

现代成矿理论及 勘查地球化学汇编

第三集

秦皇岛冶金地质进修学院编

一九八二年元月·北戴河

前 言

建国三十多年来,冶金地质工作在党的正确领导和地质战线广大群众的积极努力下,为冶金工业的发展提供了丰富的矿产资源。其中化探工作也取得了显著的成绩,并得到了迅速的发展。尤其近年来,由于提出从实际情况出发,加强有色、稀贵金属普查找矿的方针后,化探方法应用的范围越来越广,经验越来越多,效果越来越显著,方法技术水平亦不断提高。一句话,勘查地球化学方法的应用与发展,已广泛引起各方面的重视,并正在发展成为一个独立的学科,日益展现出它在地质找矿中的重要作用。

为进一步加强有色金属、稀贵金属和其它矿种的找矿工作,提高冶金地质广大科技人员现代成矿理论水平,扩大勘查地球化学方法的应用领域,提高它的应用效果,加快找矿步伐,为冶金工业的发展,寻找更多的矿产资源,我们将1981年7月~10月冶金部地质局在秦皇岛冶金地质进修学院举办的“地球化学探矿进修班”的授课内容,编辑成册,书名定为《现代成矿理论及勘查地球化学汇编》。内容包括:现代成矿理论、控矿条件、岩矿相平衡、成岩成矿试验、找矿评价及资源预测方法、现代地球化学理论、热力学原理、络合物化学、构造地球化学、元素地球化学、元素丰度、区域化探、矿区化探、化探分析及国内外勘查地球化学发展现状与展望等。

《汇编》本着“百花齐放,百家争鸣”的方针,尽量保持原文特点和著者原意,但有的授课内容因有专著,征得作者同意,或未收入《汇编》,或只收入题目及目录,读者需要时,请查阅有关书刊。

《汇编》本该按相近内容分册,但是,由于部分主讲人受各种因素的限制,不能提前出稿,为了赶时间完成编印工作,只能按来稿先后编排集序。编辑中的不妥之处,敬请著者与读者鉴谅。

《汇编》是在冶金部地质局领导下,在冶金部物探公司和冶金部桂林地质研究所的协助下编印的。负责和参加编辑工作的主要人员有:刘玺昌、张宗详、吴昌荣、贾方、张美娣、吉羊、林润钟、王金忠、张基敏、张勇、苑礼和冶金地质进修学院地质教研组的全体同志等。图件由阎宗凤同志清绘。

汇编第三集由河北省文安县印刷厂承印,谨在此致谢。

由于编者水平有限、缺乏经验,加之时间仓促,错误在所难免,恳请批评指正。

编 者

一九八一年十一月

目 录

络合物化学及其在地球化学中的应用

.....桂林冶金地质学院 刘成湛 1

汞气地球化学找矿

.....冶金部物探公司 胡国康 34

金矿床的地球化学普查与勘探方法

.....冶金部地质研究所 初绍华 101

我国大陆中东部基底地层成份分区与金属成矿分区

.....冶金部北京地质研究所 姜齐节 梅友松 173

成岩成矿实验在矿床研究中的某些应用

.....冶金部地质研究所 曾骥良 199

构造地球化学的研究及其应用

.....冶金部地质司 刘泉清 226

现代仪器分析方法简介

.....冶金部西北冶金地质研究所 郭小伟 238

矿石化学物相分析及其在地质研究中的应用

.....冶金部西北冶金地质研究所 龚美菱 259

络合物化学及其在地球 化学中的应用

桂林冶金地质学院

刘成湛

长期以来,矿床学上一个悬而未决的问题是成矿元素如何迁移富集的问题。我们知道,成矿元素的简单化合物,尤其是它们的硫化物,在水溶液中的溶解度,即使是高温条件下也是很低的。是什么原因使它们发生大规模的迁移,并且又以这样高的程度集中起来呢?

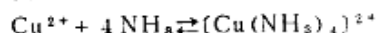
1964年,在红海底部发现了两个海下的热卤水库,以后在世界各地又陆续发现了一些。这些热卤水库的共同特点不仅在于含盐度高,而且在于各种重金属的含量也是高度富集的。经过分析研究,这些卤水中的重金属含量之所以高,主要是这些金属与浓盐水发生反应,形成稳定而溶解度高的氯络合物。

以后,人们又发现成矿元素能以多种络合物的形式进行迁移。有关元素的迁移也是地球化学的一个重要研究课题。研究各种络合物的形成条件以及各种络合物的稳定性对于解释矿床的成因、元素的分带、各种分散带的形成,以及在化探的生产实践中无疑都有重要的理论意义和实际意义。在其它科学领域中,如化学分析、水的软化、金属提纯、电镀工艺、医药卫生、媒染制革,甚至在化学仿生学等方面,络合物化学都起着极为重要的作用。事实上,在自然界中,绝大多数的化合物都是按照络合物的形式存在的,所谓符合原子价理论的简单化合物,只有在特殊的条件下才能存在。

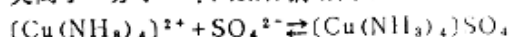
一、络合物化学的基础知识

(一) 络合物的概念

由一个称为中央离子的金属阳离子与一定个数的分子或阴离子结合而成,并能独立存在于溶液中的复杂离子称为络离子;含络离子的化合物称为络合物(亦称配位化合物)。例如:



中央离子 分子 四氨合铜络离子



硫酸四氨合铜

上述的中央(心)阳离子(亦称络合物形成体),在个别情况下也可以是电中性的原子,例如四羰基镍($\text{Ni}(\text{CO})_4$)中的镍,而且在多核络合物中,这种中央离子也可以多于一个。

中央离子直接地与配位体紧密结合,一起构成络合物的内界;在书写络合物的

化学式时，一般用方括号表明内界。在方括号的外面，可能还有一定数目的离子（阴离子或阳离子），称为外界。外界离子与整个内界相结合而不直接与中央离子结合。外界与内界间的结合力一般是较弱的，但正负电价得到中和，使整个络合物呈电中性。

内界中，与中央离子结合的阴离子或分子称为配位体；提供配位体的物质称为络合剂。在个别络合物中，内界的电荷已等于零，那就没有外界。除上面提到的 $(\text{Ni}(\text{CO})_4)$ 外， $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2)$ 和 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4)$ 都是没有外界的。

在络合物中，由配位体提供并直接与中央离子相结合的原子的原子称为配位原子。例如在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中，配位体 NH_3 分子以N，而不是以H与中央离子Cu相结合，所以N是配位原子。配位原子的总数称为中央离子的配位数。例如在 $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)\text{SO}_4$ 中， Cu^{2+} 的配位数是4；而在 $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ 或 $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})\text{Cl}_2$ 中， Co^{3+} 的配位数都是6。 $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$ 中， Pt^{4+} 的配位数也是6。在络合物化学中，配位数是一个重要的概念，它和化合价一样，是离子或原子的基本性质。写络合物的化学式时，要注意到化合价和配位数两个方面。例如，在 $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ 中，六个 CN^- 满足了 Fe^{2+} 的配位数6，但因已知 Fe^{2+} 为+2价， CN^- 为-1价， $(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ 整体就带四个负电荷，所以外界需要有4个 K^+ 提供四个正电荷才能使整个络合物呈电中性。

在一般的络合物中，内界整体就是络离子。络离子既可存在于晶体中，也可存在于溶液中。有些络离子带正电荷，可称为络阳离子，有些带负电荷，可称为络阴离子。例如 $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ 中有络阳离子 $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$ ，而 $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$ 中有络阴离子 $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ 。 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2)$ 和 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4)$ 没有外界，络合物就不存在络离子。

按照二十世纪提出的络合物的配位键理论，在络合物中，配位体的配位原子是具有

孤对电子的，例如，氨分子 $\text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H}$ 中的N（而不是H），水分子 $:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ 中的O（而不是H）。

可以作为配位原子的是周期表右上角的一些原子（表1），此外，还有H。表2则列出一些较简单的（其中大多数也是较常见的）配位体的例子。

一些较简单的配位体（R代表烷基）

表2

配位原子	配位体
卤素	F^- , Cl^- , Br^- , I^-
O	H_2O , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , R_2O , RCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
S	S^{2-} , H_2S , SCN^- , R_2S , RSH
N	NH_3 , NO , NO_2 , RNH_2 , R_3N , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, RCN , NCS^-
P	PH_3 , PR_3 , PF_3 , PCl_3 , PBr_3
As	R_3As , AsCl_3
C	CO , CN^- , RNC
H	H^-

配位原子 表1

C	N	O	F
	P	S	Cl
	As	Se	Br
	Sb	Te	I

按照络合物的配位键理论，凡是由两个或两个以上能给予孤对电子的配位体（离子或分子），与具有适当空轨道的中央离子（或原子）结合成的复杂离子叫做络离子。络离子与带有异电荷的离子组成的化

合物叫做络合物。络合物也包括配位体与中央离子（或原子）结合成的没有外界的配合物，有时把这些络合物看作电荷为零的“络离子”。另一方面，习惯上有时把络离子也称为络合物。

络离子与组成该络离子的中央金属离子及其配位体具有质的变化和差异。例如上述四氨合铜离子既没有Cu的性质，也没有 NH_3 的性质，而是作为一个整体存在，具有它自己的特殊性质。

络合物与自然界存在的另一类化合物——复合物（亦称复盐）不同，后者只不过是两种不同盐类的离子排列在同一品格中。复合物溶在水中即完全离解，而络合物在水溶液中仍存在着相当稳定的络离子。例如明矾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶在水中，几乎全部离解为 K^+ 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 离子，就象是 K_2SO_4 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混合溶液一样。不过复合物与络合物之间也不能明显地截然分开，因为络离子在一定条件下也能或多或少地离解为组成它们的简单离子（分子）。上述的四氨合铜离子虽然离解得不多，但另一些络离子如 $(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-}$ 溶于水后，却能大量离解，其水溶液中既有 $(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-}$ 络离子存在，也有 Fe^{3+} 和 $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ 离子存在。因此，由复合物到络合物有逐渐过渡的现象。

（二）络离子的配位数和几何形态

络离子中，中央离子的配位数，从2到12都有发现，但最常见的是6，其次是4，表3列出了它们较常见的配位数。写在方括号内的是一些比较少见的情况。有少数元素并不真正存在着表3中列出的那种离子，只是有那种氧化数而已。

一些较常见的配位数

表 3

配位数	中央离子举例
2	Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 (Hg^{2+}) 、 Tl^+
4	Li^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 (Mn^{2+}) 、 Re^{3+} 、 (Fe^{2+}) 、 (Fe^{3+}) 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Cu^{2+} 、 (Au^+) 、 Au^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^+ 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+}
6	Na^+ 、 K^+ 、 (Mg^{2+}) 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 TR^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 、 Mo^{4+} 、 W^{5+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Re^{3+} 、 Re^{4+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Pd^{4+} 、 Os^{3+} 、 Ir^{3+} 、 Ir^{4+} 、 Pt^{4+} 、 (Cu^{2+}) 、 (Zn^{2+}) 、 (Cd^{2+}) 、 (Hg^{2+}) 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 As^{5+} 、 Sb^{5+} 、 Bi^{3+}
7	Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+}
8	K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $(\text{Ca}^{2+}?)$ 、 $(\text{Sr}^{2+}?)$ 、 Ba^{2+} 、 Ce^{4+} 、 Th^{4+} 、 U^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{5+} 、 W^{5+}

大多数元素的配位数不是一成不变的。只有少数元素在一定氧化数时有实际上不变

的配位数。例如, Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Pt^{4+} 等的配位数一般总是6, Pt^{4+} 的配位数总是4。

中央离子的配位数,一方面与中央离子的体积、电荷以及电子分布情况等有关;另一方面也与配位体的体积和电荷等有关。例如:(1)离子的构型是惰气型的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} ,由于 Ca^{2+} 比 Mg^{2+} 大, Ba^{2+} 又比 Ca^{2+} 大,所以 Mg^{2+} 的配位数一般为4, Ca^{2+} 为6,而 Ba^{2+} 除6外还可出现8;(2) Pt^{2+} 的配位数一般为4,而 Pt^{4+} 为6,这显然是 Pt^{4+} 的电荷较大的缘故;(3) Al^{3+} 与 F^- 形成 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (水溶液和熔体中都能存在),而与 Cl^- 只形成 $[\text{AlCl}_4]^-$ (存在于熔体中),这是 Cl^- 比 F^- 大的缘故。

形成络合物时的外界条件也可影响配位数。例如,当水溶液中的配位体对中央离子过量较大时, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 甚至 Tl^+ 都能与 SCN^- 形成配位数为6的硫氰酸根络离子,而 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的常见配位数都是4, Tl^+ 的常见配位数是2和4。

络离子的配位数不同,其几何形态或立体结构也是不同的:

①配位数为2的络合物一般都是直线形的。

②配位数3的络合物极少见,其结构一般是平面等边三角形,中央离子处于三角形的中央,而配位体在三角形的三个角顶上。

③配位数4的络合物是常见的,它们分两大类:一类是正四面体型,中央离子位于四面体的中心,配位体位于四角;另一类是平面正方形,中央离子位于正方形的中心,配位体位于四角。

④配位数5的络合物也较少见,它们的结构有三角双锥体和四方锥体两类。

⑤配位数6的络合物是最常见的络合物,它们都是正八面体型或稍变形了的八面体型。

⑥配位数7的络合物有属于五角双锥体型和三角棱柱体型的,还有属于八面体(变形了的体型)。

⑦配位数8的络合物有两种较常见的结构:四方反棱柱体型和三角十二面体型。

⑧配位数9~12的络合物极为少见,这里不予介绍。

(三) 络合物的命名

络合物的成分比较复杂,因此必须规定一些命名的原则才不致造成名称上的混乱。一般的络合物可根据下列几个原则命名:

1. **络离子**:络离子中配位体的名称放在中央离子名称之前,用“合”字将二者联在一起。配位体的数目用一、二、三(或“一个”、“两个”……)等数字表示。如果作为中央离子的那个元素可有多种价态,则应在该元素之后用括号标明其价态。例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 可写成六氨合钴(Ⅲ)(络)离子(读为六氨合三价钴络离子)。

“络”字可省去,以下同。 $(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2)^{3-}$ 读为两个硫代硫酸根合银(络)离子。

2. **含络阴离子的络合物**:属于这一类的络盐的命名次序为:(1)配位体;(2)中央离子;(3)外界的金属离子。在中央离子和外界离子的名称之间要加一“酸”字。例如 $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ 为六氰合铁(Ⅱ)酸钾, $\text{Na}_3(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2)$ 为两个硫代硫酸根合银酸钠。属于这类的络酸(外界为H的络合物)的命名法与相应的络盐类似,但在词尾用“氢酸”二字。例如 $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ 称六氟合硅氢酸; $\text{H}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ 为六氰合铁(Ⅱ)氢酸。

3. 含络阳离子的络合物：属于这一类的络合物无论是络盐还是络碱，命名次序都是：（1）外界阴离子；（2）配位体；（3）中央离子。例如 $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ 称三氯化六氨合钴（Ⅲ）； $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})_2$ 称二氢氧化二氨合银。

4. 配位体的次序：有些络合物的配位体比较复杂，既有分子也有离子，而且有时分子或离子可以不止一种。此时应按以下原则命名：

（1）先阴离子，后分子。例如 $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)\text{Cl}$ 称一氯化二氯四氨合钴（Ⅲ）； $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 称一水合二氯化·一氯五水合铬（Ⅲ）。

（2）如果作为配位体的阴离子（或阴性原子或原子团）不止一种，则按下列次序命名：O、Cl、NO（亚硝基）、CN、NCO（氰酸根）、NCS-（硫氰酸根）、SCN-（异硫氰酸根）、 SO_4 、 $-\text{NO}_2$ （硝基）、ONO（亚硝酸根）、 C_2O_4 （草酸根）、OH（羟）。例如： $\text{Ag}_2(\text{AuOCl}_3)$ 称一氧三氯合金（Ⅲ）酸银。

（3）如果作为配位体的分子不止一种，则按下列次序命名：NO（氮氧）、 H_2O 、取代胺（如乙二胺、丙二胺等），最后是 NH_3 。例如 $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O}))\text{Cl}_3$ 称三氯化一水五氨合钴（Ⅲ）。

事实上配位体的品种是极其繁多的，上述（2）、（3）两条并没有把所有的配位体都罗列出来，命名的顺序最好按笔画多少来决定。例如“乙二胺”应在“丙二胺”之前，水在氨之前等。

5. 没有外界的络合物：此时中央原子的氧化数不必标明。如 $(\text{Ni}(\text{CO})_4)$ 称四羰基合镍； $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2)$ 称二氯二氨合铂等。

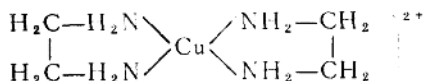
6. 较复杂的络合物：有些络合物，其阳离子和阴离子都是络离子。例如 $(\text{Cr}(\text{NH}_3)_6)[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 称六氰合钴（Ⅲ）酸六氨合铬（Ⅲ）； $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_6)[\text{PtCl}_6]$ 称四氨合铂（Ⅱ）酸六氨合铂（Ⅳ）。

7. 简名和俗名：有些常见的络合物，都有一些简名或俗名。例如：

化学式	正式名称	简 名	俗 名
$\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$	六氰合铁（Ⅱ）酸钾	亚铁氰化钾	黄血盐
$\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$	六氰合铁（Ⅲ）酸钾	铁氰化钾	赤血盐
$\text{H}_2(\text{SiF}_6)$	六氟合硅氢酸	氟硅酸	

（四）螯合物的概念

在络合物化学的发展过程中，发现了一种特殊情况，即有些配位体能够以两个或两个以上的配位原子与同一中央离子络合。例如，铜离子 Cu^{2+} 与乙二胺 $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 络合时，由于每个乙二胺分子中有两个N原子可以作为配位原子与 Cu^{2+} 络合，而 Cu^{2+} 的配位数通常为4，所以只需要两个乙二胺分子就可满足 Cu^{2+} 的配位数，这样，生成络离子的结构如下：



同一配位体以两个或两个以上的配位原子与同一中央离子络合而成的络离子称为螯合络离子。上面列出的两个乙二胺合铜（Ⅱ）络离子（简写为 $(\text{Cu}(\text{en})_2)\text{SO}_4$ ）就是一

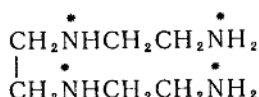
种螯合物。习惯上也可把螯合络离子以及含螯合络离子的络合物整体统称为螯合物。例如 $(\text{Cu}(\text{en})_2)^{2+}$ 习惯上也可称为螯合物。螯合物和螯合络离子又可分别称为内络合物和内络离子。螯合络离子一定具有环状结构，并且中央离子是组成环的一员。这样的环称为螯环。例如，在 $(\text{Cu}(\text{en})_2)^{2+}$ 中有两个五原子螯环。

形成螯合物时配位体提供两个或两个以上的配位原子。这样的配位体称为多合配位体。多合配位体按其能提供的配位原子的数目又可分为二合、三合、四合、……等配位体。如乙二胺就是一种二合配位体。提供多合配位体的络合剂称为螯合剂。例如，乙二胺和草酸钾 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ （它提供 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ）都是螯合剂。

三合配位体的例子有二乙烯三胺（简写为 den 或 dien）：



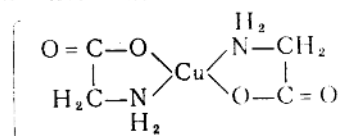
四合配位体的例子有三乙烯四胺（trien）



螯合物中最常见的螯环是五原子环或六原子环。四原子环以及多于六原子的螯环也是存在的，但稳定性较差。

在多合配位体中，最常见的配位原子是 N 和 O，其次是 S。有机配位体形成的螯合物品种很多，而无机配位体如 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等（它们能形成四原子螯环）形成的螯合物，品种要少得多。

在螯合物中还有一种特殊情况，即在形成螯合物时多合配位体同时满足了中央离子的配位数和化合价。在这种情况下，就得到电荷为零的“螯合络离子”，即没有外界形成的螯合物。这样的螯合物通常称为内络盐。例如，氨基乙酸根 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 与 Cu^{2+} 形成的螯合物：两个氨基乙酸根合铜（Ⅰ） $(\text{Cu}(\text{NH}_2\text{COO})_2)$ 就是一种内络盐：



二、络合物形成的各种学说

（一）维尔纳配位学说

络合物的形成，远在1798年即有发现。那时有人在沉淀氢氧化钴时多加了一些氨水，沉淀生成后又溶解了。隔了一天，他发现了澄黄色晶体，这晶体显然不是原来的钴盐，也不是氢氧化钴。自此以后，发现不符合原子价理论的“分子化合物”越来越多。1891年维尔纳（A. Werner）发表了配位学说，这个问题才基本上获得解决。

维尔纳引入了主价和副价的概念以补充或扩展原子价理论。他认为在 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 中，二价和四价铂已分别有2个和4个 Cl^- 来满足它们的主价，其

余2个 NH_3 分子是靠副价和Pt联系的,以满足它们的配位数4和6(图1,主价用实线表示,副价用虚线)。因此 Cl^- 和 NH_3 同样处于“内界”,和中心铂原子络合在一起,形成电中性的配位化合物分子。至于 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_4$ 和 $\text{K}(\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5)$,则中心的四价铂借“外界”的4个 Cl^- 离子或一个 K^+ 离子满足它的主价。

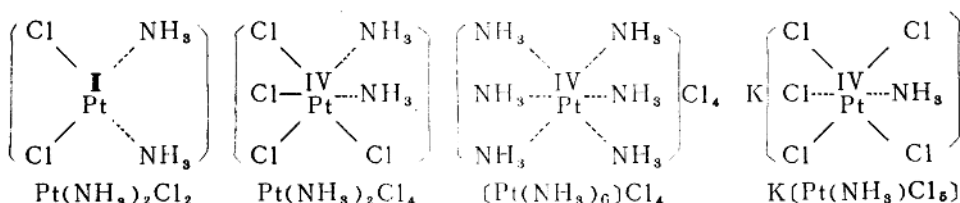


图1 络合物的“主价”和“副价”

在 $\text{K}(\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5)$ 中,4个 Cl^- 和Pt之间是主价,另一 Cl^- 和 NH_3 分子靠副价和Pt结合。这一多余的 Cl^- 却使整个络合体变成一价络合阴离子,因此外界必须有一个 K^+ 或其它单价阳离子。

维尔纳认为在同一络合分子或络合离子中,配位体和中央离子之间的价键可能是不同的。例如 $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$ 中,借主价和Pt联系的4个 Cl^- 应该和其余2个借副价和Pt联系的 Cl^- 有些不同,但是主价和副价相互间的影响很大。 PbCl_4 是极不稳定的(Pb和Cl之间显然是主价),加上2个 Cl^- 离子使它变成 PbCl_6^{2-} 络离子就稳定得多了。 $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ 就是一个高度稳定的络合物。这是由于副价的满足,影响了主价,使它趋于稳定。主价对副价也有同样的影响,这相互的影响就会促使两者之间的差别趋近于零。 $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)\text{X}_2$ 、 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_6)\text{X}_4$ 等络合物,内界的 NH_3 分子都是借副价和中央离子键合的,但是它们对热分解的稳定性在很大程度上决定于“外界”的阴离子X,而X和Pt、Ni间的联系却是主价。经过深入研究,这一类络离子的各种反应并不能证明主价和副价之间有何显著的差别。在络合物内界中的主价和副价应该是等同的,配位体——不论它是中性分子还是酸根离子——和中央离子之间的化学键称为配位键,络离子和“外界”的阴离子或阳离子之间的键就是一般离子化合物的离子键,只是键能的大小因络离子的形成而有所不同而已。

某一酸根离子或中性分子是否络合在“内界”还是松弛地处在“外界”,可应用特征的化学反应或物理化学方法予以检定。例如,在 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_4$ 溶液中加入 AgNO_3 溶液可以使全部 Cl^- 离子沉淀为 AgCl ;以强碱处理或稍稍加热(勿剧烈),并无氨气放出,说明 Cl^- 离子在“外界”和一般氯化物的氯离子一样,而氨分子却在“内界”和Pt紧紧地络合在一起,具有一定程度的热稳定性,与一般铵盐不同。强碱加入后只能使它转化为六氨合铂(IV)氢氧化物 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_6)(\text{OH})_4$ ——一个能使铵盐分解的强碱。络合在“内界”的氯,就不同于氯化物的氯离子。 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2)$ 、 $\text{K}(\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5)$ 等络合物在溶液中加入 AgNO_3 就没有 AgCl 沉淀析出。 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)\text{Cl}_2$ 溶液中加入 AgNO_3 后析出的 AgCl 沉淀只相当于它含氯总量的一半; $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})\text{Cl}$ 溶液加入 AgNO_3 后析出的 AgCl 沉淀只相当于它含氯总量的1/4。

维尔纳配位学说的又一重要实验根据是电导率。依据实验,离子化合物的电导率在一定稀度的溶液中决定于组成该化合物的离子数。 NaCl 、 KClO_4 、 AgNO_3 等由2个离

子组成的强电解质，其摩尔电导率 $\Lambda_{102.4}$ （指稀定为1024升溶液有1摩尔分子）在118~131姆欧之间。对于离解为3个离子的化合物如 BaCl_2 、 MgBr_2 、 K_2SO_4 等， $\Lambda_{102.4}$ 约在235~273姆欧之间。对于 AlCl_3 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等能离解为4个离子的化合物， $\Lambda_{102.4}$ 约在408~442姆欧之间。 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_4$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等在溶液中可以离解为5个离子，它们的 $\Lambda_{102.4}$ 高达523~558姆欧。

在 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_4$ 的络合阳离子中如设法除去一个 NH_3 分子，由于有了一个空的位置，一个 Cl^- 离子就从“外界”移入“内界”，形成了 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})^{3+}$ 。“内界”的中性分子被一价酸根离子取代后，络合阳离子的价数将相应地减低，即减少一个阳电荷（如系络合阴离子则增加一个阴电荷。） $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_4$ 中的氨分子为“外界”的 Cl^- 离子取代时，将依次转变为 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})\text{Cl}_3$ 、 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)\text{Cl}_2$ 、 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4)$ 。如再用 KCl 溶液使 Cl^- 离子浓度增加，有可能进一步取代氨分子而成 $\text{K}(\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5)$ 及 $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$ 含有络合阴离子的络盐。这一系列络合物，从 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_4$ 到 $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$ ，络离子的价数从+4逐步降到-2，总离子数从5逐步降到0，再上升到3， $\Lambda_{102.4}$ 也相应地从522降到0，再增加到256（见表4）。

一系列四价铂络合物的摩尔电导率

表 4

四价铂的络合物	化 学 式	络离子价数	总离子数	$\Lambda_{102.4}$
四氯化六氨合铂(Ⅳ)	$(\text{Pt}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_4$	+ 4	5	522
三氯化一氯五氨合铂(Ⅳ)	$(\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})\text{Cl}_3$	+ 3	4	404
二氯化二氯四氨合铂(Ⅳ)	$(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)\text{Cl}_2$	+ 2	3	224
一氯化三氯三氨合铂(Ⅳ)	$(\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3)\text{Cl}$	+ 1	2	97
四氯二氨合铂(Ⅳ)	$(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4)$	0	0	0
五氯一氨合铂(Ⅳ)酸钾	$\text{K}(\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5)$	- 1	2	109
六氯合铂(Ⅳ)酸钾	$\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$	- 2	3	256

(二) 络合物的化学键理论

配位理论虽然对络合物化学的发展起了很重要的作用，但是络合物中中央离子（或原子）与配位体之间结合的本质究竟是什么，这个问题并未解决。

1916年，科塞尔（W. Kossel）和路易斯（G. N. Lewis）分别提出离子键和共价键理论，初步说明一般物质形成的机理，随后也应用到处理络合物的问题上去。

I、络合物的静电—极化理论

1. 单纯的静电理论

这个理论认为，中央离子与作为配位体的阴离子或极性分子间的静电作用，是形成络离子的本质。

科塞尔假定离子是不可压缩的球体，而且所有的离子其半径都相等（当时还没有较为可靠的离子半径数据）。从这两点出发，他开始对络离子的形成作定量计算。以气态

中央离子 M^+ 与气态配位体 L^- 形成的气态络离子 $[ML_2]^-$ 为例(图2): r 为 L^- 离子的中心与 M^+ 离子的中心之间的距离。设想与 M^+ 络合的两个 L^- 离子彼此分离得最远,即这个络离子的构型呈直线形。这样的假定是合理的,因为这是两个 L^- 互相排斥的必然结果。从图2可知,每个 L^- 与 M^+ 的吸引力为 e^2/r^2 (e 是一个电子的电荷的绝对值),吸引能为 e^2/r 。由于每个 M^+ 与两个 L^- 互相吸引,所以总吸引力为 $2e^2/r$ 。另一方面,两个 L^- 之间存在着斥力,其大小为 $e^2/(2r)^2$,即 $e^2/4r^2$,互斥能为 $e^2/2r$ 。设吸引能以负值表示,互斥能以正值表示,则 $[ML_2]^-$ 体系的总能(称为络合能) U 为:

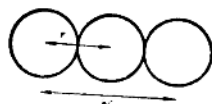


图2 $[ML_2]^-$ 络离子

$$U = -\frac{2e^2}{r} + \frac{e^2}{2r} = -1.5\frac{e^2}{r} \quad (1)$$

表示络合时放出能量为 $1.5e^2/r$ 。作为比较可以考虑一个 M^+ 和一个 L^- 构成的体系 ML 。其总能为 $-e^2/r$ 。可见 $[ML_2]^-$ 比 ML 更为稳定,且生成 $[ML_2]^-$ 的过程符合能量的要求。

一个+1价离子 M^+ 与三个-1价离子 L^- 络合成等边三角形构型的络离子 $[ML_3]^{2-}$ 时(图3), M^+ 与每个 L^- 间的吸引能为 $-e^2/r$,与三个 L^- 间的总吸引能为 $-3e^2/r$,而每两个 L^- 间的排斥能为 $e^2/\sqrt{3}r$ (两个配位体中心之间的距离为 $\sqrt{3}r$),三个配位体之间的总排斥能为 $3e^2/\sqrt{3}r$,即 $\sqrt{3}e^2/r$ 。所以 $[ML_3]^{2-}$ 的络合能 U 为:

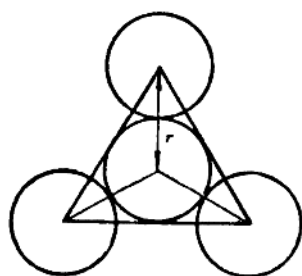


图3 $[ML_3]^{2-}$ 络离子

$$U = -\frac{3e^2}{r} + \frac{\sqrt{3}e^2}{r} = -1.27\frac{e^2}{r} \quad (2)$$

将(2)式与(1)式比较,可知络离子 $[ML_3]^{2-}$ 不及 $[ML_2]^-$ 稳定。

根据类似的计算,配位体为-1价阴离子,中央离子 M^{n+} 的电荷数 n 分别为1、2、3、4、5,配位数 p 分别为1、2、3、……8时的络合能如表5所示。从表5可见,配位体为-1价阴离子时,如果中央离子是+1价的,则在生成的络合物中最可能出现的配位数应是2;对于+2价的中央离子,最可能的配位数应是4,其次是3;对于+3价的中央离子则应是4、5、6;+4价的中央离子为6;而+5价的中央离子则为8或6。把这些理论计算的结果与已知络合物的实际情况比较,就可知道计算结果与实际情况符合的固然很多,但不符合的例子也有不少。这种不相符合的原因之一,在于计算时忽略了离子半径的影响。原来假设所有离子的半径相等,而事实上各离子的大小是不同的,其它的原因见下文。

从单纯的静电理论看,当配位体一定时,中央离子的电荷愈大,半径愈小,则络合能力应愈强,形成的络离子应愈稳定。事实上,符合这个原则的络合物固然很多,不符合的也很不少。例如 Na^+ 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 电荷相同,半径分别为0.95、0.96、1.26、1.37Å,但 Na^+ 形成络离子的能力很弱,而 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 形成络离子的能力却强得

n	p = 1	p = 2 直线形	p = 3 正三角形	p = 4 正四面体	p = 5 正五边形	p = 6 正八面体	p = 7 正七边形	p = 8 立方体
1	1.00	<u>1.50</u>	1.27	0.32				
2		3.50	<u>4.27</u>	<u>4.32</u>	3.12	2.04		
3			7.27	<u>8.32</u>	<u>8.12</u>	<u>8.04</u>	4.90	4.24
4				12.32	13.12	<u>14.04</u>	11.90	12.24
5					18.12	<u>20.04</u>	18.90	<u>20.24</u>

注：配位数为 5、7 的络合物还没有发现属于正五边形、正七边形的，配位数为 8 的络合物属于立方体构型的也极少。

多。以上事实反映出单纯静电理论的局限性。如果引入离子和分子的极化的概念就可以弥补单纯静电理论的缺陷，从而可以理解更多的问题。

2. 静电——极化理论

我们知道，电荷相反的两个离子互相接近时，由于阳离子吸引阴离子的电子云，阴离子排斥阳离子的电子云，阴阳离子都要或多或少地变形而产生所谓离子的极化现象。分子在邻近离子的电场作用下，也同样地要变形。极性分子如 H_2O 和 NH_3 等本身具有一定的固有偶极矩 $P_{固}$ ，它们在邻近离子影响下，要变形而使其偶极矩增大，那增大的部分称为诱导偶极矩 $P_{诱}$ 。即使是非极性分子，在邻近离子的电场作用下，也会产生诱导偶极矩，即也要变形，或者说也有极化现象发生。

离子或分子因变形而产生的诱导偶极矩 $P_{诱}$ 可以认为近似地与所处的电场的强度 E 成正比：

$$P_{诱} \approx \alpha E$$

α 为离子或分子的极化系数。极化系数是离子或分子变形性大小的量度，可通过折光率等的测定而算出。严格地说， α 的大小与场强 E 有关。因为离子或分子已变形的程度愈大，则在更强的电场作用下，进一步的变形就不那么显著，即 α 要小一点了。

Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子在水溶液中不能生成氨络离子，这是早已熟知的事实。这反映了这些金属离子的水合络离子比氨络离子更为稳定。反之，在水溶液中， Cu^+ 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子氨络离子都是存在的。这反映了这些金属离子的氨络离子比水合络离子更为稳定。

从极化的概念可以理解上述事实。 H_2O 分子的固有偶极矩 (1.89 德拜) 大于 NH_3 分子的固有偶极矩 (1.49 德拜)，但 H_2O 分子的极化系数 ($\alpha = 1.49 \times 10^{-24}$ 厘米³) 却小于 NH_3 分子的极化系数 ($\alpha = 2.21 \times 10^{-24}$ 厘米³)，即 H_2O 分子的变形性比 NH_3 分子的小。在场强为 E 的外电场作用下， H_2O 分子和 NH_3 分子都要变形而产生诱导偶极矩 $P_{诱} (= \alpha E)$ ，总偶极矩 $P_{总}$ 可用下式表示：

$$P_{总} = P_{固} + P_{诱} = P_{固} + \alpha E$$

Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子电子层结构为惰气型 (即类似于惰性气体元素原子的

电子层结构), 极化力较弱, H_2O 分子和 NH_3 分子在这样的离子的电场中, 由于场强不太大, 所以变形而产生的诱导偶极矩 αE 一项不占总偶极矩中的主要地位, 总偶极矩仍然是 H_2O 的大于 NH_3 的 (虽然差别程度减小了)。这就使这些离子与 H_2O 的络合能力强于与 NH_3 的络合能力, 即水合络离子比氨合络离子更稳定。 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子的电子层结构为 18 电子型 (即最外层有 18 个电子), 它们的极化力比电荷相同、半径相近的惰气型阳离子要强得多 (变形性也显著得多)。所以在这样的离子影响下, H_2O 和 NH_3 的诱导偶极矩 αE 一项起了主要作用, 使 NH_3 的总偶极矩大于 H_2O 的。这样, 氨合络离子就比水合络离子更为稳定了。

用静电极化的观点考虑络离子形成过程的问题时, 中央离子电子层结构的类型是不可忽视的。中央离子为非惰气型电子层结构时, 它们本身的变形性较显著, 极化力较电荷相等、大小相近的惰气型结构的离子要强。这就使非惰气型的中央离子与配位体之间的相互极化很显著, 从而它们之间结合得较牢固。同样是非惰气型的中央离子, 如正电荷愈多, 则愈难变形。因此, 非惰气型的电荷较少的第一、二副族元素的离子, 与电荷相同的惰气型的第一、二主族元素的离子相比, 在形成络合物的能力上, 相差最为悬殊, 前者的络合能力要强得多; 而第四副族元素的四价阳离子, 与第四主族元素的四价阳离子相比, 由于变形性都不显著, 在形成络合物的能力上彼此差别就较小。周期表中第一主族元素的半径较大的离子 (K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等) 在形成络合物的能力上最弱, 从静电极化的观点很好理解。

静电极化理论的作用是: (1) 可以定性地解释或预料许多络离子的稳定性; (2) 对许多络离子的络合能的定量计算, 与实验值相当符合; (3) 对这样的络离子里中央离子的配位数, 也往往能得到理性的认识。

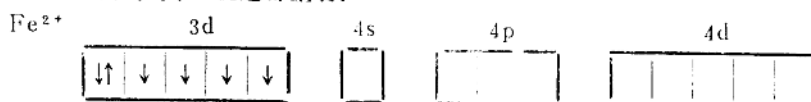
但是这个理论也有不少缺点。例如: (1) 不能解释象 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 那样的络合物的形成, 在 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 等络合物中, 中央“离子” (原子) 不带电, 配位体 CO 分子的固有偶极矩则很小 (仅 0.1 德拜), 所以不能说它们是由偶极—诱导偶极的作用络合的。(2) 不能说明络离子的磁矩问题。(3) 也无法解释络合物的光谱等。

II、络合物的配位键理论

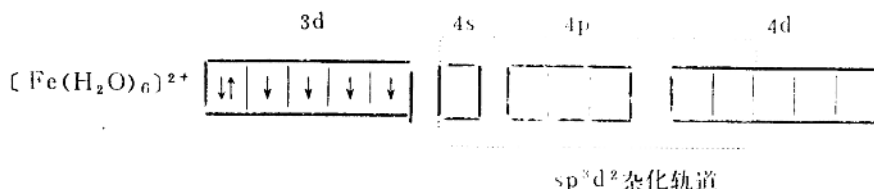
鲍林 (L. Pauling) 等于 30 年代提出了杂化轨道理论, 并应用到络合物化学中。按照这个理论, 在构成共价键时, 能级相差不远的各原子轨道可以构成杂化轨道 (这是构成杂化轨道的条件), 而原子轨道杂化以后又可使成键能力增强, 因而使生成的“分子”更加稳定 (这是原子轨道需要杂化的理由)。

按照络合物的配位键理论, 中央离子与配位体形成络离子时, 中央离子以适当的杂化空轨道容纳配位体提供的孤对电子而形成配位键 (又称配价键)。按照这个理论, 所有络离子都是以配位键形成的; 形成配位键时, 若中央离子提供的轨道是最外层的轨道, 则形成的络离子叫做外轨 (型) 络离子; 若中央离子提供的轨道中有一部分是次外层的轨道, 则形成的络离子叫做内轨 (型) 络离子。例如 Fe 原子 (原子序数为 26) 的电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$; 而 Fe^{2+} 离子的电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

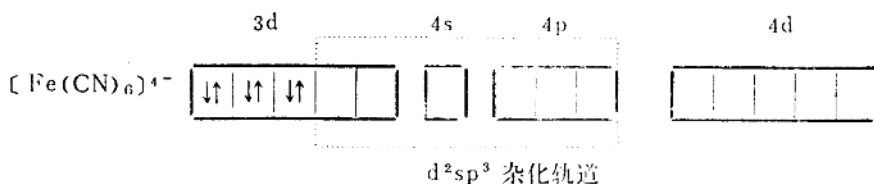
3d⁶，它的最外层的s、p、d轨道都空着：



在Fe²⁺与六个水分子络合而形成的[Fe(H₂O)₆]²⁺络离子中，Fe²⁺用一个4s、三个4p和两个4d轨道组成sp³d²杂化轨道，容纳了六个H₂O分子提供的六对孤对电子而形成六个配位键：



这样的络离子就是外轨络离子。中央离子Fe²⁺在形成外轨络离子时，原来的电子层结构不变。但是，在Fe²⁺和六个CN⁻离子形成的[Fe(CN)₆]⁴⁻络离子中，Fe²⁺的电子分布发生了变化，变化的结果，六个3d电子共占三个轨道，空出两个3d轨道与一个4s、三个4p轨道组成d²sp³杂化轨道，容纳了六个CN⁻离子中六个C原子提供的六对孤对电子而形成六个配位键：



这样的络离子就是内轨络离子，其中配位体提供的电子对已深入到中央离子的内层轨道，而中央离子Fe²⁺原来的电子层结构有所改变。以上两种络离子的构型都是正八面体。

一种络离子是内轨型还是外轨型，一般是依磁矩的测定来确定的。过渡金属离子及其络离子（假定络离子中配位体本身没有未成对的电子）的磁矩μ可用下式作近似的计算：

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad (3)$$

上式中n为过渡金属离子的未成对电子数，μ的单位为波尔磁子。例如，Fe²⁺中有四个未成对电子，根据（3）式算出Fe²⁺的磁矩的理论值为：

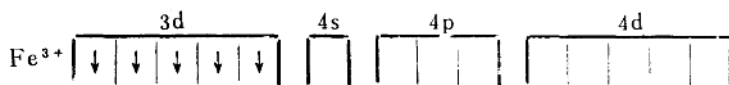
$$\mu = \sqrt{4(4+2)} = 4.90 \text{ (波尔磁子)}$$

表6为根据（3）式计算出来的磁矩的理论值。另一方面，过渡金属离子的络离子的磁矩的实验值可以通过实验测出磁化率而换算出来。将磁矩的实验值与理论值比较，可以知道过渡金属离子形成的络离子（假如络离子中配位体本身没有未成对的电子）中的未成对电子数。

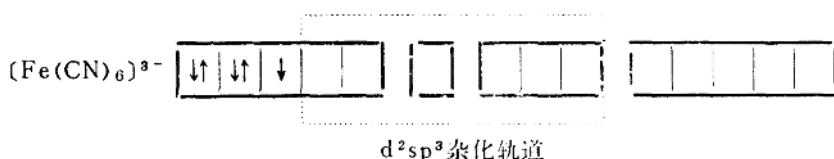
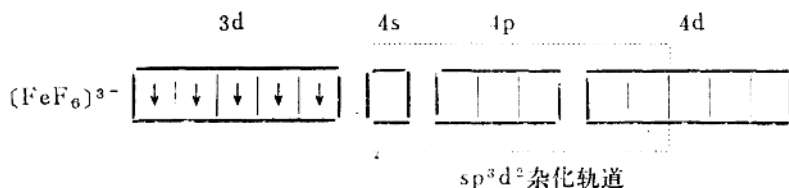
例如，根据Fe²⁺的电子分布，其中有四个未成对的电子，所以它的磁矩的理论值为4.90。实验测得[Fe(H₂O)₆]²⁺的磁矩为5.25，可见这个络离子中的中央离子Fe(Ⅱ)

仍保留有四个未成对电子。实验测得 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的磁矩为 0.00, 可见其中已没有未成对的电子。根据磁矩的数据, 因而得出上面说过的结论: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 是外轨络离子, 而 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 是内轨络离子。

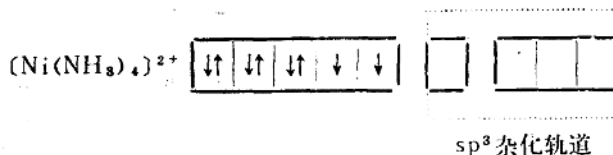
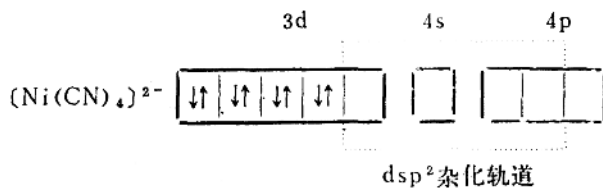
Fe^{3+} 有五个未成对电子:



它的磁矩的理论值为 5.92。实验测出, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的磁矩为 5.9, $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$ 的磁矩为 2.3 (接近于有一个未成对电子的理论值 1.73), 因此可知 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 是外轨络离子, 而 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 是内轨络离子:



在配位数为 4 的络离子中, 有属于内轨型的 dsp^2 键构成的平面正方形构型, 也有属于外轨型的 sp^3 键构成的正四面体构型。例如, 根据磁矩的数据, 得知 $(\text{Ni}(\text{CN})_4)^{2-}$ 是内轨络离子, 而 $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ 是外轨络离子:



象 $(\text{Ni}(\text{CO})_4)$ 那样的羰基络合物, 其中中央“离子”的电荷为零, 从配位键理论也很容

易理解其形成的原因：Ni原子的3s3p3d轨道都已充满电子，四个配位体分子CO提供的孤对电子进入Ni原子的 sp^3 杂化轨道而形成外轨络合物。

把络合物分为外轨型和内轨型的络合物配位键理论认为，络离子中，中央离子与配位体之间的化学键属于共价键的范畴。但是在大多数络离子中的配位键，一般是既不同于象碱金属卤化物如KCl中那种典型的离子键，也不同于象金属羰基络合物中那样比较典型的共价键，而是介于二者之间的、有一定极性的共价键；在有些络离子中，这种键表现出较大的极性，而在另一些络离子中，则极性较小。

中央离子与配位原子的电负性相差较大时，倾向于生成外轨型络离子；相差较小时，则倾向于生成内轨型络离子。因此，一般说来，电负性大的配位原子如F或O与中央离子络合时，常形成外轨络离子，因为在这样的条件下，中央离子与配位体之间成键的电子云集中于靠近配位原子的一方（由于配位原子电负性大），即有利于以中央离子的最外层的d轨道与配位体成键。反之，电负性较小的配位原子如P或As则常形成内轨络离子。而N、Cl等配位原子有时生成外轨络离子，有时生成内轨络离子。

中央离子电荷的增大也有利于内轨络离子的形成。因为中央离子电荷较大时，它的电负性也较大，从而对配位体的电子的吸引增强。

表7列出配位数为2~6的络离子的主要几何构型和杂化轨道，以供参考。

早在五十年代，我国化学家唐敖庆等曾对杂化轨道理论作出一定的贡献。

配位数为2~6的络离子的主要几何构型和杂化轨道

表7

配位数	杂化轨道	动用的具体轨道	几何构型	例
2	sp	s, p_x	直线型	$[Ag(CN)_2]^-$
3	sp^2	s, p_x, p_y	正三角形	$[Cu(tu)_3]^+$
4	sp^3	s, p_x, p_y, p_z	正四面体	$[Ni(CO)_4]$
	dsp^2	$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$	正方形	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	dsp^3	$d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	三角双锥体	$[Fe(CO)_5]$
	d^2sp^2	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, s, p_x, p_y$	四方锥体	$[Ni(PEt_3)_2Br_3]$
6	d^2sp^3	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	正八面体	$[Fe(CN)_6]^{3-}$
	sp^3d^2	$s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	正八面体	$[FeF_6]^{3-}$

把络离子分为外轨和内轨两种类型的络合物配位键理论，能够解释某些络合物的反应活性，能够说明许多络合物的配位数、几何构型和磁矩等，还能够解释静电一极化理论不能解释的 $[Ni(CO)_4]$ 等羰基络合物的形成过程等。从这些事实可见，这个理论在一定程度上是成功的。

但是，另一方面，这个理论也有不少缺点。例如：（1）这个理论无法解释过渡金属离子的络合物的稳定性随中央离子的d电子数的变更而变化的情况；（2）它也不能解释络合物的光谱；（3）对于Cu(II)在一些络合物中的电子分布情况，这个理论也不能作合理的说明。