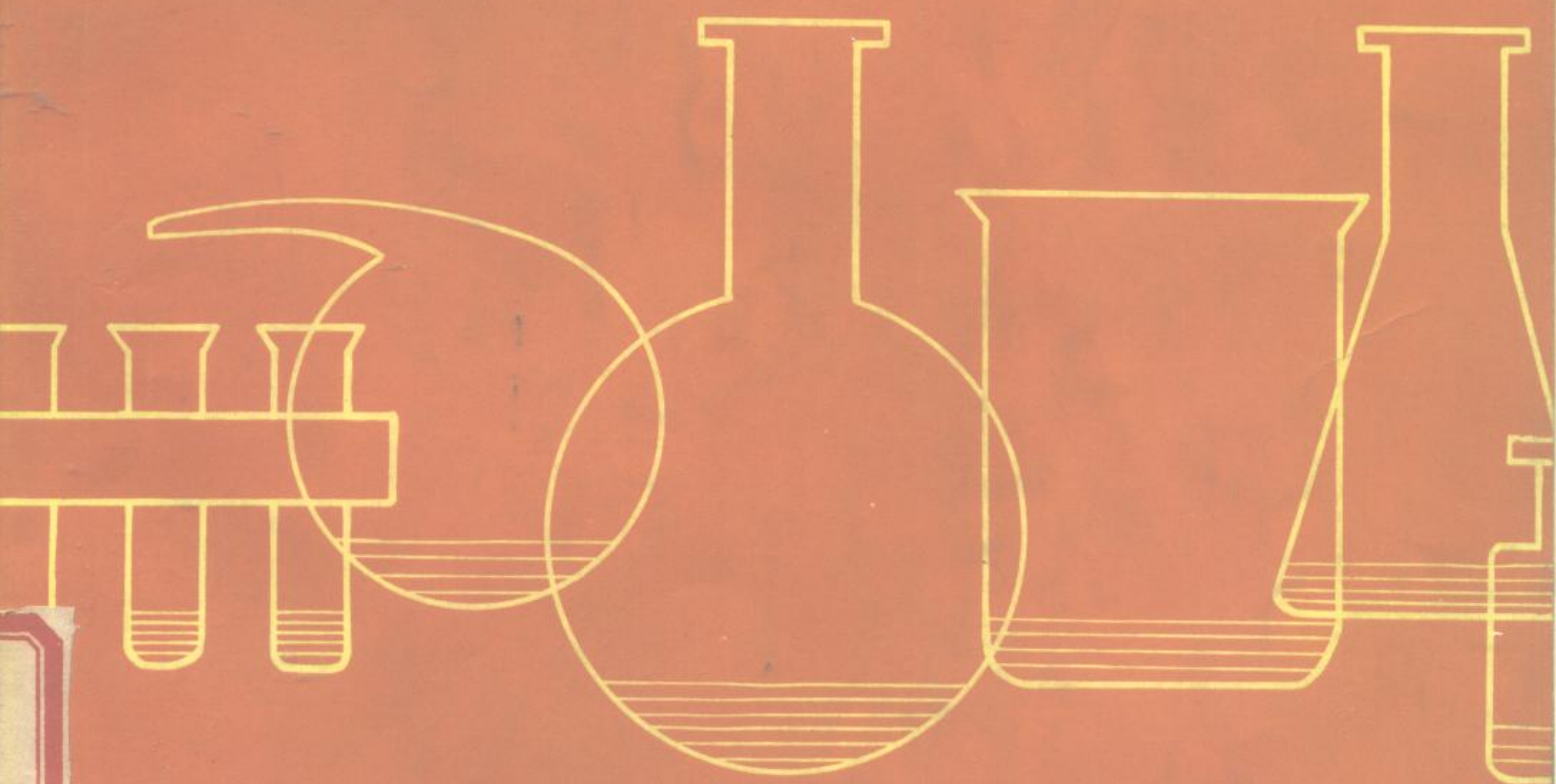


[美] F. A. 科 顿 著
[英] G. 威尔金森

基础无机化学

(下 册)



科学出版社

54.4
410
3:2

基础无机化学

(下册)

[美] F. A. 科顿 著
[英] G. 威尔金森

南开大学化学系 译

王积涛 臧弢石 廖代正 校

科学出版社

内 容 简 介

本书是一本无机化学的基础读物,内容较新颖,包括许多过去认为不属于无机化学的材料,如软硬酸、 π 酸、超酸、多核络合物、簇状化合物、分子氮络合物、金属酶、铁的生物化学等。原书分四部分,共三十一章。第一部分基本原理;第二部分主族元素;第三部分过渡元素;第四部分一些特殊的命题。中译本分上下两册出版,原书前二部分为上册,后二部分为下册。

F. A. Cotton, G. Wilkinson
BASIC INORGANIC CHEMISTRY
JOHN WILEY & SONS, INC., 1976

基 础 无 机 化 学

(下册)

[美] F. A. 科顿 著
[英] G. 威尔金森 著

南开大学化学系 译

王积涛 臧弢石 廖代正 校

责任编辑 赵世雄

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984年12月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1984年12月第 一 次印刷 印数: 0001—17,900

印张: 0001—17,900 字数: 234,000

统一书号: 13031·2741

本社书号: 3777·13—4

定 价 2.40 元

2.40

目 录

第三部分 过渡元素

第二十三章	过渡元素导论、配位场理论	267
第二十四章	d区第一系列过渡元素	286
第二十五章	第二和第三系列过渡元素	316
第二十六章	钪、钇、镧和镥系元素	337
第二十七章	铪系元素	343

第四部分 一些特殊的论题

第二十八章	π 接受体(π 酸)配位体的络合物	355
第二十九章	金属有机化合物	373
第三十章	均相催化反应中的金属有机化合物	395
第三十一章	生物体系中的金属	411

第三部分 过渡元素

第二十三章 过渡元素导论、配位场理论

23-1 引言

如 8-12 节中所述,过渡元素通常被定义为 d 层或 f 层中电子填充不足的元素。实际上在任何重要的化合物中 d 层或 f 层中电子填充不足的元素也都应考虑为过渡元素。因此铸币金属 Cu、Ag 和 Au 也包括在内。

过渡元素都是金属,大多性质坚硬,导热、导电良好。由于电子层填充不足,它们形成很多带色的和顺磁的化合物。

本章中将对它们的电子结构、光谱、磁性以及其它有关事项详细论述,随后再讨论 d 区元素、镧系元素和锕系元素。阅读前宜先复习 8-12 节。

23-2 配位场理论

“配位场理论”涉及到用于了解由过渡元素形成的络合物和其它化合物的键合情况以及所结合的电子的磁、光谱等性质的全部理论工具。

过渡金属化合物中的键合与主族元素化合物中的相比并无根本的差别。通常应用于主族元素的各种价键理论都适用于过渡元素。一般说来,象在所有其它情况下一样,分子轨道方法应用于过渡金属化合物可给出正确和有用的结果,而且能级近似程度有所提高。

但下列两种情况致使过渡金属化合物电子结构的研讨有别于价键理论所保持的主要内容。其一是存在 d 和 f 层电子填充不足,这导致了在大多数其它情况下不可能呈现的实验观察现象:顺磁性、可见吸收光谱以及在热力学的和结构的性质中明显的不规则变化。其二是存在称为晶体场理论的粗略然而有效的近似原理,它提供了有力而简便的方法,可用以了解和关联主要由于存在部分填充层而引起的一切性质。

晶体场理论通过简单的静电作用考虑提供了一个方法,用以鉴定金属离子轨道的能量如何被围绕的原子组或配位体组所影响。该理论在对称性高时最为适用,如予进一步努力探讨,其应用可更广泛。晶体场理论是一种模型而非真实作用力的实际描述。但由于它的简单方便已使它在配位化学家的“工具箱”中获得一定的位置。

在下述的各节中先予描述晶体场理论,然后概述更完善的分子轨道理论。其后,在“轨道分裂”的命题下讨论过渡金属络合物的电子性质,晶体场理论可使讨论较易进行。

作者将注意点完全限于 d 区元素,且主要集中于 $3d$ 系列元素。这是晶体场理论最为适用的区域。 f 轨道的分裂通常很小,因此在化学上并不重要。

23-3 晶体场理论

设想金属离子 M^{n+} 位于一个八面体的点电荷组的中心，如图 23-1 所示。假定此金属离子在闭合的电子层外有一个单独的 d 电子，这样的离子可以是 Ti^{3+} 、 V^{4+} 等。在自由离子中，由于五个 d 轨道是等价的，所以此 d 电子将具有相等的可能性属于五个 d 轨道中任何一个轨道。然而现在的 d 轨道并非全是等价的。有的集中在比其它的更近于阴离子的空间区域中，电子将显然倾向于占据在其中它能尽量远离负电荷的轨道。回忆 d 轨道的各种形状(图 2-5)并与图 23-1 相比较，可以看到 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的瓣都大量地集中于电荷区域内，而 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 轨道的瓣却处于电荷之间。图 23-2 表明了这种情况。由图可见后三个轨道即， d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 中每一个轨道对于这个电子的占据都同样是有利的；这三个轨道在八面体络合物中具有完全相同的环境。两个较不适宜的轨道 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 的情况也彼此相同，这从图 23-2 中观察并不明显，但图 23-3 表明了为何如此。如图所示， d_{z^2} 轨道可以分解成线性组合的 $d_{x^2-x^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 两个轨道，其中每一个都显然与 $d_{x^2-y^2}$ 轨道相同。但是应予强调的是，这两个轨道并不单独存在，将 d_{z^2} 轨道按此方法分解只不过为读者形象化地说明在

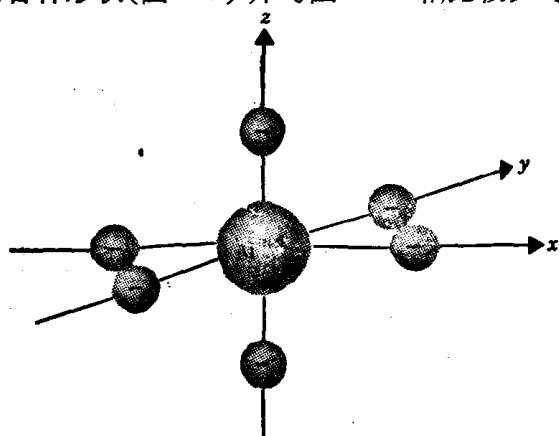


图 23-1 图示以一组 Cartesian 坐标参照的六个负电荷围绕中心离子 M^{n+} 的八面体排列。

于电荷区域内，而 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 轨道的瓣却处于电荷之间。图 23-2 表明了这种情况。由图可见后三个轨道即， d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 中每一个轨道对于这个电子的占据都同样是有利的；这三个轨道在八面体络合物中具有完全相同的环境。两个较不适宜的轨道 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 的情况也彼此相同，这从图 23-2 中观察并不明显，但图 23-3 表明了为何如此。如图所示， d_{z^2} 轨道可以分解成线性组合的 $d_{x^2-x^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 两个轨道，其中每一个都显然与 $d_{x^2-y^2}$ 轨道相同。但是应予强调

的是，这两个轨道并不单独存在，将 d_{z^2} 轨道按此方法分解只不过为读者形象化地说明在

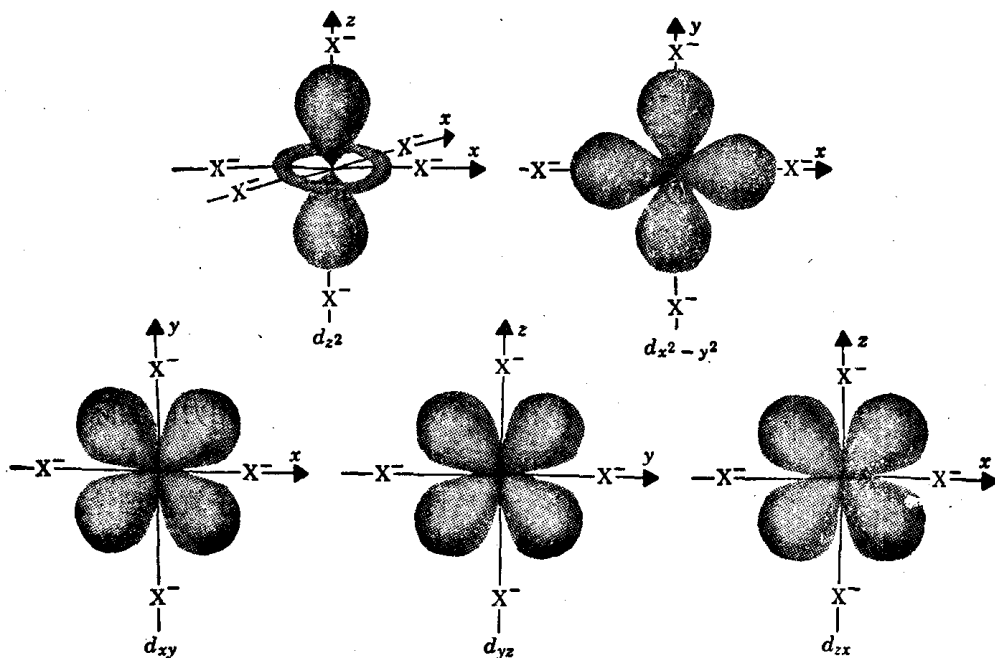


图 23-2 图示相应于八面体排列的六个负电荷在五个 d 轨道中电子密度的分布(参阅图 23-1)。

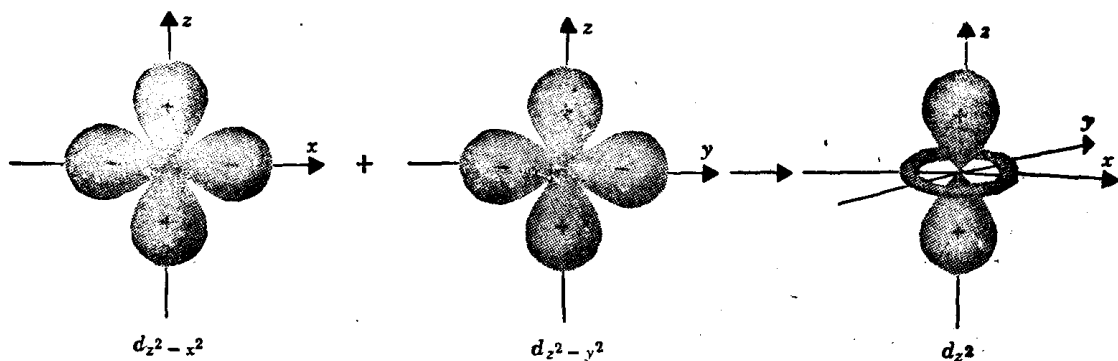


图 23-3 $d_{z^2-x^2}$ 和 $d_{z^2-y^2}$ 轨道通常结合形成 d_{z^2} 轨道的表示图。

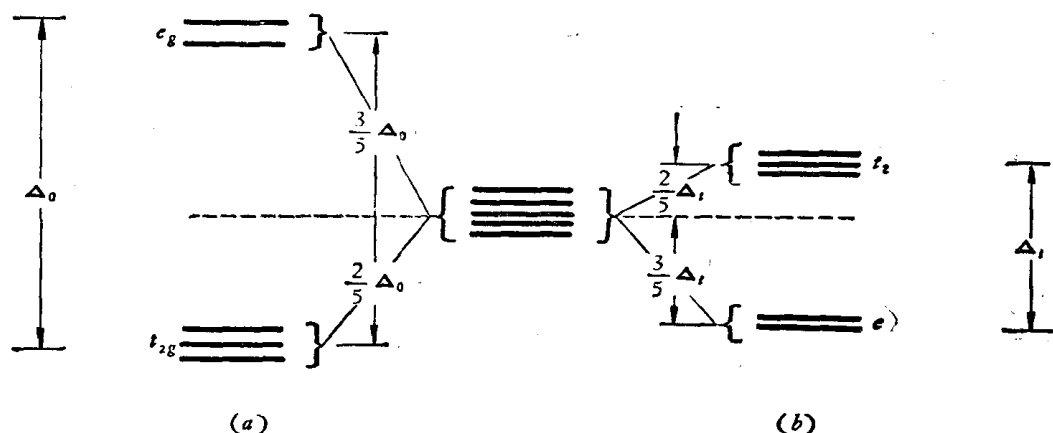


图 23-4 表示由于八面体和四面体静电晶体场所致一组 d 轨道分裂的能级图。
(a) 八面体络合物。(b) 四面体络合物。

电荷的八面体分布的关系中 d_{z^2} 是与 $d_{z^2-y^2}$ 相同而已。

因此,金属离子在六个负电荷的八面体环境中现在具有两种 d 轨道,其中一种三个彼此相同的称为 t_{2g} 轨道,另一种两个彼此相同的称为 e_g 轨道;且 e_g 轨道的能量高于 t_{2g} 轨道。此结果可表示于能级图中,如图 23-4(a) 所示。

在图 23-4(a) 中可以看到,在 e_g 和 t_{2g} 轨道间的能级差被标示为 Δ_0 ,其中下标 0 代表八面体。图 23-4(a) 另又显示 e_g 能级位于未分裂的 d 轨道能级之上 $\frac{3}{5} \Delta_0$,而 t_{2g} 能级位

于其下 $\frac{2}{5} \Delta_0$,其情况现说明如下。假定一个阳离子含有十个 d 电子,在每个 d 轨道中含有两个,此阳离子位于一个空球的中心,其半径等于 M-X 核间距,总量 $6e$ 的电荷均匀地分布于球面上。在此球状对称的环境中 d 轨道仍是五重简并*。金属离子和荷电的球这一系统的全部能量具有一定值。现在假定球面上的总电荷被集中为六个分散的点电荷,每个电量为 e ,且各位于八面体的顶点而仍在球面上。当金属离子所含的电子层全是球状对称的情况下,在球面上仅使负电荷重新分布并不能改变系统的总能量,但由图已经看到,此重新分布的结果, e_g 轨道中的电子现在具有比 t_{2g} 轨道中的电子较高的能量。因此

* 当荷电的球面包围离子时所有轨道的能量当即大为升高。

四个 e_g 电子的能量增加总量必须等于六个 t_{2g} 电子的能量降低总量。此即示意 e_g 轨道升高的能量是 t_{2g} 轨道降低的能量的 6/4 倍, 相当于 3/5: 2/5 比率。

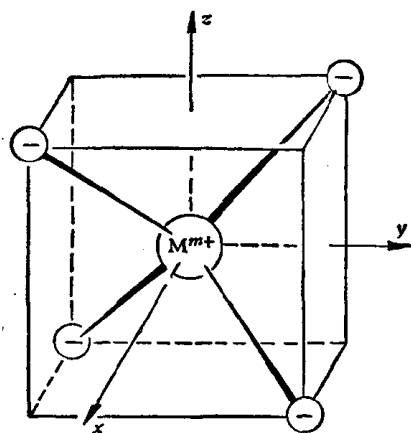


图 23-5 图示四个负电荷围绕阳离子 M^{m+} 的四面体排列, 附示的坐标轴可用于鉴定 d 轨道。

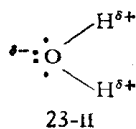
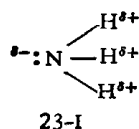
这种分裂型式中的所有轨道的全部能量转移的代数和为零, 被称为能级组的“保持重心”。当作用力单纯为静电, 且进行分裂的能级组在能量上同能与之相互作用的所有别的组完全分开时, 此重心规则适用于任何分裂型式。

由类似的推理方法指出, 四个电荷的静电场在一个四面体的顶点围绕一个离子导致 d 层分裂, 如图 23-4(b) 所示。在此情况下, d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 轨道较 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道不稳定。如将 d 轨道的空间特性与图 23-5 所示四个负电荷的四面体排列联系考虑, 则上述不同 d 轨道的稳定性即可定性地鉴别。如在八面体和四面体中的阳离子、阴离子以及阳-阴离子的距离都相同, 则可示为

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$$

换言之, 如其它情况都近乎相等, 则四面体络合物中的晶体场分裂能值约为八面体络合物中的量值的一半。

由假设离子型配位体如 F^- 、 Cl^- 或 CN^- 可用负的点电荷代表, 已经导出上述的结果。偶极的中性配位体 (例如式 23-I 和 23-II) 用它们的负极接近金属离子。实际上, 这样的配位体在正的金属离子场中当更为极化。因此, 如在六氨络合物中六个偶极子围绕金属离子时它们的负极与之最为接近; 这样的配置对 d 轨道具有象六个阴离子的配置一样的影响, 因此含有中性偶极配位体的络合物可以获致所有上述的结果。



以下考虑在四方畸变的八面体络合物和平面络合物中 d 轨道的分裂型式。开始, 由八面体络合物 MX_6 缓慢移开两个反位配位体。设此二配位体在 z 轴上。只要由 M^{m+} 至此二配位体的距离比至其余四个增大, 则在 d 轨道间当即呈现新的能差。首先 e_g 轨道的简并发生分化, z^2 轨道变得比 $x^2 - y^2$ 轨道更为稳定。此情况的发生即由于 z 轴上的配位体在一个 d_{z^2} 电子上的推斥影响比在一个 $d_{x^2-y^2}$ 电子上更为直接。在此同时, t_{2g} 轨道发生了三重简并的分化。当 z 轴上配位体被移开, yz 和 zx 轨道保持彼此相等, 但由于它们的空间分布使它们对 z 轴上的电荷比 xy 轨道更为敏感, 因此它们变得比 xy 轨道更为稳定。对于所谓小的四方畸变类型, 可以绘出能级图 (图 23-6)。显然为获得相反型式的四方畸变, 使其中两个反位配位体所处位置比其余四个更近金属离子, 则分裂组分的相对能级正好颠倒过来。

如图 23-6 所示, 当四方畸变增至较大时通常 z^2 轨道即可能终于降至 xy 轨道以下。是否在某种特定情况下确实发生两个反位配位体完全移去而得到极限的正方 4-配位络

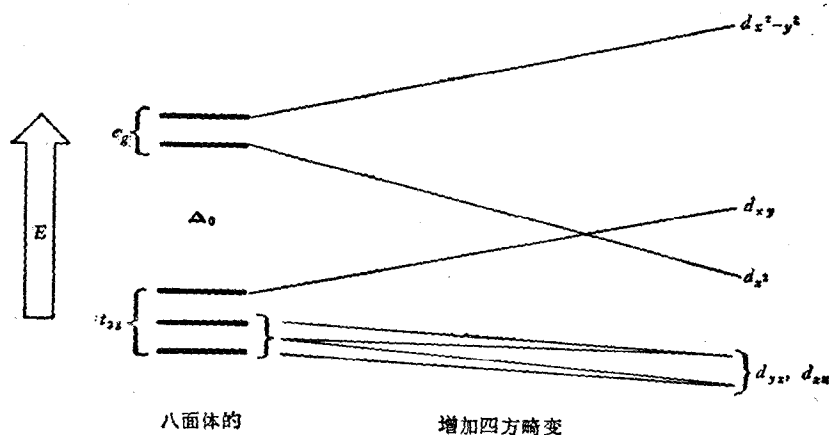


图 23-6 由位于 z 轴上两个反位配位体的外移引致配位体的八面体配置逐渐畸变时 d 轨道进一步分裂的能级图。

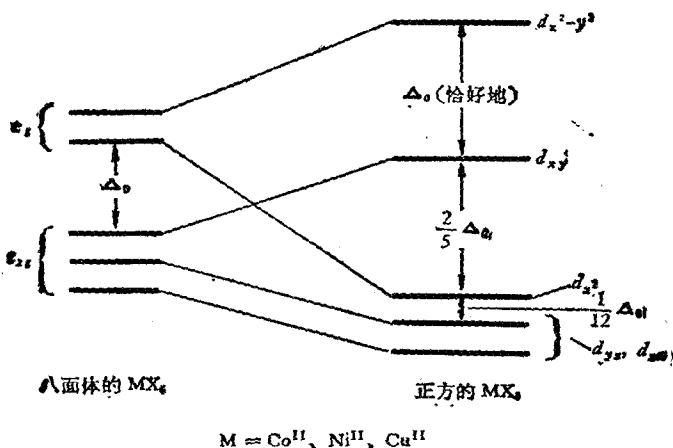


图 23-7 第一过渡系列中某些金属离子的相应八面体的和正方的络合物的近似能级图。

合物，则取决于金属离子和有关配位体的可计量的性质。以适于 Co^{II} 、 Ni^{II} 和 Cu^{II} 正方形络合物的参数进行半定量计算所得能级图示于图 23-7，其中 z^2 轨道降至 xy 轨道以下很多而近于象 yz 、 xz 这对轨道一样稳定。如图 23-6 所示， d_{z^2} 能级甚至可能降至 d_{xz} 、 d_{yz} 能级以下，实际上，实验结果指出在某些情况下（例如 PtCl_4^{2-} ）就是如此。

23-4 配位场理论的其它形式

静电晶体场理论是最简单的模型，它能说明在配位体围绕下 d 轨道分裂为支组的事实。当然在某些方面它并不是物质的真实模型，由于它仅涉及 d 轨道，所以在金属-配位体键合的分析中它也显得并不完善。由分子轨道观点分析络合物的电子结构将更普遍、更完善、并可能更精确。它把晶体场模型作为它的一个特殊情况包括在内。

首先考虑在一个八面体络合物 MX_6 中配位体 X 仅有一个 σ 轨道正对着金属原子而

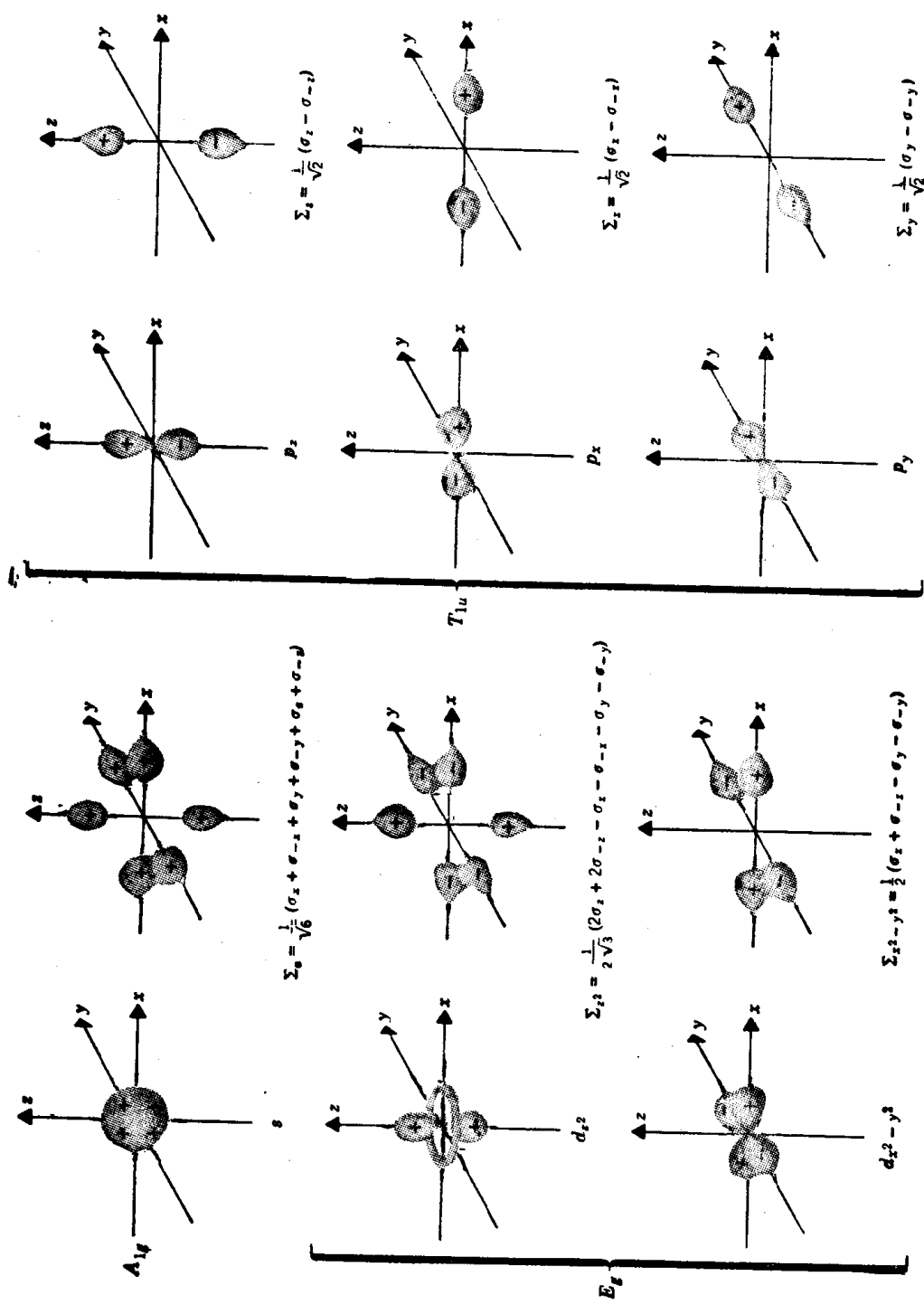


图 23-8 六个金属离子 σ 轨道及其配位的配位体对称轨道.

并无 π 轨道。如图 23-8 所示, 六个 σ 轨道 $\sigma_x, \sigma_{-x}, \sigma_y, \dots, \sigma_{-z}$ 可在六个方面与六个金属轨道 $d_{x^2}, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$ 和 p_z 相结合, 每一个 σ 轨道按适宜的标号与一个且仅与一个金属轨道相重叠。按照第三章中所描述的 MO 理论的一般原理, 每一个这样的重叠结果形成一个成键和一个反键的分子轨道。由于三个 d 轨道 d_{xy}, d_{yz} 和 d_{zx} 与任何配位体 σ 轨道没有有效的重叠, 因此它们保持不受影响。它们被标示为一组 t_{2g} 。图 23-9 给出显示这些 σ 相互作用结果的能级图。

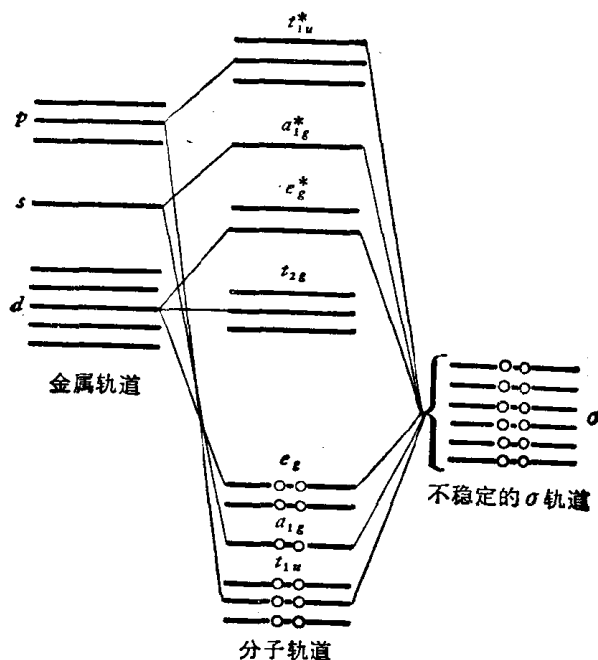


图 23-9 配位体原子 X 没有 π 轨道的八面体络合物 MX_6 的分子轨道能级图。

由 p 轨道得来的三个 MO 轨道(成键或反键的)具有相同的能量(它们是简并的), 被标示为 t_{1u} (或 t_{1u}^*)。与此相似, 由 d_{x^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道所得的两个 MO 轨道是简并的并被标示为 e_g (或 e_g^*)。 s 轨道形成的 MO 标示为 a_{1g} 或 a_{1g}^* 。图 23-9 也显示如每个配位体 σ 轨道原先含有一个电子对(这是唯一有实际重要性的情况), 则此六个电子对即将在络合物的六个 ($3t_{1u}, 2e_g, a_{1g}$) σ -成键轨道中被发现。

如同晶体场理论对于金属 d 轨道一样, MO 讨论显然引致相同的定性结果: 它们分裂成两个一组的 e_g^* 和三个一组的 t_{2g} , 前者比后者具有较高的能量。MO 图也明白地指出络合物的总键能如何产生, 此即由于六个 2-电子键的形成。MO 和晶体场结果之间的主要差别就是在 MO 处理中所得的 e_g^* 轨道并不是纯粹的金属 d 轨道。

假设配位体原子也具有 π 轨道, 我们可将 MO 处理推广。如图 23-10 所示的 d_{zx} 轨道, 这样的 π 轨道能与 d_{xy}, d_{yz} 和 d_{zx} 轨道重叠。因此是纯粹 d 轨道的 t_{2g} 分子轨道即由仅有一组而成为现在将有两组。在 MO 能级图中这些 t_{2g} 和 t_{2g}^* 轨道组的位置取决于配位体 π 轨道的性质而变易不定。当配位体 π 轨道是空的且比金属 d 轨道能量较高时, 即呈现一种较有普遍意义的情况。提供这样情况的配位体包括 (1) 磷, 其中空 π 轨道是磷 $3d$ 轨道, 和 (2) CN^- 和 CO , 其中空 π 轨道是反键 $p\pi^*$ 轨道。

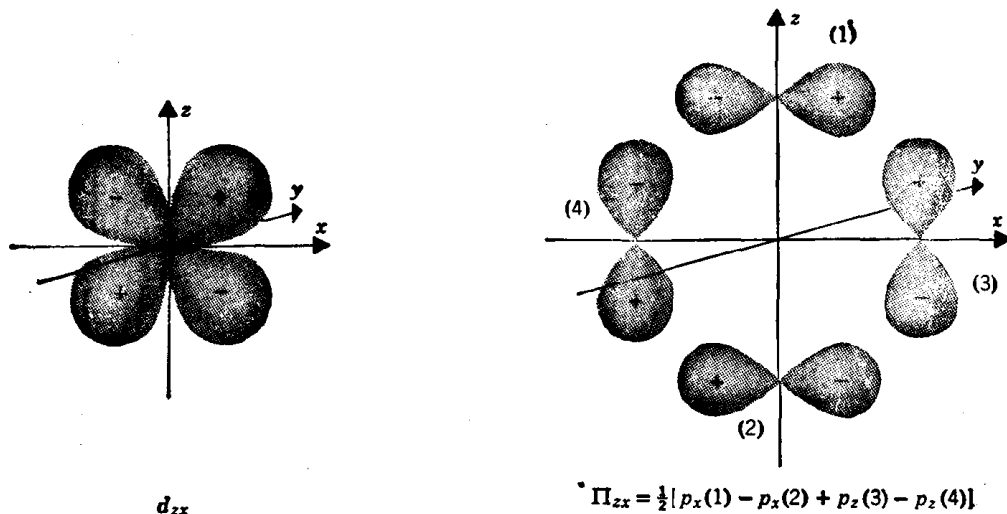


图 23-10 右图是由配位体 p 轨道形成的对称轨道，它以特有的对称性同左图所示的金属离子 d_{zx} 轨道进行最适宜的相互作用。存在完全相似的对称轨道 π_{xy} 和 π_{yz} ；它们相似地与金属离子 d_{xy} 和 d_{yz} 轨道相关联。

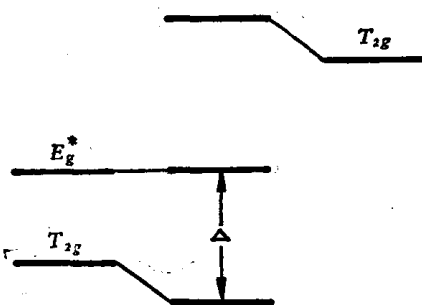


图 23-11 能级图显示：当配位体具有比金属 t_{2g} 轨道能量更高的 π 轨道时， π 相互作用如何影响 Δ 值。

高能量配位体 π 轨道与金属 t_{2g} 轨道的相互作用导致后者的降低，并因此增加 t_{2g} 和 e_g^* 轨道间的间隔，如图 23-11 所示。

从分子轨道观点我们看到有很多因素影响金属“ d 轨道”的配位场分裂。此外，晶体场理论的“ d 轨道”实际并非纯粹的 d 轨道。然而值得注意的是，简单的晶体场模型仍然是一个有用的、定性的工具。实际上我们并不试图用它去作定量的预测，即并不试图从理论去计算 Δ_o (或 Δ_i 或任何其它 d 轨道分裂)。我们从电子光谱导出这些分裂且仅用由晶体场理论所得的 d -轨道分裂图型的定性特征。

23-5 过渡金属络合物的磁性

配位场理论的最重要的应用之一——不论是在简单的静电(晶体场)形态或是较复杂的形态中——是了解和关联过渡金属络合物的磁性，因为经过适当的分析后这些化合物的磁性在识别和鉴定它们时是极为有用的。

论及任何顺磁性离子时，须探讨的最基本的问题是：存在多少未成对电子？在下文中将对此问题按前节所述的轨道分裂进行讨论。在 2-6 节中已经指出，按照 Hund 第一规则，如一批 n 个或较少的电子(如为 n' 个)占据 n 个简并轨道，则它们将在各轨道中散开，并形成 n 或 n' 个未成对的自旋。这是因为电子的成对是一个不利过程，需要消耗能量才能使之实现。如两个电子不仅须使它们的自旋成对而且须处于同一轨道中，则由于在强行占据同一空间区域的电子之间增加的静电排斥，就需要额外提供一定的能量加以克服。现在假定在某一假设的分子中具有由一个能量 ΔE 间隔的两个轨道，两个电子将占据这

两个轨道。参阅图 3-12 我们可以理解,如使每一个电子处于各自的轨道中[分布(a)],则它们的自旋将保持不配对,而它们的结合的能量将为 $(2E_0 + \Delta E)$ 。如把它们二者都放在低轨道中[分布(b)],则它们的自旋必须配对以满足排斥原理,而总能量将为 $(2E_0 + P)$,其中 P 表示促使同一轨道中的两个电子成对所需的能量。因而此体系究竟将具有分布(a)还是(b)为其基态取决于 ΔE 是小于还是大于 P 。

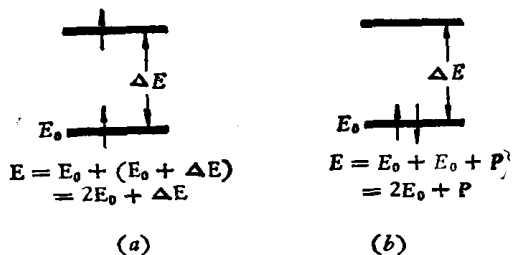


图 23-12 两个电子在一个假设的二轨道体系中的两种可能的分布,导致的总能量如图所示。

八面体络合物. 用以前推论的 d 轨道分裂

图可将上列型式的论证应用于八面体络合物。如图 23-13 所示,当在 d 轨道中安插一个、两个或三个电子时,对于它们将如何占据轨道说来是没有任何可能的不确定性的。它们将完全不顾以 Δ_0 值量度的晶场强度如何而自然地以自旋全都平行的状态进入较稳定的 t_{2g} 轨道。此外,对于具有八个、九个和十个电子的离子,其轨道的占据也仅有最低能量的一种可能方式(见图 23-13)。对于其余各种构型 d^4 、 d^5 、 d^6 和 d^7 各存在两种可能,其中哪一个代表基态只能由比较 Δ_0 和平均成对能 P 的值来决定。每一种情况的两个构型和它们的能量的简单表达式都列示于图 23-14 中。具有最高的未成对电子数的构型称为**高自旋型**,具有最低的未成对电子数的构型称为**低自旋型**或**自旋成对的**构型。这些构型可用相似于自由原子的电子构型所用的标记写出,对每个被占据的轨道或轨道组可用右角

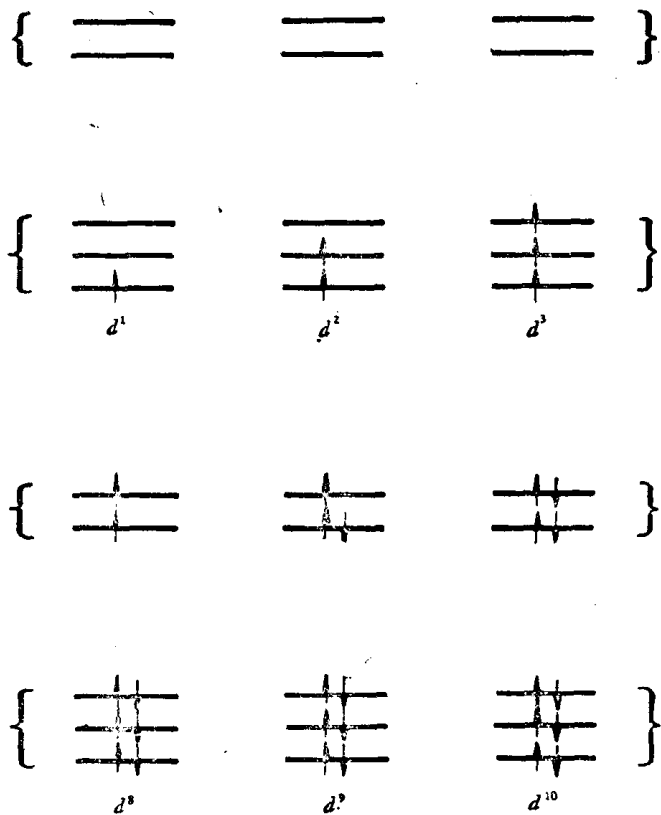


图 23-13 图示在八面体络合物中具有 d 构型 d^1 、 d^2 、 d^3 、 d^8 、 d^9 、 d^{10} 的 d 轨道的唯一的基态排列。

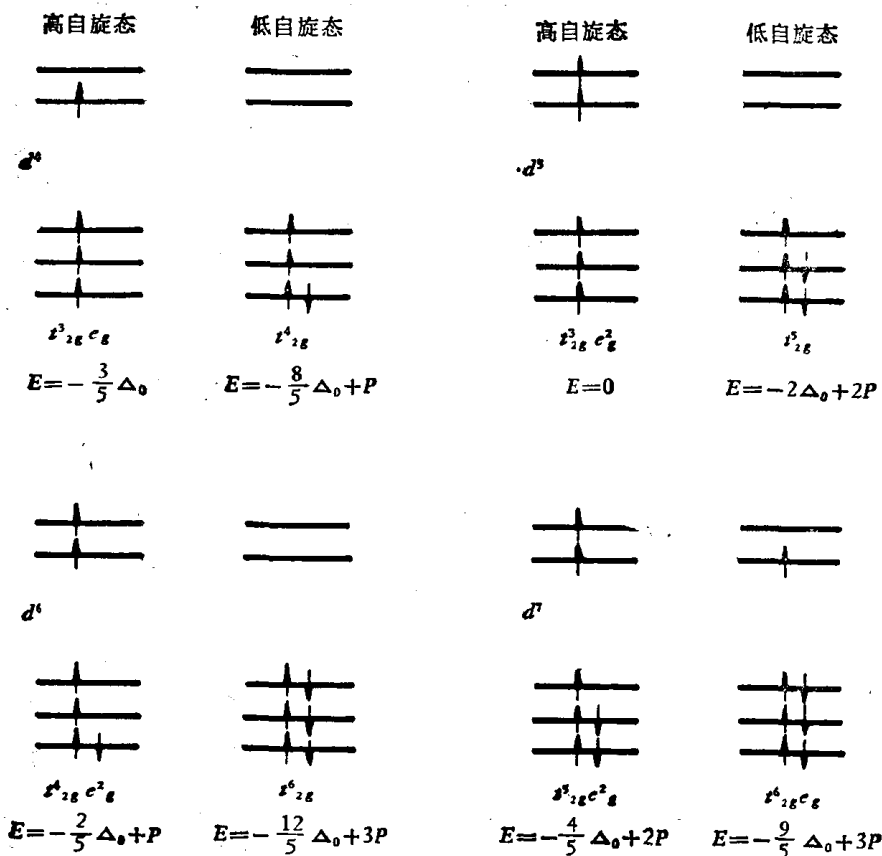


图 23-14 图示按文中说明导出的八面体晶体场中 d^4 、 d^5 、 d^6 和 d^7 离子可能存在的高自旋和低自旋基态、包括构型的标记法及其能量的表达式。

标表示它所有的电子数。例如一个 d^3 离子在八面体场中的基态是 t_{2g}^3 ，一个 d^5 离子在八面体场中的两个可能态是 $t_{2g}^3 e_g^2$ 和 t_{2g}^5 。这种标记在图 23-14 中有更多的例示。能量是指未分裂构型的能量(在总电荷相同的球状壳层中离子的能量)，它是每个 t_{2g} 电子为 $-2/5\Delta_o$ 、每个 e_g 电子为 $+3/5\Delta_o$ 以及占据同一轨道的每对电子为 P 的简单的总和。

如图 23-14 所示四种情况中每一种都可能具有高自旋态和低自旋态，其中高自旋态和低自旋态具有相等的能量，由能量等式可得如下的 Δ_o 和 P 之间关系的表达式：

$$\Delta_o = P$$

此关系在所有情况下都相同，且指出在一个八面体静电场中任何离子的自旋态简单地取决于以分裂能 Δ_o 量度的场强是大于还是小于特定离子的平均成对能 P 。对于 d^4 、 d^5 、 d^6 或 d^7 型式的特定离子，其晶场越强则电子越可能尽量多地聚集于更稳定的 t_{2g} 轨道；反之在较弱的晶场中，其间 $P > \Delta_o$ ，电子将如同在自由离子中那样保持散布于全组 d 轨道上。对于其它型式的离子， d^1 、 d^2 、 d^3 、 d^8 、 d^9 和 d^{10} ，则不论晶场变得怎样强，未成对电子数如同在自由离子中那样都固定于同一数值。

第一过渡系列有关离子平均成对能的近似的理论估计值已由光谱数据作出。在表 23-1 中某些络合物的平均成对能随同 Δ_o 值(由下节所述方法得出)一起列出。由表可见上述理论可在所有的情况下提供正确的预测值。需再指出的是如同一组给定的配位体随金属离子不同可有不同的 Δ_o 值一样，平均成对能也随金属离子不同而不规则地变化。因

此,如表 23-1 所示, d^5 体系在它们的高自旋态将格外稳定,反之, d^6 体系在它们的低自旋态将格外稳定。这些预测与实验事实是完全一致的。

四面体络合物。 在四面体静电场中的金属离子可按与上述八面体相同的方法进行处理。在四面体场中 d^1 、 d^2 、 d^7 、 d^8 和 d^9 仅可能存在于高自旋态,反之对于 d^3 、 d^4 、 d^5 和 d^6 构型则原则上高自旋和低自旋态二者都可能存在。再一次显示低自旋态的存在需要 $\Delta_t > P$ 。由于 Δ_t 值仅约为 Δ_o 值的一半,可以料想第一过渡系列离子具有 d^3 、 d^4 、 d^5 和 d^6 构型的低自旋四面体络合物将极为稀少甚至是未知的,实际上没有一个已被发现。

正方和四方畸变的八面体络合物。 如前所述,这两种构型彼此互相衍变,所以一并在此考虑。

表 23-1 若干过渡金属离子的晶场分裂能 Δ_o 和平均电子成对能 P (能量单位 cm^{-1})

构型	离子	P	配位体	Δ_o	自旋状态	
					理论预测	实验观察
d^4	Cr^{2+}	23,500	$6\text{H}_2\text{O}$	13,900	高	高
	Mn^{3+}	28,000	$6\text{H}_2\text{O}$	21,000	高	高
d^5	Mn^{2+}	25,500	$6\text{H}_2\text{O}$	7,800	高	高
	Fe^{3+}	30,000	$6\text{H}_2\text{O}$	13,700	高	高
d^6	Fe^{2+}	17,600	$6\text{H}_2\text{O}$	10,400	高	高
			6CN^-	33,000	低	低
	Co^{3+}	21,000	6F^-	13,000	高	高
d^7			6NH_3	23,000	低	低
	Co^{2+}	22,500	$6\text{H}_2\text{O}$	9,300	高	高

即使严格的八面体环境不容许低自旋态的存在,如在 d^8 的情况中,然而八面体的畸变将引致简并轨道的进一步分裂,由此变高的能量足以克服成对能而导致电子成对。让我们考虑以八面体环境中的 d^8 体系为例所遭受的四方畸变。于图 23-6 已看到沿 z 轴可以发生静电场的减少,或是由于 z 轴上两个配位体迁移至比 xy 平面中相同的邻近配位体较远的距离,或是由于在 z 轴上有两个不同的配位体本征地比 xy 平面中四个配位体对静电位能产生的影响较小。不论起因如何,八面体场四方畸变的结果是分裂开了 $x^2 - y^2$ 和 z^2 轨道。此外也已见到四方畸变中两个 z 轴配位体和另外四个配位体对静电位能影响的差别如果过大,则 z^2 轨道可降至 xy 轨道之下。无论在何种情况下,两个最不稳定的 d 轨道现在不再简并而由某一能量 Q 分离。现在的问题四方畸变的 d^8 络合物将有高自旋还是低自旋即取决于成对能 P 是大于还是小于能量 Q 。图 23-15(a) 显示一个“弱”四方畸变例子的情况,其中次高的 d 轨道仍为 z^2 。

图 23-15(b) 表示一个强四方畸变的八面体或一个正方、四配位络合物(比较图 23-7)的极端情况的能级的可能排列,和一个 d^8 离子占据这些能级的低自旋形式。在此情况下,由于最高和次高轨道间的间隔较大,以真实的 d^8 离子(例如正常存在的 Ni^{II} 、 Pd^{II} 、 Pt^{II} 、 Rh^I 、 Ir^I 和 Au^{III}) 的成对能不可能达到高自旋构型,而所有这类的正方络合物是反磁性的。相似地,对于一个正方络合物中的 d^7 离子,例如某一 Co^{II} 络合物,仅存在具有一个未成对电子的低自旋态,此情况符合于实际观察。

磁性的其它形态。 在本节中将指出络合物或其它化合物中过渡金属离子上的未成对

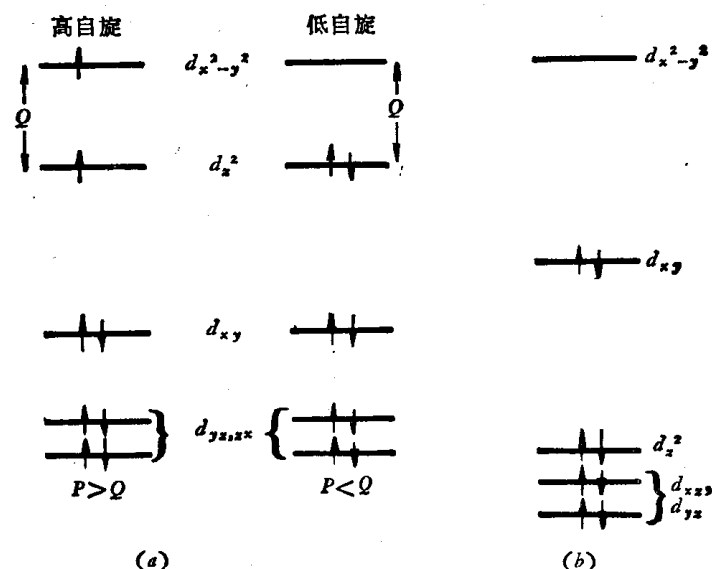


图 23-15 示在四方畸变的八面体场中一个 d^8 体系 (例如 Ni^{2+}) 的可能的高自旋和底自旋基态的能级图(a)弱四方畸变(b)强畸变或正方形场。

电子数如何能根据 d 轨道分裂来推断。关于测定未成对电子数的实验方法已在 2-8 节中述及,它基于测量物质的磁化率。这里必须指出,在试图用已测定的大量化合物的磁化率联系个别离子的磁矩时,必须考虑到另外某些因素。

反磁性。(于 2-8 节中已简单提及)是一切类型的物质都具有的一个性质。所有的物质在闭合的电子层中即使不包含全部的电子也至少含有若干电子。在闭合的电子层中由于自旋动量互相抵销因此没有有效的角动量,轨道动量也同样如此,因而不能产生有效磁矩。然而当物质处于一个磁场中,则闭合的电子层即受影响而轨道都呈现倾斜,并相对于场的方向产生一个小的有效磁矩,此即称为反磁性。且由于此小的感应磁矩与外加磁场的方向正相反,因此物质即被排斥。在没有未成对电子的物质中,这是对磁场的唯一的反应。此物质将趋向于从场的最强部位移开而被称为反磁性的。一个反磁性物质的磁化率是负的,且与磁场强度和温度无关。

认识这一点是重要的,就是一个物质即使具有未成对电子也仍然具有反磁性,这是因为也还存在着电子的闭合层。因此测得的正磁化率是少于所料想的单独未成对电子的值,这就是由于反磁性部分地抵销了顺磁性的缘故。这个影响并不很大,典型的值比真实的顺磁性的 10% 还少,但在精确的工作中则必须加以校正。

顺磁性。在 2-8 节中已作了讨论。当具有未成对电子的个体离子彼此离得很远独立活动时即存在有简单的顺磁性。因此简单的顺磁性遵循 Curie 定律(公式 2-8-1)。从而所得的磁矩可直接依据未成对电子数和由轨道运动所形成的小的影响(正或负的)的修正值来解释。

铁磁性和反铁磁性。存在于这样的物质中,即其中个体的顺磁性原子或离子互相接近,且各受其邻近的原子或离子的磁矩的方向强烈影响。在铁磁性中(如此称谓是由于它在金属铁中极为显著)这样的相互影响即导致所有磁矩趋于指向同一方向。这就使物质的磁化率值比假设所有个体的磁矩单独作用时大大地提高。铁磁性一般存在于过渡金属中,也存在于它们的某些化合物中。

当相邻的顺磁性离子相互作用的情况有利于促使它们的磁矩方向相反时即出现反铁磁性，这样方向相反的磁矩导致了部分的抵消。因此反铁磁性物质的磁化率比所料想的单独磁性离子体系的要小。反铁磁性经常出现于如 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Gd^{3+} 等离子的简单盐中，这些离子具有大的内在的磁矩。反铁磁性偶合包括晶体中处于金属原子之间的阴离子的相互作用，而在稀溶液中即消失。

铁磁或反铁磁特性导致对 Curie 定律的偏差如图 23-16 所示。在每一种情况下随温度而变化的磁化率都有一个突变的温度，这就是 Curie 温度 T_c ，它是物质的一个特性。在 T_c 温度以上，则情况与 Curie 定律所示相似，在 T_c 温度以下，则磁化率或升(铁磁性)或降(反铁磁性)而与 Curie 定律所示者颇为不同。热能的影响导致个体自旋方向趋于混乱，在 Curie 温度时此影响即开始超越铁磁或反铁磁性的相互偶合作用而占优势。

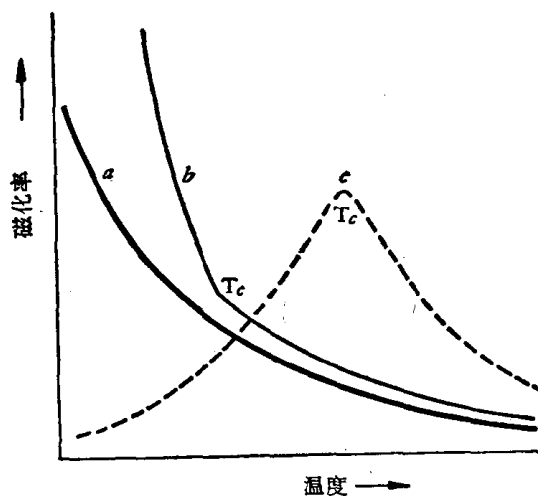


图 23-16 磁化率随温度变化的曲线：(a)简单的顺磁性的(Curie 定律)，(b)铁磁性的，(c)反铁磁性的。 T_c 表示在(b)和(c)中的 Curie 温度。对于反铁磁体此 Curie 点也常被称为 Néel 温度。

23-6 吸收光谱

位于八面体场中心的最简单的可能情况是具有 d^1 构型的离子，例如在 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中的 Ti^{III} 离子。 d 电子将占据一个 t_{2g} 轨道。一个离子经频率为 ν 的光照射后，即可能接收辐射能的量子，并将此能量转变为电子由 t_{2g} 至 e_g 轨道的激发能。频率 ν 等于 Δ_o/h ，其中 h 是 Planck 常数， Δ_o 是 t_{2g} 和 e_g 轨道间的能量差值。如图 23-17 所示，六水合钛(III)离子经此过程在可见光谱中形成的吸收带相应于它的紫色。这里吸收带的两个特征是重要的：它的位置和它的强度。

在讨论与 d 轨道分裂有关的吸收带的位置时，对于光谱中的频率和轨道能量通常习惯于方便地应用相同的单位，厘米倒数或波数，简称为 cm^{-1} 。按此惯例，由图 23-17 的光谱示知在 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中的 Δ_o 为 $20,000\text{cm}^{-1}$ 。

图 23-17 中指明吸收带是极弱的。它的最大的摩尔吸光度是 5，而理论上“容许的”一个电子的跃迁通常具有 10^4 — 10^5 的吸光度。此即提示该跃迁为非“容许的”而按照量子论被认为是“禁止的”。事实确是如此。在光的波动电场的通常激发下一个没有量子数 l 值变化的电子跃迁是被禁的。现例中电子由一个 $3d$ 轨道移至另一个 $3d$ 轨道，二者都具有 $l = 2$ (按定义因为都是 d 轨道)。因此，跃迁具有的强度大致为零。

如静电晶体场理论所示，由于涉及的轨道实际上并不具有纯 $3d$ 的特性，所以跃迁引致一个低强度带而不是强度为零。简单的图谱常受许多尚未虑及的情况轻微干扰。在 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的情况中配位体的某些振动使少许的 p 特性混入 d 轨道，因此跃迁不是一个纯的 $d-d$ 跃迁，它获得了一些可容许的 $p \rightarrow d$ 或 $d \rightarrow p$ 型跃迁的强度特性。