

YOUJI

SHIJI

YU

有机试剂与三元络合物

SANYUAN

LUOHEWU

张 树 成

上海科学技术出版社

有机试剂与三元络合物

张 树 成

上海科学技术出版社

有机试剂与三元络合物

张 树 成

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海市印十二厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 9.5 字数 216,000

1980 年 7 月第 1 版 1980 年 7 月第 1 次印刷

印数 1—7,600

书号: 15119·2057 定价: (科四) 0.89 元

前 言

目前,有机试剂已渗透到分析化学各个领域,主要是渗透到化学分析中,它已作为显色剂、沉淀剂、萃取剂、络合滴定剂、指示剂、掩蔽剂、解蔽剂以及离子交换剂等等。近一、二十年来,由于有机试剂和络合物化学的发展,在化学分析中出现了一类新的十分重要的反应——三元络合物反应。由于应用了三元络合物的反应,大大促进了吸光光度法和其它方法的发展,提高了测定方法的灵敏度、选择性和准确度,成为目前用化学分析法解决痕量物质分析问题的一种重要方法。可以说以三元络合物反应为基础的分析方法是近代化学分析发展的方向之一。

事实上三元络合物多数是两种有机试剂的联用。那么有机试剂具有什么样的性质,它的基本理论如何?三元络合物是一类什么样的化合物,它的基本理论又如何?三元络合物是如何单用或联用有机试剂的,以及它们在分析化学中有哪些应用等等问题,可能有些从事分析化学的同志还不十分了解,为此我们编写了这本《有机试剂与三元络合物》,供高等院校化学系学生以及从事分析化学工作的科技人员参考。

本书编写时力求由浅入深地介绍有机试剂与三元络合物,侧重于基本理论和基本知识的介绍,对于分析实践中常用的有机试剂、三元络合物体系,也给予一定的介绍。但由于水平的限制,书中肯定存在不妥或错误之处,欢迎读者批评指正。

本书在编写时所参考的资料列于书末。对这些资料的作者表示感谢。

一九七九年五月

目 录

前言

第一章 有机试剂与三元络合物	1
一、有机试剂	1
二、有机试剂与三元络合物	3
三、金属离子和配位体软硬的分类	4
四、络合物的逐级稳定常数与积累常数	7
五、配位场理论	9
六、反馈配位效应	17
七、位阻效应	19
第二章 有机试剂分子的组成与金属离子的反应	24
一、有机试剂中常见的官能团	24
二、有机试剂分子的组成	25
三、有机试剂的同分异构现象	41
四、有机试剂与无机离子的反应	46
第三章 有机沉淀剂、萃取剂及显色剂	55
一、有机沉淀剂和萃取剂	55
二、有机显色剂	63
三、常用的有机沉淀剂、萃取剂及显色剂	77
四、分析化学中重要的有机试剂简介	84
第四章 提高有机试剂灵敏度和选择性的途径	135
一、提高有机试剂灵敏度的途径	135
二、提高有机试剂选择性的途径	140
第五章 三元络合物及其形成	148
一、三元络合物的特点	148
二、三元络合物广泛应用的原因	152

三、二元络合物转变成三元络合物的主要方式	156
第六章 三元络合物的分析选择性及其它性能	164
一、三元络合物的分析选择性	164
二、改变反应速度	173
三、协同效应	174
四、稳定不稳定价态	174
五、共萃取	175
第七章 三元络合物的应用	178
一、在吸光光度法或萃取-吸光光度法中的应用	178
二、在荧光分析法中的应用	183
三、在络合滴定法中的应用	190
四、在重量法中的应用	191
五、在电化学分析法中的应用	192
六、在离子选择性电极中的应用	195
七、在原子吸收光谱法中的应用	195
八、在色层法中的应用	196
九、在点滴试验法中的应用	197
十、在阴离子测定中的应用	198
总表一 分析化学中重要的有机试剂、性质与应用	200
总表二 吸光光度法中的三元络合物体系及其应用	250
总表三 三元络合物在荧光分析中的应用	267
主要参考资料	286
其它参考资料	286
有机试剂英文名称索引	295

第 一 章

有机试剂与三元络合物

一、有 机 试 剂

近代科学与工业技术的发展,特别是原子能和半导体工业的发展,向分析化学提出了一系列的研究课题,其中超纯物质中痕量杂质元素测定方法的建立是急待解决的问题。在生产实践的大力推动下,各种可以用来测定痕量成分的分析方法都得到了发展,化学分析法也不例外。在这种形势下,有机试剂几乎渗透到分析化学中各个领域,特别是重量分析、溶剂萃取和吸光光度法中。有机试剂在分析化学中起着很大作用,占有重要地位。有机试剂的发展,反过来又促进了现代化学分析法的发展。例如吸光光度法分析,仅是在有机试剂被广泛地用作为显色剂后,才得到迅速的发展和普遍应用,成为目前测试手段中最广泛、最常用的分析方法。又如,常用的化学分离方法,基本上也是建立在有机试剂的基础上。目前周期表中大多数元素都可借助于有机试剂进行分析。再如,由于有机试剂的发展,才有可能使金属离子的二元络合物(简单络合物)转变为金属离子的三元络合物,从而提高了测定的灵敏度和选择性,以用作元素的分离、富集和测定。

从大量事实已说明,有机试剂常常比无机试剂具有更好的分析反应性能,许多方面是无机试剂所不及。如重量分析中,许多金属离子与有机试剂生成的沉淀溶解度很低,选择

性又好;容量分析中,从氨羧络合剂作为滴定剂后,才使得络合滴定法发生了根本性的变化;由于有机萃取剂和掩蔽剂等的应用,才使得很多性质相似的金属离子得到分离或在不分离的条件下进行测定。总之,由于应用了有机试剂,使化学分析增添了许多有价值的较准确的分析方法。

又如,随着条件的不同,一种有机试剂在化学分析中常有多种用途。例如8-羟基喹啉可以沉淀多种金属离子,沉淀经干燥后,可以直接称量(重量法);也可用溴量法测定8-羟基喹啉盐(滴定法);还可用三氯甲烷或苯萃取8-羟基喹啉盐而后用吸光光度法测定(萃取-吸光光度法)。

化学工作者在解决各种实际问题中,制备了近千种有机试剂。但是其中大部分还未应用于分析实践。广泛应用于无机分析中成功的有机试剂不过百种左右。虽然如此,这百种左右的有机试剂,单用或联用,却使许多分离和测定问题的解决成为可能。

那么什么是有机试剂呢?

所谓有机试剂是指在无机分析中用作为沉淀剂、萃取剂、显色剂、螯合剂以及金属指示剂等专用的有机化合物,而不是指一般的有机溶剂、有机酸和有机碱等。

根据有机试剂在一定介质中与金属离子作用的情况,可分为:

专属性试剂——仅与一种离子作用;

选择性试剂——仅与少数几种离子作用;

普遍性试剂——与多数离子作用,又叫做通用试剂。

评价一种有机试剂性能的好坏,主要看它的灵敏度和选择性两个指标。

二、有机试剂与三元络合物

纵观溶液中有有机试剂与金属离子的反应，具有分析选择性的，大多数是络合反应。诸如吸光光度分析法、溶剂萃取法、螯合滴定法等，都是以络合反应为基础的。其中有机试剂参与了金属络合物的形成，特别是参与了三元络合物的形成。在近代化学分析法中，大多数专属性或选择性反应是三元络合物形成的反应。以形成三元络合物为基础的分析方法，具有准确度高、选择性好、灵敏度高的特点，尤其适用于痕量成分的分析。近十多年来得到广泛应用和普遍发展。可以这样说，没有有机试剂的发展，就没有如今的三元络合物，更不要说它的分析应用了。

什么是三元络合物呢？

所谓三元络合物是指由三种不同的组分所组成的络合物。在三种不同的组分中至少有一种组分是金属离子，另外两种是配位体，或者至少有一种是配位体，另外两种是不同的金属离子。前者叫做单核三元络合物，后者叫做双核三元络合物。

事实上，正是由于有机试剂作为配位体，与金属离子配位形成络合物，特别是形成三元络合物，才使得络合物在分析化学中的应用大大增加了，从而促进了化学分析法的迅速发展。

由此可见，络合物在分析化学中占有十分重要的地位。在一般情况下，有机试剂作为配位体参与络合物的组成。不论这个络合物是简单络合物(二元络合物)，还是三元络合物，如要研究和应用这些络合物，则必须要了解络合物的基本化学键理论，所以在本书里，首先要介绍几个有关的络合物理论问

题, 然后介绍有机试剂的基本性能和应用以及常用的有机试剂, 最后介绍三元络合物及其应用。

三、金属离子和配位体软硬的分类

根据现代广义酸碱理论, 酸是络合物形成体——中心金属离子或原子, 碱是配位体。

根据金属离子的结构与特性, 即离子的电荷、半径、电子结构及极化性等, 可以把金属离子分为硬酸、软酸与交界酸三类。一类是体积小、正电荷高、极化性低, 也就是外层电子结合得非常紧密, 这一类金属离子叫硬酸; 第二类是体积大、正电荷低或等于零, 极化性高, 并有易激发的 d -电子的, 也就是外层电子结合得较松, 这一类金属离子叫软酸; 第三类的金属离子特性介于硬酸和软酸之间的, 叫交界酸。

同样可以把配位体分为三类。一类是给电原子(施主原子)的极化性低、负电荷高、难氧化的, 也就是电子结合得紧、难失去的, 这一类配位体叫硬碱; 第二类给电原子极化性高、电负性低、容易氧化的, 也就是电子结合得松, 容易失去的, 这一类配位体叫软碱。第三类配位体的给电原子特性介于硬碱与软碱之间, 这一类配位体叫交界碱。

综上所述, 可以把金属离子与配位体的软硬性质归纳如表 1。

按照表 1 所列出的金属离子与配位体的软硬性, 可以把常见的金属离子和配位体分类如表 2 所示。

由表 2 可见, 一种元素的分类是不固定的, 它随电荷不同而改变。结合在酸、碱上的基团, 甚至连溶剂也影响这种软硬分类。因此要确定金属离子和配位体的软硬性质, 还必须明确它们的具体状态, 作具体分析。

表 1 金属离子与配位体的软硬性

金属离子			配位体	
硬	软	性质	硬	软
低 电正性高 正电荷高 高 小 离子静电型 空轨道能层 高而难登	高 电正性低 正电荷低 低 大 共价 π 型 空轨道能层 低而易登	极化性 电性 电荷 氧化态 体积 键型 价电子层情 况	低 电负性高 负电荷高 难氧化 小 离子静电型 电子少, 难 激发	高 电负性低 负电荷低 易氧化 大 共价 π 型 电子多, 易激发

表 2 常见金属离子和配位体软硬分类

	硬	交 界	软
酸类——金属离子	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Be}^{2+},$ $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+},$ $\text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+},$ $\text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{La}^{3+},$ $\text{Lu}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+},$ $\text{Fe}^{3+}, \text{As}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+},$ $\text{Zr}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+},$ $\text{Pu}^{4+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Hf}^{4+},$ $\text{WO}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{UO}^{2+},$ $\text{VO}_2^{3+}, \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+},$ $\text{Cu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Zn}^{2+},$ $\text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{3+},$ $\text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{3+}, \text{Ru}^{2+},$ Os^{2+}	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Tl}^+,$ $\text{Pt}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ti}^{3+},$ $\text{Pt}^{4+}, \text{Te}^{4+}, \text{M}(\text{金属}$ 原子)
碱类——配位体	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}, \text{F}^-,$ $\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{PO}_4^{3-},$ $\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-},$ $\text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{ROH},$ $\text{R}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{RNH}_2,$ N_2H_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{N}_3^-,$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-,$ $\text{SO}_3^{2-}, (\text{Cl}^-)$	$\text{R}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{RS}^-, \text{I}^-,$ $\text{SCN}^-, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{S}^{2-},$ $\text{R}_3\text{P}, \text{R}_3\text{As}, (\text{RO})_3\text{P},$ $\text{CN}^-, \text{RNC}, \text{CO},$ $\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{H}^-, \text{R}^-$

知道了金属离子和配位体的软硬分类，便可应用它来研究络合物的稳定性。因为络合物稳定性取决于酸碱的软硬性。例如硬酸与硬碱，或软酸与软碱生成稳定的络合物，而软酸与硬碱，或反之硬酸与软碱，则不能生成络合物，或虽能生成但稳定性较差。至于交界酸碱就不管金属离子是硬还是软，都可生成络合物，但所生成的络合物稳定度相差不大。反应速度硬酸与硬碱快，反之亦然；软的与硬的反应则慢；交界酸碱反应适中。

从上述的实验事实总结出一个经验的软硬酸碱 (SHAB) 原则：硬亲硬，软亲软，软硬交界就不管。显而易见，这个原则不是定量的，而且有例外。尽管如此，但这个原则在现今仍不失为一个有用的简单原则，它能定性地说明许多事实，并能作一定的预测。这对分析化学是很有用处的。例如 Fe(III) 离子与 F^- 离子， Ag(I) 离子与 I^- 离子都能生成稳定的络合物，因为前者是硬酸与硬碱，后者是软酸与软碱。又如 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 络离子谁较稳定？根据 SHBA 原则这也很清楚 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 比 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 稳定，前者稳定常数为 5.8×10^{10} ，后者为 1×10^7 ，因为 Cd(II) 离子是软酸， NH_3 是硬碱，而 CN^- 离子为软碱。

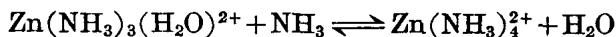
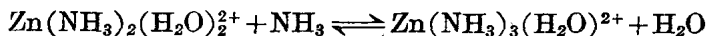
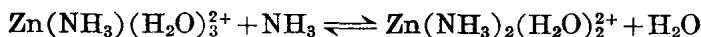
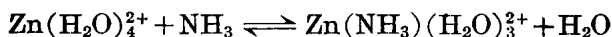
金属离子和配位体除软硬分类外，金属离子还可按它们与配位体生成络合物的行为分为两类。第一类金属离子与轻施主原子，如 N、O、F 等生成稳定的络合物；第二类金属离子与重施主原子，如 P、S、Cl 等生成稳定的络合物。同一种金属不同价的离子属于不同类。大多数高价的金属离子属于第一类，而许多低价的金属离子属于第二类。

其实这种分类法与 SHAB 原则是一致的。第一类金属离子就是硬酸，而硬碱则是轻的难极化的给电原子配位体；第

二类金属离子就是软酸，软碱则是重的易极化的给电原子配位体。硬金属离子与硬配位体，软(可极化的)金属离子与软(可极化的)配位体生成稳定的络合物。

四、络合物的逐级稳定常数与积累常数

络合物的稳定常数又叫形成常数。比较络合物稳定常数大小便可知络合物的稳定情况。下面以 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 和 NH_3 在水溶液中的反应为例来说明逐级稳定常数与总稳定常数。



用 K_n 表示每一步平衡时的稳定常数， n 表示有第 n 个 NH_3 -配位体加到含有 $(n-1)$ 个 NH_3 分子的络合物中，因此 K_1 表示第一级稳定常数：

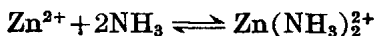
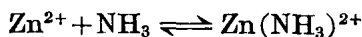
$$K_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\text{NH}_3]}$$

为了书写方便，下面式子中水分子从化学式或络合物中略去不写。

对于第四级稳定常数可以写为：

$$K_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]}$$

除了用逐级稳定常数表示络合物的稳定性外，还可利用积累常数表示络合物体系的平衡情况。用总稳定常数表示时， Zn^{2+} 离子与 NH_3 的反应可按下列形式表示：





用 β_n 表示积累常数, n 表示加到阳离子溶液中总配位体数。例如第三积累常数, β_3 表示为:

$$\beta_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3}$$

K_n 与 β_n 之间是有联系的。这种联系由下式可以清楚地看出: 在 β_3 等式右边, 分子与分母同乘以 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$, 则得:

$$\begin{aligned}\beta_3 &= \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3} \cdot \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]} \\ &= \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} \cdot \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]} \\ &\quad \times \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]}\end{aligned}$$

$$\text{因} \quad K_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]}$$

$$K_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]}$$

$$\text{所以} \quad \beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

用类似的方法可以找出 β_n 和 K_n 之间的关系, 即:

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

$$\vdots$$

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdots K_n$$

为了计算方便, 上式可改写成;

$$\log \beta_1 = \log K_1$$

$$\log \beta_2 = \log K_1 + \log K_2$$

$$\log \beta_3 = \log K_1 + \log K_2 + \log K_3$$

$$\vdots$$

$$\log \beta_n = \log K_1 + \log K_2 + \log K_3 + \cdots + \log K_n$$

例如磺基水杨酸与铁 (III) 形成的络合物的逐级稳定常数和积累常数如下:

$$\log K_1 = 14.42 \quad \log \beta_1 = 14.42$$

$$\log K_2 = 10.76 \quad \log \beta_2 = \log K_1 + \log K_2$$

$$= 14.42 + 10.76 = 25.18$$

$$\log K_3 = 7.06 \quad \log \beta_3 = \log K_1 + \log K_2 + \log K_3$$

$$= 14.42 + 10.76 + 7.06 = 32.24$$

从实验找出, 积累常数 β 和配位体的碱度 (质子常数, K_H) 成线性关系:

$$\log \beta \sim a(-\log K_H + b)$$

式中 a 、 b 为常数。通常配位体的碱度和它的金属络合物的稳定度相一致。这就是说配位体的碱度愈强, 则生成的络合物愈稳定。常数 b 可表明 π 键特征的程度。但常数 b 的大小要看取代基位置而定。因为电子间的作用受取代基影响很大。取代基除了影响配位体的碱度外, 还会影响配位体的 π -接受体的能力、共振关系等。

五、配位场理论

配位场理论包括晶体场理论和分子轨道理论。这一节里仅介绍晶体场理论。所谓晶体场理论就是静电作用理论, 即金属络合物的中心离子 (或原子) 和它周围配位体的相互作用是纯粹静电作用, 即排斥或吸引, 而不交换电子, 也就是说不

形成共价键。具体地讲：在自由过渡金属离子（即气体状态时）中五个 d 电子轨道（ d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、 $d_{x^2-y^2}$ 及 d_{z^2} ）能量本来是相等的。五个 d 电子各占一个方面。 d_{xy} 轨道主要处于 x 和 y 坐标之间； d_{xz} 轨道主要处于 x 和 z 坐标之间；同样 d_{yz} 轨道主要处于 y 和 z 坐标之间。 $d_{x^2-y^2}$ 处于 x 和 y 坐标上。理论上可以有另外两个相似的轨道 $d_{x^2-z^2}$ 和 $d_{y^2-z^2}$ ，但实际上 x 和 y 坐标已有 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，只有 z 坐标没有被占，因此 $d_{x^2-z^2}$ 和 $d_{y^2-z^2}$ 组合而产生 d_{z^2} 。在没有络合时，即没有配位体配位时，过渡金属离子的 d 电子可以占据任何一个 d 轨道，因为五个 d 轨道能量相等。但是在络合时，由于配位体的静电排斥作用，使得五个 d 轨道的能量发生不同程度的变化。例如，如果有六个相同的配位体沿着 $\pm x$ 、 $\pm y$ 、 $\pm z$ 坐标接近金属离子形成八面体络合物时， d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道与配位体处于迎头相碰的状态，配位体的负电荷便会排斥 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上的电子，因此使这两个轨道的能量上升。另一方面夹在两坐标之间的 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 的电子受到较小的排斥，因为这三种轨道的电子云正好插入在配位体的空隙中间，因此它们的能量较低。由上述可知，在八面体络合物中，由于在配位体的影响下，过渡金属离子原来能量相等的五个 d 轨道分裂成为二个和三个亚层，即分裂为两组。一组是能量高的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，叫做 t_{2g} 或 d_B 轨道，另一组是能量较低的 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 轨道，叫做 e_g 或 d_r 轨道。这是八面体络合物，即每个配位体距中心金属离子等距离的情况下的 d 轨道分裂。八面体络合物分裂见图 1-1 所示。

如果八面体变形，则会造成亚层更进一步的分裂。 e_g 和 t_{2g} 两组轨道能量之差叫做分裂能，用 Δ 表示。

又如，有四个配位体，分别沿着四面体的四个顶点向中心

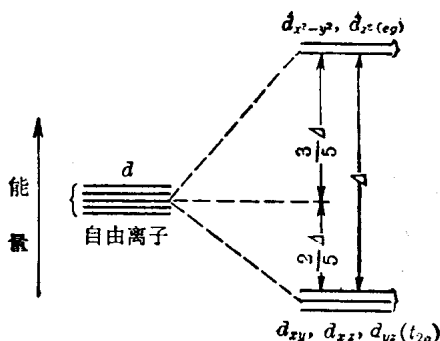


图 1-1 八面体络合物的分裂

金属离子接近时, d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 的电子云正好相遇, 这三个轨道上的电子受到配位体负电荷的排斥, 使能级上升, 而 d_{x^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 的电子云正好和配位体错开, 它们的能级相应地下降。

因为受到微扰的 d 轨道的平均能值是不变的。如果 e_g 轨道能量高于自由金属离子 (没有配位场离子) 的, t_{2g} 轨道的能量一定低于自由金属离子的, 结果产生和八面体相反方向的分裂, 所以 e_g 和

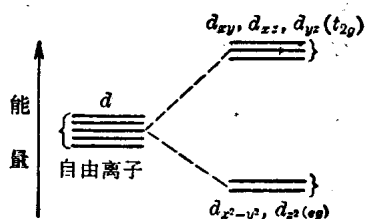


图 1-2 四面体络合物的分裂

t_{2g} 的能量正好相反, 即 e_g 有较高的能量, 而 t_{2g} 能量较低。但是这个分裂所产生能级的差异 (Δ) 只有八面体的 $4/9$ 。四面体络合物的分裂, 见图 1-2 所示。

又如, 四个配位体, 分别沿着 $\pm x$ 和 $\pm y$ 的方向向中心金属离子接近时, 形成正方平面络合物时, $d_{x^2-y^2}$ 的电子云能量最高, d_{xy} 次之, d_{x^2} 又次之, d_{xz} 和 d_{yz} 的能量最低, 因为它的电子云正好与四个配位体错开, 能级相应下降。正方平面