

世界名著

# 高等無機化學

Advanced Inorganic Chemistry

F. Albert Cotton 著  
Geoffrey Wilkinson

彭育才譯

(增訂本)

第三冊

國家科學委員會補助  
國立編譯館出版

維新書局印行

# 目次

## 第三篇 過渡元素化學

|       |                                 |     |
|-------|---------------------------------|-----|
| 第二十五章 | 過渡元素總論 .....                    | 757 |
|       | 電子結構 .....                      | 757 |
|       | 化學物質之磁性 .....                   | 765 |
|       | 施光活性 .....                      | 781 |
|       | 金屬——金屬鍵 .....                   | 789 |
| 第二十六章 | 過渡金屬錯合物電子結構：配基場理論 .....         | 799 |
|       | 概述 .....                        | 799 |
|       | 靜電晶體場理論 .....                   | 801 |
|       | 軌域歧裂之結果及應用 .....                | 807 |
|       | 共價及修正晶體場理論（ACFT）之驗證 .....       | 840 |
|       | 分子軌域理論 .....                    | 847 |
|       | 諸理論之比較 .....                    | 866 |
| 第二十七章 | $\pi$ —受體（ $\pi$ —酸）配基錯合物 ..... | 869 |
|       | 一氧化碳錯合物 .....                   | 871 |
|       | 其他 $\pi$ —受體配基錯合物 .....         | 902 |
|       | 廣義之 $\pi$ 體系配基 .....            | 918 |
| 第二十八章 | 過渡金屬之有機化合物 .....                | 925 |

|       |         |      |
|-------|---------|------|
| 第二十九章 | 第一過渡系元素 | 973  |
|       | 概述      | 973  |
| 29-A  | 鈦       | 977  |
| 29-B  | 鈮       | 990  |
| 29-C  | 鉻       | 1004 |
| 29-D  | 錳       | 1025 |
| 29-E  | 鐵       | 1042 |
| 29-F  | 鈷       | 1063 |
| 29-G  | 鎳       | 1083 |
| 29-H  | 銅       | 1102 |

## 第二十五章

### 過渡元素總論

本章之目的，在對於有關全部過渡元素之數種論題，提供簡單討論，而非僅對於某元素或某族者。雖然有些論題，諸如磁性及旋光性等，僅作簡單敘述，但就研究過渡元素而言，則甚為適當。故特於茲論述之。

### 電 子 結 構

#### 25-1 過渡元素之定義及一般特性

過渡元素之嚴格定義，為元素之  $d$  與  $f$  殼僅部分的填充電子者，稱為過渡元素。於茲吾人將接受稍為廣泛之定義，即元素之任何常見氧化態，其  $d$  或  $f$  殼僅部分的填充電子者，此等元素亦得列入過渡元素之類。意即吾人可視造幣金屬 Cu, Ag, Au 等為過渡元素，蓋  $\text{Cu}^{1+}$  具有  $3d^9$  組態， $\text{Ag}^{1+}$  有  $4d^9$ ， $\text{Au}^{1+}$  有  $5d^9$  故也。再就純化學觀點而論，彼等之化學性質，皆十分相似其他過渡元素者，故視彼等亦為過渡元素，應屬允當。

依上述之廣泛定義，數至最重之 103 號元素，可得 55 個過渡元

素，爲已知元素之大半數。所有過渡元素皆具下列共同性質：

- 1 彼等皆爲金屬。
- 2 彼等在事實上皆爲堅硬，高熔點，高沸點之金屬，並且導熱導電皆屬良好。簡言之，彼等爲吾人通常所見之標準金屬。
- 3 彼等可互相構成合金，亦可與其他金屬構成之。
- 4 彼等中有許多強正電性者，足可溶于礦酸，但亦有少數化性欠活潑者——即電極電位較低，不能被簡單之酸所作用。
- 5 彼等除少數例外，皆有變價。彼等之離子及化合物常有顏色，若非所有氧化態皆有顏色，則至少有一種爲有色的。
- 6 彼等因係部分的填充殼層，故至少有若干順磁性化合物。

如此衆多之過渡元素，可再分爲三主要類別：(1)主要過渡元素，或曰  $d$ -區 ( $d$ -block) 元素；(2)鈾系元素；(3)錒系元素。

主要過渡或  $d$ -區元素，其  $d$  殼皆係部分填充者。於是，銦之最外層電子組態  $4s^2 3d$ ，爲最輕之一員。繼爲 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 等八元素，在彼等之自由原子的基態中， $3d$  殼皆爲部分的填充 (Cu 例外)，又彼等之一種或多種重要離子，亦係部分的填充  $3d$  殼 (Sc 例外)。此族元素稱爲第一過渡系。至 Zn 元素其組態爲  $3d^{10} 4s^2$ ，不能構成  $3d$  殼游離之化合物。其次九個元素亦皆乏此種游離。直至釷，其基態外層電子組態爲  $5s^2 4d$ ，爲次一過渡系之開始。以後之八元素爲 Zr, Nb, Mo, Tc, Rh, Pd, Ag 等，其自由原子 (Ag 例外) 或重要離子 (Y 例外)，皆係部分的填充  $4d$  殼層，此族之九元素構成第二過渡系。

隨後之元素，在重要化學狀況下，皆無空  $d$  殼；直至鈾元素，其基態電子組態，外層爲  $6s^2 5d$ 。現若重複前兩系之形式，其後之八元素將係增加  $5d$  電子，但並未發生此現象。而因  $4f$  殼較  $5d$  殼稍爲安定，致其次十四個元素，電子皆駐入  $4f$  殼，直至鐳 (lutetium)  $4f$

被填滿，其外層組態為  $4f^{14}5d6s^2$ 。因為 La 及 Lu 二者皆為部分的填充  $d$  殼，且無其他未填滿之殼層，故可將二者列入  $d$ -區元素。但就化學性質而論，如此分類似屬不智，蓋自 La ( $Z=57$ ) 至 Lu ( $Z=71$ ) 十五種元素之物理及化學性質，皆極為相似故也。復因鑷之性質具典型性，故此等元素稱為鑷系，其化學將於第 31 章分別討論之。因 Y 之性質極端類似鑷系，Sc 之主要性質亦似鑷系；且二者皆與正規之  $d$ -區元素甚為不同，故 Sc 與 La 皆於第 31 章中論述之。

於是實際上，第三過渡系係自鈐開始，其基態之外層電子組態為  $6s^25d^2$ ，另包含 Ta, W, Re, Os, Ir, Rt, Au 等。彼等之中性原子或重要氧化態，皆為部分的填充  $5d$  殼層 (Au 例外)。

繼 Au 之後，自 Hg 起，經鉈氣，以及放射元素 Fr 及 Ra，而至錒，其外層電子組態為  $7s^26d$ 。於是可推知其類似鑷系，隨後之各元素，電子將進入  $5f$  軌域，產生類似鑷系之 15 元素。然而實際情況並不如此簡單。雖然緊隨鑷之後，電子進駐連續各元素時， $4f$  軌域確較  $5d$  為優先；而更後之  $5f$  與  $6d$  之間顯然無大差別。因之，緊隨錒後之諸元素及彼等之離子，電子可在  $5f$  或  $6d$  軌域中，或二者皆有之。由于 Ac 組態被增入 4 或 5 個電子之後，以下之  $5f$  軌域始確較  $6d$  為安定；復由于錒 (americium) 以後之諸元素，化學性質頗為相同，故實際上自 Ac 開始，以後之 15 元素 (尚未盡悉) 稱為錒系。

根據電子結構，三類過渡元素之間，有重要區別。關於  $d$ -區元素，其未填滿之殼層為  $d$  軌時，即  $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$  等。此等  $d$  軌域射向原子及離子之周圍表面，以致彼等之電子能受環境強烈影響，而彼等亦能對於環境作極重大之影響。於是，部分的填充  $d$  殼之離子，許多性質對於  $d$  電子數目及排列，極為有關。至於鑷系之  $4f$  軌域，與此有顯著不同，即彼等在原子及離子中隱沒頗深，以致被周圍電子殼層之重疊 ( $5s$ ,  $5p$ )，遮蔽頗甚，故  $4f$  電子與原子或離子周圍之相

互作用，殊少化學之重要性。此即所有鑷系元素之化學，何以極為類似之原因。然而審察一系列  $d$ - 區元素之化學性質，則每有離奇且不規則之改變。關於錒系元素之情形，係介于上述兩類之間。蓋  $5f$  軌域不似  $4f$  被遮蔽之甚，復無  $d$ - 區元素中， $d$  軌域之過分暴露故也。

## 25-2 在週期表中之位置

現在吾人討論各過渡系，在週期表中何以存在於現有位置。在中性原子中，原子諸軌域之能量為原子序之函數；圖 25-1 中現示其定性之改變，尤其是相對改變。初視之，覺得此圖頗為複雜。此種感覺不無價值，因其可確證在多電子 (multielectron) 原子 (設為 20 或更多) 中，各能階之能量，皆或多或少的依其他全部能階族群而定。此曾於計算徑波函數之自相容場法 (self-consistent field method) 中，討論解釋之。

茲詳述此圖如後；在氫原子中，各主層之副層能量皆相等。當推展至較複雜之原子，各副層如  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$  等等即分開，同時能量降低。能量降低之原因，為當原子序增高時，原子中某特定軌域之電子，被所有其他電子將核電荷遮蔽之程度，不足以阻止有效核電荷作規則性升高。換言之，每一電子不能被其他電子將核電荷完全遮蔽關於原子中某電子之能量，係依下列公式：

$$E = - \frac{2\pi^2 \mu e^4 (Z^*)^2}{n^2 h^2} \quad (25-1)$$

此處  $Z^*$  為有效核電荷。當  $Z^*$  增加時，電子能量即降低。

然而此圖何以如此複雜？其原因為所有副層未作平行式降低，而係稍欠規則之改變。此現象歸因于同主層之各個副層，被內裡之電子

球心遮蔽程度不同所致。關於此一論點，曾簡述於第1—8節，於茲再作較詳之討論。

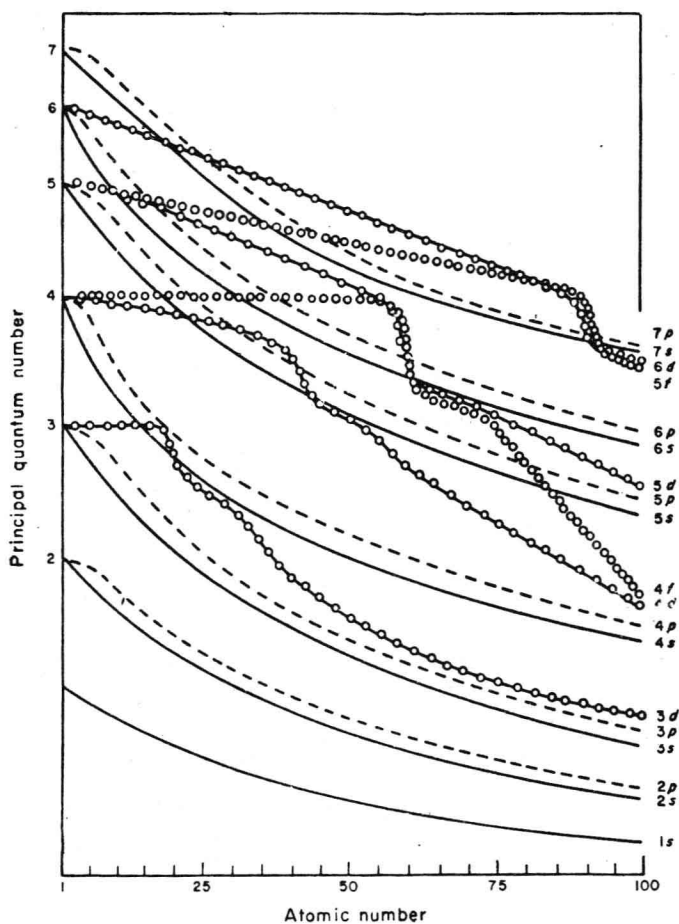


圖 25-1 中性原子原子序升高，原子軌域能量之改變。

於圖 25-1 中，吾人可悉所有已知原子，皆有下列能階順序，即  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$  等。自 H 至 Ar 填充軌域時，即依此順序。當陸續填充電子於此等軌域時，其尚未填充之諸較高軌域的能量，受首先之 18 電子遮蔽能力之影響不同，特別是  $3d$  能階，穿入氬組態球心甚微，故直至氬，此  $3d$  能階幾無降低。而  $4s$  及  $4p$ （尤其  $4s$ ）能階降低頗甚，能稍為穿入氬組態之球心。因之，當再增加兩個電子於氬組態，而生成鉀及鈣時，即進入  $4s$  軌域，蓋其降於  $3d$  軌域之下故也。又增強此二電子時，核電荷亦增加二單位。由於  $3d$  軌域穿入  $4s$  電子密度頗甚，結果使核電荷對於  $3d$  之影響突然增加，致彼等相當低於  $4p$ ，約同於  $4s$  軌域之能階。所以若再增一電子時，即進入  $3d$  殼層，故 Sc 組態為  $[\text{Ar}]4s^23d$ 。此  $3d$  電子遮蔽  $4p$  軌域，較強于遮蔽其餘之  $3d$  軌域，致  $3d$  仍為最低之可用軌域，當繼續增一電子時，亦進入  $3d$  殼層而生成 Ti，故其組態為  $[\text{Ar}]4s^23d^2$ 。此種程序繼續進行，直至全部  $3d$  殼層被填滿。故 Zn 之組態為  $[\text{Ar}]4s^23d^{10}$  於是  $4p$  軌域現即變為最低可用者，供後續之六元素所填充。

至 Kr 其電子組態為  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$ ，在此元素之後，再為重複上述之順序。因為在此方法中遮蔽不同，諸  $4d$  能階在 1-電子原子中，其安定性較差，故能量較高於  $5s$  及  $5p$  軌域；以致再增兩電子即進入  $5s$  軌域，而生成鹼金屬 Rb 及鹼土金屬 Sr。但  $4d$  軌域被  $5s$  電子之遮蔽極差，以致  $4d$  軌域甚受增加兩個核電荷之影響，而急劇降低，遂較  $5p$  為安定。故繼續增加之電子即在  $4d$  軌域。因之，次一元素 Y，即為第二過渡系之第一元素。至 Ag，此系即填滿，至 Cd 即為  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$  組態。次增加六個  $5p$  電子而形成另一鈍氣 Xe。

至 Xe ( $Z=54$ )，其次可應用之軌域為  $6s$  及  $6p$ 。就 Xe 為球心而論， $4f$  軌域穿透能力甚弱，以致不能獲得其安定性；而穿透較強之  $6s$  及  $6p$  能階則大為降低。故陸續增加兩個電子時，即進入  $6s$

軌域，分別生成鹼金屬 Cs 及鹼土金屬 Ba。然而  $6s$  遮蔽  $4f$  軌域甚微，致  $4f$  對於有效核電荷之感受，遽然增加，因之在能量方面突降。而同時  $5d$  能階亦急降，恰如前述，增加電子於  $ns$  能階，其  $(n-1)d$  能階即行急降。最終情況，在 Ba 原子中  $6s$ ， $5d$ ， $4f$  等軌域，能量約略相同。故在元素鐳中，所再增之一個電子即進入  $5d$  軌域。然而，其次之元素鈾 (cerium) 之組態為  $6s^2 4f^2$ 。以下 12 元素中電子繼續進入  $4f$  軌域，顯示在鈾中  $4f$  本質上，即較  $5d$  軌域為安定，以致至鐿 (ytterbium) 時其組態為  $6s^2 4f^{14}$ 。現  $6s$  及  $4f$  殼層皆已填滿，其次之最低能階無疑地為  $5d$ ；自鐳 (lutetium) 組態  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d$ ，以至汞組態  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$ ，計增加 10 個  $5d$  電子。因鐳與鐳皆有一個  $5d$  電子，故化學性質極為相似。彼等中間之諸元素組態為  $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$ ，化學性質介於鐳與鐳之間。結果，此十五元素被視為一類，即鐳系。次自銨  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^2 6s^2$  至金計八種元素，吾人視為第三過渡系。

在汞之後有六元素，其電子進入  $6p$  軌域，直至又一鈍氣氙，其組態為  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$ 。至于  $5f$  電子相當缺乏穿透性，故較  $7s$  及  $7p$  軌域降低甚緩，以致在氙為球心之外所增加之兩電子，皆在  $7s$  能階，再形成鹼金屬及鹼土金屬，名曰銨  $[\text{Rn}] 7s$  及 鐳  $[\text{Rn}] 7s^2$  但復與週期表之上一橫列情況相同， $5f$  及  $6d$  軌域皆甚能穿透  $7s$  軌域，因之，突然較  $7p$  軌域為安定，其次之諸電子皆進入此等軌域。自鈾至以下諸元素，其  $6d$  及  $5f$  等軌域之能量，頗為相似，以致正確之電子組態，須由電子間力之關係而定，將於第 25-3 節討論之。譬如鐳之基態即不能確定下列何者為是： $[\text{Rn}] 7s^2 6d^2$ ， $[\text{Rn}] 7s^2 6d^2 5f$ ， $[\text{Rn}] 7s^2 6d 5f^2$ ， $[\text{Rn}] 7s^2 5f^3$ 。就能量方面，此四種組態無疑地相差極微，故在化學目標上，何者為最低能量問題，並不太重要。次一元素鈾則明確顯示有  $[\text{Rn}] 7s^2 5f^3 6d$  組態，以下諸

元素相信爲  $[\text{Rn}]7s^2 5f^n 6d$  組態。要之，在銻之附近元素，其  $6d$  與  $5f$  能階實際能量相同。隨後，諸  $5f$  軌域可能漸較安定。

## 25-3 原子及離子之電子組態

本節將對於決定過渡金屬原子及離子電子組態之因子，作較嚴格之考慮。上節所論，因僅涉及原子中電子，被其他電子對於核電荷之遮蔽，故不十分周密或精確。蓋一電子有助於決定另一電子所佔之軌域，不僅由于此種間接關係，並且與電子間相互作用有關。誠如第 1—8 節所作較詳之解釋。即電子間之相互作用，可致相同組態所導出之各狀態間，有能量之差別。設兩軌域能量之差，約等於或少于電子相互作用所引起之能量差；若僅考慮軌域能量之順序，並不能預測電子組態。所以此問題需要更仔細分析之<sup>1</sup>。

關於此種情況，最重要例證之一，爲副層被填滿或恰爲半滿時，皆係特別安定之組態。一般論斷，認爲此種組態所形成  $S$  態，亦即此態之  $L = 0$ ，因互換能 (exchange energy) 甚大，故特別安定。

在第一過渡系中，Cr 及 Cu 原子之不正常組態，可爲例證：

|    | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|
| 4s | 2  | 2  | 2 | 1  | 2  | 2  | 2  | 2  | 1  | 2  |
| 3d | 1  | 2  | 3 | 5  | 5  | 6  | 7  | 8  | 10 | 10 |

又在鐳系中釷 (gadolinium) 可爲例證：

|    | Sm | Eu | Gd | Tb |
|----|----|----|----|----|
| 6s | 2  | 2  | 2  | 2  |
| 5d | 0  | 0  | 1  | 0  |
| 4f | 6  | 7  | 7  | 9  |

<sup>1</sup> R. M. Hochstrasser, J. Chem. Educ., 42, 154 (1965).

在前二種 (Cr 及 Cu) 情況中，爲着達成互換能安定性之半滿或全滿殼層，遂不依規則地向能量相似之軌域借一電子。而鉕則爲着保持半滿排列之完整，遂將一電子驅至能量相似之其他殼層中。

在第二過渡系中，其不規則性變得較爲複雜，示於下列順序中：

|    | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 5s | 2 | 2  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 0  | 1  | 2  |
| 4d | 1 | 2  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 10 | 10 | 10 |

此處僅作簡單分析，已不可能有結論，因核 — 電子力 (nuclear — election forces) 及電子 — 類子力 (election — election forces)，二者在決定組態時皆有其作用故也。在此系之末端顯然傾向於填滿 4d 殼層，又 Nb 及 Mo 兩元素傾向於半滿殼層；但 Tc 之組態則爲全系中不能控制者。

現仍應強調者，爲電子間之斥力以及總核電荷之改變，在決定組態時，爲主要關鍵。雖因 4s 軌域在 3d 軌域之前，但吾人不能認爲 4s 永較 3d 安定。否則，第一過渡系元素游離時，將失去 3d 電子；而事實上係先失去 4s 電子。因之，此爲各種力之淨效應——核 — 電子引力，一電子被其他諸電子之遮蔽力，電子間斥力，互換能——以決定電子組態之安定性。不幸在許多情況中，由於諸力之相互關係，關於彼等對於核電荷之改變以及電子數之感應性等等，皆不能簡單予以描述之。

## 化學物質之磁性

### 25-4 過渡元素化學中磁學之重要性

過渡元素之化合物極大多數為順磁性。吾人對於過渡金屬化學之了解，多源自磁學數據。因而在詳細討論其化學之前，必須就化學觀點，先將磁學上有關現象及原理，予以解釋之。

物質之磁性，根本上係由次原子粒子 ( subatomic particles )，電子及核子 ( nucleons ) 之電性決定之。因為源自核子及原子核之磁效應，僅及源自電子者之  $10^{-3}$  倍，故對於化學意識之磁現象，通常無何效應。此並非說化學現象對於核磁性無重要效應，此種效應使核磁共振譜，為化學家極有用之工具。因之，吾人將完全集中注意於電子性質，及其引起之物質磁性。吾人可獲悉，物質成分原子或離子中，未對電子數及其分布情形，與磁性有直接的密切關係。

就性質而論，磁性有數類，茲將各類之顯著特性，綜合列于表 25-1 中。在次節中吾人將首先考慮順磁性。一順磁性物質將受磁場之吸引，與磁場強度乘以場差度 ( field gradient ) 成正比。凡具有未對電子之離子、原子或分子，所構成之物質，皆有順磁性。設無外加磁場存在時，彼等皆有一定之順磁矩 ( paramagnetic moment )

表 25-1 磁性之主要類別

| 類 別   | $\chi_m$ 之符號 | $\chi_m$ 之大小*<br>( cgs 制 ) | $\chi_m$ 與 $H$ 之<br>關 係 | 起 因               |
|-------|--------------|----------------------------|-------------------------|-------------------|
| 反 磁 性 | -            | $1-500 \times 10^{-6}$     | 無關                      | 電子電荷              |
| 順 磁 性 | +            | $0-10^{-2}$                | 無關                      | 各原子之電子自轉<br>及軌域運動 |
| 鐵 磁 性 | +            | $10^{-2}-10^{-6}$          | 有關                      | 各原子之磁矩間交<br>互作用   |
| 反鐵磁性  | +            | $0-10^{-2}$                | 或許有關                    |                   |

\*假設分子量或離子量約在 50 - 1000 範圍內。 $\chi_m$  為物質之莫耳磁化係數，將於 772 頁解釋之。

反磁性物質皆被磁場排拒。所有物質皆有若干此類性質。反磁性係由于磁場所感應出之小磁矩，但無磁場時即不存在。因為被感應之磁矩與感應磁場相反，故生排斥。另有磁性較為複雜之形式，名曰鐵磁性及反鐵磁性（antiferromagnetism）。尚有其他形式者，於茲不作贅述。

## 25-5 順磁矩之起因

電子決定物質之磁性，有二途徑。第一，每一電子本身實際上為一磁性體。依前期波動力學觀點，電子可視為一個帶負電荷之小球，繞其自身之軸旋轉。再完全依傳統知識，知電荷自轉可產生磁矩。第二，電子在圍繞原子核之閉合路徑中運行，恰如電流在線圈中運動，自原子之前期波動力學構形來看，亦可產生磁矩。任何單獨原子或核子之磁性，皆源於此二性質之合併，亦即電子之自轉矩，及其繞核運動所生之軌域矩（orbital moment）二性質。此種物理上之推想，當然不太精確，因未涉及波動力學，亦未能提供基礎以作量的方面之正確預測。然而，在性質而言為有用之觀念。

原子，離子，分子等之磁矩常用單位，為波而磁子（Bohr magneton），簡寫為 BM。茲用基本常數表示波而磁子之定義：

$$1 \text{ BM} = \frac{e\hbar}{4\pi mc} \quad (25-2)$$

此式中  $e$  為電荷， $\hbar$  為蒲郎克常數， $m$  為電子質量， $c$  為光速。然而，此並非一個電子之矩。因量子力學之某些特性，使關係略較複雜。

按照波動力學，一電子之磁矩  $\mu_s$  得自下列方程式：

$$\mu_s (\text{單位 BM}) = g \sqrt{s(s+1)} \quad (25-3)$$

其中  $s$  爲自轉量子數之絕對值， $g$  爲磁矩角動量比 (gyromagnetic ratio)，常被稱爲  $g$ -因數 ( $g$ -factor)。 $\sqrt{s(s+1)}$  爲此電子之角動量值， $g$  爲磁矩對角動量之比值，恰如其名稱所示。關於自由電子，其  $g$  值爲 2.00023，但大多數情況中，取 2.00 爲  $g$  值。自 25-3 式，可算出一電子之自轉磁矩爲：

$$\mu_s = 2 \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM}$$

因之，任何原子或離子或分子，僅含一個未對電子時 (例如  $\text{H}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{ClO}_2$ )，就其電子自轉而論，應有磁矩 1.73 BM。此每因軌域矩關係而增大或減小，將論述於後。

過渡金屬離子中，有含一，二，三……以至七個未對電子者，不一而足。誠如第 1-8 節所論，視離子爲一整體，其總自轉量子數  $S$ ，爲各電子自轉量子數 ( $S = \frac{1}{2}$ ) 之總和。例如， $\text{Mn}^{2+}$  離子有五個未對電子，其  $S = 5 \left( \frac{1}{2} \right) = \frac{5}{2}$ 。又在  $\text{Gd}^{3+}$  離子中有七個未對電子，其  $S = 7 \left( \frac{1}{2} \right) = \frac{7}{2}$ 。如此，設吾人已知任何原子或離子之總自

轉量子數  $S$ ，即可應方程式 (25-3)，以  $S$  代替  $s$ ，計算諸電子自轉所導出之總磁矩，即所謂「純自轉」矩 (spin-only moment)。關於各種可能之實際情況，列舉其結果於表 25-2 中。

在上述  $\text{Mn}^{II}$  及  $\text{Gd}^{III}$  兩例中，彼等磁矩之測定值，與表 25-2 中所列之純自轉值，極相符合。然而，通常實驗值常與純自轉值不同，前者較後者稍大。此因爲電子之軌域運動亦對磁矩有所貢獻也。惟關於此種軌域貢獻之確切大小，其計算原理殊不簡單，於茲吾人僅作淺顯的論述此一課題。本書另於以後數處 (例如第 1076, 1090, 1125 等頁)，列舉數種特殊例證，作較詳之討論。

表 25-2 各種未對電子數之純自轉磁矩

| 未對電子數 | $S$           | $\mu_s$ , BM |
|-------|---------------|--------------|
| 1     | $\frac{1}{2}$ | 1.73         |
| 2     | 1             | 2.83         |
| 3     | $\frac{3}{2}$ | 3.87         |
| 4     | 2             | 4.90         |
| 5     | $\frac{5}{2}$ | 5.92         |
| 6     | 3             | 6.93         |
| 7     | $\frac{7}{2}$ | 7.94         |

關於  $\text{Mn}^{II}$ ,  $\text{Fe}^{III}$ ,  $\text{Gd}^{III}$ , 以及其他基態為  $S$  之離子, 甚至在自由離子狀態, 亦無軌域角動量 (orbital angular momentum)。所以對於磁矩, 軌域並無貢獻; 而純自轉公式能確切適用之\*。然而一般論之, 過渡金屬離子最常見之基態為  $D$  或  $F$ , 皆具有軌域角動量。波動力學顯示, 關於此種離子, 設軌域運動完全貢獻于磁矩, 此磁矩可得自下列公式:

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (25-4)$$

其中  $L$  代表此離子之軌域角動量量子數 (orbital angular mom-

\* 因為某些高次效應, 亦部分的因為金屬——配基鍵之共價性; 時有測得稍異於純自轉矩者 (約 1 個 BM 的十分之幾)

entum quantum number )。

表 25-3 中列舉第一過渡系普通離子之實測磁矩，以及  $\mu_s$  與  $\mu_{s+L}$  等之計算值。

表 25-3 各種過渡金屬離子磁矩之理論值與實驗值 (BM)

| 離子        | 基態量子數         |   | 光譜學符號 | $\mu_s$ | $\mu_{s+L}$ | 磁矩實驗值     |
|-----------|---------------|---|-------|---------|-------------|-----------|
|           | S             | L |       |         |             |           |
| $V^{4+}$  | $\frac{1}{2}$ | 2 | $^2D$ | 1.73    | 3.00        | 1.7 — 1.8 |
| $Cu^{2+}$ | $\frac{1}{2}$ | 2 | $^2D$ | 1.73    | 3.00        | 1.7 — 2.2 |
| $V^{3+}$  | 1             | 3 | $^3F$ | 2.83    | 4.47        | 2.6 — 2.8 |
| $Ni^{2+}$ | 1             | 3 | $^3F$ | 2.83    | 4.47        | 2.8 — 4.0 |
| $Cr^{3+}$ | $\frac{3}{2}$ | 3 | $^4F$ | 3.87    | 5.20        | ~3.8      |
| $Co^{2+}$ | $\frac{3}{2}$ | 3 | $^4F$ | 3.87    | 5.20        | 4.1 — 5.2 |
| $Fe^{2+}$ | 2             | 2 | $^5D$ | 4.90    | 5.48        | 5.1 — 5.5 |
| $Co^{3+}$ | 2             | 2 | $^5D$ | 4.90    | 5.48        | ~5.4      |
| $Mn^{2+}$ | $\frac{5}{2}$ | 0 | $^6S$ | 5.92    | 5.92        | ~5.9      |
| $Fe^{3+}$ | $\frac{5}{2}$ | 0 | $^6S$ | 5.92    | 5.92        | ~5.9      |

自表中可悉  $\mu$  之實驗值常超過  $\mu_s$ ，但極少高達  $\mu_{s+L}$  值。此因為化合物中，圍繞金屬離子之其他原子，離子，分子等之電場，限制電子