

配
体
场
理
论
基
本
原
理

江
苏
科
学
出
版
社

社

配体场理论基本原理

Basic principles of
**LIGAND
FIELD
THEORY**

【西德】H.L. 施莱弗 著
G. 格 里 曼

江苏科学技术出版社

11.662

配体场理论基本原理

【西德】 H.L.施莱弗 著
G. 格里曼

曾 成 王国雄 译
朱忠和 周精玉 余耀华

江苏科学技术出版社

1982·南京

内 容 简 介

本书是为化学工作者学习配体场理论而写的比较易读的教科书。第一篇从过渡金属络合物的光谱定性地引出基本概念,然后用这些概念来研究络合物的磁性质、热力学稳定性、动力学行为等物理化学问题。第二篇介绍数学处理的方法。在讨论了自由原子和离子理论及必需的群论知识之后,介绍了配体场理论、分子轨道理论和旋轨偶合。第三篇为附录,补充必要的数理准备知识,并列出的表格。

本书可作为高等院校化学系研究生或高年级学生的教材,也可供从事络合物研究和应用的化学工作者参考。

H. L. Schläfer, G. Gliemann
Basic Principles of Ligand Field Theory
Translated from the German by D.F. Ilten
Wiley-Interscience, London, 1969

配体场理论基本原理

〔西德〕H.L.施莱弗, G.格里曼 著

D.F.艾 尔 坦 英译

曾 成 王国雄 等译

出版:江苏科学技术出版社

发行:江苏省新华书店

印刷:南通韬奋印刷厂

开本787×1092毫米 1/16 印张 20.75 字数 510,000

1982年10月第1版 1982年10月第1次印刷

印数 1—3,500 册

书号:15196·094 定价:2.25元

责任编辑 赵所生

译 者 的 话

络合物化学是近代无机化学的重要课题，目前国内无机化学教本多已列出专章介绍络合物。并且，它与有机化学、分析化学、物理化学和生物化学等学科，也都有密切的联系。配体场理论，是络合物化学的基本理论，对研究络合物的结构和解释络合物的性质，有重要指导意义。

国内深入浅出地介绍配体场理论的中文专著不多，西德 H.L. Schläfer 和 G. Gliemann 合写的这本书，是迄今我们见到的最适宜于化学工作者学习配体场理论的教本。此书原名 *Einführung in die Ligandenfeldtheorie* (配体场理论导论, Akad. Verlag., 1967*), D.F. Ilten 把它译为英文，改名 *Basic Principles of Ligand Field Theory* (配体场理论基本原理, Wiley-Interscience, 1969)。中译本由英译本译出，并用德文本加以订正。

本书实际上分为两部分，即第一篇和第二篇。两篇可以连起来学，也可分开只学第一篇或第二篇。因而本书适于对配体场理论有兴趣的各种读者学习。第一篇从实验事实出发，从光学性质(颜色和结构问题)引出配体场理论的基本概念，并用这些概念来讨论其他物理化学问题。这一篇完全不需要高深的数学，因而也可作为大学无机化学和络合物化学的补充读物。学完这一篇，读者对配体场理论的基本概念及其应用范围，便可有较深的了解。数理基础较好的读者可进一步学(也可不学第一篇而直接学)第二篇，以便掌握配体场理论的定量方面。书中用选定的例子来介绍所需的计算方法，主要结果都用表格清楚地列出。学完第二篇，读者阅读配体场理论的原始文献和专著就不会有多大困难了。第三篇是附录，为基础不够的读者学习第二篇提供数学准备知识，并附有一些表格供查用。

译稿承戴安邦教授审阅。曾成、王国雄同志负责全书校订。四川师范学院陈忠厚同志对第一篇的译稿曾提出宝贵意见，译者表示谢意。

1981年6月于南京大学络合物化学研究所

* 在本书排校过程中，我们看到了德文本1980年的第2版，但内容只是第一版的重印，未有改动。

著 者 序 言

配体场理论在过渡金属化合物化学中非常重要，这是毋庸详述的。在本书中，我们试图以易读的方式来介绍此理论。必要的概念大部分是在实验结果的基础上导入的，我们希望，这样做将被证明对于实验化学家是有益的。

本书是我们1962年在法兰克福物理化学研究所和康斯坦次（康斯坦次湖）夏令学校中所作讲演和报告以及1964年在布考（东德）和在其他地方讲授配体场理论课程的基础上经过整理和补充而写成的。

G.赫措格博士和O.斯泰因布恩博士热情协助校对，我们谨表谢意。

H. L. 施莱弗

G. 格里曼

1966年1月于法兰克福/梅恩

前 言

最近十年内,被称为晶体场或配体场理论的理论概念,在讨论过渡金属化合物特别是金属络合物的性质时,已证明是很有价值的。借助于配体场理论的概念,可以用统一的观点来理解过渡金属络合物的整个系列的物理和化学性质,并获得至少是半定量的知识。在此基础上,大量过渡金属离子的配位化合物的光学性质可得到解释。其他问题,例如,磁性质和立体化学不规则性的描述,以及动力学和热力学稳定性问题,也能得到有效的处理。

今天,要讨论过渡金属的化学,即使在无机化学的一般讲授中,也几乎不可能不应用配体场理论。很难找到其他更好的例子,来说明有意识地选定模型对于理解大量的极其多样化的实验结果是如此有用。尽管这样,对这理论要有初步的定性理解,也只需要较少的几个基本概念就行了。

本书企图帮助化学家掌握配体场理论,因此,我们有意地不想写成一本完整无遗的系统性教本。我们介绍 Ballhausen 和 Griffith 等人的杰出专著以及为数众多的评论性文章,对于系统论述有兴趣的读者可以从中找到所需要的一切。Jørgensen 的书是一本很好的概论,特别是对于过渡金属络合物吸收光谱有很好的解释。Cotton 的一本书提供了关于群理论方法的同样好的论述。(以上所引的这些参考书,都列在本书末尾第 312 页后面的参考文献中。)

根据我们与同事及学生的大量讨论所获得的印象,以及在法兰克福和其他地方的讲课经验,我们知道,化学家要理解配体场理论有某些困难。化学家不仅对群论和量子理论概念不熟悉,而且常常缺乏必要的数学基础。因此本书特别重视教学法上的问题。要理解本书,只要预先具备络合物化学、物理化学、物理和数学的基本知识,这些知识读者在大学中一般都应学到。

本书有两个主要部分。在第一篇中,我们应用从过渡金属络合物光谱领域中选择的例子来定性引出基本概念,然后用这些概念来研究络合物的磁行为,络离子在溶液中的热力学稳定性,配体交换反应的动力学行为,以及配位化合物的其他物理化学问题。我们几乎完全不用数学公式做到了这一点。更确切地说,我们是试图在实验结果的基础上给出一个唯象的陈述。要这样做,不可避免地要作出某些妥协,在这方面我们诚恳地欢迎更多的批评意见。

这第一篇的内容,是想要使读者对于基础模型及其解释过渡金属络合物性质的能力产生印象。其中,我们指出了哪些具体的知识可在特殊情况下得到。例如,根据吸收光谱来鉴别 $[MA_4B_2]$ 络合物 ($M = Cr^{3+}, Co^{3+}$) 的顺-反异构体,低自旋络离子现象的问题,立体化学和轨道矩对于 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 化合物的磁矩的贡献之间的关系, Co^{3+} 和 Cr^{3+} 络合物在配体交换反应中的显著稳定性问题,等等。

在第二篇中,本书为那些希望深入学习的读者给出了数学处理的介绍。这里应用了我们在研究班和问题讨论会中所得到的经验。这些更为需要部分的内容必须十分精悍,特别是因为化学家不完全熟悉理论物理学家的思想方法。再者,某些数学原理的知识是必不可少的。作为辅助,我们在附录中简洁地收集了矩阵和行列式理论的重要基本知识,以及算符、本征

值、归一、正交等术语的解释。

我们向不熟悉量子理论基础知识的读者建议，在开始学习第二篇之前能够先读一下所引的入门教科书之一的相应章节。如果这些知识都要在本书中介绍，本书的篇幅必将过于庞大。第二篇中没有给出必要的量子力学公式和群理论定理的推导，也没有给出有关的文献，而是应用选定的例子来试图解释所需要的计算方法。在自由原子和离子状态的理论这一章之后，继之以配体场理论中必须用到的群论基本原理。处理了在各种对称性的配体场中的单电子 d 状态的分裂之后，继之以讨论如何确定中心离子含有几个 d 电子的络离子的谱项系统的方法。分子轨道方法也作为一章来讨论（在附录中并讨论了价键法）。再下面一章是旋-轨偶合和磁化率。在每一章中，都是通过典型例子来说明问题并提出计算方法的。

本书最后以专题分类收集了重要的原始文献，目的是帮助读者去深入研究专门的问题。

本书如此编排，是为了想把配体场理论以易读的方式介绍给化学家。读者学完第一篇后，应能理解这个理论的重要概念，并对它们的适用性有所了解。读完第二篇后，应能很好地掌握它的定量方面，至少是其初级形式，因而能够处理简单问题和能够阅读原始文献。这样，在参考文献中列举的评论性文章和专著中的材料，对读者应不会再有更多的困难了。

对于通常出现在络离子中的大多数对称性，特别是对于在最常见情况下至少是近似地体现出来的立方微观对称性（对称群 O_h 或 T_d ），中心离子具有 1 到 9 个 d 电子的络合物的谱项系统已计算出来，并且已在原始文献中给出矩阵元（见参考文献）。因而，一般来说，化学家今天已幸运地不需要自己来进行计算了。他可以利用谱项图或表列的矩阵元，例如只要从吸收光谱中得到表征配体场的参数，并把观察到的谱带归属于特殊的电子跃迁即可。同样地，在那些旋-轨偶合起重要作用的情况下，例如，在磁化率或 g 因子中，理论已发展得如此深入，以致对于很多问题，我们可以参考原始文献，从中找到所需要的矩阵元。

目 录

前言

第一篇

第一章 过渡金属络合物的光学性质 (1)

1.1 历史评述和问题的描述	1
1.2 实验结果的概述; 某些金属络合物的吸收光谱	3
1.3 Kossel-Magnus 和 Pauling 的络合物模型	7
1.4 推广离子模型: 配体场	8
1.5 立方对称性(场)中的谱项分裂	13
1.6 吸收光谱的分析	15
1.7 强场和弱场方法	27
1.8 谱项图	39
1.9 Dq 值, Racah 参数 B , 光谱化学序列和电子云伸展序列	42
1.10 相对强度和半宽度	47
1.11 旋-轨偶合	52
1.12 用分子轨道理论处理络合物	55
1.13 电荷迁移光谱	61

第二章 过渡金属络合物的磁性质 (67)

2.1 引言, 实验结果的概述	67
2.2 Pauling 对低自旋络合物的解释	8
2.3 以配体场理论为基础来解释低自旋络合物现象	71
2.4 轨道贡献和立体化学	75
2.5 过渡金属络合物顺磁磁化率的精细理论; 考虑旋-轨偶合	79

第三章 离子的稳定化 (82)

3.1 立方络合物的配体场稳定化	82
3.2 稳定作用和低自旋络合物的形成趋势	85
3.3 配体场稳定作用对于过渡金属络合物的热力学性质的影响	87
3.4 四面体和八面体高自旋络合物的相对稳定性	92
3.5 铁族过渡金属的离子半径	93

第四章 Jahn-Teller 定理对于过渡金属络合物的结论 (95)

第五章 过渡金属络合物的动力学稳定性 (102)

第六章 成键作用 (109)

第二篇

第一章 自由原子和离子的理论 (121)

1.1 单电子体系	121
1.1.1 能量	121
1.1.2 轨道角动量	127
1.1.3 电子自旋	129
1.2 多电子体系	131
1.2.1 薛丁格方程	131
1.2.2 中心场近似	134
1.2.3 电子组态	138
1.2.4 总角动量和总自旋	140
1.2.5 $2S+1L$ 状态	140
1.2.6 函数 $\Psi(L, M_L, S, M_S)$	142

1.2.7 电子相互作用	145
1.2.8 矩阵元(Ψ, H_1, Ψ)	148

第二章 群论 (154)

2.1 对称操作和对称群	154
2.1.1 对称操作和群的定义	154
2.1.2 类和子群	157
2.1.3 特殊对称群	158
2.2 群的表示	162
2.2.1 表示的定义	162
2.2.2 等价表示: 相似变换	166
2.2.3 特征标	166
2.2.4 表示的约化	167
2.2.5 特征标表	168
2.2.6 约化公式	169
2.3 坐标变换	172
2.4 群论与量子力学	177
2.4.1 哈密顿算符的对称群	177
2.4.2 简并体系	179
2.4.3 微扰理论	187
2.5 乘积表示	188
2.6 双值群	191

第三章 配体场理论 (193)

3.1 模型	193
3.2 配体场	195
3.3 d^1 体系	201
3.3.1 O_h 对称性的配体场	203
3.3.2 T_d 对称性的配体场	207
3.3.3 D_{4h} 对称性的配体场	208
3.4 d^N 体系	211
3.4.1 弱场情况	212
3.4.2 强场情况	221
3.4.3 严格处理	237

第四章 分子轨道理论——作为离子配体场理论的一种推广 (252)

4.1 方法	252
4.2 对称匹配函数	254
4.3 能量	259

第五章 旋-轨偶合和磁性质 (266)

5.1 自由原子和原子的离子中的旋-轨偶合	266
5.2 八面体对称性的配体场中 d^1 离子的旋-轨偶合	272
5.3 自由原子和原子离子中的 Zeeman 效应	279
5.4 束缚于八面体场中的 d^1 离子的 Zeeman 效应	282
5.5 磁化率	286

第三篇 附录

1. 数学术语和定理	290
2. 配体场理论中最重要的点群的特征标表	299
3. 络离子最重要的对称性	301
4. 价键理论中中心离子轨道的杂化	303
5. 选择规则	309
6. 原子单位	310

参考文献

第一篇

第一章 过渡金属络合物的光学性质

这一章里，我们打算讨论过渡金属离子在可见和紫外范围内的选择吸收光谱，并在此基础上，介绍配体场理论的基本概念。我们所以选用这种方法，是因为对光谱的解释是配体场理论在应用上的一个极好例子。而且这样一种从现象入手的处理方法，也最适合化学家的习惯。当然，从考虑过渡金属络合物的磁矩来引进配体场理论原理可能比较简单些。但在这种情况下，人们感兴趣的仅是化合物的最低能量(最稳定)状态—基态。而光学性质的讨论需要考虑能量较高(激发)的状态，因为吸收谱带的最大值(在一级近似上)是与从基态到各个激发态的跃迁相联系的。大家知道，借助于Pauling的价键理论，在大多数情况下，可以解释磁性性质——至少能说明低自旋络合物的存在。价键理论对化学家来说当然是熟悉的。然而这个理论对吸收光谱没有提供一个合适的解释，而晶体场或配体场理论却做到了^①。当考虑磁性性质时，人们注意到同实验相比较的仅仅是一个值，即基态的多重性，因此也就是在室温下该化合物的有效磁矩。然而当人们想要解释吸收光谱时，这个理论必须提供所有各种吸收谱带的相对位置和数目(例如 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子有八个谱带)。某些效应如随着对称性降低而出现的能级分裂有时直接在可见吸收光谱中反映出来。因此，这个理论所涉及的现象范围要大于只考虑磁矩时的范围。

1.1. 历史评述和问题的描述

一堆鲜艳漂亮的金属络合物结晶盐，对偶尔参观的人来说，是一种美的享受；而对光谱学家来说，这就立即提出了一个难题。前缀词如 violeo-, praseo-, luteo-, purpureo-, roseo-^②，指的是这些化合物所给出的变化多端的直观印象。当考虑它们的基本化学结构时，使人们想到由于配体的变化或者由于立体排布的变化伴随而来明显的颜色变化。过渡金属络合物特别适宜于研究颜色和组成之间的关系。它们显示出惊人的颜色多样性，同时容易了解

^① 关于术语晶体场或配体场的用法见第9页的注⑦

^② 这些名称是由Fremy引进的(*Ann. Chim. Phys.*, 35, 257(1852))，它们给出相应的络合物的颜色。例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ 也称为溴紫红钴(Ⅱ)离子。今天人们只是偶尔用这些名称来描述这类化合物了。

颜色	名称	结构	颜色	名称	结构
绿	praseo-	反- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	黄	luteo-	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 或 $[\text{Coen}_3]^{3+}$
紫	violeo-	顺- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	黄	croceo-	反- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$
紫红	purpureo-	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	棕	flavo-	顺- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$
玫瑰红	roseo-	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$			

其基本化学结构的变化。因此在 Alfred Werner¹ 引进配位理论后, 他的几个学生立即开始从事溶液络合物的吸收光谱研究, 这就不足为奇了。这些在 Zürich 的 Werner 实验室作出的早期研究结果只发表在他们的博士论文上。

大约从1915年起, 日本的研究者如 Shibata 及其合作者² 以及后来的 Tsushida 等人³ 进行了光谱研究。von Kiss 及其合作者⁴ 以及 Samuel 等人⁵ 测量了在溶液中络合物的许多吸收光谱。在这些工作的基础上, 一些研究者企图找出现象的规律, 例如谱带数目和中心离子性质的关系或者把谱带的位置描述为具有相似结构的络合物配体性质的函数。Joos 和 Deutschbein⁶ 以及 Bose 和 Datta⁷ 设法用电子理论来进行解释, 很快就认识到 d 电子在决定过渡金属络合物的颜色中是很重要的。进而由 Fajans 引进的极化概念也证明是很有用的⁸。

然而这些努力对于上面列举的问题并没有得出满意的解答。显然, 不成功的重要原因是由于发表的光谱经不起严格的考验。首先, 在1940年以前测量吸收光谱的技术和仪器的发展还远不足以给出有质量的结果, 今天这些结果用商品分光光度计就可几乎不费力地来测得。其次, 大部分关于溶液的光谱研究远没有注意到溶液的状态。由于浓度和酸度条件的不同, 在溶液中会出现极其不同的离子(在各种络合物、水解离子等等之间的连续平衡)。这些物质对吸收光谱都有贡献, 也就是说不能认为在溶液中起吸收作用的离子与固体盐中存在的离子相同。而且在许多情况下所研究的物质是不太纯的; 很少能够在制备时不带有化学性质相似的杂质。

只是大约在1940年以后, 对溶解的络合物的吸收光谱作了系统的研究, 才把所有必要的因素考虑进去。其中 Linhard 及其合作者⁹ 关于 Co^{3+} 和 Cr^{3+} 络合物的工作是一个极其精确的杰出的例子。由于这个工作, 使得理论研究所必须的资料备妥。因为许多化合物仅在固态时才稳定, 所以结晶化合物的光谱, 特别是很好地粉碎过的盐的反射光谱的测定(这由于 Kortüm¹⁰ 的精密和开创性的工作而成为可能), 已成为络合物光谱学家的一种很重要的工具。

1. 参看 A. Werner: *Ber. dt. chem. Ges.*, 40, 15(1907). A. Werner: *Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie*, revised by P. Pfeiffer, Friedr. Vieweg and Sohn, Braunschweig, 1923. R. Weinland: *Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen*, 2nd edn, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1924.

2. Y. Shibata: 参阅 contribution in *J. Coll. Sci. imp. Univ. Tokyo*, 1915 to 1921, 以及 *J. chem. Soc. Japan*, 1915; *Compt. Rend.*, 1913.

3. R. Tsushida: *Bull. chem. Soc. Japan*, 13, 388, 436, 471(1938); 15, 427(1940); 以及其他文章。

4. A. v. Kiss 及其他人: *Acta chem. mineralog. physica(Szeged)*, 7, 119(1939); *Z. Phys. Chem.* A 180, 117(1937); A 186, 239(1940); *Z. anorg. allg. Chem.* 235, 407(1937); 244, 98(1940); 245, 355, (1940); 246, 22(1941); 及其他例如在 *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 上的文章。

5. R. Samuel 和其他人: *Trans. Faraday Soc.*, 31, 423(1935); *Z. Phys. Chem.*, B 22, 424(1933); *Z. Phys.*, 80, 395(1933); 和其他文章。

6. G. Joos: *Ann. Phys.*, 81, 1076(1926); 85, 641(1928); *Ergebn. exakt. Naturw.*, 18, 78(1939); *Z. Phys. Chem.*, B 20, 1(1933); *Phys. Z.*, 29, 117(1928); 以及其他文章。O. Deutschbein: *Z. Phys.*, 77, 489(1932); *Ann. Phys.*, 14, 753(1932); 20, 828(1934); 以及其他文章。

7. D. M. Bose and S. Datta: *Z. Phys.*, 80, 376(1932)。

8. K. Fajans: *Z. Kristallogr. Mineralogr. Petrogr.*, A 61, 18(1925); A 66, 321(1928); *Naturwiss.*, 11, 165(1923). K. Fajans and G. Joos: *Z. Phys.*, 23, 1(1924)。

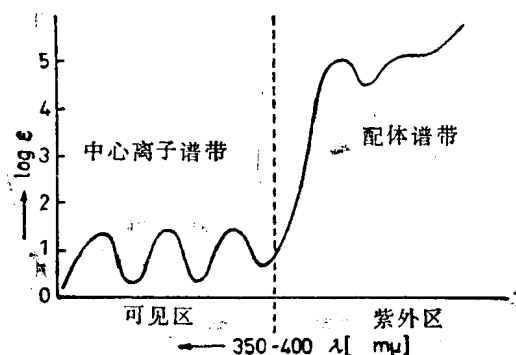
9. M. Linhard and others: *Z. Electrochem.*, 50, 224(1944); *Z. anorg. allg. Chem.*, 262, 328(1950); 264, 321(1951); 266, 49, 73(1951); 267, 113, 121(1951); 271, 101, 131(1952); 278, 287(1955); *Z. Phys. Chem.* (Frankfurt), 5, 20(1955); 11, 308(1957); 及另外一些文章。

10. G. Kortüm and J. Vogel: *Z. Phys. Chem.* (Frankfurt), 18, 110, 230(1958). G. Kortüm and G. Schreyer: *Angew. Chem*, 67, 694(1955); *Z. Naturf.*, 11a, 1018(1956). G. Kortüm: *Spectrochim. Acta. Coll. spectrosc. internat.* VI, 534(1957). G. Kortüm and D. Oelkrug: *Naturwiss.*, 23, 600(1966)。

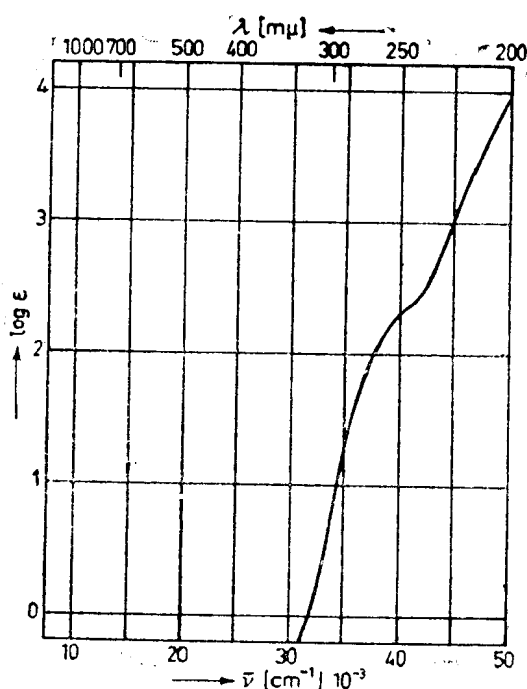
1.2. 实验结果的概述;某些金属络合物的吸收光谱

除了以后要讨论的某些络合物以外,一般过渡金属络合物的吸收光谱的形状,就象图 A.1 中示意地表示出来的那样,在 200 和 1000 m μ (50,000—10,000 cm⁻¹) 范围内可以发现各种强度的谱带。在长波光谱范围内,即 $\lambda > 350-400$ m μ , 人们发现有一个或多个谱带,其谱带极大值的克分子消光系数(以 10 为底)的对数值 (log ϵ) 约为 0—2。在吸收光谱短波部分,即 $\lambda < 350-400$ m μ , 出现 log ϵ 的值在 4—5 数量级的强吸收谱带。它们的强度接近于有机染料中相似的谱带。

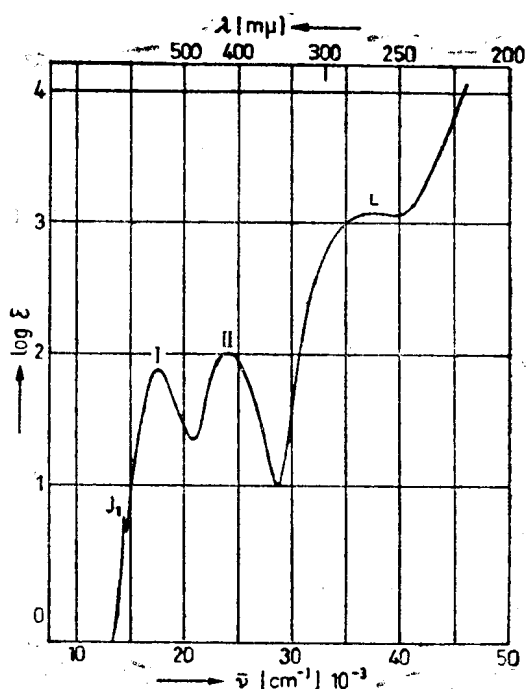
对于那些中心离子不是过渡金属离子的金属络合物,如中心离子为 Al³⁺ 或 Zn²⁺, 不出现长波部分的弱谱带。然而,在短波部分的强吸收谱带仍保留着(比较图 A.2 和 A.3, [Al(C₂O₄)₃]³⁻ 和 [Cr(C₂O₄)₃]³⁻ 的光谱)。Shibata 已把长波范围内的弱谱带定为中心离子的 d 电子跃迁。这些谱带来源于 d 层中所谓的 d→d 跃迁,我们总称它们为中心离子谱带(d→d 谱带)。



图A.1. 过渡金属离子络合物的吸收光谱(示意)。λ < 大约 350—400 m μ 的配体谱带(a)电荷迁移谱带(跃迁: I. 中心离子→配体; II. 配体→中心离子)(b)配体状态之间的跃迁。配体内跃迁,如 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$; λ > 大约 350—400 m μ 的中心离子谱带(d→d 谱带)。



图A.2. [Al(C₂O₄)₃]³⁻的吸收光谱



图A.3. [Cr(C₂O₄)₃]³⁻的吸收光谱

Rabinowitsch¹¹, Linhard¹²和其他人已指出, 对于含有通常的离子, 偶极子或偶极-离子配体, 如 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NH_3 , $NH_2CH_2CH_2NH_2(en)$, $CO(NH_2)_2$, $CH_3CO_2^-$, $C_2O_4^{2-}(ox)$, H_2O 和 ROH 的络离子, 在短波范围内的强谱带一般是电荷迁移谱带。人们通常能看到的只是这些谱带普遍明显的升高(但不是精细结构)。在这个光谱区中光的吸收是伴随着电子从中心离子迁移到配体的这个想法首先由 Franck 和 Scheibel¹³用来解释在水溶液中的自由卤素离子的吸收光谱。对于自由卤素离子 Cl^- , Br^- 和 I^- 的情况, 电子的迁移可能是发生在从卤素离子到水合物周围的水分子上^③。

对于氯、溴和碘合的络合物, 内界的卤素离子的最强的吸收谱带出现在短波的光谱范围内。这些谱带的形式一般和卤素自由离子相似, 但是已有了红位移。对于前面所讨论的其他配体形成的络离子也有类似的情况。例如三乙二胺合铬(Ⅲ)分子, 人们在紫外区发现了络合物内界的乙二胺分子的谱带。然而当和自由的乙二胺分子的谱带相比较时, 这谱带则在较长的波段范围内。一般可以观察到自由配体络合后它的吸收光谱就出现一个小的红位移^④。

在图 A.4 中给出了各种经常作为络合物配体的自由离子和分子的吸收谱带(把自由草酸离子的谱带和图 A.2 和 A.3 所示的 $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ 和 $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ 的紫外吸收谱带作一比较)。

我们将把强的紫外吸收谱带叫做配体带。除了配体的电荷迁移谱带外, 其他谱带, 例如有 π 电子体系的有机配体络合物的谱带也可能出现。当研究吡啶络合物时, 观察到络合物内界的吡啶的紫外吸收谱带, 但与自由的吡啶谱带(图 A.5)相比, 它仅稍微向较长的波长方向移动。吡啶谱带的振动精细结构的痕迹经常在吡啶络合物的光谱中找到(图 A.9), 这就是吡啶分子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁(配体内跃迁), 吡啶分子在形成络合物时由于中心离子的极化影响稍有些变形。在某些情况下, 也可以预期到会出现基本上是配体状态之间发生的电子转移。

在图 A.6 和图 A.7 上看到的 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 和 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 的吸收光谱可以作为这些光谱的更好的例子。六水合钛(Ⅲ)离子的光谱是在适当的条件下在硫酸钛(Ⅲ)溶液中得到; 而六水合钒(Ⅲ)离子的光谱是在钽或铈钒明矾的面平行的晶体薄片上测得的。

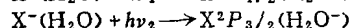
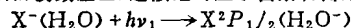
在明矾中三价金属离子周围有六个水分子接近于八面体的排列。在长波范围内 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 有一个中心离子谱带, $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 有二个中心离子谱带。络合物 $[K_3MoCl_6]$

11. E. Rabinowitsch: *Rev. mod. Phys.*, 14, 112 (1942); cf. also L. E. Orgel: *Q. Rev. chem. Soc.*, 8, 422 (1954).

12. M. Linhard and others: *Z. anorg. allg. Chem.*, 262, 328 (1950); 266, 49 (1951); and additional works.

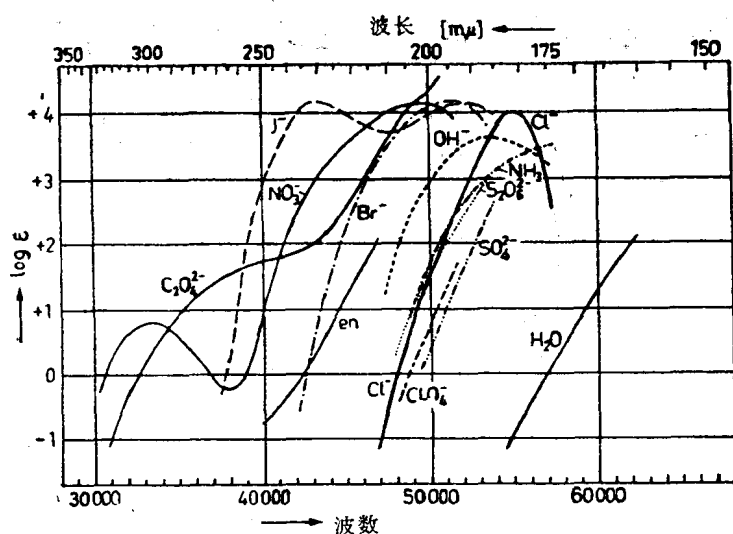
13. J. Franck and G. Scheibe: *Z. phys. Chem.*, A 139, 22 (1928). J. Franck and F. Haber: *Sitz. Ber. Preuss. Akad. Wiss., Phys-math. Kl.*, 1931, 250.

③ 有这样一个事实支持了溶解的卤素离子 X^- 的光谱是电荷-迁移光谱的解释。这就是: 在这些光谱中一般可以找到两个强谱带, 它们的波数差 $\Delta \bar{\nu}$ 近似地对应于卤素自由原子的二重基态 $^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$

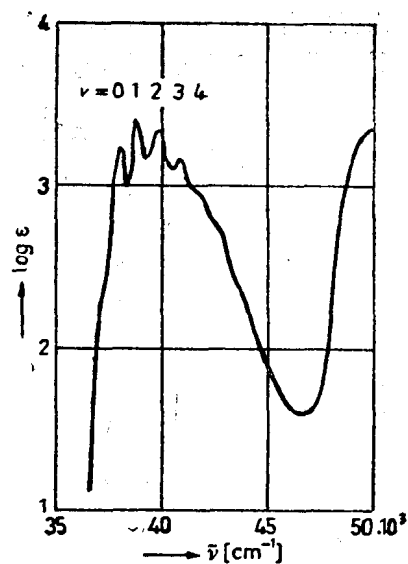


对于卤素的自由原子 I, Br 和 Cl, $\Delta \bar{\nu}$ 分别为 7600cm^{-1} , 3600cm^{-1} 和 880cm^{-1} . Schiebe, Fromherz 和 Menschick(*Z. Phys. Chem.*, Haber Band, 22 (1928); *Z. Elektrochem.*, 34, 497 (1928); *Z. Phys. Chem.*, B 5, 355 (1928); *Z. Phys. Chem.*, B 7, 439 (1930); B 3, 1 (1929))找到了碱性卤化物水溶液最大谱带的下列距离, 对于 I^- : $\Delta \bar{\nu} = 7300\text{cm}^{-1}$, Br^- : $\Delta \bar{\nu} = 2000\text{cm}^{-1}$, 而对 Cl 只有一谱带, 它可以被解释为两个相互接近有同样高度的最大值重叠。近几年来这些设想又被进一步完善化了。(R. Platzman and J. Franck, *Farkas Memorial Volume*, Weizman Press, Jerusalem 1952; *Z. Physik*, 138, 411 (1954)).

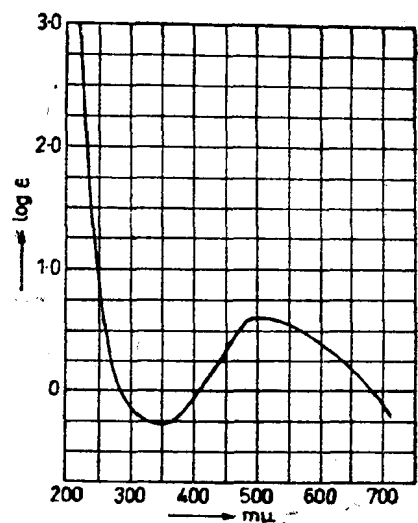
④ 有低价态中心离子的络合物除外, 例如, Herzog 和他的合作者所讨论过的三联吡啶络合物 $[Vdip_3]^+$ $[Vdip_3]$, $[Vdip_3]^-$ ($dip = \alpha, \alpha'$ -联吡啶)。



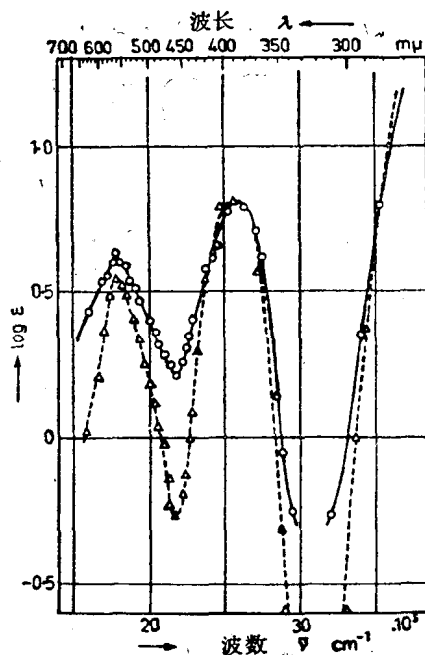
图A.4. 各种作为络合物配体的自由离子和分子中出现的吸收光谱(ClO_4^- 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 络合在内界的情况是很少见的)



图A.5. 自由吡啶分子的吸收光谱, 显示出其振动精细结构(吡啶溶解在己烷中)

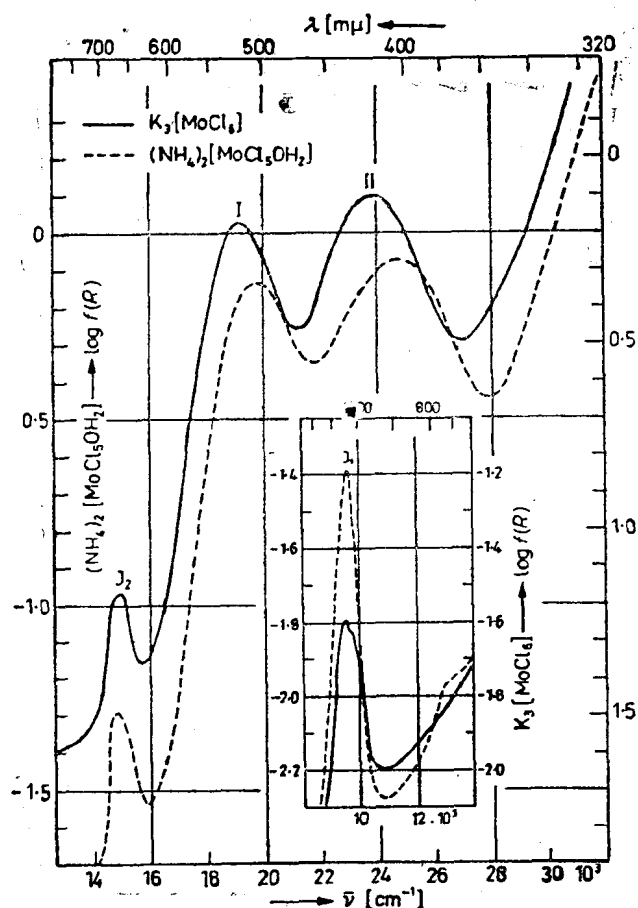


图A.6. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的吸收光谱, 在稀硫酸中, 硫酸钛(Ⅲ) $c = 0.117\text{m}$

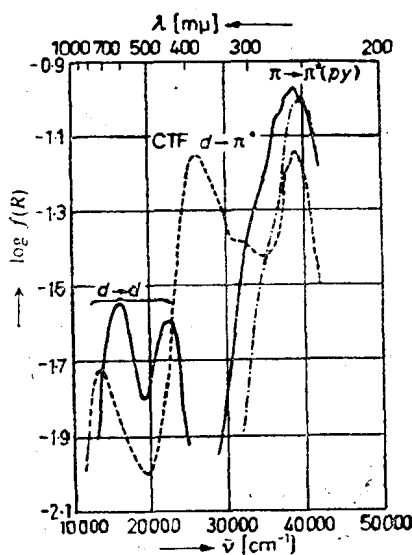


图A.7. $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的晶体光谱
—— $\text{CsV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
..... $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
面平行的晶体薄片 $d = 0.5\text{mm}$ 和 1mm

和 $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ 的反射光谱^⑤示于图A.8中,除了弱的长波谱带还可发现络合物内界氯离子的敏锐突起的短波电子迁移强谱带。最后在图A.9可以看到 $[\text{CrCl}_3\text{py}_3]$, $[\text{MoCl}_3\text{py}_3]$ 和 $[\text{TiCl}_3\text{py}_3]$ (py = 吡啶)的反射光谱,除了铬和钼化合物的两个长波谱带之外,在紫外区还可看到显示出振动结构的内界吡啶的配体谱带。钽化物只有内界吡啶的紫外谱带,因钽不是过渡金属离子。



图A.8. $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ 和 $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ 的反射光谱,粉末的平均粒子直径 $<5\mu$,不稀释。标准: BaSO_4 。



图A.9. $[\text{Mpy}_3\text{Cl}_3]$ 络合物的反射光谱,粉末平均粒度直径 $<5\mu$ 。标准: BaSO_4 。

—— $[\text{CrCl}_3\text{py}_3]$ $\gamma = 5.9 \times 10^{-3}$
 ---- $[\text{MoCl}_3\text{py}_3]$ $\gamma = 5.3 \times 10^{-3}$
 $[\text{TiCl}_3\text{py}_3]$ $\gamma = 4.3 \times 10^{-3}$

⑤ 在吸收光谱图中是用 e 或 $\log e$ 作为纵坐标的。以 10 为底的摩尔消光系数是由 Lambert-Beer 定律得来的。

$$E = \log \frac{J_0}{J} = \epsilon cd$$

其中 c 是吸收物质以摩尔/升为单位的浓度, d 是透明容器(光程)的长度(cm)。 J_0 是入射光(单色)的强度, J 是透过长度为 d 的溶液以后光的强度, E 是吸收率(参见 B. G. Kortüm, *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*, 4th edition, Springer-Verlag, Berlin, 1962)。

在反射光谱中,以 Kubelka-Munk 函数 $f(R)$ 或它的对数为纵坐标:

$$f(R) \equiv \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\epsilon c}{0.4343s}$$

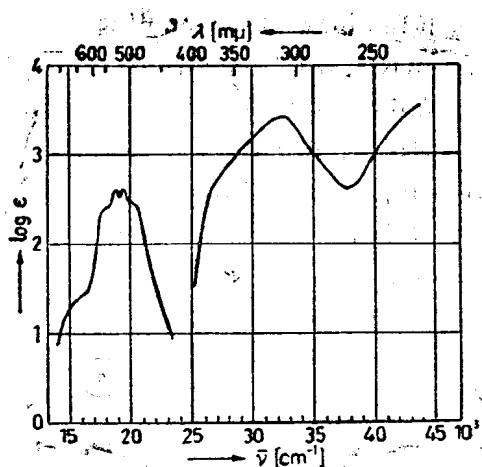
其中 e 是以 10 为底的摩尔消光系数, c 是浓度, s 是平均的散射系数,它取决于粒子的大小, R 是相对漫反射率。

$$R = \frac{J_{\text{refl.}}}{J_{\text{refl.标准}}}$$

$J_{\text{refl.}}$ 是漫反射光强度。参阅 P. Kubelka and F. Munk, *Z. Techn. Physik*, 12, 593 (1931); *J. Opt. Soc. America*, 38, 448 (1948)。

如同 G. Kortüm¹⁰所指出的,从反射率用一般的方式测量可以得到所讨论物质的典型颜色曲线。测量是用粉碎得很好并用白色标准物质稀释过的样品进行的。然而,从这种测量中,尚未能得到关于强度的定量叙述。

对于大多数有过渡金属中心离子的络合物, 都可以进行中心离子谱带和配体谱带之间的这种区分。它特别适用于具有上面所讨论配体的络合物。具有配体如 SCN^- 和 CN^- 的络合物光谱, 在许多情况下也对应于在图 A.1 上所示的图形。而对于某些含有氰根的络合物, 以及有 CO 和 NO 作为配体的络合物, 就不再可能将光谱分成这样两种谱带了。也就是说, 对于羰基和亚硝基的络合物, 或具有低价中心离子的 α, α' -联吡啶基的络合物, 不再可能这样区分了。对于象 CrO_4^{2-} 或 MnO_4^- 离子也如此, 其他条件占优势, 情况就如同图 A.10 中所看到的高锰酸根离子的光谱那样。



图A.10. $[\text{MnO}_4]^-$ 吸收光谱

如同后面将要指出的那样, 简单的配体场理论提供了一个有用的近似方法来解释某些情况下(指的是有如图 A.1 所示的那种典型光谱的络合物)光谱的长波部分。这就是说, 各组分的单独吸收性质虽然或多或少有些改变, 但在络合物中必须仍是可分辨的。

1.3. Kossel-Magnus 和 Pauling 的络合物模型

乍看起来二者必居其一的两种观点已经建立起来对配体和中心离子结合的机理进行了解释, 这是在最初的经典配位理论中未触及的一个问题。

(a) 离子模型

按照 Kossel¹⁴和 Magnus¹⁵在大约1920年提出的看法, 认为络合物各组分的结合至少在初级近似上是由纯粹静电力所决定的。各个组分(中心离子和配体)被看成是硬而不可穿透的有一定半径的球。一个络合物可被描述为偶极子和点电荷, 点偶极或联合电荷之间的相互作用, 所有这些电荷或偶极子都被看成是处在这些经典球体的中心上。在推广的理论中, 极化作用不仅考虑永久偶极子(偶极矩 μ_p)而且也考虑到诱导偶极子(偶极矩 μ_i)。诱导偶极矩可借助于极化度 α 用下列关系式 $\mu_i = \alpha F$ 来估计, 其中 F 是电场强度。

借助于这个离子模型, 至少定性上可以理解络合物化学中的一系列现象, 可以得出络合物的生成热是电荷, 偶极矩和半径的函数。诸如配位数最大值的大小等等问题也可以成功地加以解决。

用这个模型, 在纯能量的基础上不能说明某些不寻常配位类型的存在。例如, 对于配位数为四的四面体构型以外会出现平面四边形构型。另外, 也不能解释有些低自旋络合物如抗磁性的钴(II)络合物的出现。

(b) 共价模型

14. W. Kossel: *Ann. Phys.*, 49, 229 (1916); *Naturwiss.*, 7, 339, 360 (1919); 11, 589, (1923); *Z. Elektrochem.*, 26, 314 (1920); *Z. Physik*, 1, 395 (1920).

15. A. Magnus: *Z. anorg. allg. Chem.*, 124, 289 (1922); *Phys. Z.*, 23, 241 (1922); 并参阅 F. J. Garrik: *Philos. Mag.*, 9, 131 (1930); 10, 71, 76 (1930); 11, 741 (1932) 以及 E. J. W. Verwey: *Chem. Weekbl.*, 25, 250 (1928).

按照 Sidgwick¹⁶和 Pauling¹⁷的观点, 至少对于一系列强的络合物, 例如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 或 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 它们的中心离子和配体之间的结合被认为实质上是共价的。

在这种典型的络离子[Biltz称之为“内轨络合物”(渗透络合物)]中假定在中心离子和配体之间存在着像在氢分子中已知的电子对键。Sidgwick把他的讨论集中在用配体的电子所形成的电子对来获得惰性气体构型(在某些情况下, 如当NO作为配体时, 要考虑三电子键)。有效电子数的概念起着重要的作用¹⁸。按照 Pauling最初的处理, 一定数目的电子从配体转移到中心原子, 然后这些电子和保留在配体上的未成对电子形成共价键。1913年 Pauling进行了研究, 以决定中心离子在什么状态下适合于接受转移来的电子以及用什么方式能由混合(杂化)这些状态来生成对配体等价的键。

结果表明, 由一个 d 状态, 二个 p 状态和一个 s 状态可以生成四个等价的键(dsp^2), 因为它们成键方向在同一平面上, 所以可以预料是平面四方形的几何形状。另一方面, 如果用一个 s 状态和三个 p 状态(sp^3)来杂化就不可能形成这种几何构型。然而在这种情况下可以产生指向四面体四个顶点的四个等价键。二个 d 状态, 一个 s 状态和三个 p 状态可以形成八面体构型(d^2sp^3)。

Pauling这种基于共价键理论的概念, 可以解释不寻常配位类型络合物的出现。Kimball¹⁹讨论了几何排布极其不相同的配位数从2到8所对应的等价键。例如在配位数为8时发现 d^4sp^3 是处在这样的情况, 即配位体位于阿几米德四方反棱柱(对称性为 D_{4d})或十二面体(对称性为 D_{2d})^②的各个顶点上²⁰。当配体位于立方体的各顶角上时^{19, 21}, 必须加上 f 状态才能形成等价键。甚至于简单的离子处理也指出立方取向在能量上不如反棱柱构型来得有利, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ 离子是一个有反棱柱或十二面体结构的络合物例子。

用 Pauling的概念, 许多低自旋络合物(例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的抗磁性现象)的解释就没有什么困难了(参阅2.2节)。但不幸的是不论是离子模型还是 Pauling的共价模型都不能为我们说明光学性质问题。为了解释这个问题必须测定所讨论的络离子的谱项系统, 即必须在能量标尺上确定能量状态的位置。不仅是基态而且还需考虑较高的激发态, 因为吸收谱带是对应于从基态到这些激发态的电子跃迁的。很明显, 离子模型对此无能为力。同样, 借助于 Pauling模型实际上也不可能获得更多知识, 因为量子力学共价图案数学上是很复杂的。对于光谱分析必需的许多谱项能量的计算看来几乎完全是毫无希望的工作。

注意, 在附录4(第303页及以下)具体地处理了价键理论在八面体络合物上的应用。

1.4. 推广离子模型: 配体场

我们已经看到对于大量的络合物人们已经能够区分其中各种组分(中心离子和配体)单独

16. N. V. Sidgwick: *J. chem., Soc.*, 123, 725 (1923); *Trans. Faraday Soc.*, 19, 469 (1923); *Chem. Ind.*, 42, 316 (1923); 亦可参阅: *The Chemical Elements and their Compounds*, Oxford University Press, London-New York 1950.

17. L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn., pp. 145 ff., Ithaca, New York, Cornell University Press, 1960; 亦可参阅 *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1367 (1931); 54, 988 (1932); *Proc. natn. Acad. Sci. U. S. A.*, 14, 359 (1928).

18. N. V. Sidgwick: *Trans. Faraday Soc.*, 19, 472 (1923).

19. G. E. Kimball: *J. chem. Phys.*, 8, 188 (1940).

20. G. H. Duffey: *J. Chem. Phys.*, 18, 1444, 746 (1950)

21. G. Racah: *J. chem. Phys.*, 11, 214 (1943).

② 对称性符号是 Schönflies 的, 参考第二篇157页及以下。