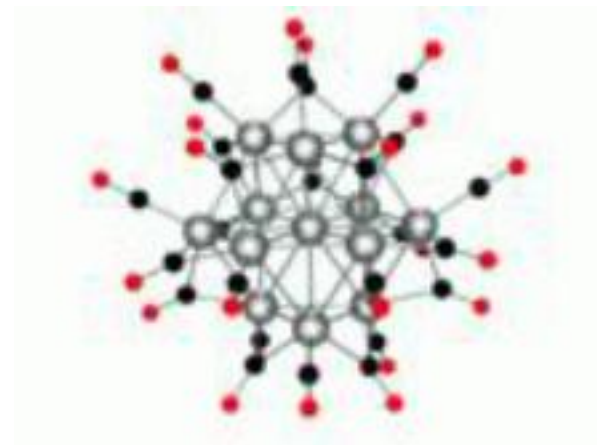


8.2.2 配合物的价键理论 与配离子的空间构型 (二)





配位键的类型

配位键类型——内轨配键、外轨配键

- 内轨配键：由次外层 $(n-1)d$ 与最外层 ns 、 np 轨道杂化所形成的配位键

由内轨配键形成的配合物---内轨型配合物

如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

- 外轨配键：全部由最外层 ns 、 np 、 nd 轨道杂化所形成的配位键

由外轨配键形成的配合物---外轨型配合物

如 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



配位键的类型

- 配离子的杂化轨道类型是由中心离子的电子构型、电荷数、配位数及配位原子的电负性等因素决定的。



影响因素：

- 中心离子的电子构型

离子的电子构型	形成配合物类型	实例
d^{10}	外轨型	Cu^+ 、 Ag^+ 、 Zn^{2+}
d^8	大多数为内轨型	Ni^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Pd^{2+}
$d^4 \sim d^7$	内轨型、外轨型	Fe^{3+} 、 Co^{2+}



影响因素：

- 中心离子的电荷

电荷增多，易形成内轨型配合物

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 外轨型配合物

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 内轨型配合物



配位键的类型

影响因素：

- 配位原子电负性

电负性	易形成 配合物类型	实例
大	外轨型	F、Cl、O
小	内轨型	C(CN ⁻ 、CO)



2. 配合物的稳定性、磁性与键型关系

稳定性 同一中心离子形成相同配位数的配离子, 稳定性: **内轨型 > 外轨型**

	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
杂化轨道	sp^3d^2	d^2sp^3	sp^3	dsp^2
配键类型	外轨型	内轨型	外轨型	内轨型
K_f^\ominus	10^{14}	10^{42}	$10^{7.96}$	$10^{31.3}$



根据 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ 可用未成对电子数目 n 估算磁矩 μ 。

n (未成对电子数)	0	1	2	3	4	5
μ (理)/B.M.	0	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

μ 磁矩，单位为波尔磁子，符号 **B.M.**



配位键的类型

	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
$\mu / \text{B.M.}$	5.90	2.0
n (未成对电子数)	5	1
Fe^{3+} 的d电子构型	d^5	
杂化轨道	sp^3d^2	d^2sp^3
配键类型	外轨型	内轨型



对价键理论的评价:

- 很好地解释了配合物的空间构型、磁性、稳定性。
- 直观明了，使用方便。
- 无法解释配合物的颜色(吸收光谱)。