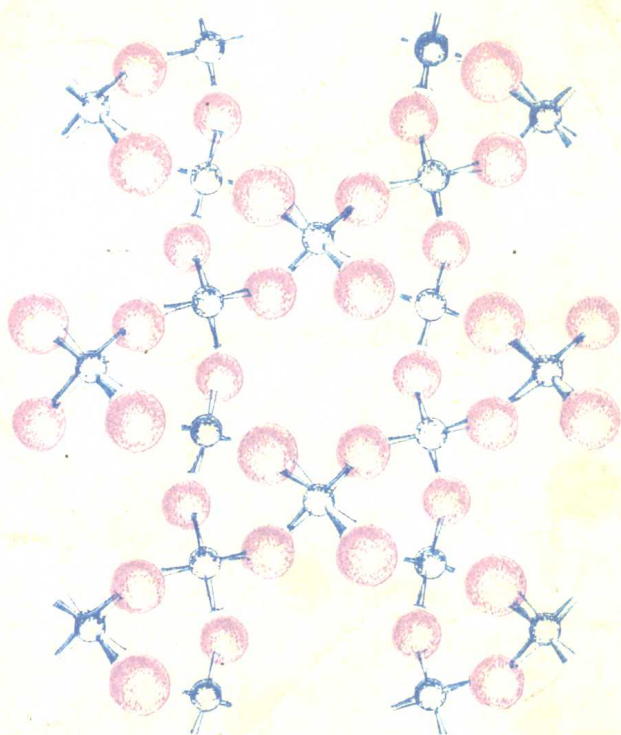


[美]F·A·科顿 [英]G·威尔金森 著

北京师范大学 兰州大学 吉林大学 辽宁大学 译



关实之 傅孝愿 赵继周 校

高等无机化学

下册

人民教育出版社

高等无机化学

下 册

[美] F. A. 科顿 [英] G. 威尔金森 著

北京师范大学、兰州大学 译

吉林大学 辽宁大学

关实之 傅孝愿 赵继周 校

人民教育出版社

内 容 简 介

[美]F. A. 科顿 [英]G. 威尔金森著高等无机化学下册部分主要是过渡元素,共分八章,即第十九章到第二十八章,对过渡元素化学,有较完整的介绍和论述。本书可作综合大学、高等师范院校和其它高等院校化学、无机化学高年级和研究生教学用书,亦可供教师参考。

F. A. Cotton, G. Wilkinson

Advanced Inorganic Chemistry

John Wiley & Sons, Inc 1972 3th. ed.

高等无机化学

下 册

[美] F. A. 科顿 [英] G. 威尔金森 著

北京师范大学 兰州大学
吉林 大学 辽宁大学 译

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

山东新华印刷厂潍坊厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 24.75 字数 590,000

1980年12月第1版 1981年12月第1次印刷

印数 00,001— 13,500

书号 13012·0553 定价 2.15 元

下册目录

第三部分 过渡元素的化学

第十九章	过渡元素导论	1
第二十章	过渡金属络合物的电子结构	35
第二十一章	经典络合物组份和结构	113
第二十二章	π -受体(π -酸)配位基络合物	196
第二十三章	过渡金属的有机金属化合物	256
第二十四章	均相催化反应中的有机金属化合物	309
第二十五章	第一过渡系元素	353
第二十六章	第二和第三过渡系元素	517
第二十七章	镧系元素; 铕和钆	700
第二十八章	钪系元素	729

附录: 能级图

一般文献

第十九章 过渡元素导论

本章的目的是把过渡元素作为一类，对其有关的几个论题提供简短的一般讨论，而不是讨论这一类元素中任何一个或一组元素。当然，这些论题中有一些，如磁性或旋光性，实际上还有更大的普遍性，但是因为把它们放在过渡元素中特别恰当，所以也在这里讨论。

电子结构

19-1. 过渡元素的定义和一般特性

过渡元素可以严格地定义为：具有部份充填的 d 或 f 壳层的元素。我们这里采用稍稍更广一点的定义。把那些在其任何一个常见的氧化态具有部份充填的 d 或 f 壳层的元素也包括在内。这就意味着我们把货币金属 Cu, Ag 和 Au 作为过渡金属了，因为 Cu^{II} 具有 $3d^9$ 组态， Ag^{I} 具有 $4d^9$ 组态， Au^{III} 具有 $5d^8$ 组态。从纯化学的观点看，把这些元素作为过渡元素也是合适的，因为它们的化学行为大体上与其它过渡元素是十分相似的。

按照上述的广义的定义，我们发现，一直计算到原子序数为 104 的最重的元素，现在共有 56 个过渡元素。显然，所有已知元素中大多数是过渡元素所有这些过渡元素都具有某些共同的性质：

1. 都是金属。
2. 它们差不多都是硬度大，强度大，高熔点和高沸点的金属，具有良好的导热性和导电性。简单说，它们都是我们常见的“典型

的”金属。

3. 它们彼此之间并且和其它金属元素形成合金。

4. 它们当中的许多元素, 具有足以使其在无机酸中溶解的高的电正性, 但是也有少数是惰性的, 即它们具有很低的电极电势, 以致不被单一的酸所溶解。

5. 除极少数例外, 它们都表现出变价, 而且它们的离子及其化合物至少在某一个氧化态是有颜色的。

6. 因为有部份充填的壳层, 它们总是要形成一些顺磁性化合物。

这些为数众多的过渡元素又分成三个大组: (a), 主过渡元素或 d 区元素, (b), 镧系元素和 (c), 锕系元素。

主过渡组或 d 区元素只包括那些具有部份充填的 d 壳层的元素。所以外层电子组态为 $4s^2 3d^1$ 的元素钪是其中最轻的一个。随后连着八个元素: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 和 Cu 在自由原子的基态(除 Cu 外) 或者在某一个或更多的化学上重要的离子(除 Sc 外) 中都具有部份充填的 $3d$ 壳层。这一组元素叫做第一过渡系。锌的组态是 $3d^{10} 4s^2$, 它不形成有 $3d$ 电子电离掉的化合物, 以后的九个元素也不发生这样的电离。直到具有基态外电子组态为 $5s^2 4d^1$ 的钇我们才遇到下一个过渡元素。随后的八个元素: Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd 和 Ag 在其自由元素(除 Ag 外) 中或在某一个或更多的化学上重要的离子中(除 Y 外) 都具有部份充填的 $4d$ 壳层。这一组九个元素构成第二过渡系。

此后的一系列元素在化学上重要的条件下都决无 d 壳层的空位, 直到具有基态外电子组态为 $6s^2 5d^1$ 的元素镧为止。现在如果再重复前面我们已经两次看到过的模型的话, 那么随后的八个元素就将增加 $5d$ 电子, 但不会全部充满 $5d$ 壳层。然而, 这种情况并未发生, 现在 $4f$ 壳层比 $5d$ 壳层变得稍稍更稳定一点, 以下的十四

个元素,电子就进入 $4f$ 壳层,一直到镧,使其充满为止。所以镧的外电子组态为 $4f^1 5d^1 6s^2$ 。因为 La 和 Lu 具有部份充填的 d 壳层而没有其它部份充填的壳层,可能会认为这两个元素应当划归 d -区元素。但是由于化学上的原因,对它们这样分类是不好的,因为从 La ($Z=57$) 到 Lu ($Z=71$) 所有这十五个元素具有非常相似的化学和物理性质,其中镧在某种意义上是个典型;因此,把这些元素称为镧系元素,而且它们的化学将在第 27 章另外研究。因为 Y 的性质和镧系的性质极相似,Sc 的性质与镧系大致相似,而它们与那些公认的 d -区元素的性质非常不同,所以我们也把它们放在第 27 章中去处理。

于是为了实用的目的,第三过渡系由具有基态外电子组态 $6s^2 5d^2$ 的钨开始,并包括元素 Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 和 Au, 它们在某一个或更多的化学上重要的氧化态或除 Au 外的中性原子都具有部份充填的 $5d$ 壳层。

在金之后是汞,继续一直往下经过惰性气体氙以及放射性元素 Fr 和 Ra 之后,我们遇到铀,它的外电子组态为 $7s^2 6d^1$ 。这里由于情况与镧相似,我们可能期望以后的元素电子将进入 $5f$ 轨道,产生类似镧系的 15 个元素的系列。但是实际发生的情况并不这样简单。虽然在镧之后 $4f$ 轨道就明显地变得比 $5d$ 轨道更有利于以下元素的电子进占,但是到后来, $5f$ 和 $6d$ 轨道的能量显然没有这样大的差别。因此,在铀以后的元素和它们的离子,电子就可以进入 $5f$ 或 $6d$ 轨道或者同时进入两者。因为看来似乎在 Ac 的组态上再加上四、五个电子以后, $5f$ 轨道就确实变得比 $6d$ 更稳定了,而且因为在大约从铀开始就表现出大致相似的化学行为,所以实际上已经把从 Ac 开始的 15 个元素称作锕系元素。

在电子结构上,这三类过渡元素有一个重要的区别。对 d -区元素,部份充填的壳层是 d 壳层, $3d$ 、 $4d$ 、或 $5d$ 。这些 d 轨道是充分

地凸出在原子或离子外面的，所以占据这些轨道的电子强烈地被原子或离子周围的环境所影响，而且反过来也能给环境以很强烈的影响。所以具有部份充填的 d 壳层的离子的许多性质都随其所具有的 d 电子的数目和排列而灵敏地改变。与此相反，镧系元素的 $4f$ 轨道却相当深地埋藏在原子和离子内部。占据这些轨道的电子被处在外面轨道 ($5s, 5p$) 上的电子大大地从环境隔开了。因此， $4f$ 电子和原子或离子的环境之间的相互作用只有较小的化学意义。这就是为什么所有的镧系元素的化学性质那样相似，而一个系列的 d -区元素的化学性质看起来就反常和无规则的变化。因为 $5f$ 轨道既不像 $4f$ 轨道那样充分地被遮盖，也不像 d -区元素的 d 轨道那样暴露在外，所以镧系元素的行为介于上述两种类型之间。

19-2. 在周期表中的位置

图 19-1 定性地表示了在中性原子中原子轨道能量随原子序数的变化。必须认识到，在一个多电子原子(譬如说具有 20 个或更多电子的原子)中，所有每个能级的能量都或多或少地与其它各能级的占据情况有关。因此图形是相当复杂的。

我们看到，对于氢，每个主壳层的所有亚层都是等能量的。当我们进行到更复杂的原子时，这些不同的亚层： s, p, d, f, g 等就分裂开了，并且同时下降到较低能量。这个能量的下降是由于在一个给定轨道中的电子所受到的所有其它电子对于核电荷对该电子的作用的屏蔽，尚不足以抵消随着原子序数增加所引起的有效核电荷的稳步增加对该电子的作用。换句话说，核电荷对每个电子的作用都被其它电子非理想地屏蔽着。在原子中，一个电子的能量由(19-1)式给出：

$$E = -\frac{2\pi^2\mu e^4(Z^*)^2}{n^2h^2} \quad (19-1)$$

其中 Z^* 是有效核电荷，电子能量随 Z^* 增加而下降。

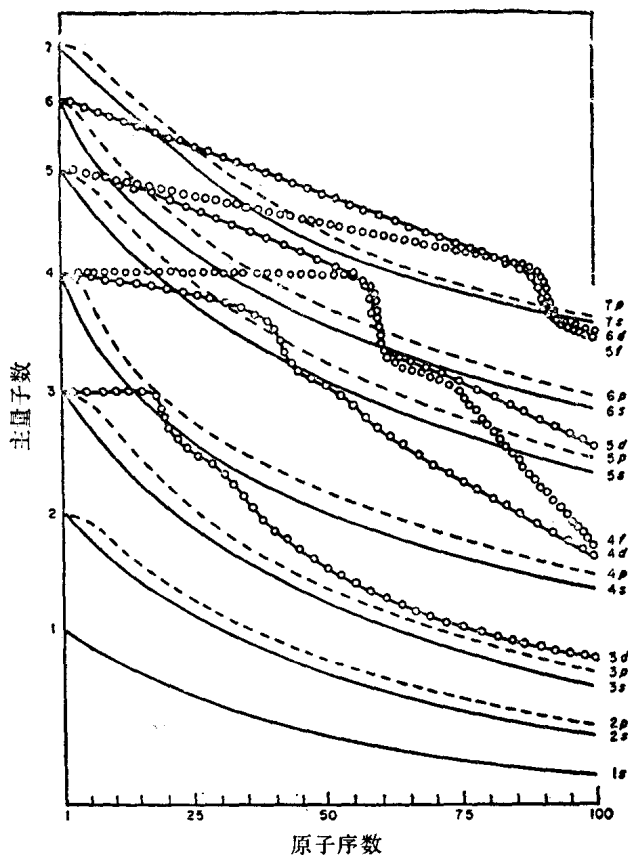


图 19-1 中性原子中随着原子序数增加，原子轨道能量的变化
(能量值不是严格按比例的)

然而图形如此复杂的原因是所有的亚层的能量并不是都以平行的方式下降，而是以有些不规则的方式变化。这是由于同一主壳层的几个亚层被内电子中心屏蔽的程度不同。

从图 19-1 我们看到在全部已知的原子中， $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 和 $3p$ 能级都是以这同一个顺序增加能量。因此，在整个这一系列轨道被充填的那些原子(由 H 到 Ar)中，电子就以这个次序充填。但是当这一系列轨道被充填的时候，那些能量更高的、还是未充填的轨

道的能量、就由于这头 18 个电子的屏蔽作用,而受到不同的影响。特别是 $3d$ 能级,它对氩实心的穿透很小,直到氩($Z=18$),它的能量几乎没有下降,而 $4s$ 和 $4p$ 能级,特别是 $4s$ 能级,穿透氩实心相当多,因而能量下降也相当多。于是当加入两个电子到氩组态上,给出钾和钙时,它们就进入 $4s$ 轨道,这时 $4s$ 轨道能量降到 $3d$ 轨道之下。随着这两个电子的加入,核电荷也增加两个单位。因为 $3d$ 轨道很强地穿透在 $4s$ 轨道上的电子密度,净的结果是对于 $3d$ 轨道,有效核电荷相当迅速地增加,现在它们的能量下降到 $4p$ 轨道之下许多,而接近 $4s$ 轨道。因此下一个电子进入 $3d$ 壳层,于是钪具有 $[\text{Ar}]4s^23d^1$ 组态。这个 $3d$ 电子屏蔽 $4p$ 能级比屏蔽其余的 $3d$ 轨道更有效,所以 $3d$ 轨道仍然是最低可用的轨道,下一个电子仍然进入 $3d$ 轨道而给出 Ti, 它的组态是 $[\text{Ar}]4s^23d^2$ 。这个过程以相似的方式继续下去,一直到整个 $3d$ 壳层被充满为止。所以 Zn 的组态为 $[\text{Ar}]4s^23d^{10}$, 现在 $4p$ 轨道就成为最低可用的轨道了,以后的六个元素电子就充填它们。

在电子组态为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$ 的元素氩之后,相同顺序的情况又重复。由于屏蔽变化的方式,本来在单电子原子中将是下一个最稳定能级的 $4d$ 能级现在能量比 $5s$ 和 $5p$ 轨道能量高了,所以后面两个电子进入 $5s$ 轨道,给出碱金属 Rb 和碱土金属 Sr 但是 $4d$ 轨道被 $5s$ 电子的屏蔽很少,所以 $4d$ 轨道强烈地受到核电荷增加两单位的影响,而能量激烈下降,变得比 $5p$ 轨道更稳定,所以下一个加入的电子成为一个 $4d$ 电子。因此下一个元素 Y 是第二过渡系的头一个成员。这个过渡系在 Ag 完成,它的组态是 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$, 这以后加入 6 个 $5p$ 电子形成下一个惰性气体 Xe。

Xe($Z=54$)以后,下一个可用的轨道是 $6s$ 和 $6p$ 轨道。 $4f$ 轨道很少穿透 Xe 实心,以致几乎没有得到一点稳定性,而有较大穿透的 $6s$ 和 $6p$ 能级则获得了显著的稳定性。因而后两个加入的电

子是 $6s$ 电子, 于是又给出一个碱金属 Cs 和一个碱土元素 Ba。然而 $6s$ 壳层几乎不屏蔽 $4f$ 轨道, 使得 $4f$ 轨道很强烈地受到有效核电荷增加的影响, 因而能量大大下降。但是同时 $5d$ 能级的能量也急剧下降, 正像前面由于电子加入 ns 能级使 $(n-1)d$ 能级下降一样。最后, 在 Ba 的情况是 $6s$, $5d$ 和 $4f$ 能级都具有大约相同的能量。在元素镧中, 下一个进入的电子进入一个 $5d$ 轨道, 但是随后的元素铈, 组态为 $6s^2 4f^2$ 。整个以后 12 个元素, 电子都连续进入 $4f$ 轨道。甚至在 Ce, 这些 f 轨道可能实质上就比 $5d$ 轨道稳定了。无疑, 当我们达到具有组态 $6s^2 4f^{14}$ 的元素镱时, 这些 $4f$ 轨道是比 $5d$ 轨道稳定的。现在当 $6s$ 和 $4f$ 壳层充满后, 下一个最低的能级无疑是 $5d$ 能级了, 并且从组态为 $6s^2 4f^{14} 5d^1$ 的镱开始, 一直到组态为 $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$ 的汞, 加入 10 个 $5d$ 电子。化学上, 各有一个 $5d$ 电子的镧和镱彼此非常相似, 而在它们中间, 组态为 $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$ 的所有元素都具有介于镧和镱之间的化学性质。所以这 15 个元素被作为一类即镧系的成员。由组态为 $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^2 6s^2$ 的铪到金是第三过渡系的成员。

在汞之后的六个元素, 电子进入 $6p$ 轨道, 一直到下一个惰性气体氙。氙的组态是 $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$ 。 $5f$ 轨道由于它相对的非穿透性, 能量下降比 $7s$ 和 $7p$ 轨道慢得多, 因而氙实心外面的两个电子加到 $7s$ 能级上, 又形成一个碱金属和一个碱土金属, 即 Fr $[\text{Rn}]7s^1$ 和 Ra, $[\text{Rn}]7s^2$ 。但是又与周期表上一行的情况相似, $5f$ 和 $6d$ 轨道很强烈地穿透 $7s$ 轨道, 因此它们比 $7s$ 轨道稳定得多下一个加入的电子将进入它们。当我们讨论到镭和随后的元素时, 似乎 $6d$ 和 $5f$ 轨道的能量一时保持非常相似, 以致准确的组态要由在 19-3 节中所讨论的一类电子间相互作用力来决定。在镭的情况, 组态是不确定的, 它的基态是 $[\text{Rn}]7s^2 6d^3$, $[\text{Rn}]7s^2 6d^2 5f^1$, $[\text{Rn}]7s^2 6d^1 5f^2$ 或 $[\text{Rn}]7s^2 5f^3$ 中的一个。这四个组态在能量上无

疑差别很小,而且为了化学的目的,哪一个是实际上的基态组态的问题并不很重要。下一个元素铀具有确定的组态 $[Rn]7s^25f^36d^1$,而且此后的元素都相信其组态为 $[Rn]7s^25f^66d^1$ 。重要的一点是在镧附近, $6d$ 和 $5f$ 能级实际上能量是相同的,而以后 $5f$ 能级可能就慢慢地变得更稳定了。

19-3. 原子和离子的电子组态

在这一节中,我们将更仔细地考查决定过渡金属原子和离子的电子组态的因素。上一节的讨论不是完全正确或准确的,因为那里只考虑了一个给定的电子被这个原子中其它电子的屏蔽。一个电子不仅可以以这种间接的方式帮助决定另一个电子占据的轨道,而且也可以因电子之间的直接相互作用来帮助决定。正如在 3-3 节比较详细说明过的,正是这些直接的相互作用造成了由相同的组态而导出的不同的状态之间的能量差别。在两个轨道间的能量差与电子-电子相互作用的能量差不多或低于后者时,单单由考虑轨道能量顺序来推断电子组态是不可能的。这时问题需要更深入的分析。

电子之间相互作用超过轨道能量差的一个最明显和最重要的例子是半充满壳层的“特殊稳定性”。在第一过渡系和镧系中有这样的例子,特别是在下面的系列中带框的位置最明显:

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

半充满的壳层所具有的交流能比由它两边的电子组态的能量

内推而得的能量大得多。因此有一股推动力使得或者像 Cr 和 Cu 那样能“从外面拉来”一个电子或者把一个多余的电子推给另一个能量相近的壳层以达到或保持半充满的排列。在这些半充满的壳层中,所有的电子自旋都是平行的,给出自旋的最大多重性。

在第二过渡系中,不规则性变得更复杂,正如下面 Y 到 Cd 的系列所表明的那样。这里不可能做出简单的分析;核一电子和电

	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

子一电子作用力都在决定这些组态中起作用。虽然充满 4d 壳层的优势在系列的末端是明显的,而且 Nb 和 Mo 也表现了半充满壳层的优势,但是 Tc 的情况表明这个优势并不是整个地控制了这个系列。

也应当指出,电子间的作用力和总核电荷的变化在决定离子的组态中起主要的作用。我们不能因为 4s 轨道在 3d 轨道之前被占据就说它总是更稳定。如果是这样,我们就应当期望第一过渡系元素由失去 3d 电子而电离,然而事实上它们电离是首先失去 4s 电子。因此,是由所有的作用力——核一电子吸引力,一个电子被另一个电子的屏蔽,电子之间的排斥和交换力——的净的效应来决定一个电子的稳定性。而且不幸的是在许多情况下,这些作用力的相互作用和它们对于核电荷和电子数目变化的依赖关系现在还不能简单地描述出来。

化学物质的磁性

19-4. 磁性在过渡元素化学中的重要性

大部份过渡元素的化合物是顺磁性的,而且很多我们对于过

渡金属化学的了解是从磁的数据中得来的。因此在详细地讨论它们的化学之前,由化学的观点,来阐明磁学的重要事实和原理是必要的。

宏观物质的全部磁性质最终决定于亚原子粒子即电子和核子的电性质。因为核子和核所引起的磁效应是电子的磁效应的大约 10^{-3} 倍,它们通常对于有直接化学意义的磁现象没有可以检测出的效应(但这并不是说化学现象对于核的磁性没有重要的效应,正是这样的效应造成了核磁共振谱,它对于化学家是极有用的工具)。因此我们将集中全部注意于电子的性质和由此而来的物质的磁性。我们将看到,在宏观物质的磁性和它的各种组份原子和离子中的未成对电子的数目与分布之间有直接的和常常是灵敏的关系。

定性地讲,有几类磁性;每一类磁性的特征收集在表 19-1 中。下一节我们首先讨论顺磁性。一个顺磁性物质以正比于场强乘场梯度的力被吸引向磁场。顺磁性通常是由于物质中存在着具有未

表 19-1 磁行为的主要类型

类型	χ_M 的符号	χ_M 的大小 ^a (cgs单位)	χ_M 对 H 的关系	来源
抗磁性	-	$1-500 \times 10^{-6}$	无关	电子电荷
顺磁性	+	$0-10^{-2}$	无关	单个原子上的电子的自旋和轨道运动
铁磁性	+	$10^{-2}-10^6$	有关	单个原子的磁矩的协
反铁磁性	+	$0-10^{-2}$	可能有关	同的相互作用

a. 假定分子量或离子量在 50—1000 范围。 χ_M 如 19-8 节所阐明,是每摩尔物质的磁化率。

成对电子的离子、原子或分子引起的。这些离子、原子或分子当没有外磁场存在时,都各自具有确定的顺磁磁矩。一个抗磁性物质被磁场排斥。所有的物质在一定程度上都具有这个性质。抗磁性

行为是由磁场诱导产生的小磁矩引起的，但在没有外磁场时它并不存在。这样诱导产生的磁矩与外磁场方向相反，所以造成排斥。最后，磁行为还有更复杂的形式，已知的如铁磁性和反铁磁性。还有其它的就不在这里讨论了。

19-5. 顺磁矩的来源

电子以两种方式决定物质的磁性。第一，每个电子本身实际上就是一个磁子。由波动力学产生以前的观点，电子可以被认为是一个荷负电的绕其轴自旋的小球。那么由完全经典的考虑，一个电荷的自旋就产生一个磁矩。第二，一个电子绕核在一个闭合的途径上运动，按照波动力学产生以前的关于原子的图象，也要产生一个磁矩，正象在一个金属线圈中流动的电流一样。任何单个原子或离子的磁性都来自这两种磁性(电子固有的自旋磁矩和由于电子绕核运动的轨道磁矩)的某种组合。当然，这些物理图象不能太认真地接受下来，因为它们在波动力学中没有地位，也不能提供定量地正确计算的基础。但是它们有助于建立定性上有用的概念。

原子、离子和分子的磁矩通常以称为波尔磁子的单位表示，缩写为 B. M.。波尔磁子以基本常数的形式定义为：

$$1\text{B. M.} = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (19-2)$$

其中 e 是电子电荷， h 是普朗克常数， m 是电子质量， c 是光速。但是这并不是一个单电子的磁矩。由于量子理论的某些特征，这个关系要稍稍更复杂一点。

按照波动力学，一个单电子的磁矩 μ_s 由下面方程给出：

$$\mu_s(\text{B. M.}) = g\sqrt{s(s+1)} \quad (19-3)$$

其中 s 是自旋量子数的绝对值， g 是旋磁比，即通常所熟悉的“ g 因子”。量 $\sqrt{s(s+1)}$ 是电子的角动量值，因此 g 正像它的名称所指

出的,是磁矩对角动量的比率。对自由电子, g 的值为 2.00023, 对于大多数目的, 可以当作是 2.00。由方程 19-3, 我们可以计算出一个电子的自旋磁矩为:

$$\mu_s = 2\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = \sqrt{3} = 1.73\text{B. M. (即玻尔磁子)}$$

因此任何一个含有一个未成对电子的原子, 离子或分子(例如 H, Cu^{2+} , ClO_2)只是由于电子自旋, 都应具有 1.73 玻尔磁子的磁矩。下面我们将看到, 这个数值还可能由于轨道的贡献而增加或减少。

过渡金属离子含有一个, 两个, 三个……直至七个未成对电子。如 3-3 节所指出的, 离子作为整体的自旋量子数, S 是各个电子的自旋量子数 $\left(S = \frac{1}{2}\right)$ 的总和。例如 Mn(II) 离子有五个未成对电子, $S = 5\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{5}{2}$; 而 Gd(III) 离子有七个未成对电子, $S = 7\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{7}{2}$ 。因此, 对于任何原子或离子, 只要知道了总的自旋量子数 S , 我们可以应用方程 19-3, 以 S 代替 s 来计算仅仅由电子自旋而来的磁矩, 即所谓“只考虑自旋”的磁矩。对所有可能

表 19-2 各种未成对电子数的“只考虑自旋”的磁矩

未成对电子数	S	μ_s (B. M.)
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

的实际情况,结果总结于表 19-2

在上面选择的两个例子,即 Mn^{II} 和 Gd^{III} 中,磁矩的观测值和表 19-2 中的只考虑自旋的值很好的一致。但是,一般地说,实验值与只考虑自旋的值不同,通常是要更大一些,这是由于电子的轨道运动也要对磁矩做出贡献。准确计算轨道运动对磁矩的贡献的理论很复杂,我们这里只是给出这个问题的初浅的和实用的说明。对于少数特殊情况的更为详细的讨论可以在本书以后的几处找到。

对于 Mn^{II} , Fe^{III} , Gd^{III} 和其它基态是 S 态的离子,即使在自由离子中也没有轨道角动量。因此它们不可能有任何对磁矩的轨道贡献。只考虑自旋的公式就可以准确地应用*。然而一般说来,过渡金属离子在其基态时, D 和 F 态是最常见的,是具有轨道角动量的。波动力学表明,对于这样的离子,如果轨道运动对磁矩有重要的贡献,磁矩将由下式给出:

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (19-4)$$

其中 L 表示离子的轨道角动量量子数。

表19-3列出了第一过渡系的常见离子的实测磁矩和 μ_S , μ_{S+L} 的计算值。可以看到, μ 的实测值常常超过 μ_S , 但很少高达 μ_{S+L} 值。这是由于在金属离子的化合物中,金属离子周围其它原子,离子和分子的电场限制了电子的轨道运动,所以轨道角动量,和轨道磁矩被整个地或部分地“冻结”了。在某些情况下,例如八面体环境中的 d^3 和 d^8 , 四面体环境中的 d^7 , 按照最简单的道理,可以期望在基态时轨道角动量的冻结是完全的。但是这样的体系仍然与只考虑自旋的行为有偏离。然而当考虑到自旋-轨道偶合的效应时,发现轨道角动量由体系的第一激发态混入基态。在第 25-F-3

* 因为某些高级的效应和也部分地因为金属-配位体键的共价性,有时也看到与只考虑自旋的磁矩有微小的差别(即差十分之几个玻尔磁子)。