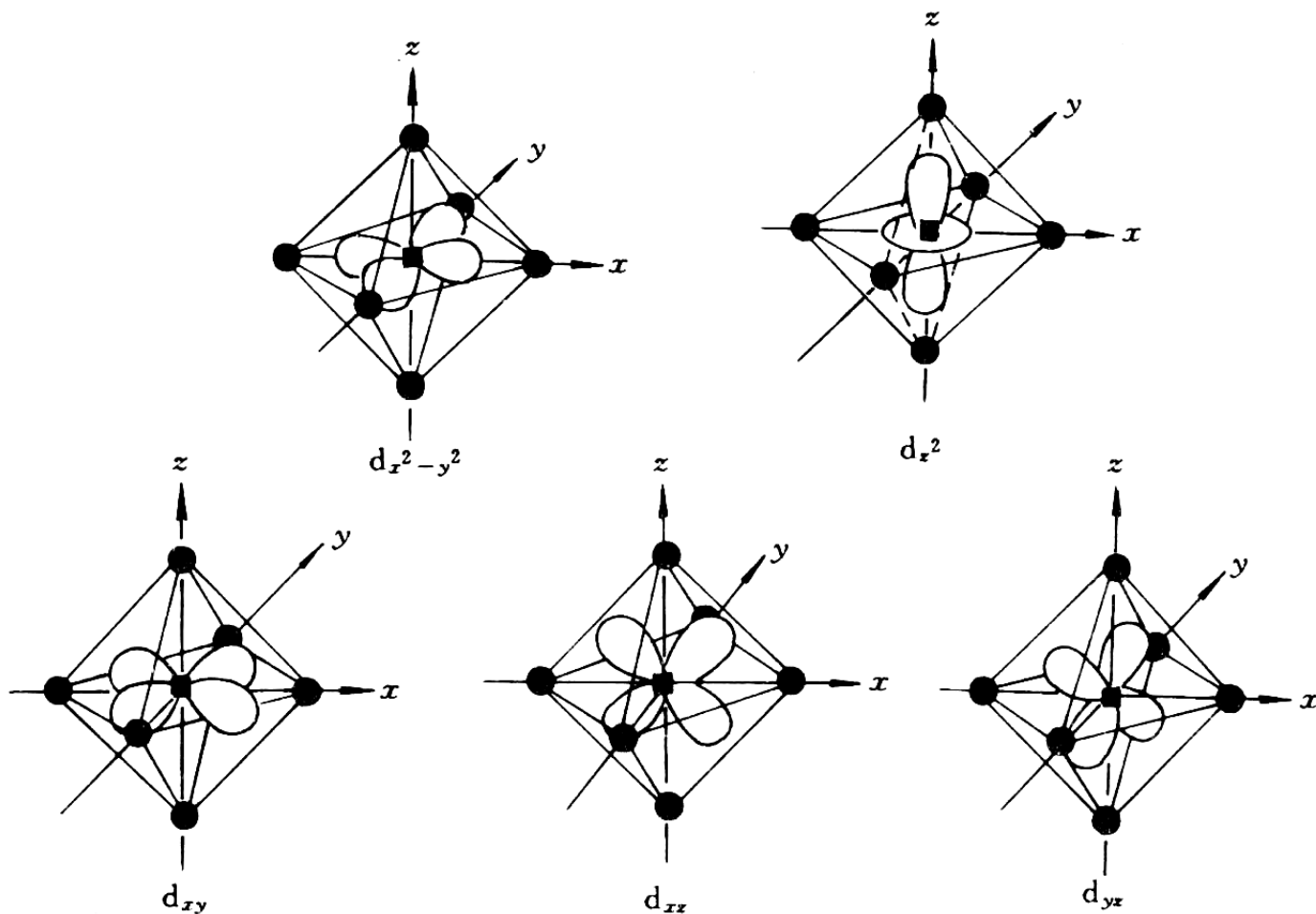
自由金属离子 球形对称场 四面体场 八面体场 平面正方形场

图 8-2 在不同构型的配合物中,中心离子 d 轨道的分裂

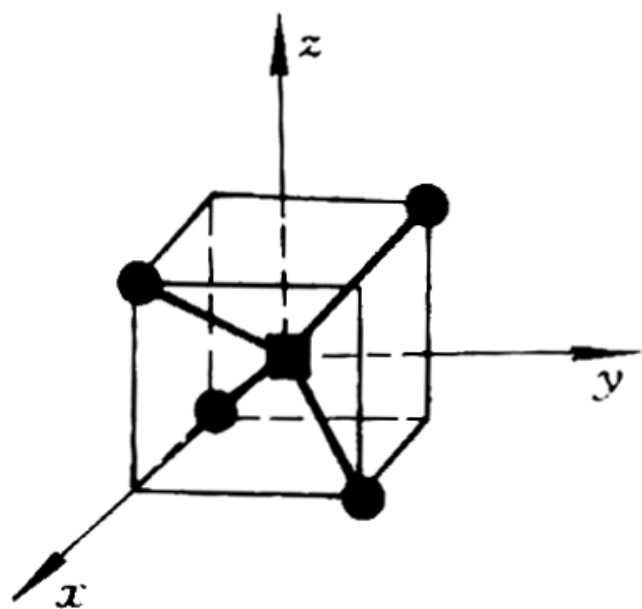


Δ 值在不同场中的相对大小

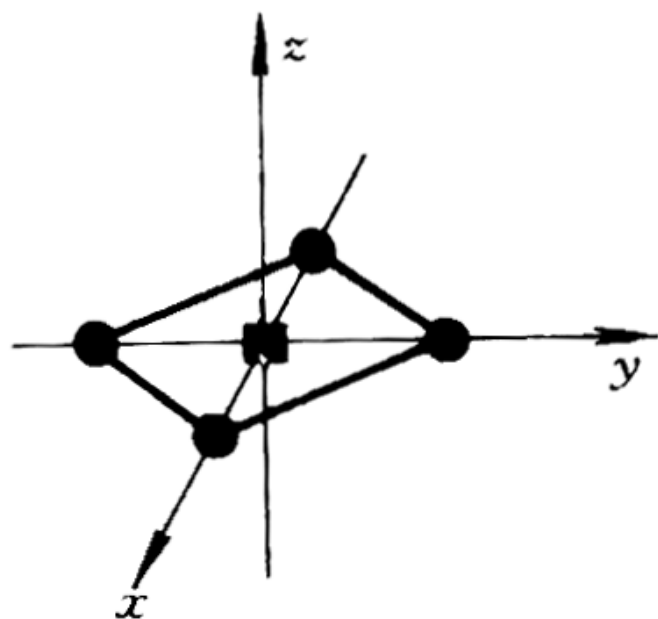
Dq: 称为“场强参量”，其值不定，因晶体场的对称性不同而不同，也因配合物的不同而不同。



正八面体场对 5 个 d 轨道的作用

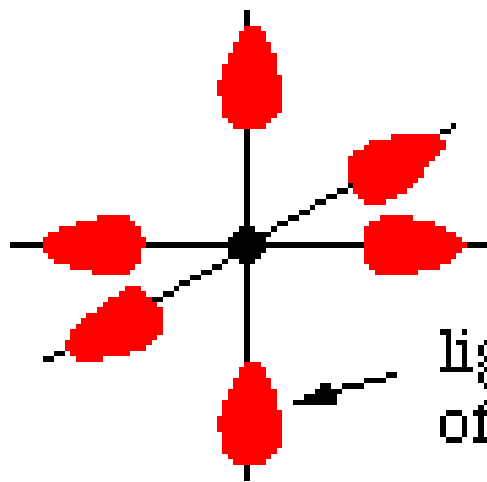


(a)

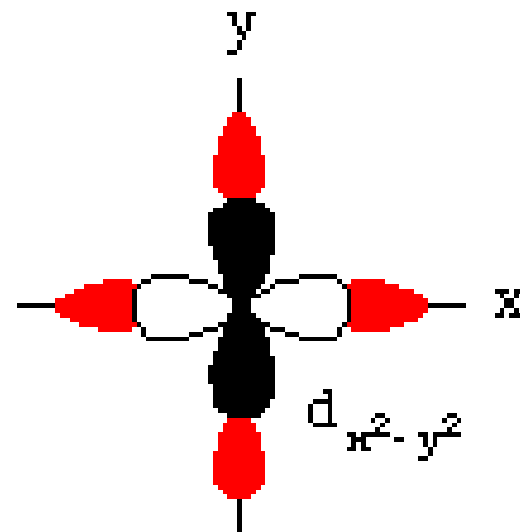
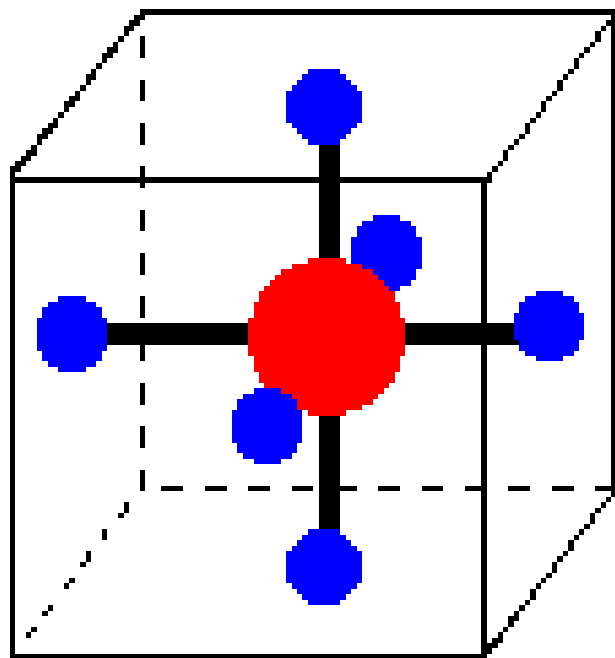
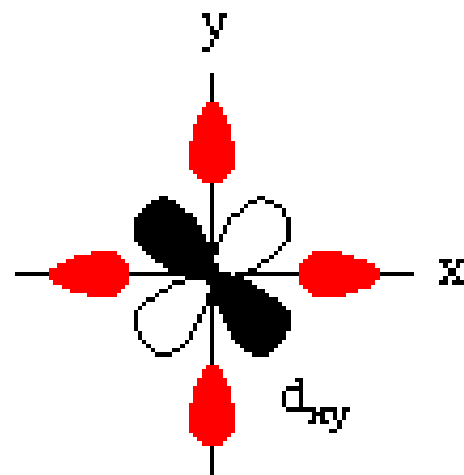


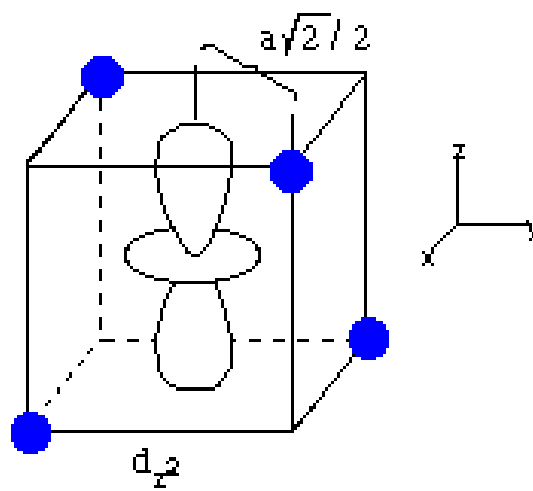
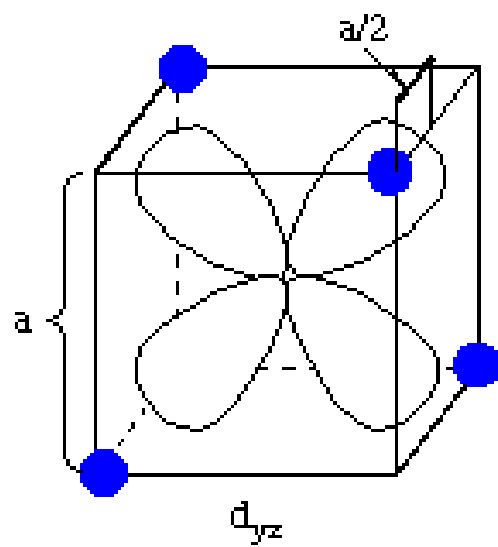
(b)

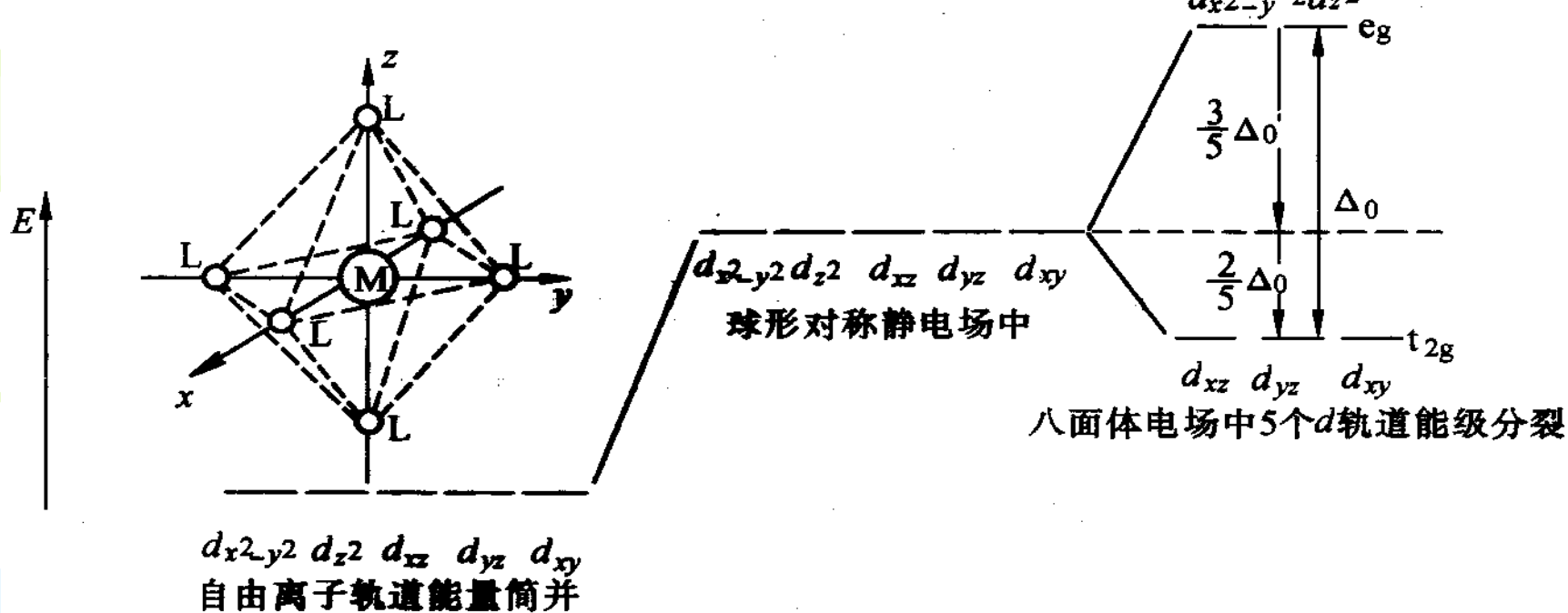
正四面体场(a)和平面正方形场(b)对金属原子 d 轨道的作用



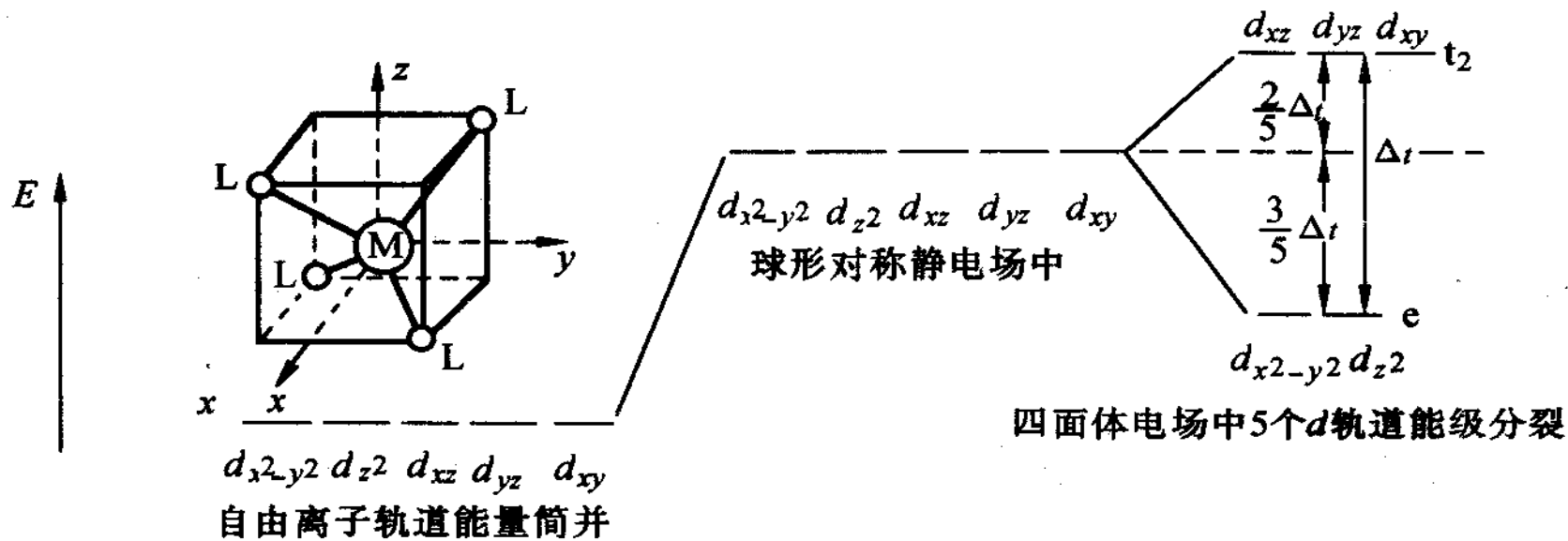
ligand lone pair
of electrons







(a)



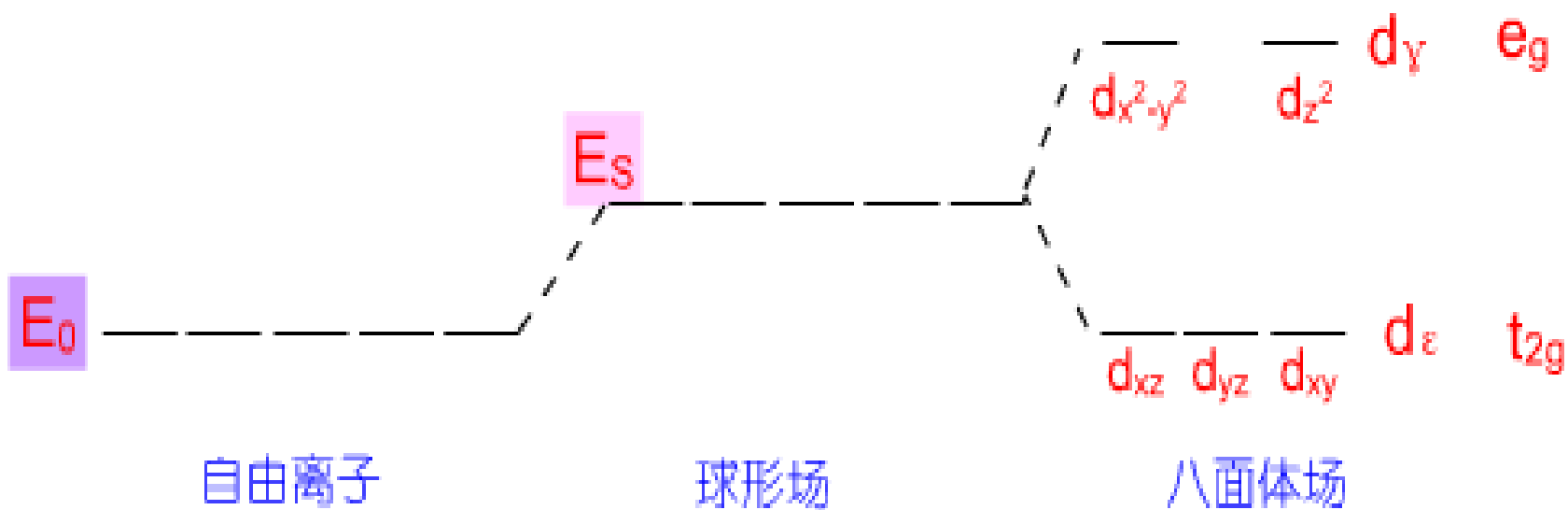
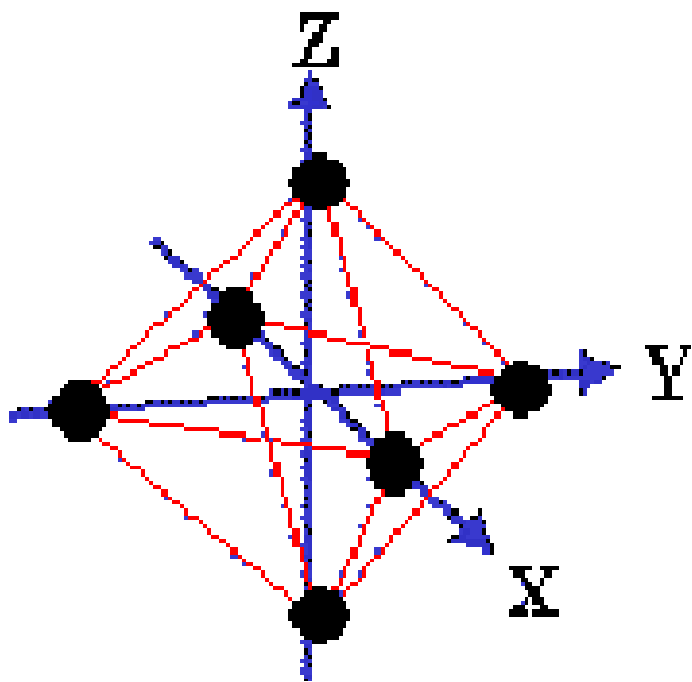
(b)

1) 八面体场 (Octahedron) :

六个配体沿 x 、 y 、 z 三轴的正负6个方向分布形成电场。在电场中各轨道的能量均有所升高，5个d轨道升高的能量之和与在球形电场中升高的能量之和相等。但受电场作用不同，能量升高程度不同。

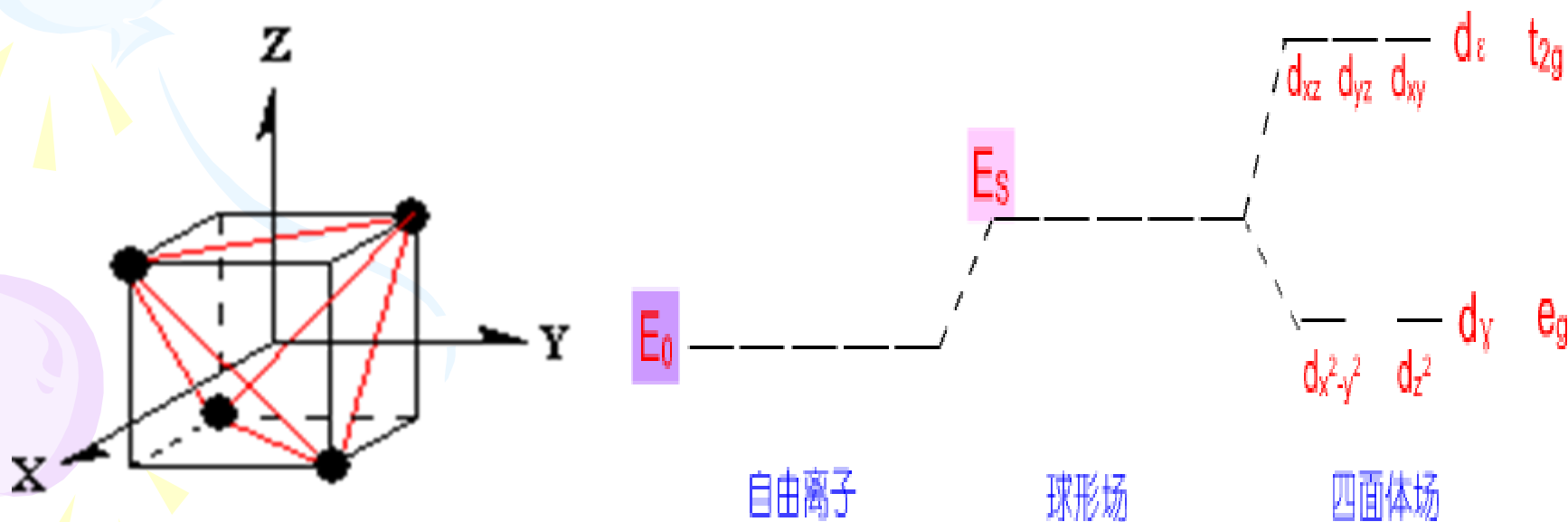
$d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 的波瓣与六个配体正相对，受电场作用大，能量升高得多，高于球形场，称为 d_{γ} 轨道(或 e_g 轨道)。 d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 不与配体相对，能量升高的少，低于球形场，称为 d_{ϵ} 轨道(或 t_{2g} 轨道)。

d_{γ} 和 d_{ϵ} 之间的能量差 Δ ，称为分裂能。



2) 正四面体场 (Tetrahedron)

在正四面体场中， dx^2-y^2 和 dz^2 受电场作用小，能量低于球形场；而 dxy, dxz, dyz 受电场作用较大，能量高于球形场。但显然两组轨道的差别较小。于是其分裂能 Δ_T 比八面体场的 Δ_O 小得多。



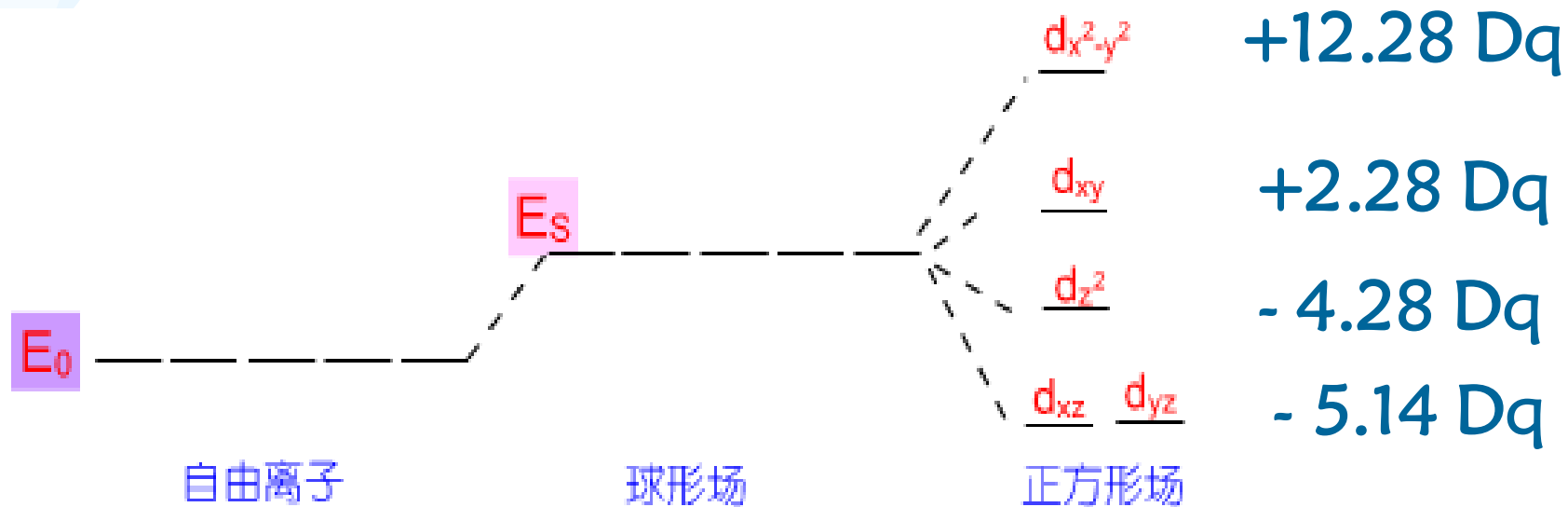
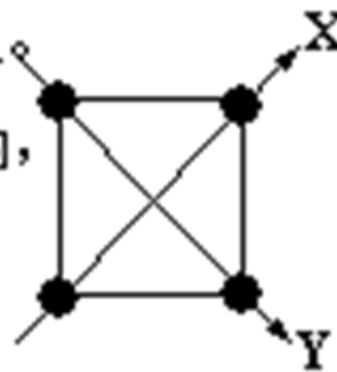
3) 平面正方形场(Square)

$d_{x^2-y^2}$ 能量最高, d_{xy} 次之。

d_{z^2} 波环形波瓣在 xOy 平面内,

列第三层次。最低的是 d_{xz}

和 d_{yz} 。



2、晶体场的分裂能 Δ (只能用于1个d 电子, 且仅占组成配合物的总结合能的5~10%)

Δ 表示分裂后的高能级与低能级之差 ($\Delta_{\text{O}}=10Dq$, $\Delta_{\text{T}}=4.45Dq$, $\Delta_{\text{S}}=17.42Dq$), 可由配离子d 电子在能级中跃迁的吸收光谱计算得到。

以球形场的简并的 d 轨道的能量为零点。根据量子力学, 电场对称性的改变不影响 d 轨道的总能量。因此分裂后, 总的能量仍与球形场的总能量一致, 仍为零。

轨道能量的计算：(eg---d_r, t2g---d_ε)

1) 八面体场

d_r轨道的能量为E d_r, d_ε轨道的能量为E d_ε,

$$E d_r - E d_\epsilon = 10 Dq = \Delta o \quad (1)$$

$$4E d_r + 6E d_\epsilon = 0 \quad (2)$$

解得：

$$E d_r = 6 Dq$$
$$E d_\epsilon = -4 Dq$$

(2) 四面体场

实验测得： $\Delta t = 4/9 \Delta o$

$$\Delta t = 4.45 Dq$$

$$E d_\epsilon - E d_r = \Delta t \quad (1)$$

$$6E d_\epsilon + 4E d_r = 0 \quad (2)$$

解得：

$$E d_\epsilon = 1.78 Dq$$
$$E d_r = -2.67 Dq$$

影响分裂能的因素

- 1) 晶体场的对称性: 平面正方形 ($17.42Dq$) > 八面体 ($10Dq$) > 四面体 ($4.45Dq$)
- 2) 中心离子的电荷数: 中心离子的电荷数越大, 中心与配体距离越近, 作用越强, Δ 大

配合物	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
$\Delta_o(\text{cm}^{-1})$	10,400	13,700

- 3) 中心原子所在的周期数: 第四周期过渡元素的 Δ 小, 五、六周期的 Δ 相对大些。

配合物	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Ir}(\text{NH}_3)_6^{3+}$
	3d	4d	5d
$\Delta_o(\text{cm}^{-1})$	23,000	33,900 铑	49,000 铱

4) 配体的影响:

一般规律是：配位原子 **卤素 < 氧 < 氮 < 碳**，这个顺序称之为“**分光化学序列**”，因为它影响 Δ ，而 Δ 的大小直接影响配合物的光谱。

配合物	CoF_6^{3-}	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$
$\Delta_o(\text{cm}^{-1})$	13,000	18,600	22,900	34,000

$I^- < Br^- (0.76) < Cl^- (0.80) < -SCN < F^- (0.9) \sim \text{尿素}$
 $(0.91) < OH^- \sim -O-N=O^- \text{ 亚硝酸根} < C_2O_4^{2-} (0.98)$
 $< H_2O (1.00) < -NCS^- (1.02) < EDTA^{4-} < \text{吡啶} (1.25)$
 $\sim NH_3 (1.25) < en (1.28) < SO_3^{2-} < \text{联吡啶} (1.33) \sim \text{邻}$
 $\text{二氮菲} < -NO_2^- \text{ 硝基} (1.5) < CN^- (1.5 \sim 3.0)$

(括号内的数值是以 H_2O 的 Δ_o 为1.00时的相对值；**大**
体从 NH_3 开始算作强场))

H_2O 以前的称为弱场；

$H_2O \sim NH_3$ 之间的称为中间场；

NH_3 以后的称为强场

分裂后的 d 轨道中电子的排布：

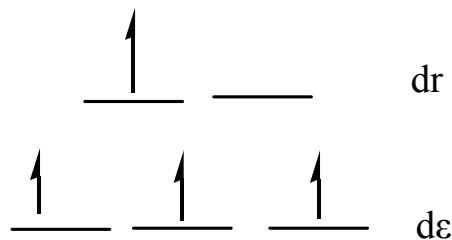
如某过渡金属 d^4 组态，在八面体场中 d 电子的排布有两种方式。究竟如何排列，取决于 p 和 Δ 的大小关系：

若 $\Delta > p$ ，自旋成单电子的数目较低，为低自旋方式。

$d^4: d_{\epsilon}^4 d_r^0$ 若 $\Delta < p$ ，自旋成单电子的数目较

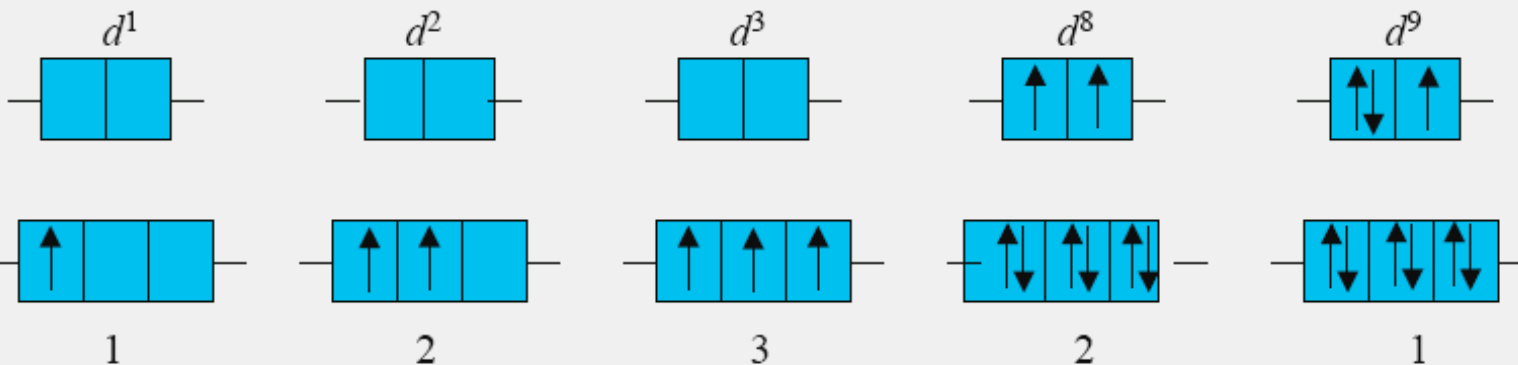
高，为高自旋方式。

$d^4: d_{\epsilon}^3 d_r^1$

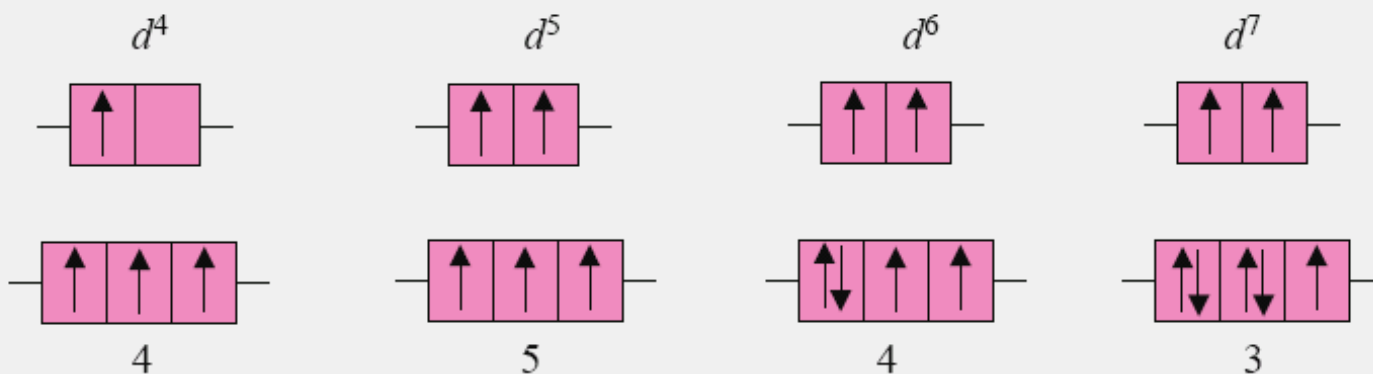


八面体场中电子在 t_{2g} 和 e_g 轨道中的分布

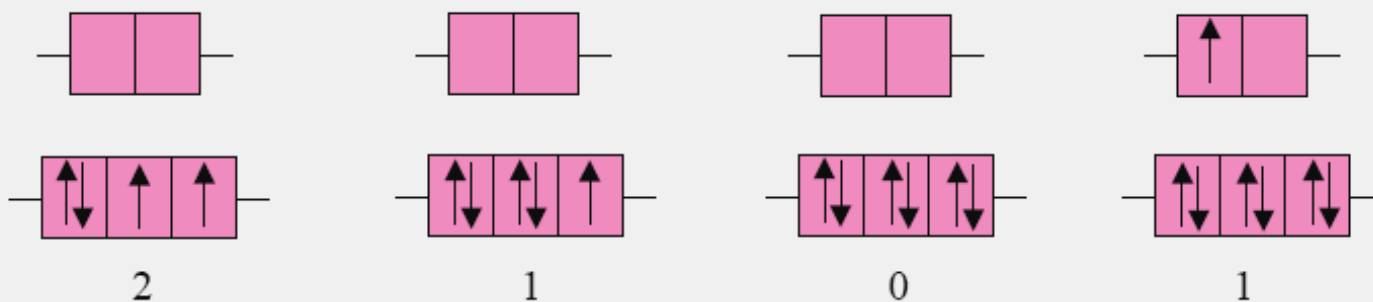
只有一种排列



高自旋



低自旋



从光化学序列中看出 NO_2^- ， CN^- ， CO 等 Δ 大，配位场对中心原子的作用大，称为“**强场**”，常导致 $\Delta > p$ ，取**低自旋方式**；

而 X^- 、 OH^- 、 H_2O 等配位场对中心原子的作用小，称为“**弱场**”，常导致 $\Delta < p$ ，取**高自旋方式**。

具体配合物中， Δ 和 p 的大小是有能量数据的。

因为 $\Delta_t = (4/9)\Delta_o$ 较小， $\Delta_t < p$ ，所以四面体场中基本上全是高自旋，未发现低自旋。

在晶体场理论中， Δ 和 p 的值常用波数的形式给出。波数是波长的倒数，即：

$$1\text{cm}^{-1} = 1.23977 \times 10^{-4} \text{ eV} = 1.986 \times 10^{-23} \text{ J}$$

可见波数越大，波长越小，频率越高。

据 $E = h\nu$ ，则能量越高。

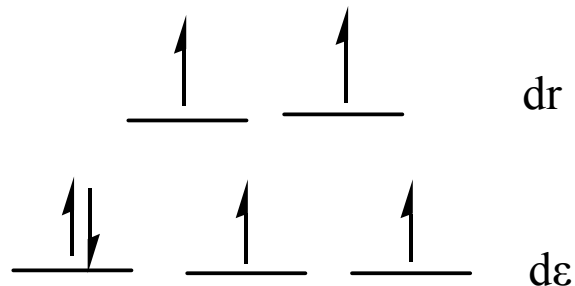
例如： $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中 $\Delta =$

10400cm^{-1} , $p = 15000\text{cm}^{-1}$,

$\text{Fe}^{2+} d^6$ 组态，高自旋，表示为

$(d\gamma)^2(d\varepsilon)^4$ 。

$\Delta < p$,

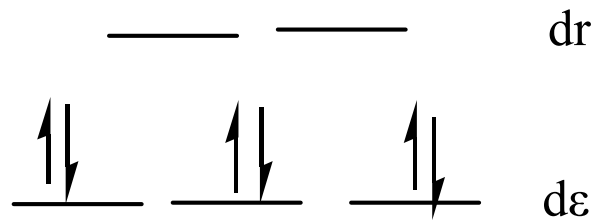


又如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\Delta = 33800$

cm^{-1} , $p = 15000\text{cm}^{-1}$, $\Delta > p$,

$\text{Fe}^{2+} d^6$ 组态低自旋，表示为

$(d\gamma)^0(d\varepsilon)^6$ 。



3. 晶体场稳定化能 (CFSE) :

定义：由于晶体场的作用，d 电子从未分裂的d 轨道进入分裂后的d 轨道引起的总能量的下降值，称为晶体场稳定化能。

该值越大，该配合物越稳定。

设进入d_ε 轨道的电子数为 n，

进入d_γ 轨道的电子数为 m，

则八面体配合物的稳定化能 = $n \times (-4Dq) + m \times 6Dq$

(严格的讲应考虑成对能：= $(-4n+6m)Dq + xP$)

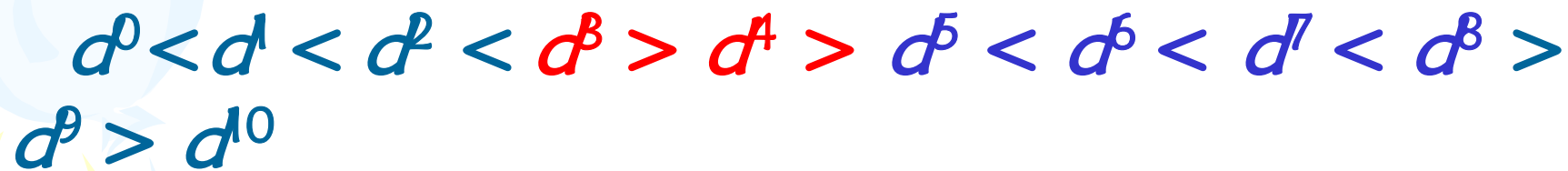
晶体场中过渡金属离子的稳定化能(Dq)

d^n	弱 场			强 场		
	八面体	四面体	平面正方形	八面体	四面体	平面正方形
d^0	0	0	0	0	0	0
d^1	4	2.67	5.14	4	2.67	5.14
d^2	8	5.34	10.28	8	5.34	10.28
d^3	12	3.56	14.56	12	8.01	14.56
d^4	6	1.78	12.28	16	10.68	19.70
d^5	0	0	0	20	8.90	24.84
d^6	4	2.67	5.34	24	6.12	29.12
d^7	8	5.34	10.28	18	5.34	26.84
d^8	12	3.56	14.56	12	3.56	24.56
d^9	6	1.78	12.28	6	1.78	12.28
d^{10}	0	0	0	0	0	0

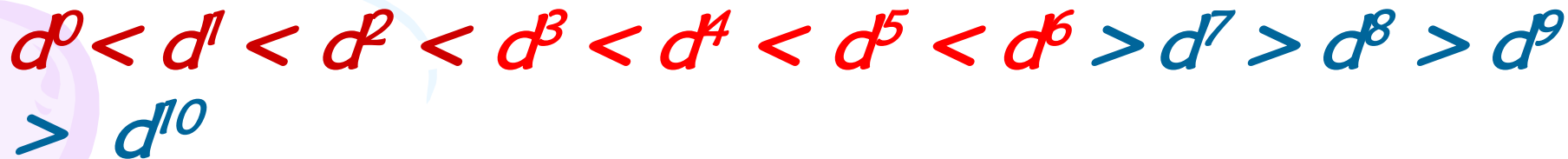
4、晶体场理论的应用

1) 配合物的稳定性(根据晶体场稳定化能判断)

例:在弱场中,同一配体的高自旋配合物稳定性顺序



强场下: 同一配体的低自旋配合物稳定性顺序为:





讨论配合物的稳定性时：

- ★ 中心体与配位体间的键的强度(主要因素)
- ★ CFSE



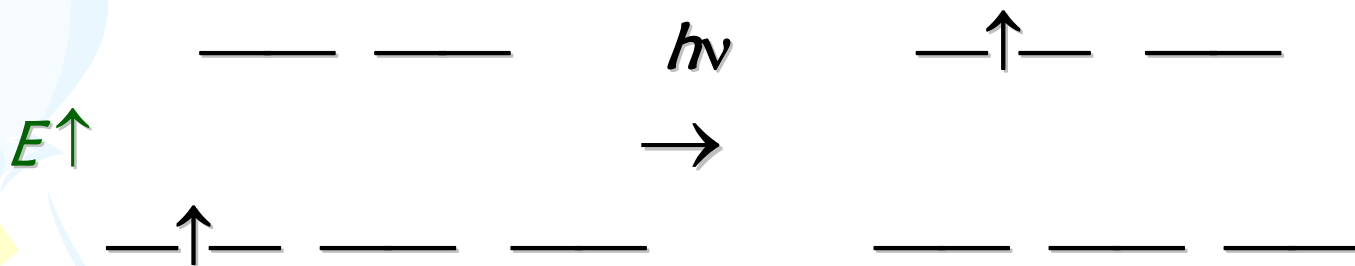
2) 说明配合物的颜色:

由于晶体场的影响, d 轨道发生分裂, 对于 d 轨道含有电子的 (除 d^0 , d^{10}) 离子, 电子可以吸收能量在 $d\gamma$ 和 $d\varepsilon$ 轨道之间发生 d-d 跃迁, 吸收的能量等于分裂能 Δ , 一般在 $10000 \sim 30000\text{cm}^{-1}$ 之间, 包括全部可见光, 因而能显色。

自然光照射物质, 可见部分全通过则无色透明; 全反射为白色; 全吸收显黑色。当部分波长的可见光被吸收, 而其余波长 (即与被吸收的光互补) 的光通过或反射出来, 则形成颜色。这就是吸收光谱的显色原理。

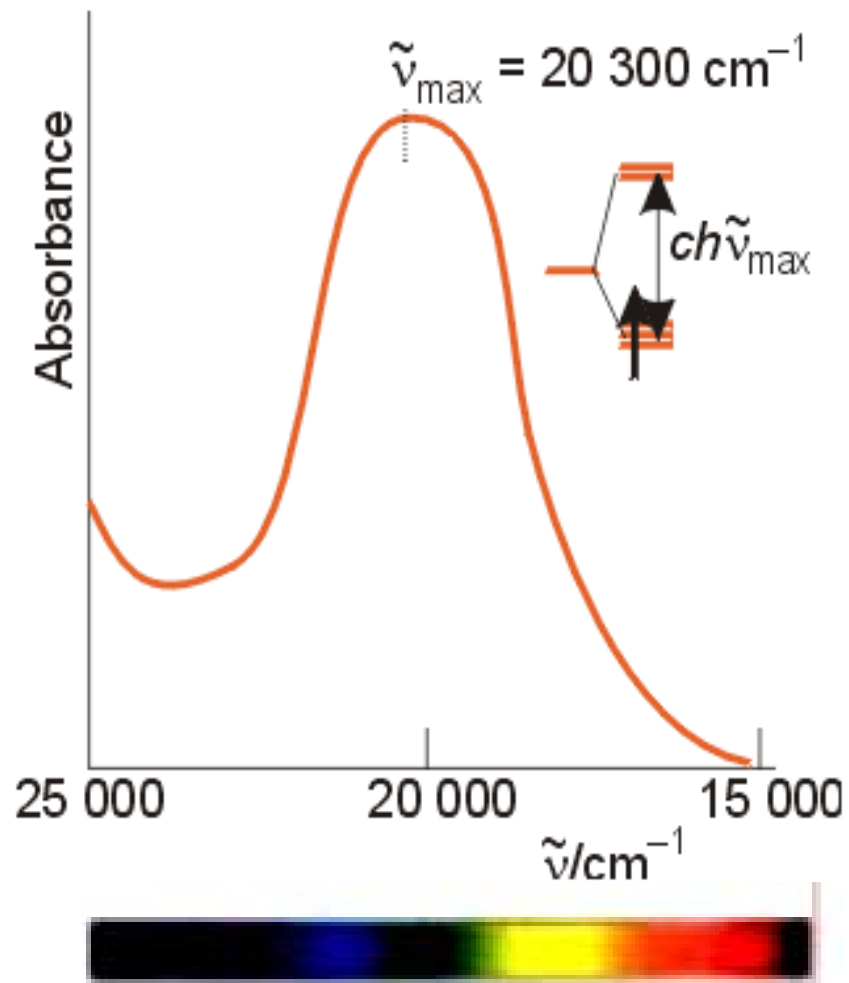
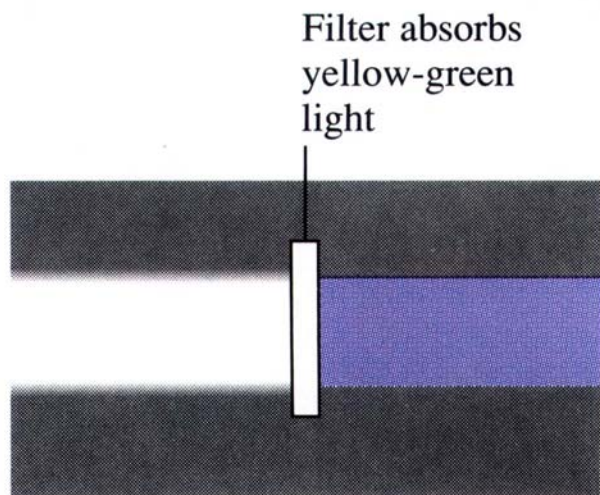
例2: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

吸收光 $\lambda \sim 500 \text{ nm}$, 发生 $d-d$ 跃迁 ($d_\epsilon^1 \rightarrow d_r^1$) ,
显互补色 (紫红色) .



可见光波长互补关系与物质的颜色

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的吸收光谱图



各种波长的光之互补关系简示如下:

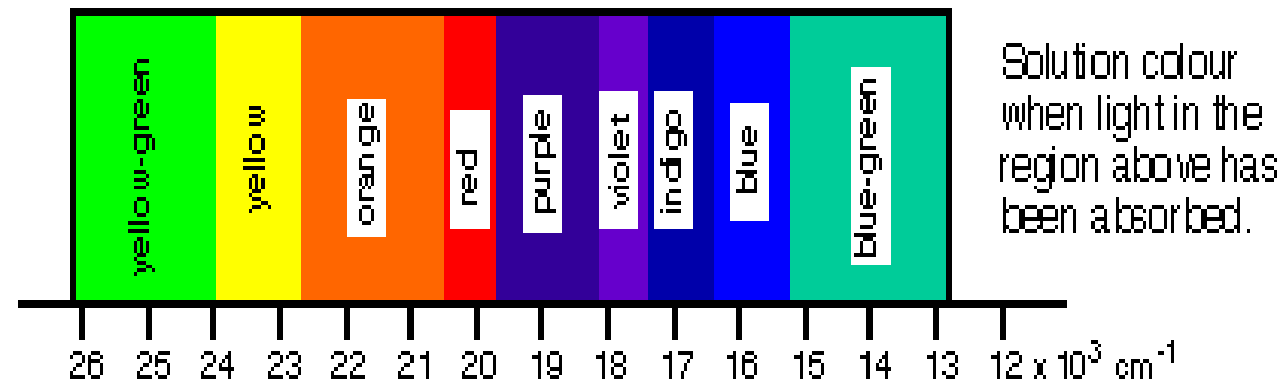
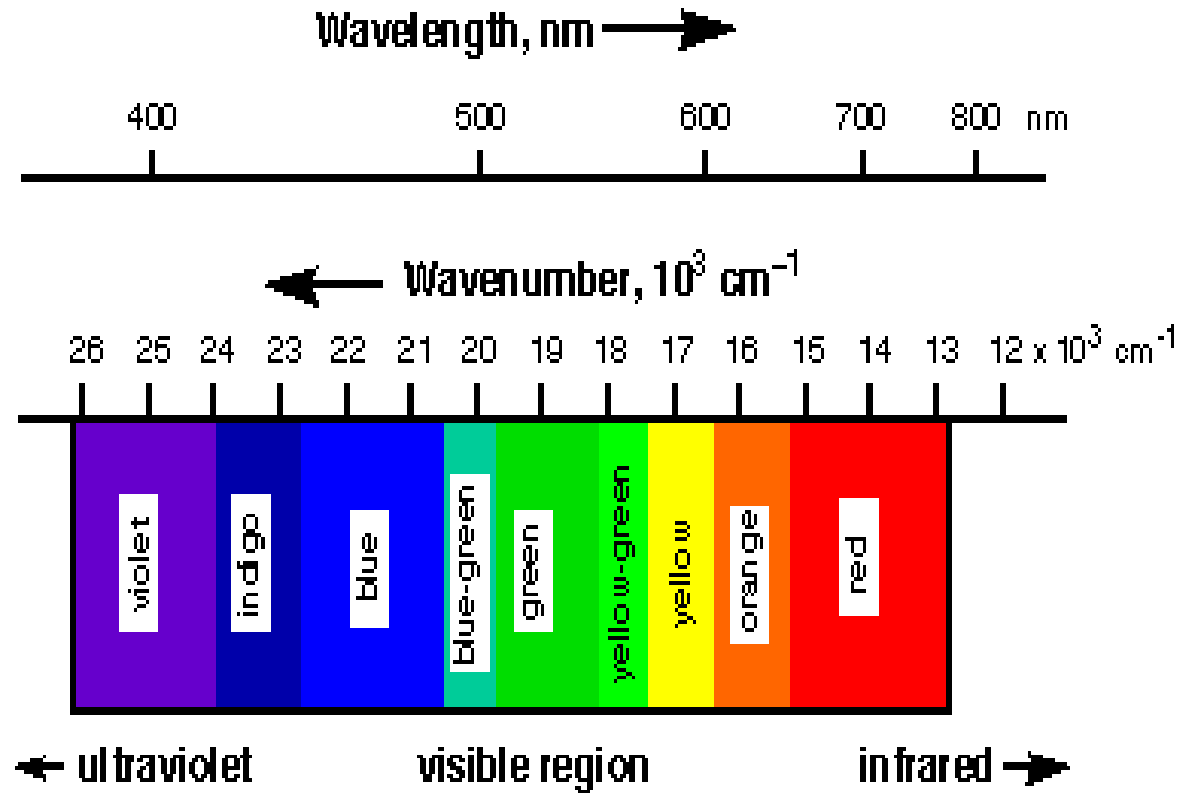


表11-3 物质颜色与吸收光颜色的关系

物质颜色	吸收光颜色	吸收波长范围 (nm)
黄绿色	紫色	400-425
黄色	深蓝色	425-450
橙黄色	蓝色	450-480
橙色	绿蓝色	480-490
红色	蓝绿色	490-500
紫红色	绿色	500-530
紫色	黄绿色	530-560
深蓝色	橙黄色	560-600
绿蓝色	橙色	600-640
蓝绿色	红色	640-750

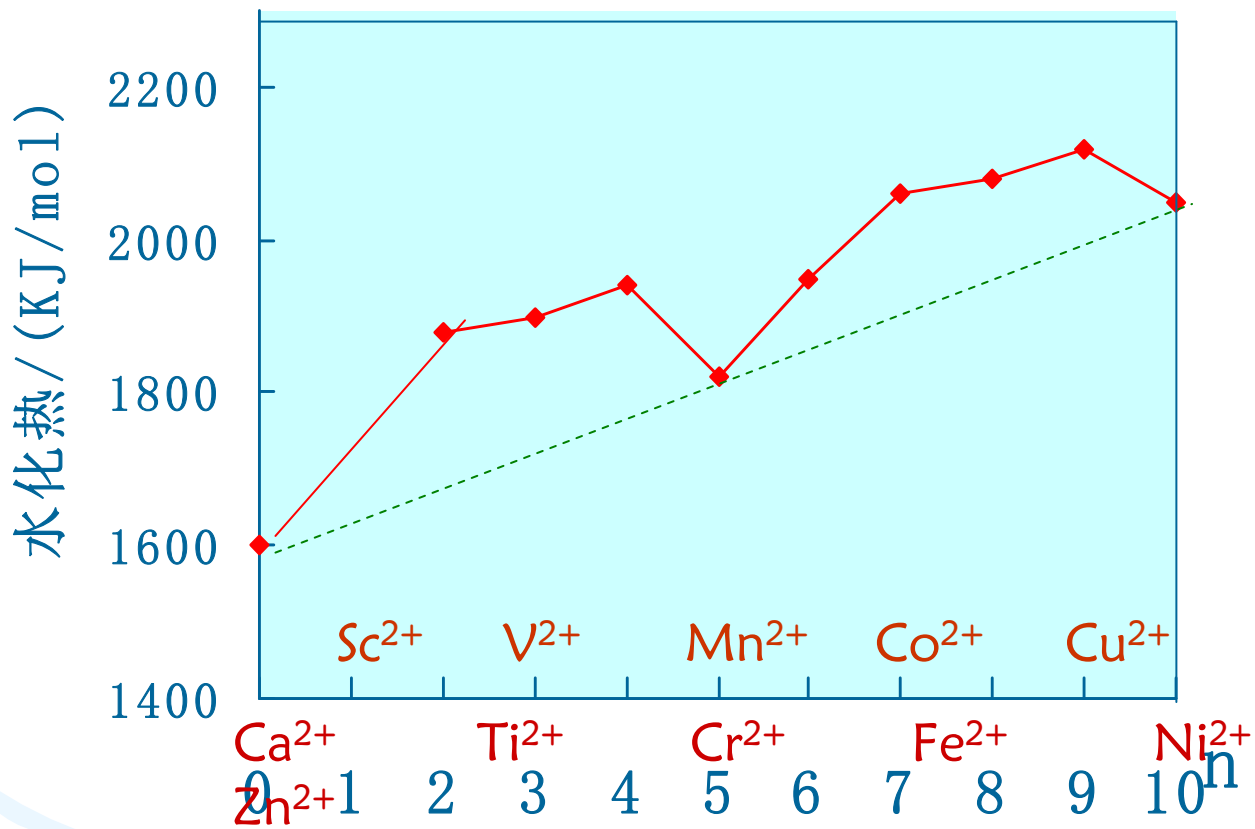


(3)说明配合物的磁性:

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

4) 水合能偏差的校正

第一过渡元素 M^{n+} 的水合热的绝对值 $|\Delta H|$ 对 M^{n+} 的d电子数作图。根据热力学对水合热的计算，随d电子数的增加， $|\Delta H|$ 应逐渐增加，得一平缓上升的直线，因为随着核电荷的增加，3d层逐渐收缩变小，放出的水合能就越大。如图中虚线所示。但依实验数据作图，却得双峰曲线。如果在 $|\Delta H|$ 的值上，分别加上CFSE的值进行修正： d^0 、 d^5 、 d^{10} 仍在线上， d^3 、 d^8 为两峰值，得双峰曲线。



第一系列过渡金属离子 (M²⁺) 的水化热

这一事实说明了 CFSE 的存在。

晶体场稳定化能在数值上远远小于配位键的键能，因此运用晶体场稳定化能解释问题是很有限制的。配位键的键能，才是配位化合物中占据主导地位的能量。将 CFSE 的作用夸大，与化学键的能量相提并论，用 CFSE 解释一切，是片面的，不可取的。

晶体场理论的优缺点：

a.能说明配合物颜色

b.考虑d轨道分裂，解释磁性

c.不能解释光谱化学序列

d.晶体场理论只考虑离子间相互作用力，不考虑共价，难解释非离子化合物，如： $\text{Ni}(\text{CO})_4$

8.5 配位解离平衡

1、配位解离平衡和平衡常数

将氨水加入到硫酸铜溶液中，有 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 生成，

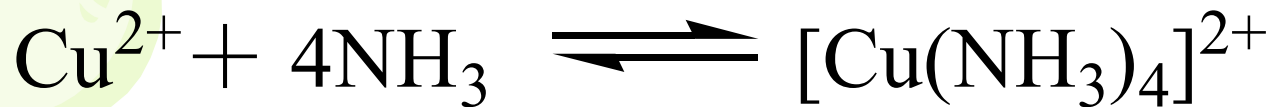


在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液中加入 Na_2S 溶液，有黑色 CuS 沉淀生成，说明溶液中有 Cu^{2+} 存在，即



因此溶液中存在配位解离平衡：





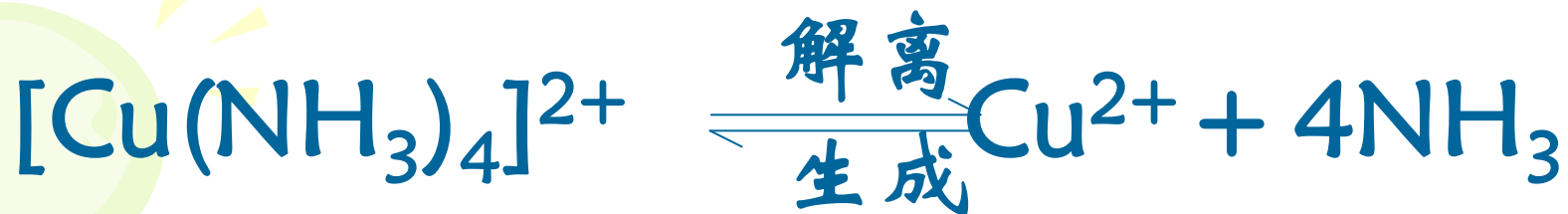
$$K^\ominus = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]/c^\ominus}{\{[\text{Cu}^{2+}]/c^\ominus\} \{[\text{NH}_3]/c^\ominus\}^4} \quad \left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4} \right)$$

$= \beta_4^\ominus$ 称为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的标准累积稳定常数

或标准总稳定常数也可用 K 表示。

该数值越大，表示形成配离子的倾向越大，此配合物越稳定。

β^\ominus 的倒数表示累积不稳定常数或配合物的解离常数。



$$K_d^\ominus = K_{\text{不稳}}^\ominus = \frac{\{c(\text{Cu}^{2+})/c^\ominus\}\{c(\text{NH}_3)/c^\ominus\}^4}{\{c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/c^\ominus\}}$$

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

$$K_f^\ominus = \frac{1}{K_d^\ominus} = 10^{13.32}$$

K_f^\ominus 值越大

K_d^\ominus 值越小

} 配离子越稳定



配合物的稳定常数都是用实验方法测定的。

在用稳定常数比较配离子的稳定性时，只有同种类型的配离子才能直接比较，不同类型的配离子要通过计算的方法才能得出结论。

比较配合物的稳定性，例如：

对于同一种类型的配合物，可以直接用K大小比较配合物稳定性



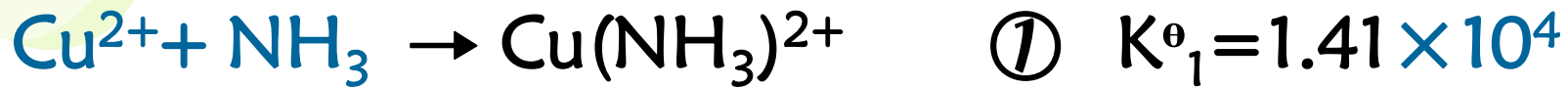
所以， $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 稳定

不同类型的配合物



不能比较，必须计算水溶液中 Cu^{2+} 浓度大小来比较哪一种稳定。

配离子(如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$)的生成是分步进行的。

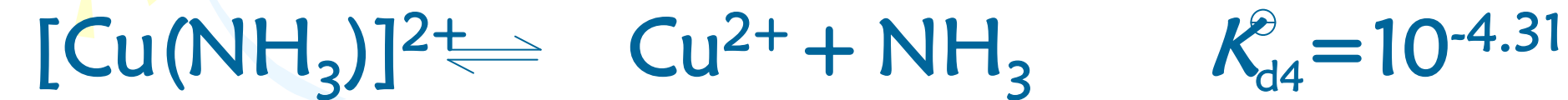


K^\ominus_1 、 K^\ominus_2 、 K^\ominus_3 、 K^\ominus_4 称为**逐级稳定常数**。

反应(1)最易进行，反应(2)中的 NH_3 受到第一个 NH_3 的斥力，同时也有空间位阻，故难些，(3)、(4)更难些。这可以从 $K^\ominus_1 > K^\ominus_2 > K^\ominus_3 > K^\ominus_4$ 看出。

K^\ominus_n 逐级减小，尤其是带电荷的配体。

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 在溶液中是**分步解离**的



$$\begin{aligned}
 & \text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} \\
 \beta_2^\theta &= \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] / c^\ominus}{\{[\text{Cu}^{2+}] / c^\ominus\} \{[\text{NH}_3] / c^\ominus\}^2} \\
 &= \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} \\
 &= K_2^\theta K_1^\theta
 \end{aligned}$$

累积稳定常数 $\beta_n^\theta = K_1^\theta K_2^\theta \dots K_n^\theta$

(n 表示配离子中的配体数)

同样，累积不稳定常数等于逐级不稳定常数的积。

例 将 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液和 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等体积混合，求平衡后体系中的 $[\text{Ag}^+]$ 。

解：



混合后： $[\text{Ag}^+] = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $[\text{NH}_3] = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

假设 $[\text{Ag}^+]$ 全部与 NH_3 反应形成配合物

而消耗 NH_3 的浓度为 $0.1 \times 2 = 0.2$ ，

设平衡时 $[\text{Ag}^+] = x$ ，



初始

0.80

0.10

平衡

x

$0.80 + 2x$

$$0.10 - x \frac{0.10 - x}{x(0.80 + 2x)} = \beta_{\text{稳}}$$

例：在25ml 0.050mol.L⁻¹的AgNO₃溶液中先后加入50ml 2.5mol.L⁻¹的氨水和25ml 0.05mol.L⁻¹的NaCl溶液,问能否阻止AgCl沉淀下来?

解：混合后,反应前:

$$[\text{Ag}^+] = 0.05 \times 25 / 100 = 0.013 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 2.5 \times 50 / 100 = 1.3 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.05 \times 25 / 100 = 0.013 \text{ M}$$



$$X \quad 1.3 - 0.013 \times 2 + 2x) \quad 0.013$$

$$X = 5.4 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 5.4 \times 10^{-10} \times 0.013 = 7.0 \times 10^{-12} < K_{sp}$$

没有AgCl沉淀.

根据Lewis酸碱理论，配体给出电子都是碱，但强度各不相同。容易与 H^+ 结合，从而降低配体的浓度 $[\text{L}]$ ，使配合物稳定性减小，解离程度增大，称为**配体的酸效应**。

而大多数过渡金属离子在水溶液中，都有明显的水解作用，易和 OH^- 结合，从而降低了金属离子的浓度 $[\text{M}^{n+}]$ ，也使得配合物解离程度增大，称为**金属离子的水解效应**。

通常以酸效应为主。具体由配体的碱性、金属氢氧化物的溶度积和配离子的稳定常数共同决定哪一个变化为主，以及配离子可以稳定存在的溶液酸度。



$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^4}{[\text{CuCl}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{OH}^-]^2}{\frac{[\text{CuCl}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^4 [\text{Cu}^{2+}]} \times ([\text{OH}^-]^2 [\text{Cu}^{2+}])}$$
$$= \frac{K_w^2}{K_{\text{稳}, \text{CuCl}_4^{2-}} \times K_{\text{sp}, \text{Cu}(\text{OH})_2}}$$

$$K_{\text{稳}} = 1.59 \times 10^5 \quad ; \quad K_{\text{sp}} = 2.2 \times 10^{-20} \quad ;$$

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad \text{则} \quad K = 2.86 \times 10^{-14}$$

可见 CuCl_4^{2-} 不易发生水解。



假如 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuCl}_4^{2-}$ 在 $\text{pH} = 4$ 时有 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 发生水解，则：

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^4}{[\text{CuCl}_4^{2-}]} = \frac{(1.0 \times 10^{-4})^2 \times (4x)^4}{0.1 - x} = 2.86 \times 10^{-14}$$

$$x = 5.75 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

若 CuCl_4^{2-} 完全解离，即平衡时溶液中

$$[\text{CuCl}_4^{2-}] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{Cl}^-] = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^4}{[\text{CuCl}_4^{2-}]} = \frac{y^2 \times (0.4)^4}{1.0 \times 10^{-5}} = 2.86 \times 10^{-14}$$

$$y = 3.34 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.5$$

当 $\text{pH} < 4$ 时， CuCl_4^{2-} 可以稳定存在，随着 pH 值增加， CuCl_4^{2-} 逐渐解离，当 $\text{pH} > 8.5$ 时， CuCl_4^{2-} 完全解离。

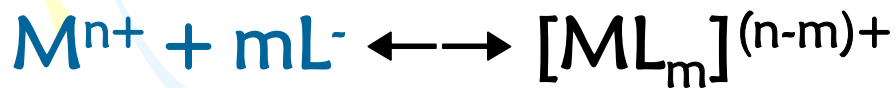
2、配位解离平衡和氧化还原平衡

配合物的形成使金属离子 M^{n+} (水合配离子)的浓度发生变化, 进而影响其电极电势。

金属的基本电极反应: $M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$

根据能斯特方程: $\phi = \phi^\ominus + (0.059/n) \lg[M^{n+}]$

由于加入配合剂 L, M^{n+} 形成配离子:



使得 $[M^{n+}]$ 降低, 使 ϕ 值变小。 $K_{\text{稳}}$ 越大, $[M^{n+}]$ 降低越多, ϕ 值越小, 相应氧化性越弱。

配离子的形成对 M^{n+} (氧化型) 起了稳定作用。

一般讲：氧化型 + $ne^- \rightarrow$ 还原型，

若氧化型被络合， ϕ 值减小；

还原型被络合， ϕ 值增大。

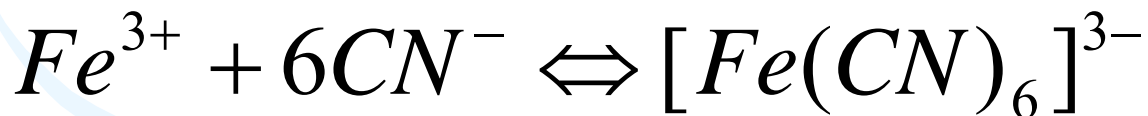
若氧化型和还原型同时被络合，则计算更复杂些。

例：在反应 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ 中加入 CN^- ，
可否发生 $2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}_2$

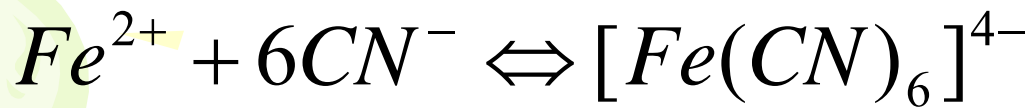
解：从标准电极电势可知 $\phi^\ominus (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54\text{V}$

$\phi^\ominus (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$,

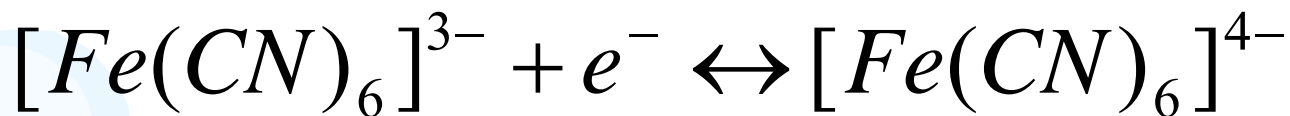
所以反应 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ 可以自发
从左向右进行。



$$\beta_{6\text{稳}}^\ominus = \frac{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6} = 10^{42}$$



$$\beta_{6\text{稳}}^{\circ} = \frac{\{[Fe(CN)_6]^{4-}\}}{[Fe^{2+}][CN^{-}]^6} = 10^{35}$$



把 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 的标准电极电势当作
 Fe^{3+}/Fe^{2+} 在非标准态时的电极电势。

$$\varphi_{(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})} = \varphi_{(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})}$$

$$= 0.77 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= 0.77 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{10^{35}}{10^{42}} = 0.36\text{V}$$

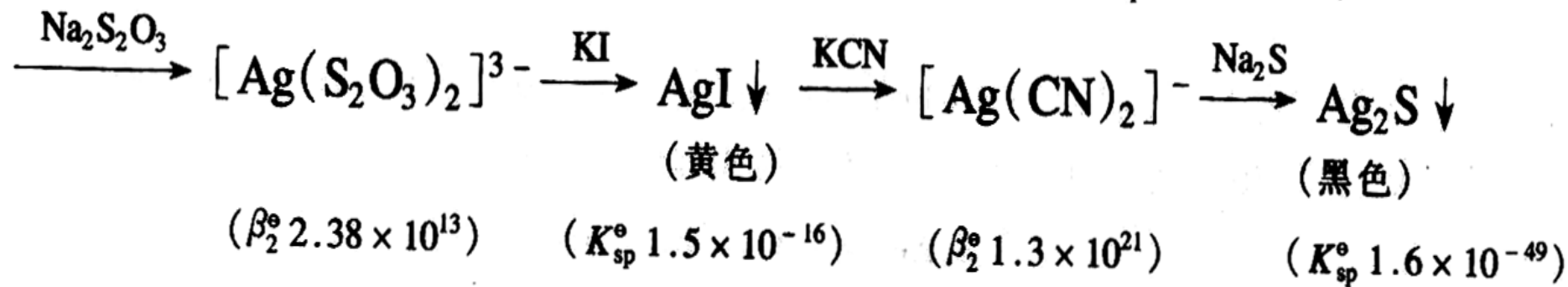
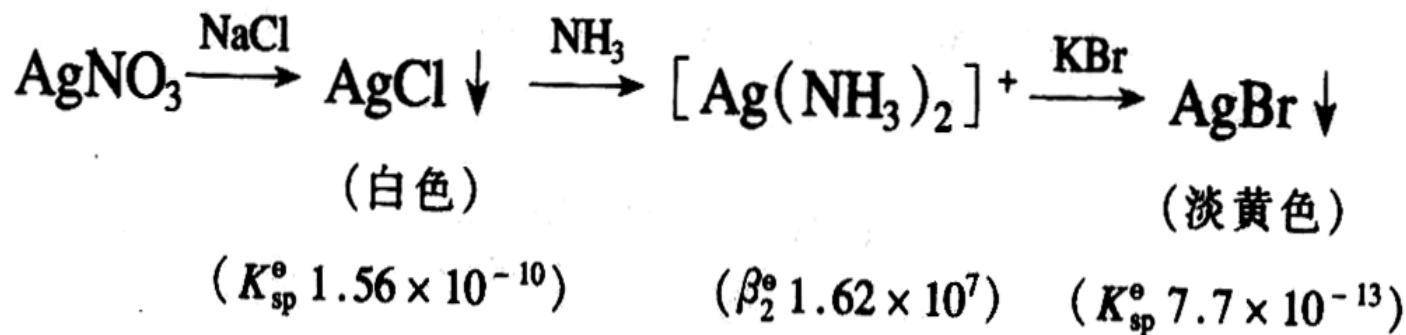
标准态时： $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

由于 $0.36\text{V} < 0.54\text{V}$ ，所以

$2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}_2$ 不能正向进行。

3、配位解离平衡和沉淀溶解平衡

配位解离平衡和沉淀溶解平衡，可看作是沉淀剂和配位剂共同争夺金属离子的过程。配合物的 $\beta^{\circ}_{\text{稳}}$ 越大，或者沉淀物的 K°_{sp} 越大，则沉淀越容易被配合所溶解。



例：计算 AgCl 在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中的溶解度。

已知 $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = 1.6 \times 10^{-10}$,

$K_{\text{稳}}^{\ominus}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.6 \times 10^7$

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

$$K^{\ominus} = \frac{([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \cdot c(\text{Cl}^-)] / \{c^{\ominus}\}^2}{\{c(\text{NH}_3)/c^{\ominus}\}^2} \times \frac{c(\text{Ag}^+)/c^{\ominus}}{c(\text{Ag}^+)/c^{\ominus}}$$
$$= K_{\text{f}}^{\ominus} \cdot K_{\text{sp}}^{\ominus}$$

虽然 K 不是很大，但 NH_3 浓度足够大。

假设全部转化位 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = x, \quad [\text{NH}_3]_{\text{消耗}} = 2x,$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{平衡}} = 6 - 2x$$



平衡浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$6 - 2x$		x		x
--------------------------------------	----------	--	-----	--	-----

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{x^2}{(6 - 2x)^2} = 2.56 \times 10^{-3}$$

解得: $x = 0.28 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

(AgCl在水中的溶解度 = $\sqrt{K_{sp}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

例 向 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中加入 KCN, 通过计算判断 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 能否转化为 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$?



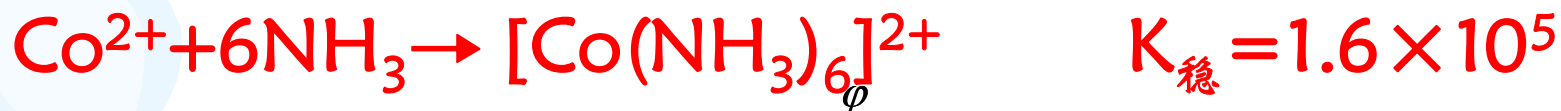
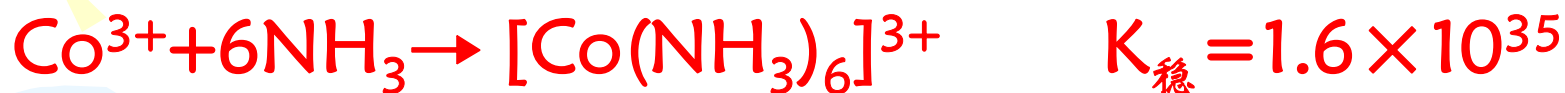
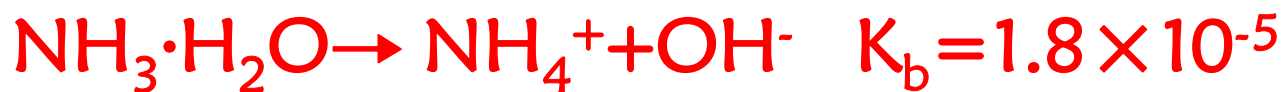
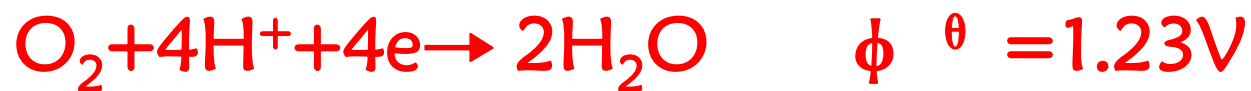
$$K^\ominus = \frac{\alpha\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \} \cdot \{c(\text{NH}_3)\}^2}{\alpha\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \} \cdot \{c(\text{CN}^-)\}^2} \times \frac{c(\text{Ag}^+)/c}{c(\text{Ag}^+)/c}$$

$$= \frac{K_f^\ominus\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \}}{K_f^\ominus\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \}} = \frac{1.26 \times 10^{21}}{1.12 \times 10^7} = 1.12 \times 10^{14}$$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 能转化为 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, 并转化完全。

判断配离子之间的转化

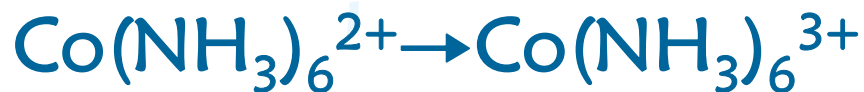
向着生成更稳定的配离子方向进行



判断：(1) 溶液中 $[\text{H}^+] = 1.0 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ，空气

$P_{\text{O}_2} = 20.26 \text{kPa}$ ，能够将 Co^{2+} 氧化 $\rightarrow \text{Co}^{3+}$

(2) 设 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 $1.0 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ，空气能否将



$$(1). E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\theta_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + (0.0592/4) \lg(p_{\text{O}_2}/p^\theta) \cdot [\text{H}^+]^4 \\ = 1.23 + (0.0592/4) \lg(20.26/101.325) = 1.22\text{V}$$



$$E = E_{(+)} - E_{(-)} = 1.22 - 1.82 < 0$$

∴ 反应不能正向进行, 空气中 O_2 不能氧化 Co^{2+}

$$(2). \phi^\theta_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}} \\ = \phi^\theta_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} + (0.0592/1) \lg(K_{\text{稳}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]/K_{\text{稳}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]) \\ = 0.044(\text{V})$$



$$C/K_b > 400 \quad \therefore [\text{OH}^-] \sqrt{K_b \times C} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 1.0} = 4.2 \times 10^{-3}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + 0.0592/4 \lg(p_{\text{O}_2}/p) \cdot [\text{H}^+]^4$$
$$= 1.23 + (0.0592/4) \lg(20.26/101.325) \times (2.4 \times 10^{-12})^4 = 0.533\text{V}, \text{ 对于反应:}$$



$$E = E_{(+)} - E_{(-)} = 0.533 - 0.044 > 0$$

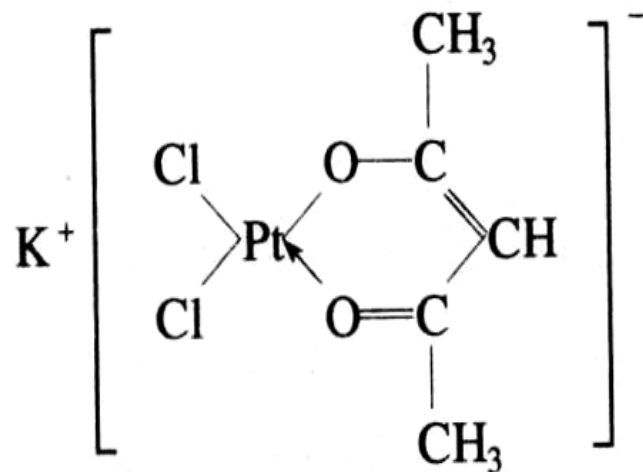
∴ 反应正向进行，空气中 O_2 能氧化 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

8.6 螯合物的稳定性

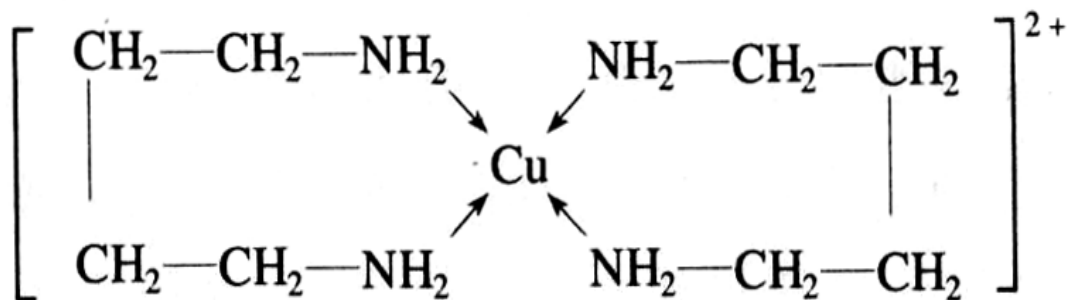
(1) 螯合物的同一配体必须含有两个或两个以上能给出电子对的配位原子，常见的配位原子有 N, O, S。

(2) 螯合物的同一配体中配位原子之间应间隔两个或三个其它原子，这样才能形成稳定的五员环或六员环的螯合物。

三员环因张力太大一般难以形成；一些无机含氧酸 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等可与某些金属离子螯合成四员环，但稳定性很差；七员环或八员环的二胺型螯合物一般在酒精溶液中才能制成，在水溶液中不稳定。

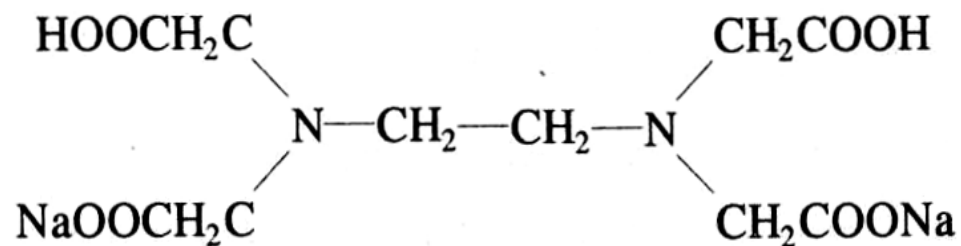


乙酰丙酮基



1,4-丁二胺合铜(II)

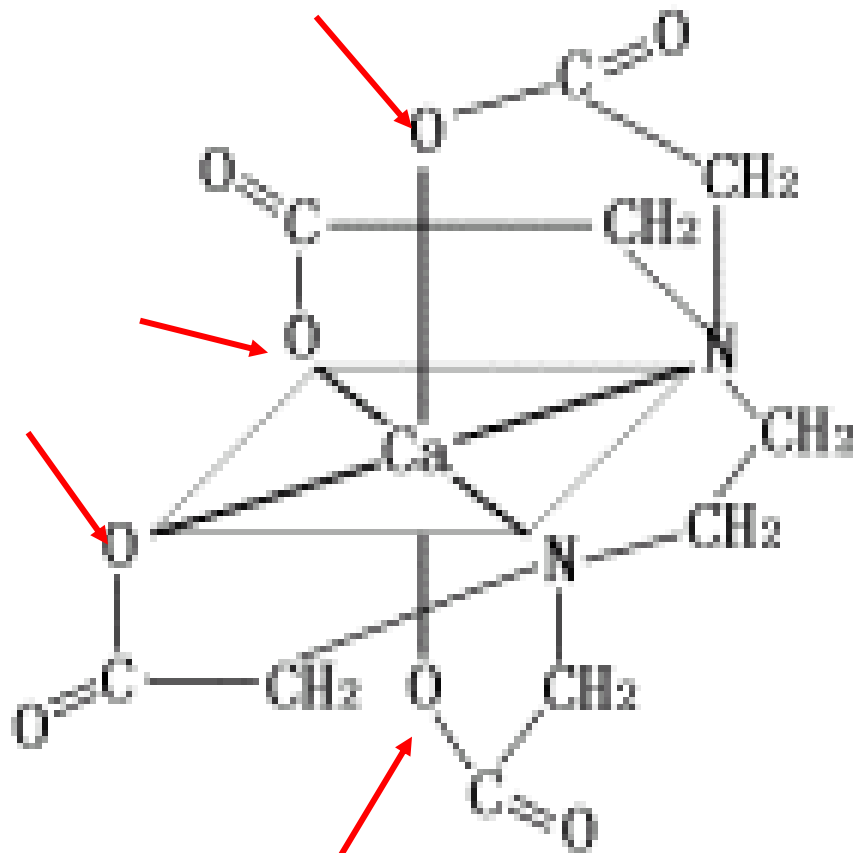
最常用的螯合剂是乙二胺四乙酸钠（EDTA二钠盐）：



EDTA二钠盐

四个给出电子对的氧原子（不是羰基上的氧原子）和二个给出电子对的氮原子，可与绝大多数金属离子形成稳定的螯合物。

如 Ca^{2+} 和 Y^{4-} 螯合时形成5个五员环。



羟基O

螯合环中若双键增加，则配合物的稳定性增加。

如叶绿素、血红蛋白、酞菁染料等卟啉类配合物显著稳定，在于形成了带双键的六员环。

螯合物可以是不带电荷的中性分子，也可以是带电的配离子。前者易溶于有机溶剂，后者易溶于水。

螯合物获得特殊稳定性的热力学原因:



在从简单配合物向螯合物转变过程中，由反应前的两个分子生成产物的3个分子，即螯合物的成环作用，使体系的反应熵加大了。

成环后体系分子数增多而引起的熵增加，增强了螯合物的稳定性，因此螯合效应的实质是一种熵增加效应。

螯合物的稳定性也和 $\Delta_r H$ 有关：

$$\text{如 } \lg \beta \{ \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} \} = 7.87,$$

$$\Delta_r H \{ \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} \} = - 50.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\lg \beta \{ \text{Cu}(\text{en})^{2+} \} = 11.02$$

$$\Delta_r H \{ \text{Cu}(\text{en})^{2+} \} = - 61.2 \text{ kJ/mol}$$

因为 Cu^{2+} 为 d^9 电子构型，在晶体场中的稳定化能不能忽略，由于分光化学序 $\text{en} > \text{NH}_3$ ，所以 $\{ \text{Cu}(\text{en})^{2+} \}$ 比 $\{ \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} \}$ 稳定化能大，因此 $\{ \text{Cu}(\text{en})^{2+} \}$ 的 $\Delta_r H^\circ$ 负值较大。

螯合物的稳定性也和螯合环的大小有关：

如中心离子为 Ca^{2+} ,

配体为： $(-\text{OOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$

$n=2$, $\lg \beta^\circ_1=10.57$ (即EDTA, 5个五元环)

$n=3$, $\lg \beta^\circ_1=7.1$ (4个五元环, 1个六元环)

$n=4$, $\lg \beta^\circ_1=5.0$ (4个五元环, 1个七元环)

$n=5$, $\lg \beta^\circ_1=4.6$ (4个五元环, 1个八元环)

因此随着 n 的增加, β°_1 的数值递减。

可见五元环最稳定, 因为此时环的空间张力最小。

8.7* 配体对中心原子的影响和配体反应性

配体对中心原子的影响：

1) 中心原子呈现的颜色： Cu^{2+} 没有颜色，而

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 显出蓝色；

2) 盐类的溶解度： AgCl 白色沉淀在水中溶解度很小，

加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后变成可溶的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

3) 氧化态的稳定性： Pb^{4+} 不稳定，但形成 $[\text{PbCl}_6]^{2-}$

就能保持 +4 价的铅； Co^{3+} 除 CoF_3 外很难存在，

但形成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 后就相当稳定。

配体反应性：中心原子对配体反应性质的影响。

1) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中的 Al^{3+} 电荷较高，半径又小，能吸引 H_2O 中氧的电子云，使 H_2O 中 $\text{O}-\text{H}$ 键断裂，放出 H^+ ，显酸性，并能继续进行且聚合成多核配合物。

2) 氰化物的毒性因结合的金属不同而不同，如 Na 和 K 的氰化物剧毒，而 $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Pt}(\text{IV})$ 等毒性小或者无毒。

3) KMnO_4 和 EDTA 的反应相当快，但加入 Cr^{3+} 或 Bi^{3+} 后，与 EDTA 形成稳定的螯合物，使得 KMnO_4 和 EDTA 的反应不易进行，反应变慢。

配体反应性在配位催化、有机合成和药物化学等方面越来越显示出重要作用，成为国际研究的一个热点。

8.8 配合物在生物、医药等方面的应用

生物体内， 血红素 —— Fe 的配合物

(与呼吸作用密切相关)

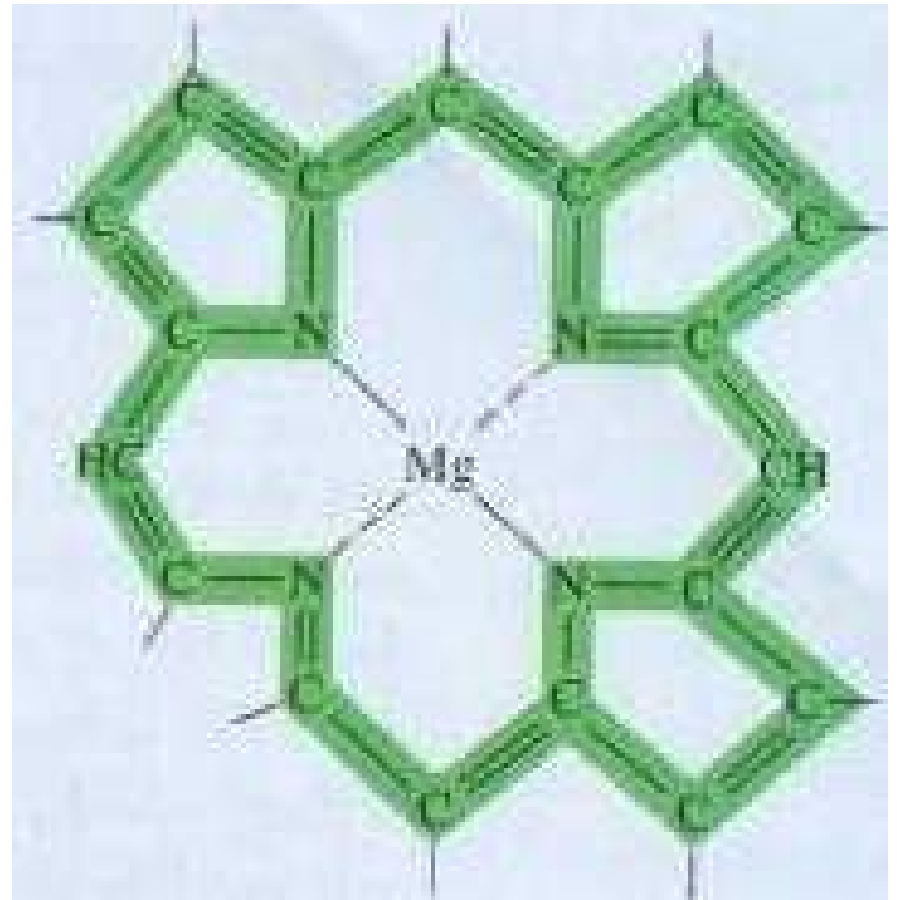
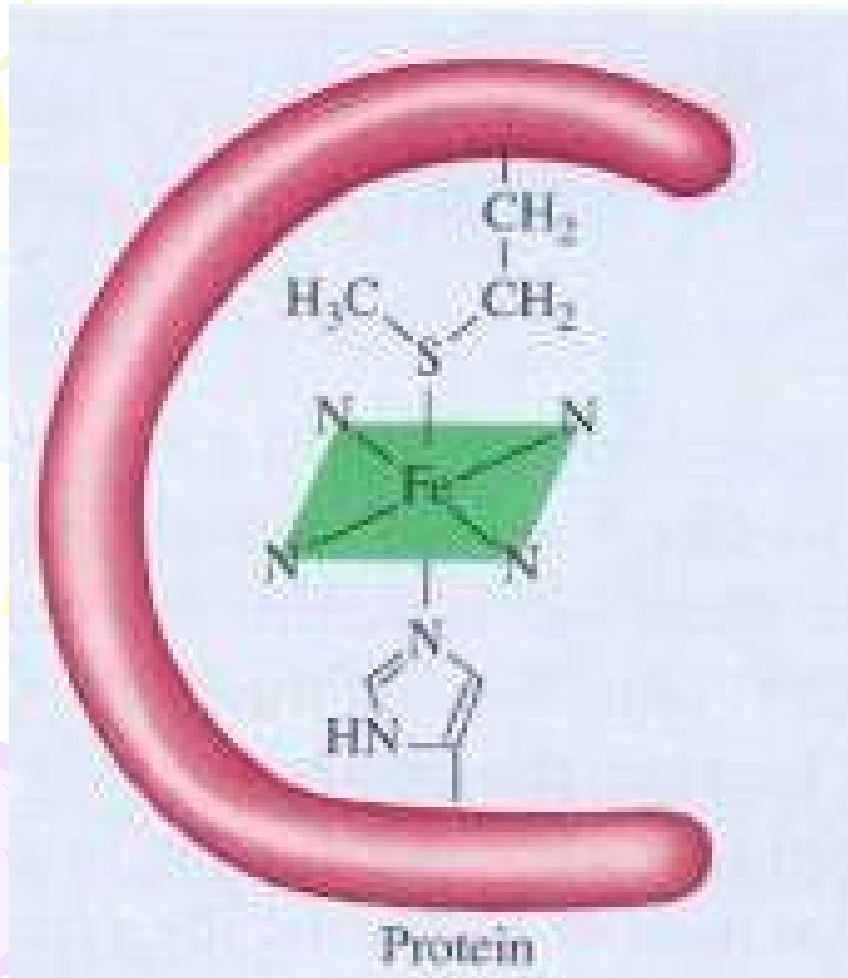
叶绿素 —— Mg 的配合物

(植物光合作用中的催化剂)

维生素 B₁₂ —— Co 的配合物

固氮酶 —— Fe 蛋白 (5万) 和 Mo 蛋白

(相对分子质量27万)



医药上:

1) 配位剂与细菌生存所需的金属离子结合成稳定的配合物, 使细菌不能繁殖和生存。

如可用氨羧配位剂去除易引起肾上腺素、维生素C等药物变质的微量金属离子。

2) 二巯基丙醇(BAL)可与As, Hg以及一些重金属形成稳定配合物而解毒。

D-青霉胺有O, N, S三种配位原子, 是Hg, Pb及重金属的解毒药, 且毒性小。

枸橼(音gou yuan)酸钠与 Pb^{2+} 形成稳定配合物，防治职业性铅中毒，可迅速减轻症状，并促进体内铅的排出，并能改善贫血，有助于恢复健康。

$[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$ 中的 Ca^{2+} 可被 Pb^{2+} 取代成无毒的可溶性配合物 $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$ ，经肾脏排出体外，从而达到治疗职业性铅中毒的目的。

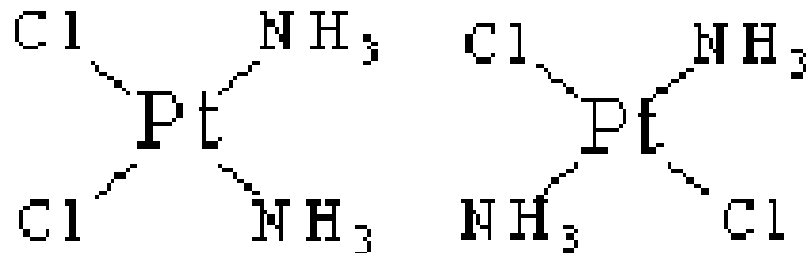
3) 枸橼酸钠与血液中 Ca^{2+} 配位，可避免血液的凝结，是常用的血液抗凝剂。

4) 缺铁病人补铁的枸橼酸铁铵，治疗血吸虫病的酒石酸锑钾，治疗糖尿病的锌的配合物胰岛素，都是配合物。

5) 顺式二氯二氨合铂(II)能有选择地结合脱氧核

糖核酸 (DNA), 阻碍细胞分裂, 表现出良好的抗

癌活性。反式的则无药效。



顺式

反式

镉(Cd)在体内的积聚是患肾性高血压的重要原因, 体

内缺铬(Cr)和铜与患动脉粥样硬化有关。

因此合成高效配合药物将是治疗高血压, 心血管症等

常见病和多发病的有效途径之一。

工业上:

如染料、颜料、湿法冶金、电镀、金属防腐、金属分析和分离、硬水软化等

1) 使用配合剂将某些剧毒物转化: 如在废水中加入

FeSO_4 , 可与剧毒的 CN^- 作用生成毒性小的配合物



2) 金的提取, 是利用 CN^- 存在时, 氧化Au生成

$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 配离子, 与矿石中其余不溶物相分离,

再用Zn与 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 溶液作用而得到单质金。

3) 在电镀工艺中，需要控制金属离子的浓度，往往用配离子溶液作电镀液，以降低电镀液中自由金属离子的浓度，使之在镀件上缓慢析出，这样可得到晶粒细小、光滑均匀的镀层。如：镀锌。

4) 照相术中的定影，利用定影剂硫代硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (俗名海波)，与照相底片上未分解的溴化银 AgBr 作用转变成可溶性配离子 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ，从而实现底片上的定影。然后在其中加入硫化物，得到黑色的 Ag_2S 沉淀，最后采用 HNO_3 氧化法，使之转变为可溶性的 AgNO_3 而回收。



农业上：化肥、农药等方面都涉及配合物的应用。

国防工业和尖端科学技术等方面的需要使配合物的应用范围日益扩大。

配合物在分析化学中的应用：

它通常用作显色剂、金属指示剂、掩蔽剂和解蔽剂等，来鉴定、分离某些离子或对溶液进行比色分析以测定有关离子浓度等。

1. 鉴定：如 Fe^{3+} 离子的鉴定反应，是在溶液中加入 SCN^- 硫氰化物，即有下列反应发生：



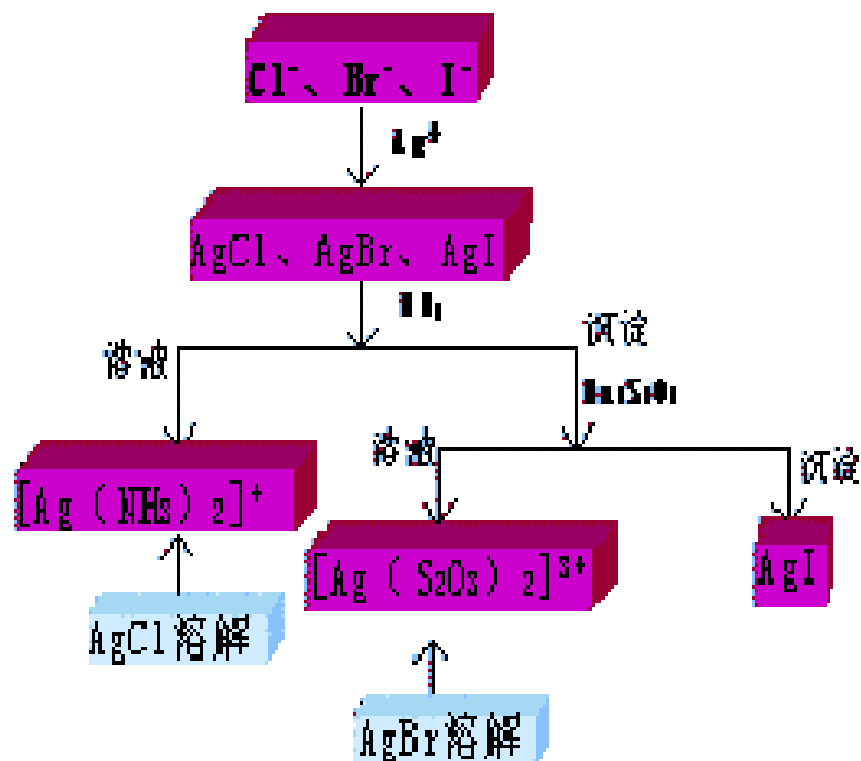
这一反应，极为灵敏，含量极小的 Fe^{3+} 也可检出。同时还可作比色分析以测定其浓度。

螯合物大都具有特征的颜色，如用丁二酮肟与 Ni^{2+} 在氨溶液生成鲜红色的螯合物沉淀，用来鉴定溶液中 Ni^{2+} 的存在是相当灵敏的。

2. 分离：

以分离提纯

Cl^- 、 Br^- 、 I^- 为例



3、掩蔽：若溶液中含有多种金属离子，它们的存在对于测定互有干扰。化学分析时必先消除共存离子的干扰，再进行各个离子的分析测定。

利用掩蔽反应来消除干扰离子是最简便有效和常用的一种方法，即往溶液中加入一种试剂，使干扰元素与它形成稳定的化合物，从而大大降低干扰元素的浓度，消除它们对主反应的干扰。例如 pH 值在 12 以上时， Mg^{2+} 可以 $Mg(OH)_2$ 形式沉淀，便可用 EDTA 直接测定 Ca^{2+} 。这是在测定水的硬度时常用的方法。