

化学键的本质

〔美〕L. 鲍林 著
上海科学技术出版社

化学键的本质

兼論分子和晶体的結構
(現代結構化学导論)

美 邦 德 著

卢嘉錫 黃耀曾 曾广禮 陈允让等 译校

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书着重阐明化学结构理论中的共振论观点。通过分子构型的“共振结构”直观模型和各个键的部分离子性等的比较分析,来认识分子和晶体的结构和性质以及化学键的本质。

本书可供有关化学工作者及高等院校有关专业师生参考。

THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND

and the Structure of Molecules and Crystals

Linus Pauling

Cornell University Press, 1960

化学键的本质

兼论分子和晶体的结构

(现代结构化学导论)

卢嘉锡 黄耀曾 曾广植 陈元柱等 译校

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 20.25 字数 533,000

1966年2月第1版 1981年5月第2次印刷

印数: 2,201—7,900

统一书号: 13119·693 定价:(科四) 2.25 元

中 譯 本 序

美国结构化学学者 Linus Pauling 教授的“化学键的本质，兼论分子和晶体的结构：现代结构化学导论” (The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry) 一书，初版于1938年，是他在1937~1938学年度秋季应 Cornell 大学的邀请到该校化学系担任 George Fisher Baker 客座讲学教授讲授结构化学时的讲稿，并加以整理和补充而成；相隔不过两年，1940年即出第二版，1960年又出第三版（这次中译本就是根据这一版翻译的），可以看出这本书是受到化学界的重视和欢迎的。作者根据他自己在结构化学和量子力学方面的丰富研究经验和学术成就，在本书里着重阐明化学结构理论中的共振论观点，介绍了原子电负性标度、原子轨道函数的杂化、共价键的方向性、键长与原子半径、金属键等概念，这些概念部分是由他帮助巩固和发展的，部分是他创造性地建立起来的。应用这些概念来讨论分子和晶体的结构，已为现代化学工作者和其他有关读者提供了现代结构化学的一些基本知识 and 多方面例证。从这方面来衡量，应该说这本书做出了一定贡献，值得有关科学工作者阅读和参考。

化学键的概念是化学工作者在总结近百年来化学经验的基础上建立和发展起来的。他们从系统地研究化学物质的热力学性质和其他物理化学性质以及它们的化学反应和动力学性质的许许多多工作中总结出单键、双键、叁键等结构要素的概念以及整系列的结构化学规律。现代结构化学实验方法以及动力学、热力学实验方法的发展，又在这个基础上提供了许多宝贵的资料，把这些概念和规律巩固和丰富起来。不过在化学结构理论逐步形成的同时，却又发现了越来越多的“例外”物质和“反常”现象，有的如苯表现

出“額外”的穩定性；有的如三氟化硼能夠穩定地存在而三氫化硼則僅能以雙聚分子的形式存在；有的如金屬和合金以及它們的氫化物、硼化物、碳化物、氮化物等則完全“破壞”了經典化學結構理論的規律。這些“例外”物質具有一個非常突出的共同特點，那就是它們都不能用單一的經典價鍵結構式來加以描述。

為了認識化學鍵的本質和闡明這些迫切需要解決的結構理論問題，Pauling 用了 Heisenberg 在研究氦原子（最簡單的多電子原子）問題時對量子力學交換積分所給予的共振解釋，用了 Heitler 和 London 在研究氫分子（最簡單的多電子分子）問題時從單電子波函數綫性變分法所得到的近似解法，因而能夠利用電子在鍵聯原子核間的交換（即“電子共振”）來闡明電子在化學鍵生成過程中的具體成鍵作用，利用鍵在若干價鍵結構之間的“共振”來解釋共軛現象和新結構類型等問題。這個“一以貫之”的理論，特別是在它借用了量子力學理論的吸引下，的確具有非常廣泛和相當持久的號召力。可以說，共振論在化學結構理論（特別是有機化學結構理論）中佔據了二三十年的統治地位；Pauling 及其學派在結構化學和其他有關方面的貢獻，獲得了全世界化學工作者的很高評價，又是不能完全和他的共振論觀點分得開的。應該肯定地說，這些不會是完全偶然的。通過“共振結構”的直觀模型和例如分子構型、部分離子性等性質的比較分析，來認識分子和晶體的結構和性質以及化學鍵的本質，共振論曾經起着許多有益的作用。誠如他自己所強調指出的，“與其他方法（如分子軌道函數法）相比較，應用共振論來討論那些用單一個價鍵結構還不可能描述好的分子，它的最大優點是它使用了化學工作者所熟悉的結構要素”。我們甚至可以這樣說，這個要在化學結構理論中保留直觀結構要素概念的基本意圖還應該算是相當正確的，這樣的研究方法也是一條切實可行的途徑。這裡還值得指出，Pauling 非常重視化學實踐，善於採用多面圍攻的方式來組織和推進實驗研究，又善於應用半經驗公式的方法來分析和總結實驗結果。而且富有敏銳的直觀想象力，因而這個“主要是一個化學理論（一個經驗學說，大部分是根

据化学經驗的結果推論出来的)”的共振論在他的手里成为非常得心应手的法宝，的确把化学結構理論在原有的經典理論基础上推进了一大步。

可是我們不能不明确指出，“电子交换”不可能在共振論者所設想的要它对价鍵的生成发生决定性作用的情况下保持“交换”的具体物理意义，因此“电子共振”和“价鍵結構共振”不可能具有客观真实性，而且更基本的是它又不可能和价鍵的生成、分子和晶体的实际結構有任何因果关系。从这个角度来看，苏联化学界在1949~1951年間对共振論和共振概念所給予的批判是正确的。但是价鍵的生成决定于两个或两个以上原子之間电子云分布所形成的定了位的“电子桥”，因而任何朝着那些化学活性較大、化学結合需要加强的区域加强电子云重迭程度的安排，都将能給予这些相应的化学鍵以更逼真的描述。我們认为这是量子力学变分法原理的基本精神和主要内容，也是化学結構理論的一个合理的发展阶段。就那些把两个原子联结起来的双中心鍵來說，它們的性质和結構規律是已經被相当熟悉地掌握了。因此，只含双中心鍵的分子和晶体，用經典結構理論来处理，用通常价鍵結構来描述，一般是足够好了。如果需要深入一步探討原子間間接影响的話，显然可以进一步考虑邻鍵間的相互作用和相互影响。就那些把三个或三个以上原子联结起来的多中心鍵來說，我們对它們的性质和結構規律还是了解得极其有限的，情况实际上也复杂了一些。因此，含有这类多中心鍵的分子和晶体，用經典結構理論来处理，用通常价鍵結構来描述，显然是不可能完全滿意的。在探討这些新的結構类型的初期，想尽办法用双中心鍵的性质和結構規律来了解这样客观地存在的多中心鍵，当然是完全可以理解的。那么說价鍵結構在共振也好，說双中心价鍵离了位也好，实质上都逃不了这种形式或那种形式的共振概念。可是这条路看来是走不通的。我們不能不在已有的双中心鍵概念的基础上引伸出多中心鍵的概念来。在这样的时候，我們仍有必要应用双中心鍵的性质和結構規律来探討多中心鍵的性质和結構規律，其中一条途徑便是在所

謂“共振条件”的指导和限制下利用“共振价键结构”来建立初步的直观模型，引用双中心键的有关性质和结构规律来进行定性的或者甚至是定量的比较分析，这样也就将为更确切地分清原子间的直接影响和间接影响创造条件。从这个角度来看，我们认为这是化学结构理论的一个合理的发展阶段，也正是毛主席所教导的“实践、认识、再实践、再认识”的几个新的循环性回合。共振论所以能够在结构理论和化学科学中起过相当多、相当好的作用，Pauling教授的这一本讨论化学键本质的论著所以能够受到化学界的重视和欢迎，我们认为这是认识发展过程中的必然结果。学习是为着更好的继承，因此必须做好批判继承的工作。我们恳切地要求读者们认清这个“化学理论、经验学说”的量子力学理论外衣以及隐藏在这里面的理论错误，带着批判的眼光来学习这本书，不要停留在画共振结构和做数学游戏、找经验公式上面，任意套用共振论来“说明”问题和“解决”问题，尽量跳出共振概念的理论圈套，从这本书的丰富的结构化学资料和启发性讨论中“取其精华，去其糟粕”，来在社会主义科学事业中起正确的指导作用，更好地为社会主义事业服务，并把化学结构理论再向前推进一步，那么由我们组织和参加的中译本译校工作，将是有意義的。

卢嘉锡 黄耀曾

1964年10月26日于 福州 福州大学
上海 中国科学院有机化学研究所

第三版序

在本书第一版和第二版問世以来的廿年間，分子和晶体結構的測定工作和化学鍵理論的发展都有了很大的进步。現在已不再可能在一本小书中討論当今关于分子和晶体結構的全部知識。在这第三版中，我只能滿足于叙述一般性的原理和討論相当少数的物质作为例子。书中有些老的例子仍然保留了下来，而有些則被新的例子所代替。

对于化学鍵理論的討論，在这个版本中所作出的主要革新为广泛地运用了电中性原理和引用了一个經驗方程式(第 7-10 节)以便从鍵长的观测值来計算分数鍵的鍵数。书中陈述了有关缺电子物质結構的一种新理論，即共振价鍵理論，并用之以討論硼烷、二茂鉄和其他一些物质；也陈述了有关金属和金属間化合物的电子結構的价鍵理論方面的詳細討論。

关于本书以前两版中所介紹的分子在不同价鍵結構中进行共振的处理，各方面曾对它的唯心性质和任意性性质提出一些措詞頗为激烈的批評。注意到这一点乃增加一节(第 6-5 节)，以作答复。在这一节里指出，共振論所包含的唯心观点和任意性同經典的价鍵理論比較起来，只能說是一般地多。

我认为，学化学的人在他的事业初期(例如在当大学生的时候)就学习近代結構化学，是会有所获益的。我觉得最好将本书的性质略加改变，以增加它对这种学生的价值。主要的改变是在第二章和附录 IV 中相当詳細地介紹了原子的电子結構、原子能級、电子自旋、Russel-Saunders 耦合方式、Pauli 不相容原理和原子的磁矩。有关原子和分子結構理論以及結構測定实验方法的其他一些問題則在其余的附录中予以介紹。

本书所介紹的化学鍵理論远非完善。就已有发展的各种原理

來說，大部分还是粗略的，罕有能用作精密的定量的預測。但是它們却是我們迄今所有的最有用的東西，我同意 Poincaré 的話：“即使是不準確的預見总比完全不能預見要好得多”。

在本書新修訂版的編寫工作中，我很感謝許多朋友，特別是加州理工學院的同事們給我提供了意見和幫助。對 Beatrice Wull 夫人、Joan Harris 夫人、Ruth Hughes 夫人和 Crellin Pauling 先生的幫助，我同樣是感謝的。

L. 鮑 林

1959 年 4 月 6 日書于 California 州 San Simeon 城 Deer Flat 莊園

第二版序

过去一年中在近代结构化学的领域内的进展主要包含在对许多特别有意义的分子和晶体结构的测定工作中。因此我乐于利用本书第一版销完的机会,进行修订,以便列入这些研究的文献和这些新结构的讨论。本书中作了少数几个更正;有些地方的论证也予以扩充,以便论述得更加清楚。另外还加入了两节,围绕着单键的被阻旋转(第14d节)和键的等效性或非等效性的条件(第22a节)进行讨论。

我要再一次谢谢朋友们的意见和帮助,我特别感谢加州理工学院化学研究员 E. W. Hughes 博士和 Cornell 大学出版社的 W. S. Schaefer 先生二位的帮助。

L. 鲍林

1940年2月28日书于 California 州 Pasadena 城

第一版序

很久以来，我一直在计划写一本有关分子和晶体的结构以及化学键的性质的书。随着量子力学理论及其在化学问题上的应用的发展，显然有必要对这本书里将要包含多少的量子理论的数学方法作一决定。我的看法是，即使结构化学的许多晚近进展要归功于量子力学，仍然应该有可能全面而又令人满意地介绍这些新的发展而无须使用高等数学。就量子力学对化学的贡献来说，其中只有一小部分是纯属量子力学的性质；例如，只是在少数情况下，薛定谔波方程的精确求解才得出具有直接化学意义的结果。已经取得的进展主要还是得自基本上属于化学性质的论证，那就是提出一个简单的假设，从而通过与已有的化学资料作经验性的对比进行验证，然后再用来预测新的现象。量子力学对化学的主要贡献一向是提出新的概念，诸如分子通过在若干个电子结构间的共振随之提高了稳定性等。

现代结构化学中所包含的概念，并不比人们已熟悉的化学概念更难一些，要理解它们也不需要更多的或者至多只需要稍多一些的数学准备。其中有一些概念初看起来也许显得陌生；但是经过实践，就能够养成一种充实的化学直观能力，那就能将新的概念有信心地加以运用，恰象运用旧的价键概念、四面体构型碳原子等构成经典结构化学基础的那些较老的概念一样。

G. N. Lewis 在 1916 年发表的一篇论文^[1] 中奠定了现代化学价理论的基础。随后在他的论著 *Valence and the Structure of Atoms and Molecules* (化学价与原子和分子的结构) (Chemical Catalog Co., New York, 1923), N. V. Sidgwick 所著的数卷 *The Electronic Theory* (化学价的电子理论) (Clarendon Press, Oxford, 1927) 和 *The Covalent Link in Chemistry* (化学中的共价结合)

(Cornell University Press, 1933) 以及 Irving Langmuir、W. M. Latimer、W. H. Rodebush、M. L. Huggins、W. A. Noyes、A. Lapworth、Robert Robinson、C. K. Ingold 和許多其他研究工作者的 大量著作中，这个理論又得到了發揮。本书各章的詳細討論大部分取材于在 1931~1933 三年中总題目为“化学鍵的本质”的七篇論文(发表于 *Journal of the American Chemical Society* [美国化学学会杂志] 和 *Journal of Chemical Physics* [化学物理杂志] 两种期刊中) 以及我的同事們和我本人合写的其他論文。

我觉得在介紹这样一个复杂的課題时，我的首要职责应该是尽可能开門見山地按照我的观点介紹化学鍵理論，将有关的历史发展贬低到次要的地位。我收入了許多在这个領域內的早期工作的文献；不过最近廿年来发表的关于化学鍵电子理論的論文，为数是如此之多，而往往其观点的差别又是如此微小，要对所有这些都加以討論是不必要的，甚至是不足取的。

1937~1938 学年秋季赋予我的 Cornell 大学 George Fisher Baker 非常任化学教授的任期，給我提供了編写出版本书的机会和鼓励。对于該校化学系 Papish 教授和他的同事們邀請我作 Baker 讲学的盛意以及我在 Ithaca 讲学期間 Baker 化学館所提供的各种方便，我愿意表示由衷的謝意。在手稿編写过程中，許多朋友，其中包括 E. W. Hughes 博士、C. D. Coryell 博士、H. D. Springall 博士、G. Schwarzenbach 博士、J. H. Sturdivant 博士、G. C. Hampson 博士、P. A. Shaffer jr., 先生、E. R. Buchman 博士、S. Weinbaum 博士、Fred Stitt 博士、J. Sherman 博士、F. J. Ewing 博士，提供了我許多意見和幫助，我表示感謝。我的妻子愿意和我一道，对我們在 Ithaca 居住期間的主人——Cornell 大学 Telluride 宿舍樓的青年朋友們表示我們的謝意。

L. 鮑 林

1938 年 6 月书于 California 州 Pasadena 城
加州理工学院 Gates 和 Crellin 化学館

[1] G. N. Lewis, *J. A. C. S.* **38**, 762 (1916).

目 录

中譯本序

第三版序

第二版序

第一版序

第一章 共振和化学鍵	1
1-1 价鍵理論的发展	1
1-2 化学鍵的类型	3
化学鍵的定义	3
离子鍵和其他的靜电型鍵	3
共价鍵	4
金属鍵; 分数鍵	6
1-3 共振的觀念	6
1-4 氫分子离子和单电子鍵	9
基态氫原子	10
氫分子离子	10
維里 (Virial) 定理	14
Hellmann-Feynman 定理	15
单电子鍵形成的条件	16
1-5 氫分子和电子对鍵	17
Condon 对氫分子的处理	17
氫分子的 Heitler-London 处理法	18
部分离子性和变形作用	19
生成电子对鍵的条件	21
第二章 原子的电子結構和形成共价鍵的形式規則	24
2-1 綫光譜的解釋	24
2-2 定态; Bohr 頻率原理	27
2-3 氫原子的定态	28
2-4 碱金属原子的电子結構	32
l 的选择定則	34

2-5	自旋的电子和譜綫的精細結構	35
2-6	多价电子原子的电子結構	38
2-7	Pauli 不相容原理和元素周期系	40
2-8	Zeeman 效应与原子和单原子离子的磁学性质	51
	杂化的原子状态	52
2-9	关于共价鍵形成的形式規則	54
第三章	共价鍵的部分离子性和原子的相对电負性	58
3-1	从一种极端鍵型向另一种极端鍵型的过渡	59
	鍵型的連續变化	59
	鍵型的不連續变化	61
3-2	鍵型和原子排列	63
3-3	在双原子的卤化物分子中鍵的性质	65
3-4	卤化物分子的鍵能; 正常共价鍵的能量	69
	几何平均的假設	72
3-5	单鍵鍵能的經驗值	73
3-6	元素的电負性标度	79
	电負性标度的訂立	79
3-7	化合物在标准状态下的生成热; 完整的电負性标度	82
3-8	与其他性质間的关系	86
3-9	原子的电負性和鍵的部分离子性	87
3-10	有机物重排反应中的热函变化和电負性标度	92
3-11	顏色和价鍵性质的联系	94
第四章	定向的共价鍵; 鍵的强度和鍵角	103
4-1	原子軌道的性质和成鍵能力	101
4-2	杂化鍵軌道; 四面体型碳原子	105
	关于四面体型軌道的一些結果的推导	108
	四价碳原子的量子力学描述	110
4-3	未共享电子对对杂化作用的影响	112
	未共享电子对对分子电偶极矩的貢獻	115
4-4	不完全 $s-p$ 层的軌道	115
4-5	鍵軌道的集中	117
4-6	滿填电子层中的电子分布	119
4-7	繞单鍵的內阻旋轉	120
	具有未共享电子对的原子間繞单鍵的內阻旋轉	124

4-8	重键的轨道和键角	126
4-9	重键的部分离子性	131
4-10	未共享电子对对键能和键长的影响	131
第五章	络合键轨道;键型的磁性判据	137
5-1	包含 d 轨道的键	137
5-2	八面体型键轨道	138
5-3	正方型键轨道	144
5-4	键型的磁性判据	151
5-5	八面体型络合物的磁矩	152
5-6	四面体型和正方型配位络合物的磁矩	158
5-7	电中性原理和八面体型络合物的稳定性	161
5-8	配位场理论	163
5-9	包含 d 轨道的其他构型	165
5-10	具有未共享电子对的原子的构型	168
第六章	分子在几个价键结构间的共振	175
6-1	一氧化二氮和苯中的共振	175
6-2	共振能	180
	重键的键能值	180
	离子共振能和重键的部分离子性	181
	氮-氮叁键	182
	共振能的经验值	183
6-3	芳族分子的结构	189
	芳族分子中共振的定量处理	193
	芳族分子中取代基的定位效应	195
	共振对分子电偶极矩的影响	199
6-4	烃类自由基的结构及其稳定性	200
6-5	共振论的本质	204
第七章	原子间距离及其与分子和晶体结构的关系	212
7-1	正常共价分子中的原子间距离: 共价半径	212
7-2	对电负性差值的校正	217
7-3	双键和叁键的半径	219
7-4	原子间的距离和键的弹力常数	220
7-5	原子间的距离和共振	221
	芳烃中的键长	225

7-6	键级和键长; 在两个等效结构中共振所引起的键长的改变	228
7-7	单键: 参键共振	228
7-8	键的等效性或非等效性的条件	230
7-9	四面体型和八面体型共价半径	232
	四面体型半径	232
	八面体型半径	237
	其他的共价半径	240
	镧的反常半径	242
7-10	分数键的原子间距离	243
7-11	单键金属半径的数值	244
7-12	原子的范德华半径和非键合半径	246
第八章	分子中共振的类型	256
8-1	简单的共振分子的结构	256
	一氧化碳和一硫化碳	256
	二氧化碳及相关的分子	257
	腈类和异腈类	259
8-2	邻近电荷规则和电中性规则	260
	氰酸盐与硫氰酸盐	263
8-3	硝基和羧基; 酸和碱的强度	264
8-4	酰胺和肽的结构	270
8-5	碳酸根、硝酸根和硼酸根离子及相关的分子	271
8-6	氯乙烯和氯苯的结构及其性质	276
8-7	共轭体系中的共振	278
	过挤分子	284
	含参键的共轭系	285
8-8	杂环分子中的共振	286
8-9	超共轭作用	294
第九章	含有部分双键性的化学键的分子和络离子的结构	301
9-1	四氯化硅及有关分子的结构	301
9-2	四氯化硅及有关分子	304
9-3	氟氟甲烷和有关分子; 键型对化学反应性能的影响	304
9-4	较重非金属原子间所成键的部分双键性	306
9-5	卤化硼	308
9-6	较重元素的氧化物和含氧酸	310

氯酸根离子和有关离子.....	313
含氧酸的强度.....	314
硫酰氯和有关分子.....	317
较重元素的氧化物.....	318
9-7 过渡金属的羰基化合物及其他共价络合物的结构和稳定性.....	320
过渡元素的氰基和硝基络合物.....	324
第十章 单电子键和三电子键;缺电子物质	331
10-1 单电子键.....	331
10-2 三电子键.....	332
稳定的三电子键的生成条件.....	332
氮分子离子.....	333
10-3 氮的氧化物和它们的衍生物.....	334
氧化氮.....	334
二氧化二氮.....	335
亚硝酰卤化物.....	336
亚硝基-金属络合物.....	337
二氧化氮.....	339
四氧化二氮.....	339
10-4 超氧化物离子和氧分子.....	341
臭氧化物离子.....	343
10-5 其他含三电子键的物质.....	344
半醌和有关物质的结构.....	345
10-6 缺电子物质.....	351
10-7 硼烷的结构.....	355
10-8 与硼烷有关的物质.....	365
10-9 含有桥式甲基的物质.....	367
作为反应中间物的正碳离子.....	368
烯烴和银离子的络合物.....	369
10-10 二茂铁和有关的物质.....	370
二茂铁的共振键处理.....	371
第十一章 金属键	384
11-1 金属的性质.....	384
11-2 金属价.....	385
11-3 金属轨道.....	389
11-4 金属的原子间距离及其键数.....	391

11-5	球体的最紧密堆积	294
	等效球体的立方与六方最紧密堆积	325
	含有非等效球体的最紧密堆积结构	397
11-6	金属元素晶体中的原子排列	399
	最紧密堆积的结构	399
	与最紧密堆积结构有关的金属结构	402
	立方体心排列	404
11-7	过渡金属的电子结构	404
11-8	金属半径和杂化键轨道	407
11-9	金属互化物的键长	411
11-10	基于简单基本结构的金属互化物的结构	414
11-11	二十面体型结构	415
11-12	γ -合金; Brillouin 多面体	419
11-13	金属互化物中的电子迁移	421
11-14	金属与硼、碳和氮之间的化合物	425
11-15	含有金属-金属键的分子和晶体	427
11-16	硫化矿物的结构	432
第十二章	氢 键	442
12-1	氢键的性质	442
12-2	氢键对物质的物理性质的影响	445
12-3	含有氟原子的氢键	450
12-4	冰和水; 内包化合物	453
	内包化合物	457
	水	459
12-5	醇和有关物质	460
12-6	羧酸	464
	两个氧原子之间的对称氢键	470
12-7	氢键的光谱研究	471
	生成强氢键的化合物	471
	分子内弱氢键的生成	473
	影响氢键生成的因素	479
12-8	蛋白质中的氢键	482
12-9	核酸中的氢键	486
第十三章	离子的大小与离子晶体的结构	495

13-1	离子间作用力与晶格能	495
	Born-Haber 热化学循环	499
13-2	离子的大小: 一价半径与晶体半径	501
13-3	碱金属卤化物的晶体	505
	阴离子的接触与双重排斥力	509
	氯化铯型的排列	511
	离子相对大小对碱金属卤化物性质的影响的详细讨论	512
	碱金属卤化物的气体分子	518
13-4	其他简单离子晶体的结构	520
	碱土元素的氧化物、硫化物、硒化物与碲化物	520
	一些具有金红石型与萤石型结构的晶体; 不对称价型物质的离子间 距离	521
	配位数对离子间距离的影响	525
	在决定不同结构的相对稳定性时半径比的影响	528
13-5	在离子晶体中大离子的最紧密堆积	530
13-6	确定复杂离子晶体结构的原则	531
	配位多面体的性质	532
	共顶点多面体的数目: 静电键规则	535
	多面体顶点、棱边和平面的共用	546
第十四章	关于共振及其在化学上的意义的总结	554
14-1	共振的本质	554
14-2	共振与互变异构现象的关系	555
14-3	共振体系的组成结构的真实性	558
14-4	共振概念的将来发展和应用	559
附录 I	物理常数的数值	562
附录 II	Bohr 原子	563
附录 III	类氢轨道	565
附录 IV	为 Pauli 不相容原理所允许的原子的 Russell-Saunders 状态	569
	Zeeman 效应	570
	Paschen-Back 效应	571
	极端 Paschen-Back 效应	572
	两个等效的 n 电子	573
	Landé g -因子	574
附录 V	共振能	578

附录 VI 价键结构的波函数	581
附录 VII 分子光谱	583
电子能量曲线; Morse 函数	583
分子的振动和转动	585
微波谱	587
电子分子光谱	587
联合散射光谱	589
附录 VIII Boltzmann 分配定律	590
经典力学中的 Boltzmann 分配定律	591
附录 IX 原子、离子和分子的电极化率和电偶极矩	593
电极化和介电常数	593
电子极化率	595
介电常数的 Debye 方程	595
附录 X 物质的磁性	598
抗磁性	598
顺磁性	599
铁磁性	600
反铁磁性	602
铁酸盐磁性	603
附录 XI 氢卤酸的强度	605
附录 XII 键能和键离解能	609
英汉译名对照及索引	611

第一章 共振和化学鍵

大多数有关分子结构和化学鍵本质的一般規律是长期以来由化学家从大量的化学經驗中总结出来的。近几十年来,通过現代物理学的强有力的实验方法和理論的应用,不仅使这些原理更为精确和有用,并且还发现一些新的结构化学的原理。因此,现在结构化学不仅对化学的各个部門,而且对生物学和医学都有重大的意义。

有关分子结构和化学鍵本质的知識現在是极其丰富的。在本书中我只打算对这个课题作些初步介紹,着重討論那些最重要的一般性的原理。

1-1 价鍵理論的发展

分子结构的研究原是由化学家进行的,当时所用的方法例如研究物质的化学組成、异构物的存在、物质所参与的反应的性质等等基本上还算是化学方法。通过这些化学事实的分析, Frankland、Kekulé、Couper 和 Butlerov^[1] 等人在一世紀前提出了价鍵的理論,并写出了最初的分子结构式;接着, van't Hoff 和 le Bel^[2] 提出了关于碳原子的四个价鍵朝着正四面体頂点取向的光輝假設,从而建立了古典有机立体化学的公认形式; Werner^[3] 又在这个基础上发展了无机絡合物的立体化学理論。

現代结构化学有别于古典结构化学,因为它給分子和晶体的结构提供了足够細致的描述。通过各种物理方法(包括应用 X 射綫衍射方法来研究晶体结构和电子衍射来研究分子结构;电和磁偶极矩的測定;带光譜、联合散射光譜、微波譜和核磁共振波譜的解釋,以及焓值的測定等方法)的应用,曾累积了大量有关分子和晶体中的原子构型,有的甚至它們的电子结构等方面的知識,因而

現在要討論化学鍵以及原子价,除了需要考慮化学事实以外,还必須把这些新的知識考慮进去。

在十九世紀中,就用在两个化学元素的符号之間划一短綫来表示价鍵,它虽能扼要地概括了許多化学事实,但对于分子結構却只有定性的意义。至于鍵的本质則是一无所知的。电子发现以后,曾經有过許多的努力来发展化学鍵的电子理論,而由 Lewis 总其成。他在 1916 年发表的論文^[4]奠定了現代价鍵电子理論的基础;这篇論文不仅論述了通过滿填电子稳定壳层的实现来形成离子的过程^[5],也提出了通过两个原子間两个电子的共享形成現在所謂的共价鍵^[6]的概念。Lewis 还进一步強調必須重視未共享电子和共享电子的配对現象,以及在較輕的原子中八电子組(不管是共享的或未共享的)的稳定性。这些概念随后又由許多人进一步予以发展;其中 Langmuir^[7]的工作,在表明应用新观念能广泛地把各种化学事实加以概括和闡明这样一个情况,特別有意义。本书中所要詳加陈述的理論,有許多要点是在 Langmuir 和其他一些科学工作者在 1916 年以后十年間所发表的論文或 Lewis 在 1923 年所著的“价鍵以及原子和分子的結構”一书中便已露出苗头的。

这里值得指出,在所有这些早期的研究工作中,除了一些建議已納入現代理論之外,还有許多其他想法却已被揚弃。應該說,把价鍵的电子理論修整成現在的精确形式,几乎全部得力于量子力学理論的发展,它不仅提供了簡單分子性质的計算方法,使我們能对两个原子之間形成共价鍵的現象給予完全的解釋,并消除了估計出共价鍵存在的可能性以后的数十年間一直籠罩着它的神秘感,而且把一个新的概念即共振概念引进了化学理論,这个概念尽管在化学的应用中不是完全沒有意料到的,可是肯定从来沒有这么明确地認識和理解过。

在本章的下列各节中,在初步地介紹化学鍵的类型以后,即着手討論共振的概念以及单电子鍵和电子对鍵的本质。

1-2 化学键的类型

就化学键的三种普遍极限类型：电价键、共价键和金属键来考虑是方便的。这种分类法并不严格；因为尽管每种极限键型各有其明确的属性，可是从一种极限类型出发却能逐渐地向另一种过渡，因而也存在中间键型（见第三章及以后各章）。

化学键的定义 就两个原子或原子团而言，如果作用于它们之间的力能够导致聚集体的形成，这个聚集体的稳定性又是大到可让化学家方便地作为一个独立的分子品种来看待，则我们说在这些原子或原子团之间存在着化学键。

根据这样的定义，我们不但能把有机化学家的定向价键，并且也可以把如氯化钠晶体中钠正离子和氯负离子间的键，在水合铝离子的溶液或晶体中铝离子和围绕它的六个水分子间的键，以及甚至在 O_4 中联系两个 O_2 分子的弱键等等都归属于化学键的范畴里。一般说来，我们并不把微弱的分子间的范德华引力看成化学键的形成；但在特殊情况下，例如在上述的 O_4 分子中，这种力已足够强大，是可以把相应的分子间相互作用方便地作为化学键的形成来描述的。

离子键和其他的静电型键 设若两个原子或原子团中每一个都可以有确定的、基本上与其他原子或原子团的存在无关的电子结构，同时其间建立的静电相互作用能导致强烈的吸力而形成化学键时，我们就说这个键是静电型键。

最重要的静电型键是离子键，它是由电荷相反的离子通过其过剩电荷的库伦吸力所形成的。金属元素的原子易于失去其外层电子，而非金属元素的原子则倾向于加上额外的电子；通过这种方式就可形成稳定的正离子和负离子，而且在它们相互接近以形成稳定的分子或晶体时，基本上仍能保持着各自的电子结构。在原子的排列情况有如图1-1所示的氯化钠晶体中并无独立的 $NaCl$ 分子存在。相反地，这个晶体是由钠正离子 Na^+ 和氯负离子 Cl^- 所组成的，每一个离子都被围绕它成八面体排列的六个电荷相反的离子所强烈地吸引和紧扣着。要描述这晶体中的相互作用，我

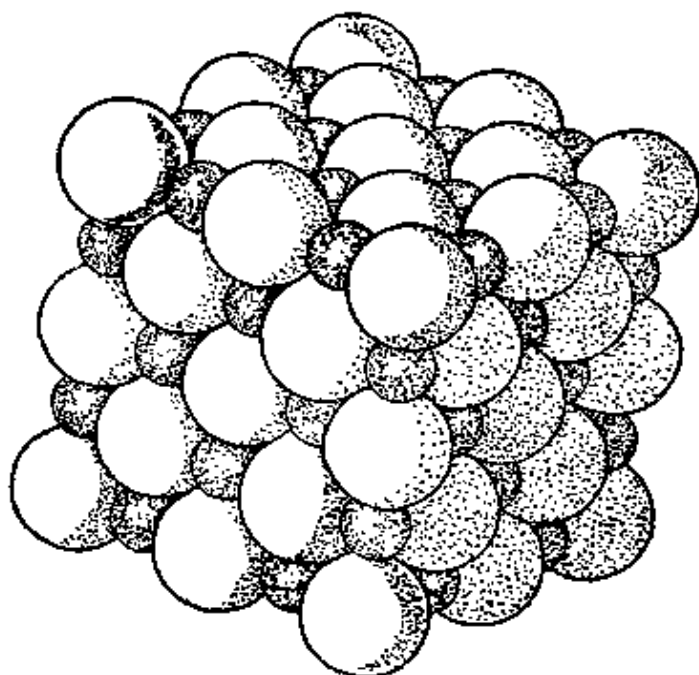
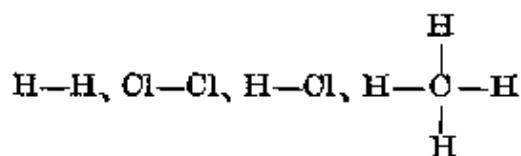


图 1-1 氯化钠晶体中的原子排列(此图转载自 W. Barlow, *Z. Krist.* 29, 433 (1898), 参阅 11-5 节)

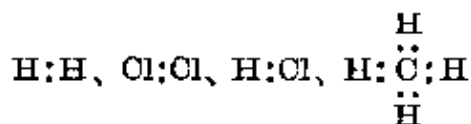
們說这里的每个离子和相邻近的六个离子之間形成了离子键，这些键把晶体中的所有离子联成一个巨大分子。离子晶体将在第十三章中詳加討論。

在 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$ 、 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ 和許多其他絡离子中，中心离子和环绕于它的分子之間的键在很大程度上是由于中心离子的过剩电荷和外圍分子的永久电偶极之間的静电吸力^[8]所形成的，这种类型的静电型键可称为离子——偶极键。静电型键也可以是由于离子与可极化分子的誘导偶极間的吸引，或两个分子的永久电偶极間的相互作用所促成的。

共价键^[9] 按照 Lewis 的理論，我們可把

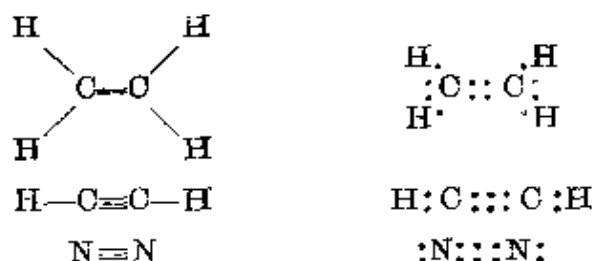


等图式中的普通价键看成是在两个键合原子間共有一对电子所形成的，从而可以写出下列的相应电子结构，如

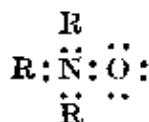


等。在这些 Lewis 电子式中，元素的符号表示原子实，它是由原子核和价电子层以外的内层电子所组成；点则用来表示价电子层上的电子。为两个原子所共有的电子对在某种意义上说，是具有双重职能的，它在完成每个原子的稳定电子构型中都起着作用。例如在甲烷中的碳原子，内层有两个电子，外层有八个共享电子，因而获得和氦一样的十个电子的稳定构型；在上述各个结构中，每一个原子也都取得了惰性气体分子的电子构型。

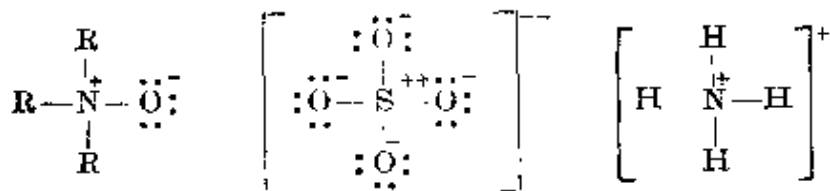
两个原子间的双键和叁键可以分别用四个和六个共享电子来表示，例如：



为了使氧化三甲胺 $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ 中的氮原子也取得具有完全八隅体的氮结构，Lewis 把它的电子结构写作



(这里 $\text{R} = \text{CH}_3$)，其中氮原子形成四个共价单键，氧则形成一个。如果假定共享电子对分属于由它们联结起来的那两个原子，并根据这个结构式计算，氮原子的电荷就应该是 +1 (电荷单位，在数量上等于电子的电荷，但符号相反)，氧原子的电荷则为 -1。我们把这种按电子结构式将共享的电子平均地分配给键合原子而计算出来的电荷称为相应结构中原子的形式电荷^[10]，通常用注在这些原子符号旁边的正负号来表示，例如：



这种形式电荷，正象它的名称所指出的那样，只具有形式上的意义；一般说来，它们并不表示分子或络离子中电荷在各原子上的实

际分布。例如铵离子所带的单位正电荷不应认为被氮原子所独占。由于在第三章中将予讨论的 N—H 键的部分离子性,可以认为这个多余正电荷被部分地转移到各个氢原子上。

从前面写的电子式可以看出,在氧化三甲胺中,氮和氧之间的键可以认为是一种双键,由一个共价单键和一个单位强度的离子键所组成。这种类型的键有时称为半极性双键^[11];也称它为配价键,并用一个特殊的符号 \rightarrow 来表示电荷从一个原子向另一个原子的转移^[12]。还有人用这样的电子式,那就是把原来认为是属于不同原子的电子用不同的符号(例如点和叉等)来标明。我们觉得用这些名称或符号并不见得方便。

在少数分子中,也出现共价键不是由共享电子对而是由一个电子或三个电子所构成的情况。这种单电子键和三电子键将在1-4节中和第十章中讨论。

金属键;分数键 在金属聚集体中,把这些原子联结起来的键的最显著的特点是成键电子的流动性,它使金属表现出高度的导电性和导热性。关于金属键及其与共价键的关系将在第十一章中讨论。金属中的键可作为分数键来描述。其他含有分数键的、被称为缺电子化合物的物质将在第十章中讨论。

1-3 共振的观念^[13]

量子力学理论,在应用来处理分子基态问题的主要化学应用中,有一条基本原则;这条原则是共振观念的依据。

在量子力学中,一个体系的结构是用通常称为 ψ 的波函数来描述的,这个 ψ 是经典理论中与共轭动量配合在一起用来描述这个体系的坐标的函数。求解体系在指定状态下的波函数的方法可参考量子力学专著。在我们关于化学键本质的讨论中,主要将限于研究分子的基态。分子或其他体系的量子定态是以体系总能量所具有的定值来标明的。这些状态是由一个量子数(例如 n) 或一组量子数来标记,每一量子数可以取某些整数值。处于第 n 个量子定态的体系,具有确定的能值 W_n ,并由波函数 ψ_n 来描述。这

个处于第 n 个量子态的体系的行为，可通过它的波函数来进行预测。不过这些预期值，尽管和对这个体系进行的试验的预期结果有关，一般说来，关系并不是直截了当，而是具有统计性质的。例如在基态氢原子中，对电子相对于核的位置不可能给出确定的推断；而只能求出相应的几率分布函数。

体系总能量为最低也就是稳定度为最高的量子定态，被称为基态。这个基态的量子数常被指定为 1 或 0。

设 ψ_0 是讨论中的体系在基态情况下的正确波函数。我们感兴趣的量子力学基本原则指出：按照量子力学方程用体系的正确基态波函数 ψ_0 计算出来的能值 W_0 ，要比用任何其他提得出的波函数 ψ 所算出的能值低些^[14]；因而在所有可能构想得出的结构中，那个给予体系以最大稳定度的结构正是这个体系的真正基态结构。

现在设结构 I 和 II 可以合理地或者想象得出地表示考虑中的体系的基态。根据这个量子理论的方法，利用任意系数 a, b 乘上 ψ_I, ψ_{II} 后再相加起来所得的更加普遍的函数

$$\psi = a\psi_I + b\psi_{II} \quad (1-1)$$

仍是体系的可能波函数。这里只有比值 b/a 有意义，因为函数 ψ 的性质不因乘以常数而有所改变。把相应于 ψ 的能值表为比值 b/a 的函数，便能找出使能值为极小的 b/a 值。与这个 b/a 值相应的波函数，对这个体系的基态来说，便是用这样组合方法所能造出来的最优波函数近似式。假如 b/a 的最优值很小，那么最优波函数 ψ 基本上就等于 ψ_I ，而用结构 I 来表示基态就比任何其他所考虑的结构更为接近些。如果 b/a 的最优值很大，最优波函数 ψ ，则又将和 ψ_{II} 差不多。可是也有可能 b/a 的最优值既不很小，也不很大，和 1 差不多。在这种情况下，最优波函数 ψ 将由 ψ_I 和 ψ_{II} 共同组成，从而体系的基态将被认为是既包含结构 I 又包含结构 II。在这个情况下，已经习惯于说体系是共振于结构 I 和结构 II 之间，或者说体系是结构 I 和 II 的共振杂成物。

可是这个体系的结构本质上并不恰好介于结构 I 和 II 之间；因为由于共振的结果，这样的体系由于能值的降低（即共振能）得

到进一步稳定化。 b/a 的最优值就是使得体系总能量取得它的最低值的数值，这个最低能值要比相应于 ψ_I 或 ψ_{II} 的能值为低；低下来的数量决定于结构 I 和 II 间的相互作用的大小以及它们的能量差（见 1-4 节）。相对于结构 I 或结构 II（稳定度不相同同时取其中比较稳定的那一个）而言，这个体系的额外稳定性称为共振能^[15]。

以上的有关体系基态的讨论并不限于共振结构只有两个的情况。一般來說，可将相应于那些按照具体情况能够提得出来供考虑的結構 I、II、III、IV、… 的波函数 ψ_I 、 ψ_{II} 、 ψ_{III} 、 ψ_{IV} 、… 通过线性组合作成如下的波函数

$$\psi = a\psi_I + b\psi_{II} + c\psi_{III} + d\psi_{IV} + \dots \quad (1-2)$$

在这个波函数中，系数 a 、 b 、 c 、 d 、… 的最优相对值可通过求取能量的最低值而找出来。

共振观念是 Heisenberg^[16] 在讨论氢原子的量子态时引入量子力学的。他指出在许多体系中，可应用这样一种量子力学处理方法，它和经典力学中对共振的偶合谐振子的处理有些相类似。举例来说，两个具有同一特征振动频率而又安装在同一基座上（这样使它们之间能发生相互作用）的音叉，可能观察到经典力学的共振现象。当敲动一个音叉以后，它的振动将逐渐停止，而把它的能量转移给另一个音叉，使它开始振动；以后这过程又倒转进行，这样能量就在这两个音叉之间往复共振着，直到它被摩擦及其他损耗耗尽为止。两个由软弹簧连接起来的相类似的摆也出现同样的现象。定性地說，这些经典的共振现象和本节上面所描述的量子力学共振现象之间显明地是相类似的；但是这种相似并不能对量子力学共振在化学应用中的最主要特点（即体系因共振能而得到稳定这样一个情况）提供简单的非数学的解释，所以我们也就不再谈下去了。我相信，学化学的人在看过了本书中到处所讨论的在不同问题上的应用之后，能给自己找出一个可靠而又有用的直观看法。

必须指出，在共振观念的应用中，作为体系基态讨论基础的起

始結構 I、II、III、IV、…的選擇是存在着一些任意性因素的。不過就許多體系說，我們會發現，某些非常適用的結構將能立即被提出來作為討論的基礎；同時，在一些例如分子的複雜體系中，利用一些有關的簡單體系的結構作為出發點也能使討論取得較快的進展。已經發現的共振現象在化學上的最重要應用即分子共振于好幾個價鍵結構之間的情況，提供了一個顯明的例子；人們發現了許多物質的性質不能用單一的價鍵型的電子結構來描述，但若認為它存在着兩個或更多的價鍵結構之間的共振，則仍能套用價鍵的經典理論。

在化學問題的討論中，共振觀念的便利和價值是如此巨大，以致這種任意性因素的缺點顯得無關緊要了。這種因素在經典的共振現象中也是存在的。在應用單擺的運動來討論用彈簧連接起來的擺的聯合運動，顯然也是存在着任意性因素的；如果改用體系的簡正坐標來描述，數學上就會簡化得多，可是共振概念的方便和有用，卻使它仍然獲得廣泛的應用。

此外不應該忘記，在有機化合物的簡單結構理論中也存在着本質上與共振論相類似的任意性因素，這裡也同樣地使用了理想化的、假想的結構要素。例如丙烷分子 C_3H_8 有它本身的結構，它不能用得自其他分子的結構要素來精確地描述；不可能從丙烷分子中孤立出這樣一個部分，其中包含兩個碳原子和其間的两个電子，而說丙烷分子的這一部分就是和乙烷分子的一部分完全一樣的碳-碳單鍵。把丙烷分子描述成包含碳-碳單鍵和碳-氫單鍵是有它的任意性因素的；這些概念本身便是理想化的結果。但是儘管它們都使用了一些理想化的概念，也包含着一定程度的任意性因素^[17]，化學家已經發現有機化學的簡單結構理論和共振理論都是有價值的。

1-4 氫分子离子和单电子鍵

本節中我們將就最簡單的分子氫分子离子 H_2^+ 以及最簡單的化學鍵單电子鍵（即一個電子被兩個原子所共有的鍵）的結構問題

进行讨论,作为共振概念在化学上的第一个应用。

基态氢原子 按照 Bohr 的理论^[18],基态氢原子中的电子是沿着半径为 $a_0 = 0.530$ 埃的圆形轨道、以恒定速率 $V_0 = 2.182 \times 10^8$ 厘米/秒绕核运动。用量子力学来描述,情况与此是类似的,但比较不确定些。图 1-2 示出这个原子中电子的轨道运动波函数 ψ_{1s} , 可以看到其数值仅在接近核的范围内是大的; 在离核 1 到 2 埃以外,它就迅速降低至零。 ψ 的平方表示电子位置的几率分布函数,所以 $\psi^2 dV$ 就是电子在体积元 dV 中的几率, $4\pi r^2 \psi^2 dr$ 则是和核的距离介于 r 和 $r+dr$ 之间的几率。从图中可以看到,最后这个函数在 $r = a_0$ 时有其最大值。所以电子离核的最可几距离正是 Bohr 半径 a_0 ; 但是电子显然并不局限于这一距离。电子的速率也不是恒定的,而要用分布函数表示,其方均根速度恰好就是 Bohr 值 v_0 。据此我们可以这样来描述基态氢原子:电子以数量级为 v_0 的可变速率在核的附近进行进进出出的运动,比较经常的是出现在离核为 0.5 埃的距离之内; 如果时间够长允许电子完成许多圈数的运动,则原子可以被描述是由一个被球形对称的负电荷球体包围着的原子核所构成; 这里电子的图象,将会由于自己的迅速运动出现感光后模糊不清的情况,有如图 1-3 所示。

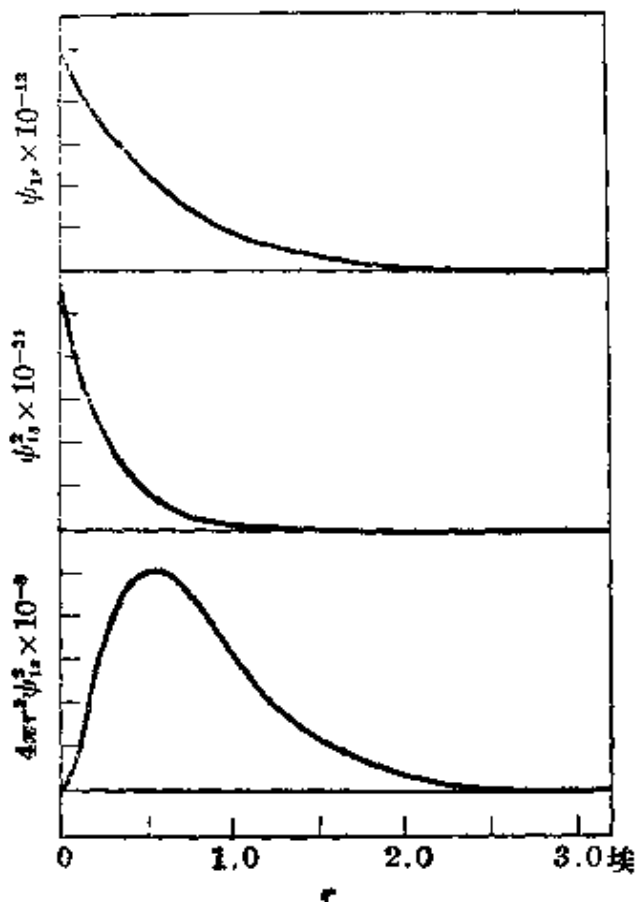
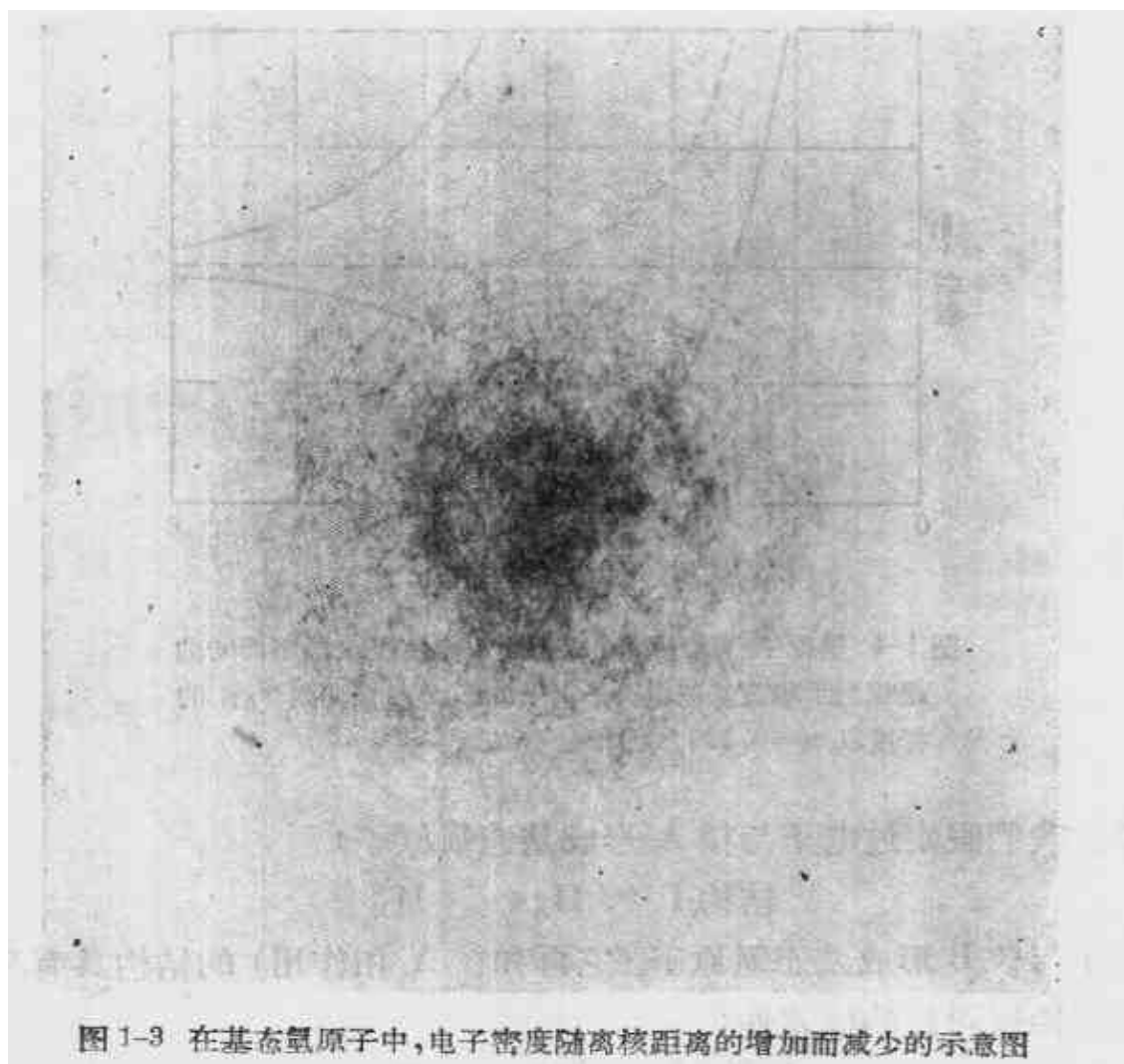


图 1-2 基态氢原子的波函数 ψ_{1s} , 它的平方及径向几率分布函数 $4\pi r^2 \psi_{1s}^2$ 。

速率在核的附近进行进进出出的运动,比较经常的是出现在离核为 0.5 埃的距离之内; 如果时间够长允许电子完成许多圈数的运动,则原子可以被描述是由一个被球形对称的负电荷球体包围着的原子核所构成; 这里电子的图象,将会由于自己的迅速运动出现感光后模糊不清的情况,有如图 1-3 所示。

氢分子离子 从理论上探讨氢分子离子的结构时,正如讨论任何一个分子一样,总是首先考虑一个被固定在确定构型^[10]中的原子核排列,分析电子(在有好几



个电子的情况下就是所有的电子) 在这个核力场中的运动。这样分子的电子能就可作为原子核构型的函数。分子在基态时的构型便是相当于这个能量函数极小值的构型, 从而给予分子以最大的稳定性。

对于氢分子离子, 问题在于计算能量和两个原子核 A, B 的核间距 r_{AB} 的函数关系。当 r_{AB} 的值很大时, 体系的基态就是由相互作用十分微弱的一个基态氢原子(譬如说是电子和核 A) 和一个氢离子(核 B) 所构成。假定在两个核彼此接近时, 仍旧保持着 $H+H^+$ 这样的结构, 则算得的相互作用能就如图 1-4 中的虚线那样, 没有极小值。根据这个计算, 我们可以说氢原子和氢离子是彼此相斥的, 而不是相互吸引以形成稳定的分子离子。

不过上面所假设的结构过分简单, 不可能满意地描述这个体

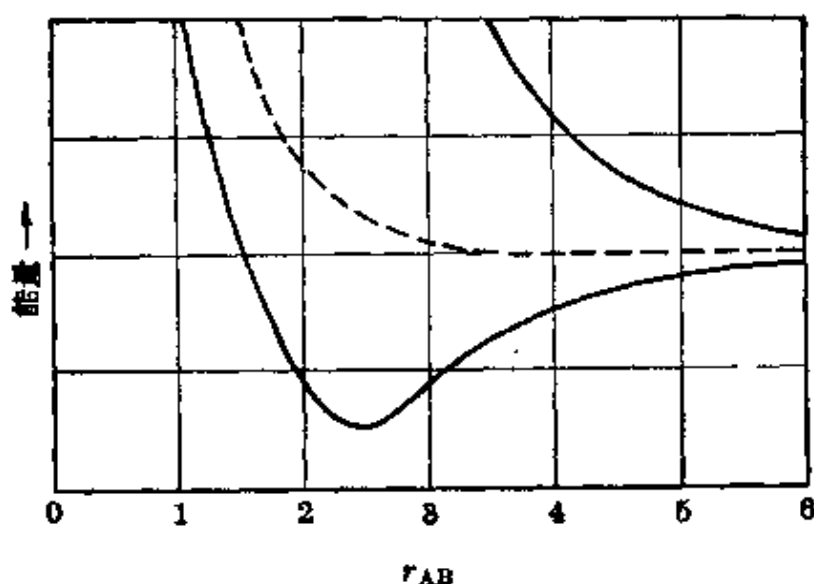


图 1-4 氢原子和质子间的相互作用能曲线。最下面的曲线相当于稳定基态氢分子离子的形成。核间距 r_{AB} 的标度以 $a_0=0.530$ 埃为单位

系。我们假定过电子与核 A 形成基态氢原子：



电子与核 B 形成基态氢原子（它再和核 A 相作用）的结构具有和第一结构同样的稳定性：



所以我们必须考虑在这两个结构间共振的可能性。这两个结构是等效的，具有的能量也是一样的；在这种情况下，量子力学的基本原则要求这两个结构对体系的基态做出均等的贡献。把对应于结构 I 和 II 的波函数迭加起来，重行计算能量曲线，可得到如图 1-4 中最下面的那条实线^[20]。它在 $r_{AB} \approx 1.06$ 埃附近呈现出明显的极小，这表示由于电子在两个核间共振，形成了稳定的单电子键，键能大约是 50 千卡/克分子。这种由于结构 I 和 II 的组合而带来的体系的额外稳定性以及键的形成，很难给予简单解释；它是量子力学的共振现象的结果。键的稳定性，可以说是在两核间往复共振的结果，共振频率等于共振能 50 千卡/克分子除以 Planck 常数 h 。对于基态氢分子离子，这个频率为 7×10^{14} 秒⁻¹，约为基态氢原子中电子绕核作轨道运动的频率的五分之一。

(在图 1-4 上的上面一条实线表示基态氫原子和氫离子間相互作用的另一方式。这里结构 I 和 II 也有均等的贡献; 在这种情况下, 共振能使体系更不稳定, 而不是更为稳定。当氫原子和氫离子彼此接近时, 出现象这条曲线那样彼此相斥, 或者象另一条曲线那样彼此相吸而形成基态分子离子的机会, 是均等的。)

在这个讨论中, 我們忽略了氫原子和离子間的另一类型的相互作用, 即在离子的电场中原子的变形(极化)。Dickinson 曾考虑到这一点^[21], 他证明了变形要对键能另加 10 千卡/克分子的贡献。因此我們可以說在 H_2^+ 的单电子键的总能量(61 千卡/克分子)中, 約 80% (50 千卡/克分子) 系来自电子在两个核之間的共振, 余下的則是来自变形。

非常精确的计算^[22] 给出了从一个氫原子和一个氫离子形成基态氫分子离子时的能量是:

$$D_0(H_2^+) = 60.95 \pm 0.10 \text{ 千卡/克分子}$$

这和已知的但还不够精确的实验值符合。平衡核間距的计算值是 1.06 埃, 振动频率是 2250 厘米^{-1} , 这在计算和实验测定的精确度范围内也都与实验值相符^[23]。

图 1-5 示出氫分子离子的电子分布函数。可以看出, 电子大部分的时间是存在于两核之間的很小区域内, 难得走到远离两核的外侧去; 同时我們感觉到电子存在于两核之間, 因而将两个核拉拢在一起, 这对于键的稳定性提供了一些解释。相对于氫原子而

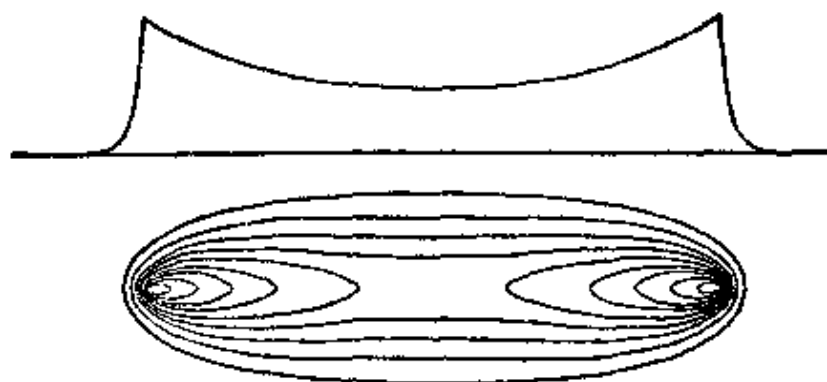


图 1-5 氫分子离子的电子分布函数。上面的曲线表示两核联线上的函数值, 下面的是等高线图, 从最外面的 0.1 逐步地增加到核上的 1

言,电子分布函数表现得比较集中;由图示的最外一个等高面(相当于分布函数极大值的 $1/10$)所围起来的体积仅是氦原子的相应体积的 31%。

为方便起见,我们可在被键合原子的符号之间加个点来表示单电子键,所以氦分子离子具有结构式 $(\text{H}\cdot\text{H})^+$ 。

维里(Virial)定理 我们可用另一种方法来讨论氦分子离子,以便对单电子键的本质问题提供一些新的看法。这里可以应用在量子力学和经典力学都一样正确的维里定理。根据这个定理,在由电子和原子核所构成的任何体系(任何原子、分子、晶体)中,当其处在定态(基态或任何一个激发态)时,平均动能一定等于平均位能的 $-\frac{1}{2}$;因为体系的总能量等于动能和位能之和,所以平均动能就等于换过符号的总能量,而平均位能则等于总能量的两倍:

$$\bar{V} = -2\bar{K}$$

$$W = -\bar{K}$$

$$\bar{V} = 2W$$

在这些式中, \bar{K} 是平均动能(总是正的), \bar{V} 是平均位能, W 则为总能量,它是个常数。

例如,相对于彼此相距无限远的一个质子和一个电子而言,基态氦原子的总能量是 -13.60 电子伏特或 -313.6 千卡/克分子。因此这体系的平均动能必是 $+313.6$ 千卡/克分子,这个值正相当于上节所讲的方均根速度 v_0 。在基态氦原子中,电子和原子核的平均位能是 -627.2 千卡/克分子,它相当于 $r=0.530$ 埃(Bohr 半径)时的库伦能 $-\frac{e^2}{r}$ 。氦分子离子在其基态时的能量(相对于两个质子和一个电子)是 $-313.6 - 60.9 = -374.5$ 千卡/克分子。因而在这个分子离子中,电子的平均动能约为 374.5 千卡/克分子(因为两个核基本上是静止的,体系的大部分动能就是电子的动能);在这个分子离子中,电子的运动比在基态氦原子中来得快。

氦分子离子的平均位能为 -749 千卡/克分子。这个平均位

能是由下列三項所組成的：兩個質子間的平均位能，電子和第一個質子間的平均位能和電子與第二個質子間的平均位能；後兩項是彼此相等的。從總的平均位能中減去兩個質子在相距為 1.06 埃（氫分子離子的平衡核間距）時的相互作用位能，即得後面兩項之和。質子間的庫倫作用是相斥的，所以它的位能是正的，等於 e^2/r ；在 $r=1.06$ 埃時，其值為 314 千卡/克分子。由此得電子和兩個質子的平均位能是 $-749-314=-1063$ 千卡/克分子。電子和每一個質子相互作用的平均位能就是此值的一半，即 -532 千卡/克分子；這可和氫原子中的 -627.2 千卡/克分子作比較。

我們可以說，氫分子離子相對於一個氫原子和一個質子的穩定性是電子分布函數在兩個質子間的區域內高度集中的結果。這種集中使得電子和任一質子間的穩定化庫倫作用 ($-e^2/r$)，幾乎與基態氫原子中電子和質子的相互作用一樣大。所以在氫分子離子中單電子鍵的穩定性可歸結為電子在這區域中的集中。就氫分子離子的波函數進一步分析，可以看出分布函數在兩核之間的集中在很大程度上可被解釋為相對於結構 I: $H \cdot H^+$ 和結構 II: $H^+ \cdot H$ 的兩個波函數相加起來的結果。因此，我們可以說共振現象使得電子能夠在電子與兩核的相互作用最為強烈的區域內集中，從而給出了鍵能。

Hellmann-Feynman 定理 Hellmann^[24] 和 Feynman^[25] 各自獨立地發現了一個有趣的量子力學定理。這個定理指出，在分子中作用於每個核上的力恰等於根據經典靜電理論從其他各個核以及各個電子的位置和電荷計算出來的值；在這個計算中，電子的空間分布，可按照電子波函數的平方來推求。在分子的平衡構型中，作用於每個核上的淨力等於零；因此，就這個構型來說，一個核從其他各個核受到的推斥力恰好被它從各個電子受到的吸引力所抵銷。

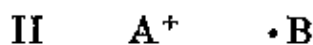
例如當氫分子離子在其平衡構型時，我們可以說電子的分布相當於：電子的 $3/7$ 球形地分布於每個核的周圍，其餘 $1/7$ 分布於兩核聯綫上的中點，這種分布使每個核受電子的吸力正好被它受

另一核的斥力所平衡。

单电子键形成的条件 在氢分子离子中，单电子键的共振能决定于结构 I 和结构 II ($H \cdot H^+$ 和 $H^+ \cdot H$) 间的相互作用的大小，这可应用量子力学方法计算出来。这两个结构具有相同的能量，因而相互作用能就完全表现为共振能，即其间发生了完全的共振。但是如果 A、B 两核是不相同的，则结构



和结构



对应于不同的能值，不可能满足完全共振的条件。这两个结构中，比较稳定的那个结构（譬如说是结构 I）对体系基态将有较大的贡献，同时把这个体系稳定下来的共振能（相对于结构 I 而言）的数量将比相互作用能小些。图 1-6 中的曲线示出两个共振结构的能量差对于共振的阻碍的影响。这条曲线的计算方法见附录 V。相

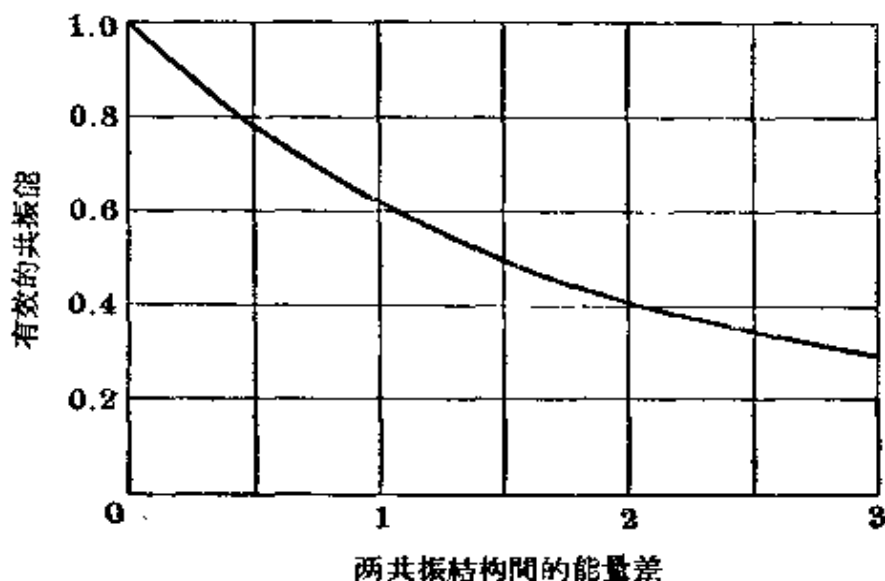


图 1-6 对于有两个共振结构的基态体系，稳定它的能量（相对于两个共振结构中最稳定的那个而言）和两个结构间的能量差的关系。图中所用的能量单位是两个结构的作用能（共振积分）

对于结构 II 而言，结构 I 愈稳定，它对于体系基态的贡献也愈大，由结构 II 参与共振以稳定体系的作用也就愈小。由于这个原因，我们估计只有在相同的原子间、或者是有可能使结构 I 和 II 具有

近于相等的能量的不同原子(即电負性相近的原子)間才能形成共价电子鍵。

1-5 氫分子和电子对鍵

在1927年以前,不存在滿意的共价鍵理論。化学家曾經假定,在原子間有价鍵存在,并圍繞着这个概念建立了整套的經驗事实。但进一步追究价鍵的結構,却没有取得什么結果。Lewis采取了把两个电子和一个鍵联系起来的步驟,很难說是建立了理論,因为他对这种相互作用的本质以及鍵能的来源等基本問題都没有提出答案。直到1927年,通过Condon^[26]以及Heitler和London^[27]等在氫分子方面的工作,共价鍵的理論才开始发展。下面将就这些工作做一些介紹。

Condon 对氫分子的处理 Condon根据Burrau对氫分子离子的处理方法討論了氫分子。他把两个电子导入Burrau对 H_2^+ 的单电子所給出的基态軌道中。具有这种結構的氫分子,其总能量由四部分组成:两个原子核的排斥能,Burrau計算过的第一个电子在两个核的力場中运动的能量,与此相等的第二个电子运动的能量以及两个电子間的相互靜电排斥能。Condon并未通过具体积分来算出最后一項,他只假定它和两个电子对核的作用能的比值是和基态氫原子中的一样,因为氫原子正相当于氫分子中的两个质子融合成一个核的极限情况。

利用这样处理方法,他得到 H_2 的能量曲綫的极小点位于 $r_{AB}=0.73$ 埃处,鍵能为100千卡/克分子,这与实验非常符合。不过这种符合不可賦予很大的意义,因为对于电子排斥能的估計值的精确度,实在是相当难說的。

Condon的处理方法正是討論分子的电子結構的分子軌道法的雛型。在这个方法中,我們要安排出这样一个波函数,把一对电子引进一个运动范围伸展到两个或更多的原子核的电子軌道中去。

討論分子的电子結構的第二个方法通常称为价鍵法,它所用的波函数有这样的性质,即在两个原子間电子对鍵的两个电子傾

向于逗留在这两个不同的原子上。这种方法的原型是 Heitler 和 London 处理氢分子的方法。我们现在就来讨论这个方法。

氢分子的 Heitler-London 处理法 氢分子是由可标记为 A 和 B 的两个核以及可标记为 1 和 2 的两个电子所组成的。就象在氢分子离子的处理那样，我们要计算不同核间距 r_{AB} 情况下的相互作用能。当两个核彼此远离时，体系的基态就是两个基态氢原子。我们可以假定电子 1 和核 A 相结合，另一个电子 2 和核 B 相结合。把相互作用能作为核间距的函数来计算时，我们发现远距离时存在着微弱的吸引；但是当 r_{AB} 进一步缩小时，它迅速地变为强烈的排斥（参见图 1-7 中的虚线）。根据这个计算看来，这两个原子不会结合成稳定的分子。

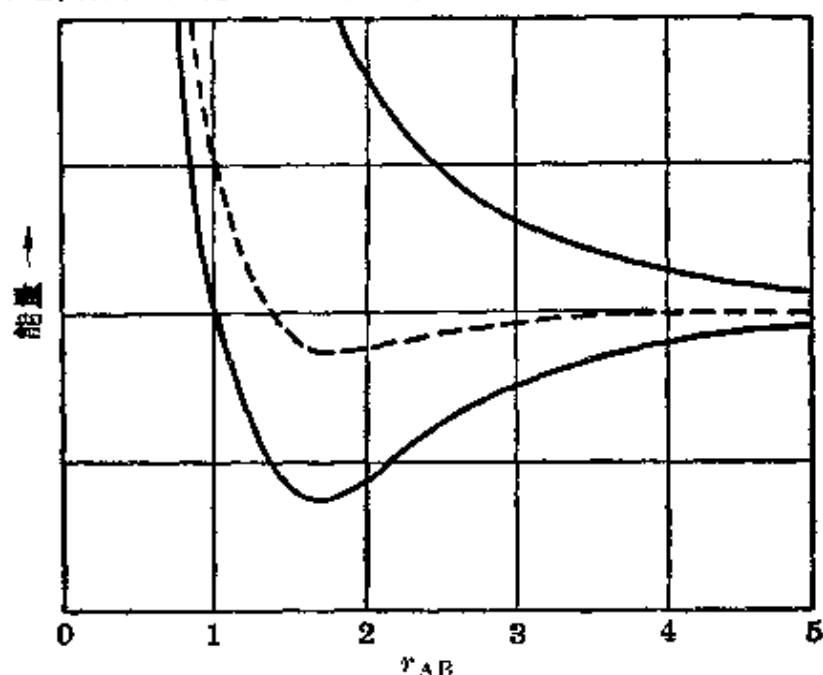
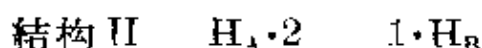
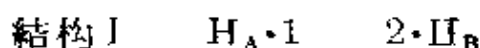


图 1-7 表示两个基态氢原子相互作用能的曲线。核间距 r_{AB} 的标度以 $a_0=0.530$ 埃为单位

不过这里我们忽略了可能的共振现象。因为电子 2 和核 A 结合、电子 1 和核 B 结合的结构，与上面所假定的等效结构具有完全一样的稳定性。按照量子力学原则，我们不该认为其中某一单独结构可以描述这个体系的基态，相反地我们要采用一个这两种结构作出同样贡献的组合；即计算时我们必须考虑到这两个电子有如下交换位置的可能性：



这样得出来的相互作用能曲綫具有明显的极小点(参見图 1-7 中下面的实曲綫), 这相当于稳定分子的形成。由 Heitler, London 和 Sugiura 算得的从分开的原子生成分子时的生成能約为实验值 102.6 千卡/克分子的 67%, 平衡核間距的計算值比观察值 0.74 埃大 0.05 埃。

此外, Heitler-London 波函数并不滿足維里定理的要求(它不能使平均位能等于动能平均值的負两倍), 因此作为分子正确波函数的近似, 它是相当差的。

王守竟^[28]对波函数作了简单的改进。他用有效核电荷为 Z' 的 $1s$ 波函数来代替对分別圍繞着核 A 和核 B 而波函数徑向部分相应于单位核电荷的基态氢原子 $1s$ 波函数, 而且允許 Z' 变动到能量取得极小值。这样的处理給出符合維里定理要求的結果。利用这个波函数算得的平衡核間距为 0.75 埃, 与实验值相符; 算得的鍵能为正确值的 80%。有效核电荷 Z' 是 1.17, 这正象把电子分布函数适当地收縮到靠近两个核的区域內去。

由此可以看到, 对两个氢原子的体系进行这样一个非常简单的处理, 能使稳定分子的生成得到解釋, 那就是电子对鍵的能量主要是相当于两个电子在两个原子軌道之間相互交換的共振能。

部分离子性和变形作用 在以上的討論中, 都只考虑氢分子的两个电子在运动中分別靠近不同的核的結構。不过两个离子型結構 III 及 IV:



即两个电子和同一个核結合在一起的结构也应该予以考虑。这类結構包含一个正的氢离子 H^+ 和一个具有氮結構(K 层滿填)的負的氢离子 H^- 。

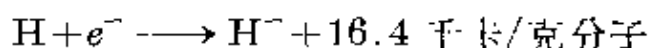
共振最重要的規則之一是仅在具有同样多的未配对电子的結構之間才能发生共振。因为在負的氢离子中, 两个电子占有同一軌道, 因而它

們是配对的,同时結構 I 和 II 中的成键电子也是配对的,所以上述条件是满足了,因而可以預料到在基态氫分子中,結構 III、IV 是和結構 I、II 具有同样重要性的。

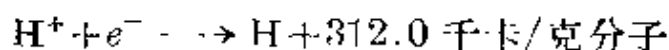
当核間距离較大时,离子型結構 III 和 IV 便不重要了。这是因为



的反应热是 -295.6 千卡/克分子,它是氫的电子亲合能



和氫的电离能



之差;这个差值大到使得結構 III、IV 远不及 I、II 稳定,以致前者不能有什么贡献。但当 r_{AB} 减小时, H^+ 和 H^- 的庫倫吸引力稳定了結構 III 和 IV; 在平衡距离 $r_{AB} = 0.74$ 埃时,每一离子結構对分子基态的贡献約为 2%,相应的額外离子共振能約为 5.5 千卡/克分子,或总能量的 5%^[29]。

实測键能中余下的 15% 可能是由变形作用而来;这样的一项指的便是包括所有在前面简单处理中被忽略了复杂的相互作用。經過多方面的努力,终于由 James 和 Coolidge^[30] 做出了对基态氫分子的彻底满意而又精确的理論处理。經過他們仔細而費功夫的研究,获得的分子键能值是

$$D_0(\text{H}_2) = 102.62 \text{ 千卡/克分子}$$

这与实验完全一致;平衡核間距和振动頻率也表现出同样的符合。对基态氫分子的其他性质——抗磁性磁化率、电极化率及其各向异性现象、范德华力等,也都做过理論計算,并获得滿意的結果,所以这个简单的共价分子的結構現在已經很好地得到了解。

把上述結果归納起来,氫分子中的键可描述为主要是两个电子在两个核間共振的結果,这种现象贡献出总能量的 80%,另外 5% 是由同样重要的两个离子型結構 H^-H^+ 和 H^+H^- 所分担;键能中余下的 15% 可算到称为变形作用的各种复杂相互作用^[31] 上面去。

生成电子对键的条件 在1-4节中已经指出,在两个原子之间导致稳定单电子键生成的共振作用,在两个原子不相同的情况下,一般受到很大的妨碍,结果这种键就很少出现。我们看到对于电子对键则没有这种限制;即使两个原子不同,由两个电子1和2在两个原子A和B间交换而成的两个结构I和II也仍是等效的,因而不管两个原子是否相同,都存在完整的共振作用,键的共振能等于两个结构的相互作用能。所以在形成电子对键时,对于各原子的性质方面并无什么必须满足的特殊条件,这样我们也就不必为电子对键如此广泛出现和特别重要而感到费解了。

对不相同原子来说,也正如相同原子一样地存在着离子型结构 A^+B^- 和 A^-B^+ 之间的共振。事实上,如果原子A和B的电负性相差很大,这样的共振就更加重要,特别是其中比较适合电负性倾向的那个离子型结构贡献尤其大。关于共价键的这一方面将在第三章中加以探讨。

下一章中将对原子的电子结构作出详尽的讨论,以便为这一章最后一段介绍形成共价键的形式规则做好准备。

参考文献和注

[1] E. Frankland (*Phil. Trans. Roy. Soc. London* **142**, 417, [1852]) 在1852年提出了价键的概念,指明每个元素在形成化合物时,总是和一定数量(我们现在称为当量)的其他元素相结合。之后, F. A. Kekulé (*Ann. Chem.* **104**, 129, [1857]) 和 A. W. H. Kolbe (*ibid.* **101**, 257, [1857]) 把价键概念推广到碳元素,指出碳通常为四价。再过一年, Kekulé (*ibid.* **106**, 129, [1858]) 提出碳原子能够和不限数目的其他碳原子相结合而形成链。苏格兰化学家 A. S. Couper 也曾经独立地讨论了碳的四价性以及碳原子形成碳链的能力 (*Compt. rend.* **46**, 1157, [1858]; *Ann. Chim. Phys.* **53**, 469, [1858]). Couper 的化学式非常接近现代的结构式;他是第一个用放在元素符号之间的一条短线来表示价键的化学家。

1861年,俄国化学家 A. M. Butlerov (*Z. Chem. Pharm.* **4**, 549, [1861]) 第一次使用“化学结构”这个名词,并认为必须用单个结构式来表达结构,这种结构式应当表明在物质的分子中每个原子与别的原子是怎样地结合起来的。他明确地指出化合物的所有性质决定于该物质的分子结构,同时认为通过物质合成方法的研究应当有可能找出它的正确结构式。

这些化学家都没有谈到这些化学式还可以用来表示出原子在空间的结合方式;因此这些结构式不过是用来指明物质是如何参与化学反应的。至于下一步骤,那就是确

定分子在三維空間的結構,却是由 van't Hoff 和 le Bel 提出的。在 H. M. Leicester and H. S. Klickstein, *A Source Book in Chemistry* (“化学集成”) (McGraw-Hill Book Co., New York, 1952) 的书中有上述这些文章的摘录。

[2] J. H. van't Hoff, *Arch. neerland. sci.* **9**, 445 (1874); J. A. le Bel, *Bull. soc. chim. France* **22**, 337 (1874).

[3] A. Werner, *Z. anorg. Chem.* **3**, 267 (1893).

[4] G. N. Lewis, “The Atom and the Molecule,” (“原子与分子”) *J. A. C. S.* **38**, 762 (1916).

[5] 大約在同时, W. Kossel, *Ann. Physik* **49**, 229 (1916) 也独立地提出了这論点。

[6] 在更早些的时期里, W. Ramsay, J. J. Thomson, J. Stark, A. L. Parson 等人也曾打算利用原子間共享电子的想法来发展价键理論。

[7] I. Langmuir, *J. A. C. S.* **41**, 868, 1543 (1919).

[8] I. Langmuir 前文中 [7], 868, 特别是第 930~931 頁。

[9] 在这本书中,我們經常用 Langmuir (見前文 [7], 868) 所提出的共价键这个方便的名稱来代替共有电子对键或电子对键等较为繁杂的名稱。Lewis 則偏于用化学键这样一个名詞来指明一些比較特殊的原子間作用力;他說,不論什么时候,什么分子,化学键不过是两个原子間共同持有的电子对,这样的說法显然比我們这里所用的定义狹隘了一些。

[10] 形式电荷(当时被称为剩余原子电荷)是由 I. Langmuir 首先論述的,見 *Science* **54**, 59 (1921).

[11] T. M. Lowry, *Trans. Faraday Soc.* **18**, 285 (1923); *J. Chem. Soc.* **123**, 822 (1923).

[12] N. V. Sidgwick, *The Electronic Theory of Valency* (“化学价的电子理論”) Clarendon Press, Oxford, 1927.

[13] 在进行这个基本上属于量子力学范疇的現象的討論时,我根据量子力学理論直接提出了討論中所必需的观念和原理,可是不打算从基本假設的理論基础出发討論問題,也不打算在討論过程中保証理論的邏輯完整性。

在本书中的論点,可与 Linus Pauling, E. Bright Wilson, Jr., and Martin Karplus, *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry* (“量子力学导論及化学中的应用”), 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., New York and London, 1960, 一书介紹的理論配合閱讀。以后引証此书时簡称“量子力学导論”。

George Willard Wheland, *Resonance in Organic Chemistry* (“有机化学中的共振”), John Wiley and Sons, New York, 1955. 一书对共振理論作了全面而又深入的討論。其他如 Y. K. Syrkin and M. E. Dyatkina, *Structure of Molecules and the Chemical Bond* (“分子結構与化学键”), Interscience Publishers, New York, 1950, 和 C. A. Conison, *Valence* (“化学价”), Clarendon Press, Oxford, 1952, 也有参考价值。

[14] 关于这个原則的詳細討論,參見 *Introduction to Quantum Mechanics* (“量子力学导論”) 一书。

[15] 因为共振体系并不具有介于各个共振結構之間的中間結構,而是一种通过共振的稳定化产生进一步改变的結構,所以我不愿使用 1933 年 Ingold 所提出的 mesomerism 即中介作用的字眼(C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1120).

[16] W. Heisenberg, *Z. Physik* **39**, 499 (1926).

- [17] 关于这些的更详细讨论可参考6-5节。
- [18] 在第二章以及附录II和III中,将更为详细地介绍Bohr的氢原子理论。
- [19] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [20] L. Pauling, *Chem. Revs.* **5**, 173 (1928); B. N. Finkelstein and G. E. Horowitz, *Z. Physik* **48**, 118 (1928).
- [21] B. N. Dickinson, *J. Chem. Phys.* **1**, 317 (1933).
- [22] Ø. Burrau, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab.* **7**, 1(1927); E. A. Hylleraas, *Z. Physik* **71**, 739 (1931); G. Jaffé, *ibid.* **87**, 535 (1934), 以及后来的研究。
- [23] 对氢分子离子波函数的进一步讨论可参考 *Introduction to Quantum Mechanics* (“量子力学导论”)一书。
- [24] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (“量子化学导论”), Franz Deuticke, Leipzig, 1937, 第285页。
- [25] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [26] E. U. Condon, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **13**, 468 (1927).
- [27] W. Heitler and F. London, *Z. Physik* **44**, 455 (1927). Y. Sugiura (*ibid.* **45**, 484, 1927) 对这工作作了一些数学上的改进。
- [28] S. C. Wang, *Phys. Rev.* **31**, 579 (1928).
- [29] S. Weinbaum, *J. Chem. Phys.* **1**, 593 (1933).
- [30] H. M. James and A. S. Coolidge, *J. Chem. Phys.* **1**, 825 (1933); C. L. Pekeris (*Phys. Rev.* **112**, 1649, 1958) 也对从 H^- 到 Ne^{+8} 的双电子原子的基态作了高度精确的计算。
- [31] 关于氢分子波函数的进一步讨论可参考“量子力学导论”和 H. Shull 即将在 *J. A. C. S.* 发表的论文。

[朱平仇译]

第二章 原子的电子结构和 形成共价键的形式规则

为了研究分子的电子结构和化学键的本质，有必要了解一下原子的电子结构。关于原子中电子结构的知識几乎都是来自气体光谱的分析。在本章中我们将讨论光谱的性质以及由此导出的一些关于原子中电子结构的知識，来为本书的后几章作好准备。在本章的结尾将介绍形成共价键的形式规则。

2-1 线光谱的解释

当我们把从光源发射出来的辐射用棱镜或光栅分解成为光谱时，我们会发现它的强度按波长的分布是和光源的性质有关的。由炽热固体所发射的光，它的强度随着光谱的位置产生逐渐的变化，这个变化主要决定于这一物体的温度。受热的气体或者通过放电或其他方法激发发光的气体，能发射出一个由许多细线条所组成的发射光谱，其中每条谱线各有确定的波长。这种光谱称为线光谱。有时许多线靠得很近而又大约等距离地彼此分开；我们说这样的谱线组成一个光带，这种光谱称为带光谱。当连续波长的辐射通过气体时，也会观察到吸收谱线和吸收谱带；这样的在亮的背景上呈现出来的黑暗的线状或带状光谱称为吸收光谱。

双原子或多原子分子在发射或吸收辐射能时生成带光谱，线光谱则是由原子或单原子离子所生成。带的结构和分子内原子核的振动和分子的转动有着一定的关系。

谱线的强度和波长是由发射辐射的原子或分子所决定的。图2-1示出一个有代表性的光谱；这是氢的原子发射光谱，让电火花通过含氢气的放电管就能获得这个光谱。在光谱照片的下面列出了

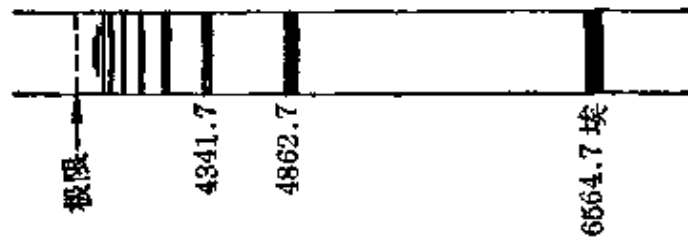


图 2-1 氢原子谱綫的 Balmer 系。右端波长最长的那条綫就是 H_{α} 綫，它相当于从 $n=3$ 的状态向 $n=2$ 状态过渡的跃迁。其他的谱綫各相当于从 $n=4, 5, 6, \dots$ 的状态向 $n=2$ 的状态过渡的跃迁

各谱綫的所在位置。标记谱綫的位置可用其波长 λ (通常用埃为量度单位)、频率 $\nu = c/\lambda$ (其中 c 为光速, 频率则以秒⁻¹为量度单位)、或波数亦即波长的倒数 $\nu = 1/\lambda$ (以厘米⁻¹为量度单位)。(注意 ν 这个符号常常既用以代表频率, 又用以代表波数, 它的含义要看上下文的具体情况决定; 有时也用 ν 表示频率而用 ω 表示波数。)光谱的可见区大概是从 $\lambda = 7700$ 埃(红)到 $\lambda = 3800$ 埃(紫)。为了书写的方便, 对例如 $\lambda = 2536$ 埃的谱綫记为 $\lambda 2536$ 。

简单綫光谱的一个特色是这些谱綫可以組成谱系。在每个谱系中, 相邻谱綫之间的距离朝紫色方向^[1]逐渐縮小(图 2-1), 这样的波长序列使得有可能用外推法定出这个谱系的极限波长。

原子是由一个核和一个或較多的电子所构成的体系这样一种概念是为着解释 Lenard 和 Rutherford 关于阳极射綫(迅速运动着的正离子)和 α 质点(由放射性物质放射出的氦核)通过物体的实验而发展起来的。和原子相比較, 电子和核都是非常之小——它們的直径在 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ 厘米之間, 亦即在 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 埃之間, 而原子的直径則在 $2 \sim 5$ 埃的数量級。核电荷的大小总是电子电荷的整倍数, 符号是正的, 因而可写成 Ze , 这里 Z 便是該元素的原子序。一个电中性的原子, 核外有 Z 个电子。

按照經典力学的定律, 組成原子的原子核和电子这样一个体系, 只有在电子都落入原子核里时才能达到最終的平衡。根据經典力学可以預期: 电子是沿着軌道繞核旋轉的, 由于带电质点即电

子在轨道上的加速,将以辐射形式不断地放出能量。在光辐射过程中,电子运动的频率将逐渐改变。这样的原子结构和所观察到的谱线具有完全确定的频率这个事实不符。此外,谱线也没有象经典理论所预期的那样有倍频现象,即频率为基频的两倍、三倍等的谱线并不一定出现。原子中存在着电子肯定没有落到原子核里的不辐射能量的基态,这又是和经典理论不符的另一点,指出了发展一种与处理宏观体系的经典力学不同的新的原子力学是必要的。这个新的原子力学称为量子力学。

解释光谱的两个基本假定是定态的存在和 Bohr 的频率规则,这些假定都是 1913 年 Bohr 在他有名的论文^[2]中提出的,在不过几年之内,它导致光谱现象的全部阐明。Planck^[3] 已经在 1900 年提出,在与温度为 T 的物体相平衡的真空空间中每单位体积 (1 厘米³) 所含有而频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 的范围内的能量 dW , 根据实验测定的结果,可以用下式表示:

$$dW = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3(e^{h\nu/kT} - 1)} d\nu \quad (2-1)$$

其中 ν 为光的频率, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, h 是个自然常数,命名为 Planck 常数。这是一个不能通过经典统计力学得出的方程式; Planck 指出,如果假定原子或分子发射出来的辐射能,不是任意大小的而是整份的,每一份带有能量 $h\nu$, 就可以导出这个方程式。Einstein^[4] 进一步提出,这样的整份能量不是由辐射原子均匀地向各个方向发射出来,而是象质点那样朝一个方向发射。这样的整份辐射能被称为光子或光量子。

可以用量子概念阐明的第二个现象是光电效应,这是 Einstein 在 1908 年予以解释的。当光照射到金属板上面时,板的表面就发射出电子,但是逸出电子的速度,并不如经典理论所预期的那样和光的强度有关。相反的,射出电子(光电子)的最大速度决定于光的频率;它恰好相当于一个光量子的能量 $h\nu$ 转变为把电子赶出金属板所需的能量加上射出电子的动能。Einstein 同时也提出了他的光化学当量定律;按照这个定律,一个能量为 $h\nu$ 的光

量子被吸收时,能活化一个分子使之进行化学反应。在所有这些情况下,以量子形式发射或吸收辐射的体系(原子、分子或晶体),都是从具有一定能量的某一状态不連續地轉变到能量少了或多了 $h\nu$ 的另一状态。

2-2 定态; Bohr 頻率原理

以上一些事实以及譜綫頻率的观测結果引出了 Bohr 的两个假定,現在分別介紹如下:

I. 定态的存在 一个原子体系具有一系列的定态,每一定态相当于体系能量 W 的一个确定值;从一个定态到另一定态的跃迁,将伴随着辐射的发射或吸收,或者它和别的原子或分子体系之間的能量轉移,这个能量的变化正等于两个定态的能量差。

II. Bohr 頻率規則 体系从其能量为 W_1 的始态迁移到能量为 W_2 的終态时所吸收的辐射的頻率应是:

$$\nu = \frac{W_2 - W_1}{h} \quad (2-2)$$

(負的 ν 值相当于发射的情况)。

这两个假定是和原子发射光譜的譜綫頻率可以表示为整組頻率值中兩項之差这样的实验事实相符的。这些頻率值称为原子的項值或光譜項。現在看来,这些項值就是各个定态的能值被 h 除(从而得出頻率,单位为秒⁻¹)或 hc 除(从而得出波数,单位为厘米⁻¹,項值表中通常是这样地列出的)的結果。

在下一节中指出, Balmer 在 1885 年发现氫光譜的某些譜綫頻率可以表示为項值之差。瑞典的光譜学家 Rydberg 在 1889 年对鈉的譜綫提出了类似的表示法^[5]。1908 年, W. Ritz 才把光譜項值的观念加以普遍化。1901 年,美国学者 C. P. Snyder 发表了关于銻的复杂光譜的分析,通过一組項值对 476 条譜綫^[6]进行了解釋。在其后的 25 年間,特別是在 Bohr 正式提出他的假定以后,在光譜的分析以及随着发展起来的原子結構的近代理論方面有着迅速的进展。

2-3 氢原子的定态

图 2-2 示出了氢原子的能级图，能量选定为零的参考状态是质子和电子分离得无限远亦即氢原子电离化时的状态。相对于这个电离化的状态，氢原子的各个定态的能量都是负值。Bohr 方程给出了各个定态的能值：

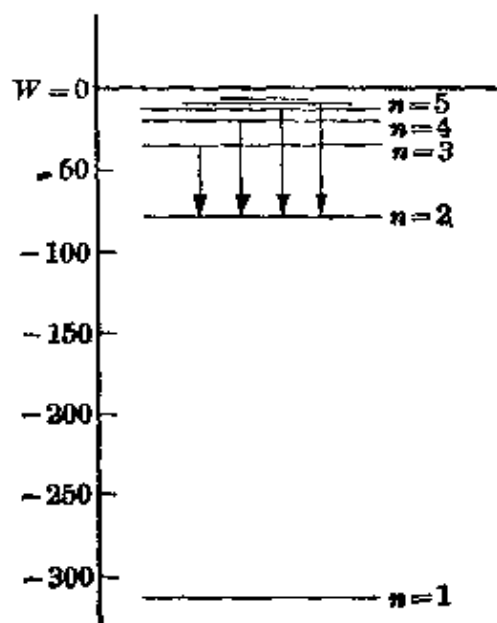


图 2-2 氢原子的能级。箭头指出发射光谱中 Balmer 谱系的四条谱线

这个电离化的状态，氢原子的各个定态的能量都是负值。Bohr 方程给出了各个定态的能值：

$$W_n = -\frac{R_H hc}{n^2} \quad (2-3)$$

式中的 R_H 称为氢的 Rydberg 常数；它的数值为 $109,677.76 \text{ 厘米}^{-1}$ 。 h 是 Planck 常数， c 是光速， n 是主量子数，它可取 1、2、3、4、… 等整数值。

氢原子从一个定态向另一定态跃迁时发射的光谱线的频率，可根据 Bohr 频率规则结合着上述表示定态能值的式子加以计算。例如，对应于图 2-2 中箭头所指出的跃迁，即相当于从 $n=3$ 、4、5… 等的状态到 $n=2$ 的状态的跃迁，其谱线的频率由下式给出：

$$\nu = R_H h \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2-4)$$

这个方程是 Balmer 在 1885 年发现的^[7]。这些谱线构成 Balmer 谱系。氢的其他谱系相当于从各个高态到 $n=1$ 的状态 (Lyman 谱系)，到 $n=3$ 的状态 (Paschen 谱系) 等等的跃迁。

从氢原子的 Lyman 谱系和其他谱系各个谱线的波长测定出来的 Rydberg 常数 R_H 的数值，可知氢原子在基态 (即 $n=1$) 时的能量为 -313.6 千卡/克分子 (-13.60 电子伏特*)，所以使基态氢原子电离所需要的能量为 313.6 千卡/克分子，这个值称为氢的

* 原书误作千卡/克分子，已改正——译者注。

电离能。光譜研究提供了大多数元素的原子电离能的数值。

Bohr 在他 1913 年的一系列論文中发展了关于氫原子定態的理論。按照他的理論，电子是沿着圓形軌道繞着质子运动。他假定定態中的角动量必須等于 $n\hbar/2\pi$ ，其中 $n=1, 2, 3, \dots$ 等。在附录 II 中推导出 Bohr 圓形軌道的能值。对于繞着带有 Ze 电荷（对于氫原子 $Z=1$ ，氫离子 He^+ ， $Z=2$ ，等等）的原子核旋轉的电子，Bohr 理論导出各定態能量的表示式为：

$$W = -\frac{2\pi^2 m_e Z^2 e^4}{n^2 \hbar^2} \quad (2.5)$$

Bohr 說明了把已知的电子的质量 m_0 、电子的电荷 e 和 Planck 常数 h 的数值代入 $2\pi^2 m_0 e^4 / \hbar^2$ ，得出的数值正和氫的 Rydberg 常数的实验值相符，因此他的理論立即为其他物理学家所接受。

按照 Bohr 理論，在基态氫原子的圓形軌道上运动的电子，其速度是 $v_0 = 2\pi e^2 / \hbar = 2.18 \times 10^8$ 厘米/秒。在激发中，速度随 n 作反比变化；在类氫离子（如 He^+ 等）中則随 Z 正比地增加。基态氫原子的 Bohr 軌道半徑为 $a_0 = \hbar^2 / 4\pi^2 m_0 e^2$ ，它等于 0.530 埃。各激发态的 Bohr 半徑与 n^2 成正比，即 $n=2$ 时四倍于 a_0 ， $n=3$ 时九倍于 a_0 等等。对于类氫离子，半徑与 Z 成反比。

量子力学发现的結果使这种原子的图画发生了某些改变。按照量子力学，电子在氫原子中的运动是用在第一章介紹过的波函数 ψ 来描述的。氫原子在基态以及各个激发态中的波函数 ψ 的表示式列于附录 III 中。这些波函数是由三个量子数来标明的：主量子数 n ，其数值为 1, 2, \dots 等；角量子数 l ，其数值为 0, 1, 2, \dots , $n-1$ ；磁量子数 m_l ，其数值为 $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, +l$ 。对于氫原子和类氫离子，能量仅由主量子数 n 决定（其他量子数所引起的非常小的能量变更不計在內）。氫原子在 $n=1$ 时的基态是由下列单一組的量子数来描述的： $n=1, l=0, m_l=0$ 。

角量子数 l 是用来量度电子在其軌道上的角动量的。軌道角动量等于 $\sqrt{l(l+1)} \hbar$ 。氫原子中，基态氫原子的电子 ($l=0$) 沒有任何角动量，因而我們对于基态氫原子的看法应和 Bohr 所假

定的有些不同。图 2-3 的左边示出了氢的 Bohr 圆形轨道，电子即在半徑为 a_0 的圆形轨道上运动。这个图象是不够满意的，因为在这样运动情况下原子应该有轨道角动量，但实验已经表明基态氢原子是没有任何轨道角动量的。图 2-3 的右边是椭圆轨道的极端情况，即短轴为零的情况，与这种轨道相应的角动量为零。这个图象代表一种由于质点绕引力中心作经典运动的类型。它相当于把电子描述为从原子核出发，走出距离 $2a_0$ 之后又返回到核的运动。与表示基态氢原子中电子分布的图 1-3 进行比较，可以看出电子是朝着空间的所有方向对核作进出运动，因而形成了原子的球形对称性；而且电子离核的距离并不严格地被限制在小于 $2a_0$ 的范围内。根据量子力学中的 Heisenberg 不确定原理，质点的动量和位置不可能同时被准确地测定，因此我们不应该希望象图 2-3 那样能用确定的轨道来描述基态氢原子中的电子运动；然而这种类型的经典运动相当接近于量子力学对常态氢原子所给出的描述，因而讨论它仍有一定的作用。

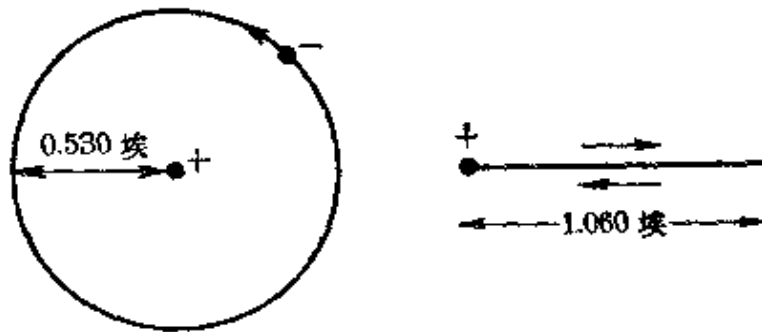


图 2-3 左边示出一个 Bohr 原子的圆形轨道。右边示出一个极为偏心的没有角动量的轨道（线形轨道），这样的描述略为接近于量子力学所描述的基态氢原子的情况

图 2-4 中画出了氢原子在各激发态如 $n=2$, $n=3$ 和 $n=4$ 时的 Bohr 轨道，按量子力学的要求，它们的角动量等于 $\sqrt{l(l+1)} h/2\pi$ 。 $l=0$ 的电子称为 s 电子， $l=1$ 的称为 p 电子，以下依次为 d 、 f 、 g 、 h 、 \dots 等。 s 电子没有任何角动量，而 p 、 d 、 f 、 \dots 等电子则具有依次增大的角动量。

主量子数 n 相同的电子组成一个电子层。 $n=1, 2, 3, 4, 5, \dots$

等的各个电子层分别用符号 K 、 L 、 M 、 N 、 O 、 \dots 标记。化学上特别有用的另一种电子层分类法(分别称为氦层、氖层、氩层等等)将在第 2-7 节中加以讨论。

每一层中只有一个 s 轨道(见附录 III);相应的量子数是 $l=0$, $m_l=0$ 。从 L 层开始,每一层中有三个 p 轨道($l=1$),相应的磁量子数 m_l 的数值是 -1 、 0 和 $+1$ 。同样地, M 层以后每一层中有五个 d 轨道($m_l=-2$ 、 -1 、 0 、 $+1$ 、 $+2$), N 层以后每一层有七个 f 轨道($m_l=-3$ 、 -2 、 -1 、 0 、 $+1$ 、 $+2$ 、 $+3$)。 n 和 l 值都相同的轨道称为属于同一副层。

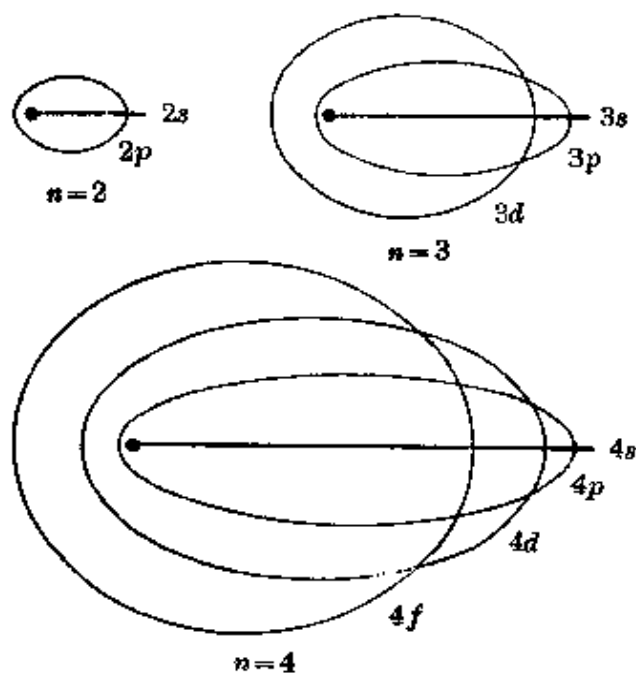


图 2-4 主量子数为 2、3 和 4 的氫原子的 Bohr 轨道。这些轨道是根据量子力学所要求的角动量值来给画的

不同的磁量子数 m_l 值相当于电子的角动量向量在空间的不

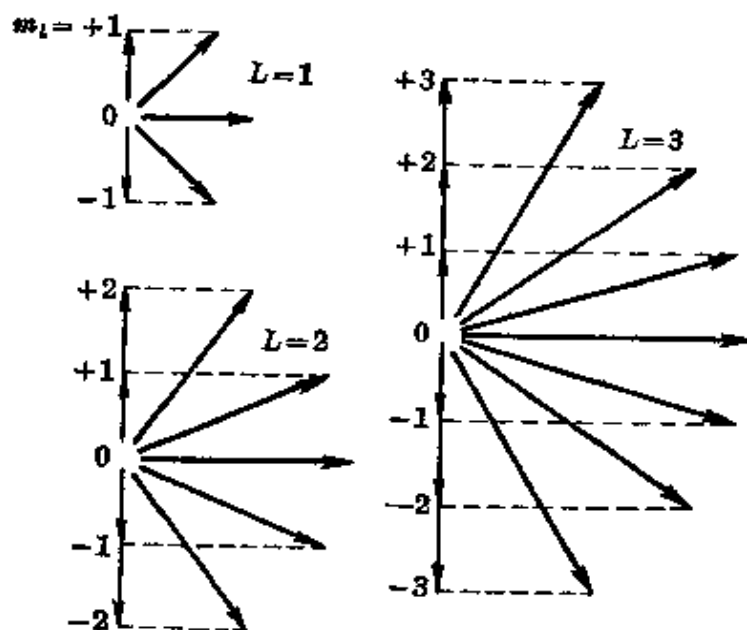


图 2-5 角动量量子数 L 等于 1、2 和 3 时轨道角动量向量的取向

同取向。一个体系的角动量通常用一个向量来表示；例如圆形 Bohr 轨道的角动量向量是朝着垂直于轨道平面的方向，其大小和角动量的大小成正比例。磁量子数 m_l 表示角动量在空间的某一个指定方向、特别是在磁场方向上的分量。图 2-5 中的各个图示出了各个 p 轨道、 d 轨道和 f 轨道的角动量向量和场的方向间的夹角。在每个情况下， $m_l=0$ 都相当于角动量在场的方向上的分量等于零； $m_l=+1$ 时则分量为 $h/2\pi$ ； $m_l=+2$ 时，则分量为 $2h/2\pi$ ，等等。

量子力学所给出的基态氫原子的电子分布函数 ψ^2 已在第一章中简单地讨论过了。其余轨道上的电子分布函数将在下一章中加以讨论。

2-4 碱金属原子的电子结构

基态的锂原子在 K 层有着两个电子，它们的 $n=1$ ，还有一个电子在 L 层的 $2s$ 轨道中。表 2-1 中列出了所有碱金属原子的电子构型；这样的原子在最外层中都有着有一个电子。

表 2-1 碱金属原子的电子构型

原子	Z	电 子 构 型
Li	3	$1s^2 2s$
Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s$
K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$
Rb	37	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s$
Cs	55	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s$
Fr	87	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s$

图 2-6 示出通过锂谱线的分析得出的锂原子的一些能级，可以看到这和氢的能级图有显著的差别：对于氢来说， $2s$ 和 $2p$ 的能级有相同的能量， $3s$ 、 $3p$ 和 $3d$ 也是如此等等；而在锂原子中，这些能级就分裂了，它们既与主量子数有关，也和角量子数 l 有关。

氢的能级也列在上图中的右面， $4f$ 、 $5f$ 和 $6f$ 的能值与氢的非常接近， $3d$ 、 $4d$ 、 \dots 等的能值比氢的略低，对于各 p 态更低了

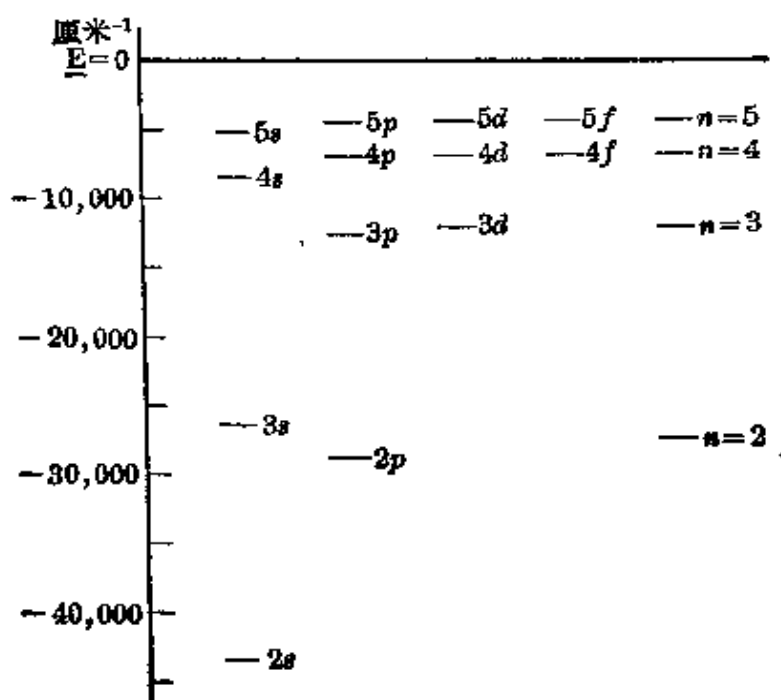


图 2-6 钾原子的能级。符号 $2s$ 等给出一个电子的量子数；另两个电子在 $1s$ 轨道中。最右边是氢的能级

些，对于各 s 态则更低。在量子力学发展以前，Schrödinger 在 1921 年就已对这种情况提出了解释^[8]。这个解释可用图 2-7 和 2-8 表明出来。Schrödinger 建议，锂的内电子层可以用一个均匀分布于适当半径的球面的等效电荷来代替；对锂来说半径约为

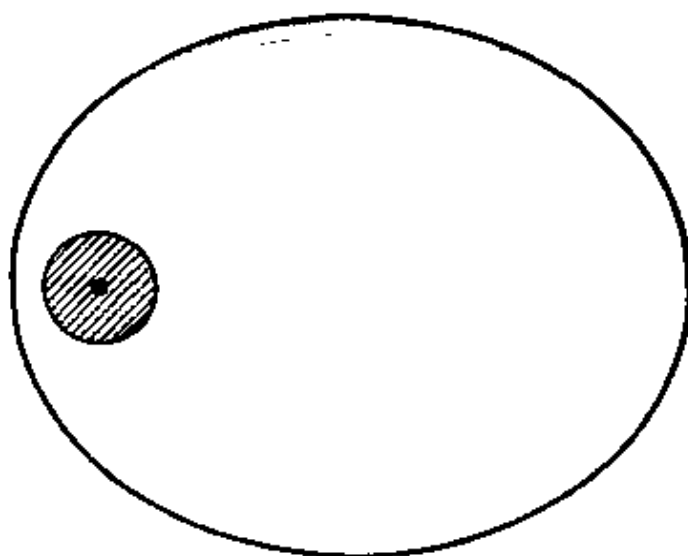


图 2-7 碱金属原子中的非贯穿轨道。那些内层的电子用绕核的阴影区域表示

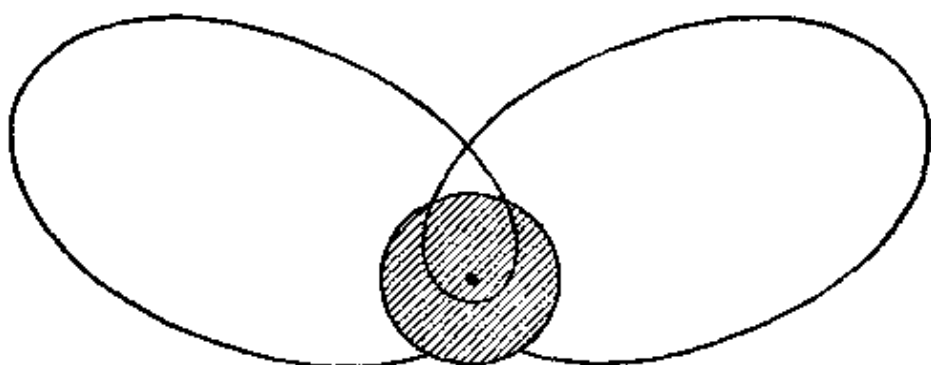


图 2-8 类碱金属原子中的贯穿轨道

0.28 埃。在这一层外面的价电子将在具有电荷 $+3e$ 的核加上具有电荷 $-2e$ 的两个 K 电子的电场（也就是净电荷为 $+e$ 电场）中运动。当电子在 K 层外时，可以预期其运动情况相应于类氩电子。图 2-7 画出了一个这种类型的轨道，它可称为非贯穿轨道。和图 2-4 比较可以看出，激发态锂原子的 f 电子或 d 电子基本上将是非贯穿的；但轨道伸展到核的 s 电子肯定将要穿过 K 层， p 电子也可能在某种程度上会贯穿 K 层。贯穿轨道上的电子（图 2-8）将在运动过程中进入具有电荷 $+3e$ 的核而只有部分在被 K 电子屏蔽的引力场中运动，因而这样的电子大为稳定下来。

近年来，对于锂原子和其他原子的能级进行了许多细致的量子力学计算，所得的结果很好地与实验相符，因而 Schrödinger 波动方程无疑为原子和分子的电子结构提供了一个满意的理论。但是对于含有几个电子的原子和分子来说，要获得可靠的能值，就需要进行工作量非常繁重的计算工作，因此关于原子和分子的电子结构的知识，绝大部分还是来自实验而不是出自理论计算。

l 的选择定则 图 2-6 是通过锂原子光谱的分析得出的锂的能级图。在锂的光谱中观察到的谱线相当于能级图所示出的从一个状态到另一个状态的跃迁。但是被观察到的谱线并不等于各能级的所有可能的组合；相反的，这里只出现量子数 l 的变化是 $+1$ 或 -1 的组合。这个规律称为 l 的选择定则。例如，一个在 p 轨道中的电子可以向能量较低的 s 轨道或 d 轨道跃迁并发射出相应的谱线，但不能向 f 轨道跃迁。

当光通过含有基态鋰原子因而价电子就在 $2s$ 軌道中运动的鋰蒸气时,伴随着輻射能的吸收而发生的跃迁仅限于到 $2p$ 、 $3p$ 、 $4p$ 等能級的跃迁。图 2-6 示出了这些跃迁,它們构成了鋰的吸收光譜。

表 2-2 碱金属原子的电离能

原 子	第一級 电 离 能 (热函)	
	0°K	$298.16^\circ\text{K} (15^\circ\text{C})$
Li	124.21 千卡/克分子	125.79 千卡/克分子
Na	118.48	120.04
K	100.08	101.56
Rb	96.29	97.79
Cs	89.75	91.25

由这种光譜系中譜綫的頻率可以外推得到相应的电离能,应用这个方法已經从光譜数据测定了許多原子和离子的电离能值。表 2-2 中列出了一些碱金属的电离能。

2-5 自旋的电子和譜綫的精細結構

在前面各节所討論的原子模型給簡單的光譜作了相当好的說明,但它还不够完全。例如,对鋰来說,从 $2p$ 状态到 $2s$ 状态的跃迁,从图 2-6 来看是一条单綫(波长为 6707.8 埃),但事实上它是由波长相差 0.15 埃的双重綫組成的。同样,鈉从 $3p$ 到 $3s$ 的跃迁也是双重綫,它是由波长分別为 5889.95 埃和 5895.92 埃的两条譜綫构成;这就是熟知的鈉的双重黄綫,在鈉光灯中可以見到。

这些譜綫和其他一些显示精細結構的譜綫的分裂可用图 2-9 所示的鋰的能級图来解釋。这个图示出了 $2p$ 、 $3p$ 、 $3d$ 等能級都分裂为彼此間略为分开的两个能級,而 $2s$ 、 $3s$ 、 $4s$ 等能級則沒有这种分裂。

能級的这种复杂性,可由每个电子本身具有自轉运动即自旋^[9]的事实得到解釋。每个电子的自旋角动量为 $\sqrt{s(s+1)}h/2\pi$, 这里 s 是自旋量子数,它的值总是 $1/2$ 。这个电子也具有和这种自

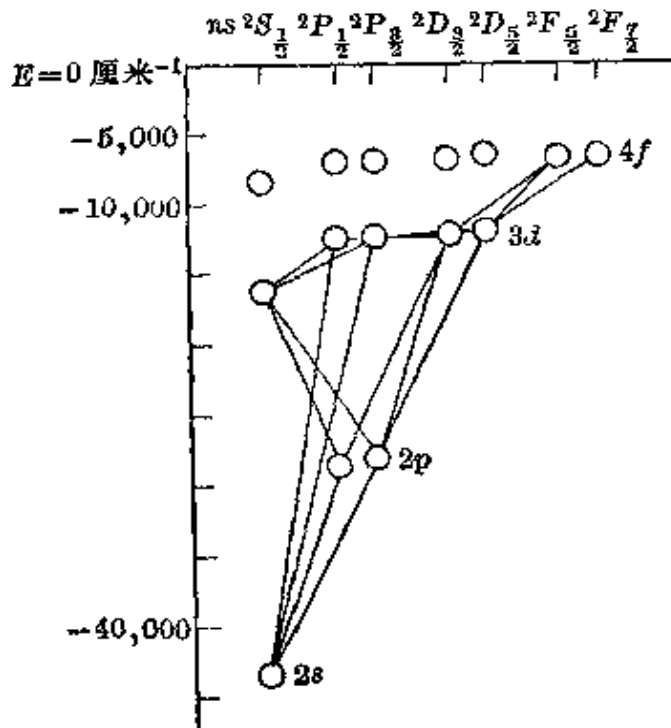


图 2-9 锂原子的能级, 图中示出了双重能级的分裂以及伴随着辐射能吸收或发射的跃迁

旋联系在一起的磁矩; 根据测定电子性质的一些实验表明电子的磁矩是

$$2 \cdot \frac{e}{2m_0c} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

因此电子有如下一些性质:

电荷 $-e = -4.803 \times 10^{-10}$ 静电库伦;

质量 $m_0 = 0.911 \times 10^{-28}$ 克;

角动量 $\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{h}{2\pi} = 0.913 \times 10^{-27}$ 尔格-秒;

磁矩 $\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{m_0c} = 1.608 \times 10^{-20}$ 尔格-高斯⁻¹。

特别值得注意的是电子自旋的磁矩和其自旋角动量之比 ($2e/2m_0c$) 恰好是轨道磁矩 (即电子在轨道上运动时的磁矩) 和其轨道角动量之比 ($e/2m_0c$) 的两倍。

图 2-9 中的那些能级是用所谓 Russell-Saunders 符号表示的。例如锂原子的基态用符号 $2s^2S_{1/2}$ 表示, 符号 2s 是指价电子占

有 $2s$ 轨道。余下的部分 ${}^2S_{1/2}$ 则表示原子中的各种角动量。象 ${}^2S_{1/2}$ 这样的 Russell-Saunders 符号给出这个原子的三个量子数：量子数 S 是表示原子中所有电子总自旋的量子数；量子数 L 是表示原子中所有电子总轨道角动量的量子数；量子数 J 则是代表由于各个电子的自旋运动和轨道运动而产生的原子总角动量的量子数，因而是由 S 和 L 合起来的^[10]。当原子中只有一个价电子时，原子的自旋量子数 S 为 $1/2$ 。在谱项左上角的上标等于 $2S+1$ (当 $S=1/2$ 时,就等于 2)；它表示能级的多重性,相当于量子数 S 在空间取向的不同方式的数目。符号中大写的字母给出轨道角动量量子数的值；字母 S, P, D, F, G, \dots 依次代表 $L=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ 的情况。对于只有一个价电子的原子 (如图 2-9 所表示的各个状态) 而言,大写的字母和用来表示价电子轨道的小写字母是相同的。右下角的下标给出了量子数 J , 也就是表示了自旋角动量和轨道角动量的合成值。

在只有一个价电子的情况下, S 等于 $1/2$, 因而 J 只有两个可能的值, 即 $L + \frac{1}{2}$ 和 $L - \frac{1}{2}$ 。图 2-10 是 ${}^2D_{5/2}$ 和 ${}^2D_{3/2}$ 两个状态中自旋角动量和轨道角动量耦合的向量图。

从观察中发现, 在伴随着光发射或吸收的量子跃迁中, J 值的改变只能是 $+1, 0$ 或 -1 , 这便是 J 的选择法则。图 2-9 示出了由 l 和 J 的选择法则所允许的跃迁。可以看到只有牵涉到 S 状态的跃迁才产生双重谱线, 其余的都是三重线。双重性这个名词并不是指多重谱线中有几条分谱线, 而是指着能级的多重性。图 2-10 中, 谱项符号左上角的 2 字通常读为“双重的”, 因此基态也被说成为双重态, 即使它并不分裂成为两个能级。

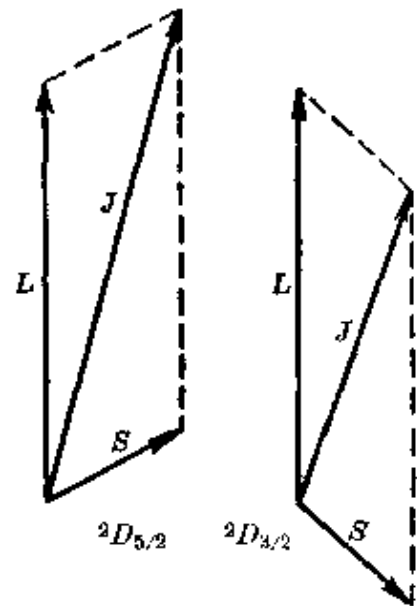


图 2-10 ${}^2D_{5/2}$ 和 ${}^2D_{3/2}$ 状态中通过自旋角动量和轨道角动量的相互作用形成总角动量的示意图

从图中可以看出，电子的自旋运动和轨道运动间的相互作用能并不很大。这个作用能随着元素原子序的增大而迅速增加，对于重原子来说就变得很大。

2-6 多价电子原子的电子结构

含有两个或更多个电子的原子的能量与电子和核的好几种相互作用有关。首先是各个电子和核之间有相互作用，在简化的理论中这些作用引起了和2-4节中所描述的单电子情况相类似的能量项；一般说来，所有这些电子可以说是占有贯穿的轨道的。另外的相互作用是与这些电子的自旋和它们的轨道角动量有联系的。应用光谱学家提出的原子向量模型能够简单地描述原子的定态。在以下各节中，我们将讨论 Russell 和 Saunders 的向量模型^[11]；正如在上节中所提到的那样，在这个模型中，表示各个电子自旋的向量相加而形成由量子数 S 表示的总自旋向量，表示轨道角动量的向量相加而形成由量子数 L 表示的总轨道角动量向量，这两个总向量又相加而形成由量子数 J 表示的原子总角动量向量。现在知道这种描述对于原子序较小的轻原子是很好的；重原子的电子结构通常要复杂得多，虽然还常用 Russell-Saunders 符号来描述它们的定态，但适用于这些符号的规则一般是不能很好地用于重元素的。

让我们看看含有两个 s 电子的原子，这两个 s 电子的主量子数假定是不同的，例如除在 K 层上有两个电子之外，在 $2s$ 轨道和 $3s$ 轨道又各有一个价电子的铍原子。这两个价电子的轨道角动量为零 ($l_1=0, l_2=0$)，因此总的角动量也是零 ($L=0$)。又两个电子的自旋量子数都是 $\frac{1}{2}$ ($s_1 = 1/2, s_2 = 1/2$)，因此每个自旋角动量向量的大小都是 $\sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} \cdot h/2\pi$ 。这样两个向量相加能形成总自旋量子数 S 为 0 和 1 的两个和向量，有如图 2-11 所示。 $S=1$ 的状态通常说成是这两个自旋向量相互平行的状态（在图上看来，它们并不真是平行的，但是在可能允许的范围內尽量接近于平行）；

$S=0$ 的状态则说是反平行的。因为 L 等于零, 所以当 S 等于 0 时原子的总角动量量子数 J 要等于 0, 当 S 等于 1 时则等于 1。

经验表明, 这两个状态在能量上差异很大。这两个电子自旋的磁矩间的相互作用能是很小的, 因此所观察到的能量差不是直接由于自旋-自旋的磁性相互作用所引起的。Heisenberg^[12] 曾经证明, $S=0$ 的状态(称为单重态)和 $S=1$ 的状态(称为三重态)之间的差别是由于共振现象产生的, 这在第一章中已简明地讨论过了。

共振能对原子能量提供贡献的方式与电子自旋的相对取向有关。事实上共振能是电子间静电斥力的结果, 而并非直接的自旋-自旋相互作用, 不过它与自旋的相对取向有关, 所以仍可看成自旋-自旋的相互作用来加以讨论。

现在让我们来讨论铍原子的另一种状态, 其中一个价电子占有 $2p$ 轨道, 另一个则占有 $3p$ 轨道。如图 2-11 所示出的那样, 两个电子自旋可以组合成总自旋 S 等于 0 或 1 的两种情况。 $l_1=1$ 和 $l_2=1$ 的两个轨道矩量, 则可以如图 2-12 所示出的那样按三种方式组合, 得出 $L=0$ (S 状态), $L=1$ (P 状态) 和 $L=2$ (D 状态) 三种不同情况。在这个基础上向量 S 和 L 又可以不同方式组合, 生成了 3D_1 、 3D_2 、 3D_3 、 3P_0 、

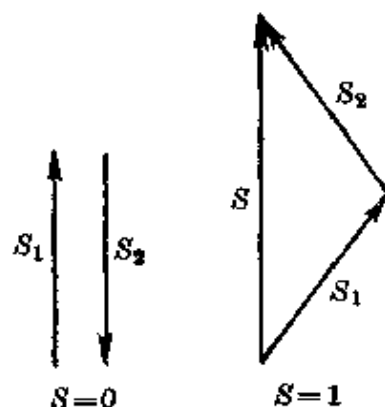


图 2-11 两个电子的自旋角动量向量间的相互作用, 在这个作用中出现总自旋量子数 S 等于 0 和 1 的两种可能情况

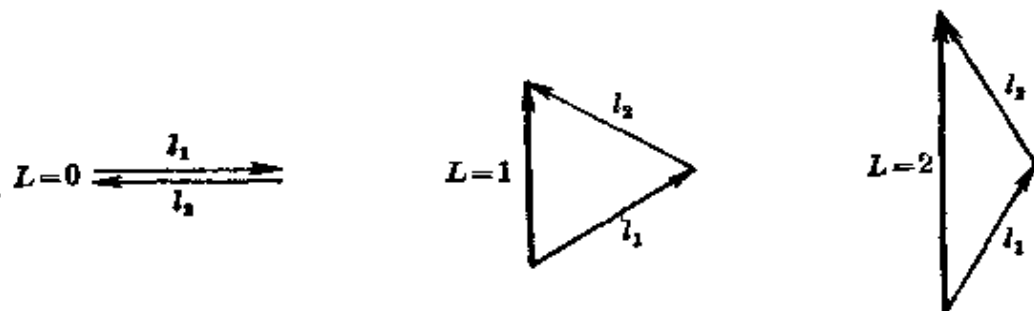


图 2-12 两个 p 电子 ($l_1=1, l_2=1$) 的轨道角动量向量间的相互作用, 在这样的作用中出现总的角动量向量 L 等于 0、1 和 2 的三种可能情况

3P_1 、 3P_2 、 3S_1 、 1D_2 、 1P_1 和 1S_0 等不同状态 (参见图 2-14; 上述各种状态是从右到左排列的)。

在图 2-14 中可看到铍的所有这些状态的能值, 这个能级图是通过它的光谱得出来的; 另外, 它也列出了这两个价电子占有其他轨道时的其他各个能级。在下一节中将介绍 Pauli 不相容原理, 并就这些能级加以讨论。

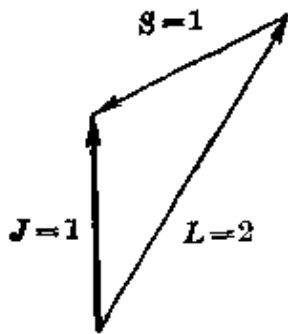


图 2-13 3D_1 状态中角动量向量的排列

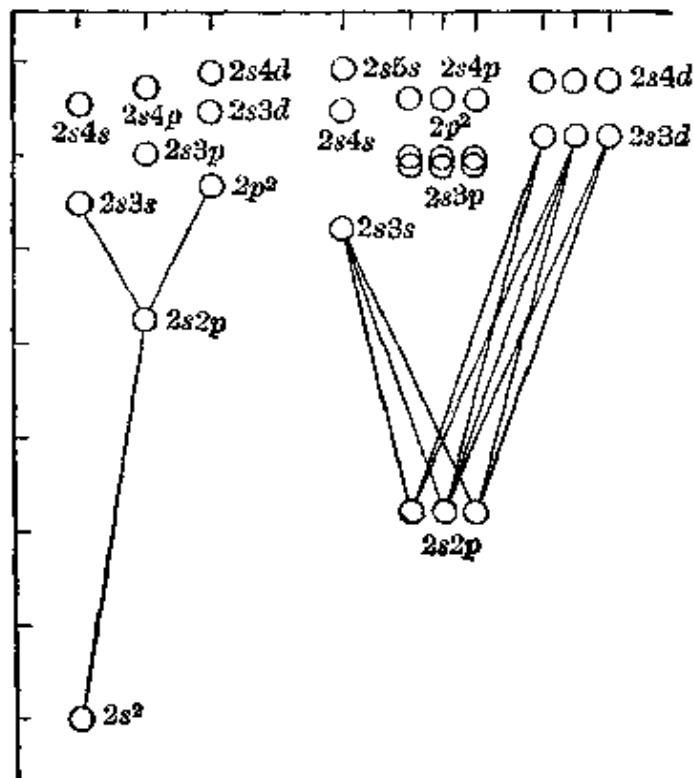


图 2-14 电中性铍原子的能级图

2-7 Pauli 不相容原理和元素周期系

Pauli 在 1925 年发现的不相容原理^[18]不论是在光谱学, 以及物理学和化学的其他方面都是极其重要的一个原理。

让我们考虑把原子放在外加磁场中, 这个外加磁场的强度大到足以使各电子间的所有偶合全部破裂, 因而各个电子都将在磁场中独立取向。这样每个电子的状态可由一组量子数来决定: 对于每一电子我们可以给定轨道的主量子数 n 、角量子数 l 、轨道磁量子数 m_l (这个量子数标记着轨道角动量在场方向上的分量)、自旋量子数 s (对每个电子来说, 它都等于 $1/2$) 和自旋磁量子数 m_s (它可以等于 $+\frac{1}{2}$, 相当于自旋基本上沿着磁场的方向取向;

也可以是一 $\frac{1}{2}$ ，相当于自旋大致沿着磁场的反方向取向)。Pauli 不相容原理就是这样说的：原子中任何两个电子具有整组完全相同量子数的量子状态，是不可能允许原子存在的。

Pauli 不相容原理使元素周期系的主要特点以及如图 2-14 所示的原子能级图立即得到解释。

先看氢原子吧。氢原子中，最稳定的轨道是 $n=1, l=0, m_l=0$ 的 $1s$ 轨道。电中性的氢原子有两个电子，我们要把它们放在 $1s$ 轨道上。前面讨论铍原子时曾经指出，两个 s 电子可以构成 3S_1 和 1S_0 的两个 Russell-Saunders 状态。但是在那里讨论的是一个 $2s$ 电子和一个 $3s$ 电子；这两个电子的主量子数 n 各不相同。对氢原子来说，两个电子都在 $1s$ 轨道中；根据 Pauli 不相容原理，这两个电子的量子数至少要有一个不相同。它们的 n, l 和 m_l 值都是相同的；而且还有相同的自旋量子数，即 $s=1/2$ 。因此它们的 m_s 值不一定不相同，也就是一个电子的值是 $+\frac{1}{2}$ ，另一个电子则是 $-\frac{1}{2}$ 。所以这两个电子的总自旋必定是 0，即在 $1s$ 轨道上

的两个电子只能存在于单重态 1S_0 中。据此，氢原子的基态就是 $1s^2\ ^1S_0$ ；对于 $1s^2$ 这种电子构型，不可能存在其他状态。

锂原子有三个电子， $1s$ 轨道只能容纳两个电子，并且这两个电子的自旋必定相反。在任何原子中这样的两个电子便构成一个满填的 K 层。第三个电子不能不占用外层轨道。下一个最稳定的轨道是 $2s$ 轨道，它深入地贯穿了内电子层，因此比 $2p$ 稳定得多，所以锂原子在基态时的构型是 $1s^2 2s^1\ ^2S_{1/2}$ 。

一般说来，两个自旋相反的电子可以占有一个原子轨道。每个主量子数 n 具有给定值的电子层中都有一个 s 轨道；从 L 层开始，每一层中都有相当于 $m_l = -1, 0$ 和 $+1$ 的三个 p 轨道；从 M 层开始，每一层中都有五个 d 轨道等等。原子中在满填的电子层和副层中所容纳的电子数见于表 2-3 中。必须指出，对这些电子层还有其他命名方式。

表 2-3 电子层的名称

光谱学家采用的名称	化学家采用的名称
$K 1s^2$	氢 $1s^2$
$L 2s^2 2p^6$	氦 $2s^2 2p^6$
$M 3s^2 3p^6 3d^{10}$	氖 $3s^2 3p^6$
$N 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$	氩 $3d^{10} 4s^2 4p^6$
	钾 $4d^{10} 5s^2 5p^6$
	铷 $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
	铯 $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6$

所有原子在基态时的性质都可以用前面各章节中所介绍的原理加以讨论。原子的基态便是具有最低能量的状态。对原子的能量提供主要贡献的是各个电子的能值，这些能值由其所在的轨道来决定。在所有原子中， K 层的 $1s$ 轨道是最稳定的轨道。往下就是 L 层中的 $2s$ 轨道，接着是三个 $2p$ 轨道。后面的电子层相互间略有重迭，这取决于元素的原子序及其电离程度。在 $2p$ 轨道之后

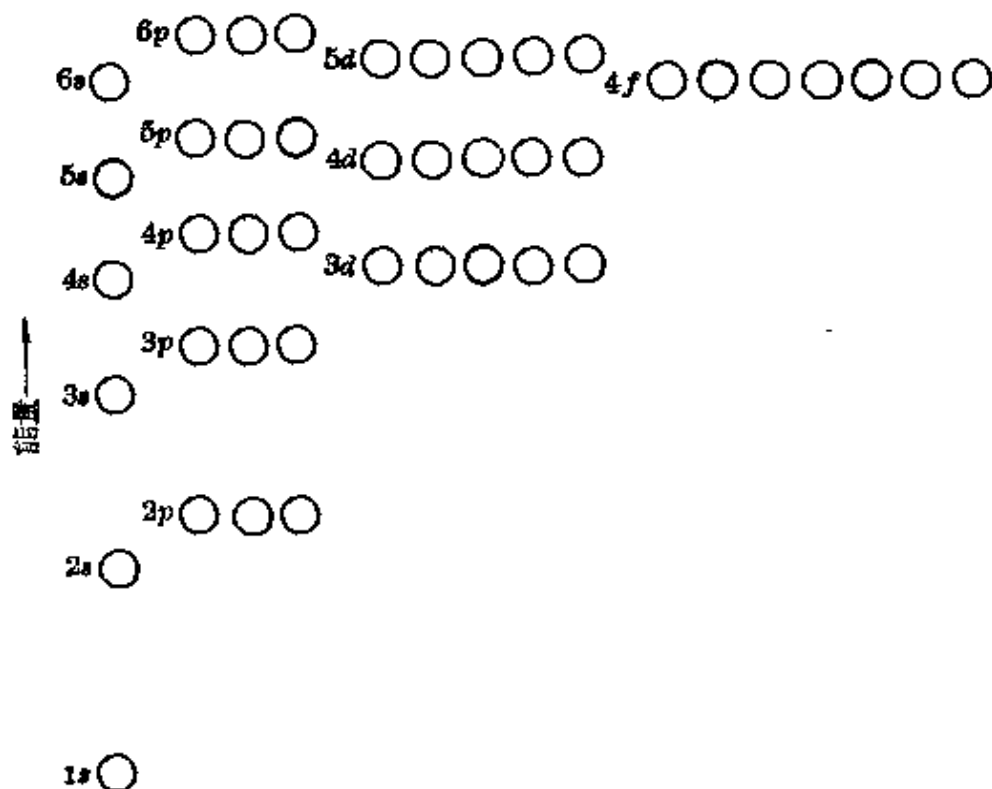


图 2-15 各原子轨道能值的近似序列。最下面的圆圈表示最稳定的轨道 ($1s$)；每个圆圈表示一个原子轨道，它可以容纳一个电子或两个自旋相反的电子

是 $3s$ 軌道最穩定, 隨後是三個 $3p$ 軌道; 但對於輕元素(例如鉀)來說, N 層的 $4s$ 軌道要比 M 層的五個 $3d$ 軌道穩定一些。各軌道的相對穩定性可以用圖 2-15 來相當近似地表示。這個圖只是近似的: 例如原子序為 29 的銅, 它的基態電子構型為 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s$, 其中有十個 $3d$ 電子和一個 $4s$ 電子, 而不象圖 2-15 中所指出的九個 $3d$ 電子和兩個 $4s$ 電子的那樣。

表 2-4 列出了通過光譜測定或者應用理論推測的元素的電子構型及其 Russell-Saunders 譜項符號。必須着重指出, 這些電子構型沒有多大的化學意義, 因為對大多數的原子來說, 存在着能量和基態的能量相差很小的激發態, 而用這樣的一個激發態來描述分子中這個原子的電子結構比用它的基態描述可能更為接近些, 或者, 就象通常遇到的那樣, 分子或晶體中的電子結構一般可用獨立原子的一些低能階狀態的共振雜化體來描述。例如銅的 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2 \ ^2D_{3/2}$ 狀態的能量比基態只高了 $11,202 \text{ 厘米}^{-1}$ (31.9 千卡/克分子)。

前面已經指出, 在 $1s$ 軌道中的兩個電子一定具有相反的自旋, 因此只能生成 1S_0 單重態, 沒有自旋或軌道角動量, 因此也就沒有磁矩。同樣我們也發現: 一個滿填的電子副層, 例如六個電子占滿了三個 $2p$ 軌道時, 也一定生成 $S=0$ 和 $L=0$, 這相當於 Russell-Saunders 譜項符號 1S_0 ; 這種滿填的副層具有球形對稱性, 但沒有磁矩。至於在同一副層中存在着幾個電子的情況, 這時可應用 Pauli 不相容原理來探討它的電子構型問題, 這將在附錄 IV 中加以討論。

同一電子構型(即電子在軌道中有同樣的分布)情況下的各種 Russell-Saunders 狀態的穩定性可用一組通稱為 Hund 法則⁽²⁴⁾的規律來描述。這些規律可敘述如下:

1. 在由給定的電子構型所產生的各個 Russell-Saunders 狀態中, S 值最大的能量最低, 次大的次低, 依次類推; 換句話說, 多重性最大的狀態最穩定。
2. 在具有給定的 S 值的各個譜項中, L 值最大的能量最低。
3. 在具有給定的 S 和 L 值的各個狀態中, 對於副層中電子數少於滿填的

表2-4 各原子在其基态时的电子构型

	氦 1s	氖 2s 2p	氩 3s 3p	氪 3d 4s 4p	氙 4d 5s 5p	氡 4f 5d 6s 6p	超 5f 6d 7s 7p	谱项符号
H	1							$2S_{1/2}$
He	2							$1S_0$
Li	2	1						$2S_{1/2}$
Be	2	2						$1S_0$
B	2	2	1					$2P_{1/2}$
C	2	2	2					$3P_0$
N	2	2	3					$4S_{3/2}$
O	2	2	4					$3P_2$
F	2	2	5					$2P_{3/2}$
Ne	2	2	6					$1S_0$
Na			1					$2S_{1/2}$
Mg			2					$1S_0$
Al		10	2	1				$2P_{1/2}$
Si			2	2				$3P_0$
P		氖原子实	2	3				$4S_{3/2}$
S			2	4				$3P_2$
Cl			2	5				$2P_{3/2}$
Ar	2	2	6	2	6			$1S_0$
K				1				$2S_{1/2}$
Ca				2				$1S_0$
Sc				1	2			$2D_{3/2}$
Ti				2	2			$3F_2$
V				3	2			$4F_{3/2}$
Cr				5	1			$7S_2$
Mn				5	2			$6S_{5/2}$
Fe		18		6	2			$5D_4$
Co				7	2			$4F_{3/2}$
Ni		氖原子实		8	2			$3F_4$
Cu				10	1			$2S_{1/2}$
Zn				10	2			$1S_0$
Ga				10	2	1		$3P_{1/2}$
Ge				10	2	2		$3P_0$
As				10	2	3		$4S_{3/2}$
Se				10	2	4		$3P_2$
Br				10	2	5		$2P_{3/2}$
Kr	2	2	6	2	6	10	2	$1S_0$
Rb						1		$2S_{1/2}$
Sr						2		$1S_0$
Y						1	2	$2D_{3/2}$
Zr			36			2	2	$3F_2$
Nb						4	1	$6D_{1/2}$
Mo			氖原子实			5	1	$7S_4$
Tc						5	2	$6S_{5/2}$
Ru						7	1	$5F_6$
Rh						8	1	$4F_{3/2}$

(續表)

		氦		氖		氩		氙		超 氙		譜号符号				
		1s	2s 2p	3s 3p	3d 4s 4p	4d 5s 5p	4f 5d 6s 6p	5f 6d 7s 7p								
Kr	36	2	2 6	2 6	10 2 6											
Pd	46	36 氬原子实				10						$1S_0$				
Ag	47					10 1							$2S_{1/2}$	$1S_0$		
Cd	48					10 2							$2P_{1,2}$	$3P_0$		
In	49					10 2 1							$4S_{3/2}$	$3P_2$		
Sn	50					10 2 2							$2P_{3/2}$			
Sb	51					10 2 3										
Te	52					10 2 4										
I	53					10 2 5										
Xe	54	2	2 6	2 6	10 2 6	10 2 6					$1S_0$					
Os	55	36 氬原子实							1			$2S_{1,2}$	$1S_0$			
Ba	56											2				
La	57											1 2			$2D_{3/2}$	$3H_4$
Ce	58										1 1 2				$4K_{11/2}$	$5L_6$
Pr	59										2 1 2				$6L_{9,2}$	$7K_4$
Nd	60										3 1 2				$8H_{9,2}$	$9D_2$
Pm	61										4 1 2				$8H_{17,2}$	$1K_{10}$
Sm	62										5 1 2				$6K_{19,2}$	$5L_{10}$
Eu	63										6 1 2				$4K_{1,2}$	$3H_6$
Gd	64										7 1 2				$2D_{3/2}$	$3F_2$
Tb	65										8 1 2				$4F_{3,2}$	$5D_0$
Dy	66										9 1 2				$6S_{5/2}$	$5D_4$
Ho	67										10 1 2				$4F_{9/2}$	$3D_3$
Er	68										11 1 2				$2S_{1/2}$	$1S_0$
Tm	69										12 1 2				$2P_{1,2}$	$3P_0$
Yb	70										13 1 2				$4S_{3/2}$	$3P_2$
Lu	71										14 1 2				$2P_{3/2}$	
Hf	72										14 2 2					
Ta	73										14 3 2					
W	74										14 4 2					
Re	75						14 5 2									
Os	76						14 6 2									
Ir	77						14 7 2									
Pt	78						14 9 1									
Au	79						14 10 1									
Hg	80						14 10 2									
Tl	81						14 10 2 1									
Pb	82						14 10 2 2									
Bi	83						14 10 2 3									
Po	84						14 10 2 4									
At	85						14 10 2 5									
Rn	86	2	2 6	2 6	10 2 6	10 2 6	14 10 2 6					$1S_0$				
Fr	87	36 氬原子实								1		$2S_{1/2}$	$1S_0$			
Ra	88												2			
Ac	89												1 2		$2D_{3,2}$	$3F_2$
Th	90												2 3		$4F_{3,2}$	$5D_0$
Pa	91												3 2			
U	92												4 2			
超氙	118	2	2 6	2 6	10 2 6	10 2 6	14 10 2 6	14 10 2 6				$1S_0$				

一半的构型来说, J 值最小的通常是最稳定; 而对于副层中电子数多于填满的一半的构型来说, J 值最大的最稳定。第一类 (即 J 值最小时为最稳定) 的多重态称为正常的多重态, 而第二类则称为反常多重态。

这些法则的应用可以碳原子和氧原子为例来加以说明。它们最稳定的光谱状态列于图 2-16 和 2-17 中。碳的稳定电子构型是 $1s^2 2s^2 2p^2$, 它生成 1S 、 3P 和 1D 等 Russell-Saunders 状态。对氧来说, 稳定的构型是 $1s^2 2s^2 2p^4$, 它给出同样的一组 Russell-Saunders 状态。(必须注意, 由一个填满副层中缺少 x 个电子的构型和另一个在同一副层中占据着 x 个电子的构型, 将会生成相同的一组 Russell-Saunders 状态。) 正象在图 2-16 中所看到的那样, 对上述两种原子来说都是 3P 状态最稳定, 其次是 1D , 再次是 1S , 这是和头两条 Hund 法则一致的。碳在 $2p$ 副层 (它可以装满六个电子) 有两个电子, 按照第三条法则是 J 值最小的最稳定, 因此它是正常多重态; 而氧有四个 $2p$ 电子, 应该生成反常多重态。从图中

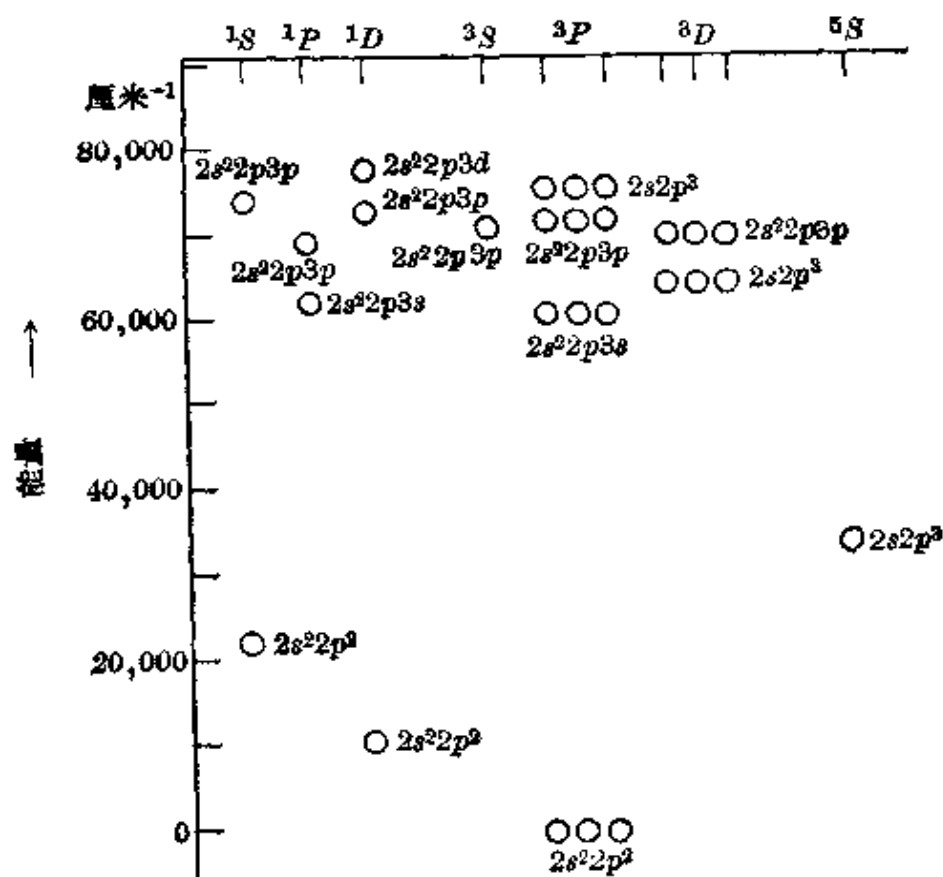


图 2-16 电中性碳原子的能级图

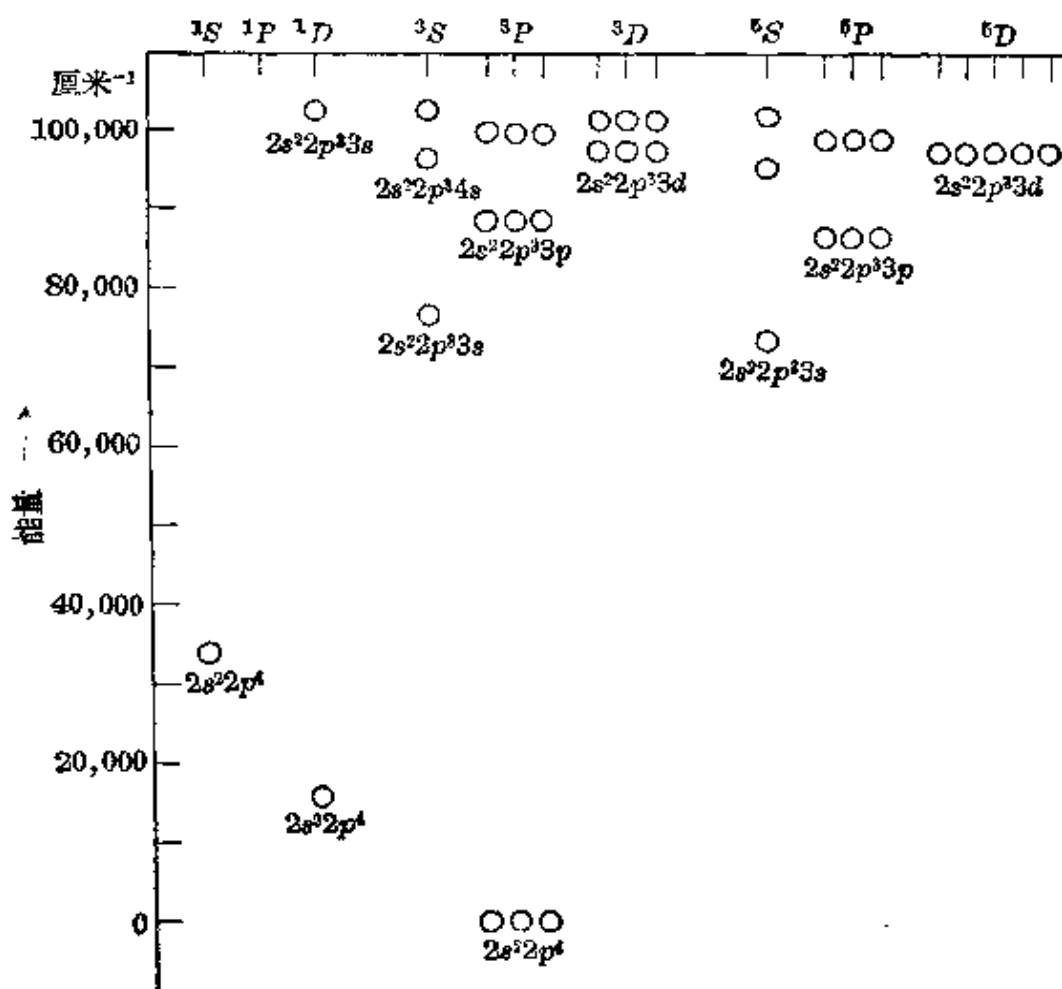


图 2-17 电中性氧原子的能级图

可以看出,这些法则和光谱学观察的结果是相符的。

就图 2-15 所示的能级图和图 2-18 所示的周期表加以比较,可以看出原子的电子结构和元素的周期系之间的联系。每种惰性气体在其最外电子层中有八个电子,即两个 s 电子和六个 p 电子。这种电子构型具有特殊的稳定性。把十个电子引入五个 $3d$ 轨道和五个 $4d$ 轨道,另外引入八个电子来形成相应的惰性气体原子的外电子层中,这样就分别形成第一长周期和第二长周期。第一更长周期是在添加 18 个电子到 $5d$, $6s$ 和 $6p$ 轨道以后,又引进 14 个电子到七个 $4f$ 轨道形成的。已经发现的或制备出的最重的元素是在第二个更长周期中,这里电子占有了 $5f$, $6d$, $7s$ 和 $7p$ 等轨道。

把 Schrödinger 波方程看成是元素周期系的基础,这样看法的确切程度可用按 Thomas-Fermi-Dirac 方法^[15]求波方程的近似

		H 1							He 2										
O		I	II	III	IV	V	VI	VII	O										
He	2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	10									
Ne	10	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	18									
O	A	I(a)	II(e)	III(a)	IV(a)	V(a)	VI(a)	VII(a)	VIII	IX(b)	X(b)	XI(b)	XII(b)	XIII(b)	XIV(b)	XV(b)	XVI(b)	XVII(b)	XVIII(b)
Ar	18	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Kr	36	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Xe	54	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Rn	86	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv		
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	

* 稀土金属
** 锕系金属

图 2-18 元素周期系

解而获得的电子能值来说明问题。目前多电子原子的波方程的最优近似解方法是 Hartree-Fock 的自洽场法^[16]。不过这个方法是非常复杂, 还只能用于少数原子, 而不能作为讨论所有元素的基础。Thomas-Fermi-Dirac 的统计原子位能法^[17]可以有系统地加以应用, 图 2-19 所示的曲线就是用此方法得到的^[18]。每条曲线表示着在球形场的轨道 (1s、2s、2p 等等) 中电子的能量和电中性原子的原子序 (从 1~100) 间的函数关系。

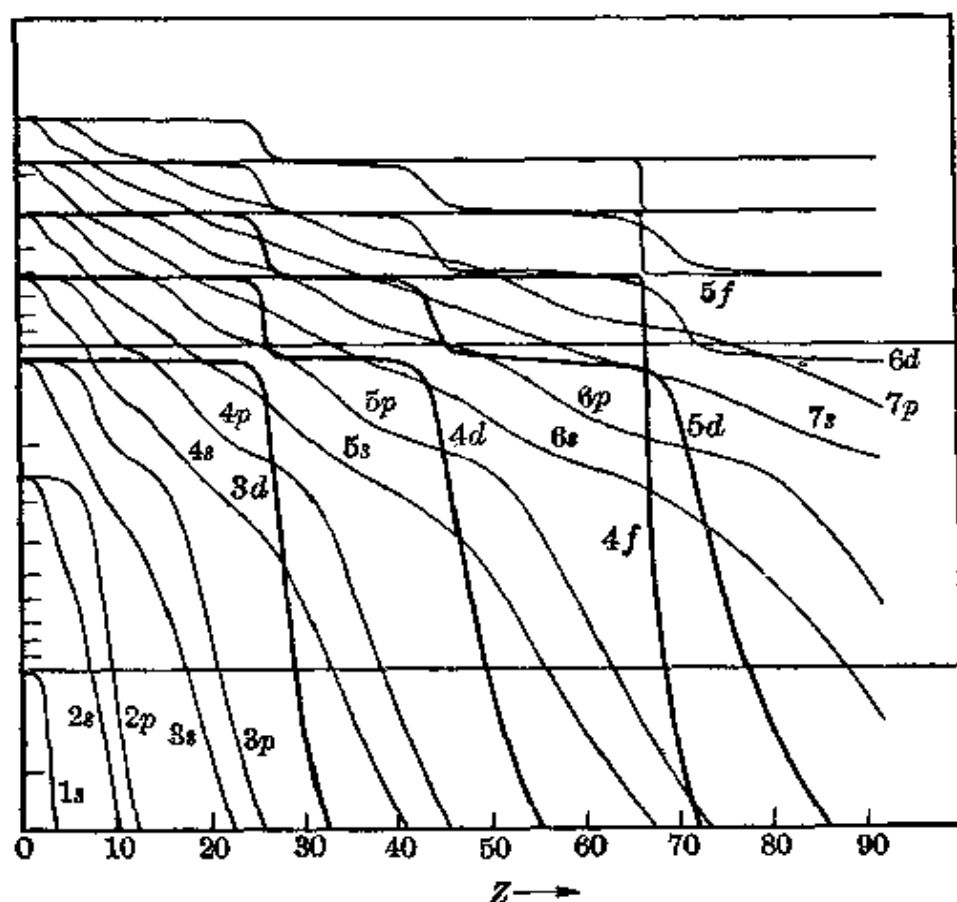


图 2-19 表示电子能量与原子序的函数关系的曲线。这些曲线是应用 Thomas-Fermi-Dirac 方法求波方程的近似解而获得的

周期系以及表 2-4 示出的电子分布序列的主要特点都可从这些曲线获得解释。从图中可看到, 对于原子序小于 27 的元素, 3d 电子没有 4p 或 4s 电子稳定; 在 $Z=28$ 时 3d 的曲线穿越过 4p 曲线。事实上, 3d 和 4p 的交点应当发生在 $Z=21$ 附近。同样的, 在 $Z=45$ 处的 4d 和 5p 的交点事实上应该出现在 39 或 40 处, 即在第二列过渡金属组的开始; 在 67 处的 4f 和 6p 的交点应该是在

57 处,即稀土金属组开始的时候,图 2-19 中曲线的形状看来基本上是正确的,但由于波方程近似解所给出的 d 和 f 电子稳定性迅速增加时的原子序总是过大了一些(对 d 轨道而言大 6 个单位左

表 2 5 元素的第一和第二电离能^a

Z		I_1	I_2	Z		I_1	I_2
1	H	313.4 ^a		39	Y	147	282
2	He	506.7	1254.2	40	Zr	158	303
3	Li	124.3	1743.2	41	Nb	159	330
4	Be	214.9	419.7	42	Mo	164	372
5	B	191.2	579.8	43	Tc	163	352
6	C	259.5	561.9	44	Ru	169.8	386.4
7	N	335	682.2	45	Rh	172	417
8	O	313.8	809.3	46	Pd	192	448
9	F	401.5	806	47	Sg	174.6	495
10	Ne	497.0	947	48	Cd	207.3	389.7
11	Na	118.4	1090	49	In	133.4	434.8
12	Mg	176.2	348.5	50	Sn	169.3	337.2
13	Al	137.9	433.9	51	Sb	199.2	380.4
14	Si	187.0	377	52	Te	208	429
15	P	241.7	455	53	I	241.0	440.0
16	S	238.8	539	54	Xe	279.6	488.7
17	Cl	300	548.7	55	Cs	89.7	578.6
18	Ar	363.2	636.7	56	Ba	120.1	230.6
19	K	100.0	733.3	57	La	129	263
20	Ca	140.9	273.6				
21	Sc	151	295	72	Hf	160	343
22	Ti	157	313	73	Ta	182	373
23	V	153	338	74	W	184	408
24	Cr	155.9	380.1	75	Re	181	383
25	Mn	171.3	360.5	76	Os	200	390
26	Fe	181	373	77	Ir	210	
27	Co	187	393	78	Pt	210	427.9
28	Ni	176.0	418.4	79	Au	213	473
29	Cu	178.1	467.7	80	Hg	240	432.3
30	Zn	216.5	414.0	81	Tl	140.8	470.7
31	Ga	138	473	82	Pb	170.9	346.4
32	Ge	182	367	83	Bi	168.0	384.5
33	As	226	429	84	Po	194	—
34	Se	225	495.6	85	At	—	—
35	Br	272.9	497.9	86	Rn	247.7	—
36	Kr	322.6	566.2	87	Fr	—	—
37	Rb	96.3	634.0	88	Ra	121.7	233.8
38	Sr	131.2	254.2	89	Ac	160	280

^a 这些数值以千卡/克分子为单位。这些数值是根据 C. E. Moore 的 *Atomic Energy Levels as Derived from the Analysis of Optical Spectra* (根据光学光谱分析推导出来的原子能级) (Circular of the National Bureau of Standards 467, Government Printing Office, Washington, D. C. 1949~1958 vol. III) 的电离势乘以从电子伏转变为千卡/克分子的转换因子 23. 053 而得的。

右, $4f$ 大 10 个单位左右; 可能 $5f$ 也是如此, 它大致应该在 $Z=93$ 处显示稳定性的增加)。由光谱法测得的元素的第一和第二电离能值列于表 2-5 中。

2-8 Zeeman 效应与原子和单原子离子的磁学性质

1896 年荷兰物理学家 P. Zeeman 发现: 对发射辐射的原子加上外加磁场, 一般能使光谱谱线分裂成几条分线。在某些情况下, 这种分裂属于简单的类型, 即 H. A. Lorentz 指出可用经典理论给予解释的类型; 这种现象就称为正常 Zeeman 效应。但一般说来, 这种分裂却较为复杂; 这便是反常 Zeeman 效应。反常 Zeeman 效应是因为原子具有两种不同的角动量, 因而附着着两种不同的磁矩所造成的。这两种角动量, 一个是由于电子绕核的轨道运动所产生的角动量, 另一方面是由于电子自旋所产生的角动量。只有在自旋对原子的角动量及其磁矩没有贡献时才会出现正常 Zeeman 效应。

按照 Larmor 的经典力学理论, 在略去磁场 H 的高于一次的高次项作用不计时, 外加磁场于一个原子所产生的效应是在绕磁场方向上另加了一个旋转作用。这个旋转作用称为 Larmor 进动。这个进动的角速度 ω 等于场强 H 和磁矩与角动量之比值的乘积:

$$\omega = Hge/2m_0c$$

在这个方程中所引进的符号 g 称为 g -因子, 或称为 Landé g -因子, 因为是 A. Landé 引进来的。对于电子的轨道运动而言, g -因子的值为 1, 即磁矩和角动量之比值为 $e/2m_0c$ 。但对于电子的自旋而言, g -因子的数值则为 2。 g -因子的这些数值不能用任何简单的方式加以解释; 它必须认为是电子的一部分本质。

当原子的角动量完全来自各电子的轨道运动时, g -因子的值为 1; 而当完全来自电子的自旋时, g -因子的值则为 2。例如氦原子的基态为 $^4S_{3/2}$, 因而它的 g -因子是 2。

在一般情况下, g -因子既不等于 1 也不等于 2, 而是等于一些其他的数值。当原子的电子态极为接近于 Russell-Saunders 偶合方式时, g -因子的值可用简单的方法来计算。原子的总角动量向量是表示原子中所有电子的轨道角动量的向量与表示所有电子的自旋角动量的向量之和。这三个向量的大小分别是 $\sqrt{J(J+1)}$ 、 $\sqrt{L(L+1)}$ 和 $\sqrt{S(S+1)}$ 。轨道角动量向量与自旋角动量向量之间以及它们与合成的总角动量向量之间的夹角余弦可以通过这些向量的大小进行计算, 同时总的磁矩也可以通过求出轨道磁矩(此时用 $g=1$)和自旋磁矩(此时用 $g=2$)在沿着总角动量向量方向上的分量和计算出来, 根据这样计算, g 的数值可用如下的方程表示出来:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

g 的值列于附录的表 IV-3 中。

磁矩的现代单位为 $he/4\pi m_0 c$, 这个单位称为 Bohr 磁子, 它的数值是 0.9273×10^{-20} 尔格-高斯⁻¹。总角动量量子数为 J 的原子, 它的磁矩用 Bohr 磁子单位表示时是 $g\sqrt{J(J+1)}$ 。当原子在磁场中时, 它的角动量向量对磁场的取向是: 角动量沿磁场方向的分量是由量子数 M 决定的, 其数值为 $Mh/2\pi$ 。当以 Bohr 磁子为单位时, 磁矩在磁场方向上的分量就等于 Mg , 因而原子在磁场中所获得的磁能就等于这个分量和场强的乘积。因此在磁场中能级被分裂成 $(2J+1)$ 个等距离的子能级, 相当于 M 所能具有的 $(2J+1)$ 个数值。通过谱线 Zeeman 分裂实验观测值的分析, 就可分别计算出每条谱线的高能态和低能态的 g 值。

例如符号为 $4d^{10}5s^2S_{1/2}$ 的电中性基态银原子, g -因子的观测值为 1.998; 头两个激发态 $4d^{10}5p^2P_{1/2}$ 和 $^2P_{3/2}$ 的 g 值则分别是 0.666 和 1.330。这三个状态的 g 的理论值分别是 2.000、0.667 和 1.333, 和实验值非常符合, 因而可以断定这些状态的谱项是给得正确的。

杂化的原子状态 就许多原子状态来说, 观测到的性质并不

十分符合于单一的 Russell-Saunders 结构。例如电中性锡原子的四个最稳定的状态如下：

构型	符号	J	能值	g 观察值	g 计算值
$5s^25p^2$	3P	0	0.0	—	—
		1	1691.8	1.502	1.500
		2	3427.7	1.452	1.500
$5s^25p^2$	1D	2	8613.0	1.052	1.000

不难看出, g 的观察值和计算值之间的符合在 3P_1 状态是很好的, 但对 3P_2 和 1D_2 两个状态则很差。这种 g -因子不符合的情况意味着这些状态并不接近于由 Russell-Saunders 符号所描述的结构。例如在 3P 状态中轨道角动量向量和自旋角动量向量大小是相同的, 所以它的 g -因子必定等于 1.500, 即轨道值和自旋值的平均值。观察到的 g -因子却略为小些, 这一事实可以简单地给予如下的解释。对于原子来说, 量子数 J 是个严格正确的量子数, 但量子数 S 和 L 则不是那么严格正确的; 实际上 S 和 L 不过相当于某种类型的相互作用, 即各个电子的轨道角动量和自旋角动量分别进行偶合, 这样的偶合方式显然只是原子中电子间相互作用的许多不同偶合方式中的一种极端情况。不过我们不妨继续用 Russell-Saunders 结构来描述这两个 $J=2$ 的状态。可以说 $g=1.452$ 的状态是 3P_2 和 1D_2 两个结构的杂化态, 其中前一个结构的贡献较大而第二个的较小; 从 g -因子的数值所指出的近似情况来看, 我们也许可以说这种状态大约是相当于含有 90% 的 3P_2 性质和 10% 1D_2 性质的杂化态。同样, $J=2$ 而 g 的观测值为 1.052 的第二个状态的结构可以认为是 1D_2 约为 90% 和 3P_2 约为 10% 的杂化态。

把这样两个状态描述成 3P_2 和 1D_2 两个状态的共振杂化态是有其任意性成分的, 但是有其用处, 因为对于许多原子状态来说, Russell-Saunders 结构相当接近于实际的性质, 而对于那些不能用单一的 Russell-Saunders 结构来满意地描述其观察到的性质的状态, 继续使用这样的结构来描述还是比较方便的。

甚至电子构型也只代表理想化的情况, 用它表示某些原子状

态也是不一定满意的。例如电中性的铁原子通常是将 $5d^66s^2$ 描述为它的最稳定的电子构型。由这种构型所确定的最低的状态的 Russell-Saunders 符号为 5D , J 值分别为 4、3、2、1 和 0。前四个状态的 g 因子的观测值在 1.44~1.47 之间, 这和理论值 1.500 有一定的偏离。较为稳定的而且可能参与杂化的状态是具有相同 J 值而构型为 $5d^76s$ 的状态。我们可以说, 电中性铁原子的最稳定状态可用杂化的构型来描述, 其中 $5d^66s^2$ 构型有较大的贡献, 而 $5d^76s$ 构型的贡献则较小。

这种类型的杂化状态可以由具有相同 J 值和相同宇称性的一些结构来结合。构型的宇称性, 在 l 值为奇数(例如 p 、 f 等等)的轨道上有偶数个电子的时候规定为偶数, 在 l 值为奇数的轨道上有奇数个电子的时候则规定为奇数。在光谱项的表中, 常在状态符号的上角标以记号“ o ”以表示奇数的宇称性。在上述的电中性铁的例子中所讨论的两个构型都具有偶数字称性。

2-9 关于共价键形成的形式规则

价键的量子力学处理是由 Heitler、London、Born、Weyl、Slater 和其他一些研究者所发展起来的。处理的形式结果可以简述如下: 原子可以利用一个稳定的轨道生成一个电子对键。这个键是属于以前介绍过的氢分子那样的类型, 它的稳定性也是由于同样的共振现象所产生的。换句话说, 要形成一个电子对键, 需要有两个自旋相反的电子, 而且这两个键合原子各有一个稳定的轨道。

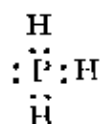
氢原子只有一个稳定的轨道 ($1s$), 所以只能形成一个共价键; 有人曾经为氢键 (参见第十二章) 提出氢具有两个共价的结构, 肯定是不能接受的^[49]。

碳原子、氮原子以及其他第一周期的原子只能使用 L 层的四个轨道来生成四个共价键; 这种限制为 Lewis 和 Langmuir 所假定八隅体的重要性提供了主要的论证。

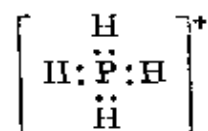
量子力学的处理也引出这样的结论, 即一般来说, 在分子内每形成一个电子对键总是使分子更为稳定。因此分子的最稳定的电

子结构是其中每个原子的所有稳定轨道或者用于成键或者为未共享电子对所占有。一般说来,含有第一周期原子的分子,其稳定的电子结构将是所有四个 L 层轨道都被用上了;其中电子对的共享总是在电子个数能够允许的条件下达达到尽可能多的地步^[20]。例如象 $\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}$ 这样的电子结构中,每个氮原子在其最外层只有六个电子,占有它的三个 L 层轨道;这样的结构总不如 $\text{:N}::\text{N:}$ 的结构稳定,在后者的情况下,所有的 L 层轨道都用上了^[21]。

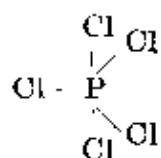
因为 $3s$ 和 $3p$ 轨道较 $3d$ 轨道稳定,所以八隅体对于第二周期的原子依然有一定程度的意义。例如在磷化氢这样一个分子的结构中



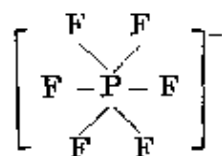
三个 M 层轨道用于成键,另一个轨道则被未共享电子对所占据。在磷离子中



四个 M 轨道都用于成键,但 M 层中的五个 $3d$ 轨道则未被用于成键。另一方面,五氯化磷的结构可以写成



这时除了 $3s$ 和 $3p$ 轨道以外,还用上了一个 $3d$ 轨道(或者是 $4s$ 轨道),而在六氟化磷离子中,为要形成六个共价键



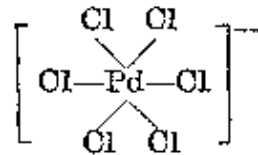
就还需要用两个额外的轨道。

使用 M 层的轨道,最多可以形成九个共价键。但是这个限度

并没有多大意义,因为在本书后面讨论的其他因素,将对与中心原子相键合的原子个数提供更为严格的限制^[1,2]。

对于第三周期的原子,还有那些过渡元素以外的更重的原子,八隅体规则仍然具有一定程度的意义。例如我们可以确定砷化氢和锑化氢具有类似于磷化氢的结构,那就是使用中心原子的价电子层上的四个 s 和 p 轨道来成键的。

对于过渡元素,在形成共价键时,常常是既使用价电子层上的 s 和 p 轨道,也使用了恰在价电子层之内的某些 d 轨道。例如六氯化钯离子的结构可以写作:



这里钯和围绕它的六个氯原子形成六个共价键。这时在钯原子上,除了六个键合的电子对以外,还有 42 个电子。这些电子成对地占据着 $1s$ 、 $2s$,三个 $2p$ 、 $3s$,三个 $3p$,五个 $3d$ 、 $4s$,三个 $4p$ 和三个 $4d$ 轨道。这六个键的形成是用了余下的两个 $4d$ 轨道、 $5s$ 轨道和三个 $5p$ 轨道。在以后几章将详细地讨论在成键时原子轨道的选择和使用。

参考文献和注

[1] 所谓“朝紫色方向”是指朝着光的频率较高(即波长较短)的方向变化,而“朝红色方向”则意味着朝频率较低的方向变化。

[2] N. Bohr, *Phil. Mag.* **26**, 1, 476, 857 (1913).

[3] M. Planck, *Ann. Physik* **4**, 553 (1901).

[4] A. Einstein, *Ann. Physik* **22**, 180 (1907).

[5] J. R. Rydberg, *K. Svenska Akad. Handl.* **1889**, 23.

[6] C. P. Snyder, *Astrophys. J.* **14**, 179 (1901). 这是 Snyder 发表的唯一的一篇论文。

[7] J. J. Balmer, *Wied. Ann.* **25**, 80 (1885).

[8] E. Schrödinger, *Z. Physik* **4**, 347 (1921).

[9] G. E. Uhlenbeck and S. Goudsmit, *Naturwissenschaften* **13**, 953 (1925); *Nature* **117**, 264 (1926).

[10] 注意大写的符号 S 有两种用法(它被用来表示自旋量子数,也被用来表示 $L=0$); 这种用法一般不会引起混淆。

[11] Russell-Saunders 偶合方式是 H. N. Russell 和 F. A. Saunders 发现的 (*Astrophys. J.* **61**, 38 (1925)).

[12] W. Heisenberg, *Z. Physik* **38**, 411 (1926); **39**, 499 (1926); **41**, 239 (1927). 这样的共振现象也独立地为 P. A. M. Dirac 所发现: *Proc. Roy. Soc. London* **A112**, 661 [1926]. 关于这现象的詳細討論, 可参閱量子力学的书籍, 例如 *Introduction to Quantum Mechanics* (“量子力学导論”) 或 G. W. Wheland, *The Theory of Resonance and Its Application to Organic Chemistry* (“共振理論及其在有机化学中的应用”) (John Wiley and Sons, New York, 1955).

[13] W. Pauli, *Z. Physik* **31**, 765 (1925).

[14] F. Hund, *Z. Physik* **33**, 345 (1925).

[15] R. Latter, *Phys. Rev.* **99**, 510 (1955).

[16] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928); V. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930).

[17] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23**, 542 (1927); E. Fermi, *Atti accad. nazl. Lincei* **6**, 602 (1927); **7**, 342, 726 (1928); P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).

[18] Latter, loc. cit. [15].

[19] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **14**, 359 (1928).

[20] I. Langmuir (*J. A. C. S.* **41**, 868, 1919) 曾經提出一些簡單的代数方程來計算具有滿占八隅體和其他滿填電子層的結構中共享電子的個數。這些方程通常並不必要, 因為只要取得不多的經驗即能寫出所需的電子式。

[21] 結構 $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}:\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}:$ 和 $:\text{N}:::\text{N}:$ 在穩定性上的差別就是單鍵和叁鍵的鍵能之差。後者要比前者大 146* 千卡/克分子。從未飽和物質的化學性質看來, 可能是雙鍵和叁鍵弱于單鍵, 這些性質包括比較雙鍵和兩個單鍵的鍵能以及比較叁鍵和三個單鍵的鍵能; 但在上面的討論中, 僅是比較叁鍵和一個單鍵的鍵能。

* $\text{N}=\text{N}$ 鍵能為 226 千卡/克分子, $\text{N}-\text{N}$ 鍵能則為 38, 差值應為 188。這裡 146 似有誤, 是否計算時誤用 $\text{C}-\text{C}$ 鍵能 (約 83 卡) 所致——譯者注。

[22] 必須明確區別與中心原子相鍵合的原子個數 (即中心原子的向心配合數或配位數) 和中心原子生成的共價鍵數 (中心原子的共價能力)。因為除了單價的共價鍵之外, 周圍的原子和中心原子之間還可借助于雙鍵或電價鍵來鍵合, 所以這兩個數目可以而且經常是不完全相同的。

[朱平仇譯]

第三章 共价键的部分离子性和原子的相对电负性

在上一世纪发展起来的化学结构理论，既不简单又不准确。通常在描述分子时，不但用到单键（每个单键含有由两个原子所共有的一对电子），而且也用到双键和三键（还没有人找到足够的证明论证在分子中的原子对间可能有肆键存在）。此外，还有一些分子和晶体，不可能用单一个在原子对间的位置上指定单键、双键和三键的价键结构来满意地表示出该物质的性质；正象后面将要看到的那样，为了扩展化学结构理论来包括这些物质，最好引用一些新的观念，例如认为分子是在两个或更多个价键结构之间共振，或者采用分数键的做法。

在本章和下一章里，我们将致力于讨论单键以及那些能用一个只含单键的价键结构来满意地描述的物质。

我们将首先讨论由一价元素所形成的双原子分子，在这些分子中，两个原子是通过一个单键联接起来的。在这类分子中，只有氢分子的 Schrödinger 波方程曾经获得精确解。对更复杂的分子所进行的量子力学近似处理曾为它们的电子结构提供了一些有意义的情况，但是这类工作还没有足够充分地开展，不可能允许单从理论上作出有关单键本质的精确论断。

不过，已经有可能从物质的性质引出有关单键的性质与被键合两原子的性质之间的相互关系的一些普遍规律。这些规律一般还只是定性的或仅是粗略地定量的。例如在下一节中我们将谈到单键的部分离子性，并将提出一个估计两种原子间键的部分离子性的方法，但是估计值不能肯定是很精确的。通过键的部分离子性的这个讨论使得有可能对仅含单键的物质的生成热值加以预

测，但是这样的预测只能提供粗略的生成热值，可靠到几个千卡/克分子。尽管生成热实验测定的精确度可达0.01或0.001千卡/克分子，现在还没有什么化学理论能预测到这样的精确度。不过虽然限于它们的近似性，在本章和下一章所要介绍的规律将能帮助读者把叙述化学中的许多事实联系成整个体系，以及对那些还没有合成的物质的性质做出预测。

3-1 从一种极端键型向另一种极端键型的过渡

自从离子键和共价键的近代观念在数十年前发展以后，就有人提出如下的问题，并对它进行过剧烈的争论：如果可能连续地变动一个或几个决定分子或晶体性质的参数（例如原子的有效核电荷），那么从一种极限键型向另一种极限键型的过渡究竟是连续地发生的呢？还是会出现某些不连续性？随着我们对化学键性质的了解得到了扩展，我们现在已能回答这个问题；从下面所提到的有关论证可以得出这样的结论，那就是在某些情况下这种过渡是连续的，而在另一些情况下，则会出现实际的不连续性^[1]。

键型的连续变化 让我们先来考虑在含有单键的双原子分子A—B中的情况。当分子的结构参数取某些数值时，这个单键是属于1-5节和2-10节中所讨论的、由相同原子所形成的正常共价键类型。当这些参数取另一些数值时，它是离子键 A^+B^- ，即一对电子是由电负性较大的原子所持有，成为占据在该原子的一个最外层轨道上的未共享电子对。当分子的这些结构参数取一些中间数值时，分子的结构可用波函数 $a\psi_{A:B} + b\psi_{A^+B^-}$ 来表示，它是描述正常共价结构A:B的波函数和描述离子结构 A^+B^- 的波函数的线性组合，其系数为a与b，对于每一组结构参数，系数的比值b/a应该是恰好使键能为最大^[2]。随着分子的各个参数（特别是A和B的相对电负性）的变化，比值b/a就可由零变到无限大，这样键型就将会没有间断地通过所有中间阶段从极端共价型变到极端离子型。在所讨论的情况下，这两个极端结构可以满足允许共振的要求（因为每个结构都只有配对的电子，同时原子核的构型基本上

是相同的), 因此从一个极端键型向另一个极端键型的过渡会是連續的。

当 A 和 B 的相对电负性具有中間数值, 使波函数 $a\psi_{A:B} + b\psi_{A^+B^-}$ 中的系数 a 和 b 是差不多一样大小时, 这个 A—B 键就可被描述为共振于极端共价型和极端离子型之間, 两者的贡献各由 a^2 和 b^2 的值决定^[3]。如果相应于极端的共价结构 A:B 和极端的离子结构 A^+B^- 的键能值彼此相等, 则这个结构将对这个分子的实际状态做出相同的贡献, 同时实际的键能将比任一个单独结构的键能为大, 其数量差就等于这两个结构的相互作用能; 也就是说, 两个结构間的共振将把这个分子稳定下来。如果这两个极端结构中有一个结构所对应的键能较大于另一个, 则比較稳定的结构将对分子的实际状态做出較大的贡献, 而实际的键能将因共振而比那較稳定的一个还要大些。把这个键稳定下来的額外共振能、这两个结构的相互作用能和这两个结构的键能間的关系和 1-4 节中所討論的类似情况一样。

对于象氯化氢这样的分子, 我們可写出两个合理的电子式如 $H:\ddot{Cl}:$ 和 $H^+:\ddot{Cl}:^-$ 。(由于氢的电负性比氯小, 所以第三个结构 $H:^-\ddot{Cl}:^+$ 并不重要; 关于这样的结构究竟对分子的基态做出多大贡献的問題将在 3-3 节中予以討論。) 根据前面的論述, 分子的实际状态可以描述为共振于这两个结构之間。在氯化氢以及其他分子中, 每种结构对这样一个键賦与的性质的程度将在本章的以下各节中加以詳細的討論。

在氯化氢分子中, 如果不說键是在极端的共价键 $H:\ddot{Cl}:$ 和极端的离子键 H^+Cl^- 之間共振, 也可改說这个键是有着部分离子性的共价键, 并使用价键联綫把它写成 $H-Cl$ (或 $H-\ddot{Cl}:$) 以代替表示它是共振于两个极端结构之間的符号 $\{H:\ddot{Cl}:, H^+Cl^-\}$ (或諸如此类的复杂表示法)。这另一种的描述法应该认为和前一种描述法是等效的。只要在预测带有部分离子性的共价键的性质时发生問題, 就要通过相应的共振结构的討論来回答。

分子中键的离子性的大小不应该和分子在适当溶剂中的电离

倾向有所混淆。键的离子性是由当两个核在其平衡距离(例如 HCl 就是 1.275 埃)时离子性结构 (A^+B^-) 的重要性来决定,而在溶液中的电离倾向则取决于在溶液中实际分子和分开了的离子的相对稳定性。不过可以完全合理地想象溶液中的电离倾向一般是会随着键的较大离子性而俱来的,因为这两者都是键合原子的电负性相差较大的结果^[5]。

在其他一些极端键型之间(由共价键到金属键,由共价键到离子偶极键等等)的过渡也可以是连续的,并可按共价-离子键一样的方式,用介于极端键型的结构之间的共振来讨论那些具有中间性质的键。

键型的不连续变化^[6] 在某些类型的分子和络离子中,不可能从一种极端的键型连续地过渡到另一种极端。要使两种极端键型间的连续过渡成为可能,在相应的结构间必须满足共振的条件。这些条件中最重要的是两个结构必须含有相同数目的未配对电子。如果所考虑的两个结构有着不同数目的未配对电子,则在两者之间的过渡必定是不连续的,不连续性是和电子的配对或不配对相联系的^[6]。

存在这种现象的最重要分子和络离子是那些含有过渡族原子的分子和络离子。以铁(III)的八面体型络合物 FeX_6 为例。在某些络合物(如 $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$)中的键,将使铁核周围的电子结构和 Fe^{3+} 离子一样;就象在 2-7 节中说过的那样,这个离子的 23 个电子中,有 18 个是配对地占据 1s、2s、三个 2p、3s 和三个 3p 轨道,余下的五个则未配对地占据在五个 3d 轨道上。但是如果象在铁氰离子 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 中那样,是用两个 3d 轨道(另外动用其他一些轨道——参阅第五章)来形成共价键 $Fe-X$,则五个未配对的 3d 电子必定被挤入余下的三个 3d 轨道中,配成两个电子对。这种络离子仅含有一个未配对电子,而前一类络离子则含有五个未配对电子。这两类结构之间的过渡就不能是连续的了。

当然,在 FeX_6 的共价结构中,如果仅使用外层的 4s、4p、4d 等轨道来成键,则它就可能和由 Fe^{3+} 离子及其周围的负离子所组成的离子型 FeX_6 结构进行共振。这种具有五个未配对电子的

共价结构在性质上自然与使用了两个 $3d$ 轨道的共价结构有所不同,所以在它们之间也不可能发生连续的过渡。

上面讨论的不连续性可用图 3-1 表示。图中示出络合物 FeX_6 的两种状态,一个有着五个未配对电子,另一个则仅有一个。在 X 为某些原子或基团时,其中某一个状态是比较稳定的,它就代表络合物的基态;而对另一些 X 则又是另一种较为稳定。在络合物基态的性质跨过不连续点时,这两个状态的能量曲线就恰好相交。一个实际体系总是同时含有这两个状态的络合物,两者的浓度由它们的能量差来决定;但仅在曲线交点附近的区域中,不稳定状态络合物的数量才不致太少。

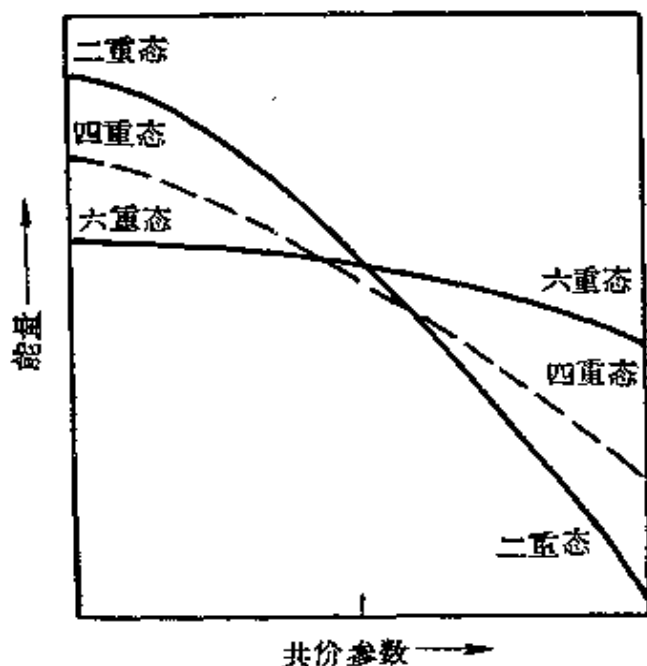


图 3-1 铁(III)*络合物 FeX_6 的三个状态的能量曲线。六重态曲线表示极端离子型中一个稳定态的结构和极端共价型中一个激发态的结构;它有五个自旋未配对的电子。二重态曲线表示极端离子型中一个激发态的结构和极端共价型中一个稳定态的结构;它有一个自旋未配对的电子。虚线代表一个四重态,它有三个自旋未配对的电子。参数表示决定键性的坐标

这些以及其他一些有类似性质的络合物将在第五章中作进一步的讨论,在那里将要介绍适用于过渡元素络合物的键型磁性判据。

* 原文笔误为铁(II),已改正——译者注。

3-2 鍵型和原子排列

物质的性质一部分决定于該物质所含原子之間的鍵型，另部分决定于原子的排列和鍵的分布。原子排列本身在很大的程度上又取决于鍵的性质：共价鍵的方向性(例如四面体型碳原子)对决定分子和晶体的构型起了特別重要的作用；原子間的斥力也起着重要作用，它給出原子和离子的大小(第七、十三章)。

从 1913 年以来，已累积了大量的有关分子和晶体中原子排列的知識^[7]。这些知識經常可用鍵的性质和分布来闡明；有关原子間距离和鍵角对鍵型的关系将在后面各章中給出詳細的討論。

在一系列化合物中，性质上的突变(例如金属卤化物的熔点或沸点)曾經被认为是鍵型突变的标志。就象第二周期各元素的氟化物：

	NaF	MgF ₂	AlF ₃ ^[8]	SiF ₄	PF ₅	SF ₆
熔点	995°	1263°	1257°	-90°	-94°	-51°C

那些高熔点的被认为是盐，其他一些則认为是共价化合物；在氟化鋁和氟化硅之間熔点的巨大改变曾經被解釋为是化学鍵从极端的离子型突变为极端共价型的反映^[9]。我认为氟化鋁中的鍵在性质上和氟化硅中的只有微小差异，我把性质上的突变归结于原子排列的改变^[10]。在 NaF、MgF₂ 和 AlF₃ 中，金属和非金属原子的相对大小使得金属原子的稳定向心配合数(配位数)为六；每个金属原子被六个氟原子的八面体所包围，同时計量关系要求每个氟原子在 NaF 中是和六个鈉原子相連接(有和氯化鈉一样的結構，参見图 1-1)，在 MgF₂ 中和三个鎂原子相連接(有如金紅石的結構，参見图 3-2)，在 AlF₃ 中和两个鋁原子相連接。因此，在每个这样的晶体中，各分子結合成为巨大的高聚体，只有在金属和非金属原子間的强的化学鍵被破裂之后才能出現熔化和蒸发的过程；結果这些物质就有高的熔点和沸点。另一方面，硅对氟的稳定向心配合数是四，因此氟化硅分子形成聚合体的傾向就很小^[11]。所以 SiF₄ 分子便堆积起来构成氟化硅晶体，如图 3-3 所示；这些 SiF₄

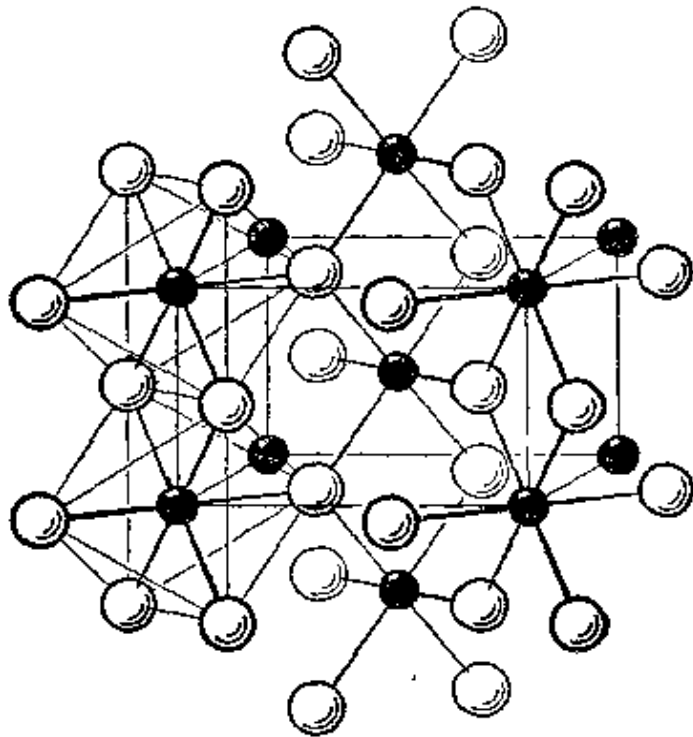


图 3-2 金红石 TiO_2 四方晶体中的原子排列。大圆圈代表氧原子，小圆圈代表钛原子。每个钛原子被位于八面体顶点上的氧原子所包围，每个八面体与邻接的八面体共用两条相对的棱边，它沿晶体的 z 轴（即图中的竖直方向）扩展，形成成串的八面体

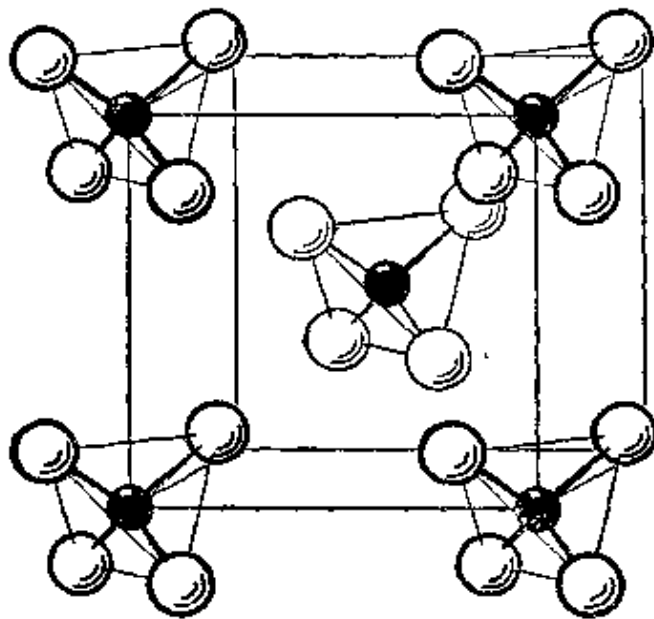


图 3-3 SiF_4 立方晶体中的原子排列。四个氟原子围绕一个硅原子，形成四面体型分子。分子排布在体心立方晶格的格点上

分子是借微弱的范德华力相连接。这个物质的分子在熔化和蒸发时只有不大的改变；强的 Si—F 键并未破裂，破裂的只是弱的分子间键，因此它有較低的熔点和沸点。在五氟化磷和六氟化硫中，中心原子的配合数都没有通过聚合增加的趋向，因而这些物质的物理性质和氟化硅的相类似。在很多年以前，Kossel 就已经指出，对于中心正离子被几个负离子所包围的离子型分子，也可能易于熔化和挥发，所以容易熔化和挥发并不是共价键存在的证据^[12]。挥发性和许多其他性质如硬度和解理性等与键型的关系还不如与原子的排列和键的分布的关系那么密切。

在键型和原子排列的型式之间确实是存在着某些关系的。离子型晶体常具有使离子键扩展遍及整个晶体的配位结构，因而出现了低的挥发性。另一个使晶体有高熔点和高硬度的结构因素是分子间有氢键存在(第十二章)。

3-3 在双原子的卤化物分子中键的性质

氢分子的量子力学处理表明，两个离子型结构 H^+H^- 和 H^-H^+ 只以很小的程度和极端共价结构 $H:H$ 一起参与共振，每个离子型结构对分子基态的贡献只有 2% 左右(见 1-5 节)。离子型结构贡献这样小的原因是由于这些结构不及共价结构稳定，电子从一个原子转移到另一个以形成正、负离子时所需要的巨大能量(295 千卡/克分子)，不能从离子间的相互库伦作用能中得到完全补偿。对于由相同原子形成的单键(例如在氯分子 Cl_2 中的单键)究竟有多大的离子性还没有多少论证。不过从能值方面考虑^[13]，在这个分子中离子型结构 Cl^+Cl^- ， Cl^-Cl^+ 很可能以小于氢分子中相应结构的比例参与到基态去。一般我们可用符号 $Cl-Cl$ 或 $:\ddot{Cl}-\ddot{Cl}:$ 来表示那种存在于两个相同原子之间的共价单键，同时也把那两个离子型结构的很小但是相等的贡献包括在内。

现在我们来考察一下电负性相差不大的两个不同原子例如氯和溴之间的键。从原子 Br 和 Cl 形成 Br^+ 和 Cl^- 离子只需要 186 千卡/克分子的能量，而形成 Br^- 和 Cl^+ 离子时则需要 218 千

卡/克分子;因此离子型结构 Br^-Cl^+ 对 BrCl 分子基态的共振贡献

只能是非常之小(比在 Br_2 和 Cl_2 中的离子型结构的贡献还小),而 Br^+Cl^- 的离子结构贡献则比对称分子中的略为大些。

在氯化氢中,从原子形成 H^+ 和 Cl^- 离子的生成能为 226 千卡/克分子,而形成 H^- 和 Cl^+ 的则是 283 千卡/克分子。因此,象 H^-Cl^+ 这样的离子结构远不及结构 H^+Cl^- 重要。考察一下能量曲线可以定性地估计出离子型结构 H^+X^- 和极端共价结构 $\text{H}:\ddot{\text{X}}:$ 对四个卤化氢基态的贡献程度。在图 3-4 中给出了 HF 、 HCl 、 HBr 和 HI 四种分子的相应于结构 H^+X^- 和结构 $\text{H}:\ddot{\text{X}}:$ 的能量计算值曲线。可以看到,在平衡核间距离(曲线的极小点)附近, HCl 、 HBr 和 HI 的共价曲线都在离子曲线之下,两线的距离从 HCl 向 HI 逐渐增加。这表示在这些分子中的键基本上是共价键,但也有少许离子性,估计在 HCl 中的离子性最大而在 HI 中的为最小(此处作了一个合理的假定,即在这三个分子中结构 H^+X^- 和 HX 之间的相互作用能积分大约相同;但是正如在 1-4 节中讨论的那样,这种相互作用

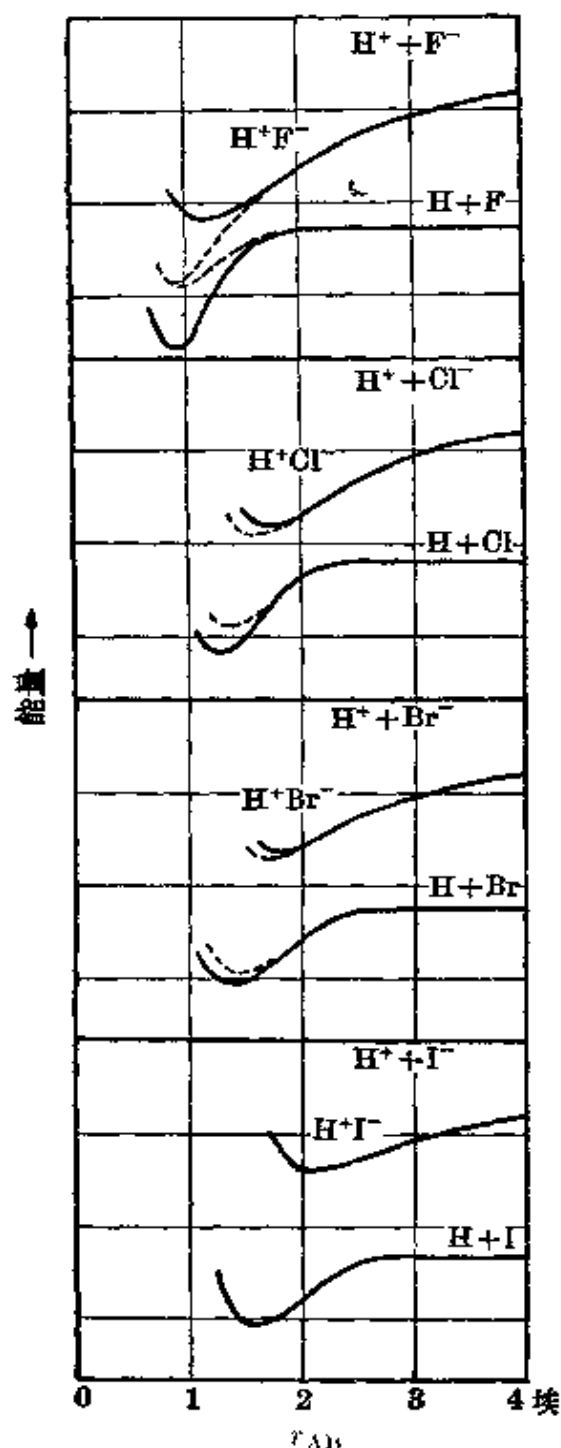


图 3-4 卤化氢分子的能量计算值曲线。每个分子的两条虚曲线分别表示极端的离子结构和共价结构,两条实曲线则表示共振于这些极端结构间的真实结构。对于 HI 来说,虚曲线非常接近于实曲线

在共振能中的表现是随着共振结构的能量差的增大而减少的)。图中通过代表分子实际状态(基态和激发态)的实曲线表示了共振效应对能量所起的作用。

在氟化氢中情况有所不同。这分子的离子曲线和共价曲线在平衡核间距离附近几乎重合。这结果表示,离子型结构 H^+F^- 和共价型结构 $\text{H}:\ddot{\text{F}}:$ 对于分子的基态做出大致相等的贡献;因而氢-氟键约有 50% 的离子性^[14]。因为这两条能量曲线相互靠近,共振达到近于完全共振的程度,所以这两个结构间的相互作用能几乎全是共振能^[15]。

图 3-4 中的曲线是用下述方法作出的。极端共价曲线是取以单键共价半径(见 7-1 节)之和作为平衡距离的 Morse 曲线^[16],曲率应用 Badger 规则(见 7-4 节)计算,键能则应用算术平均方法(见 3-4 节)计算。离子结构 H^+X^- 的曲线表示质子与负离子间的相互作用,这个负离子的电子分布函数是用有适当屏蔽常数的类氢波函数计算的,计算中略去了极化作用^[17]。代表基态的曲线是根据实验测定的参数值而作的 Morse 曲线。

碱金属卤化物气体分子 MX 表现出更为极端的情况,这里的键基本上是离子键,只有很小的共价性。例如氯化铯,包含一个电正性最大的金属原子和一个电负性最大的非金属原子,非金属的电子亲和能(86 千卡/克分子)和金属的电离势(89 千卡/克分子)近于相同,因而在核间距离较大时,离子型结构 Cs^+Cl^- 和共价结构 $\text{Cs}:\ddot{\text{Cl}}:$ 具有差不多同样的稳定性。随着核间距离的减小,离子间的库伦能的增加使得离子结构比共价结构更加有利,到平衡距离时,两者的能量差达到 100 千卡/克分子。这分子中的键几乎完全是离子性的;共价贡献非常之小,只有百分之几。

其他的碱金属卤化物分子也都是高离子性的。图 3-5 示出一个典型分子氯化钠的能量曲线。在核间距离很大时,共价型结构比离子型结构稳定;但在约 10.5 埃时,库伦吸引使得两曲线相交,在核间距离更小时,只有离子型结构是较稳定的。所有这些分子中的键基本上都是离子型的,只有少许共价性。

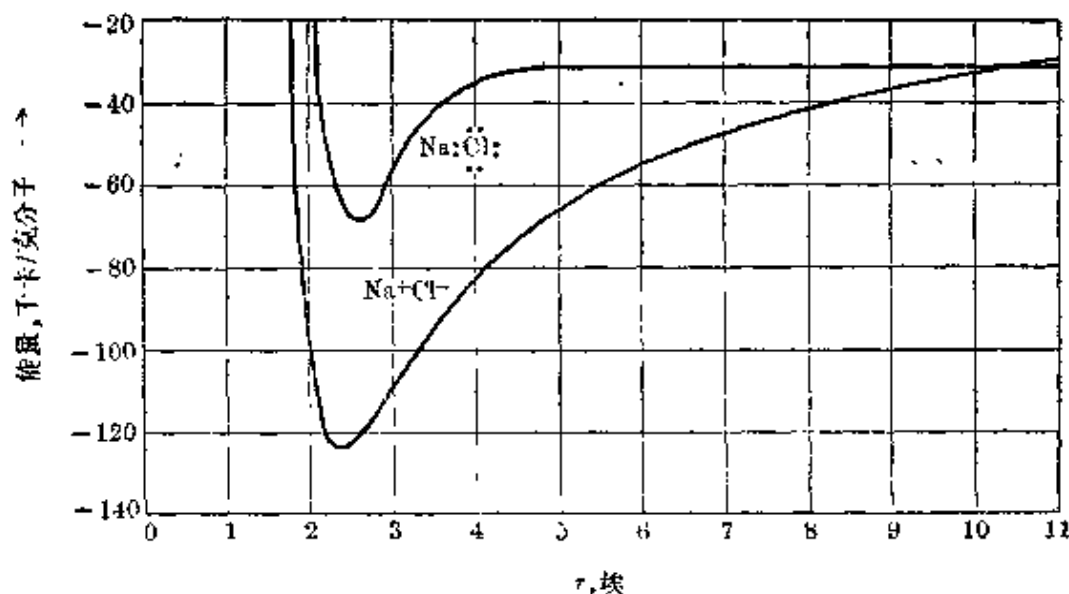


图 3-5 氯化钠分子的能量曲线。在核间距离很大时，离子型结构曲线位于共价型结构曲线之上。两条曲线在 10.5 埃处相交，在核间距离较小时是离子型结构较为稳定

图 3-5 中的共价曲线是以和 HX 曲线相同的方法画出来的。离子曲线表示库伦吸引位和排斥位 b/R^9 两者之和，其中常数 b 的选定是在结合 Madelung 常数及其相应排斥位能常数进行计算时恰能给出相应晶体的正确原子间距离（参见第十三章）。这里仍略去了极化作用不计算。

在上面讨论的分子中，化学键都是介于共价型极端 $M:\ddot{X}:$ 和离子型极端 M^+X^- 之间，从一些只有少许离子性而基本上是共价型的键（如碘化氢），经过离子性和共价性大致相等的键（氯化氢），变异到只有少许共价性而基本上是离子性的键（如氯化铯）。

我们可以引用电偶极矩的数值来对这些分子中的键型作出粗略的定量估计。对于卤化氢而言，假如是纯共价性的键，那么估计只具有很小的电偶极矩。另一方面，对于离子型结构 H^+X^- 而言，它的电偶极矩应该接近于电荷与核间距离的乘积（由于正离子对负离子的极化作用，会使结果有所减低，这点我们未予考虑）。在表 3-1 中列出了平衡核间距离 r_0 ，根据离子型结构 H^+X^- 所算得的电偶极矩 er_0 ，电偶极矩的实验值 μ ，以及它和 er_0 的比值^[18]。这些比值可作如下的简单解释，那就是它能近似地表示离子结构对

分子基态的贡献;也就是各键的离子性的大小。在这个基础上可以看出,氟化氢中的键的离子性是45%,氯化氢中是17%,溴化氢中是12%,而碘化氢中只有5%。

表 3-1 卤化氢分子的电偶极矩和离子性

	r_0	er_0	μ	μ / er_0
HF	0.92 埃	4.42 Da	1.98 D	0.45
HCl	1.28	6.07	1.03	0.17
HBr	1.43	6.82	0.79	0.12
HI	1.62	7.74	0.38	0.05

* 所用单位 D (德拜), 等于 1×10^{-18} 静电单位-厘米。

碱金属卤化物气体分子的电偶极矩值大约是 er_0 的 80%; 例如 KCl 的 r_0 值为 2.671 埃, μ 为 10.48 D, 它是 er_0 值的 82%。 μ 和 er_0 之间的偏差和从一种离子在另一种离子的电场中的极化作用所推测的大小差不多, 不过极化校正的理论计算不够准确, 所以只能说实测的矩值与从完全是离子型结构所作的推测值大致相符。

关于单键的部分离子性将在 3-9 节中继续加以讨论。

必须说明, 用这种不完整的量子力学处理、直接对分子键型作粗略定量讨论的尝试是不可能严格地准确的。我们所采用的讨论分子结构和化学键本质的方法是尽可能只使用最稳定的原子轨道; 依据这个做法, 我们不能不在一些简单结构 $M:X$ 、 M^+X^- 、 M^-X^+ 的基础上进行讨论。另一方面, 有可能^[19](至少在理论上是如此) 从纯粹的离子观点(结合着离子的极端极化或变形)或共价观点展开分子结构的完全讨论, 只要我们在讨论中把所有不稳定的原子轨道都用上去。不过, 这两种处理方法都未曾在任何复杂分子中进行过, 因而成为我们讨论基础的上述合理方法都在结构化学问题中找到了广泛的应用。

3.4 卤化物分子的键能;正常共价键的能量^[20]

对于对称的分子 A—A, 表示它的单键的波函数可以写成如

下形式:

$$a\psi_{A:A} + b\psi_{A^+A^-} + b\psi_{A^-A^+} \quad (3-1)$$

对另一个对称的分子 B—B 也可写出类似的表示式。决定离子型结构贡献大小的比值 b/a 是很小的, 可能对于所有相同原子间的键来说都是大致相同。

现在让我们来考虑分子 A—B, 它包含了在两个不同原子之间的一个单键。如果这两个原子在性质上极相类似, 这个分子中的键可以由如 3-1 式的波函数来表示, 那就是对称分子 A—A 和 B—B 的波函数的平均式。让我们把这种键称为正常共价键。

如果所考虑的分 A—B 中 A 和 B 是不相类似的原子, 其中一个的电负性比另一个的大得多, 这时我们必须用更为一般的波函数来表示这个键:

$$a\psi_{A-B} + c\psi_{A^+B^-} + d\psi_{A^-B^+} \quad (3-2)$$

这里 c/a 和 d/a 的最优值是使键能值为极大(也就是使分子的总能量为极小)。这些值一般是与 3-1 式中的 b/a 值不同, 其中一个是比较小, 另一个则比较大。因为它们使键能成为极大, 所以在不同原子间的实际键的能量是大于(或等于)相应的正常共价键的能量。这个额外的键能来自键的额外离子性; 这也就是与相同原子间的键相比较时这种键所具有的额外离子性共振能。在后面再要提到这些量时, 我们将省去“额外”两个字, 而说“键的离子性”和“离子共振能”。

为了检验这个结论, 我们需要不相同原子间的正常共价键的能值。这些数值可用量子力学方法计算; 不过更简便的是先提出一个假设, 然后根据实验事实加以检验。因为 A—B 的正常共价键在性质上和 A—A、B—B 两个键相类似, 可以预期它的键能值是介于 A—A 和 B—B 键的能值之间。这个结果来自正常共价键加性的假设。也就是说我们假设 $D(A-A)$ 和 $D(B-B)$ 这两个键能值的算术平均就是不相同原子 A 和 B 之间的正常共价键的能值。

如果这假设是正确的话, 则不相同原子间键的实际键能 $D(A-B)$ 将总是比相应对称键的键能的算术平均值大, 至少也是

相等,若把差值 Δ 定义为

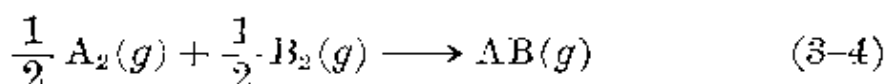
$$\Delta = D(A-B) - \frac{1}{2}\{D(A-A) + D(B-B)\} \quad (3-3)$$

则 Δ 总不会是负值。表 3-2 给出了卤化氢和卤化卤的键能及其 Δ 值^[21]。可以看到这八个分子的 Δ 值都是正数。此外,这些可用来量度不对称键的离子共振能的 Δ 值大小也和我們以前从这些分子的键的性质所获得的概念相一致。在 HI、HBr、HCl、HF 的系列中,我們曾經估計过这些键的离子性各为 5、12、17 和 45%。相应的 Δ 值为 1.2、12.3、22.1 和 64.2 千卡/克分子,不仅按照同样的顺序增加,而且也是在 HCl 和 HF 之間有較大的改变(唯一沒有意料到的只是 HI 的 Δ 值非常小)。BrCl 分子中的键更加接近正常共价键,它的 Δ 值只有 0.2 千卡/克分子。这对于彼此非常相类似的氯和溴來說也是預期中的結果。IBr 和 ICl 的 Δ 值也是很小的,但 ClF 的 Δ 則大致和 HBr 的差不多,这表明氟化氯的离子性大約和溴化氢相接近。氯、溴和碘的电負性差別不大,其中以氯和溴之間比溴和碘之間更为相近,在其他方面也是如此,但氟的电負性則比其他各卤素的都要大得多;它應該被看成是超卤素,自成一类。

表 3-2 卤化氢和卤化卤分子的键能(千卡/克分子)

	H—H	F—F	Cl—Cl	Br—Br	I—I
键能	104.2	36.6	58.0	46.1	36.1
		H—F	H—Cl	H—Br	H—I
键能		134.6	103.2	87.5	71.4
$\frac{1}{2}\{D(H-H) + D(X-X)\}$		70.4	81.1	75.2	70.2
Δ		64.2	22.1	12.3	1.2
		Cl—F	Br—Cl	I—Cl	I—Br
键能		60.6	52.3	50.3	42.5
$\frac{1}{2}\{D(X-X) + D(X'-X')\}$		47.3	52.1	47.1	41.1
Δ		13.3	0.2	3.2	1.4

可以看出, Δ 恰好就是在下列反应中放出的热量:



而我們要求 Δ 大于或等于零就相当于要求这类反应不是吸热反应。

在下节中可以看到，加和性的假设对大多数单键来说是正确的，而且 Δ 值可以作为广泛建立元素电负性标度的基础。但在少数情况下，加和性假设却不能成立。下一节就要来讨论这种情况。

几何平均的假设 在碱金属的蒸气中，存在着少量的双原子分子 M_2 。这些分子中的键是由两原子的价电子所形成的共价键；例如在 $Li:Li$ 分子中，两个锂原子各用其 $2s$ 电子来成键。因为这些轨道分布在较大范围的空间，这些价电子的结合能又较小，这些碱金属双原子分子中的键是弱的，其键能在 $26.5(Li_2) \sim 10.7(Cs_2)$ 千卡/克分子之间。碱金属也可形成氢化物分子 MH ，在它的晶体中原子作如氯化钠晶体一样的排列，其中氢形成负离子 H^- ，碱金属则形成正离子。由此可以预期碱金属氢化物气体分子中的键带有某些离子性，使它具有离子共振能和正的 Δ 值。但从表 3-3 看到的 Δ 值却是负的。

表 3-3 碱金属氢化物分子的键能值(千卡/克分子)

	H—H	Li—Li	Na—Na	K—K	Rb—Rb	Cs—Cs
键能	104.2	26.5	18.0	13.2	12.4	10.7
		Li—H	Na—H	K—H	Rb—H	Cs—H
键能		58.5	48.2	43.6	40	41.9
$\frac{1}{2}\{D(M-M) + D(H-H)\}$		65.4	61.1	58.7	58.3	57.5
Δ		-6.9	-12.9	-15.1	-18	-15.6
$\{D(M-M) D(H-H)\}^{\frac{1}{2}}$		52.6	43.4	37.1	36.0	33.4
Δ'		5.9	4.8	6.5	4	8.5

这个结果表明，对于这些分子，正常共价键的能量的加和性假设是不适用的。从单电子键所进行的量子力学处理^[22]得出这样的结论，那就是加和性假设应代之以另一类类似的假设——几何平均假设，即用键能 $D(A-A)$ 和 $D(B-B)$ 的几何平均值(即它们乘

积的平方根)来代替它们的算术平均值。也就是说几何平均假设是将 $\{D(A-A)D(B-B)\}^{\frac{1}{2}}$ 作为原子 A、B 间的正常共价键的能量。据此,可另定义下面差值 Δ' :

$$\Delta' = D(A-B) - \{D(A-A)D(B-B)\}^{\frac{1}{2}} \quad (3-5)$$

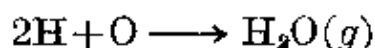
应该总是大于或等于零。按照新的假设,不对称键的离子共振能是 Δ' 而不是 Δ 。

当键能 $D(A-A)$ 和 $D(B-B)$ 在数值上差别不大时,它们的几何平均值和算术平均值之间仅有很小的差别(例如对于 30 和 40,几何平均值和算术平均值分别为 34.6 和 35.0);由于这个原因,根据算术平均假设而得的论断在新的假设下依然是正确的。但是对于碱金属氢化物而言,由新假设所得出的结论和根据以前假设得出的迥然不同,这是因为氢分子的键能远比碱金属分子的为大,所以几何平均值和算术平均值之间相差很大。从表 3-3 中可看到所列的 Δ' 值都是正的,如果几何平均假设是正确的话,这就恰好是基本共振理论所要求的。

一般来说,对于不相同原子间的正常共价键,与加和性假设相比较,几何平均假设可能给出较满意的键能值。不过,在具体应用时,几何平均假设却比加和假设困难,因为 Δ 值可以直接从反应热获得,而在计算 Δ' 时却需要许多种键能的数据,所以在本章的以后各节中,有时我们仍使用加和性假设。

3-5 单键键能的经验值

双原子分子中键能的经验值直接由它离解为原子时的离解能给出,离解能可应用热化学或光谱学方法测定。在多原子分子中,热化学数据所提供的是它离解为原子时的总能值,即分子中各键能之和,而不是单个键的能量。例如根据由元素形成气态水时的生成热函(57.80 千卡/克分子)以及氢和氧的离解热函(分别为 104.18 和 118.32 千卡/克分子),我们可以算出反应



的反应热函是 221.14 千卡/克分子。这等于从水分子除去第一个氢原子即破裂一个 O—H 键所需的能量，以及再除去第二个氢原子即破裂另一个 O—H 键所需的能量之和。这两个能值在数量上虽然差得不多但却不相等。我们可以方便地取它们的平均值 110.6 千卡/克分子定义为水分子中 O—H 键的能量。按照同样的方法，可以求出那些所有键都是同样的多原子分子中的键能，必须着重指出的是每个这样的键能值并不代表破裂分子中某一个键所需的能量，而只代表所有各键均被破裂时所需能量的平均值^[23]。

我们可以按照这个方法求出这样定义的单键的键能值——例如从 S₈ 分子(含有八个 S—S 键的八员环)可求得 S—S 键的键能，

表 3-4 一些单键的能值(千卡/克分子)^a

键	键 能	键	键 能	键	键 能
H—H	104.2	P—H	76.4	Si—Cl	85.7
C—C	83.1	As—H	58.6	Si—Br	69.1
Si—Si	42.2	O—H	110.6	Si—I	50.9
Ge—Ge	37.6	S—H	81.1	Ge—Cl	97.5
Sn—Sn	34.2	Se—H	66.1	N—F	64.5
N—N	38.4	Te—H	57.5	N—Cl	47.7
P—P	51.3	H—F	134.6	P—Cl	79.1
As—As	32.1	H—Cl	103.2	P—Br	65.4
Sb—Sb	30.2	H—Br	87.5	P—I	51.4
Bi—Bi	25	H—I	71.4	As—F	111.3
O—O	33.2	C—Sr	60.3	As—Cl	68.9
S—S	50.9	C—N	69.7	As—Br	56.5
Se—Se	44.0	C—O	84.0	As—I	41.6
Te—Te	33	C—S	62.0	O—F	44.2
F—F	36.6	C—F	105.4	O—Cl	48.5
Cl—Cl	58.0	C—Cl	78.5	S—Cl	59.7
Br—Br	46.1	C—Br	65.9	S—Br	50.7
I—I	36.1	C—I	57.4	Cl—F	60.6
C—H	98.8	Si—O	88.2	Br—Cl	52.3
Si—H	70.4	Si—S	54.2	I—Cl	50.3
N—H	93.4	Si—F	129.3	I—Br	42.5

^a 碱金属双原子分子和碱金属氢化物的键能值已列于表 3-3 中。

从 NH_3 、 PH_3 、 H_2S 等又可分别求得 N—H 、 P—H 、 S—H 等键的键能值。这些值列于表 3-4 中。

氧没有借 O—O 单键把两原子联在一起的同素异形体；表中所列的 O—O 键的能值来自过氧化氢的生成热，计算时假定 H_2O_2 中 H—O 键能与 H_2O 中的一样。这样的计算是从热化学数据计算键能的典型方法，具体步骤如下：从标准状态下的单质形成 $\text{H}_2\text{O}_2(g)$ 的生成热函是 31.83 千卡/克分子，加上 H_2 和 O_2 的 104.2 和 118.3 之后得到从两个 H 和两个 O 原子形成 $\text{H}_2\text{O}_2(g)$ 时的生成热为 254.3 千卡/克分子。从中减去两个 O—H 键的键能 221.1 后剩下的 33.2 千卡/克分子就是 O—O 键的能量；表中所列出的就是这个数值。

求得表中其他数值所用的方法将在下面叙述。

本书中所用的热化学数据大部分取自 F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine 和 I. Jaffe 所编的 *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* (化学热力学性质的选用值，编入国家标准局通告第 500 号)，Printing Office, Washington, D. C., 1952。选定键能值时规定它们的和等于 25°C 时从原子形成分子(都在气体状态下)时的热函变化 ($-\Delta H$)。将原子和分子的振动、转动和平动能包括于键能之内并没有什么意义；不过这样做比起将热化学数据都校正到 0°K 要方便一些，因为进行这种校正所需的数据是往往难于得到的；同时上述做法也不致引起任何显著不利之处。

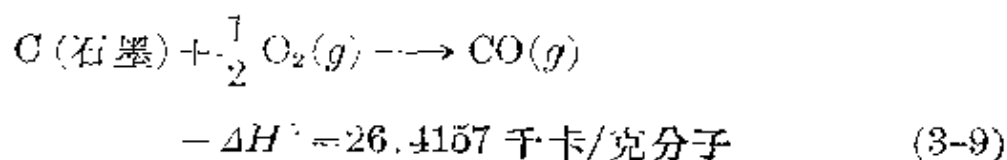
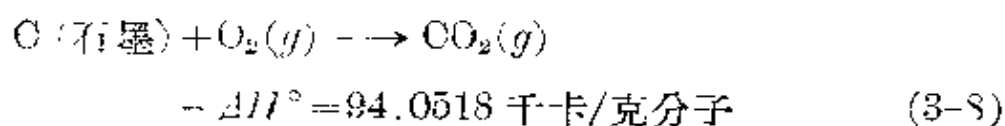
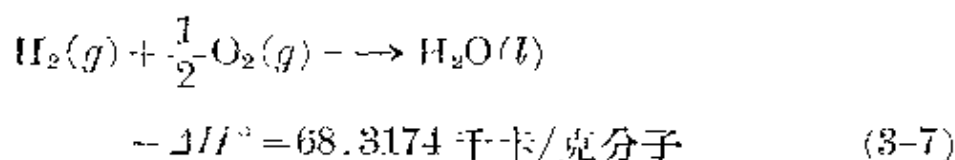
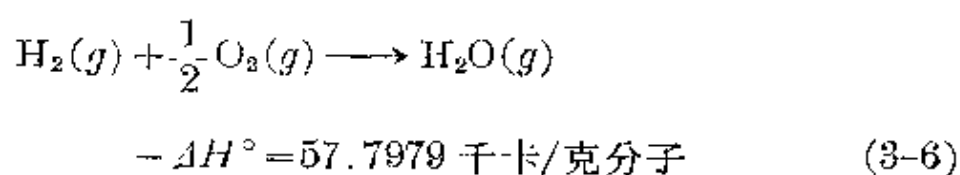
表 3-5 列出了以单质的标准态(这是标准局*生成热函数值列表中所采用的参考状态)为准的各气态原子在其正常态(这是键能值列表中所采用的参考状态)时的相对热函值。表 3-5 中大多数的数值都是取自标准局*所编的资料；氮的数值是个重要的例外，因为近年来光谱学和热化学的研究表明 N—N 键能是表中所列的较高值，而不是该资料中所列的较低值。

在讨论燃烧热时下列各反应在 25°C 的热函值是很有用的：

* 指美国国家标准局——译者注。

表 3-5 以单质的标准态为准的各元素单原子气体的热焓值
(千卡/克分子)

H	52.09	P	75.18
Li	37.07	As	60.64
Na	25.98	Sb	60.8
K	21.51	Bi	49.7
Rb	20.51	O	59.16
Cs	18.83	S	53.25
O	171.70	Se	48.37
Si	88.04	Te	47.6
Ge	78.44	F	18.3
Sn	72	Cl	29.01
Pb	46.34	Br	26.71
N	113.0	I	25.48



H—H、F—F、Cl—Cl、Br—Br、I—I、H—F、H—Cl、H—Br、H—I、Cl—F、Br—Cl、I—Cl 和 I—Br 各键的键能值都是由光谱法或热化学法测定相应双原子分子的解离热函而得的。Si—Si 和 Ge—Ge 的键能值则是相应晶体的升华热的一半, 这些晶体具有和金刚石相同的结构。

原来有关碳的键能值都是假定气态碳原子的热函比石墨的大 176 千卡/克分子^[24]。在本书的第一版中, 曾把这个值改为 124.3 千卡/克分子, 在当时看来似乎这是正确值^[25]。在这之后看清楚^[26], 石墨升华热的正确值接近于 171.70 千卡/克分子, 因此现在我把碳的键能值作了相应的改正, 不过新的值和原来的相差还是很小的。

在订定和使用表 3-4 中的键能值时采用的基本假设是这样的: 对于那些能肯定地指定出单一的价键结构的分子, 其能量极为接近于相应各键的常数能项之和。经验证明这一假设在相当大的范围内是符合于实际情况的, 几乎对所有的分子来说, 由各键的能值相加而算得的生成热函和实测值相差都在几个千卡/克分子之内。随便选个例子来看, 从标准状态下的单质生成 $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}(g)$ 的生成热函是 95.7 千卡/克分子; 把它加上相应的各单原子气体的生成热函(表 3-5), 得到 777.0 千卡/克分子。根据表 3-4 计算, 四个 C—H 键、一个 C—F 键、一个 C—C 键、一个 C—O 键和一个 O—H 键的键能值的总和是 778.3 千卡/克分子, 在这个例子里相符合的情况非常好。

这样安排的键能值只能用在各个原子都表现出正常共价(例如碳为四价, 氮为三价等等)的分子。铵盐或象氧化三甲胺之类的物质就不能这样处理。把键能用于象五氯化磷这种分子也不能期望有正确的结果。有趣的是 $\text{PCl}_3(g) + 2 \text{Cl}(g) \longrightarrow \text{PCl}_5(g)$ 的反应热是 80.2 千卡/克分子, 这相当于两个新的 P—Cl 键的表面键能为 40.1 千卡/克分子, 这比正常的 P—Cl 键的键能 79.1 千卡/克分子小得多。

键能可用来讨论分子的结构。例如, 在 1933 年作者曾经指

出^[27]，如果臭氧的结构为 $\begin{array}{c} :O: \\ \diagdown \\ :O-O: \\ \diagup \\ :O: \end{array}$ ，则它从分子态氧形成时的生成热函预计将是 -77.9 千卡/克分子(若对三员环的张力加以校正,则要小些),但实测值只有 -34.0 千卡/克分子,两者相差之大足够否定这种结构。O₄ 分子也是如此,按照 $\begin{array}{c} :O-O: \\ | \quad | \\ :O-O: \end{array}$ 结构计算的生成热函是 -103.8,而实测值却是 0.16 千卡/克分子,两者之差异也足以否定 O₄ 的这种结构。现在从光谱、电子衍射和 X 射线衍射等获得的证据也表明 O₃ 和 O₄ 的这种单键式结构是不正确的。

应用键能来讨论含有重键的分子以及那些不能用单个价键结构满意地表示的分子的问题将在第六章和第八章中加以叙述。

单质本身所含单键(如 C—C、N—N 等)的键能值图示于图 3-6 中。在 Li、Na、K、Rb、Cs 和 C、Si、Ge、Sn 序列中,各键能值是随原子序的增大而合理地降低。在这个基础上我们可以估计这种情形也存在于其他各族的相类似的键之间,即最小的原子具有最大的键能,而随着原子体积的增大键能则逐渐减小。但 N、O 和 F 的数值在与其同族元素的相比较时,显出相当大的偏离。Pitzer 对这种特殊性所提出的解释,将在下一章中论述(见 4-10 节)。

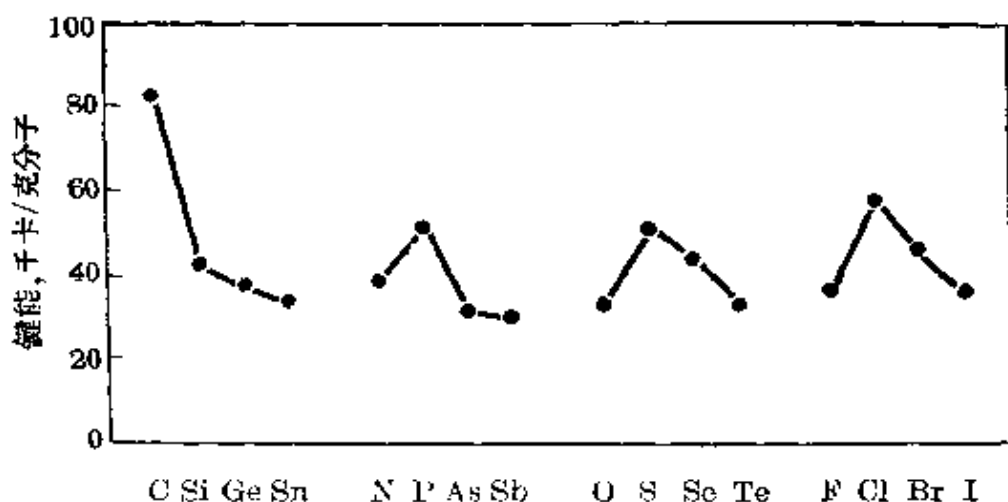


图 3-6 各单质中的单键键能值

3-6 元素的电負性标度

电負性标度的訂立 在3-4节中曾經指出,两个原子A和B愈不相似(这里所謂相似与否是指化学家所謂的电負性这种定性性质而言,它指的是分子中原子吸引电子的能力),則A—B鍵的鍵能值 $D(A-B)$ 和預期的正常共价鍵的能值(假設它是鍵能 $D(A-A)$ 和 $D(B-B)$ 的算术平均值或几何平均值)之差便愈大。例如在HI、HBr、HCl和HF的序列中,卤素的变化是从在一般化学性质上电負性仅稍高于氫的碘变到在所有元素中电負性最大的氟,而鍵能对算术平均值的偏差 Δ 和对几何平均值的偏差 Δ' 則是迅速地順序递增的。

分子中原子的电負性不同于元素的电极电位,后者取决于元素在其标准状态和在离子溶液中的自由能之差;它也不同于原子的电离势或其电子亲合势,虽然它們之間是有其一般性的联系。

已經发现有可能通过得自单鍵鍵能的 Δ 或 Δ' 值的分析来訂立各元素的电負性标度。在表3-6中列出了一些非金属原子間的鍵的 Δ' 值,相应的原子能量已在表3-5中給出。求取这些 Δ' 值的方法和表3-3中的相同。檢查表3-6就可看出,这些 Δ' 值是不满足加和关系的;即它們不能表为鍵中两原子的特征項之差。但 Δ' 值的平方根則近于满足这种加和性关系。表中列出了 $0.18\sqrt{\Delta'}$ 的值,它是以30千卡/克分子为单位的 Δ' 值的平方根,即 $\sqrt{\Delta'}/30$ 。在早先訂立的电負性标度^[28]中,曾用电子伏特即23千卡/克分子作为能量单位,同时取用算术平均值,这个在本书的第一版和第二版中采用的方法把电負性的数值安排在一个相当方便的範圍內。現在改用几何平均假設和30千卡/克分子为单位也能获得同样的数值。

表3-7給出了从表3-6选出的一些元素的电負性数值。它們之間的差是由表3-6中的 $0.18\sqrt{\Delta'}$ 值来决定的,另外加上一个常数以便使第一行元素从C到F的电負性数值安排在2.5到4.0。

表 3-6 键的额外离子能和键合原子间的电负性差

键	Δ'	$0.18\sqrt{J'}$	$x_A - x_B$	键	J'	$0.18\sqrt{J'}$	$x_A - x_B$
C—H	5.8	0.4	0.4	Si—F	90.0	1.7	2.2
Si—H	4.0	0.4	0.3	Si—Cl	36.2	1.1	1.2
N—H	30.1	1.0	0.9	Si—Br	25.0	0.9	1.0
P—H	3.3	0.3	0.0	Si—I	11.8	0.6	0.7
As—H	0.8	0.2	0.1	Ge—Cl	50.8	1.3	1.2
O—H	41.8	1.2	1.4	N—F	27.0	0.9	1.0
S—H	8.3	0.5	0.4	N—Cl	0.5	0.1	0.0
Se—H	-1.6	—	0.3	P—Cl	24.5	0.9	0.9
Te—H	-1.9	—	0.0	P—Br	16.7	0.7	0.7
H—F	72.9	1.5	1.9	P—I	8.3	0.5	0.4
H—Cl	25.4	0.9	0.9	As—F	77.0	1.6	2.0
H—Br	18.2	0.8	0.7	As—Cl	25.8	0.9	1.0
H—I	10.1	0.6	0.4	As—Br	18.0	0.8	0.8
C—Si	10.0	0.6	0.7	As—I	7.5	0.5	0.5
C—N	13.2	0.7	0.5	G—F	9.3	0.5	0.5
C—O	31.5	1.0	1.0	O—Cl	4.6	0.4	0.5
C—S	-2.4	—	0.0	S—Cl	5.3	0.4	0.5
C—F	50.2	1.3	1.5	S—Br	2.2	0.3	0.3
C—Cl	9.1	0.5	0.5	Cl—F	14.5	0.7	1.0
C—Br	4.0	0.4	0.3	Br—Cl	0.6	0.1	0.2
C—I	2.6	0.3	0.0	I—Cl	4.5	0.4	0.5
Si—O	50.7	1.3	1.7	I—Br	1.7	0.3	0.3
Si—S	7.8	0.6	0.7				

表 3-7 某些元素的电负性数值

H			
2.1			
C	N	O	F
2.5	3.0	3.5	4.0
Si	P	S	Cl
1.8	2.1	2.5	3.0
Ge	As	Se	Br
1.8	2.0	2.4	2.8
			I
			2.5

在編制表 3-7 时曾考虑了所有可用的数据, x 值 ($x =$ 电负性) 的选择是以能最一般地适合每个原子的数据为准的。表中这些数值都只取到小数点后一位; 在我看来, 它们的可靠性也只限于这样的程度。

原訂电负性标度表中所载的电负性数值列在下面的各元素符号之后:

H	0.00	2.05	2.1	Br	0.75	2.80	2.8
P	0.10	2.15	2.1	Cl	0.94	2.99	3.0
I	0.40	2.45	2.5	N	0.95	3.00	3.0
S	0.43	2.48	2.5	O	1.40	3.45	3.5
C	0.55	2.60	2.5	F	2.00	4.05	4.0

把它们加以 2.05 就得到第二行数值, 这两列数值之差仅在于标度的原点有所移动, 即从 $x_H = 0.00$ 移到 $x_H = 2.05$ 。可以看出新值和旧值之差都在 0.05 以内, 只有碳是个例外, 它在新标度中被减掉 0.10。

在表 3-6 中, 键联原子的电负性差列于 $x_A - x_B$ 标明的直行里。若額外离子能 $\Delta'(A-B)$ 由下式准确地给出:

$$\Delta'(A-B) = 30(x_A - x_B)^2, \quad (3-10)$$

而键能(千卡/克分子)由下式准确地给出:

$$D(A-B) = \{D(A-A) \cdot D(B-B)\}^{\frac{1}{2}} + 30(x_A - x_B)^2, \quad (3-11)$$

則 $0.18 \sqrt{\Delta'}$ 和 $x_A - x_B$ 标明的两个直行里的数值应该两两对应相等。从表中可以看出这是近似正确的, 在 42 对数值中, 这两者的平均偏离只有 0.1。

在所列 45 个键中只有 Se—H、Te—H 和 C—S 三个键的 Δ' 是負值。出現这些負值的原因可能一部分在于我們的假設和实际情况的偏离, 因为这些假設只可能是近似正确的; 另一部分或者在于键能值中的小誤差。

表 3-7 所列的电负性值和周期系的联系也正是我們所預期的。氟和氧是所有原子中电负性最大的, 而氟又比氧大得多。有趣的是, 氮和氯具有相同电负性; 碳、硫和碘也是如此。电负性的

等值线是从左上方向右下方斜跨着周期表的。

3-7 化合物在标准状态下的生成热； 完整的电负性标度

刚才所介绍的订定电负性标度的方法不能普遍地用于其余的元素，因为缺少它们的气态化合物的生成热函以及这些单质本身的单键键能值等的完整数据。但下述的方法的推广是可资应用的。

除了将在以后另加讨论的氮和氧以外，标准状态下的单质和在原子间有着正常共价单键的状态，在能量上没有多大差别。已经知道标准状态下的溴、碘、硫、碳(金刚石)以及其他许多非金属元素中，相邻原子间是以单键相联系的；此外，各金属的标准状态也可能和含有单键的状态相差不远，因为金属键和共价键在性质上是相当相类似的(第十一章)。

不过许多单质在标准状态下是液体或晶体而不是气体；许多我们感兴趣的化合物又都是液体或晶体。我们认为液体和晶体的能量不仅只是键能而且还包括相邻非键合原子间的范德华相互作用能。作为一种近似，我们可以假定在标准状态下物质的范德华稳定能和构成那个物质的有关单质在其标准状态时的范德华稳定能大致相等，因而以标准状态为准的生成热函就要和从气态单质形成气态化合物的生成热函大致相等。此外，除第二周期的原子以外，都很少能形成稳定的双键和三键，所以我们能够相当有信心地假设在键型未知的化合物中，不会出现足够强的重键，强到它的能量能超过相应数目的单键的能量，以致在电负性计算中有可能引入很大的误差。

在缺乏单质的键能数据的时候，几何平均法显然不能应用。但对大多数的键来说，几何平均值和算术平均值之间没有多大差别——只有在象碱金属氰化物之类的物质中， $H-H$ 和 $M-M$ 的键能大不相同，这两个平均值才有很大差别。所以我们可以用算术平均值，并假定键能是由下式给出的：

$$D(A-B) = \frac{1}{2} \{D(A-A) + D(B-B)\} + 23(x_A - x_B)^2 \quad (3-12)$$

由此可知, 这个键对物质生成热的贡献就等于 $23(x_A - x_B)^2$; 除了下面就要谈到的、对氮和氧所需要的校正以外, 把分子中所有各键的这种能项相加就得到生成热。

标准状态下的氮 $N_2(g)$ 远比假定分子中只含有 N—N 单键的情况要稳定得多。从 N—N 的键能值 38.4 千卡/克分子和 $2N \rightarrow N_2 + 226.0$ 千卡/克分子的数据来看, 标准状态的 N_2 的额外稳定性是 110.8 千卡/克分子, 或每克原子氮为 55.4* 千卡/克分子。同样, 从 O—O 键能值 33.2 千卡/克分子和 $2O \rightarrow O_2 + 118.3$ 千卡/克分子的数据可得标准状态的 O_2 的额外稳定性为 52.0 千卡/克分子, 或每克原子氧为 26.0 千卡。对氮和氧要加上这样的校正项, 正因为氮中含有这远比三个单键稳定得多的叁键, 氧中也含有远比两个单键稳定得多的特殊的键(第十章)。因此在标准状态下物质的生成热函可用下列表示式进行近似计算:

$$Q = 23 \sum (x_A - x_B)^2 - 55.4n_N - 26.0n_O \quad (3-13)$$

式中 n_N 表示分子中所含氮原子的数目, n_O 是氧原子的数目, 右方第一项是对分子中所有的键求和; Q 值的单位是千卡/克分子。这个式子不能用于含有双键或叁键的物质。

由于氧气和氮气的分子中把它们的基础态稳定下来的重键所具有的特殊稳定性, 常常使一些物质的生成热函变成负值。一个氮原子通过单键与电负性相同的其他原子相连接的分子, 其生成热应该大约是 -55.4 千卡/克分子; 因此, 相对于单质来说, 这个化合物是极不稳定的。三氯化氮就是这样的一个化合物; 在这个分子中各个键都是和 N—N、Cl—Cl 单键相类似的正常共价键; 三氯化氮所以不稳定, 并不是因为 N—Cl 键很弱, 而是因为 N_2 的叁键特别强。在四氯化碳溶液中, 它的生成热函的实测值是 -54.7 千卡/克分子, 这与预期值极为接近。在三氟化氮中, N—F 键的离子共振能高到足以克服这个不利因素, 因而 NF_3 分子具有正的生

* 原书误为 55.1 千卡/克分子, 已改正——译者注。

成热函(27.2千卡/克分子)。在 OF_2 和 Cl_2O (这里 $x_A - x_B = 0.5$)分子中键的离子性尚不足抵销氧原子的相应项-26.0千卡/克分子,因而这些物质的生成热函都是负值,但其他正常氧化物的生成热则都是正值。

应用3-13式,可以从两元素形成化合物时的生成热函计算它们的电负性差值;依据这种方法,便可通过某一元素与电负性值为已知(表3-7)的各元素所生成的化合物的研究来定出该元素的电负性值。例如,从标准状态下的单质形成 $BeCl_2$ 、 $BeBr_2$ 、 BeI_2 和 BeS 的生成热函各为122.3、88.4、50.6和55.9千卡/克分子。由此得到相应电负性的差值是1.56、1.33、1.03和1.06,从而得到铍的电负性值为1.44、1.47、1.47和1.44,因而Be的电负性可定为1.5。表3-8(除了表3-7已有的以外)中所列的数值就是这样获得的^[29]。

表3-8 完整的电负性标度^a

Li	Be	B																C	N	O	F
1.0	1.5	2.0																2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al																Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5																1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I					
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5					
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At					
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2					
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-No															
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3															

^a 表中所列数值系指元素的通常氧化态。对某些元素来说,曾经观察到其电负性随氧化数而变;例如 Fe^{II} 1.8, Fe^{III} 1.9, Cu^I 1.9, Cu^{II} 2.0; Sn^{II} 1.8, Sn^{IV} 1.9。对于其他元素,可参考W. Gordy和W. J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.* 24, 439 (1956)。

电负性与周期表的关系示于图3-7中。在从Li到F的第一短周期中电负性依次相差一个常量0.5。在以下各周期中,金属间的差别看来比非金属间的小;在周期表的同一族中,也是金属区中的差别比非金属区中的为小。

电负性标度给无机物热化学的领域带来了一定程度的系统

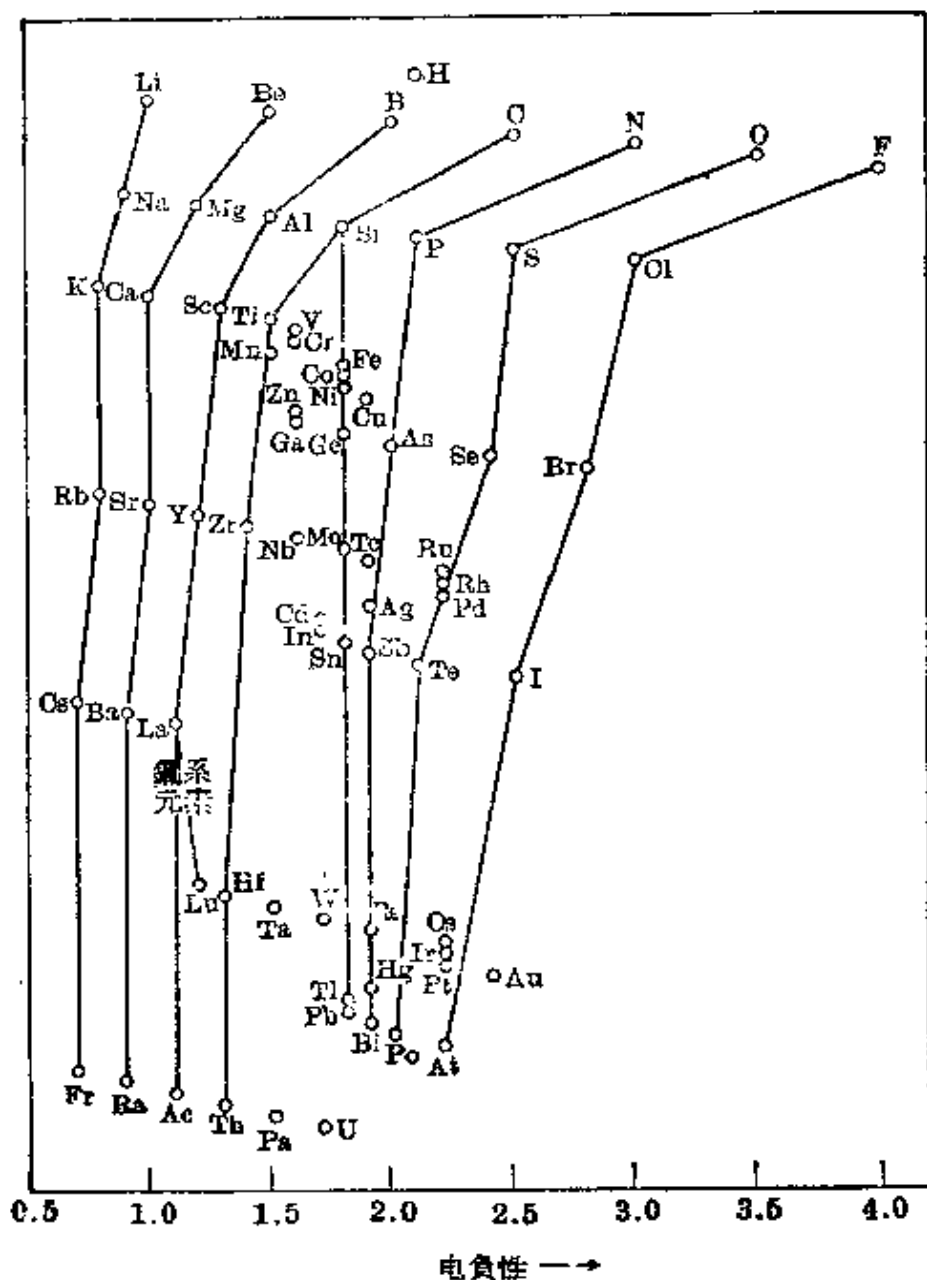


图 3-7 元素的电负性数值

化,这里骤看起来是难于找出什么规律。应用表 3-7 中的电负性数据可以粗略地预测各化合物的生成热函;这些生成热函按照元素在周期系上的位置作有规则的变化,可以说从单质形成化合物时的反应热函主要应归因于不同原子间键的离子性所引起的额外离子共振能,而且原子越不相似,这个额外离子共振能也就越加增大。氧和氮这两个单质在元素中具有这样的特点,那就是它们的标准状态远比它们在其单键状态时稳定得多;正是通过对这两个

元素进行的校正，才使热化学数据的规律性从表面上看来毫无规律的情况下得到揭露。

3-8 与其他性质间的关系

上面所讨论的电负性衡量着稳定分子中电中性原子对电子的吸引力。原子的第一电离能，即反应 $X^+ + e^- \longrightarrow X$ 的能量，可以认为是原子和正离子分别吸引电子的平均量度；而电子亲合能，即反应 $X + e^- \longrightarrow X^-$ 的能量，则可同样设想是原子和负离子分别吸引电子的平均量度。Mulliken^[30] 曾经指出，原子的第一电离能和电子亲合能的平均值应该是电中性原子对电子吸引的量度，因而也就是它的电负性的量度。对于多价原子来说，这些能量的含义将被原子和离子的状态的性质所复杂化，同时还必须对我们这里所不打算讨论的一些因素加以校正。但对单价原子（如氢、卤素、碱金属等）来说，处理就可以直截了当。表 3-9 列出了有关的一些能量值，其中假定碱金属的电子亲合能为零^[31]。可以看出除氢以外，所有的 α 值都差不多与两种能量之和成正比；氢有它的独特电子结构，因而可以预期它有反常的行为。这种比较以及其他各种比较办法都曾用来确定电负性标度的原点。

表 3-9 电离能与电子亲合能的平均值及其与电负性的比较^a

	电 离 能	电子亲合能	和/125	α
F	403.3	83.5	3.90	4.0
Cl	300.3	87.3	3.10	3.0
Br	274.6	82.0	2.86	2.8
I	242.2	75.7	2.54	2.5
H	315.0	17.8	2.66	2.1
Li	125.8	0	1.01	1.0
Na	120.0	0	0.96	0.9
K	101.6	0	0.81	0.8
Rb	97.8	0	0.78	0.8
Cs	91.3	0	0.73	0.7

^a. 所有的 $(-\Delta H^\circ)$ 数值都是指 25°C 的。

另一个估計和电負性有密切关联的性质是金属的功函数——即从金属移出一个电子所需要的能量，它可由光电效应中光的极限頻率測定出来，或者通过热离子发射理論公式的 Boltzmann 因子中的能項求算出来。Gordy 和 Thomas^[32] 曾經指出，在元素的功函数和其电負性之間存在着相当好的直綫关系，当功函数 ψ 以电子伏特为单位时，这种关系可表为

$$\psi = 2.27x + 0.34 \quad (3-14)$$

元素的电負性标度和一般化学性质之間的最明显联系在于金属和非金属元素的划分。看来 $x=2$ 就近似地标志着这个分界点，金属元素的电負性小于 2，而非金属的則大于 2。

核磁共振的研究指明，把核的磁矩从一种取向改变到另一种取向所需要的能量在某种程度上决定于由原子所形成的鍵的性质；这种改变可以說是由于接近核的电子所引起的核磁矩的抗磁屏蔽。Gutowsky 及其合作者^[33] 曾把氟化合物中氟核的核磁屏蔽和联到氟鍵上的原子的电負性联系起来。含氢化合物中质子抗磁屏蔽和电負性之間的关系也曾由 Gutowsky 及其合作者^[34] 进行了討論。Shoolery^[35] 曾經証明了取代乙烷中质子的磁矩屏蔽效应和联到碳上的基团中各原子的电負性之間的联系。核自旋偶合常数与鍵的部分离子性以及和鍵軌道的杂化性之間的关系也曾由 Karplus 和 Grant^[35a] 加以討論。

与电負性有关系的另一效应是核的电四极矩和在核附近由电子所产生的电四极場之間的相互作用。Townes 和 Dailey^[36] 以及 Gordy^[37] 曾經指出，四极相互作用能与由各鍵合原子間的电負性差所决定的鍵的部分离子性有一定关系；Dailey 和 Townes^[38] 对这种关系作过詳細的討論。这些考虑将在下节中加以簡略的介紹，在那里我們將研究鍵的部分离子性和各鍵合原子的电負性差之間的关系問題。

3-9 原子的电負性和鍵的部分离子性

在討論鍵时，如果能对它的性质作出定量的描述該是很方便

的——譬如說某些键基本上是共价型的，只有5%或10%离子性；另一些键是离子性和共价性大致相等；还有些键则基本上是离子型的。但是在键的部分离子性和两个成键原子的电负性之差，或键的額外离子共振能之間很难找出可靠的关系。困难主要在于以下的事实：把键描述成是正常共价键和极端离子键之間的杂化体只是粗略的近似。因此不可能希望对键的部分离子性提出准确的表示式。

在本书的第一版中，曾对 A—B 键（原子 A 和 B 的电负性分别为 x_A 和 x_B ）的离子性大小提出下列方程式：

$$\text{离子性数量} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(x_A - x_B)^2} \quad (3-15)$$

这个方程的曲线相应于 HI、HBr、HCl 和 HF 这四分子中的键分别具有 4、11、19 和 60% 的部分离子性。前三个卤化氢的数值与这些分子的电偶极矩所指出的数值（表 3-1）近于相等。在提出此式时，HF 的偶极矩值还不知道，当时估计它的部分离子性是 60%。现在从表 3-1 可以看到，HF 的偶极矩仅相应于 45% 的部分离子性。

根据 3-15 式可算出相应于各种电负性差值的离子性大小，结果列于表 3-10。图 3-8 繪出了该函数的图解，图中的点是一些由一价元素所组成的双原子分子的电偶极矩的观测值和电子电荷与核間距离的乘积之比，其中包括卤化氢、卤化卤和碱金属卤化物。碱金属的电偶极矩的实验值是用微波谱或分子射线谱方法测定的，看来曲线仅粗略地与实验点符合。

表 3-10 单键的电负性差值与其部分离子性大小間的关系

$x_A - x_B$	离子性大小, %	$x_A - x_B$	离子性大小, %
0.2	1	1.8	55
0.4	4	2.0	63
0.6	9	2.2	70
0.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

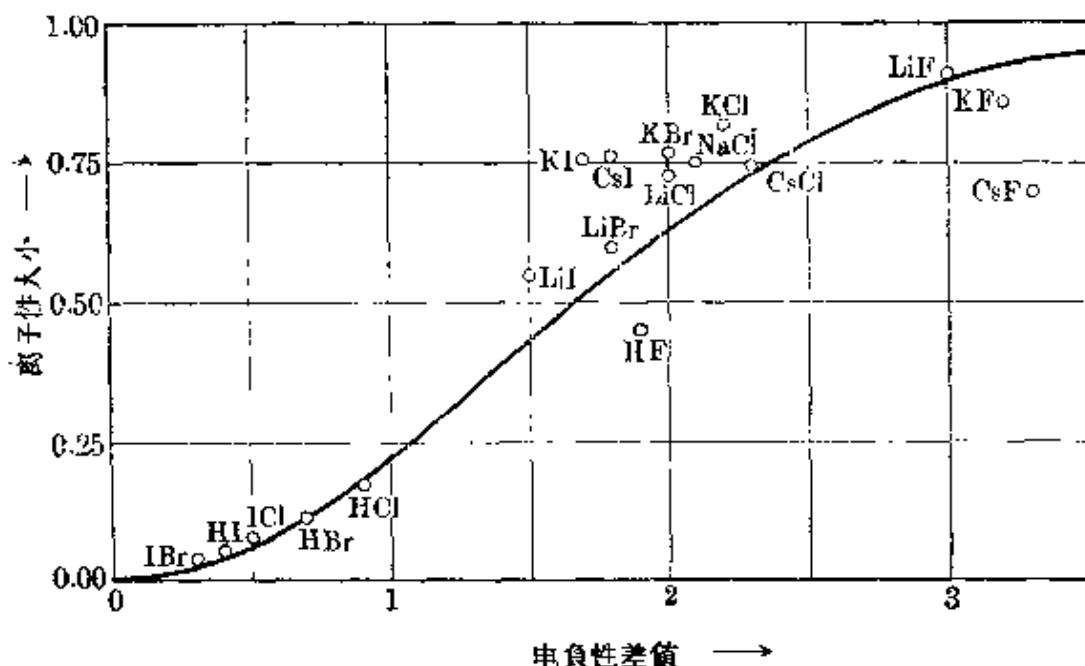


图 3-8 鍵的离子性大小与两个原子的电負性差值間的关系曲线。图中的 18 个实验点得自双原子分子的电偶极矩的观测值

曾經作出一些努力，想办法从原子核的电四极矩和在分子中邻近于核的电子所产生的电四极場之間的相互作用能的实验值来测定鍵的部分离子性。但是观测到的四极偶合常数不能給予簡易的解釋，因为这里必須同时考虑鍵的部分离子性和鍵軌道的杂化作用(見第四章)。对双原子分子來說，由四极偶合常数所指出的离子性程度比得自电偶极矩的要稍大一些^[30]。

在单鍵的离子性大小和鍵的生成热之間也存在着一定的关系。用百分数表示的离子性在数值上大致等于用千卡/克分子所表示的生成热。当然，在使用这条規則时，必須象 3-13 式那样，对氧和氮在标准状态下的特殊稳定性进行校正。展开 3-15 式中的指数函数可以导出这个关系。展开式中的第一项 $\frac{1}{4}(x_A - x_B)^2$ 是可以与 3-13 式中的 $23(x_A - x_B)^2$ 相比較的。

下面我們将在 3-15 式的基础上討論单鍵的性质；不过必須記住，由此式所給出、同时也列入表 3-10 中的数值只是近似的。

按照 3-15 式，当两鍵合原子的电負性差值为 1.7 时，这样的鍵的离子性和共价性各为 50%。所以氟和任何金属或和其他电負

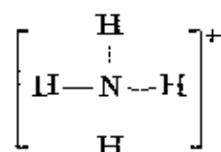
性接近于 2 的元素如 H、B、P、As 和 Te 等相结合时，所成之键都有很大的离子性；氧和任何金属之间的键都有不低于 50% 的离子性。象 HF 这种只含一个单键的分子，我们曾用共振于两个结构 H^+F^- 和 $\text{H}:\ddot{\text{F}}:$ 之间的说法来讨论其键型。对于含有好几个键的分子，讨论就要复杂得多。例如，水中的 O—H 键估计具有 39% 的离子性，相当于 $x_{\text{O}} - x_{\text{H}} = 1.4$ ；因而水分子可描述为共振于四个电子结构之间，其中一个结构是完全的共价，另外两个结构中是一个离子键和一个共价键，最后一个结构则有两个离子键。如果各键是彼此无关的，则四个结构的贡献将分别是 37%、24%、24% 和 15%。这里需要指出，24% 和 15%（相应于有一个键是离子性的两个结构）之和等于 39%，正好是键的离子性大小的预测值。但是完全离子型结构中，由含有带双电荷的氧离子所引起的静电相互作用将使其贡献有所减低，而使其他三个结构的贡献作相应的增加。若完全离子型结构不作贡献而其余三个的贡献仍按照原来的分配比，则它们的贡献就分别是 44%、28% 和 28%。

我们可以分别计算包含完全离子结构和略去完全离子结构时水分子的电偶极矩。取 O—H 原子间距离为 0.965 埃，H—O—H 间键角为 104.5° ，可以获得包括完全离子结构的电偶极矩为 2.21 D，略去它时则是 1.36 D。实验值 1.86 D，介于这两个值之间；因此包含完全离子结构的程度将使得每个键有 33% 的部分离子性而不是 39%。

必须记住，象上面这样的计算只有近似意义，所以也不用精确地进行计算。

对于其他含有不止一个中间型键的分子，也可用共振于几个电子结构之间的办法作类似的描述。例如就铵离子 $[\text{NH}_4]^+$ 而言，我们要考虑 16 个结构：一个完全共价结构，四个有一根离子键的结构，六个有两根离子键的结构，四个有三根离子键的结构和一个完全离子型的结构。在下面的讨论中，我们一般将不明显地说明分子是在这些结构间共振；而只要记住分子中各键的离子性大小是要作这样的解释的。在本书的以下各章中，单键将规定用符

号 A—B 表示, 这符号就表示着共价-离子共振; 例如对铵离子的結構式



就包括了上面讲过的所有 16 个結構, 而且这些結構的貢獻要給每个 N—H 鍵以一适当大小的离子性。氮和氢的电負性差值为 0.9, 因此我們估計每个鍵的部分离子性为 18%, 相当于每个氢原子上的正电荷約为 0.18 单位, 氮原子上約为 0.28 单位。由此可得出如下結論: 铵离子的单位正电荷几乎是平均地分布在所有五个原子上的。

現在我們可以把从各元素所形成的单鍵的部分离子性得出的結論归納如下:

碱金属——除了 Li—I、Li—C 和 Li—S 約为 43% 的离子性以外, 碱金属与所有非金属間的鍵基本上都是离子型的(离子性超过 50%——即电負性差值大于 1.7)。

碱土金属——鎂、鈣、鋇和鋇与非金属性較强的元素形成基本上是离子型的鍵。鈹鍵的离子性大小如下: BeF, 79%; Be—O, 63%; Be—Cl, 44%; Be—Br, 35%; Be—I, 22%。

第三族元素——B—F 鍵約有 63% 离子性; B—O, 44%; B—Cl, 22% 等等。硼与氢形成正常共价鍵。鋁的各种鍵的离子性和鈹的相类似。

第四族元素——具有 44% 离子性的 C—F 鍵是碳和非金属元素間离子性最强的一個鍵。Si—F 鍵有 70% 离子性; Si—Cl 为 30%。Si—O 鍵由于它在硅酸盐中的重要性而特別值得注意。 $\alpha_{\text{O}}-\alpha_{\text{Si}}$ 的值为 1.7, 因而它大約有 50% 离子性。

其余的非金属元素——由氟和所有金属形成的鍵基本上都是离子型的; 和中間元素(如 H、B、P 等)形成的鍵, 其离子性略高于 50%。C—F、S—F 和 I—F 間的鍵估計有 44% 离子性; 在 CF₄、SF₆、IF₅ 和 IF₇ 中, 各鍵的离子性可能小于此值, 这是因为正电荷

向中心原子的转移提高了它的 α 值,从而减小了键的离子性。

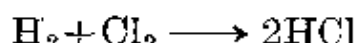
氧与所有金属间的键都是强离子型的。

因为在周期表的每一列内非金属元素的电负性大致都以 0.5 的间隔递变,所以在同一列内,非金属原子与其近邻间形成的键约有 6% 离子性,与其次近邻间形成的键约有 22% 的离子性。

3-10 有机物重排反应中的 热焓变化和电负性标度

对于一些仅有单键断裂和生成的反应有可能用电负性标度和 3-12 式来预测它们的反应热焓变化的近似值;因而有可能简便地用电负性标度讨论某些有机反应(特别是有机物重排反应)的放热或吸热性质。我们将在下面几节中举出一些例子来说明^[40]。

在本章前面几节中,我们曾经讨论一些简单反应,例如



这个反应放出热 44.12 千卡/克分子。用 3-12 式以及 H 和 Cl 的电负性之差可以粗略地讨论它的反应热焓。按照 3-12 式估计, HCl 的生成热将是 $23(3.0 - 2.1)^2$ 千卡/克分子,即 19 千卡/克分子,这和实测值 22 千卡/克分子相当接近。

我们可用简单的图解来表示这个反应。先把各有关元素的符号按照表示电负性数值的位置排在一条水平线上,在各符号上面画出圆弧以表示反应物中的单键,在符号下面画出圆弧以表示生成物中的单键:

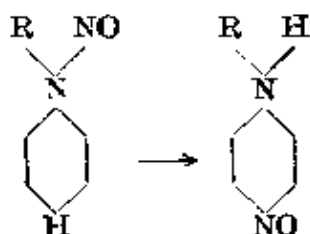


从这个图解可以看出,氢和氯产生反应生成氯化氢,就相当于长度为零的两个拱架(即 H—H 和 Cl—Cl 键)转化为两个较长的拱架(两个 H—Cl 键)。(“拱架”这个字眼是用来表示两原子的电负性之差)。应用 3-12 式便可估计出这样一个反应是放热的。

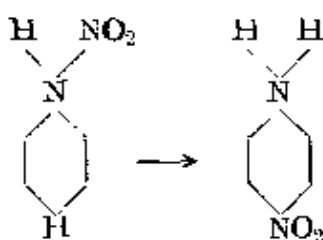
一般说来,在电负性键图解中最长的拱架表示反应的放热方

向,理由在于键的额外离子共振能是和拱架长度的平方成比例的,而最长拱架的平方一般就大到足以有决定性。这个原理可用来讨论仅含单键而共振能(第七章)的改变又不大的分子重排反应。

我们取亚硝酸胺重排反应作为第一个例子,反应式如下:



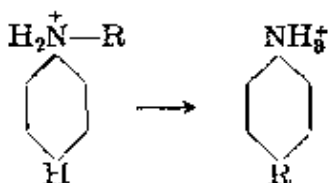
这个重排反应的图解是这样的: $\text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N}$, 从它可以估计出重排反应热是 21 千卡/克分子。硝胺重排为硝基苯胺的反应:



也可适用同样的图解,因而估计也有同样的重排热。

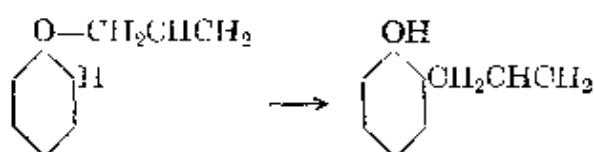
在这个重排中,共振能是有些变化的,但和由于单键性质的改变而引起的热函变化比较起来,前者估计是微小的。

另一个例子是 N-烷基苯胺转化为对-烷基苯胺的 Hoffmann 重排:



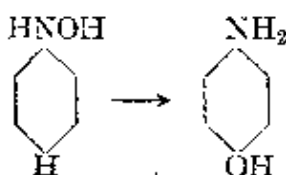
这个重排作用的图解为 $\text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N}$, 从而可估计出重排热约为 9 千卡/克分子。

苯基烯丙基醚按下式发生重排作用:



图解应为 $\text{H} \quad \text{C} \quad \text{O}$ ，从而可估计出重排热约为 18 千卡/克分子。

作为最后一个例子，我们可以提一下芳基羟胺的重排作用，例如取 N-苯基羟胺和硫酸共热时它就转变为对-氨基酚：



这个重排作用的图解为 $\text{H} \quad \text{C} \quad \text{N} \quad \text{O}$ ，从而可估计出重排热约为 32 千卡/克分子。

必须记住，一个反应的平衡常数是取决于该反应的自由能改变，而不是热函的改变。不过对于一些类似的反应来说，熵值的改变常可认为基本上是相同的，这时就可以直接利用热函的变化来比较平衡常数。

3-11 颜色和价键性质的联系

一个化合物的颜色常常不同于它所解离出的离子的颜色；例如虽然铅离子和碘离子都是无色，碘化铅却是黄色的。1918年，Bichowsky^[41] 在论及原子的“价键颜色”的论文中，提出这种颜色上的变化是键合原子间电子共有的结果。这个观念以后由 Pitzer 和 Hildebrand^[42] 加以推广，他们提出这样的假定：化合物的颜色和由它解离而成的离子的颜色之间的偏离程度可以作为键对纯离子型键的偏离的量度。

物质的颜色是由它的吸收光谱决定的。表 3-11 列出在光谱的可见区域中，相应于各种颜色的光波波长及其补色。所有无色

表 3-11 光譜色和补色

波 长	光 譜 色	它們的补色	波 长	光 譜 色	它們的补色
3900 埃			5800	黄	靛 青
4000			5900		
4100	紫	檸檬黄	6000		
4200			6100	橙	藍
4300	靛 青	黄	6200		
4400			6300		
4500			6400		
4600			6500		
4700			6600		
4800	藍	橙	6700		
4900			6800	紅	藍 綠
5000	藍 綠	紅	6900		
5100			7000		
5200			7100		
5300	綠	紫 紅	7200		
5400			7300		
5500			7400		
5600	檸檬黄	紫	7500		
5700					

的离子的吸收带都是在紫外区域;假如在受了扰动影响(例如形成了共价性較强的鍵)之后,离子的单一吸收带的波长就会增大而进入可見区域,由透射光所决定的离子顏色就依次表现出檸檬黄、黄、橙、紅、紫等顏色。如果 Pitzer 和 Hildebrand 的假定是正确的话,則此种顏色的順序就可用来作为由无色离子的原子所形成的化合物中鍵的共价性大小的量度。

(物质的顏色当然可以是由于几个吸收带所引起;特别是在紅色和藍色的光譜区域中存在着吸收带,結果都将是綠色的。)

表 3-12 很象 Pitzer 和 Hildebrand 所提出来的表;这个表提供有关硫和卤素与已知能生成无色离子的原子,或与已知能与氟形成类似的无色化合物的原子所能生成的化合物的情况。表中数字给出了每一个 M—X 鍵的生成热函(以千卡/克分子为单位),因

表 3-12 通过生成热函(千卡/克分子)数据看物质颜色和键的共价性间的关系(未标出颜色的化合物是无色的)

电 负 性→		2.5	2.5	2.8	3.0
↓		S	I	Br	Cl
0.9	Na ^I	136	98	86	69
1.2	Mg ^{II}	77	62	43	42
1.5	Al ^{III}	55	42	25	20
1.6	Zn ^{II}	50	39	25	24
1.7	Cd ^{II}	47	38	24	17 黄
1.8	Sn ^{II}	41	31	19 黄	6 棕
1.8	Pb ^{II}	43	33	20 黄	11 黑
1.9	Ag ^I	30	24 淡黄	15 黄	4 黑
1.9	Sb ^{III}	30	21 黄	8 红	7 橙, 黑
2.0	As ^{III}	27	16 黄	5 红	6 红, 黄
2.2	Pt ^{IV}	16 红	10 棕	5 棕	7 黑

而正如本章前面所說的，这些数值也近似地等于键的离子性的百分数。可以看出，键的离子性大小和该物质的颜色之间有着密切的联系；除少数例子以外，无色化合物的离子性都是大于20%；而且化合物的颜色是随着离子性的减小从黄(20~10%)、橙到红、黑而逐步加深的。

前面所讨论的都是电负性原子的颜色；随着共价键性质的增加，它们的吸收带从紫外向可见区域移动。对于电正性原子而言，共价键的形成过程中这样的原子将从给主那里取得电子而不是失去电子，因而可观察到相反的效应：随着共价键性质的增加，吸收带向紫色区域移动。无色的铜离子的吸收带在红外区域，水合成 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ 后变为蓝色；这从比较无水硫酸铜(无色)和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或铜离子溶液(蓝色)就可看出；在形成共价性更强的络合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 后颜色就更为加深(深蓝色)。同样，黄色

的亚镍离子(在紫和远红区域都有吸收带)水合后变为绿色,形成络合物 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ 后变为蓝色,在 15 N 氢氧化铵溶液中轉化成 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ 后则呈紫色。

参考文献和注

[1] Lewis 在 1916 及其后几年中曾經支持过过渡是連續的想法,并认为在两个不相同的键合原子間的共享电子对,一般总是被其中某一个原子較强烈地吸引着,因而这个键就有了相应的离子性或极性。N. V. Sidgwick 在 *Some Physical Properties of the Covalent Link in Chemistry* (“化学中共价键的某些物理性质”) (Cornell University Press, 1933, 第 42 頁起一段) 和 F. London (*Naturwissenschaften* 17, 525 [1929]) 认为,虽然在两个极端键型間的过渡可以是連續的,在这两种类型的键間都存在着本质上的差别,只有在极少数的分子中含有中間类型的键。后一意見与将在本章內討論和形成的看法是相反的。

[2] 即使体系的能量为极小(参見 1-3 节)。

[3] 在一个綫性組合的波函数中,系数的平方一般可用来衡量相应結構貢獻的大小。

[4] 关于氢卤酸在水溶液中电离作用的討論見附录 XI。

[5] L. Pauling, *J. A. C. S.* 53, 1367 (1931); 54, 988 (1932)。

[6] 这种說法是在自旋-軌道和自旋-自旋两种相互作用可以忽略的情况(如对所有輕原子)下才严格地正确,一般情况下則不过是实际上正确的。

[7] 应用 X 射綫衍射法曾获得大量有关晶体結構的知識。X 射綫被晶体衍射的現象是 Max von Laue 在 1912 年发现的。不久 W. L. Bragg 发现了 Bragg 方程,在 1913 年他和他的父亲 W. H. Bragg 发表了第一个晶体的結構測定工作。

已經用 X 射綫研究过数以千計的晶体,研究的結果发表在許多期刊上;現在 *Acta Crystallographica* 是这领域中起主导作用的刊物。关于晶体結構的主要参考书有 *Strukturbericht* (“結構报告”) (I~VII 七卷概括 1913~1939 时期內的工作) 和 *Structure Reports* (“結構报告”) (从第 VIII 卷开始概括以后的工作)。[譯注:第 8 到 15 卷已出版,概括了 1940 到 1951 时期間的工作。] 另一本很有用的参考书是 R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (“晶体結構”) (Interscience Publishers, New York, 第 I 卷, 1948; 第 II 卷, 1951; 第 III 卷, 1953; 第 IV 卷, 1951~60; 第 V 卷, 1954~60, 以及第 I 卷和第 II 卷的补編)。

已經发现晶体的中子衍射在氢原子位置(特别是同位素氘原子,因为它强烈地散射中子)的測定、磁矩排列的研究以及其他特定目的的工作等方面都很有价值。G. E. Bacon, *Neutron Diffraction* (“中子衍射”) (Clarendon Press, Oxford 1955) 一书中对这方面給予了概括性的介紹。

关于气体分子結構的知識已經应用好几种方法加以研究。在紅外、可見和紫外区域所进行的光譜研究提供了許多关于最簡單分子(特别是双原子分子)和少数多原子分子的知識。微波譜和分子射綫的研究也非常精確地給出了許多分子(其中包括中等复杂性的分子)的原子間距离和其他結構知識。在 G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules* (“双原子分子的光譜”) (1950) 和 *Infrared and Raman Spectra* (“紅外与联

合散射光谱”(1945, Van Nostrand Co., New York) 两书中, 载有应用光谱法所测得的分子性质。由微波谱得出的有关分子的知识已为 C. H. Townes 和 A. L. Schawlow 收集在他们所著的 *Microwave Spectroscopy of Gases* (“气体的微波谱学”) (McGraw-Hill Book Co., New York 1955) 一书中。

大多数关于复杂气体分子的结构知识是通过电子衍射法获得的。在 1950 年以前应用此法测定的键角和原子间距离的数值, 已收集在 P. W. Allen and L. E. Sutton, *Acta Cryst.* **3**, 46 (1950) 的评介性论文中。应用晶体的 X 射线衍射法和气体分子的电子衍射法测定的有机分子的原子间距离和键角数值已收集在 G. W. Wheland 的 *Resonance in Organic Chemistry* (“有机化学中的共振”), (John Wiley and Sons, New York, 1955) 一书里长达 90 页的附表以及 L. E. Sutton 的 *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions* (“分子与离子中原子间距离和构型列表”) (Chemical Society, London, 1958) 一书中(以后引证此书时将简称为 Sutton, *Interatomic Distances*)。

[8] 在这个温度升华。

[9] N. V. Sidgwick, *The Electronic Theory of Valency* (“化学价的电子理论”), Clarendon Press, Oxford, 1927, p. 88; *The Covalent Link in Chemistry* (“化学中的共价键”), p. 52.

[10] L. Pauling, *J. A. C. S.* **54**, 988 (1932).

[11] 在氟硅酸离子中, 硅也有六个氟作为六个向心配位基。

[12] W. Kossel, *Z. Physik* **1**, 395 (1920).

[13] 氯的电离能为 299 千卡/克分子, 它的电子亲和能是 86 千卡/克分子, 这使分开的离子 Cl^+ 和 Cl^- 的稳定性比原子的低 213 千卡/克分子(见第十三章)。两个离子在 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 平衡距离 $R=1.988$ 埃时的库伦能 $-e^2/R$ 是 -166 千卡/克分子, 极端共价键的键能则约为 55 千卡/克分子。所以在平衡构型情况下, 离子型结构 Cl^+Cl^- 和 Cl^-Cl^+ 的稳定性至少要比共价结构的低 102 千卡/克分子(这里略去了两个离子的特征排斥力不计)。这个能量差相当大, 因而离子型结构只能以极小的程度和共价结构一起参与共振。

[14] 这结论是根据下面这个普遍性定理得来的: 能量相同的两个结构共振时, 将对物系的基态作出相等的贡献。

[15] 在本节中对氟化氢的讨论与本书前两版中的说法稍有不同。在前两版中, 极端离子型结构的能量计算值曲线是安排在正常共价结构曲线之下的, 由此得出的结论是, 在这分子中, 氢原子和氟原子间的键的离子性略高于 50%。在发现了 F_2 分子的解离能值比以前所用的值小 27 千卡/克分子之后, 曲线和讨论都有些小变动。这个改变使得氟的电子亲和能的变动只有从前的一半, 同时也使离子型曲线对共价型曲线的相对位置发生了相应的移动。计算的不确定程度使其中任一条曲线可能比另一条低达 10 千卡/克分子, 而离子性的数值就可能显著地不同于(或者可达百分之十)上述的 50%。

[16] 见附录 VII.

[17] L. Pauling, *Proc. Roy. Soc. London* **A114**, 181 (1927); *loc. cit.* [10]; L. Pauling and J. Sherman, *Z. Krist.* **81**, 1 (1932); 同时可参阅 F. T. Wall, *J. A. C. S.* **61**, 1051 (1939). 对碳-氢和碳-卤键所作的类似讨论, 见 E. C. Baughan, M. G. Evans, and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **37**, 377 (1941).

[18] 关于分子电偶极矩的讨论参阅附录 IX. 在表 3-1 中 HF 的数值包含了一种特别的处理, 可参考 R. A. Oriani and C. P. Smyth, *J. Chem. Phys.* **16**, 1167

(1948)。

[19] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **41**, 255 (1932)。

[20] L. Pauling and D. M. Yost, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **18**, 414 (1932); L. Pauling, *J. A. C. S.* **54**, 3570 (1932)。

[21] 在表 3-2、3-3、3-4 和 3-5 中，都是用 25°C 时的热函作为键能计算的基础，因此它不仅包括了分子的离解能 D_0 ，而且还包括一些较小的相当于分子的转动、振动和平动以及 P-V 等能量项在内。在我们的讨论中这些小能项并不重要。不用能值，改用热函，是为着与 3-5 节的讨论取得一致。

[22] L. Pauling and J. Sherman, *J. A. C. S.* **59**, 1450 (1937)。

[23] 关于破裂分子中一个键所需的能量即所谓键离解能的讨论，见附录 XII。

[24] Pauling, *loc. cit.* [20]。

[25] G. Herzberg, *Chem. Revs.* **20**, 145 (1937)。

[26] J. U. White, *J. Chem. Phys.* **8**, 459 (1940); E. C. Baughan, *Nature* **147**, 542 (1941); G. J. Kynch and W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc. London A* **179**, 214 (1941); L. Brewer, P. W. Gilles, and F. A. Jenkins, *J. Chem. Phys.* **16**, 797 (1948); G. B. Kistiakowsky, H. T. Knight, and M. E. Malin, *ibid.*, **20**, 876 (1952); J. M. Hendrie, *ibid.* **22**, 1503 (1954); R. I. Reed and W. Snedden, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 301 (1958); 及其他论文。

[27] Pauling, *loc. cit.* [20]。

[28] Pauling, *loc. cit.* [20]。

[29] 和表 3-8 所列数值极为接近的数值也曾由下列作者报导过：M. Haisinsky, *J. phys. radium* **7**, 7 (1946); H. A. Skinner, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 645 (1945); W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **14**, 305 (1946); W. Gordy, *Phys. Rev.* **69**, 604 (1946); K. S. Pitzer, *J. A. C. S.* **70**, 2140 (1948); M. L. Huggins, *ibid.* **75**, 4123 (1953); Gordy and Thomas, *loc. cit.* (T3-8)。Huggins 在其论文中详细地讨论了非金属元素的键能值和电负性差值的关系。在他的第二篇论文(*J. A. C. S.* **75**, 4126, 1953)中，曾就键能和原子间距离的关系作了详细的讨论。在 Gordy 和 Thomas 的论文中曾就 1956 年以前所提出的一些电负性数值加以评介。

[30] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **2**, 782 (1934); **3**, 573 (1935)。

[31] 关于电子亲和能数值的资料载于第十三章中。

[32] Gordy and Thomas, *loc. cit.* [T3-8]。

[33] H. S. Gutowsky and C. J. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **19**, 1259 (1951); H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. McGarvey, and L. H. Meyer, *ibid.* **19**, 1328; A. Saika and C. P. Slichter, *ibid.* **22**, 26 (1954)。

[34] H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **19**, 1266 (1951); L. H. Meyer, A. Saika, and H. S. Gutowsky, *J. A. C. S.* **75**, 4567 (1953)。

[35] J. N. Shoolery, *J. Chem. Phys.* **21**, 1899 (1953)。

[35a] M. Karplus and D. M. Grant, *Proc. Nat. Ac. Sci. U. S.* **45**, 1269 (1959)。

[36] C. H. Townes and B. P. Dailey, *Phys. Rev.* **78**, 346 A (1950)。

[37] W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **19**, 792 (1951)。

[38] B. P. Dailey and C. H. Townes, *J. Chem. Phys.* **23**, 118 (1955)。

[39] 关于这个问题的讨论可参考 Dailey and Townes, (*loc. cit.* [38])。Townes and Schawlow 也对此进行了总结(见附注 7)。

[40] L. Pauling, *Biochemistry of Nitrogen* (“氮的生物化学”), 载于 *A Collection of Papers on Biochemistry of Nitrogen and Related Subjects Dedicated to Artturi Ilmari Virtanen* (Suomalainen Tiedekatemia, Helsinki, 1955) 的第 428~432 页。

[41] F. R. Bichowsky, *J. A. C. S.* **40**, 500 (1918).

[42] K. S. Pitzer and J. H. Hildebrand, *J. A. C. S.* **63**, 2472 (1941).

[未平仇译]

第四章 定向的共价键； 键的强度和键角^[1]

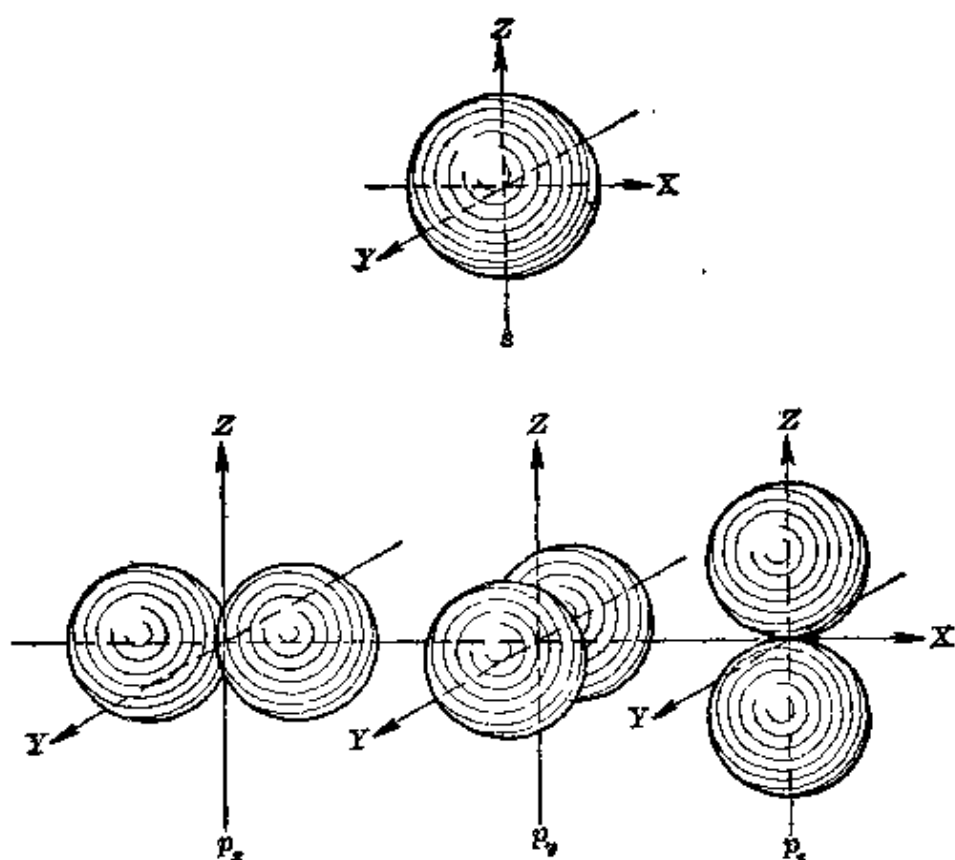
由于认识到原子轨道(键轨道)可以用来作为量子力学处理化学键的基础，在共价键性质的详细理解方面已经取得了巨大的进展。

4-1 原子轨道的性质和成键能力

共价键的能量主要是两个电子在两个原子间的共振能(1-5节)。共振积分形式的考察指明，共振能的大小是随着和成键有关的两个原子轨道的迭合的增加而增加，所谓“迭合”是指两个轨道波函数都有较大数值的空间区域重迭的程度。(由于轨道波函数的平方表示电子的几率分布函数，所以重迭基本上就可以衡量两个原子中成键电子分布相互穿透的程度。)因此可以预期，若一个原子的两个轨道都能和另一原子的一个轨道相迭合，则迭合较多的将与那个原子形成较强的键，而且这个给定轨道所成的键将倾向于排布在这个轨道集中的方向上。

原子轨道间的相互差别在于它们和电子离核的距离 r (径向分布)有关，和极角 θ 与 ϕ (角度分布)也有关。在1-4节中已经讨论了氢原子的轨道与 r 的依赖关系。正是这种依赖关系主要地决定了原子轨道的稳定性，且成键时轨道的首要意义可以从稳定性来讨论。只有用稳定的原子轨道才能形成稳定的键——如氢的 $1s$ 轨道，第二周期原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道等等。

原子的那些可用来成键的不同稳定轨道和 r 的依赖关系彼此间差别不大，但它们的角分布可能表现相当大的差别。这从图4-1中可以看出，其中示出一个 s 轨道和三个 p 轨道的角度分布^[2]。 s 轨道是球形对称的，因此可以在任何一个方向上成键；而

图 4-1 sp 轨道的相对大小和角度的关系

三个 p 轨道则是分别指向着三个笛卡儿坐标轴，因而倾向于在这些方向上成键^[3]。仅就角度分布而论，各 p 轨道是集中在这些方向上，且其大小为 s 轨道的 $\sqrt{3}$ 倍。因为在同一层中 s 轨道和 p 轨道的径向部分差别不大， p 轨道能比同一层的 s 轨道更为有效地和另一原子的轨道迭合；因此 p 键强于 s 键。通过这类简单问题^[4] 的定量研究，发现从角度依赖关系的角度来说，键能大致与两个原子的键轨道大小的乘积成正比；所以 $s-p$ 键的键能约为 $s-s$ 键的 $\sqrt{3}$ 倍，而 $p-p$ 键则大约为 $s-s$ 键强度的三倍。所以我们可以方便地把键轨道在角度分布部分的大小称为键轨道的强度，因此 s 轨道的强度是 1， p 轨道的则为 1.732。

p 键倾向于彼此互成直角的结论^[5] 在某种程度上已为实验所证实

(表 4-1)。在结构为 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:H} \end{array}$ 的水中，键角为 104.5° 。由于以下的理由我们推定这些键是 p 键而不是 s 键：氧的 $2s$ 电子比 $2p$ 电子

表 4-1 氢化物中鍵角的实测值

物 质	方 法 ^a	鍵 角	实 测 值	参 考 文 献
H ₂ O	I, M	HOH	104.45° ± 0.10°	[1]
H ₂ N	I	HNH	107.3° ± 0.2°	[2]
H ₂ S	Sp, M	HSH	92.2° ± 0.1°	[3]
H ₂ P	M	HPH	93.3° ± 0.2°	[4]
H ₂ Se	M	HSeH	91.0° ± 1°	[5]
H ₂ As	M	HAsH	91.8° ± 0.3°	[6]
H ₂ Te	I	HTeH	89.5° ± 1°	[7]
H ₂ S ^b	M	HSbH	91.3° ± 0.3°	[8]

^a I=紅外光譜, M=微波譜。

[1] R. Mecke and W. Baumann, *Physik. Z.* **33**, 833(1932); B. T. Darling and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57**, 128 (1940); D. W. Posener and M. W. P. Strandberg, *ibid.* **95**, 374 (1954). D₂O 中具有同样的鍵角: W. S. Benedict, N. Gailor, and E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.* **24**, 1139 (1956).

[2] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra* (“紅外与联合散射光譜” (Van Nostrand Co., New York, 1945; 微波譜測定值为 107.3° ± 0.2°; M. T. Weiss and M. W. P. Strandberg, *Phys. Rev.* **83**, 567 (1951).

[3] B. L. Crawford, Jr., and P. O. Cross, *J. Chem. Phys.* **5**, 371 (1937); C. A. Burrus, Jr., and W. Gordy, *Phys. Rev.* **92**, 274 (1953); H. C. Allen, Jr., and E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1132 (1956).

[4] C. C. Loomis and M. W. P. Strandberg, *Phys. Rev.* **81**, 798 (1951).

[5] A. W. Jache, P. W. Moser, and W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **25**, 209 (1956).

[6] 參見文献 4 以及 G. S. Blevins, A. W. Jache, and W. Gordy, *Phys. Rev.* **97**, 684 (1955).

[7] K. Rossman and J. W. Straley, *J. Chem. Phys.* **24**, 1276 (1956).

[8] 參見文献 4 以及 A. W. Jache, G. S. Blevins, and W. Gordy, *Phys. Rev.* **97**, 680 (1955).

約穩定 200 千卡/克分子;如果不是使用未共享的一對軌道而是使用 s 軌道來成鍵(這時 s 軌道將只被一個電子有效地占据),則分子的能量就要高出 200 千卡/克分子,因而不穩定得多。鍵角的实测值所以和預期的 90° 相差 14.5° 可能主要是由於兩個 O—H 鍵的部分离子性(前一章中曾估計它為 39%)而使兩個氫原子帶些正電荷,這樣就會相互排斥,從而增加了鍵角。這個效應將在 4-3 節更詳盡地處理鍵角時加以討論。氨中鍵角大到 107°,也可歸之于同樣的原因。

在硫化氫、磷化氫以及其他較重同族元素的氫化物中,鍵型接近于正常共價鍵,觀察到的鍵角也都近于 90°(見表 4-1)。表中所

列出的数值也适合于相应的重氢化合物。

当中心原子和较大的一些原子相结合时, 键角值一般在 $94 \sim 111^\circ$ 之间(见表 4-2)。这个超过 90° 的情况可归因于这些较大原子的空间排斥(见 4-3 节)。

表 4-2 键角的观察值

物 质 ^a	方 法 ^a	键 角	实 测 值
OF ₂	E	FOF	$103.2^\circ \pm 1^\circ$
Cl ₂ O	E	ClOCl	$110.8^\circ \pm 1^\circ$
(CH ₃) ₂ O	E	COC	$111^\circ \pm 3^\circ$
(CH ₃) ₃ N	E	CNC	$108^\circ \pm 4^\circ$
(CH ₃) ₂ NCl	E	CNCl	$107^\circ \pm 2^\circ$
CH ₃ NCl ₂	E	CNCl	$109^\circ \pm 2^\circ$
		CINCl	$108^\circ \pm 2^\circ$
S ₈	X	SSS	$107.6^\circ \pm 1^\circ$
S ₂	E	SSS	$105^\circ \pm 2^\circ$
S ₂ Cl ₂	E	ClS ₂ Cl	$102^\circ \pm 3^\circ$
(CH ₃) ₂ S	E	OSC	$105^\circ \pm 3^\circ$
P(黑)	X	PPP	$99^\circ \pm 1^\circ$
			$102^\circ \pm 1^\circ$
P(CH ₃) ₃	M	CPO	$99.1^\circ \pm 0.2^\circ$
PF ₃	E	FPF	$104^\circ \pm 4^\circ$
PCl ₂ F	E	ClPCl	$102^\circ \pm 3^\circ$
PCl ₃	M	ClPCl	$100.0^\circ \pm 0.3^\circ$
PBr ₃	E	BrPBr	$101.5^\circ \pm 1.5^\circ$
PI ₃	E	IPI	$102^\circ \pm 2^\circ$
Se	X	SeSeSe	$104^\circ \pm 2^\circ$
Se ₈	X	SeSeSe	$105^\circ \pm 1^\circ$
As	X	AsAsAs	$97^\circ \pm 2^\circ$
As(CH ₃) ₃	E	CAsC	$96^\circ \pm 5^\circ$
AsF ₃	M	FAsF	$102^\circ \pm 2^\circ$
AsCl ₃	M	ClAsCl	$98.4^\circ \pm 0.5^\circ$
AsBr ₃	E	BrAsBr	$100.5^\circ \pm 1.5^\circ$
AsI ₃	E	IAsI	$101^\circ \pm 1.5^\circ$
Te	X	TeTeTe	$104^\circ \pm 2^\circ$
TeBr ₂	E	BrTeBr	$98^\circ \pm 3^\circ$
Sb	X	SbSbSb	$96^\circ \pm 2^\circ$
SbCl ₃	M	ClSbCl	$99.5^\circ \pm 1.5^\circ$
SbBr ₃	E	BrSbBr	$97^\circ \pm 2^\circ$
SbI ₃	E	ISbI	$99^\circ \pm 1^\circ$
Bi	X	BiBiBi	$94^\circ \pm 2^\circ$
BiCl ₃	E	ClBiCl	$100^\circ \pm 6^\circ$
BiBr ₃	E	BrBiBr	$100^\circ \pm 4^\circ$

^a 参考文献可参阅 Sutton, *Interatomic Distances*. P(CH₃)₃ 的数值来自 D. R. Lide, Jr., and D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **28**, 572 (1958).

^b E、M 和 X 分别表示气体分子电子衍射法, 气体分子微波谱法和晶体 X 射线衍射法。

4-2 杂化键轨道；四面体型碳原子

前面的讨论似乎意味着四价碳原子会生成三个互成直角的键，另外在一个任意方向上用 s 轨道生成第四个较弱的键。事实上当然并不如此；用量子力学研究这问题时发现，碳的四个价键是等效的，并且指向正四面体的四个顶点^[9]，这个结果正和有机化学的实验事实所要求的相一致。

任何复杂分子的 Schrödinger 波方程都还没有严格地解出过，所以定向价键也还没有严格的量子力学处理。不过已经进行过的几种近似的处理，都能合理地导出如下的一些结果。在这些处理方法中，我们将只讲其中最简单的、也是事实上最强有力的一种方法，因为应用这个方法可以直接引导出最大数量的满意结果。

我们所用的简单理论是根据在本章开始所说的那个合理的假定，即键轨道的成键能力（强度）取决于它的角度分布。根据它，再应用一般的量子力学原理，就能导出关于定向价键的全部结果。其中不仅包括碳原子的四个单键的正四面体型排列，而且还有键的八面体和正方形构型（以及其他构型），以及关于这些构型出现的规律、键的强度和构型与磁性的联系等规则。就这样，一条合理的假设成为许多立体化学规则的基础，并且还能从中引出一些新的立体化学结果。

在碳的价电子层上有四个轨道。我们曾把它们描述是一个 $2s$ 和三个 $2p$ 轨道，键的强度分别为 1 和 1.732。不过这些并不是原子直接用来成键的轨道。（这些轨道特别适合于描述游离的碳原子；如果量子理论不是由光谱学家而是由化学家所发展，则在理论中起主要作用的，可能是下述的四面体型轨道而不是 s 和 p 轨道。）一般说来，一个物系的波函数可以通过其他一些函数的迭加起来构成，使物系能量为最小的波函数就将是这个物系的基态波函数。对于由碳原子和与之结合的四个原子所构成的物系来说，当键能为极大时，它的能量就是极小。我们发现当取用 s 和 p 轨道的线性组合作为键轨道，其中的系数取用某种比值时，这种迭加轨

道的键强度要比单个 s 或 p 轨道的大些。最好的 $s-p$ 杂化键轨道的强度可以大到等于 2。这种轨道的角度分布示于图 4-2。可以看出，轨道是大大地集中于成键的方向（也就是它的旋转对称轴）；这样就能理解，这个轨道将能更多地和其他原子的轨道相迭合并形成更强的键。我们可以预料到这种杂化作用的发生正是为了使键能为极大。

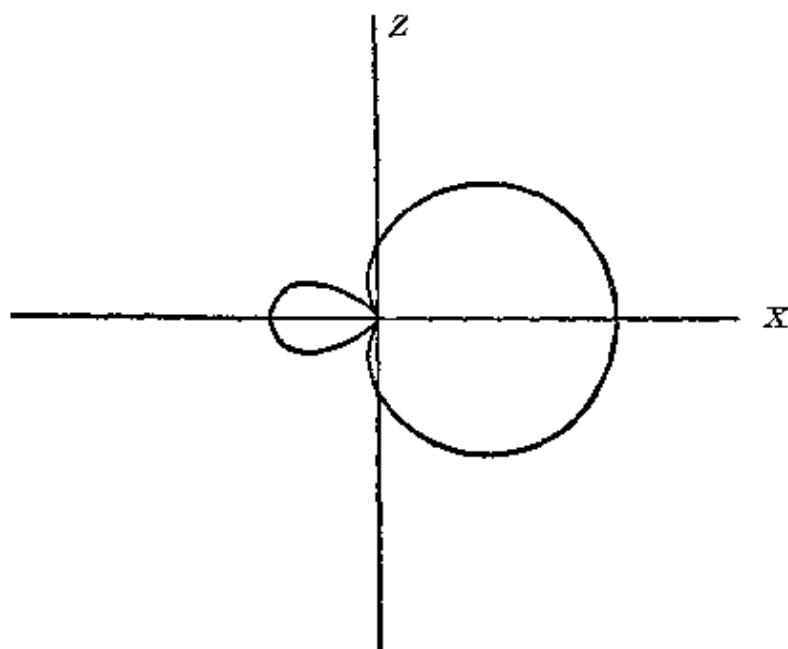


图 4-2 成键方向沿着 X 轴的四面体型轨道的角度分布

从这些计算引出如下的出人意外并有重大化学意义的结果，那就是当我们设法造出另外一个具有最大成键能力的杂化轨道，而且要这第二键实现尽可能大的键能，则这第二个最好的键轨道和第一个是等效的，强度也是 2，同时它的成键方向和第一个的构成四面体角，即 $109^{\circ}28'$ 。不仅如此，我们还能够造出第三个和第四个等效轨道，这四个轨道指向正四面体的四个顶点；这样价电子层就不再留下多余的轨道了。为方便起见，可把这样四个最优的 $s-p$ 键轨道称为四面体型轨道。

在经典立体化学中，四面体型碳原子的假定要求原子具有四面体构型，但并不一定是正四面体的构型；只要这四个键指向着一般四面体的四个顶点，旋光现象就能得到解释，因此 $CR_1R_2R_3R_4$ 中 R_1-C-R_2 的键角并不需要接近 $109^{\circ}28'$ ，它可以是 150° 或者

更大些。但是上述的键轨道的处理结果要求碳的键角要接近于正四面体的键角,因为离开了这个数值,就会带来碳轨道的键合强度的损失,从而降低了这个物系的稳定性。非常值得注意的是在数以万计的碳原子通过四个单键与不同原子相结合的有机物分子中,键角的实验值和相当于正四面体轨道的 $109^{\circ}28'$ 的偏差几乎毫无例外地是在 2° 以内。表4-3列出了其中的一小部分数值。

这些数据的一个有趣之点是 HCH 角的数值意外地大。除这

表 4-3 四价原子的键角的观测值^a

物质 ^b	方法 ^c	键角 ^d	实测值	物质 ^b	方法 ^c	键角 ^d	实测值
CH ₃ Cl	M	HCH	$110.5^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$			CCF	$109.4^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$
CH ₂ Cl ₂	M	HCH	$112.0^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$			HCC	$109.8^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$
		ClCCl	$111.8^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$	C ₂ H ₆	M, E	HCH	$109.3^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$
CHCl ₃	M	ClCCl	$110.4^{\circ} \pm 1^{\circ}$	C ₂ Cl ₆	E	ClCCl	$109.3^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$
CH ₂ Br	M	HCH	$111.2^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$	F ₃ COCCF ₃	E	FCF	$107.5^{\circ} \pm 1^{\circ}$
CHBr ₃	M	BrCBr	$110.8^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$	Glycine	X ^e	CCN	$111.8^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$
CH ₂ I	M	HCH	$111.4^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$	SiH ₃ F	M	HSiH	$109.3^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$
CHI ₃	E	ICI	$113.0^{\circ} \pm 1^{\circ}$	SiHF ₃	M	FSiF	$108.2^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$
CH ₂ F ₂	M	FCF	$108.3^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$	SiH ₃ Cl	M+I	HSiH	$110.2^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$
		HCH	$111.9^{\circ} \pm 0.4^{\circ}$	SiH ₂ Cl ₂	E	CiSiCl	$116^{\circ} \pm 1^{\circ}$
CHF ₃	M	FCF	$108.8^{\circ} \pm 0.8^{\circ}$	SiHCl ₃	M	CiSiCl	$109.4^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$
	E	FCF	$108.5^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$	SiH ₃ Br	M	HSiH	$111.3^{\circ} \pm 1^{\circ}$
CH ₂ ClF	M	ClCF	$110.0^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$	SiHBr ₃	E	BrSiBr	$110.5^{\circ} \pm 1.5^{\circ}$
		HCCl	$109.1^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$	SiH ₃ I	I	HSiH	$109.9^{\circ} \pm 0.4^{\circ}$
		HCH	$111.9^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$	SiClF ₃	E	FSiF	$108.5^{\circ} \pm 1^{\circ}$
CHClF ₂	E	FCF	$110.5^{\circ} \pm 1^{\circ}$	Si ₂ Cl ₆	E	CiSiCl	$109.5^{\circ} \pm 1^{\circ}$
		ClCF	$110.5^{\circ} \pm 1^{\circ}$	CH ₃ SiHF ₂	M ^f	FSiF	$106.7^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$
CClF ₃	E	FCF	$108.6^{\circ} \pm 0.4^{\circ}$			HSiC	$116.2^{\circ} \pm 1^{\circ}$
CCl ₃ F	E	ClCCl	$111.5^{\circ} \pm 1^{\circ}$			CSiF	$109.8^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$
CBrCl ₃	E	ClCCl	$111.2^{\circ} \pm 1^{\circ}$	GeH ₃ Cl	M	HGeH	$110.9^{\circ} \pm 1.5^{\circ}$
CH ₃ OH	M	HCH	$109.3^{\circ} \pm 0.8^{\circ}$	GeHCl ₃	M	ClGeCl	$108.3^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$
CH ₃ SH	M	HCH	$110.3^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$	GeClF ₃	M	FGeF	$107.7^{\circ} \pm 1.5^{\circ}$
CH ₃ NH ₂	M	HCH	$109.5^{\circ} \pm 1^{\circ}$	CH ₃ GeH ₃	M ^g	HCH	$108.2^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$
CH ₃ CHCl ₂	M	FCF	$109.2^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$			HGeH	$108.6^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$

a. 除下面另有注明外,表中所列数据见 Sutton, *Interatomic Distances*.

b. 本表列出了所有由 Sutton 所整理而标准偏差在 1° 以下的碳的键角。

c. E、M、I 和 X 分别表示电子衍射、微波谱、红外光谱和 X 射线衍射各种实验方法。

d. 四价原子的其他各键角可用如下的近似方法进行计算:在键角不等于四面体值 109.47° 但偏差不大时,六个键角的平均值仍等于 109.47° 。

e. R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **11**, 654 (1958). 从晶体的 X 射线研究报告导出更多的键角值。

f. J. D. Swalen and B. P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.* **28**, 671 (1958).

g. V. W. Lammie, *Bull. Am. Phys. Soc.* **3**, 213 (1958).

个例外以外，这些键角都很明显地反映出各配位基的范德华半径的差异。例如，三卤甲烷 HCF_3 、 HCl_3 、 HBr_3 和 HI_3 中 XOX 键角值 ($\text{X} = \text{卤素}$) 分别是 108.8° 、 110.4° 、 110.8° 和 113.0° ；这里键角随着卤素原子大小的增大而增大，和从范德华排斥作用所预期的一样，正因为这个原因，两个卤原子间的排斥力是大于一个卤原子和一个氢原子之间的排斥力。虽然氢原子比任何一个卤原子都小， HCH 键角却一般总是大于 HCX 键角；表中六个甲基和亚甲基卤化物的 HCH 键角的平均值为 111.5° ，而 HCX 键角的平均值则为 108.4° 。如果把 C-X 和 C-H 在键长上的差别也加以考虑，这个差别可以解释为原子大小不同的结果。

对于四价的硅、锗和锡（以及象在取代铵离子中的氮原子等），可以推测它们的键也存在着同样的四面体取向，这是因为 $3s-3p$ 、 $4s-4p$ 和 $5s-5p$ 的杂化和 $2s-2p$ 体系的是一样的。这些元素的不对称化合物中键角的观测值也列于表 4-3 中。

已知许多对称的取代化合物 (CH_4 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 、 CCl_4 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 等等) 中的键角都是四面体型的；因为它们并不对理论提供严格的考验，所以表中未予列入。

甲基取代的烯类对正四面体型碳原子概念的含义提供了更为惊人的结果。把碳-碳双键看成是两个正四面体共棱，根据这个简单的图象，可以得出单键：双键间的键角将是 $125^\circ 16'$ 。用电子衍射法测得在异丁烯和四甲基乙烯中这个角是 $124^\circ 20' \pm 1^\circ$ ；用微波法测定光气 $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$ 分子中的这个键角是 124.3° 。

关于四面体型轨道的一些结果的推导 上述的关于四面体型键轨道的一些结果是按下述方法推导出来的。我们假设波函数 ψ_s 和 ψ_{p_x} 、 ψ_{p_y} 、 ψ_{p_z} 的径向部分极为相近，可以略去它们之间的差别；它们的角度部分是：

$$\left. \begin{aligned} s &= 1 \\ p_x &= \sqrt{3} \sin \theta \cos \phi \\ p_y &= \sqrt{3} \sin \theta \sin \phi \\ p_z &= \sqrt{3} \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (4-1)$$

这里 θ 和 ϕ 是球面极坐标中的角度。这些函数被归一化成 4π , 也就是函数的平方对整个球面的积分

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi f^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

等于 4π 。这些函数又是相互正交的, 即把其中任意两个函数的乘积(譬如说是 sp_x)对整个球面积分, 其值都恰好是零。

现在我们要问, 是否能构成一个新函数:

$$f = as + bp_x + cp_y + dp_z \quad (4-2)$$

它要被归一化成 4π (这要求 $a^2 + b^2 + c^2 + d^2 = 1$), 且键强度要大于 1.732; 如果能够构成, 这个函数又应具有怎样的形式才能有最大的键强度。因为键的方向是可以任意选择的, 让我们选用 Z 轴。容易证明, p_x 和 p_y 不是增加而是减弱这个方向上的键强度, 所以可以不用考虑它们, 因此假设函数的形式是

$$f_1 = as + \sqrt{1-a^2} p_z \quad (4-3)$$

这里根据归一化条件可用 $\sqrt{1-a^2}$ 来代替 d 。这个函数在 $\theta=0$ 的成键方向上的数值可在代入 s 和 p_z 表示式后得出

$$f_1(\theta=0) = a + \sqrt{3(1-a^2)}$$

把它对 a 进行微分并令结果为零, 即能解得使 f_1 为极大的 a 值为 $\frac{1}{2}$ 。因此在 z 方向上的最优键轨道是

$$f_1 = \frac{1}{2}s + \frac{\sqrt{3}}{2}p_z = \frac{1}{2} + \frac{3}{2}\cos\theta. \quad (4-4)$$

这轨道的形象有如图 4-2 所示。把 $\theta=0$ (即 $\cos\theta=1$) 代入得知它的强度为 2。

现在我们来考虑函数

$$f_2 = as + bp_x + dp_z$$

它要和 f_1 相互正交, 即必须满足下列条件:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi f_1 f_2 \sin \theta d\theta d\phi = 0,$$

并且它在某个方向上具有极大值(因为 p_y 未予考虑, 所以这个方向将位于 xz 平面上, 即 $\theta=0$)。求解后得出这函数是

$$f_2 = \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} p_x - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_z \quad (4-5)$$

考察这个函数即可看出, 这和 f_1 是完全等效的, 不过是把 f_1 转动了 $109^\circ 28'$ 。用同样的方式可再构成两个函数, 它们除了取向以外都和 f_1 完全一样。

下面一组等效的四面体型键轨道和上面一组很相类似, 不过取向有所不同:

$$t_{111} = \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z)$$

$$t_{1\bar{1}\bar{1}} = \frac{1}{2} (s + p_x - p_y - p_z)$$

$$t_{\bar{1}1\bar{1}} = \frac{1}{2} (s - p_x + p_y - p_z)$$

$$t_{\bar{1}\bar{1}1} = \frac{1}{2} (s - p_x - p_y + p_z)$$

随着所含 p 轨道份量的增加, $s-p$ 杂化轨道的强度从 1 (纯粹的 s) 增加到极大值 2 (四面体型轨道), 然后又减到 1.732 (纯粹的 p), 有如图 4-3 中所示的虚线那样; 这个图是以键强度的平方 (即两个键合原子等效轨道的强度的乘积) 作为轨道性质的函数来作图的。图中的实线表示作为键轨道性质的函数时单电子键能量的计算值, 虚线和实线很接近, 指明轨道的强度是其成键能力的量度^[7]。

四价碳原子的量子力学描述 象上面那样的把四价碳原子看成可以形成四个 sp^3 键的描述无疑是有点过于理想化。下面 (4-5 节) 将要指出, 键轨道具有一些 d 和 f 的性质; 而且, 即使撇开 d 和 f 轨道的贡献不计, 也不能用 sp^3 构型完全地描述这四个价电子。

图 4-4 示出了碳原子的最稳定原子能级。Russell-Saunders 符号 3P , 1D 和 3S 所标记的三个最低能级, 相应于 $2s^2 2p^2$ 电子构型。这个构型有两个未配对的电子, 它是可以作为碳原子两价状态的基础的。四价碳原子要求有 $2s 2p^3$ 构型, 图中示出属于这个

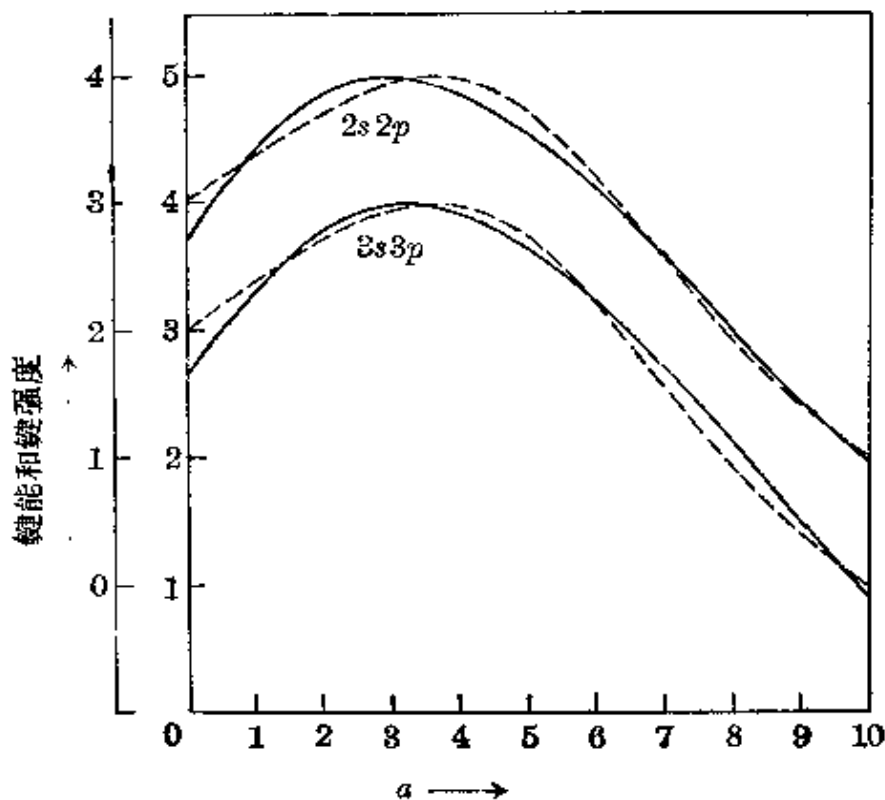


图 4-3 表示杂化 sp 轨道从纯 p 轨道 ($a=0$, 左端) 朝向纯 s 轨道 ($a=10$, 右端) 变化时的键强度的平方 (虚线) 和键能的计算值 (实线)。上面的一对曲线是 L 轨道 ($2s$ 和 $2p$) 的, 下面的一对曲线 (注意: 改用移下来的纵标) 是 M 轨道 ($3s$ 和 $3p$) 的

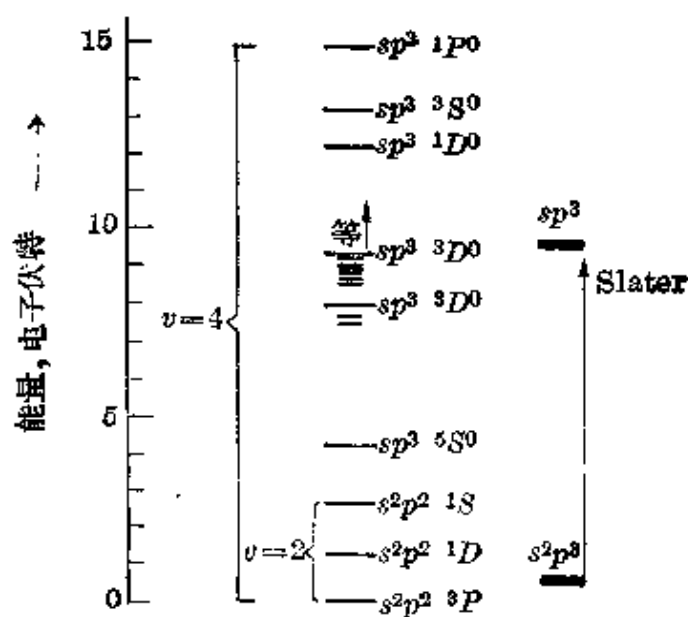


图 4-4 由光谱研究所获得的碳原子的低能级部份原子能级

构型的六个原子能级，它们的升级能（即相对于最低状态时的能量）是在100千卡/克分子到345千卡/克分子的范围内，平均值为208千卡/克分子。在Slater所编列的单电子能值中，碳的 $2s$ 电子和 $2p$ 电子的能量差^[8]是199千卡/克分子；这就是 $2s2p^3$ 构型的升级能。

Voge^[9]曾对甲烷进行过详尽的量子力学处理。他考虑了 $2s^22p^2$ 、 $2s2p^3$ 和 $2p^4$ 构型，并使分子能量为极小，以便找出以这些构型为基础的最优波函数。他发现在他的最优波函数中 $2s2p^3$ 构型的贡献仅约60%，余下的是另外两个构型的贡献。相对于独立碳原子的基态而言，其价键状态的能量的计算值约为100千卡/克分子，而纯四价状态的则为162千卡/克分子。

$2s^22p^2$ 和 $2p^4$ 的贡献可看成是一些两价结构（例如 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} : \text{C} < \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ ）

参与了共振。不过我的意见是，在讨论简单分子的结构时，引入这种复杂因素一般是沒有多大价值的。

4-3 未共享电子对对杂化作用的影响

四面体型轨道能形成比其他的 $s-p$ 轨道较强的键，因而可以认为在成键时总是要杂化成四面体型轨道。但是在原子具有一对（或不止一对）未共享电子对的情况下，因为电子倾向于保留在比 p 轨道较为稳定的 s 轨道上，这种使用最好轨道的倾向将会受到阻碍。例如在 OF_2 中，若使用四面体型轨道成键，就要求半个 s 轨道（它被均匀地分散在四个四面体型轨道中）用于共享电子对，仅有余下的一半用于未共享对。因为一个共享电子对对每个原子只作为一个电子计数，所以使用四面体型轨道的结果将使一对 s 电子所有的额外稳定度损失四分之一，可是原子当然将尽力避免这样的损失。另一方面，每个键又要力求尽可能地强。结果是采取一个折中的做法来保证整个分子实现最低的能量；这时键轨道将具有小量的 s 性质，它介于 p 轨道和四面体型轨道之间，从而使未共享电子对能最大限度地使用 s 轨道。这种键的强度将介于

在
三
角
形

1.732 和 2 之間,各鍵之間的夹角也将从 p 軌道的 90° 向四面体型的 $109^\circ 28'$ 增大一些。

对这类鍵軌道的杂化份量,不难通过简单的定量处理进行如下的估計。讓我們把鍵軌道表示为

$$\psi = \alpha s + \sqrt{1-\alpha^2} p_z \quad (4-6)$$

为方便起见,这里假设鍵是指向着 Z 軸。 s 和 p_z 的系数值要满足 ψ 的归一化条件,因而平方和要等于 1。这样的軌道含有 α^2 的 s 性和 $(1-\alpha^2)$ 的 p 性。

鍵軌道的强度 S 是

$$S = \alpha + \sqrt{1-\alpha^2} \sqrt{3} \quad (4-7)$$

鍵能假定正比于 S^2 , 我們可用 b 来表示这个比例常数。

但是还有另一个能項即未共享电子对的能量必須加以考虑。若鍵軌道是 p 軌道,則未共享电子对将占有 s 軌道,而只有单电子(两个成鍵电子中之一)占有 p 軌道;假如鍵軌道是 s 軌道,則有两个电子占有 p 軌道而仅有一个在 s 軌道上。所以原子本身的能量和成鍵軌道的杂化程度有关;由于杂化将增加 $\alpha^2(E_p - E_s)$ 这么多的能量,这里 $E_p - E_s$ 是原子中 p 电子和 s 电子的能量差,也就是 $s-p$ 升級能。因为这能項与主要鍵能項 bS 的符号相反,所以有效鍵能将是

$$B = b(\alpha + \sqrt{1-\alpha^2} \sqrt{3})^2 - \alpha^2(E_p - E_s) \quad (4-8)$$

杂化参数 α 的选择,必須做到使分子的能量为最低,也就是使鍵能 B 达到其最大值。因此我們把 B 对 α 进行微分并使之等于零,即得方程式

$$2b(\alpha + \sqrt{1-\alpha^2} \sqrt{3}) \left(1 - \frac{\sqrt{3}\alpha}{\sqrt{1-\alpha^2}}\right) - 2\alpha(E_p - E_s) = 0 \quad (4-9)$$

从 4-8* 和 4-9* 式中消去鍵能系数 b , 并略去高于 α^2 的高次項就得到下式:

$$B = (E_p - E_s) (\sqrt{3}\alpha + 3\alpha^2) \quad (4-10)$$

在 α 值不大于 0.25 时,此式的精确度可达 1%。

* 原书誤为 4-7 和 4-8, 已改正——譯者注。

$s-p$ 升级能可以从原子能级的光谱数据中获得。就所有原子的价电子层来说，它的值大约是 180 千卡/克分子。

把 O—H 键的键能 110.6 千卡/克分子和 N—H 的 93.4 千卡/克分子代入 4-10* 式后，分别得 $\alpha=0.247$ 和 0.219。 α^2 的数值给出键轨道中 s 性的份量；所以根据这种计算可以估计出在水和氨中键轨道约有 5% 或 6% 的 s 性。

如果进而求这个相互正交的键轨道在实现最大强度时的取向，便可以推测出相应的键角。为方便起见，让我们取轨道之一指向 Z 轴，而另一个在 XZ 平面上。于是它们将取如下的形式：

$$\psi_1 = \alpha s + \beta_1 p_z$$

$$\psi_2 = \alpha s + \beta_2 p_z + \gamma_2 p_x$$

这两个函数都要各自归一化；因而得到 $\alpha^2 + \beta_1^2 = 1$ 和 $\alpha^2 + \beta_2^2 + \gamma_2^2 = 1$ 。两个函数正交的条件是 $\alpha^2 + \beta_1\beta_2 = 0$ 。由此得 $\beta_1 = \sqrt{1-\alpha^2}$ ， $\beta_2 = -\alpha^2/\sqrt{1-\alpha^2}$ 和 $\gamma_2 = \sqrt{1-2\alpha^2}/\sqrt{1-\alpha^2}$ 。考察 ψ_2 后即可看出，它的极大值是在 β_2 和 γ_2 与相对于 Z 和 X 轴的方向余弦成正比的方向上，所以键角的余弦应为 $-\alpha^2/(1-\alpha^2)$ ；在 α^2 值不大时，键角本身大约等于 $90^\circ + 57^\circ\alpha^2$ 。

表 4-4 比较了键角的计算值和观测值；两者之间仅有大致符合。不能更好地符合的一部分原因可能是处理方法过于简化，特别是略去了键轨道的 d 和 f 性，这一点将在 4-5 节中加以讨论。

表 4-4 键角计算值和观测值的比较

分 子	α 的 数 值	键 角	
		计 算 值	观 测 值
H ₂ O	0.247	93.5°	104.45°
H ₂ S	0.194	92.1°	92.2°
H ₂ Se	0.164	91.5°	91.0°
H ₂ Te	0.146	91.2°	89.5°
NH ₃	0.219	92.7°	107.3°
PH ₃	0.185	91.9°	93°
AsH ₃	0.148	91.2°	91.8°

* 原书误为 4-9，已改正——译者注。

最大偏离出现在水和氨中，这些分子中的键都有较大份量的离子性。这种偏离的一部分可能解释为氢原子上的电荷的相互排斥引起键角有所增加^[10]。其他一些分子中氧的键角值较小，例如在 H_2O_2 中为 $101.5^\circ \pm 0.5^\circ$ (晶体的中子衍射^[11])，在 OF_2 中为 103° (电子衍射^[12])；这些的事实，也在一定程度内支持了这样的想法。

未共享电子对对分子电偶极矩的贡献 在前一章中我们讨论了分子的偶极矩和键的部分离子性的关系，而没有考虑未共享电子对的可能贡献。在杂化轨道的基础上作个简单的处理，可以说明这样做法是有一定道理的。

我们取水分子来做为例子。根据前面的处理，已经算得氧原子的两个键轨道各有 6% s 性和 94% p 性。因而两个未共享对轨道各有 44% s 性和 56% p 性。未共享对轨道的极大位于彼此间交角为 142° 的方向上，且其总矩与两个键轨道的相反，后者的极大位于彼此间交角为 93.5° 的方向上。四个未共享对的电子的分量取决于方向余弦 -0.34 ，而氧原子的两个成键电子的分量则取决于方向余弦 0.68 ；因此四个未共享对的电子对于偶极矩的贡献恰好被两个成键电子的所抵消^[13]。

对其他分子如氨等作相似的处理后，也可得到未共享电子对和键合电子的电矩大都相互抵消的结论。

4-4 不完全 $s-p$ 层的軌道

在三甲硼 $B(CH_3)_3$ 中，价电子层的四个轨道中只用了三个。如果用的是最优键轨道，则 $O-B-O$ 键角将接近 $109^\circ 28'$ 。不过这个分子可通过尽可能完全地使用 s 轨道而获得额外的稳定性，这个稳定性使得 s 轨道有被分散在三个键轨道上的倾向；经过简单的理论处理知道这三个轨道是共面的，彼此间交角为 120° ^[14]。不可能预测这种效应能否完全实现，或者这些键是否在一定程度上有抗拒这种削弱的趋向；不过从实验得知^[15]，三甲硼分子是平面型的，键角为 120° ，这指出各键轨道是 s 轨道平均分散在三个

轨道之间的。

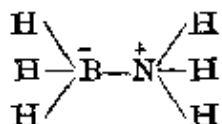
如果硼能形成第四个键，将会加强这些键（这样所有键轨道都变为四面体型的），并把分子稳定下来；因此我们能够理解三甲硼

的加氮而成化合物 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{B}-\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ 的能力。结构将在 9-5 节加以

讨论的硼卤化物，也可同样地加上含有未共享电子对的分子而形成

例如三氯化硼加和乙腈而得 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \text{B}-\text{N} \equiv \text{O}-\text{CH}_3$ 的生成物。氮-甲

硼烷 H_3BNH_3 的电偶极矩为 4.9D（在二氧杂环己烷中测定的）^[16]，对于结构



来说，这个数值是合理的。象在二甲汞这样的分子中，可以估计这两个键轨道都用上了 s 轨道^[17]。简单的处理指明这两个键是相互反向的。这种看法又被以下的事实所证实： HgCl_2 、 HgBr_2 、 HgI_2 、 CH_3HgCl 、 CH_3HgBr 和 $\text{Hg}(\text{OH}_3)_2$ 等气体分子都是具有直线构型的；在晶体中的 Hg_2Cl_2 、 Hg_2Br_2

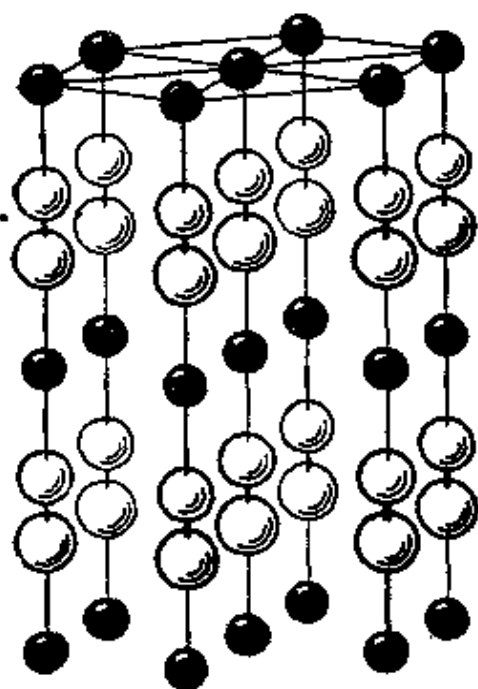


图 4-5 在 AuCN 六方晶体中金（小圈）、碳和氮原子的排列

和 Hg_2I_2 等分子（它们的电子结构为： $\text{X}:\text{Hg}-\text{Hg}:\text{X}$ ）也是直线构型的。一价的铜、银和金等的双共价络合物估计也具有同样的直线构型。这在 $[\text{AuCl}_2]^-$ 离子^[18]、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 离子^[19] 以及 AuCN 晶体^[20]（图 4-5）中都被证实了。在 AuCN 晶体中，氰基内的氮原子和碳原子都与金原子生成共价键，因而形成很长的分子 $-\text{Au}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{Au}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{Au}-\dots$ ，这样的长分子又堆接成六方晶格。

4-5 鍵軌道的集中

把碳原子的鍵軌描述为 sp^3 四面体型杂化軌道在許多方面是很滿意的，但它还可加以改进。改进的一个办法是引入一些 d 性和 f 性^[21]，使軌道能朝成鍵方向更加集中。

早在应用最小能量原理計算 H_2^+ 和 H_2 分子中氫原子的鍵軌道时就已認識了鍵軌道集中^[22]的情况(1-4 和 1-5 节)。那里已經看到，最好的 $1s$ 軌道并不是自由氫原子中的那个軌道；而是縮向氫原子核、相当于 H_2^+ 和 H_2 的有效核电荷分别为 1.23 和 1.17 的軌道。此外，加进一些 $2p$ 軌道(在 H_2^+ 为 2%，在 H_2 为 1%)可获得更多的改进，这样就能把軌道进一步集中于两核之間对电子來說是低位能的区域。

因此我們可以期望，在仔細考察之后会发现碳原子的鍵軌道在其主要的 sp^3 性之外，还杂有一些 d 性和 f 性。通过簡單的計算可以粗略地估計出 d 性和 f 性的份量。

讓我們考虑一个指向 Z 軸的鍵，能在这个方向上有所伸展的仅有的一些軌道，具有如下的徑向波函数；所有其他的軌道都是有节面通过 Z 軸的。

$$\begin{aligned} s &= 1 \\ p_z &= \sqrt{3} \cos \theta \\ d_z &= \sqrt{5/4} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ f_z &= \sqrt{7/4} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \\ g_z &= (3/8) (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \\ &\text{等等} \end{aligned}$$

(这些函数都归一化成 4π)。

若杂化鍵軌道

$$\psi = \alpha s + \beta p_z + \gamma p_y + \delta p_x \quad (4-11)$$

中各項的徑向部分都相同，則其成鍵能力可用如下的鍵强度函数表示：

$$S = \alpha + \sqrt{3} \beta + \sqrt{5} \gamma + \sqrt{7} \delta \quad (4-12)$$

事实上,各径向部分是有些不同,但我们仍可用这个函数来进行粗略的计算。

在4-11轨道中, γ^2 和 δ^2 分别表示 d 性和 f 性的份量。设 P_d 为 d 轨道的升级能(即一个电子从 sp^3 轨道升级到 d 轨道时所需的能量), P_f 是 f 轨道的升级能,则键能应该加上这个有效升级能 $\gamma^2 P_d + \delta^2 P_f$ 的校正。我们可假定键能本身正比于 S (即等于 bS ; $b=36$ 千卡/克分子恰好可以导致正确的 C—O 单键能), 则有效键能将由下式给出

$$\text{有效键能} = bS - \gamma^2 P_d - \delta^2 P_f \quad (4-13)$$

升级能的数值可按按下法予以估计。在 H_2^+ 和 H_2 中,与 $1s$ 轨道组合在一起并使能量满足极小要求的 $2p$ 轨道所具有的有效核电荷,相应于使电子离核的距离的平均值 \bar{r} 比基态氢原子中的约大 40%。这个有效核电荷 $z'=2.4$ 的 $2p$ 轨道可看成氢原子中真正的 $2p$ 、 $3p$ 、 $4p$ 、 \dots 等轨道,甚至包括具有连续能(即大于电离能的能量)的 p 轨道的杂化轨道。我们假定对碳原子的键轨道有贡献的 d 、 f 和 g 轨道是 $3d$ 、 $4f$ 和 $5g$,而其有效核电荷则相当于使 \bar{r} 值等于 sp^3 轨道的 $\frac{4}{3}$ 。通过简单的计算可以得出升级能为 $P_d=0.67I$ 、 $P_f=1.37I$ 和 $P_g=2.21I$, 其中 I 是碳原子中 sp^3 电子的电离能。取 I 值为 260 千卡/克分子时,则这些升级能分别为 174、356 和 576 千卡/克分子。

当有效键能(式 4-13)对 γ 和 δ 为极小时,可分别求出 $\gamma=0.20$, $\delta=0.14$ 。(在这个计算中,假定 α 保持等于 0.50 不变,则 β 值按归一化方程 $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2 = 1$ 的要求应为 0.83)。因此根据这个计算得出最优键轨道具有约 4% 的 d 性和 2% 的 f 性^[23]。

图 4-6 中的实线示出这个最优键轨道: $\psi = 0.50s + 0.83P_z + 0.20d_z + 0.14f_z$ 。这里可以看到,虽然 d 性和 f 性的份量很小(总共是 6%),但这个轨道却比 sp^3 轨道(虚线所表示的)显著地更朝成键方向集中。它的强度为 2.76,比 sp^3 轨道的大了 38%。

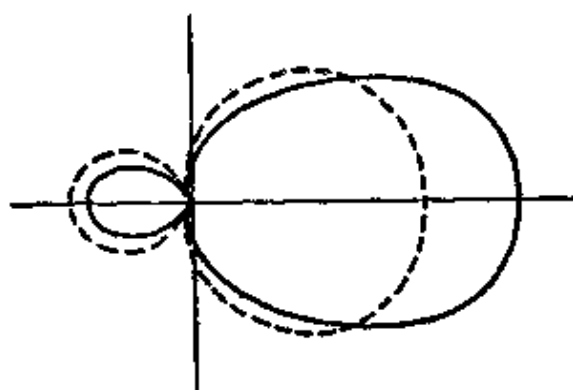


图 4-6 具有 4%*d* 性和 2%*f* 性的四面体型键轨道

由两个这样轨道形成的键，如果能量正比于 S^2 ，则键能大约为由两个 sp^3 轨道形成的键的两倍 (1.9 倍)。 *d* 性和 *f* 性显然会对键的许多性质 (例如键角) 发生一定的影响，特别值得注意的是它对绕单键旋转所产生的阻力，这将在 4-7 节中予以讨论。

4-6 滿填电子层中的电子分布

具有惰性气体般的电子构型的原子或离子通常可看成是具有球形对称性的。在某些考虑中，这种描述是够满意的；但在另一些时候，最好认为这些原子或离子具有非球形的形状——例如氦原子可以看成是变成扁长回轉椭球，氖原子和其他惰性气体原子则变成具有立方对称性的形状。

假如氦和氖原子的结构可分别精确地由符号 $1s^2$ 和 $1s^2 2s^2 2p^6$ 来描述，则这些原子将有球形对称的电子分布^[24]。但是原子中两个电子的相互排斥将使它们彼此回避；因而这个原子的波函数相当于这两个电子在核的相反两边的几率要比在同一边为大 (也就是当这两个电子与核有同样距离的情况下，从核到这两个电子的向量的交角大于 90° 的几率要比小于 90° 的大些)。这个效应常称为电子的相关性，它使氦原子获得 26 千卡/克分子的额外稳定性^[25]。可以说这些电子是因为有了一些 *p* 性 (以及更小量的 *d* 性、*f* 性等等) 而获得这种相关性的。

在无场的空间中氦原子的电子分布当然是球形对称的。但这个原子在四极电场中有相当大的极化率，我们可把这样的极化看

成是扁长椭球部分取向的结果。

从 Pauli 不相容原理可以得出这样的结论：具有平行自旋的电子倾向于彼此回避；有人說在每个电子的周围存在着一个其他电子不愿接近的 Fermi 空穴，因此，原子中占有四个 sp^3 轨道且有平行自旋的四个电子倾向于占有圍着核的四面体四个顶点的相对位置上^[26]。所以在 $1s^2 2s 2p^3 {}^5S$ 状态下的碳原子可看成是四面体型的。相关性的影响就是使各个轨道取得一些 d 性、 f 性、…等，这样可以促进这些轨道更加向四面体方向集中，来增加它们的四面体性。

曾經有人假定^[26, 27]氮和其他具有 $s^2 p^6$ 外层的原子也可描述为四面体型的。但是四个正向自旋的 sp^3 电子和四个反向自旋的 sp^3 电子是彼此独立的，相应的两个四面体可以有任意的相对取向^[28]。按照相关性的要求，最稳定的相对取向应该是反式取向；因此氮和其他 $s^2 p^6$ 原子可以看成是立方体型的。它们在立方多极电场中的极化率很大，但在四面体场中则是較小的^[29]。

Outhbert 和 Linnett^[30] 曾經建議，在氮、氫、氯和氙的晶体中，原子的立方密堆积排列（氮晶体是六方密堆积排列^[31]）的稳定性可用最外层四对未共享电子的四面体型电子分布来说明，前面討論过的大的立方极化率也可提供解釋。

在氟甲烷中，有两个自旋相反的电子沿着 C—F 键集中。由于相关性的结果，猜想氟原子不是沿键的方向表现出柱形对称性，而是有些成六叶形似的。在水和二甲醚中，尽管有相关性效应存在，氧原子的两对未共享电子仍指向四面体的两个顶点，这个四面体的其他两个顶点则由两个键来决定。

4-7 繞单键的内阻旋轉

上面所討論的单键轨道是沿成键方向表现出柱形对称性的，因此，主要由键轨道来决定的分子能量，应当和分子在单键两端的两个部分的相对取向无关。譬如象乙烷这样的分子中，两部分之间的这个作用以及其他各种相互作用估计是和取向沒有多大关

系，因此这个分子可能繞着单鍵作基本上自由的旋轉。这也符合于化学的經驗事实，因为从来沒有人报告过由于繞着純粹单鍵进行內阻旋轉而产生异构現象的情况。

但是已經发现，限制繞单鍵旋轉的阻力虽然不至大到足以允許把异构体分离出来，可是已經大到在結構化学中显得足够重要的地步；根据結構数据計算熵值就是这样一個例子。Kemp 和 Pitzer^[32] 曾經証明乙烷的熵值十分显明地指出：当两个甲基繞碳-碳单鍵作相对旋轉时，分子的位能大約改变 3 千卡/克分子，在一次完全的轉动中，位能函数要表现出三个极大和三个极小，它相应于甲基的三方对称性。Kistiakowsky、Lacher 和 Stitt^[33] 也提出了支持內阻旋轉的其他証据。据报导，其他几个烷烴的位能值也接近于 3 千卡/克分子。

Eyring^[34] 首先对这样的位垒进行发展理論的努力，他对两个甲基的氢原子之間的相互作用进行了近似的量子力学計算。Wilson^[35] 对所連基团間的范德华斥力的重要性、在两个碳原子和所連基团間形成的鍵上电荷分布的靜电相互作用、以及軸形化学鍵本身本来缺少柱形对称性的情况等等的各种建議和計算，进行过評介性的討論，特別是用一些通过实验測定出来的位垒数据对各种有关假設进行过比較和檢驗。

看来在乙烷以及类似的分子中，位垒有可能是来自单鍵上的两个原子所形成的其他各鍵（邻鍵）間电子的交換作用（相互排斥作用）^[36]。在計算甲基和其他基团間的相互作用时发现，如果各个鍵軌道是 sp 杂化的，則能量應該与甲基和其他基团繞着这个鍵軸的相对取向无关。但是，如果象在上一节所讲的那樣，各鍵軌道有着某些 d 性和 f 性时，則会产生出一个具有三个极大和三个极小的位能函数。位峰的高度与 d 性和 f 性的份量以及連到所討論的单鍵上两个鍵合原子的邻鍵（具有集中鍵軌道的鍵）的数目成正比。对于碳-碳单鍵來說，估計这个效应要产生 3 千卡/克分子左右的位能极大值，就如在乙烷以及类似的分子中所观察到的那樣。

应用微波谱，特别是通过 E. B. Wilson, Jr. 和其同事们的努力，已经获得许多位能极大值的精确值。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ 的位峰值为 3.30, CH_3CHF_2 ^[37] 为 3.18, 这些都与乙烷的大致相符。

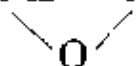
根据这个理论推测，位能函数的极小值相当于交叉构型（这样可尽量避免邻键间的相斥作用）而不是重迭构型；在许多 X 射线衍射的研究工作中也发现，在晶体中许多键都是具有交叉构型的。此外，V. Schomaker 还指出^[38]，不饱和环烃的氢化热数值的变动可以令人信服地用沿单键的交叉取向是稳定取向的假定来解释。微波研究也证实了 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ^[39]、 CH_3CF_3 ^[40]、 CH_3SiH_3 ^[41]、 $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{F}$ ^[42]、 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ^[43] 以及其他一些分子都是具有交叉构型的。

此外，位垒高度随分子的变动也和预测的相一致。位垒的相互作用和轴形键本身一样，包含了对波函数径向部分的积分，因此可以推测键轨道具有相似杂化程度的分子，位垒高度和键能的比值将是一样的；特别是对各种取代乙烷，只要取代基没有大到足以引起空间效应（这将会增大位垒的高度），则基本上会有同样的位垒。正如上面所说那样，在乙烷和取代乙烷中观察到的位垒是近于恒定的。

碳-硅键和碳-锗键的能量只有碳-碳键的四分之三左右那么大，因而可以推想在含有这些键的分子中，其能垒的高度约为 2.3 千卡/克分子；实验值比这略为小些： CH_3SiH_3 是 1.70, $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 是 1.56, $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{F}$ 是 1.32, CH_3GeH_3 则是 1.2。

只是键轨道而不是未共享电子对的轨道（除了因相关性而出现在的小量效应以外）具有 *d* 性和 *f* 性，因此可以推测一个 OH 基与甲基的相互作用只有两个甲基间相互作用的三分之一那么强，而 NH_2 则只有三分之二那么强。所以 CH_3OH 和 CH_3NH_2 能垒高度的推测值分别为 1.0 和 2.0 千卡/克分子左右；实验值在甲醇是 1.07^[44]，在甲胺则是 1.90^[45]。

氧化丙烯 $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2$ 有个甲基邻接于三元环。联到甲基



上的那个碳原子的两个鍵軌道可看成是彼此相向弯曲，这样就降低了一些限制甲基旋轉的相互作用能。位垒高度的观测值^[46]是2.56千卡/克分子，它比各取代乙烷的要小一些，正如从这种考虑所预期的那样。

对于硝基甲烷 CH_3NO_2 和甲基二氟甲硼烷 CH_3BF_2 ，对称性要求其位能曲綫具有六个极大。位垒高度的实验值很小，分别为0.006和0.014千卡/克分子^[47, 48]，和乙烷这类分子的位垒相比較，这样小的位垒是由于較高阶的相互作用。

乙烷若被較大的原子象氯和溴等取代，則范德华排斥作用的空間效应可使其位能的极大比起乙烷本身以及各氟代乙烷的要提高一些。由紅外光譜法^[49]测得1, 1, 1-三氯乙烷的极大值为2.91千卡/克分子，这并不比氯乙烷的大，因而可得出結論是：氯原子和相邻碳原子上的氫原子之間的空間效应是相当小的。另一方面，根据微波譜研究^[50]的結果， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 的极大值是 3.560 ± 0.012 千卡/克分子， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 的是 3.567 ± 0.030 千卡/克分子，这些数值很可能比得自紅外光譜的数值更为可靠，因而在卤原子和相邻碳原子上的氫原子之間是有一些增加位垒高度的空間排斥作用的。此外，用电子衍射法研究1, 2-二氯乙烷^[51]、1, 2-二溴乙烷^[52]、1-氯-2-溴乙烷^[52]和2, 3-二溴丁烷^[53]的結果都表明这些分子的稳定取向是两个卤原子分別位于碳-碳軸的相反兩側。1, 1, 2-三氯乙烷^[54]也有相似的稳定取向，即2位氯原子近于一个1位氯原子的反面。1, 1, 2, 2-四氯乙烷^[55]存在两个交叉結構。根据偶极矩研究的結果^[56]，这两种异构体的热函相差 0.0 ± 0.2 千卡/克分子；而在1, 1, 2-三氯乙烷中，歪式构型至少要比順式构型（即2位氯原子交叉在两个1位氯原子之間）稳定4千卡/克分子。曾經报导过^[57]，氯乙烷在溶液中的旋轉异构化作用的能值在1.5到2.0千卡/克分子之間。已經知道六氯乙烷^[58]中位能极大值的高度至少为7千卡/克分子；这个值和乙烷值（3千卡/克分子）之差是由氯原子中的空間排斥而来的。Mason和Kreevoy^[59]曾經計算过由空間排斥作用所引起的位垒。

具有未共享电子对的原子間繞单键的内阻旋轉 在象 H_2O_2 这样的分子中，两个氧原子的未共享电子对的相斥作用可以在很大程度上决定各基团繞键轴的相向取向。Penney 和 Sutherland^[60] 指出，如果每个原子的这两个未共享对是占有由一个 s 轨道和一个 p 轨道杂化而成的两个相反定向轨道，则它们的相斥作用将使一个氧原子的含有这些轨道的平面和另一个氧原子的相垂直，因而由 $\text{H}-\text{O}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 键所形成的双面角将是 90° 。假如象 4-3 节中所描述的那样，每个未共享电子对轨道有 44% s 性和 56% p 性，且其极大間形成 142° 的交角，则可以預期这个双面角要比 90° 出入几度。用中子衍射法能确定过氧化氢晶体中氢原子的位置，通过这样的研究得出这个双面角的实验值是 $89^\circ \pm 2^\circ$ ^[61]。晶体中有氢键存在，由氢键键合的氧原子所决定的双面角则是 93.8° 。

在许多含有 $\text{S}-\text{S}$ 、 $\text{Se}-\text{Se}$ 和 $\text{Te}-\text{Te}$ 键的分子中，双面角的实验值都在 100° 和 106° 之間。斜方硫^[62]和硫蒸气^[63]含有 S_8 分子，它是交叉的八員环，其键角为 105° ，双面角为 102° 。硒的两种晶型^[64]也含有相类似的分子，键角为 106° ，双面角为 101° 。另一种形式的硒是由无限长的螺旋状分子組成的，每轉一周有三个原子；其键角为 105° ，双面角为 102° 。与此相类似的晶体碲中键角为 102° ，双面角是 100° 。其他一些已报导过的双面角数据是二甲三硫中的 $\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{O}$ 双面角为 106° ^[65]，二碘二乙三硫^[66]中的 $\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{O}$ 双面角为 82° 。

三方硫含有 S_6 分子；在硫蒸气中也发现有些 S_6 与 S_8 和 S_2 成平衡。 S_6 中的双面角为 71° （这里假定键角为 104° ；与 S_8 相比較，有小量張力存在）。 S_6 和 S_8 的热函差^[67]为每个 $\text{S}-\text{S}$ 键平均 1.10 千卡/克分子。假定能值作为双面角 δ 的函数具有 $A \cos \delta + B \cos^2 \delta$ 的简单形式，则从热函之差和极小时的 δ 值 102° 可导出 $A=3.9$ 千卡/克分子和 $B=1.6$ 千卡/克分子，因而位垒的高度在 $\delta=0^\circ$ （順式构型）时为 5.6 千卡/克分子，在 $\delta=180^\circ$ （反式构型）时为 2.5 千卡/克分子。

从 350°C 左右把粘滯狀硫驟冷下來并加以拉長，即得纖維狀硫。X 射綫衍射圖指出^[68]，它是由每轉一周有 $3\frac{1}{2}$ 個原子的螺旋狀鏈組成的，鍵角為 106° ，雙面角為 85° (圖 4-7)。用溶劑處理可轉化成為更穩定的另一種纖維狀硫^[69]，這裡每轉一周有 $3\frac{1}{3}$ 個原子，鍵角為 106° ，雙面角為 85° 。這樣的雙面角相當於每個鍵約有 0.5 千卡/克分子的張力能，這個數值相對於 S_8 (這裡沒有張力) 和 S_6 (這裡每個鍵的張力能為 1.1 千卡/克分子) 來說，是符合於它自己的穩定性的要求的。三方硫 (S_6) 在放置一個時間之後能自

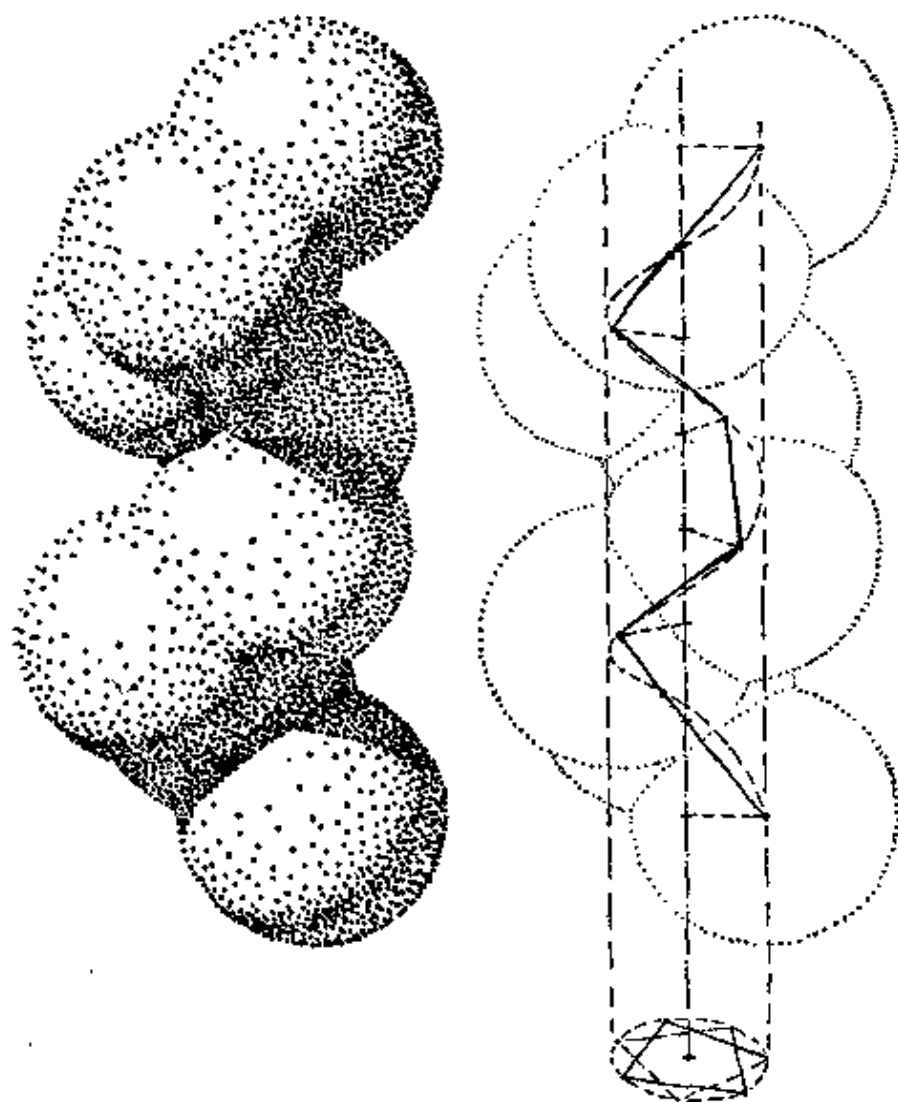


圖 4-7 在纖維狀硫的鏈中可能作為結構單元的每轉
兩周有七個原子的螺旋體

动转变为纤维状硫，以后又将变成斜方硫(S_8)。

有可能在第六族元素中双面角的稳定值一般在 102° 左右，位垒(在 180° 时)约为 2 或 3 千卡/克分子。通过微波谱^[70]测定出来的 H_2O_2 的数值为 0.32 千卡/克分子，这和上面讨论的数值相比较似乎是小了一些，虽然由于 O—H 键的部分离子性预计该会有所减小(可能达到 50%)。

很难对胍作出预测，虽然从前面的考虑可以期望它会具有交叉构型，它的两个未共享电子对要占用反式位置。它的气体分子的构型仍未测定过；在晶体中，氮原子的排列曾经认为是倾向于重迭构型的^[71]。脘胺的稳定构型可能是氨基的未共享电子对位于 O—H 键之上的重迭构型，这里已经有一些支持这样构型的实验证据^[72]。

4-8 重键的轨道和键角

对于象在乙烯中那样的双键，要求两个键合原子各出两个轨道。通常有两种不同的方法用来描述这些轨道。第一种方法^[73]是将每个原子的两个轨道都假定为基本上是四面体型轨道，它们伸向四面体的两个顶点，并与形成双键的另一个原子的四面体构成一条共有的棱边。这样，双键就可描述为是包含两个弯曲的单键，这和有机化学家几十年来沿用的双键概念极相类似(图 4-8)。例如，Baeyer^[74]就曾把碳-碳双键相对于两个单键的不稳定性解释为是由于构成双键的两个键被弯曲时的张力能。

另一种描述双键的方法^[75]是它含有一个由每个原子指向着



图 4-8 把双键看成是两个弯曲单键的
乙烯分子的形象

另一个原子的 σ 軌道所形成的 σ 鍵，加上一個由每個原子的 π 軌道形成的 π 鍵，有如图 4-9 所示的那樣。



图 4-9 把双鍵看成是一个 σ 鍵加上一個 π 鍵的乙烯分子的形像

考察量子力学方程时发现，在根据 S—P 杂化的分子軌道处理法^[76]中，双鍵的这两种描述是一样的。但在价鍵处理法中，特别是在象 4-5 节中所說的，假設鍵軌道取上一些 d 性和 f 性，以致更加集中到成鍵方向时，这种描述法就不一样。在弯鍵軌道的情况下， d 性和 f 性增加核間軸两边（接近决定共有棱边的两个四面体頂点）的电子密度；在采用 σ - π 描述方式的情况下， d 性和 f 性增加了三个区域中的电子密度，一个在核間軸上，另外两个是在核間軸的两边。看来具有集中鍵軌道的弯鍵結構，电子的分离大于 σ - π 結構的，这足以把弯鍵結構更加稳定下来，而使它在重鍵的一般討論中实现更好的近似程度^[77]。此外，还有一个优点是它与性质已被充分了解的单鍵有更密切的联系。

弯鍵結構能簡易地解釋双鍵和叁鍵的某些性质。以鍵长为例，碳—碳单鍵、双鍵和叁鍵的长度分別为 1.54、1.33 和 1.20 埃。如果将重鍵表示为朝着四面体方向出发、具有恒定曲率而长度为 1.54 埃的弧綫，則計算的长度在双鍵为 1.32 埃，在叁鍵是 1.18 埃，和实验值是近似地符合的。采用 σ - π 結構时就不存在着这种簡便的討論鍵长的方法。

既然从鍵强度的标准看来，四面体型軌道全是最优鍵軌道，可以期望把碳原子的鍵描繪为指向正四面体的四个頂点的說法，应用于形成两个单鍵和一个双鍵的碳原子該是和应用于形成四个单

键的碳原子时会是一样地好。因此根据弯键结构来预测，碳的双键和单键间的键角应该是 125.27° 。根据 σ - π 结构所预测的键角要小些；例如 Coulson^[78] 曾把 σ 键和两个单键描述成如 4-4 节中所说的三角形轨道，这样键角值将是 120° 。从实验得出许多分子中的键角值接近于 125.27° ；表 4-5 列出一部分最可靠的实验值。其他一些不饱和分子中的 $O=C=O$ 、许多其他羧酸中的 $O=C=O$ 以及许多其他酰胺和肽中的 $N-C=O$ ，报导的键角为 $125 \pm 3^\circ$ ^[79]。

乙烯是个例外； $O=C-H$ 键角的电子衍射值^[80]是 122.0° ，红外光谱值^[81]是 121.3° ；它们接近于采用三角型量子化方式的数值，而不接近于四面体型量子化方式的数值。 $O=C-H$ 键角的这种低值以及其相应的 HCH 角的较高值 (116° , 117.4°)，可能是由于氧原子间较大的范德华排斥作用所致 (7-12 节)。甲醛也表现出相类似的情况，它的 $H-C=O$ 角^[82]为 $119.2^\circ \pm 1.0^\circ$ 。甲醛的这个非常低的数值可能是和碳-氧键的较高的离子性 (总共约 44%) 有关。

曾经有人指出^[83]，在嘧啶类中， $-\ddot{N}-$ 角比 $-C-$ 角约小 11° 。同样地，在均三嗪 $C_3N_3H_3$ 这个具有三方对称性的平面型分子中，两个角的数值^[84]分别是 $113.2^\circ \pm 0.4^\circ$ 和 $126.8^\circ \pm 0.4^\circ$ ，差值为 -13.6° ；在均四嗪 $C_2N_4H_2$ 中，键角值^[85]分别为 $115.9^\circ \pm 0.7^\circ$ 和 $127.4^\circ \pm 0.7^\circ$ ，差值为 -11.5° 。(在所有这些平面形六员环中，键角的平均值都是 120° ，因此这些差值是值得注意的。)我们可以断定， $-\ddot{N}-$ 角要比 $-C-$ 角 (125.27°) 小 12° 左右，因此前者的正常值是 113° 。

关于 $-\ddot{N}-$ 角的其他实验数据列于表 4-6 中。看来它们和上面提出的 113° 正常值一般是符合的。

$-\ddot{N}-$ 的键角值和 125.27° (四面体型数值) 的偏离，可解释为三价氮原子的键轨道并不是四面体型轨道，而是大约只含 5% s 性加上少许 d 性与 f 性的轨道 (4-3 和 4-5 节)。对于这种轨道，可以期望其单键：双键的键角值是介于纯 p 轨道的 90° 和四面体型轨道的 125.27° 之间。

表 4-5 四价原子的单鍵: 双鍵間鍵角的实验值

化 合 物	方 法 ^a	所 測 角	数 值	参 考 文 献
丙 烯	M	C-C-C	124.75° ± 0.3°	[1]
F ₂ C=CH ₂	M	F-C-C	125.2° ± 0.2°	[2]
CCl ₂ O	M	Cl-C-O	124.3° ± 0.3°	[3]
ClC=CH ₂	M	Cl-C-O	123.2° ± 0.5°	[4]
CH ₂ CHO	M	C-C-O	122.9° ± 0.5°	[5]
丙炔醇, HCCOCHO	M	C-C-O	123.3° ± 0.2°	[5a]
HCOOH	M	O-C-O	121.5° ± 0.5°	[6]
甘氨酸	X	O-C-O	125.5° ± 0.3°	[7]
丙氨酸	X	O-C-O	125.6° ± 0.5°	[8]
草酰胺	X	N-C=O	125.7° ± 0.3°	[9]
甲酰胺	M	N-C-O	123.58° ± 0.05°	[10]
α-甘氨酸甘氨酸	X	N-C=O	124.2° ± 1.0°	[11]
N, N'-二甘氨酸肌氨酸	X	N-C=O	125.3° ± 1.0°	[12]
OHCNHNHCHO	X	N-C-O	124.9° ± 0.4°	[13]
二硫代草酰胺	X	N-C=S	124.8° ± 0.5°	[14]
CH ₂ NO ₂	M	O-N-O	127° ± 4°	[15]
O ₂ NNHC ₂ H ₄ NHNO ₂	X	O-N-O	125° ± 3°	[16]
对二硝基苯	X	O-N=O	124° ± 3°	[17]

a. M: 气体分子微波谱方法; X: 晶体的 X 射线衍射方法。

- [1] D. R. Lide, Jr., and D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **27**, 868 (1957).
- [2] W. F. Edgell, P. A. Kinsey, and J. W. Amy, *J. A. C. S.* **79**, 2691 (1957).
- [3] G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **21**, 1741 (1953).
- [4] S. Sekino and T. Nishikawa, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 43 (1957).
- [5] R. W. Kilb, C. C. Lin, and E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.* **26**, 1695 (1957).
- [5a] C. C. Costain and J. R. Morton, *J. Chem. Phys.* **31**, 389 (1959).
- [6] R. Trambarulo and P. M. Moser, *J. Chem. Phys.* **22**, 1622 (1954); R. G. Lerner, J. P. Friend, and B. P. Dailey, *ibid.* **23**, 210 (1955).
- [7] R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **11**, 654 (1958).
- [8] J. Donohue, *J. A. C. S.* **72**, 949 (1950).
- [9] E. M. Ayerst and J. R. C. Duke, *Acta Cryst.* **7**, 588 (1954).
- [10] R. J. Kurland, *J. Chem. Phys.* **23**, 2202 (1955).
- [11] E. W. Hughes, A. B. Biswas, and J. N. Wilson, 未发表的研究工作, Calif. Inst. Tech.
- [12] H. L. Yakel, Jr., and E. W. Hughes, *Acta Cryst.* **7**, 291 (1954).
- [13] Y. Tomita, C. H. Koo, and I. Nitta, *Acta Cryst.* **11**, 774 (1958).
- [14] B. Long, P. Markey, and P. J. Wheatley, *Acta Cryst.* **7**, 140 (1954).
- [15] Tannenbaum, Johnson, Myers, and Gwinn, *loc. cit.* [47].
- [16] F. J. Llewellyn and F. E. Whitmore, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1316.
- [17] F. J. Llewellyn, *J. Chem. Soc.* **1947**, 884.

表 4-6 三价氮原子的单键：双键键角的实验值

物 质	方 法 ^a	所 测 角	数 值	参 考 文 献
NOF	M	F—N=O	110° ± 5°	[1]
NOClO	M	Cl—N=O	113° ± 2°	[2]
NBrO	E	Br—N=O	117° ± 3°	[3]
顺-NO(OH)	I	O—N=O	114° ± 2°	[4]
反-NO(OH)	I	O—N=O	118° ± 2°	[4]
NO ₂	X	O—N—O	115.4° ± 1.7°	[5]
N ₂ F ₂	E	F—N—N	115° ± 5°	[6]
(CH ₃) ₂ N ₂	E	C—N—N	110° ± 10°	[7]
氮尿酸三迭氮化物, C ₃ N ₁₂	X	C—N—C	113° ± 5°	[8]

^a M: 微波谱; E: 电子衍射; I: 红外光谱; X: X射线衍射。

[1] D. W. Magnuson, *J. Chem. Phys.* **19**, 1071 (1951).

[2] J. D. Rogers, W. J. Pietsenpol, and Williams, *Phys. Rev.* **83**, 431 (1951).

[3] J. A. A. Ketelaar and K. J. Palmer, *J. A. C. S.* **59**, 2629 (1937). 这些作者也指出在 NOClO 中 Cl—N—O 键角为 116° ± 2°.

[4] L. H. Jones, R. M. Badger, and G. E. Moore, *J. Chem. Phys.* **19**, 1599 (1951).

[5] G. B. Carpenter, *Acta Cryst.* **8**, 852 (1955).

[6] S. H. Bauer, *J. A. C. S.* **69**, 3104 (1947).

[7] H. Boersch, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien* **144**, 1 (1935).

[8] I. E. Knaggs, *Proc. Roy. Soc. London* **A150**, 576 (1935); E. W. Hughes, *J. Chem. Phys.* **3**, 1, 650 (1935).

另一类支持双键的弯键结构的证据是由有关内阻旋转的知识所提供的。根据丙烯的弯键结构，可推测甲基的内阻旋转位能函数大致和乙烷的一样，不过由于相邻碳原子的两个键(弯键)是扭曲的，所以位垒要略小于乙烷的；稳定的取向将是交叉取向——即对连接到氢的键(以及那两个弯键)是交叉的，对双键键轴则是重迭的。 σ - π 结构所预测的位垒要低得多，因为 σ 键将抵消掉连接到氢的键，而伸展在平面两边的 π 键则将对交叉的和重迭的取向产生几乎相同的相互作用。事实上，丙烯^[86]的位垒高度为 1.98 千卡/克分子，1-甲基-2-氟乙烯^[87]的是 2.15 千卡/克分子，而且按弯键结构所预测的构型也已经在丙烯^[88]和乙酰氟^[89]中被证实。在醛类和有关物质中，位垒高度比丙烯的略小：乙醛是 1.15 千

卡/克分子⁽⁹⁰⁾; CH_3COF 为 1.08⁽⁹¹⁾; CH_3COCl 为 1.35⁽⁹²⁾; CH_3COON 为 1.27⁽⁹³⁾; 由于 $\text{C}=\text{O}$ 键的部分离子性 (这些数值反映出部分离子性约为 40%), 这些低值都正是所预期的。头三个物质的构型, 也都被证实与预期的一样。

叁键的弯键模型使它有一个三重对称轴, 同时可以预计在二甲基乙炔中两个甲基的相互旋转应该受到某些阻碍, 而且重迭构型应该较为稳定。在共轭体系中, 也可预期绕单键的旋转是受到阻碍的, 而且稳定构型的形式也可由上述理论加以推测。这些体系将在第六章和第八章中加以讨论。

4-9 重键的部分离子性

从重键的弯键描述方法可以推想到, 两个原子间的重键中, 每条弯曲单键将和无张力单键具有相同份量的部分离子性。这个推想已为实验相当好地予以验证。例如就甲醛 H_2CO 来说, 从原子的电负性差值可以估计这个 $\text{H}-\text{C}$ 键具有 4% 离子性, 每个 $\text{C}-\text{O}$ 键则具有 22% 离子性。根据 $\text{H}-\text{C}$ 键长为 1.09 埃、 $\text{C}=\text{O}$ 键长为 1.23 埃、键角为 120° 来计算电偶极矩, 得值 2.70D, 这比实验值 2.27D 略为大些。如果加上下述的合理假定, 那就是每条 $\text{C}-\text{O}$ 键的离子——共价比为 22/78, 但含有两条离子性 $\text{C}-\text{O}$ 键的结构不作贡献, 则偶极矩的计算值就是 2.16D, 就与实验值符合得很好。对其他分子也发现有相似的符合; 不过就象在本书以后各章中将要讨论的那样, 必须注意共振结构作出显著贡献的可能性。

4-10 未共享电子对对键能和键长的影响⁽⁹⁴⁾

$\text{N}-\text{N}$ 、 $\text{O}-\text{O}$ 和 $\text{F}-\text{F}$ 键的键能显示强烈的反常性; 它们的数值远小于从同族物的相应值加以外推的预期值; 然而 $\text{Li}-\text{Li}$ 和 $\text{O}-\text{O}$ (以及在第三章中未列出的 $\text{Be}-\text{Be}$ 和 $\text{B}-\text{B}$) 的键能值却大致和预期的一样 (3-5 节)。和其同族物相比较, 这些键的键长也大于相应的预期值 (第七章)。这种反常性可归结于键合原子的未共享电子对之间的强烈排斥作用 (在 $\text{N}-\text{N}$ 和 $\text{O}-\text{O}$ 中还要包括

其他各键的电子间的相互排斥作用)。

从价键的量子力学理论可以得出如下的结果：在相邻原子上的两个未共享电子对的作用能等于占有相同轨道的共享电子对所成的键的键共振能的 -2 倍；因此前者应该是一种削弱稳定性的相互作用。(一个原子的共享对和另一个原子的成键电子间的相互作用因数为 -1 ；而每一个原子上与其他键合原子的成键电子则各为 $-\frac{1}{2}$ 。)当然这种削弱稳定性的份量会随着象图 4-10 所示的那种杂化作用而有所减少，这样的杂化作用也将把被未共享电子对所占有的轨道间的迭合拉低了一些；与此相反，对于键轨道来说，杂化作用是只会促进迭合的。

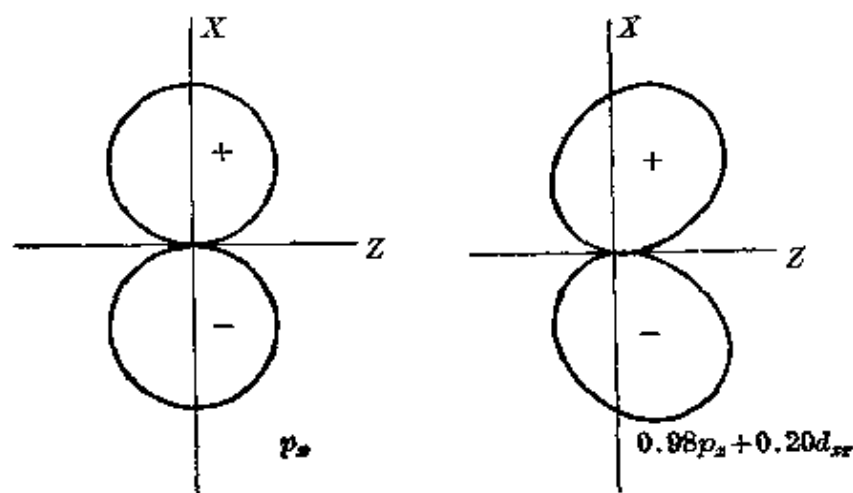


图 4-10 π 轨道杂化作用的影响。左边是个纯 p_x 轨道 p_x (X 轴为纵轴) 的轨道强度与角度的关系。右边是含有 4.5% d 性的 π 轨道。可以看出， d 性增加了这个轨道与位于右边的同样轨道的迭合(成键迭合)，却减少了它与位于左边的同样轨道的迭合(非成键迭合)

例如参照 Sn—Sn、Ge—Ge、Si—Si、C—O 键能值的递变，从 I—I、Br—Br、Cl—Cl 序列进行外推，F—F 的键能值将是 100 千卡/克分子，这个数值比实验值 36.6 千卡/克分子大了 66 千卡/克分子。它相当于氟原子的未共享电子对间排斥能；与键能值比较，这个排斥能数值是合理的。

较重原子并不表现出类似的影响。似乎被这些原子的未共享电子对所占有的轨道具有较多份量的 d 性和 f 性，因而它们的迭

合比第二周期元素的要少得很多。例如就氯来说,它的 $3d$ 轨道可以与 $3s$ 和 $3p$ 杂化,所需的升级能要比氟的 $2s$ 和 $2p$ 轨道具有 d 性时所需的升级能小很多,因为后者的 d 性是必须向价电子层以外 ($3d$) 去争取的。

参考文献和注

[1] 本章和下一章所论述的内容大部分取自我的论文 "The Nature of the Chemical Bond: Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules," ("化学键的本质: 得自量子力学和顺磁磁化率理论的成果在分子结构上的应用") (*J. A. C. S.* **53**, 1367, 1931), 和早期的一篇研究简报 (*Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **14**, 359 [1928])。

[2] 这个图只给出占有这样轨道的电子在空间取向上分布的一般情况; 它并未示出分布和 r 的依赖关系。

[3] 原子中轨道参考轴的取向当然是任意的; 我们应该只说三个 p 轨道的成键方向是彼此互相垂直的。

[4] L. Pauling and J. Sherman, *J. A. C. S.* **59**, 1450 (1937)。

[5] 这结论首先由 Slater 提出 (*J. C. Slater, Phys. Rev.* **37**, 481 [1931])。

[6] Pauling, *loc. cit.* [1]; Slater, *loc. cit.* [5]; J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **1**, 177, 219 (1933); **2**, 20 (1934); R. S. Mulliken, *ibid.* 492; H. H. Voge, *ibid.* **4**, 581 (1936); **16**, 984 (1948); 等等。

[7] Pauling and Sherman, *loc. cit.* [4]. R. S. Mulliken (*J. Chem. Phys.* **19**, 900, 912, 1951) 也报告过 $2s-2p$ 杂化轨道的键合能力的计算工作。C. A. Coulson and G. R. Lester (*Trans. Faraday Soc.* **51**, 1605, [1955]) 曾经对氢分子的激发态进行过计算, 所得结果相当符合于轨道的成键能力取决于它的强度 S 这样一个假定。

[8] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **98**, 1093 (1955)。

[9] Voge, *loc. cit.* [6]。

[10] 根据中心原子电子分布来讨论这些键角, 可参考 J. W. Linnett and A. J. Poë, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 1033 (1951)。

[11] W. R. Busing and H. A. Levy, *Am. Cryst. Ass'n Meeting*, Milwaukee, June, 1958。

[12] J. A. Ibers and V. Schomaker, *J. Phys. Chem.* **57**, 699 (1953)。

[13] 在这讨论中, 曾经假定键轨道和未共享对轨道在沿轨道轴方向上有相等的矩。但按照 sp 杂化轨道计算矩 (与键轴交角的余弦平均值), 得到的结果是键轨道的矩值只有未共享对轨道的一半。不过当把键轨道的 d 性 (4%) 和 f 性 (2%) 一起考虑进去之后 (4-5 节), 就会发现两者是相等的。

[14] 这三个键轨道 (假定在 xy 平面上) 是

$$\frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_x, \quad \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y, \quad \text{和} \quad \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y.$$

它们的键强度为 1.991, 仅稍弱于四面体型轨道。

[15] H. A. Lévy and L. O. Brockway, *J. A. C. S.* **59**, 2085 (1937).

[16] J. R. Weaver, S. G. Shore, and R. W. Parry, *J. Chem. Phys.* **29**, 1 (1958).

[17] 这两个相应的键轨道(假如键指向着 X 轴)如下:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(s+P_x) \quad \text{和} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(s-P_x)$$

它们的键强度是 1.932.

[18] N. Elliott and L. Pauling, *J. A. C. S.* **60**, 1846 (1938).

[19] J. L. Hoard, *Z. Krist.* **84**, 231 (1932).

[20] G. S. Zhdanov and E. A. Shugam, *Zhur. Fiz. Khim.* **19**, 519 (1945); *Acta Physicochim. U. S. S. R.* **20**, 258 (1945).

[21] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **44**, 211 (1958).

[22] L. Pauling, *J. A. C. S.* **53**, 1367 (1931).

[23] 在早期的计算 (Pauling, *loc. cit.* [21]) 中, 对 P_d 用了较大的估计值, 因而得出 2% 的 d 性。 g 性可以略去 (计算值为 0.8%)。

[24] A. Unsöld (*Ann. physik* **82**, 355 [1927]) 曾经证明, 一个副层的所有波函数 (例如三个 $2p$ 轨道) 的平方和与 θ 和 ϕ 无关, 因此它是球形对称的。

[25] H. Shull and P.-O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **25**, 1035 (1956). H_2 , H^- , J_1^+ 等的相关能大致和 He 的相同。可同时参阅 P. G. Dickens and J. W. Linnett, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **11**, 291 (1957).

[26] K. Artmann, *Z. Naturforsch.* **1**, 426 (1946); H. K. Zimmerman, Jr., and P. Van Rysselberghe, *J. Chem. Phys.* **17**, 598 (1949); J. E. Lennard-Jones, *ibid.* **20**, 1024 (1952); J. Lennard-Jones and J. A. Pople, *Discussions Faraday Soc.* **1951**, 9.

[27] Linnett and Poë, *loc. cit.* [10].

[28] Lennard-Jones, *loc. cit.* [26].

[29] 当两个电子 (主要是具 $2s$ 性的) 很接近于核时, 位相可描述为八面体型的; 其他六个较外面的电子 (主要是具 $2p$ 性的) 倾向于接近八面体的六个顶点。原子的这样立方体型和八面体型两种看法都对它的立方极化率有贡献。

[30] J. Outhbert and J. W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 617 (1958).

[31] 氮 3 晶体另外还具有立方体心同质异晶排列; 参阅 A. F. Schuch, E. R. Grilly, and R. L. Mills, *Phys. Rev.* **110**, 775 (1958).

[32] J. D. Kemp and K. S. Pitzer, *J. A. C. S.* **59**, 276 (1937).

[33] G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher, and F. Stitt, *J. Chem. Phys.* **7**, 289 (1939).

[34] H. Eyring, *J. A. C. S.* **54**, 3191 (1932).

[35] E. B. Wilson, Jr., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **43**, 816 (1957).

[36] Pauling, *loc. cit.* [21]。这理论与下列作者的早期建议相类似, 见 G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher, and W. W. Ransom, *J. Chem. Phys.* **6**, 900 (1938); K. S. Pitzer, *Quantum Chemistry* (“量子化学”) (Prentice-Hall, New York, 1953), 第 168 页。

[37] D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **25**, 358 (1956).

[38] 参阅 L. Pauling: “*The Nature of the Chemical Bond*” (Cornell University Press, 1940) 第二版, 第 91 页。

- [39] R. S. Wagner and B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **23**, 1355 (1955); **26**, 1588 (1957).
- [40] W. F. Edgell, G. B. Muller, and J. W. Amy, *J. A. C. S.* **79**, 2391 (1957).
- [41] R. W. Kilb and L. Pierce, *J. Chem. Phys.* **27**, 108 (1957); D. Kivelson, *ibid.* **22**, 1733 (1954).
- [42] L. Pierce, 被 E. B. Wilson, Jr., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **43**, 816 (1957) 所引用。
- [43] 电子衍射研究: K. Kimura and M. Kubo, *Nature*. **183**, 533 (1959).
- [44] E. V. Ivash and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* **21**, 1804 (1953).
- [45] D. R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.* **22**, 1613 (1954); K. Shimoda, T. Nishikawa, and T. Itoh, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 974 (1954).
- [46] J. D. Swalen and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **27**, 100 (1957).
- [47] E. Tannenbaum, R. D. Johnson, R. J. Myers, and W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **22**, 949 (1954); E. Tannenbaum, R. J. Myers, and W. D. Gwinn, *ibid.* **25**, 42 (1956).
- [48] R. E. Naylor, Jr., and E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.* **26**, 1057 (1957).
- [49] K. S. Pitzer and J. L. Hollenberg, *J. A. C. S.* **75**, 2219 (1953).
- [50] D. R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.* **30**, 37 (1959).
- [51] J. Y. Beach and K. J. Palmer, *J. Chem. Phys.* **6**, 639 (1938).
- [52] J. Y. Beach and A. Turkevich, *J. A. C. S.* **61**, 303 (1939).
- [53] D. P. Stevenson and V. Schomaker, *J. A. C. S.* **61**, 3173 (1939).
- [54] A. Turkevich and J. Y. Beach, *J. A. C. S.* **61**, 3127 (1939).
- [55] V. Schomaker and D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **8**, 637 (1940).
- [56] J. R. Thomas and W. D. Gwinn, *J. A. C. S.* **71**, 2785 (1949).
- [57] J. Powling and H. J. Bernstein, *J. A. C. S.* **73**, 1815 (1951).
- [58] D. A. Swick, I. L. Karle, and J. Karle, *J. Chem. Phys.* **22**, 1242 (1954).
- [59] E. A. Mason and M. M. Kreovoy, *J. A. C. S.* **77**, 5808 (1955).
- [60] W. G. Penney and G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* **2**, 492 (1934).
- [61] Busing and Levy, *loc. cit.* [11].
- [62] B. E. Warren and J. T. Burwell, *J. Chem. Phys.* **3**, 6 (1935).
- [63] O. S. Lu and J. Donohue, *J. A. C. S.* **66**, 818 (1944).
- [64] R. D. Burbank, *Acta Cryst.* **4**, 140 (1951); **5**, 236 (1952); R. E. Marsh, L. Pauling, and J. D. McCullough, *ibid.* **6**, 71 (1953).
- [65] J. Donohue and V. Schomaker, *J. Chem. Phys.* **16**, 92 (1948).
- [66] J. Donohue, *J. A. C. S.* **72**, 2701 (1950).
- [67] 美国国家标准局数据表。
- [68] J. J. Trillat and H. Forestier, *Bull. soc. chim. France* **51**, 248 (1932); K. H. Meyer and Y. Go, *Helv. Chim. Acta* **17**, 1081 (1934); M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **13**, 37 (1945); L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **35**, 495 (1949).

- [69] J. A. Prins, J. Schenk, and P. A. M. Hospel, *Physica* **22**, 770 (1956); J. Schenk, *ibid.* **23**, 325 (1957).
- [70] J. T. Massey and D. R. Bianco, *J. Chem. Phys.* **22**, 442 (1954).
- [71] R. L. Collin and W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **4**, 10 (1951).
- [72] P. A. Giguère and I. D. Liu, *Can. J. Chem.* **30**, 948 (1952); E. A. Meyers and W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **8**, 583 (1955).
- [73] L. Pauling, *J. A. C. S.* **53**, 1367 (1931); Slater, *loc. cit.* [5].
- [74] A. Baeyer, *Ber.* **18**, 2269 (1885).
- [75] E. Hückel, *Z. Physik* **60**, 423 (1930); W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc. London* **A144**, 166 (1934); **A146**, 223 (1934).
- [76] G. G. Hall and J. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. London* **A205**, 357 (1951).
- [77] L. Pauling, Kekulé Address, London, Sept. 15, 1958.
- [78] C. A. Coulson, *Valence* (“化学价”) (Clarendon Press, Oxford 1952), 第195頁。
- [79] 关于这方面的综合报告, 可参阅 R. B. Corey, *Fortschr. Chem. org. Naturstoff* **8**, 310 (1951); L. Pauling and R. B. Corey, *ibid.* **11**, 180 (1954).
- [80] L. S. Bartell and R. A. Bonham, *J. Chem. Phys.* **27**, 1414 (1957).
- [81] H. C. Allen, Jr., and E. K. Plyler, *J. A. C. S.* **80**, 2673 (1958).
- [82] 由沿对称轴的惯量矩的光谱值并假定 C—H 间距离为 1.08 ± 0.01 埃计算而得。
- [83] L. Pauling and R. B. Corey, *Arch. Biochem. Biophys.* **65**, 164 (1956).
- [84] P. J. Wheatley, *Acta Cryst.* **8**, 224 (1955).
- [85] F. Pertinotti, G. Giacomello, and A. M. Liquori, *Acta Cryst.* **9**, 510 (1956).
- [86] Lide and Mann, *loc. cit.* [T4-5].
- [87] S. Siegel, *J. Chem. Phys.* **27**, 989 (1957).
- [88] D. R. Herschbach and L. C. Krisher, *J. Chem. Phys.* **28**, 728 (1958).
- [89] L. C. Krisher and E. B. Wilson, Jr., *Am. Chem. Soc. Meeting*, Boston, April 1959.
- [90] K. T. Hecht and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* **26**, 31 (1957).
- [91] Kilb, Lin, and Wilson, *loc. cit.* [T4-5].
- [92] J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.* **24**, 1072 (1956).
- [93] Krisher and Wilson, *loc. cit.* [89].
- [94] K. S. Pitzer, *J. A. C. S.* **70**, 2140 (1947); R. S. Mulliken, *ibid.* **72**, 4493 (1950); **77**, 884 (1955).

[朱平仇译]

第五章 絡合鍵軌道;鍵型的磁性判据

上一章中所討論的杂化鍵軌只有小量的 d 性和 f 性。在許多分子和絡离子、特别是包括过渡元素的分子和絡离子中的鍵常可用有大量 d 性(在少数情况下还有 f 性)的杂化軌道来简单地加以討論。下面各节中将討論这些鍵以及鍵型的磁性判据。

5-1 包含 d 軌道的鍵

第二周期的原子不能形成四个以上的穩定鍵軌道。对第三周期的原子來說, M 层的 s 和 p 軌道要比 d 軌道穩定得多, 所以一般也是前者对鍵軌道有較大的貢獻;但是 d 軌道(它也在 M 层中)的升級能很小, 足够允許它們在成鍵时所起的作用要比在第二周期原子中的大些。

象 PF_5 、 PF_3Cl_2 、 $POCl_3$ 、 $[PF_6]^-$ 和 SF_6 等这类化合物的存在反映出在使用 $3s$ 軌道和三个 $3p$ 軌道成鍵的同时, 也用了一个或两个 $3d$ 軌道(所有軌道都杂化成鍵軌道)。不过, 对于氟化物來

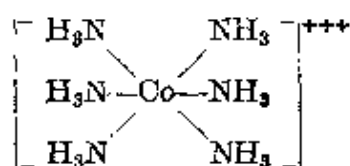
說, 象 $\begin{array}{c} F & & F \\ & \diagdown & / \\ & P & \\ & / & \diagdown \\ F & & F \end{array}$ 的完全共价結構可能并不重要, 这样的分子主要是共振于一些例如 $\begin{array}{c} :F: \\ | \\ F-P^+ \\ / \quad \backslash \\ F \quad \quad F \end{array}$, 和其他最多只有四个共价鍵的結構

之間。(四个共价鍵在五个可能的位置間共振, 使分子中所有的鍵在鍵型上都是几乎等效的。) 根据已經进行的 $POCl_3$ 的理論处理可以看出, 分子的基态不但包括这些結構, 而且还有份量相当大的五个共价結構, 其中的磷原子有五个 sp^3d 軌道(5-9 节)。

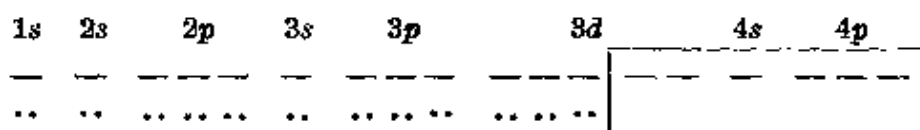
象錫这样的較重原子, 能与氯、溴甚至碘形成 $[MX_6]^{2-}$ 型的絡合物; 在这些絡合物中可能已經用到中心原子价电子层上的一

些 d 軌道。

不过，成鍵时具有巨大意义的还是主量子数比价电子层小 1 的那一层上的 d 軌道。在过渡元素中，内层上的 d 軌道具有和价电子层的 s 和 p 軌道大約相同的能量；假如它們沒有完全被未共享电子对所占有，則它們将在成鍵时起着非常重要的作用。例如六氨合鈷(III)离子可写出如下的結構式：



数一数电子就可看到，鈷原子(原子序为 27)除与氮共用六对电子外，还有 24 个未共享电子。在可用的軌道中，有六个稳定軌道(氮壳层的稳定軌道)可用来成鍵，余下的足够安置未共享电子对，这可从下图中看到：



这 24 个未共享电子占有 1s、2s、三个 2p、3s、三个 3p 和三个 3d 軌道，余下的两个 3d 軌道、4s 軌道和三个 4p 軌道則用来作为鍵軌道。

在第一过渡族(鉄族)的原子中，3d 軌道与 4s、4p 軌道的能量差得很小(見图 2-19)，所以这些軌道能怎样組合以形成良好的鍵軌道就成为很有意义的問題。同样，鈰族原子的 4d、5s 和 5p 軌道，鉑族原子的 5d、6s 和 6p 軌道都分別具有大約相同的能量。下面所討論的 dsp 杂化作用可以用于所有这三个过渡族中。

5-2 八面体型鍵軌道

在分析上面这个問題时发现，当只有两个 d 軌道可用来和 s 及 p 軌道相組合时，它們能形成六个强度为 2.923 (接近于最好的 spd 杂化时的极大值 3) 的等效鍵軌道，这六个鍵軌道是指向着正八面体的六个頂点。因此我們断定：象 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ 、 $[\text{PdCl}_6]^{--}$

和 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 这类络合物应有八面体型的构型, 这个结论和 Werner 为着解释在含有不同取代基团的络合物中出现异构现象而作的假定^[1]是完全一样的, 也被 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 和其他一些晶体的 X 射线研究所证实 (见图 5-1)。

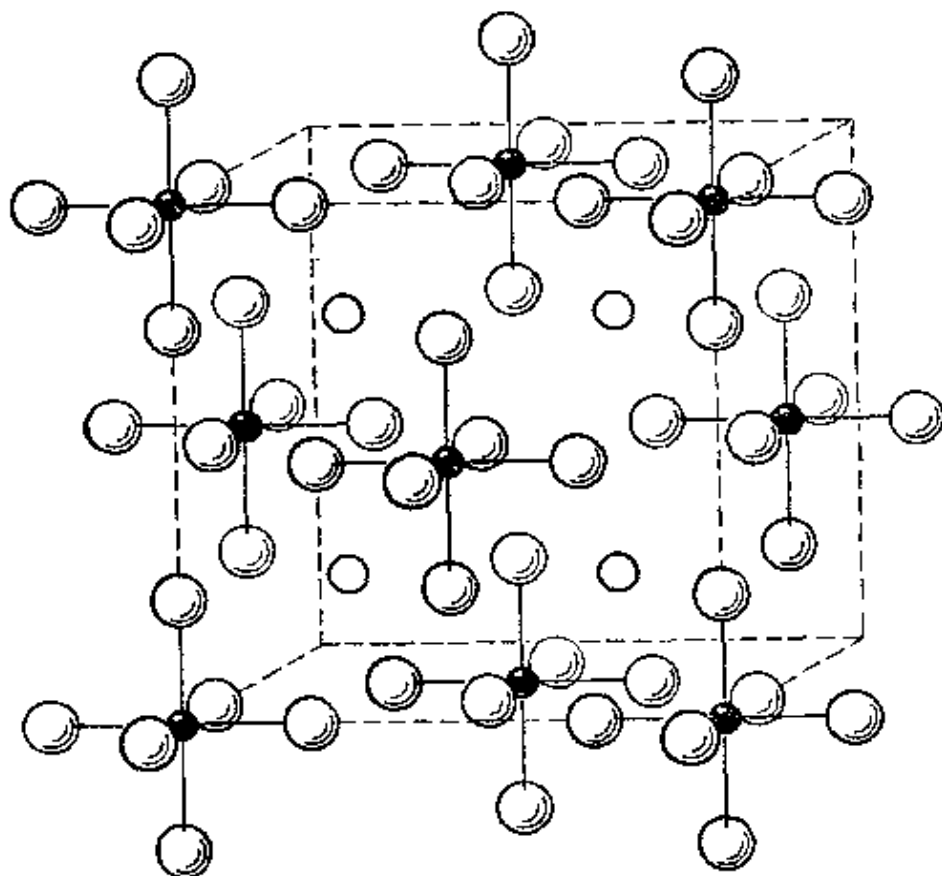


图 5-1 K_2PtCl_6 立方晶体的结构。八面体型络离子 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 的中心位于立方结构单胞的各个顶点和面心上。钾离子在 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 等位置上; 即位于边长为单胞边长的一半的八个小立方体的中心。在图中只画出立方单胞内所应有的八个钾离子中的四个。氯原子的坐标为 $(u00)$ 、 $(0u0)$ 、 $(00u)$ 等等, 其中 u 是决定 Pt—Cl 键长的参数。它的数值可通过晶体 X 射线照相的分析来测定。大多数这类物质的参数值接近于 0.25。对应于这个参数值, 氯原子和钾离子所占的位置相当于球的紧密立方堆积 (参考 11-5 节)

图 5-2 示出了一个八面体型键轨道的极坐标图, 可以看到, 这些键轨道充分地集中在成键方向上, 因而有可能实现很大的迭合和形成非常强的键。

值得注意的是, 正如几年前 J. L. Hoard 向我所指出的那样,

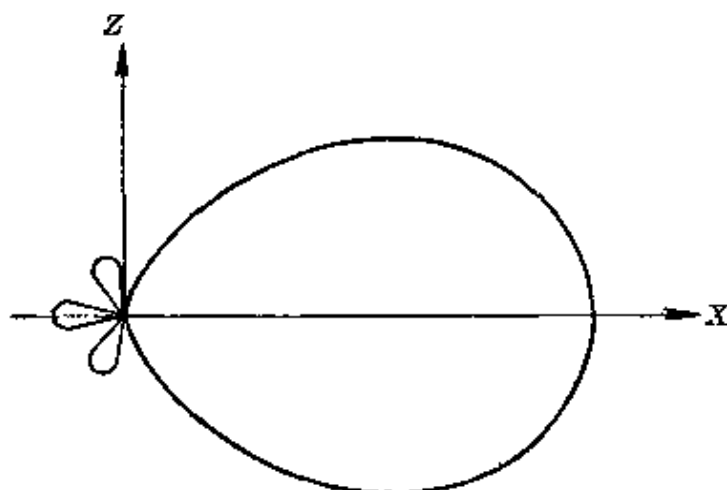
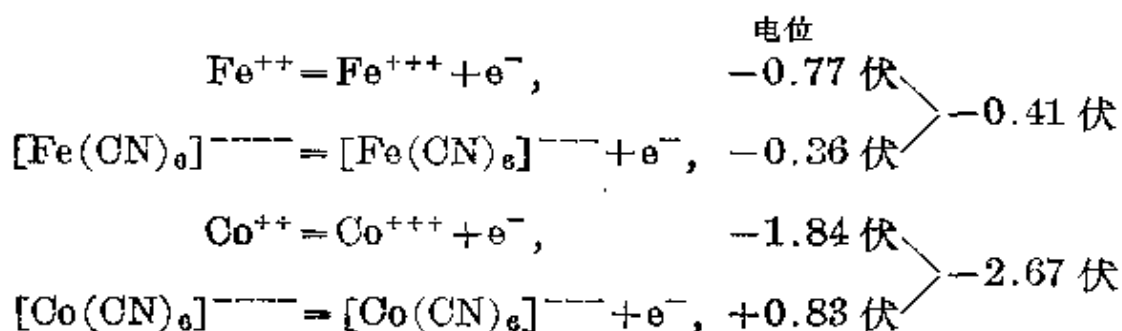


图 5-2 价键方向指向着 X 轴的八面体型 d^2sp^3 键轨道的角度分布

这些考虑可以用来解释在共价的八面体型络合物中钴(II)和钴(III)以及铁(II)和铁(III)相比时在稳定性上的差异。从氧化还原电位的数值看来，共价络合物的形成并不过多地改变正二价铁和正三价铁间的平衡^[2]；而在正二价钴和正三价钴的情况下，却会引起平衡的很大变化：



这种效应是如此显著，以致钴(II)的共价化合物可把水分解而放出氢气；而钴(III)离子则把水分解而放出氧气，它是已知的最强氧化剂之一。从图 5-3 可以找到它们的解释。在 Co^{++} 、 Co^{+++} 、 Fe^{++} 和 Fe^{+++} 离子中的 $3d$ 以及内层的各轨道上有足够空间可以容纳所有的未共享电子。当在共价络合物中用两个 $3d$ 轨道来形成八面体型键轨道时，只剩下三个 $3d$ 轨道来安置未共享电子。对于正二价和正三价的铁以及正三价的钴来说，三个 $3d$ 轨道就已足够容纳所有未共享电子了；但对正二价钴来说，七个外层的未共享电子中只能安置六个，因此第七个电子就只能占据外层的不稳定

的轨道,这就使得络合物不稳定。

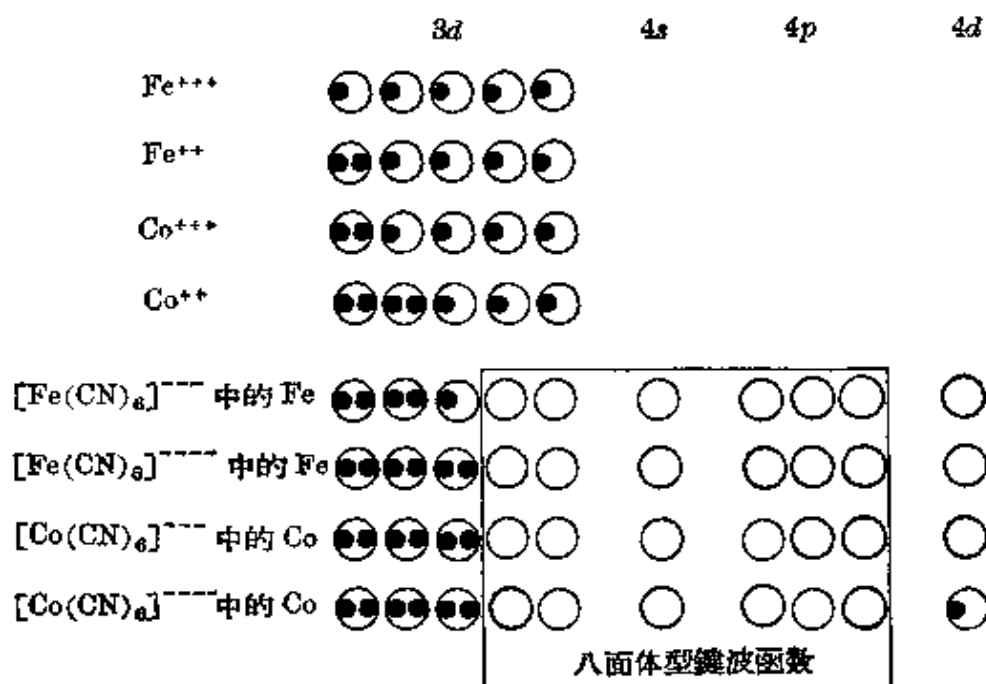


图 5-3 在正二价和正三价铁与钴的弱配位和强配位八面体型络合物中电子占有轨道的情况

五个 d 轨道的角度函数如下:

$$\left. \begin{aligned}
 d_{x^2} &= \sqrt{5/4} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 d_{yz} &= \sqrt{15} \sin \theta \cos \theta \cos \phi \\
 d_{xz} &= \sqrt{15} \sin \theta \cos \theta \sin \phi \\
 d_{xy} &= \sqrt{15/4} \sin^2 \theta \sin 2\phi \\
 d_{x^2+y^2} &= \sqrt{15/4} \sin^2 \theta \cos 2\phi
 \end{aligned} \right\} \quad (5-1)$$

由两个 d 轨道、 s 轨道和三个 p 轨道所形成的六个等效八面体型轨道组如下:

$$\left. \begin{aligned}
 \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_z + \frac{1}{\sqrt{3}} d_{z^2} \\
 \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_z + \frac{1}{\sqrt{3}} d_{z^2} \\
 \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + \frac{1}{\sqrt{12}} d_{x^2} + \frac{1}{2} d_{x^2+y^2} \\
 \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + \frac{1}{\sqrt{12}} d_{x^2} + \frac{1}{2} d_{x^2+y^2}
 \end{aligned} \right\} \quad (5-2)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xy} + \frac{1}{\sqrt{12}} d_{z^2} - \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} \\ \psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xy} + \frac{1}{\sqrt{12}} d_{z^2} - \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} \end{aligned} \right\}$$

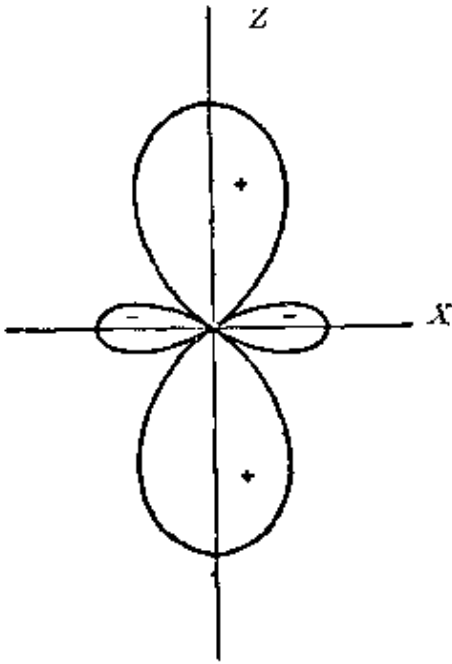
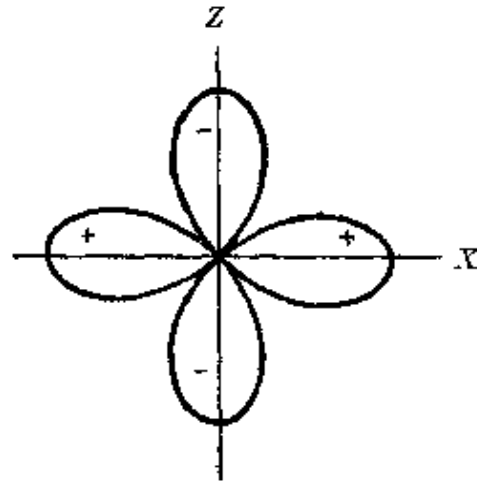
图 5-4 d_{z^2} 軌道的角度分布图 5-5 $d_{x^2-y^2}$ 軌道的角度分布**

图 5-4 示出了 d_{z^2} 軌道的角度分布。它对 Z 轴具有柱形对称性的, 由伸展在 $+Z$ 和 $-Z$ 方向的两个正花瓣和在 XY 平面附近的一条负腰带所組成。两个节带与 Z 轴的交角分别是 $54^\circ 44'$ 和 $125^\circ 16'$ 。軌道的强度为 $\sqrt{5}$, 即 2.236。

Hultgren^[3] 对 sp^d 杂化軌道进行过深入的討論, 并証明了許多有意义的定理。其中之一是由构成一个或一个以上滿填亚层的軌道杂化所生成的最好鍵軌道的强度等于軌道数目的平方根, 即在 s 为 $\sqrt{1}$, 在 p 为 $\sqrt{3}$, 在 d 为 $\sqrt{5}$, 在 sp^3 为 $\sqrt{4}$, 在 sp^3d^2 为 $\sqrt{9}$ 等等。他还証明只要每一軌道的极大方向和其他軌道的节面相重合, 則能形成等效的正交最优鍵軌道。

5-1 式所述的其他四个 d 軌道的形象和 d_{z^2} 的不同。除在空間的取向以外, 这四个軌道都是等同的。图 5-5 示出其中之一

* 原书誤为 d_{z^2} , 已改正——譯者注。** 原书的图 (d_{z^2}) 錯了, 改为 $d_{x^2-y^2}$ 的角度分布图, 已改正——譯者注。

($d_{x^2-y^2}$) 的角度分布。它有四个等同的花瓣, 极大方向分别指向着 $+x$ 和 $-x$ (正的两瓣)、 $+y$ 和 $-y$ (負的两瓣)。强度(在这些方向上的数值)为 1.936。因此这五个 d 軌道在形象方面不是等同的(这和三个 p 軌道的不同)。通过綫性組合可以形成三个(但不能更多的)等效于 d_{z^2} 的軌道, 它們的柱形对称軸与节面間的交角是 $54^\circ 44'$ 或 $125^\circ 16'$ 。介于 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 之間的軌道也可通过綫性組合做出来(例如 $\frac{2}{3}\sqrt{2}d_{z^2} + \frac{1}{3}d_{x^2-y^2}$ 沿 $\pm Z$ 軸的值为 2.108, 沿 $\pm X$ 軸为 -0.409 , 沿 $\pm Y$ 軸为 -1.699)。

由 sp^3d 杂化所能获得的最好鍵軌道(决定系数的方法見 4-5 节)具有如下的形式:

$$\frac{1}{3}s + \frac{1}{\sqrt{3}}p_z + \frac{\sqrt{5}}{3}d_{z^2} \quad (5-3)$$

这个軌道沿 Z 軸有其极大值(强度为 3.000)。它的节面与成鍵方向間的夹角是 $73^\circ 9'$ 或 $133^\circ 37'$ 。可以构成三个这样的相互正交的最优鍵軌道; 它們的成鍵方向彼此間为 $73^\circ 9'$ 或 $133^\circ 37'$, 三个鍵角可以在这两个数值中独立选择(但不能三个鍵角都是 $133^\circ 37'$)。

把方程 5-2 中五个 d 軌道的角度函数变换为 x/r 、 y/r 和 z/r 的函数以后, 即可看出它們与八面体的六个方向 $\pm x$ 、 $\pm y$ 和 $\pm z$ 之間的简单联系。可以看出, 在这六个方向上 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 都等于零, 所以把它們納入这个方向的鍵軌道, 将会减低軌道的强度。因而能有效地用来在八面体方向上形成单鍵的是另外两个 d 軌道, 即 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 。

不过在絡合物的中心原子能与配位基形成重鍵的情况下, 軌道 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 仍可使用。某些过渡金属的八面体型絡合物含有具相当份量双鍵性的鍵。这些絡合物将在第九章中予以討論。

八面体型絡合物的磁矩常被用来区别其中究竟是 d^2sp^3 八面体型的鍵还是別种电子結構, 区别方法将在 5-5 节中論述。处理这些絡合物的另一种方法将在 5-8 节提到。

5-3 正方形鍵軌道

在两价镍的共价絡合物如氰化镍离子 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^-$ 中，镍原子的 26 个内层电子可以成对地安置在 $1s$ 、 $2s$ 、三个 $2p$ 和四个 $3d$ 轨道中。留下来适于成键的就是第五个 $3d$ 轨道以及 $4s$ 和三个 $4p$ 轨道。就这些轨道进行杂化时看出，可以形成四个强的键轨道，指向着正方形的四个顶点^[41]。这四个轨道（键向依次指向着 $+x$ 、 $-x$ 、 $+y$ 和 $-y$ ）如下：

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{xy} \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{xy} \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{xy} \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{xy} \end{aligned} \right\} \quad (5-4)$$

它们的键强度为 2.694，比 sp^3 四面体型轨道的 (2.000) 大了很多。这样四个正方形键轨道的形成只用了两个 $4p$ 轨道；所以还有一个 p 轨道可由镍原子用来形成另一个（相当弱的）键。

根据这个说法可以预期镍絡合物应该具有平面正方构型，而不象通常对于围绕中心原子的四个基团所假设的那种四面体构型。1931 年当这个意见首次被提出时^[65]，还未认识到镍的某些絡合物是会具有这种构型的。在适当地变换原子轨道的主量子数后，上述讨论也可用于钯(II)和铂(II)的配位絡合物中。关于这些絡合物，Werner 在许多年以前就已从观察到的异构体的存在提出正方构型，以后又被 Dickinson^[66] 在用 X 射线研究氯亚钯酸盐和氯亚铂酸晶体的工作中所证实(图 5-6)。

1931 年， $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^-$ 和其他四配位镍(II)絡合物的正方构型，只能由含有这些离子的盐类的磁学性质以及所观察到的 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的异质同晶现象提供证据。其后几年中进行了许多研究工作，证明在镍絡合物中存在着这样

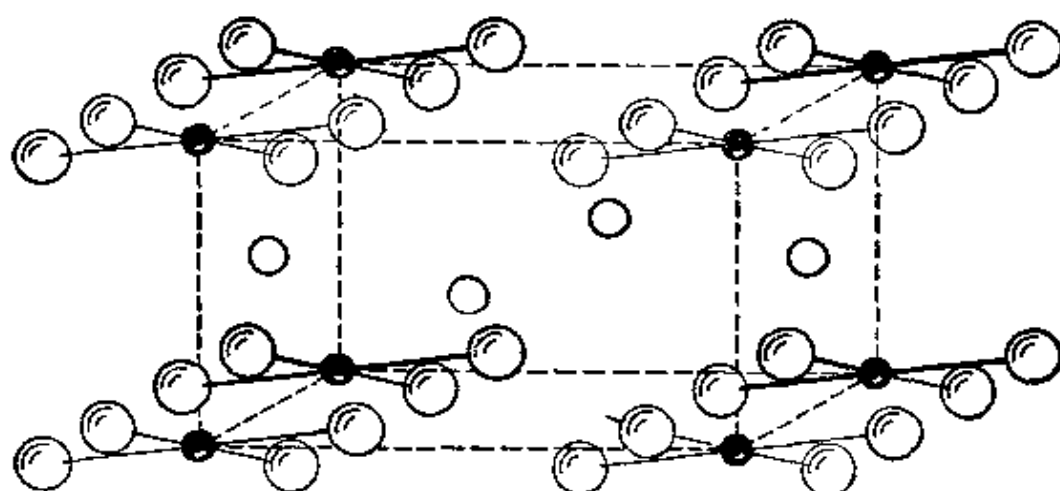
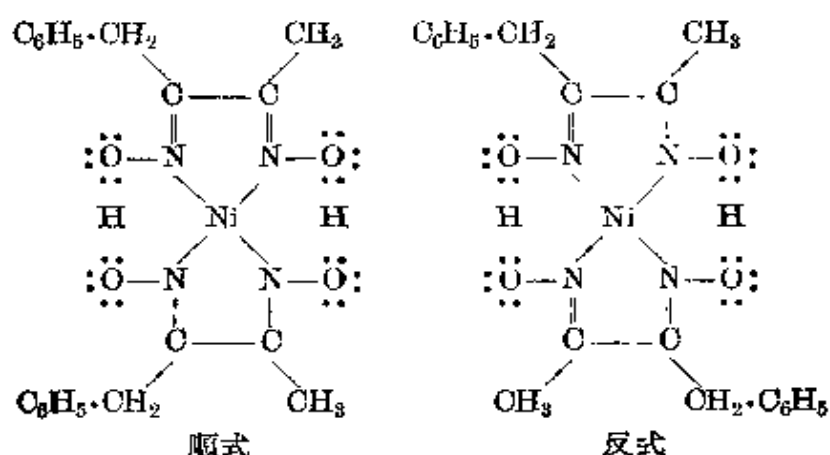
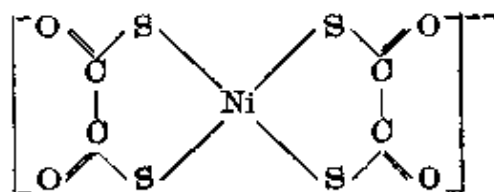


图5-6 K_2PdCl_4 和 K_2PtCl_4 四方晶体的结构。小圆圈代表钯或铂原子，中等大小的(不加阴影的)圆圈为钾原子，最大的圆圈是氯原子。每个钯或铂原子被四个位在正方形顶点上的氯原子所围绕

的构型。其中第一个是 Sugden^[7] 的工作，他合成了顺式和反式的苯基丁二酮二肼的镍化合物，其构型如下：



也曾获得镍、钯和铂与其他基团结合的络合物的同样异构体^[8]。用 X 射线研究二硫代草酸合镍(II)的钾盐晶体^[9]，证明它与钯、铂的相应化合物存在着异质同晶现象，并且为这个络离子的平面结构

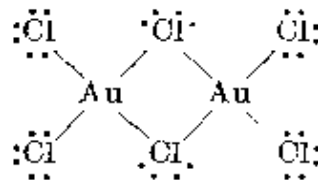


提供了详细的证明。许多组其他化合物也证明有类质同晶现象^[10]，例如 $BaM(ON)_4 \cdot 4H_2O$ (其中 $M = Ni, Pd$ 和 Pt) 以及

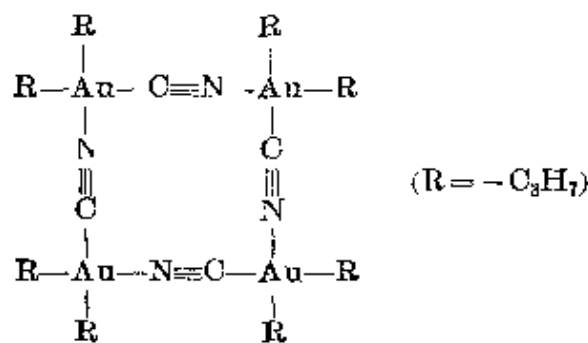
$\text{Na}_2\text{M}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (其中 $\text{M} = \text{Ni}$ 和 Pd); 对后一类晶体的结构还进行了详细的 X 射线研究, 并证实其中有平面型的 $[\text{M}(\text{CN})_4]^-$ 离子存在^[11]。这个离子的平面构型也在 $\text{Sr}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 晶体中得到证实^[12]。

关于镍(II)的 dsp^2 四共价状态的磁性证据将在 5-6 节中给予综合性的介绍。

还曾证明 $\text{KAuBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的 $[\text{AuBr}_4]^-$ 离子、在下一段将要谈到的化合物 $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ 中的 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子^[13] 以及 $(\text{CH}_3)_3\text{PAuBr}_3$ 分子^[14] 都有平面正方构型。氯化金(III)的二聚物也已证明^[15] 具有如下式所示的平面结构:



溴化二乙基金的二聚体 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Au}_2\text{Br}_2$ 具有类似的结构^[16], 其中两个溴原子处于联桥的位置, 乙基则在两端的位置上。氯化二正丙基金 $[\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CN}]_4$ 也已证明具有如下的平面结构^[17]:



在结构如图 5-7 所示的 $\text{Cs}_2\text{AgCl}_2\text{AuCl}_4$ 和 $\text{Cs}_2\text{AuCl}_2\text{AuCl}_4$ 四方晶体中^[18], 含有正三价金的正方型络离子 $[\text{AuCl}_4]^-$ 以及正一价金或银的直线型络离子 $[\text{AgCl}_2]^-$ 或 $[\text{AuCl}_2]^-$ 。

氯化亚钯提供了一个有趣的无限聚合的情况。这个物质的晶体^[19] (图 5-8) 由无限长的平面纽带所组成; 纽带的构型为

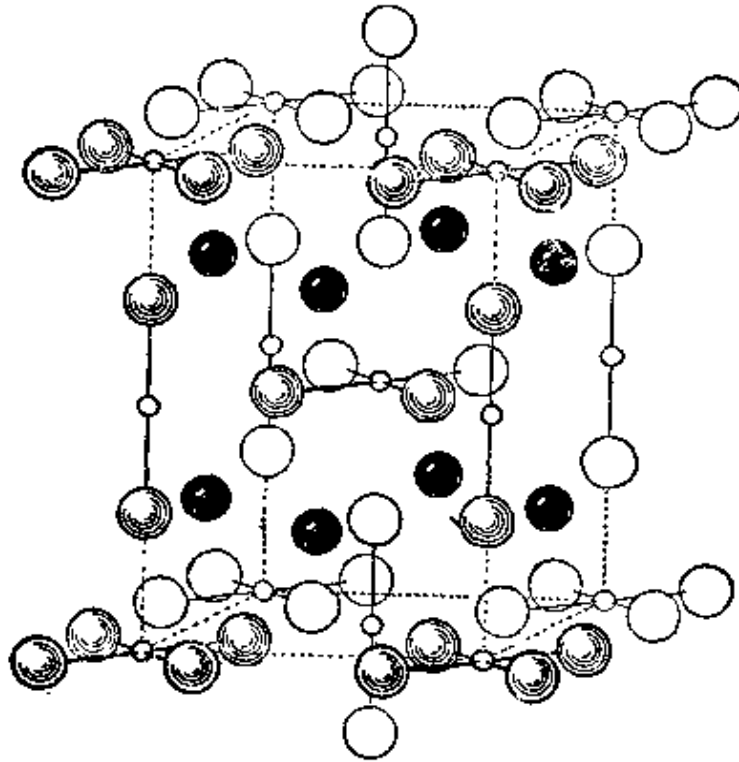
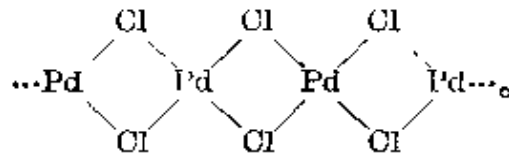


图 5-7 $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$ 四方晶体的结构。大的黑圈表示鉑原子, 大的空白圈为氯原子, 小圈为金或銀原子



这些紐帶含有相互共有棱边的矩形 PdCl_4 基团, 从而使得組成成为 PdCl_2 。 PdCl_4 基团只是略为扭歪的正方构型, $\text{Cl}-\text{Pd}-\text{Cl}$ 键角分别为 93° 和 87° 。

可以提及的是正四价鉑和鉑的四共价絡合物預期为四面体构型而不是正方构型, 因为它在形成鍵軌道时, 不是象在正两价絡合物中那样只有一个 d 軌道, 而是可用两个 d 軌道。可以推測四甲基鉑 $\text{Pt}(\text{CH}_3)_4$ 和六甲基二鉑 $\text{Pt}_2(\text{CH}_3)_6$ 等物质分别有与新戊烷和六甲基乙烷相类似的結構^[20], 在 $\text{Pt}_2(\text{CH}_3)_6$ 中有鉑-鉑鍵。但是研究四甲基鉑和氯化三甲基鉑的晶体結構的結果指明, 晶体內存在四聚体 $\text{Pt}_4(\text{CH}_3)_{16}$ 和 $\text{Pt}_4(\text{CH}_3)_{12}\text{Cl}_4$, 其中每个鉑原子形成六个八面体鍵。这些物质的結構将在第十章中討論。

銅(II)絡合物的构型提出个有趣的問題。分析这个問題后可

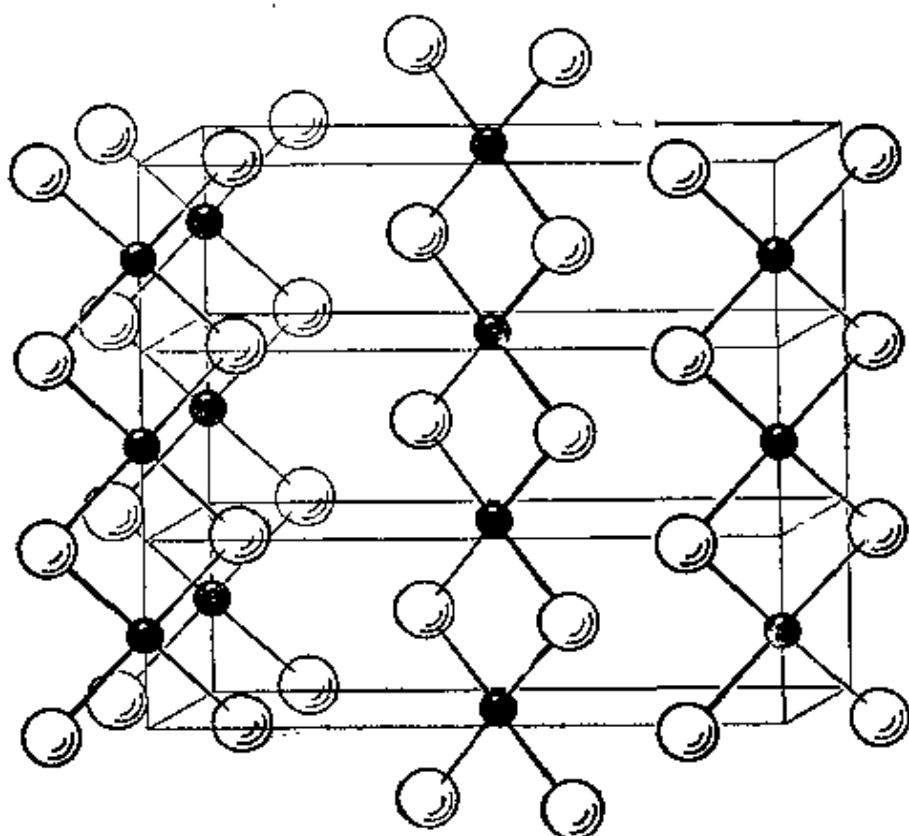
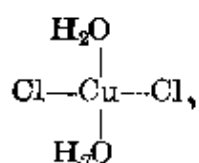


图 5-8 PdCl_2 晶体的结构。小圆圈代表钯原子，大圆圈为氯原子

以看出，铜(II)预测为形成 dsp^2 平面型的四个共价键而不是 sp^3 四面体型的共价键。因为 dsp^2 键要比 sp^3 键强得多(强度为 2.694, 当然大于 2)。不过铜(II)比镍(II)多一个电子, 按照未共享电子占有轨道的一般规则, 这个电子应占据第五个 $3d$ 轨道, 而使得它不再能用于成键。但另一方面, 如果把这未共享电子放在第三个 $4p$ 轨道, 而用 $3d$ 轨道成键, 铜原子并不损失能量, 这是因为所讨论的五个轨道(一个 $3d$ 、一个 $4s$ 和三个 $3p$)中的每一轨道, 或者被共享对所占有, 或者被单个未共享电子所占有(单电子在 $3d$ 则为 sp^3 键, 单电子在 $4p$ 则为 dsp^2 键), 而当各键都是正常共价键时, 共享电子对与铜原子的作用能又和单个未共享电子的一样。(如果各键有些离子性, 铜原子又带正电荷的话, 则要损失一些能量。)所以, dsp^2 键的强度比 sp^3 键的大些的事实就成为决定性因素; 而包含四个共价键的铜(II)络合物的构型将是正方构型而不是四面体型构型。

四共价铜(II)的平面构型是由 Cox 和 Webster^[21]在铜与 β -

双酮的化合物(如二水楊醛脲合銅、乙酰丙酮合銅、苯甲酰丙酮合銅、二丙酰基甲烷的銅盐等)中以及 Tunell, Posnjak 和 Ksanda^[22] 在黑銅矿 CuO 中發現的。在氯化銅二水物的晶体(图 5-9)中,各分子具有如下的平面构型^[23]:



在 $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体中也有同样的基团^[24]。

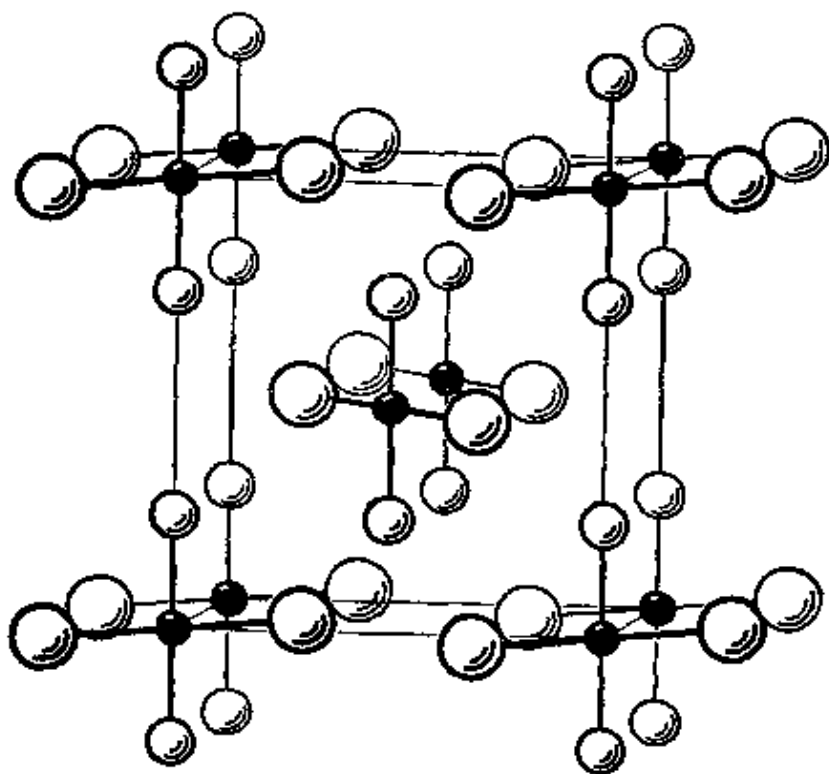


图 5-9 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体結構。小圈代表銅原子;中等大小的圈代表水分子中的氧原子;大圈代表氯原子

已經用能确定氫原子位置的中子衍射法細致地測定了 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的結構^[25]。測定后發現和分子中的其他原子一樣,這些氫原子也位于相同的平面之內。其中 $\text{O}-\text{H}$ 鍵長為 0.95 埃, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 鍵角等于 108° , 這基本上與自由水分子中的一樣。從這個結果看來,氧原子和銅原子之間不是單鍵(它將使 $\text{Cu}-\text{O}-\text{H}$ 角為 105° 左右),而是雙鍵或單鍵:雙鍵的共振體。

在 $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ 中，每个銅原子有两个最接近的距离为 2.32 埃的氯原子，和距离为 1.97 埃的两个氧原子(属于水分子的)，它們具有如上文所說的平面构型。在这个基团平面的上方和下方还有两个相邻的氯原子，相距是 2.95 埃；这个距离比共价鍵的預期值大得很多。根据 7-10 节的討論，相应于这个距离的鍵数約为 0.1；也就是說，它是一种强度約为单鍵的 10% 的鍵。 $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ 晶体可看作是 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 分子、氯离子和鉀离子的紧密堆积体。

用电子自旋磁共振譜証实了双乙酰丙酮合銅(II)^[26] 在双乙酰丙酮合鉍(II)的濃度为 1/2 克分子百分数的固溶体中，双水楊醛亚胺合銅(II)^[27] 在双水楊醛亚胺合鎳(II)的濃度为 1/2 克分子百分数的固溶体中，由銅原子所形成的四个共面的短鍵都主要是共价型的，而两个长鍵則只有很少的共价性。

(Orgel 和 Dunitz^[28] 曾經指出，由 Vainstein^[29] 所測定的 $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ 的結構，除鈷原子形成六个单鍵以外，它与 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 的极为类似。)

在許多其他晶体中也曾发现銅(II)具有同样的构型，即四个强鍵在一个平面上，另外常有两个弱鍵(其距离比相应的强鍵約大 0.7 埃)在八面体的其他两个方向上。 $CuCl_2$ ^[30] 和 $CuBr_2$ ^[31] 就象 $PdCl_2$ (图 5-8) 一样，都含有由共有相反棱边的正方形組成的紐帶。 $CuF_2 \cdot 2H_2O$ 的結構类似于 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ^[32]。

在二甲基乙二脞合銅(II)^[33] 和双乙酰丙酮合銅(II)^[34] 中，銅原子和相邻的氮或氧原子形成四个 dsp^2 鍵而沒有弱鍵；八面体的另两个方向指向着碳和氫原子。

一个例外的絡合物是 Cs_2CuCl_4 晶体中的 $[CuCl_4]^-$ 。根据文献报导，結構^[35] 介于平面正方形和正四面体型之間；四个氯原子以 0.76 埃的高度分別配置在赤道平面的上下方，这和平面构型的情况下高度应为零、正四面体型构型的情况下高度应为 1.80 埃 ($Cu-Cl$ 鍵长为 2.22 埃) 显然是不一样的。对这絡合物也已經进行过理論研究^[36] 它与平面构型的偏差可能是由于在晶体中

(即未用于成鍵的电子)給各个未用作鍵軌道的穩定軌道^[42]的方法来討論。电子的这种分配要滿足最大穩定性的要求,正如原子中的 Hund 規則(附录 IV)所給出的那样;特別是在电子被引入一些等效軌道时,必須給出适合于 Pauli 不相容原理的最大數目的未配对电子自旋。磁矩的观测值常用来在絡合物的几个可能的电子結構中进行选择。以下各节将把这个磁性判据用于八面体型和正方型絡合物。

5-5 八面体型絡合物的磁矩

对于鉄族过渡元素(鈹和鈑族也是一样)的八面体型絡合物 MX_6 , 可預測它們有三类电子結構。

第一类是成鍵时不涉及 $3d$ 軌道;各鍵的形成可以是使用 $4s$ 軌道和三个 $4p$ 軌道(四个 sp^3 鍵在六个位置中共振), 或者使用这四个軌道加上两个 $4d$ 軌道。对于这种結構, M 层的所有五个 $3d$ 軌道都用于安置原子型电子, 因而其磁矩的預測值将与单原子离子 M^{+2} 的相近。在过去的討論中^[42], 曾把这种結構描述为基本上是离子型的; 不过这样的描述可能会引起誤解, 所以我們这里将把具有这种結構的絡合物称为弱配位型絡合物(各配位基被鍵合得比在其他結構的絡合物中为弱)。

第二类結構比較罕見, 这里有一个 $3d$ 軌道用于成鍵, 留下四个 $3d$ 軌道用于安置原子型电子。在本书的前两版中, 曾經提到氫氧化正鉄血紅朊的观测磁矩^[43] 指明, 在这个分子中八面体型配位的鉄(III)原子具有这样的結構(有三个未配对电子)。还有另外两个物质, 亞鉄酞花青和氯化正鉄血紅素, 可能具有八面体型配位^[44] 的第二类結構。

第三类的八面体型結構是使用两个 $3d$ 軌道形成 d^2sp^3 鍵, 只剩下三个 $3d$ 軌道用于安置原子型电子。具有这类結構的絡合物过去曾被描述为基本上是共价型的; 这里我們將称它为强配位型絡合物(具有强鍵的絡合物)。

如何用磁性判据来区分弱配位和强配位八面体型絡合物, 可

以鉄(II)的絡合物为例。Fe⁺⁺ 离子有六个电子在氩壳层的外面。在弱配位型絡合物中,五个 3d 軌道可用来安置它們,而且这六个电子在五个軌道上的最稳定排布是让四个不配对,另一軌道被一对电子所占有;和四个电子的自旋相应的磁矩为 4.90 磁子。水合亚鉄离子 [Fe(OH₂)₆]⁺⁺ 的实驗值是 $\mu = 5.25$, 所以这个离子是弱配位型的八面体絡合物。至于亚鉄的强配位型八面体絡合物則必須把这六个电子安置在三个軌道上,因而要求 $\mu = 0$; 在 [Fe(CN)₆]⁻⁻⁻⁻⁻ 中所观察到的就是如此。

对于单原子离子 Fe⁺⁺、Co⁺⁺ 等的基态,推測的磁矩一部分来自自旋,一部分来自軌道运动。从所預期的稳定的 Russell-Saunders 状态(第二章和附录 IV)可以算出它的磁矩值是 $g\sqrt{J(J+1)}$, 这里 J 为总角动量量子数, g 为适应于这个 Russell-Saunders 状态的 Landé g 因子(附录 IV)。例如, Fe⁺⁺ 的基态是 ⁵D₄, 这时 $g = 1.500$, $\mu = 6.70$ 。不过在絡合物中,其軌道磁矩大部分被淬灭*,因而其矩值接近于只是自旋的貢獻,数值应为 $\sqrt{n(n+2)}$, 其中 n 是自旋未配对的电子个数。正如上面所說的那樣, $n = 4$ 时,自旋矩值是 4.90。六水合亚鉄离子在溶液中以及在某些晶体中的实驗值是 5.25, 这表示軌道磁矩的大部分是被淬灭了的。

各鉄族离子的自旋矩值列于表 5-1 中。可以看到,矩值先是在上升,过了极大值 5.92 (相当于五个未配对电子)之后再逐步下降。

从表中可看到,鉄族离子在水溶液中的观测值与理論值有相当合理的符合。观察到的偏离可解釋为电子軌道矩的貢獻。

在这些元素的許多盐类結晶中,观测的 μ 值和水溶液中离子的很接近;表 5-2 列出了其中的一部分。当中心原子有三个以上的 3d 电子时,这种符合驗証了把八面体型絡合物归属于弱配位型的做法。

* 在分子中沿鍵軸的方向有很强的内部电場,因而使电子的軌道角动量有固定的取向,不随外加磁場而改变,这种現象称为淬灭——校者注。

表 5-1 各鉄族离子在水溶液中的磁矩

离子	3d 电子个数	未配对电子数	自旋磁矩的计算值 ^a	磁矩的观察值 ^a
K ⁺ , Ca ⁺⁺ , Sc ⁺⁺⁺ , Ti ⁺⁺	0	0	0.00	0.00
Ti ⁺⁺⁺ , V ⁺⁺	1	1	1.73	1.78
V ⁺⁺⁺	2	2	2.83	2.80
V ⁺⁺ , Cr ⁺⁺⁺ , Mn ⁺⁺	3	3	3.88	3.7~4.0
Cr ⁺⁺ , Mn ⁺⁺⁺	4	4	4.90	4.8~5.0
Mn ⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺	5	5	5.92	5.9
Fe ⁺⁺	6	4	4.90	5.2
Co ⁺⁺	7	3	3.88	5.0
Ni ⁺⁺	8	2	2.83	3.2
Cu ⁺⁺	9	1	1.73	1.9
Cu ⁺ , Zn ⁺⁺	10	0	0.00	0.00

^a 以 Bohr 磁子为单位。

表 5-2 鉄属离子在固态化合物中的磁矩

物质	自旋磁矩的计算值 ^a	磁矩的观察值 ^a	物质	自旋磁矩的计算值 ^a	磁矩的观察值 ^a
CrCl ₃	3.88	3.81	CoCl ₂	3.88	5.04
Cr ₂ O ₃ ·7H ₂ O		3.85	CoSO ₄ ·7H ₂ O		5.06
CrSO ₄ ·6H ₂ O	4.90	4.82	(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O		5.00
MnCl ₂	5.92	5.75	Co(N ₂ H ₄) ₂ SO ₃ ·H ₂ O		4.31
MnSO ₄		5.87	Co(N ₂ H ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂		4.56
MnSO ₄ ·4H ₂ O		5.87	Co(N ₂ H ₄) ₂ Cl ₂		4.93
Fe ₂ (SO ₄) ₃		5.86	NiCl ₂	2.83	3.3
NH ₄ Fe(SO ₄) ₂		5.86	NiSO ₄		3.42
(NH ₄) ₃ FeF ₆		5.88	Ni(N ₂ H ₄) ₂ SO ₃		3.20
(NH ₄) ₂ FeF ₆ ·H ₂ O		5.91	Ni(N ₂ H ₄) ₂ (NO ₂) ₂		2.80
FeCl ₃		5.84	Ni(NH ₃) ₄ SO ₄		2.63
FeCl ₂	4.90	5.23			
FeCl ₂ ·4H ₂ O		5.25	CuCl ₂	1.73	2.02
FeSO ₄		5.26	CuSO ₄		2.01
FeSO ₄ ·7H ₂ O		5.25	Cu(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂		1.82
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O		5.25	Cu(NH ₃) ₄ SO ₄ ·H ₂ O		1.81
Fe(N ₂ H ₄) ₂ Cl ₂		4.87			

^a 以 Bohr 磁子为单位。

在观察到亚鉄絡合物中含有四个未配对电子时,并不能說这个絡合物中的鍵是极端离子型的。单纯使用 $4s$ 和 $4p$ 軌道而不必动到 $3d$ 分层,仍可生成几个、最多四个弱的共价鍵,这些鍵的这样份量的共价性并不改变絡合物的磁矩。同样,八面体型的 d^2sp^3 鍵也可能具有某些离子性而不影响它們对于两个 $3d$ 軌道的占有。当鍵型从极端离子型朝着极端的八面体共价型变到某种程度,在基态的性质方面将会出現不連續性,根据上面的說法,我們可以把有四个未配对电子的八面体型絡合物称为弱配位型的,而把沒有未配对电子的那些称为强配位型的^[45]。

絡合物是弱配位型还是强配位型的,这取决于两个相互竞争的因素。有利于弱配位型的因素是共振相互作用,这将使未配对电子个数較多的原子态(即多重性較大的状态,象由 Hund 第一法則所給出的那样,見 2-7 节)稳定下来。有利于强配位型的因素是鍵能,它决定于配位基的成鍵能力和中心原子的鍵軌道的强度。

表 5-3 列出了一些含有八面体型絡离子的化合物的磁矩观测值,其中不仅有鉄族元素,而且也包括上述討論一样适用的鈮族和鉬族元素。可以看出,鉄与氟以及与水所形成的八面体型絡合物是弱配位型的;而与氰离子、亚硝酸根离子以及二吡啶基所形成的絡合物則是强配位型的^[46]。在所有已被研究过的鈷(III)絡合物中,除了与氟所成的 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 是弱配位型的以外,其余都是强配位型的。有趣的是在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{F}_3]$ 、 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 这个序列中,在第二个和第三个絡合物之間存在着从强配位型向弱配位型的过渡。

两价鈷与水形成弱配位型的鍵,与亚硝酸根离子形成强配位型的鍵^[47]。

磁性方法不能用于三价鉻,因为这里两种极端类型的結構具有相同数目的未配对电子,彼此間能够进行共振。鉻絡合物的化学性质指明,和其他的鉄族元素一样,鉻与氰离子等基团形成弱配位型鍵,与水、氨則形成强配位型鍵^[48]。鉄族元素的絡合物将在 9-7 节中作进一步的討論。

表 5-3 过渡元素的八面体型絡合物的磁矩观测值^a

强配位型絡合物	計算的 μ 值 ^b	測得的 μ 值 ^b	弱配位型絡合物	計算的 μ 值 ^b	測得的 μ 值 ^b
$K_4[Cr^{II}(CN)_6]$	2.83	3.3			
$K_3[Mn^{III}(CN)_6]$		3.0			
$K_4[Mn^{II}(CN)_6]$	1.73	2.0	$Mn^{II}(NH_3)_6Br_2$	5.92	5.9
$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$		2.33	$(NH_4)_3[Fe^{III}F_6]$	5.92	5.9
$K_4[Fe^{II}(CN)_6]$	0.00	0.00	$(NH_4)_2[Fe^{III}F_5 \cdot H_2O]$		5.9
$Na_3[Fe^{II}(CN)_5 \cdot NH_3]$		0.00	$[Fe^{II}(H_2O)_6](NH_4SO_4)_2$	4.90	5.3
$[Fe^{II}(\text{二吡啶基})_3]SO_4$		0.00			
$K_3[Co^{III}(CN)_6]$		0.00			
$[Co^{III}(NH_3)_3F_3]$		0.00 ^c	$K_3[Co^{III}F_6]$	4.90	5.3 ^c
$[Co^{III}(NH_3)_6]Cl_3$		0.00	$[CoF_3(OH_2)_3] \cdot 1/2H_2O$	4.47 ^d	
$[Co^{III}(NH_3)_5Cl]Cl_2$		0.00			
$[Co^{III}(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$		0.00			
$[Co^{III}(NH_3)_3(NO_2)_3]$		0.00			
$[Co^{III}(NH_3)_5 \cdot H_2O]_2(C_2O_4)_3$		0.00			
$[Co^{III}(NH_3)_4CO_3]NO_3 \cdot 3/2H_2O$		0.00			
$K_2Ca[Co^{II}(NO_2)_6]$	1.73	1.9	$Co^{II}(NH_3)_6Cl_2$	3.88	4.96
$K_2[Pd^{IV}Cl_6]$	0.00	0.00			
$[Pd^{IV}Cl_4(NH_3)_2]$		0.00			
$Na_3[Ir^{III}Cl_2(NO_2)_4]$		0.00			
$[Ir^{III}(NH_3)_5NO_2]Cl_2$		0.00			
$[Ir^{III}(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$		0.00			
$[Ir^{III}(NH_3)_3(NO_2)_3]$		0.00			
$K_2[Pt^{IV}Cl_6]$		0.00			
$[Pt^{IV}(NH_3)_5]Cl_4$		0.00			
$[Pt^{IV}(NH_3)_3Cl]Cl_3$		0.00			
$[Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$		0.00			
$[Pt^{IV}(NH_3)_3Cl_2]Cl$		0.00			
$[Pt^{IV}(NH_3)_2Cl_4]$		0.00			

^a. 引用数值主要取自 W. Biltz, *Z. anorg. Chem.* **170**, 161 (1928); D. M. Bose, *Z. Physik* **65**, 677 (1930) 与 *International Critical Tables* (“国际精确数据列表”)。其他絡合物的数值则出自 P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, (“磁化学”) Interscience Publishers, New York, 1956.

^b. 以 Bohr 磁子为单位。

^c. 来自 Buffalo 大学 G. H. Carledge 教授的私人通讯。

^d. H. C. Clark, B. Cox, and A.G. Sharpe, *J. Chem. Sec.* **1957**, 4132.

所有已被研究过的鈹族和鉑族元素的八面体型絡合物都是抗磁性的,說明这些元素有强烈的形成强配位型鍵的傾向。

普魯士藍和一些类似的物质的磁性是特別地有趣。X 射綫研究^[49] 指明象 $\text{KFeFe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 这样的物质形成立方晶体, 其中鉄原子位于簡單立方晶格的格点上, 每个鉄原子在沿立方体各边的方向和六个相邻的 CN 基团相連(图 5-10)。鉀离子和水分子則位于由这八个鉄原子所形成的小立方体的中心。磁化率表明, 有一半鉄原子(估計就是和六个相邻氰基的碳原子相結合的鉄原子)形成强配位型鍵, 而余下的鉄原子則形成弱配位型鍵^[50]。

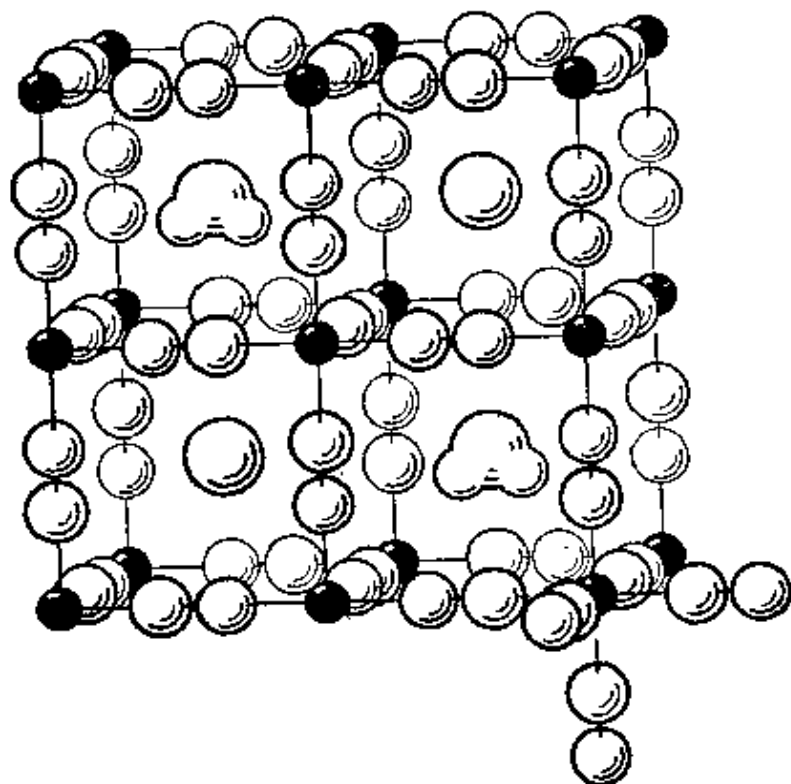


图 5-10 普魯士藍 $\text{KFeFe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的前半个立方单胞的示意图。它的結構可以通过构成立方单胞的八个小立方体来加以描述。这些小立方体的各个頂点由鉄(II)和鉄(III)原子交替地占有。氰基位于这些小立方体的棱边上; 每个氰基和两个鉄原子形成了位于小立方体棱边的单鍵。水分子和鉀离子交替地位于这些小立方体的中心。这个結構可以看成鉄原子和氰基所构成的三維格架, 在这个格架中圍出許多的小立方体, 水分子和鉀离子便是安置在这些小立方体里面

5-6 四面体型和正方形配位絡合物的磁矩

形成四个 dsp^2 共价鍵的正两价镍原子, 只有四个 $3d$ 軌道适于安置其八个未共享电子, 这样的八个电子必須配成四对, 所以正方形絡合物 NiX_4 應該是抗磁性的。如果在正两价镍的絡合物中只用了 $4s$ 和 $4p$ 軌道(形成电价鍵或弱的共价鍵), 它的八个 $3d$ 电子分配在五个 $3d$ 軌道上, 将会留下两个未配对电子, 这个絡合物應該有 2.83 Bohr 磁子的磁矩。根据这个論点可以看出, 通过磁性测量能够区别镍絡合物的四面体型和平面正方形两种构型。

异质同晶現象指明 $K_2Ni(CN)_4$ 和 $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ 晶体都含有平面形的 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 絡离子, 它們都是抗磁性的。已經发现, 許多其他的镍絡合物, 其中有些已用 5-3 节中所提到的方法証明了它們是平面型的, 都滿足磁性判据的要求。这些化合物包括乙二脒合镍^[51]、二硫代草酸合镍的鉀盐^[52]、丁二酮脒合镍^[53]、黄原酸乙酯合镍^[54] $[Ni(C_2H_5O \cdot CS_2)_2]$ 和二硫代氨基甲酸乙酯合镍^[54] $[Ni(C_2H_5 \cdot NH \cdot CS_2)_2]$ 。

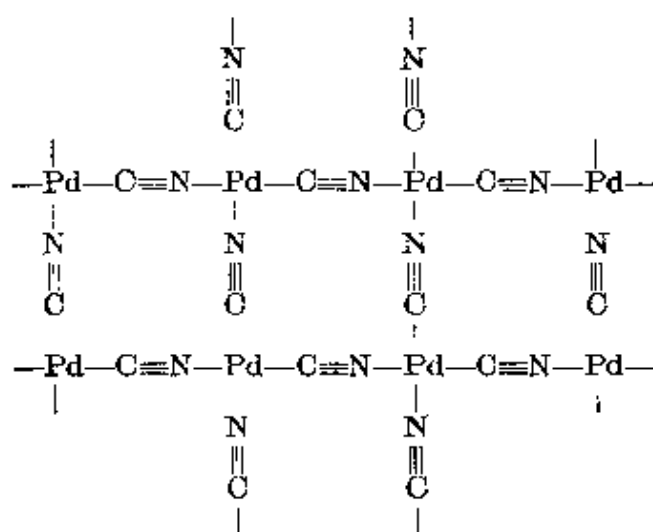
另一方面, 象 $[Ni(NH_3)_4]SO_4$, $[Ni(N_2H_4)_2](NO_3)_2$, $[Ni(O_2H_5(NH_2)_2)_2](SCN)_2 \cdot H_2O$ 和 $[Ni(C_5H_7O_2)_2]$ (乙酰丙酮合镍) 等化合物則是順磁性的, 它們的 μ 值在 2.6 到 3.2 之間。在这些絡合物中, 連到镍原子上的四个原子估計作四面体的排列; 不过, 这些尚未得到 X 射綫研究或异构体合成工作的証明。 $[NiCl_4]^{2-}$ 离子的四面体构型已經得到 X 射綫衍射工作^[55] 的証实。

对于組成在 $Ni(CN)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$ 之間的氰化镍水合物來說, 它們的克分子順磁磁化率实验值只有离子型镍化合物的一半左右, 表明这些物质含有相等数目的正方形共价絡合物 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 和四面体型离子絡合物 $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$ 或 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ^[56]。无水氰化镍也是順磁性的, 其克分子磁化率大約只有离子镍化合物的 10%, 且其实验值和样品的制备方法有一些关系。这表明約有 90% 的镍原子是与氰基的碳或氮原子形成

正方形共价键,余下的 10% 的镍原子则形成弱配位型键。

决定一个镍络合物是抗磁性的正方形还是顺磁性的四面体型的因素还不很清楚。一些含有硫原子而且具有形成共价键的强烈倾向的基团,形成了正方形络合物;对于氮和氧来说,究竟属于那一种,似乎和基团中双键的存在及其位置有关。

钯(II)和铂(II)的络合物都是抗磁性的。 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 、 K_2PdCl_4 、 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 、 K_2PdI_4 、 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$ 、 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$ 、丁二酮脒合钯,甚至象在溶液中的硝酸亚钯(其中可能含有 $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ 离子)等都已证明它们是抗磁性的^[57]。晶体物质如 PdCl_2 、 PdI_2 、 $\text{Pd}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{SCN})_2$ 和 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 等也都是抗磁性的。除了在 5-3 节中已介绍过的 PdCl_2 以外,它们的原子排列情况尚未确定过,可能都是含有正方形配位的钯原子。就如在氰化物中,可能通过连续聚合形成如下的片状结构而实现钯的正方形配位。



在 PdO 和 PtS (硫铂矿) 晶体中^[58] 也观察到这种连续聚合,其中含有共有 O 或 S 的平面矩形 PdO_4 或 PtS_4 基团,有如图 5-11 所示。硫镍钯铂矿(Pt、Pd、Ni)S 和 PdS 似乎具有相类似但更为复杂的结构^[59], 这里可能含有稍受变形的硫铂矿构型。 $\text{Pd}-\text{S}$ 键长的数值为 2.26、2.29、2.34 和 2.43 埃。

与上面所列的钯化合物相类似的铂化合物,以及

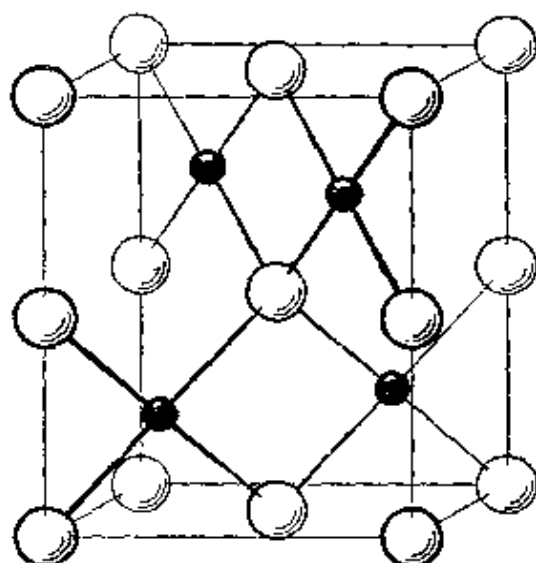


图 5-11 PdO 四方晶体的结构。小圈代表钯原子,大圈代表氧原子。PdO₄ 基团是平面型的

Pt(NH₃)₄SO₄、K₂Pt(C₂O₄)₂·2H₂O、PtCl₂·2CO 和 PtCl₂·CO 等, 都是抗磁性的; PtCl₂·CO 可能是四聚物。

正两价铜或银的络合物不易于用磁学方法来区别它们是正方形还是四面体型的构型, 因为不论是那一种构型, 估计都有一个未配对电子。不过由于如下的原因, 两种构型的磁矩可能存在着微小的差别。铜离子在溶液中的磁矩值为 1.95, 它比一个电子的自旋矩 1.73 大了些, 这是轨道矩作出的微小贡献。因为所连基团的比较不对称的电场具有比较大的淬灭效应, 在正方形络合物中的轨道贡献应该比四面体型络合物中的为小。有些迹象表明这种情况是存在的; 根据文献报导, CuSO₄·5H₂O 和 Cu(NO₃)₂·6H₂O 的 μ 值在 1.95 至 2.20 之间; 而 CuCl₂·2H₂O, K₂CuCl₄·2H₂O 和 Cu(NH₃)₄(NO₃)₂ 的观测值则在 1.73 和 1.87 之间。CuSO₄·5H₂O 磁化率表现出各向异性现象^[60]; 当磁场垂直于络合物的平面时, [Cu(H₂O)₄]⁺⁺ 的有效磁矩是 2.12 Bohr 磁子; 磁场平行于络合物平面时矩值则为 1.80 Bohr 磁子。

四羰基镍具有四面体的构型; 但是这并不导致顺磁性, 因为中性镍原子要比正两价镍多两个电子, 所以 3d 轨道完全被电子对所占有。Ni(CO)₄, 正如已用磁性方法研究过的其他金属羰基化合

物及其有关化合物(包括 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Cr}_2(\text{CO})_6$ 和 $\text{Mo}(\text{CO})_6$) 一样, 是抗磁性的。

絡合物的顏色与其鍵型和配位型式有密切关系。Lifschitz 及其同事們^[61] 曾經制备了許多鎳和茂二胺(1, 2-二苯乙烯二胺)、苯乙烯二胺所生成的絡合物, 在这些化合物中都是两个二胺分子和一个鎳原子相結合。这类物质中, 有些是黄色, 有些是藍色。所有黄色物质都是抗磁性的, 表明其中每个鎳原子都和两个二胺的四个氮原子形成正方形 dsp^2 鍵。另一方面, 所有藍色物质都是順磁性的, 磁化率的数值相当于鎳原子的数值(接近于 3.0 Bohr 磁子)。这表示其中的鍵是弱配位型的, 每个鎳原子可能都是八面体型配位的。这样配位的可能性得到如下实验事实的支持: 在 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 、 Br 、 I 和 NO_3) 这类物质中, 鎳都是八面体配位的, 它們的顏色也都是紫色的^[62]。

5-7 电中性原理和八面体型絡合物的稳定性

有許多因素影响絡合物的稳定性。其中一个重要的是各 $\text{M}-\text{X}$ 鍵的重鍵性, 这将在 9-1 节中加以討論。

另一个重要因素是鍵的部分离子性。一般來說, 稳定的絡合物是具有这样一种结构的化合物, 其中每个原子都只有很小量的、接近于零的电荷(也就是在 -1 到 $+1$ 范围之内)。这个电中性原理^[63] 将在 8-2 节中作进一步的討論; 上面的說法只是它的一个特例。

讓我們来考虑六氨合鈷(III)离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ 。如果 $\text{Co}-\text{N}$ 鍵是离子型鍵, 則全部电荷 $3+$ 都将放在鈷原子上面; 如果它們是极端的共价鍵, 則鈷原子将具有 $3-$ 的电荷, 而每一个氮原子則具有 $1+$ 的电荷(图 5-12)。事实上这些鍵都具有部分离子性, 这样就使每个原子接近于电中性。如果象图 5-13 那样假定 $\text{Co}-\text{N}$ 鍵有 50% 离子性, $\text{N}-\text{H}$ 鍵有 17% 离子性, 則鈷和氮原子就都变为电中性, 而每个氢原子則帶有 $+1/6$ 的电荷。这样絡离子的电荷就分布在近于球形基团的表面上, 这正相当于靜电的

稳定分布；因为从静电学上知道，一个带电的金属球体总是将其电荷全部分布在其表面上的。

所假定的 N—H 键的离子性份量，恰与其电负性差值相当，但

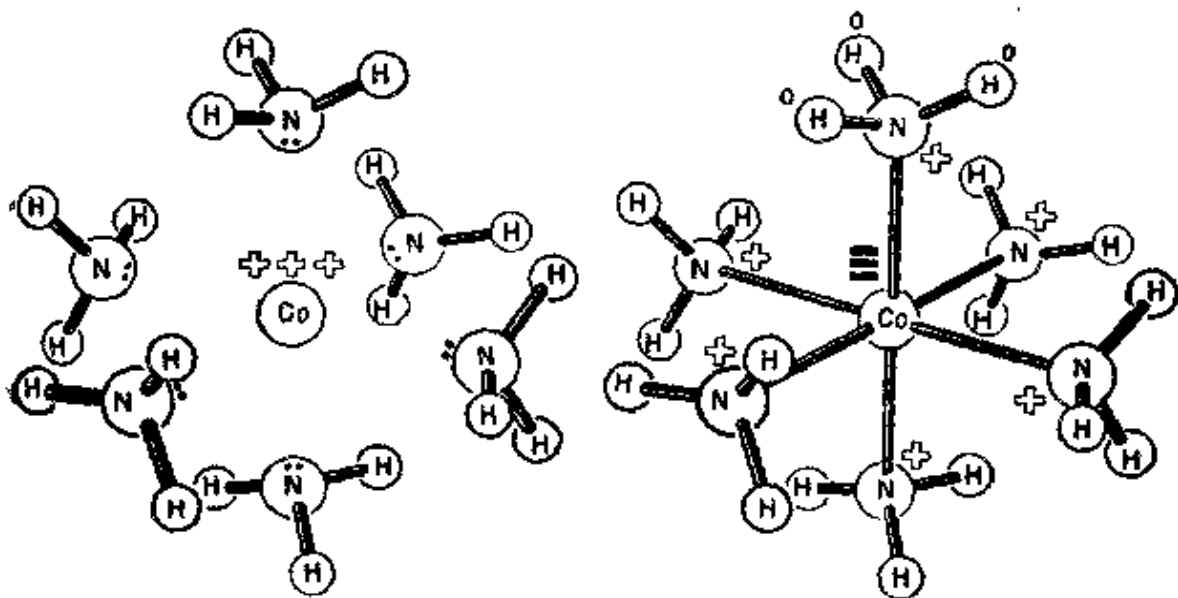


图 5-12 八面体型络合离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的两种极端型式电子结构的示意图。左边表示具有极端电价键的结构；这里钴原子带正电荷 $3+$ 。右边表示在钴原子和围绕着的氮原子之间有正常共价键，在氮原子和与它相连的三个氢原子也是如此；在这个结构中，钴原子带电荷 $3-$ ，每个氮原子上带电荷 $1+$

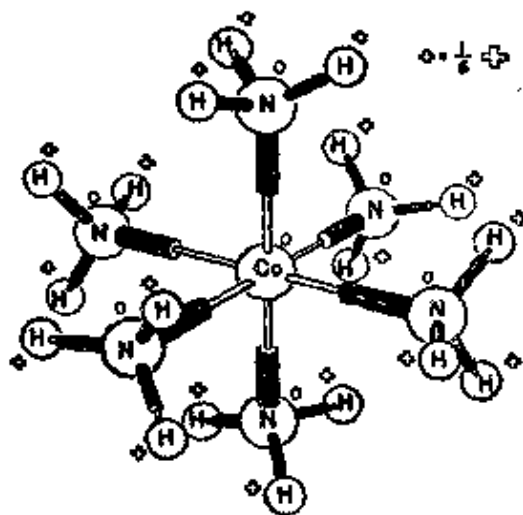


图 5-13 络离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中电荷的分布，这里假定钴-氮键有着 50% 离子性，氮-氢键有着 16.7% 离子性。这样的电子结构使钴原子和氮原子上面都不带电荷，络合物的总电荷 $3+$ ，被分散在 18 个氢原子上

Co-N 鍵的則較大(假定有 50%, 而電負性差值則相當於 30%)。

把上面的討論加以引伸, 我們就可以了解為什麼穩定的陽離子型絡合物(象水合物和氨合物等)都有一層氫原子作為外圍原子; 而穩定的負離子絡合物(如 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 等)則都有一層電負性較大的原子作為外圍原子。

電中性* 原理可用來解釋氧化數為 +2 或 +3 的鐵族過渡元素的水合離子的穩定性。從 Ti 到 Ni, 各元素的電負性值介於 1.5~1.8 之間, 它們和氧原子的鍵相當於 52~63% 的部分離子性, 所以在它們的六水合絡合物中, 有 2.22~2.88 單位的負電荷要轉移到金屬原子。若氧化數是 +2 或 +3, 這種的電荷的轉移將使金屬原子近於電中性。

從鐵族金屬的六水合離子以及別的絡合物的其他性質(其中包括順磁共振和從吸收光譜所算出的自旋軌道偶合常數)的討論都引出如下的結論: 在正二價和正三價的金屬離子絡合物中, 金屬原子是接近電中性的^[64]。

5-8 配位場理論

一個有趣的和有用的關於絡合物和晶體的某些性質的理論處理方法稱為配位場理論, 它已經很成功地應用於八面體型絡合物中, 特別是用在討論它們的包含電子躍遷的吸收光譜^[65] 上面。這個理論是在下述情況下求單電子的 Schrödinger 方程的近似解, 那就是在原子的電場加上配位基的微擾電場中, 在考慮配位基的微擾作用時要注意絡合物或原子在晶體內位置的對稱性。

這個理論的一般論點是 Bethe 在其論文^[66] 中詳細地提出的, 這篇論文已經成為差不多每個配位場理論研究工作者的工作出發點。Penney 和 Schlapp, Van Vleck 及其他等人^[67] 很快就把这个理論用於絡合物的磁性和光學性質中。在理論的應用中, 一般可以設法利用實驗數據來計算絡合物中表示配位場強度的參數以

* 原文為電負性, 已改正——譯者注。

及 d 电子相互作用的大小；但是要用結構特点来解釋这些数值，却存在着困难。

在某些方面，配位場理論和前节所讲的价鍵理論关系相当密切，至少定性上是如此；关于絡合物和晶体基态的結構，可用这两个方法的任一种来加以論述，結果是基本上相同的^[68]。

例如已經发现^[69] CrF_2 的結晶具有金紅石的結構(图 3-2)，但是其中有四个鍵(位在一个平面上)的长度为 2.00 ± 0.02 埃，另外两个鍵的长度則为 2.43 埃(因此估計要弱得多)；而在其他晶体 (MgF_2 、 TiO_2) 中，六个配位基則基本上和金属原子离开同样的距离。配位多面体的这种变形可以直接地用配位場理論来加以解釋；用鍵軌道的說法也是同样可以进行解釋的。这个物质的磁化率相当于每个鉻原子有四个未配对的 $3d$ 电子。这些电子占用五个 $3d$ 軌道中的四个，因此可以預期(見 5-3 节)原子将用余下的 d 軌道来形成 dsp^2 正方型的鍵(它們当然都有些部分离子性)。

CrF_3 形成含有正八面体型基团 CrF_6 的立方晶体，每个氟原子位于两个邻接八面体所共有的頂点上； $\text{Cr}-\text{F}$ 鍵的长度都是 1.90 埃。这些八面体估計应为正八面体；三个未配对的电子只用了三个 $3d$ 軌道，余下的两个軌道恰好适于形成 d^2sp^3 八面体型的鍵。

在具有正八面体型对称性的环境下，五个 d 軌道可以分为两组。 d_{z^2} 和 $d_{x^2+y^2}$ 这两个軌道沿着 X 、 Y 和 Z 軸与电場产生等效的相互作用；另外三个軌道 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 也同样与电場产生等效的相互作用，但是作用的方式是不一样的。后面三个設法尽量避免八面体型的配位基，代表着一种非鍵合电子的三重簡并态；它比前两个表示二重簡并态的軌道要稳定得多。

假如 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 三个軌道中只有一个被占有，其結構就不再保持正八面体的对称性。若象在 CF_3 中那样是三个軌道被占有，則結構保持着正八面体的对称性。在 CrF_3 晶体中第四个 $3d$ 电子可认为是占有 d_{z^2} 軌道，这样就会在 $+Z$ 和 $-Z$ 的方向上对两个氟原子产生排斥作用。

5-9 包含 d 轨道的其他构型

在輝鉬矿 MoS_2 中, 鉬(IV)原子仅有一对未共享 $4d$ 电子, 因而有四个 $4d$ 轨道适于成键。在这个晶体中圍繞着鉬原子的六个硫原子的构型^[70]并不是八面体型, 而是如图 5-14 所示的那样具有轴长比值为 1:1 的三方柱型。S—Mo—S 键角的值为 82° 和 136° , 这和最强的 dsp 键的键角($73^\circ 09'$ 和 $133^\circ 37'$)相差不远; 理論上是可以找出六条等效的、强度为 2.983 而成键方向具有三方柱取向的键轨道的^[71]。

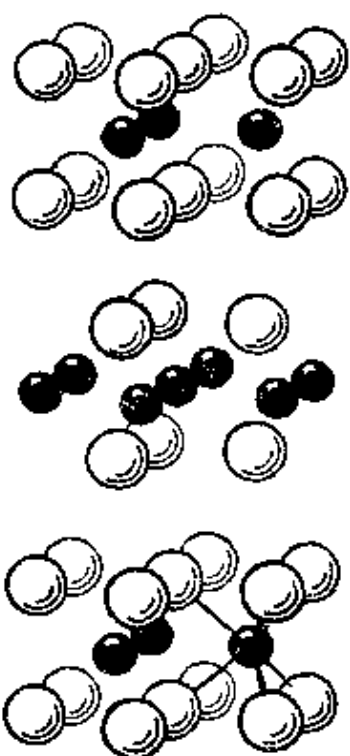


图 5-14 輝鉬矿 MoS_2 六方晶体的结构。硫原子(大圈)排列在圍繞着鉬原子(小圈)的三方柱的六个頂点上

这样的构型也存在于輝鉨矿 WS_2 中, 但还未在任何别的鉬和鉨的化合物中见过。

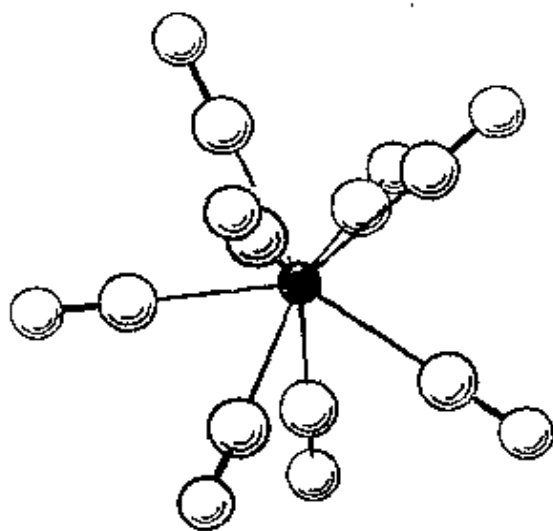


图 5-15 絡离子 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ 的结构。这里氰基的碳原子是和鉬原子成键的

正四价和正五价的鉬和鉨都可以和八个氰基形成絡合物。在这些絡合物中, 鉬原子有五个 $4d$ 轨道、一个 $5s$ 轨道和三个 $5p$ 轨道可以使用, 它們組合后产生九个杂化轨道。其中之一被电子对(在鉬(IV)的情况下)或孤电子(在鉬(V)的情况下)所占有, 留下八个轨道用于成键。Hoard 和 Nordsieck^[72] 用 X 射綫研究二水合氰化鉬鉀 $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 确定了絡离子 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$

的构型有如图 5-15 所示。有趣的是这个配位多面体既不是从氮基間的空间作用看来較为有利的正方反柱，也不是意識得到的象四面体和八面体那样正多面体的立方体，而是有四个鍵与絡合物的垂直对称軸构成 34° 的角，另外四个則成为 73° 的角。具有最大强度和 (4 个强度为 2.995 的，4 个为 2.968 的) 的八个鍵軌道的相应角度，分別应该是 $34^\circ 33'$ 和 $72^\circ 47'$ [73]。

最近报导 [74]， $K_3Re(CN)_8$ 和 $K_2Re(CN)_8$ 中可能含有配位数为 8 的 $Re(V)$ 和 $Re(VI)$ ，而它們具有和八氰合鉑絡离子相同的构型。

在乙酰丙酮合鈦(IV) $Th(C_5H_7O_2)_4$ 中，鍵合于鈦原子上的八个氧原子的构型已发现 [75] 是四方反柱体型(图 5-16)。每个双結合配位基把这个多面体中正方形之一的两个相邻頂点連接起来。

在 PF_5 、 PF_3Cl_2 和 PCl_5 等分子中，磷原子能动用 一个 $3d$ 軌道来形成五个共价鍵。所有这三个分子都曾用电子衍射法研究过 [76]；它們的构型是卤原子构成以磷原子为中心的三角双錐体(图 5-17)。在 PF_3Cl_2 分子中，两个氯原子位于两个三角錐体的頂点，三个氟原子則位于这两个三角錐体的公底的三个頂点上。 PF_5 的三角双錐体构型也已由核磁共振 [77] 所証实；应用同一方法，还証明 IF_5 和 BrF_5 有着下述的正方錐体构型。

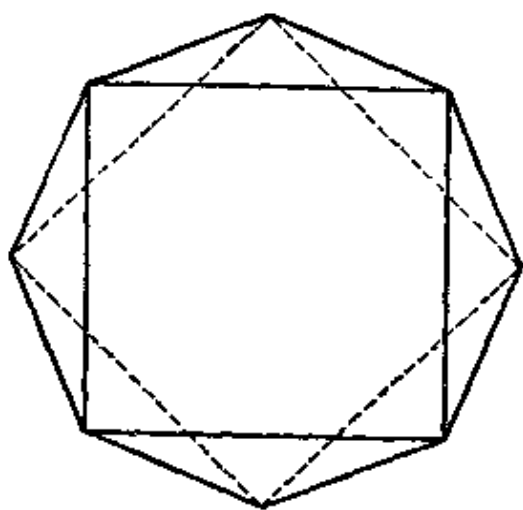


图 5-16 四方反柱体

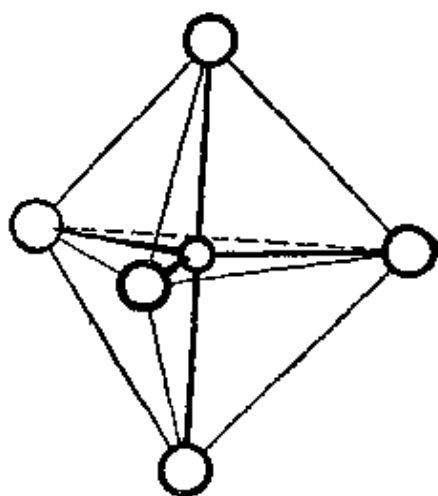
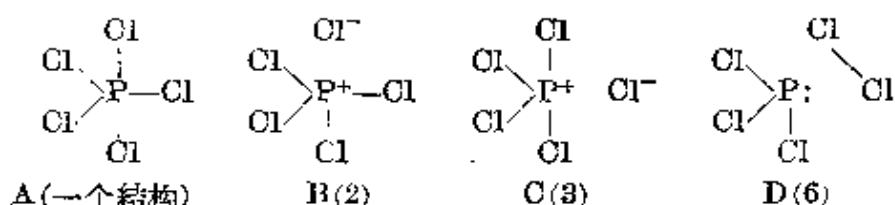


图 5-17 PCl_5 分子的结构。五个氯原子排列在以磷原子为中心的三角双錐体的五个頂点上

用量子力学近似方法处理 PCl_5 ^[78] 得出如下的結論:这个分子可看成是在結構 A、B 和 C 的五个結構以及 D 的六个結構之間共振着,每个結構約有 8% 的貢獻:



(D 中所示 Cl—Cl 鍵是个长鍵,它对分子的稳定作用无多大貢獻。)只有結構 A 中的鍵軌道才包含較大量的 d 性。

曾經报导五氯化鉬 MoCl_5 ^[79]、五氯化錒 SbCl_5 ^[80] 和二卤化三甲脲 $(\text{CH}_3)_3\text{SbX}_2$ ^[81] 也都具有相同的构型。五氯化鉬在晶体中是以二聚体 $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ 存在的^[82]。每个鉬原子有六个氯原子与之配位,它們排布在近于正八面体的六个頂点上。二聚体中两个鉬原子的八面体共有一个棱边,这个棱上的两个氯原子是和两个鉬原子都鍵合的。 $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ 也具有同样的构型。

有趣的是 AsCl_5 从来没有合成过。第一个长周期中的元素的好些化合物从沒有制备出来,虽然在相邻周期中它們的同族元素的相应化合物都是存在的^[83];其他的例子尚有 VCl_5 、 CrF_6 、 SeO_3 和 HBrO_4 等。

IF_7 分子具有五角形双錐体的构型;五个氟原子圍繞着碘原子排列在赤道平面的圍帶上,另两个則在軸向位置上^[84]。I—F 鍵长約为 1.85 埃^[85]。Duffey^[86] 曾經提出了这种构型的鍵軌道。在这样的 sp^3d^3 軌道中,赤道平面上的軌道的强度为 2.976,軸向鍵軌道的强度則为 2.920。

曾发现在 K_3UF_7 晶体中絡离子 $[\text{UF}_7]^{3-}$ 也具有五角双錐体的构型。在稀土金属倍半氧化物的 A 体^[87] 以及 $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ 和 $[\text{NbOF}_6]^{2-}$ 离子中,每个金属原子都为七个氧或氟原子所圍繞,它們的构型是一个变形了的八面体^[88],其中一个面被扩大,并在它的中心引入第七个原子。而在 $[\text{NbF}_7]^{2-}$ 和 $[\text{TaF}_7]^{2-}$ 离子中,七个氟原子的构型可描述为是在三方柱的一个正方形面的中

心^[89]引入第七个原子而成。

曾經发现在 Na_3TaF_8 晶体中, $[\text{TaF}_8]^{3-}$ 离子具有四方反柱体的构型^[90](图 5-16)。

應該記住, 一个化合物的計量式并不总能指出它的絡合物的配位数。例如 Hoard 和 Martin^[91] 曾經指出, K_3HNbOF_7 并不含有 $[\text{NbF}_7]^{2-}$ 基团(它却的确存在于 K_2NbF_7 中)或 $[\text{NbOF}_7]^{3-}$ 基团, 而是含有八面体型的 $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ 基团和二氟合氢离子 $[\text{HF}_2]^-$, 因此化学式最好写成 $\text{K}_3(\text{HF}_2)(\text{NbOF}_5)$ 。同样^[92], 在 $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ 晶体中也沒有絡离子 $[\text{SiF}_7]^{3-}$, 而只有八面体型絡离子 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 和氟离子 F^- 。

5-10 具有未共享电子对的原子的构型

由具有一个或几个未共享电子对的原子所形成的鍵的相对取向問題, 已經累积了相当数量的知識。

在少数情况下, 一个未共享电子对对于鍵的方向似乎没有什么影响。例如观察到^[93] 八面体型絡离子 $[\text{SeBr}_6]^{2-}$ 中的 $\text{Se}(\text{IV})$ 和 $[\text{SbBr}_6]^{3-}$ 中的 $\text{Sb}(\text{III})$ 就是如此。

不过, 一个未共享电子对似乎常常能够占有配位多面体的一个顶点, 替代了一个鍵的共享电子对。 NH_3 、 PCl_3 等分子具有錐形构型, 可以认为是它們的鍵指向着四面体的三个顶点, 而其第四个顶点則被未共享电子对所占有。对于 H_2O 、 $(\text{OH}_2)_2\text{S}$ 以及其他相类似的分子也可作类似的描述。

把这个假設推广到有五个鍵和一个未共享电子对的原子, 則意味着这些鍵应当指向四方錐体的五个顶点, 加上未共享电子对就形成八面体。 BrF_5 曾被証明^[94] 有这种构型, 其中溴原子位于錐底面之下約 0.15 埃处, 因而 $\text{F}-\text{Br}-\text{F}$ 鍵角(从頂端的氟原子到底面上的氟原子)約为 86° , 所以溴原子的未共享电子对占有比共享对为大的体积。这种和正八面体构型的偏离看来是被未共享对电子所占有的軌道具有大量的 s 性以及鍵軌道具有較大量的 d 性和 f 性的結果。

在 KIO_4 晶体中, 络合物 $[IO_4]^-$ 的四个氧原子位于以碘原子为中心的长方形的四个顶点上^[95]; 我们可以认为加上碘原子的两个未共享电子对就完成了以碘为中心的八面体, 其中一个共享对在 IO_4 平面之上, 另一对在平面之下。

我们的假定也意味着象 $TeCl_4$ 等这样的分子应该具有类似于 PCl_5 和有关分子的构型; 也就是四个键和一个未共享对占据着三角双锥体的五个顶点。未共享对可能是占有赤道平面上的一个位置而不是锥端点的位置。事实上在四氯化碲中已经发现这种构型^[96], 其中氯原子位于三角双锥体的两个端点和赤道平面上的两个位置, 第三个位置则被未共享电子对所占有。 $SeBr_2(C_6H_5)_2$ 晶体具有同样的构型^[97], 其中溴原子位于端点位置上。还发现 $Te(CH_3)_2Cl_2$ 也有这种构型^[98], 就象在具有未共享对的其他分子中那样, 其中绕中心原子的未共享对占有着比共享对为大的体积: 键角的数值是 $Cl-Te-Cl=172.3^\circ \pm 0.3^\circ$, $Cl-Te-C=87.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 和 $C-Te-C=98.2^\circ \pm 1.1^\circ$ 。

KIO_3F_2 晶体的 X 射线研究^[99] 指明, $[IO_2F_2]^-$ 离子也可描述为具有三角双锥体构型, 其中两个氧原子和未共享电子对位于赤道平面上的位置, 两个氟原子则在锥端点的位置。

仔细的微波研究^[100] 指明三氟化溴分子可以同样地描述为三角双锥体, 其中氟原子位于两个顶点位置和一个赤道平面上的位置(未共享电子对则占着另两个位置), 所以这四个原子就在一个平面上。两个小的 $F-Br-F$ 键角值为 $86^\circ 12.6'$; $Br-F$ 键长为 1.721 埃(对位于赤道平面上的一个氟原子而言)和 1.810 埃(对位于锥端点位置的另两个氟原子而言)。 ClF_3 也发现有类似的结构^[101]; 结构参数为 $F-Cl-F=87.5^\circ$, $Cl-F=1.598 \pm 0.005$ 埃(一个键)和 1.698 ± 0.005 埃(两个键)。

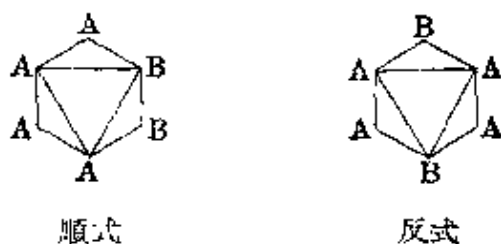
曾经指出^[102], 液态 BrF_3 的电导强烈地指明 $[BrF_2]^+$ (四面体型, 其中两个未共享电子对位于四面体的两个顶点上)和 $[BrF_4]^-$ (八面体型, 其中两个未共享电子对位于两个顶点上)离子的存在。这样的阳离子^[103] 也存在于 $BrF_2 \cdot SbF_6$ 和 $(BrF_2) \cdot SnF_6$ 中, 它们在

BrF_3 溶液中是酸；阴离子^[104] 則存在于 KBrF_4 、 AgBrF_4 和 $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ 中，它們在 BrF_3 溶液中是碱。

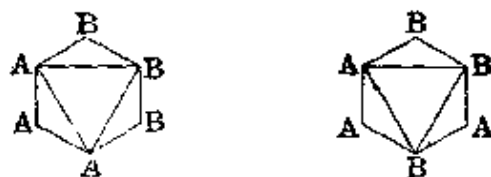
从以上的例子我們得出如下的結論：一般說来，具有未共享电子对的分子具有和价电子层上只有共享对的分子同样的构型，差别仅在于未共享对占有着比共享对为大的体积，而使键角值有所降低。这种效应已在 4-3 节中就 sp 杂化的简单情况作过詳細的討論。

参考文献和注

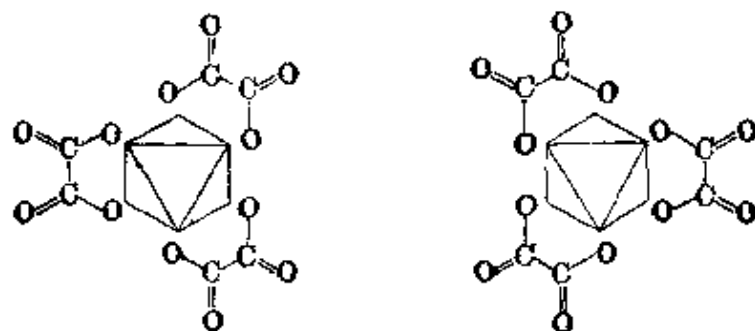
[1] 一元取代的八面体型絡合物 MA_5B 只有一种异构体。二元取代絡合物 MA_4B_2 則能存在順式和反式两种异构体：



能够証明三元取代絡合物 MA_3B_3 也有两种异构体：



象 $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 这样的絡合物，其中草酸根占有八面体上两个相邻的頂点，可以存在旋光性立体异构体：



[2] W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions* (“元素的氧化态及其在水溶液中的电位”) (Prentice-Hall, New York, 1952).

[3] R. Hultgren, *Phys. Rev.* **40**, 891 (1932). 键轨与对称性的关系的一般讨论曾由 Kimball 提出, G. B. Kimball, *J. Chem. Phys.* **8**, 183 (1940). 关于含有 d 轨道的化学键的综述, 可看 D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* **1954**, 332.

[4] 指向着正方形四个顶点的最佳 spd 轨道是 $d^{14/3}s^4/9p^2$ 型杂化轨道, 强度为 2.948 (H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **16**, 727 [1948]).

[5] L. Pauling, *J. A. C. S.* **53**, 1367 (1931).

[6] R. G. Dickinson, *J. A. C. S.* **44**, 2404 (1922). 以后又由 B. N. Dickinson 发现 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的四氨合亚钯正离子的正方构型, 见 *Z. Krist.* **88**, 281 (1934).

[7] S. Sugden, *J. Chem. Soc.* **1932**, 246.

[8] K. A. Jensen, *Z. anorg. Chem.*, **221**, 6 (1934).

[9] E. G. Cox, W. Wardlaw, and K. C. Webster, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1475; N. Elliott, dissertation, Calif. Inst. Tech., 1938. 又见 E. G. Cox, F. W. Pinkard, W. Wardlaw, and K. C. Webster, *J. Chem. Soc.* **1935**, 459; 对相关的晶体所做 X 射线研究还可参考 Cox, Wardlaw, and Webster, *loc. cit.*, 等。

[10] H. Brasseur, A. de Rassenfosse, and J. Pierard, *Z. Krist.* **88**, 210 (1934), 以及其后的论文。

[11] H. Brasseur and A. de Rassenfosse, *Mem. soc. roy. sci. Liège* **4**, 397, 447 (1941).

[12] H. Lambot, *Bull. soc. roy. sci. Liège* **12**, 439, 522 (1943); J. H. Rayner and H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1952**, 319.

[13] E. G. Cox and K. C. Webster, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1635.

[14] M. F. Perutz and O. Weisz, *J. Chem. Soc.* **1946**, 438.

[15] E. S. Clark, *U. Cal. Radiation Lab. Reports* **1955**, 3190.

[16] A. Brzawoy, C. S. Gibson, G. C. Hampson, and H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1690.

[17] R. F. Phillips and H. M. Powell, *Proc. Roy. Soc. London* **A173**, 147 (1939).

[18] N. Elliott and L. Pauling, *J. A. C. S.* **60**, 1846 (1938).

[19] A. F. Wells, *Z. Krist.* **100**, 189 (1938).

[20] H. Gilman and M. Lichtenwalter, *J. A. C. S.* **60**, 3085 (1938).

[21] E. G. Cox and K. C. Webster, *J. Chem. Soc.* **1935**, 731.

[22] G. Tunell, E. Posnjak, and C. J. Ksanda, *Z. Krist.* **90**, 120 (1935).

[23] D. Harker, *Z. Krist.* **93**, 136 (1936).

[24] S. B. Hendricks and R. G. Dickinson, *J. A. C. S.* **49**, 2149 (1927); L. Chrobak, *Z. Krist.* **88**, 35 (1934).

[25] S. W. Peterson and H. A. Levy, *J. Chem. Phys.* **26**, 220 (1957).

[26] A. H. Maki and B. R. McGarvey, *J. Chem. Phys.* **28**, 31 (1958).

[27] A. H. Maki and B. R. McGarvey, *J. Chem. Phys.* **29**, 35 (1958).

[28] L. E. Orgel and J. D. Dunitz, *Natur* **179**, 462 (1957).

- [29] B. I. Vainstein, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* **68**, 301 (1949).
- [30] A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1670.
- [31] L. Helmholz, *J. A. C. S.* **69**, 886 (1947).
- [32] S. Gettler and W. L. Bond, *Am. Cryst. Ass'n Meeting*. Milwaukee, June 1958.
- [33] S. Bezzi, E. Bus, and G. Schiavinato, *Gazz. chim. ital.* **81**, 856 (1951).
- [34] Cox and Webster, *loc. cit.* [21]. E. A. Shugam, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* **1951**, 853; H. Koyama, Y. Saito, and H. Kuroya, *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ.* **4**, 43 (1953).
- [35] L. Helmholz and R. F. Krah, *J. A. C. S.* **74**, 1176 (1952).
- [36] G. Felsenfeld, *Proc. Roy. Soc. London* **A236**, 506 (1956).
- [37] A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1662.
- [38] E. G. Cox, W. Wardlaw, and K. O. Webster, *J. Chem. Soc.* **1936**, 775.
- [39] L. A. Welo and O. Baudisch, *Nature* **116**, 606 (1925).
- [40] N. V. Sidgwick, *The Electronic Theory of Valency* (“价键的电子理论”), Clarendon Press, Oxford, 1927.
- [41] Pauling, *loc. cit.* [5].
- [42] Pauling, *loc. cit.* [5]; 同时可参阅本书的以前各版。
- [43] O. D. Coryell, F. Stitt, and L. Pauling, *J. A. C. S.* **59**, 633 (1937).
- [44] J. S. Griffith, *Discussions Faraday Soc.* **26**, 81 (1959).
- [45] Van Vleck (*J. Chem. Phys.* **3**, 807 [1935]) 曾经指出, 特别强大的离子型力可能强迫 $3d$ 电子成对。但是即使在铁和电负性最强的氟所形成的络合物中, 也没有发生这现象, 所以不能指望在任何络合物中会出现这种现象。
- [46] 在某些亚铁血红素和正铁血红素的衍生物中, 磁矩的观测值表明其中的铁原子(两价或叁价)是具有八面体型配位(可能是被卟啉中的四个氮原子、球朊的一个氮原子以及所连的基团所围绕), 相当于形成 d^2sp^3 八面体型的键(氧化亚铁血红素, $\mu=0.0$; 一氧化碳合亚铁血红素, $\mu=0.0$; 氰化正铁血红素, $\mu=2.5$; 硫化氢合正铁血红素, $\mu=2.3$)。在其他衍生物中, 各键基本上是离子型的(亚铁血红素, $\mu=5.4$; 正铁血红素, $\mu=5.8$; 氰化正铁血红素, $\mu=5.9$)。氰氧化正铁血红素的磁矩值 $\mu=4.5$ 反映出它在结构中具有三个未配对电子; 这样的结构在简单的铁络合物中还未曾见过。至于血红素辅基衍生物(氯化血红素、亚铁血红素、血色原)的结构一部分是离子型的, 一部分是共价型的(L. Pauling and C. D. Coryell, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **22**, 159 [1936]; **22**, 210 [1936]; Coryell, Stitt, and Pauling, *loc. cit.* [43])。
- [47] B. N. Figgis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1959**, 338. 曾经详细地论述了钴(II)络合物的结构和磁矩的关系。
- [48] G. H. Johnson (*Trans. Faraday Soc.* **28**, 845, [1932]) 认为在 $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{+++}$ 离子中铬与草酸离子形成 d^3sp^3 强配位型的键; 他是根据下列事实得到这个推论的: 可以三草酸根合铬络合物和三草酸根合钴络合物分出旋光异构体; 但三价锰、铁、铝的三草酸根络合物则不能如此。磁矩的观测值 ($\text{K}_3\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\mu=4.88$; $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\mu=5.75$; $\text{K}_3\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\mu=0.00$) 指明, 锰和铁的络合物是弱配位的, 钴的络合物则是强配位的。
- [49] J. F. Keggin and F. D. Miles, *Nature* **137**, 577 (1936); N. Elliott (在

California Institute of Technology 做的未发表的工作)在 $KMFe(CN)_6 \cdot H_2O$ 晶体(其中 $M=Mn, Co$ 和 Ni) 方面也获得相类似的结果。

- [50] 磁化率无法指明以共价结合的鉄原子是三价的还是两价的。
- [51] Sugden, *loc. cit.* [7]; H. J. Cavell and S. Sugden, *J. Chem. Soc.* **1935**, 621; L. Cambi and J. Szegö, *Ber.* **64**, 2591 (1931).
- [52] Elliott, *loc. cit.* [49].
- [53] W. Klemm, H. Jacobi, and W. Tilk, *Z. anorg. Chem.* **201**, 1 (1931).
- [54] Cambi and Szegö, *loc. cit.* [51].
- [55] P. Pauling, Ph. D. dissertation, Univ. London, 1939.
- [56] L. Cambi, A. Cagnasso, and E. Tremolada, *Gazz. chim. ital.* **64**, 758 (1934).
- [57] R. B. Janes, *J. A. C. S.* **57**, 471 (1935).
- [58] L. Pauling and M. L. Huggins, *Z. Krist.* **87**, 205 (1934); F. A. Bannister and M. H. Hey, *Mineral. Mag.* **23**, 188 (1932).
- [59] T. F. Gaskell, *Z. Krist.* **96**, 203 (1937); F. A. Bannister, *ibid.* 201.
- [60] K. S. Krishnan and A. Mookherji, *Phys. Rev.* **54**, 841 (1938).
- [61] I. Lifschitz, J. G. Bos. and K. M. Dijkema, *Z. anorg. Chem.* **242**, 97 (1939).
- [62] R. W. G. Wyckoff, *J. A. C. S.* **44**, 1239, 1260 (1922).
- [63] L. Pauling, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1461.
- [64] T. M. Dunn, *J. Chem. Soc.* **1950**, 623.
- [65] 参考“*Ions of the Transition Elements,*” *Discussions Faraday Soc.* **26**, 7~192 (1959) 中的几篇通讯。
- [66] H. Bethe, *Ann. Physik* **3**, 143 (1929).
- [67] W. G. Penney and R. Schlapp, *Phys. Rev.* **41**, 194 (1932); Van Vleck, *loc. cit.* [45]; J. S. Griffith, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1109 (1958).
- [68] N. S. Gill, R. S. Nyholm, and P. Pauling, *Nature* **182**, 168 (1958).
- [69] K. H. Jack and R. Maitland, *J. Chem. Soc.* **1957**, 232.
- [70] R. G. Dickinson and L. Pauling, *J. A. C. S.* **45**, 1466 (1923).
- [71] Hultgren, *loc. cit.* [3]; Kuhn, *loc. cit.* [4]; G. H. Duffey, *J. Chem. Phys.* **17**, 1328 (1949). Hultgren 提过,观察到的輝钼矿的抗磁性可用如下的事实来解释: 只有一个具有较大 d 性的轨道正交于六个三方柱键轨道, 另外两个轨道的 d 性较小(也就是具有较多的 s 性和 p 性), 因而在被非键合电子占有时较不稳定。
- [72] J. L. Hoard and H. H. Nordsieck, *J. A. C. S.* **61**, 2853 (1939).
- [73] G. Racah, *J. Chem. Phys.* **11**, 214 (1943). Racah 发现最好的八个等效的 dsp 轨道的强度应为 2.9886; 它们指向四面反柱的八个顶点, 与四次轴间的交角为 $60^\circ 54'$.
- [74] R. Colton, R. D. Peacock, and G. Wilkinson, *Nature* **182**, 393 (1958).
- [75] D. Grdenić and B. Matković, *Nature* **182**, 465 (1958).
- [76] L. O. Brockway and J. Y. Beach, *J. A. C. S.* **60**, 1836 (1938); M. Rouault, *Compt. rend.* **207**, 620 (1938); V. Schomaker, 未发表的研究工作。根据 Brockway 和 Beach 的工作, PF_3Cl_2 中的原子间距离如下: $P-F=1.59 \pm 0.03$ 埃, $P-Cl=2.05 \pm 0.03$ 埃; PF_5 中 $P-F=1.57 \pm 0.02$ 埃。在 PCl_5 中磷原子和锥体顶

点上的两个氮原子相距 2.11 埃,和其余三个氮原子相距 2.04 埃。

[77] H. S. Gutowsky and C. J. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **19**, 1259 (1951).

[78] L. Pauling and J. I. Fernandez Alonso, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, 在印刷中。

[79] 应用气体分子的电子衍射法研究; R. V. G. Ewens and M. W. Lister, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 1958 (1938).

[80] 气体分子(电子衍射法): M. Rouault, *Ann. phys.* **14**, 78 (1940); 晶体(X射线衍射): S. M. Ohlberg, *J. A. C. S.* **81**, 811 (1959).

[81] A. F. Wells, *Z. Krist.* **99**, 367 (1938).

[82] D. E. Sands and A. Zalkin, *Acta Cryst.*, 在印刷中 (1959).

[83] W. M. Dasent, *J. Chem. Educ.* **34**, 535 (1957).

[84] S. H. Bauer and F. A. Keidel, reported by Sutton, *Interatomic Distances*; R. C. Lord, M. A. Lynch, W. C. Schumb, and E. F. Slowinski, *J. A. C. S.* **72**, 522 (1950); R. D. Burbank and F. N. Bensey, Jr., *J. Chem. Phys.* **27**, 981 (1957).

[85] G. H. Duffey, *J. Chem. Phys.* **18**, 943 (1950); 以及 R. L. Scott, *ibid.*, 1426.

[86] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **7**, 792 (1954).

[87] L. Pauling, *Z. Krist.* **69**, 415 (1929).

[88] G. C. Hampson and L. Pauling, *J. A. C. S.* **60**, 2702 (1938); M. B. Williams and J. L. Hoard, *ibid.* **64**, 1139 (1942).

[89] J. L. Hoard, *J. A. C. S.* **61**, 1252 (1939).

[90] J. L. Hoard, W. J. Martin, M. E. Smith, and J. F. Witney, *J. A. C. S.* **76**, 3820 (1954).

[91] J. L. Hoard and W. J. Martin, *J. A. C. S.* **63**, 11 (1941).

[92] J. L. Hoard and M. B. Williams, *J. A. C. S.* **64**, 633 (1942).

[93] J. L. Hoard and B. N. Dickinson, *Z. Krist.* **84**, 436 (1933); N. Elliott, *J. Chem. Phys.* **2**, 298 (1934).

[94] R. D. Burbank and F. N. Bensey, Jr., *J. Chem. Phys.* **21**, 602 (1953); **27**, 983 (1957).

[95] R. C. L. Mooney, *Z. Krist.* **98**, 377 (1938).

[96] D. P. Stevenson and V. Schomaker, *J. A. C. S.* **62**, 1267 (1940).

[97] J. D. McCullough and G. Hamburger, *J. A. C. S.* **63**, 803 (1941).

[98] G. D. Christofferson, R. A. Sparks, and J. D. McCullough, *Acta Cryst.* **11**, 782 (1958).

[99] J. Helmholtz and M. T. Rogers, *J. A. C. S.* **62**, 1537 (1940).

[100] D. W. Magnuson, *J. Chem. Phys.* **27**, 223 (1957). Burbank and Bensey, *J. Chem. Phys.* **27**, 983 (1957) 也报导过和这个工作一致的晶体结构研究结果。

[101] 微波谱: D. F. Smith, *J. Chem. Phys.* **21**, 699 (1953); 晶体结构: R. D. Burbank and F. N. Bensey, Jr., *ibid.* 602.

[102] A. A. Banks, H. J. Emeléus, and A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2861.

[103] A. A. Woolf and H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2865. 以及 BrF_2AuF_4 : A. G. Sharpe, *ibid.* 2901.

[104] A. G. Sharpe and H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2135.

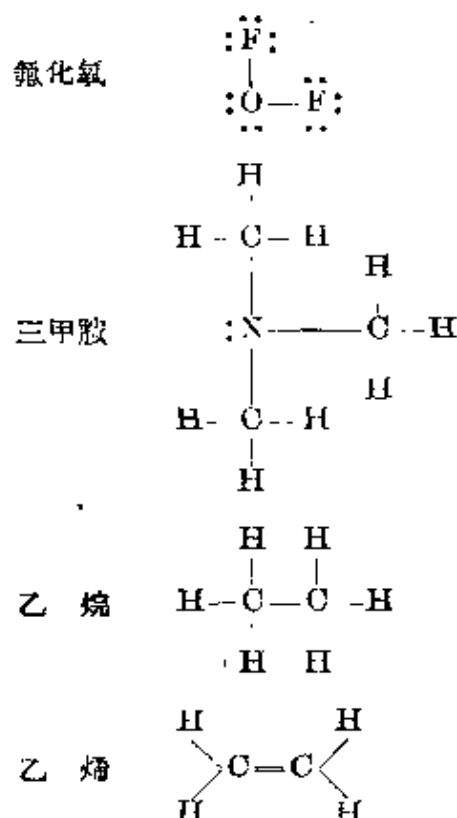
[朱平仇译]

第六章 分子在几个价键 结构间的共振

共振论的最有趣和最有用的应用之一就是讨论那些没有一个价键结构能合适地表达的分子的结构。在以下各节中将就这个问题作初步的讨论。本章末段并将就对这个理论所提出的一些批评性意见作个答复。

6-1 一氧化二氮和苯中的共振

对许多分子来说,有可能写出其价键结构式,这些结构式是如此合理,在说明物质的性质时又是如此满意,以至它能毫无犹豫地被任何人所接受。下面举出的一些结构可以作为这类分子的例证。

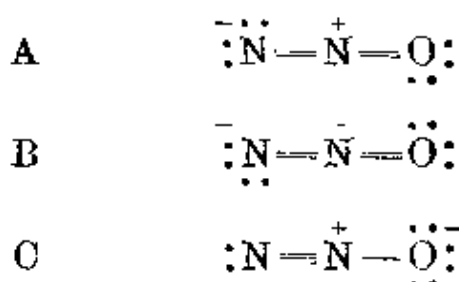


对具有这类结构的物质的物理和化学性质以及分子的构型都已有了明确的了解,这种了解也就成了大部分化学讨论的基础。

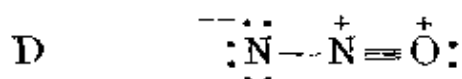
不过有时也发现,不可能无疑地用单一的价键结构来描述某些分子;这里可能提出两个或更多的差不多一样稳定的结构,但其中没有一个能完全满意地表征这个物质的性质。在这种情况下可以引进某些新的结构概念和符号。例如我们可以用符号 \bigcirc 来表示苯,但不企图用单键和双键来解释这个符号。随着量子力学共振观念的发展,已经发现了解决这种困难的一个富有启发性和有用的途径:分子的真实基态不能用各合理结构中的任何一个来表示,但却可以用这些结构的组合来描述,其中每一结构贡献的大小取决于该结构的性质和稳定度。这时我们就说这个分子是共振于几个价键结构之间^[1]。

分子在各种电子结构之间的共振曾在第三章里作过详细的讨论,那里共振结构的差别是键的类型(离子键和共价键)。在这一章里所要讨论的共振和前面的没有太大差别,它所包含的结构之间的差别不是键的类型而是键的分布。

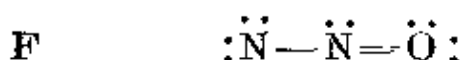
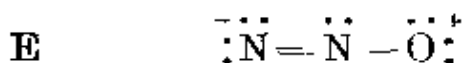
一氧化二氮分子可用来做个例子。这是个直线型分子,氧原子位于分子的一端。它包含 16 个价电子;可以按下列的任何一种合理的方法将这些电子安置在有关原子的稳定轨道上:



这三个结构中的每一个都包含 4 个共价键(把双键算成两个共价键,叁键则算成三个),而且有电荷分开到相邻的原子上。(结构 A 和 B 的差别是前者在 N 和 N 之间用 p_x 轨道来形成双键,在 N 和 O 之间是用 p_y 轨道来形成双键;后者的情形恰好相反。见 4-7 节。)其他一些可能写出的结构都是立即可以识别远不及它们稳定的,例如



这里由于电荷的排布赋予了不稳定性；还有下列结构：



这里不稳定性则是由于它们的共价键数目较少所引起的。

结构 A、B 和 C 三者的性质的确是如此类似，以致它们之间的能量差别不大，所以我们实在无从作出决定。而且它们都满足共振的其他条件：包含相同数目的不配对电子（这里没有不配对电子），核的平衡构型也差不多相同（都是直线型；中间四面体型原子或者形成两个双键，或者形成一个单键和一个叁键）。因此我们预期这个分子的基态可以说是在结构 A、B、C 之间共振；其他一些较不稳定的结构对共振虽也有微小的贡献，但在我们的讨论中可以略去。分子比它处在单由结构 A 或 B 或 C 所表示的基态都更为稳定，这个额外的稳定性由这三个结构的共振能来衡量。分子中的原子间距离和力常数也不是相当于某单一结构的数值，而是对应于在这些结构间共振的情况（第七章）。这些结构具有方向彼此相反的电偶极矩，它们之间相互抵消，因而这个分子的电偶极矩不大而接近于零；微波测量的实验值^[2]是 $0.166 \pm 0.002D$ ，但电矩的方向则没有定出来。

与互变现象作比较，电偶极矩的数值对共振的含义提供了一个很好的说明。如果一氧化二氮气体是 A、B、C 三种分子的互变异构混合物，则因每类分子都有较高的偶极矩，对气体的介电常数将作出较大的贡献，所以气体的介电常数应该是很大的。但是这些结构间共振的频率极大，一般有和电子频率差不多的数量级，所以原子核没有时间，在分子内的电子已经经历全部周相变化之前来得及对外加电场取向并对介质的介电常数作出它的贡献，结果是平均电矩就非常的小。

在对一氧化二氮分子以及其他在本章中被描述为共振于几个

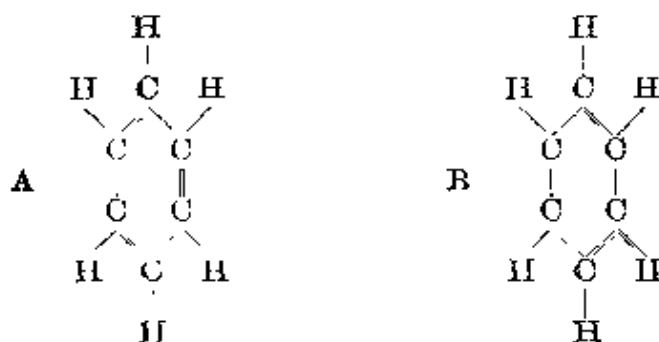
价键结构之间的分子进行讨论时，必须回忆一下1-3节中所提到的共振概念所含有的任意性成分。用结构A、B和C作为讨论一氧化二氮分子的基础并不是必要的。我们也可以这样说，分子既不能用任何单一的价键结构来满意地表示，那就不用想办法来研究这些分子在结构和性质上与其他分子的联系。不过利用价键结构并借助于共振的概念作为讨论的基础，我们就能直接而简单地用其他分子的性质来解释这些分子的性质。由于这个实用上的理由，我们觉得把分子说成是共振于几个电子结构之间，是足够方便的。

这里还要再次着重指出，在写出一氧化二氮分子的三个价键结构并说成它是共振于这些价键结构之间时，我们是在设法把价键图象推广到那些不能用它的原有形式来描述分子。我们本来并不是非这么做不可，但我们终于选用了这种做法，为的是希望这些不正常分子能得到满意的描述，允许我们把它们在物理和化学性质方面的实验结果联系起来，加以“理解”。同时也能象对那些具有单一价键结构的分子那样地对这些分子的物理和化学性质加以预测。一氧化二氮并不是由各互变异构分子组成的混合物，即有些是上述结构中的某一个，另一些又是另一个；而是所有分子都具有相同的电子结构，不过这个结构不能用任何一个价键图式来满意地表达，但能相当合理地用三个价键结构放在一起加以描述。除共振能的稳定效应之外，分子的性质基本上与从这三个价键结构的性质的平均值所推算的一样。

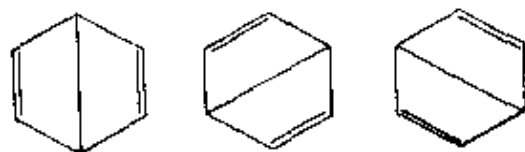
我们可以用 $\{\overset{\ominus}{\text{N}}=\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{O}}\text{:}, \overset{\ominus}{\text{N}}=\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{O}}\text{:}, \text{:N}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{O}}\text{:}\}$ ，这样的符号来表示这个分子，括弧内列上参与共振的结构。我不相信再去简化这个符号是明智的，譬如说把它写成 $\text{N}=\text{N}=\text{O}$ ，即使正如以后将要看到的那样，N—N键和N—O键分别有接近于叁键和双键的性质(第八章)。如果用 $\text{N}=\text{N}=\text{O}$ 这样的结构式，它将会与没有共振的分子的结构式相混淆。这样的结构式意味着氮原子能形成5个共价键，这是不真实的。而且这个结构式也没有

带上应有的立体化学含义——我們不能从这样的結構式看出双键和叁键的相对取向；共振結構式則一看就知道这分子是直綫型的^[8]。

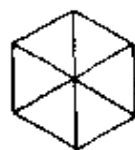
苯提供了一个有趣而又重要的共振分子的实例。苯的两个 Kekulé 結構 A 和 B 是对这个具有平面正六角形构型的分子所能写出的两个最稳定的价键結構：



另外一些結構,例如 Dewar 結構:



或 Claus-Armstrong-Baeyer 中心結構:



因为相隔开的原子之間的键合很弱,只能有較小的稳定性,所以在简单討論中不用把这些結構考虑进去。单个的 Kekulé 結構不能滿意地表示苯分子;如果它是一个包含三个双键的分子,那么与己烯和环己烯比較一下,可以預期它将有高度的不飽和性,但事实上它是异常稳定和不太活跃的。正是由于共振作用,使得苯具有芳香特性。这两个 Kekulé 結構是等效的,具有相同的能量,因而它們能够参与完全的共振。这样分子便由于 37 千卡/克分子左右的共

振能(見6-3节)被稳定下来。从热力学观点看来,含有双键的化合物的不饱和性是因为双键不及两个单键稳定,不稳定性约为每一双键17千卡/克分子^[4],即三个双键共有51千卡/克分子。苯的共振能消除了这个不稳定性的大部分而使分子有接近于烷烃的饱和度。

苯分子的立体化学性质可以从它共振于两个 Kekulé 结构之間的概念中預測出来。共振給每个碳-碳键以很大程度的双键性,当然也要带上应有的立体化学特点。和双键相邻的一些键应该在一个平面上;因而整个苯分子必定是平面的。六个碳-碳键是等效的;所以这六个碳原子必定排成正六角形,且碳-氢键一定采取徑向的排列。所有这些推論都在近年內通过苯衍生物电偶极矩的研究、苯蒸气的电子衍射图象、苯晶体的 X 射綫分析以及苯的紅外和联合散射光譜等的实验工作得到証实。

6-2 共振能

有时根据理論上的考虑就能够指定分子的共振结构,上面討論的两个例子就是这种情形。一般說来,这种共振结构的指定必須由实验事实得到支持,諸如由化学性质、共振能、原子間距离、键的彈力常数、键角、电偶极矩等等所提供的情况。如果那些合理的价键结构不是等效的,那么从这些数据可以估計各种结构对分子基态贡献的大小。

在这些研究分子內共振作用的方法中,目前最有成效的是下一章中将要討論的原子間距离的測定和解釋,以及根据热化学数据进行共振能数值的計算。現在我們就来討論有关后者的一些問題。

重键的键能值 在3-5节中已經列出了单键的键能表。在制訂这个表时,已經注意到只限于选用那些能被一个确定无疑的价键式所描述的分子的数据。表6-1列出了用类似于3-5节中所叙述的方法所获得的某些重键的数值,在制訂这个表时对于键能也作了上述的考虑。

表 6-1 重鍵的鍵能值

化学鍵	鍵能	化 合 物
C—C	147 千卡/克分子	
N—N	100	偶氮异丙烷 ^a
O=O	96	O ₂ 的 Δ 状态
C=N	147	异丁醛缩正丁胺 ^a (CH ₃ CHCH=NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)
		CH ₃
C=O	164	甲醛
	171	其他羰基
	174	酮类
C=S	114	
C=C	194	
N≡N	236	N ₂
C≡N	207	氰化氢
	213	其他氰化物

^a 根据 G. E. Coates and L. E. Sutton (*J. Chem. Soc.* 1948, 1187) 所报导的燃烧热计算的数值。S. N. Foner and R. J. Hudson (*J. Chem. Phys.* 28, 719, 1958) 曾根据质谱方面的工作估计 $N_2H_4(g) \rightarrow N_2H_2(g) + H_2(g)$ 的反应热焓为 (26 ± 5) 千卡/克分子, 在这个基础上订出 N=N 键能为 (95 ± 5) 千卡/克分子。

如果气体分子的基态能很好地被单一的价键型电子结构所描述, 那么利用表 3-4 和 6-1 中的一些适当的数据相加起来就可预测它从单原子气体状态下的单质生成气体分子的生成热近似值。例如标准状态下的单质生成乙炔时的生成热是 -53.9 千卡/克分子, 因而从原子出发的生成热是 393.7 千卡/克分子, 从键能计算是 393 千卡/克分子(两个 C—H 键和一个 C≡C 键*的键能之和)。1 千卡/克分子的误差表明了从许多物质的热化学数据而来的平均键能值的可靠程度。

离子共振能和重键的部分离子性 表 6-1 中所给出的一些不同原子间的键能值, 实际上还包括了重键的额外的部分离子共振能在内。在 4-9 节曾经指出, 丙酮电偶极矩的实测值表明, 象按电负性标度所给出的碳—氧键的部分离子性那样, 构成碳—氧双键的

* 原书将 C≡C 键误为 C—C 键, 且按表 3-4 和 6-1 的计算值是 391.6 千卡/克分子, 与所述不符——译者注。

每一个键都有 22% 左右的离子性。所以丙酮分子要用共振结构 $\{(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}::\ddot{\text{O}}:, (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}^+:\ddot{\text{O}}:^-\}$ 表示,其中第二个结构式还表示两个结构,分别相当于双键的这一半或那一半所具有的离子性。

相应于碳-氧键中部分离子性的共振能可计算如下:

$\text{C}-\text{O}$	81	$\text{C}=\text{O}$	164 到 174
$\frac{1}{2}(\text{C}-\text{C}+\text{O}-\text{O})$	58	$\frac{1}{2}(\text{C}=\text{C}+\text{O}=\text{O})$	122
Δ	23	Δ	42 到 52

在这个计算中,我们取氧-氧双键的键能为 96 千卡/克分子。这个数值是氧气分子在 $^1\Delta$ 状态的解离热函,它比基态氧气分子的能量约高 22.4 千卡/克分子,基态氧气分子的结构将在第十章中予以讨论。可以看出,由于部分离子性所引起的共振能,即这里的 Δ 值,碳-氧双键的是碳-氧单键的两倍。我们在上面说到,双键的每一半都有着由这两个成键原子的电负性标度之差给出的离子性,这个结论在这里也得到充实。

因为电负性差别较大的原子形成的重键具有较大程度的离子共振,可以预期它们和离子性较小的单键相比,将更加强烈地(指离子性分量而言)受相邻各键的影响;我们也观察到从不同化合物定出的重键键能值有所不同。列表时某些键取一个以上的数值,就是在一定程度上考虑到这一点;但是在进行含有重键分子的能量计算时,与那些只含有单键的相比较,仍可能引起较大的误差。

氮-氮叁键 在表 6-1 的键能数据中存在一个有趣的规律性,它能对氮分子具有特殊热力学稳定性的问题提供一些解决的线索。对称的双键 $\text{O}=\text{O}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 和 $\text{O}=\text{O}$ (在 $^1\Delta$ 状态下的 O_2) 的键能和相应的单键的键能(表 3-4)之差近于相同(分别是 65、62 和 63 千卡/克分子),表明这些键的性质极其类似。我们可能预料在叁键和相应双键的键能之间也有相似的规律性。事实上 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的键能差是 47 千卡/克分子,但 $\text{N}=\text{N}$ 和 $\text{N}\equiv\text{N}$ 间的键能差却并不是 47 而是 126 千卡/克分子。所以 N_2 分子似乎要比从考

察相关分子的能量所預料的稳定了 79 千卡/克分子左右。

这个論証可从下面的图表中看出：

C—C	82	44	38	N—N
	65		62	
C=C	147	47	100	N=N
	47		(47)	
C≡C	194	(47)	(147)	N≡N

用斜体字所表示的键能差似乎是合理的：双键的能量比相应单键的能量高 62 到 65 千卡/克分子，叁键的能量则又比相应双键高 47 千卡/克分子。同样，碳-碳键的能量比相应的氮-氮键的能量高 44~47 千卡/克分子。不过这种规律性是有虚假成分的，因为它假定 N≡N 键的能量为 147 千卡/克分子，但它的正确值却是 226 千卡/克分子。

我們断定氮分子具有某种反常的结构，所以 N≡N 的键能才由 147 千卡/克分子增加到 226 千卡/克分子。而在 N=N 键和 N—N 键中看不到这种反常性。反常性的本质仍不明了*。它也就是氮气分子具有特殊稳定性的原因，这种特殊稳定性表现在含氮化合物的爆炸性以及单质氮成为大气中主要成分的情况上面。

在亚硝基中也发现有这种反常性(見 10-3 节)。

共振能的經驗值 那些能用单一的价键结构来描述分子，可以用键能数据计算其生成热，计算值和实验值间的符合程度在几个千卡/克分子以内。但对共振分子来说，若根据某一可能写出的价键结构作同样的计算，就会发现在任何情况下分子的实际生成能总比计算值高些。这就是说，分子要比计算中所用的那个假定的价键结构更为稳定些。这个结果正是共振概念的基础——基本的量子力学原理所要求的(見 1-3 节)；它也对制订键能表时所用到的論証提供了一个可喜的証明。

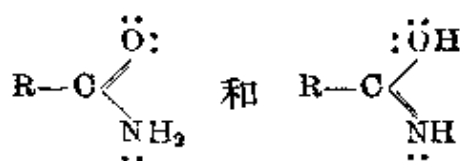
分子的生成热的实验值和根据某一单一价键结构按键能表求

* Pauling (*Tetrahedron*, 17, 229, 1962) 已经在最近提供了一种合理的解釋——校者注。

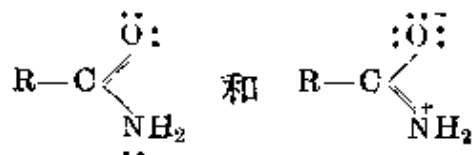
出来的计算值之间有所差别；这个差值就是分子相对于被假定的价键结构而言的共振能的经验值。

在计算共振能时用来作为计算基础的结构要选用那些共振结构中最稳定的一个(或者是最稳定的结构之一)。但由于下述理由这种选定并不总是那么方便的。表中所列的键能值本来只安排用于不带形式电荷的原子之间的键；对于那些含有带电原子的分子，由于被分离的电荷之间的库伦能所引入的困难，对它们的生成热还没有设计出一个简便的计算方法。基于这个原因，使得一氧化二氮分子的共振能仍无一个可靠的经验值，因为它的稳定结构中包含了带电荷的原子。


必须记住分子在几个电子结构间共振的条件之一是：在电子共振中，分子的构型(即核的排列)保持不变；正是复合的电子构型提供了决定分子的平衡构型和振动方式的单一位能函数。例如酰胺不可能共振于结构



之间。这个分子我们用结构

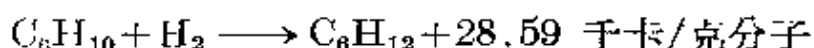


来描述。

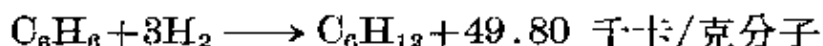
从分开的原子形成气态苯分子时的生成热，可从它的燃烧热(789.2千卡/克分子)和其燃烧产物(水和二氧化碳)的生成热算出来，结果是1323千卡/克分子。 $6\text{C}-\text{H}+3\text{C}=\text{O}+3\text{C}=\text{O}$ 的键能总和是1286千卡/克分子，这是具有Kekulé结构  只包含互不作用的双键的假想苯分子的生成热。两者所相差的37千卡/克分子，就是分子的共振能。

在计算共振能时，我们只是为了简化和方便而把热化学数据

轉換为从分开的原子生成分子的分子生成能，再将它与键能之和相比較；直接用从标准状态下的单质出发的生成热、或者燃燒热、氫化热或其他的反应热也可以計算共振能，不过仍需要把共振物质和适当的非共振物质作比較。氫化热数据計算苯的共振能可以用来作为例子。Kistiakowsky 及其合作者們曾經进行过整系列的重要氫化热的直接测定^[5]。按照具有 Kekulé 結構而只含互不作用的双键的假想苯分子来推算氫化热是环己烯的氫化热

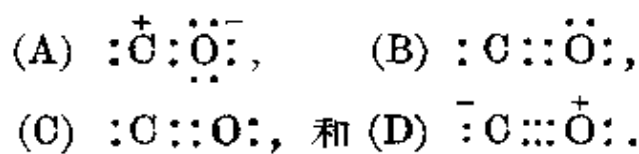


的三倍，即 85.77 千卡/克分子；这比苯的氫化热的实测值



大得很多。两者的差值 35.97 千卡/克分子就是苯的共振能，它使苯分子比起具有单个 Kekulé 結構的假想苯分子稳定。这个数值和上面得到的数值 37 千卡/克分子相符，有力地証实了苯的共振能的数量是可靠的^[6]。

我們用一氧化碳分子作为第二个例子。近年来經常在討論 $:\text{C}=\ddot{\text{O}}:$ 和 $:\ddot{\text{C}}\equiv\overset{+}{\text{O}}:$ 两种結構中哪一种比較合适。我們說它是共振于这两者之間，若把 $\text{C}=\text{O}$ 分开写，就是共振于



这四个結構之間。根据酮类中的碳-氧双键的討論可以作出結論，結構 A、B、C 大約作出相等的貢獻，尽管 A 中的共价键較少，但它仍有和 B、C 差不多一样的稳定性，这是因为氧的較大的电負性稳定了这个含有帶負电荷的氧的結構。第四个結構所以重要是因为叁键的形成抵消了由于电荷的不利分布所帶來的不穩定效果，而使它获得稳定。电偶极矩的实测值极小，証明 D 和 A 有近于相同的貢獻。結構 B 和 C 的偶极矩不会太大；但 A 和 D 的却是很大，两者大小相同，方向相反；只有 A 和 D 的貢獻近于相等时，分子的偶极矩才能很小。



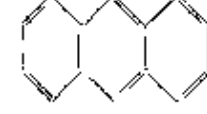
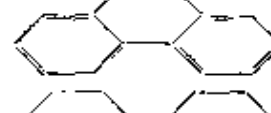
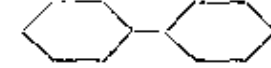
我們可以查問为什么 A、B、C、D 四个結構的特点很不同，但

对分子基态的贡献却近乎相等。上面指出的情况实际上作出了回答:共价键的数目和电荷的分离是两个相反的效应,所以这四个结构具有大约相同的能量。A、B(和C)以及D的共价键的数目依次地由一增加到三,这将使A的稳定性最小,D的最大。但是结构A中负电荷是利地分布在电负性较大的原子上,因而稳定了这个结构,使它的能量和B的近乎相等。D中电荷的分布最不利,电负性较大的原子带有正电荷,这将抵消共价叁键所带来的额外的稳定性,因而使它的能量也近乎和B的相等。

以结构 $\text{:C}\equiv\ddot{\text{O}}\text{:}$ (它本身又相应于在 $\text{:}\overset{+}{\text{C}}\text{:}\overset{-}{\ddot{\text{O}}}\text{:}$, $\text{:}\overset{+}{\text{C}}\text{:}\text{:}\overset{-}{\ddot{\text{O}}}\text{:}$ 和 $\text{:}\overset{+}{\text{C}}\text{:}\text{:}\overset{-}{\ddot{\text{O}}}\text{:}$ 之间的共振) 为准的共振能可从由原子生成分子的生成热(257千卡/克分子)和酮型的 $\text{C}=\text{O}$ 键的键能值(174千卡/克分子)^[7] 相比较而计算出来。两者之差有83千卡/克分子之多,它就是结构 $\text{:C}\equiv\ddot{\text{O}}\text{:}$ 的共振能。尽管一氧化碳分子中碳的原子价并未得到饱和,它所具有的很大的共振能使它仍是很稳定的物质。

表6-2中所列出的各种物质的经验共振能值^[8]将在本章的下面各节以及后面各章中加以讨论。

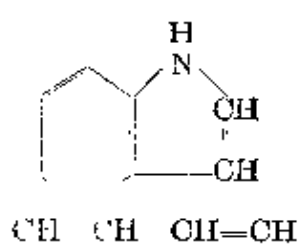

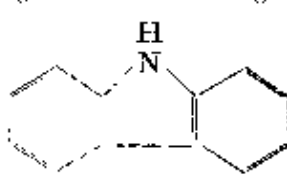
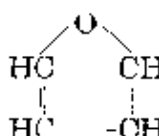
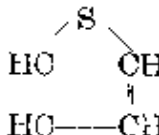
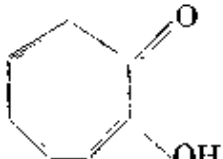
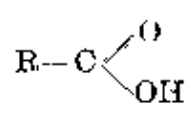
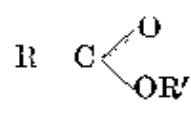
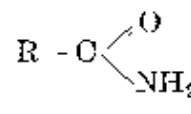
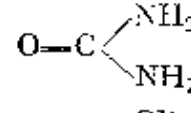
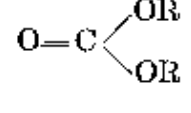
表6-2 共振能的经验值

物 质	共振能 (千卡/克分子)	参 比 结 构
苯, C_6H_6	37	
萘, C_{10}H_8	75	
蒽, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	105	
菲, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	110	
联苯, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	54	

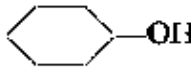
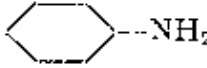
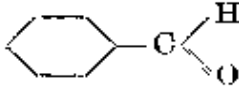
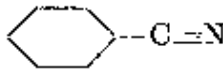
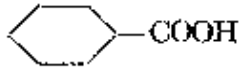
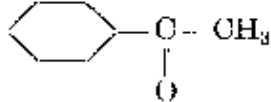
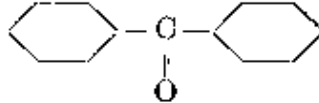
(續表)

物 质	共振能 (千卡/克分子)	参 比 结 构
1, 2-二氢萘, $C_{10}H_{10}$	3 ^a	
环戊二烯, C_5H_6	4	
1, 3, 5-三苯基苯, $C_{24}H_{18}$	20 ^b	
苯乙烯, C_8H_8	5 ^a	
二苯乙烯, $C_{14}H_{12}$	7 ^a	
苯乙炔, C_8H_6	10 ^a	
萘(藍煙), $C_{10}H_8$	46	
环辛四烯, C_8H_8	5	
吡啶, C_5H_5N	43	
喹啉, C_9H_7N	69	
吡咯, C_4H_5N	31	

(續表)

物 质	共 振 能 (千卡/克分子)	参 比 结 构
吡啶, C_5H_5N	54	
1,4-二苯基-1,3-丁二烯, $C_{16}H_{14}$	11.5	
咪唑, C_2H_3N	91	
呋喃, C_4H_4O	23	
噻吩, C_4H_4S	31	
葑酚酮, C_7H_6OOH	36	
酸类, $RCOOH$	28	
酯类, $RCOOR'$	24	
酰胺类, $RC(=O)NH_2$	21	
脲, $CO(NH_2)_2$	37	
二烷基碳酸酯, R_2CO_2	42	

(續表)

物 質	共 振 能 (千卡/克分子)	參 比 結 構
苯酚, C_6H_5OH	7 ^a	
苯胺, $C_6H_5NH_2$	6 ^a	
苯甲醛, C_6H_5CHO	4 ^a	
苯甲腈, C_6H_5CN	5 ^a	
苯甲酸, C_6H_5COOH	4 ^b	
苯乙酮, $C_6H_5COCH_3$	7 ^a	
二苯甲酮, $C_6H_5COC_6H_5$	10 ^a	
一氧化碳, CO	105	$C=O$
二氧化碳, CO_2	36	$O=C=O$
氧硫化碳, SCO	20	$S=C=O$
二硫化碳, CS_2	11	$S=C=S$
氰酸烷基酯, RNCO	7	$R-N=C=O$

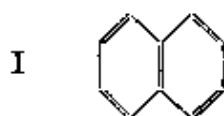
^a. 超加的共振能, 不包括苯环本身的共振能在內。

^b. 超加的共振能, 不包括苯环以及羧基本身的共振能在內。

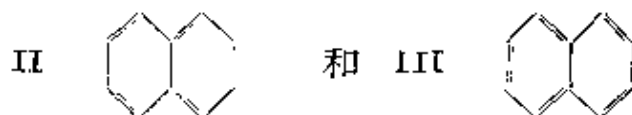
6-3 芳族分子的結構

在前面討論苯的結構時, 曾將苯的穩定性和其芳族特性歸因于分子在兩個 Kekulé 結構間的共振。對稠合的多核芳烴也可作同樣的處理, 從而為它們的主要性質提供同樣的解釋。

萘的常用的價鍵結構是 Erlenmeyer 結構:

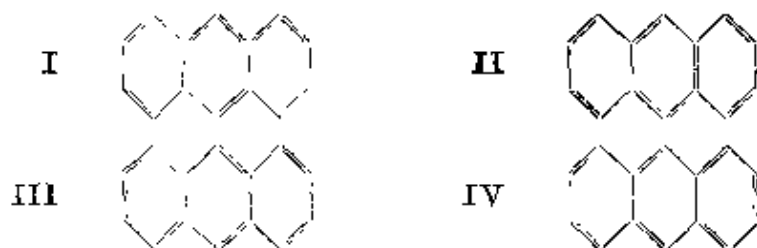


它和另外兩個結構

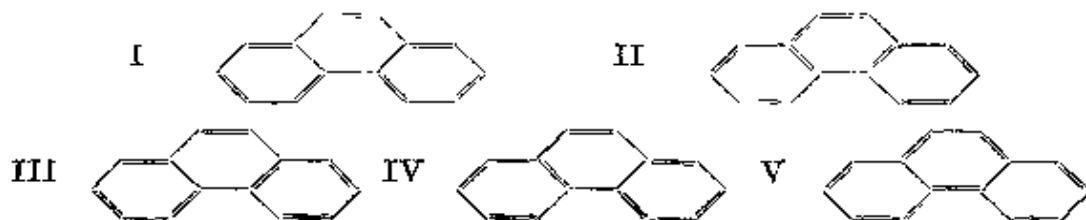


之间的差别仅在于键的不同分布。对萘可能写出的这三个最稳定的价键结构看来具有近乎相同的能量，并且大约相当于同一分子构型。因而可以预料萘分子的基态将由这三个结构的组合来描述，每一结构差不多应该作出相同的贡献。和共振于两个等价 Kekulé 结构之间的苯比起来，共振于三个稳定结构之间的萘必定更加稳定些；从表 6-2 中可以看到，萘的共振能是 75 千卡/克分子，确实比苯的共振能大些。

对蒽可写出四个稳定的价键结构：



对菲可写出五个：



共振能的实测值在蒽是 105 千卡/克分子，在菲是 110 千卡/克分子。这些数值与苯和萘的共振能相比较是合理的；这些数值自己相比较也还是合理的，因为角环系的稳定的共振结构比线环系的多，因而前者也会有较大的共振能。

对更高级的稠环系，也可以同样地看成是它共振于许多价键结构之间。共振能的增加大致与体系内正六角环的数目成正比。此外，枝环系和角环系的共振能总比相应的线环系的稍大一些，因为和后者相比，前者是共振于更多的稳定价键结构之间（就象在蒽和菲的情形中一样）。

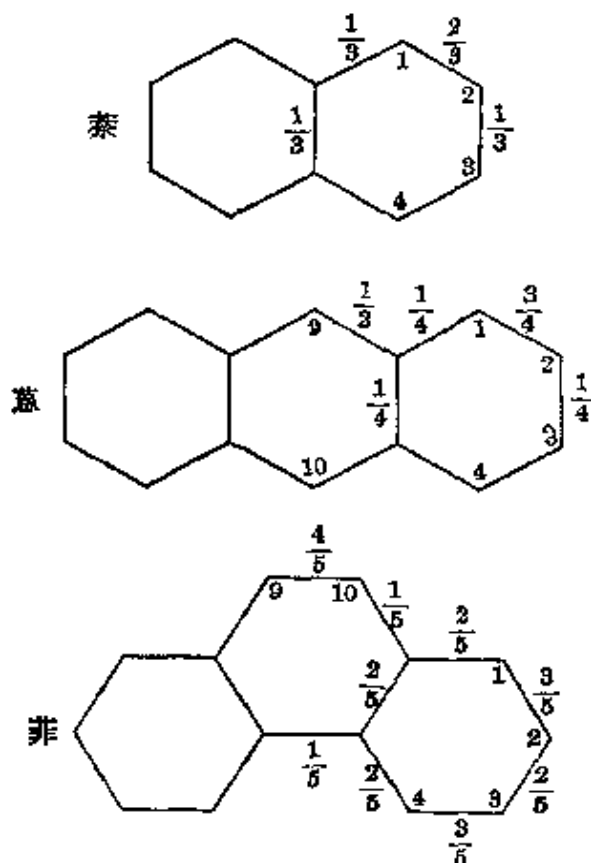
分子的构型也正是从它的共振结构所预测的。通过共振，每

一个鍵取得一些双鍵性，它使得一些邻近的鍵尽量設法实现共面。这样就促使分子具有完全平面的、鍵角为 120° 的构型。由 X 射綫細致地研究萘、蒽和許多高級芳烴，已确証了这一点。

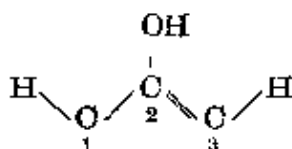
这些物质的化学通性也能用共振来給予解釋。和苯的情形一样，分子通过共振所取得的稳定使它們呈現芳香性。

曾經观察到在这些分子中，不同的碳-碳鍵表現不同的行为，简单地考虑一下共振結構就能使这个事实得到解釋。对于苯，我們可以說其中每一个鍵有 $\frac{1}{2}$ 的双鍵性；因为它在一个 Kekulé 結構中呈現为单鍵而在另一結構中呈現为双鍵。但这并不是說这个鍵有一半時間表現为双鍵，确切些說，这是个新型的鍵，它极其不同于双鍵，它的性质是介于双鍵和单鍵之間（但又并不是这两种鍵型性质的平均，必須把共振能的稳定效应也考虑进去）。

下面列出萘、蒽和菲分子中各鍵双鍵性的大小，它是就稳定的共振結構进行平均而得的。萘的 1、2 鍵有 $\frac{2}{3}$ 的双鍵性，而 2、3

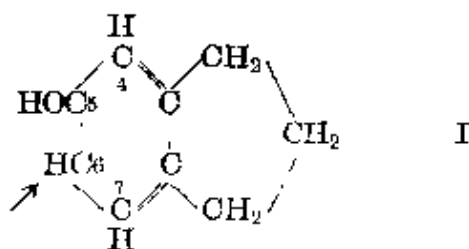


键仅有 $\frac{1}{3}$ 。这些数字不能用化学活动性给予简单的定量解释；但要求能满足一些定性的关系。萘的 1、2 键在性质上一定比苯中的碳-碳键更接近于通常的双键，苯的碳-碳键又一定比萘的 2、3 键更象双键些，而后者实在基本上没有双键的性质。这些说法是符合于一般化学经验的。在象

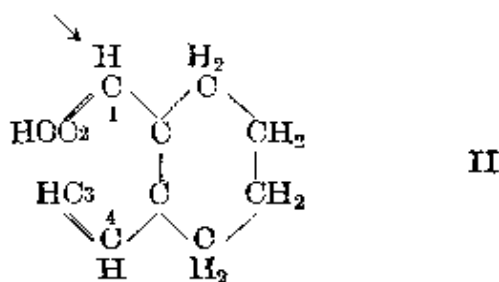


的体系中，位于碳原子 2 上的羟基将诱致碳原子 3 受某些试剂（如溴、重氮甲烷等）的取代，而不诱致碳原子 1 发生作用，这里双键对定位影响起着桥梁作用。这个现象能用来考察不同碳-碳键具有双键性质的程度。曾经发现^[9]，2 位上带有羟基的萘，总是 1 位上易于发生反应；即使 1 位已被甲基所占据，反应也不在 3 位上发生。这显示了 1、2 键具有十分强烈的双键性，而 2、3 键的双键性则极微弱，这正是我们预期的结果。此外也还发现^[10]，萘中 1、2 键的双键性要比萘的 1、2 键的双键性强些；菲中 9、10 键的双键性更强，这也和图中双键性的大小相符合。基于这个原因，菲比萘更易于反应，尽管前者由于较大的共振能是会有更高的热力学稳定性的。

用同样的看法可以讨论由 Mills 和 Nixon^[11] 发现的一个有趣而与此有关的、包括苯环的现象^[12]。若在苯分子的两个相邻的碳原子上引进一个不同大小的饱和烃环，则可能使苯环在参加反应时表现得好象双键被固定在某一个 Kekulé 结构上面。Mills 和 Nixon 发现 5-羟基茚满 (I)

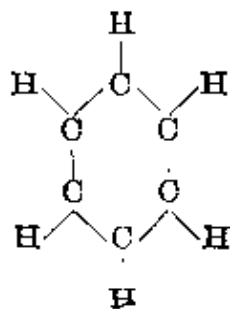


与重氮苯离子反应时,在6位上发生取代,而 ar -四氫- β -萘酚(II)



則在1位上发生取代。这些結果最初被解釋为由于側环的影响,使得芳环固定于某一个 Kekulé 結構上面。五員側环(鍵角为 108°)的影响是固定一个有 $109^\circ 28'$ 的正常鍵角的单鍵于环內以减小張力能,六員环則有利于大角度,因而发生相反的影响。不过我們看来,某一个 Kekulé 結構不一定要对另一个 Kekulé 結構有完全压倒优势的稳定性才能使与被羟基所取代的碳原子相邻接的两个鍵中,有一个具有充分的双鍵性从而支配反应。实际上側环在使某一个 Kekulé 結構得到相对稳定的效应可能促使这个 Kekulé 結構对分子的基态多做出百分之几的贡献,这个微小的优势就足够使其中的一个鍵在取代作用的定位效应上表现出較强烈的双鍵性^[13]。

芳族分子中共振的定量处理 曾經发现,用如下的簡化方法可以定量地討論芳族分子中的共振問題。碳原子在杂化前的四个价鍵軌道曾示于图 4-1,其中三个軌道位于环的平面上(若取环的平面为 XY 平面,則这三个軌道就是 s 、 p_x 和 p_y)。它們可以組合而給出三个共面的、相互間的夹角为 120° 的成鍵軌道^[14],因而适宜于分別与环內两个相邻的碳原子和所結合的氫原子形成共价单鍵。这里是假定分子的单鍵骨架



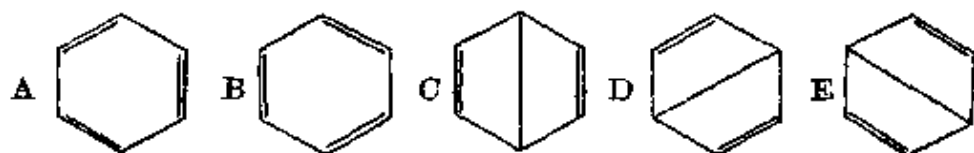
保持不变，那么剩下要考虑的就是每个原子的第四个轨道及其电子。

第四轨道是示于图 4-1 中的 p_z 轨道。它在环平面的上下方各具一瓣。我们假定这六个 p_z 轨道各被一个电子所占有（这里略去了离子结构不计）。现在的问题就在于计算这六个轨道上六个电子的相互作用能。

如果象在氩分子中那样只有两个轨道和两个电子，则相互作用能恰好就是两个电子在两个轨道上交换而具有的共振能。在乙烯中就是这种情形；此处两个 p_z 电子将单键转变为双键。我们用 $\alpha^{[15]}$ 标记这种 p_z 共振能。

在苯的情形里，若略去非相邻碳原子间的相互作用，则可利用 α 来算出它的两个 Kekulé 结构的共振能^[16]。具体的计算方法见附录 V。根据计算的结果，两个 Kekulé 结构的共振能是 0.9α ，这就是苯环相对于一个 Kekulé 结构的额外稳定性。

在考察这个问题时也还发现，除 Kekulé 结构 A 和 B 之外，还必须考虑如下的三个 Dewar 型结构 C、D、E：



结构 C、D、E 没有 Kekulé 结构那么稳定，因而它对基态苯分子的贡献也小得多。考虑这三个结构后使苯的共振能由 0.9α 增加为 1.11α 。令这个数值等于苯的经验共振能 37 千卡/克分子，则 α 就等于 33 千卡/克分子。

对萘作同样的处理^[17] 得出共振能为 2.04α ；用共振经验值 75 千卡/克分子可算得 $\alpha = 37$ 千卡/克分子，这和苯的结果大约相符。蒽和菲^[18] 的共振能计算值分别是 2.95α 和 3.02α ，将它们与经验值比较又分别得出 $\alpha = 36$ 和 35 千卡/克分子。

第二种用来处理这个问题的方法称为分子轨道法，它不同于上面说的价键处理法^[19]。用它来处理苯时，认为六个价电子不是配对成键而是各自独立地在这些原子上面运动，由这个原子到另一

个原子。計算出来的共振能用能量項 β 表示；对于苯和萘，其值分別为 2.00β 和 3.68β 。將它們和經驗值比較都得出 $\beta=20$ 千卡/克分子，两种物质的比值相符的情况是和价鍵法同样地好。对蒽和菲，这个理論給出共振能的值各为 5.32β 和 5.45β ，和相应的經驗值比較后仍得出 $\beta=20$ 千卡/克分子（偏离在 0.5 千卡/克分子以內）。

进一步看， α 和 β 之間存在着一个合理的联系。 α 是两个 p_z 电子的交換能，类似于氫分子的交換能。 β 是一个电子在两个 p_z 軌道間的共振能，类似于氫分子离子的共振能。 H_2^+ 和 H_2 两个鍵能的比值是 0.59，而 β 和 α 的比值是 0.57；这两个比值是非常符合的。

上面所說的价鍵处理法忽略了苯分子中鍵的部分离子性，而分子軌道处理法则过分強調了这一方面^[20]。

两种处理方法的相互符合以及与共振能經驗值的符合情况指明，上面所說的关于芳族分子結構的观点，即使在将来要作进一步的改进，但是不会需要重大的修正。

芳族分子中取代基的定位效应 当把一个取代基引入芳族分子时，它經常能更方便地进入某些合适的位置，而不进入其他位置。这个現象曾經广泛地研究过，在这个基础上曾經提出了一些能很好地描述实验結果的經驗規律。

在一元取代苯 C_6H_5R 中，对于由亲电子性試剂引起的取代反应， $R=CH_3, F, Cl, Br, I, OH, NH_2$ 等的取代基是邻-对定位的，而 $R=COOH, CHO, NO_2, SO_3H, [N(CH_3)_3]^+$ 等取代基則是間位定位的^[21]。大多数邻-对定位基团活化了分子，因而使它在进行取代作用时比苯本身快得多，而大多数間位定位基团则有着鈍化效应。在萘，取代作用发生于 α 位；在呋喃、噻吩和吡咯也发生于 α 位；在吡啶則发生于 β 位。除吡啶以外，所有这些分子都远比苯为活潑。

在 1940 年以前的 15 年中*，发展了一个定性的理論^[22]，对这个現象的主要特点作出了滿意的解釋。同时根据量子力学也曾成功

* 原文为“过去 15 年中”，系抄自旧版，因此譯者予以改正——譯者注。

地获得了定量的处理^[23],对这个理论提供了有力的支持。

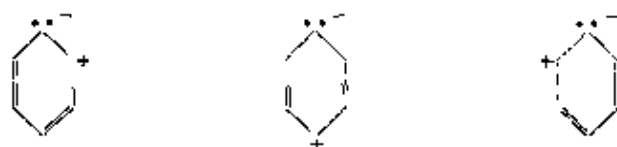
这个理论是基于考虑发生取代作用的分子中电荷分布的情况。在苯分子中,六个碳原子是等效的,因而电荷的分布并没有使这一个碳原子和另一个碳原子有什么不同。在 C_6H_5R 分子中,电荷分布的情况一般说来将受到基团 R 的影响;设 R 连于碳原子 1 上,则在其邻位(2 和 6),间位(3 和 5)和对位(4)碳原子上的电荷就会有所变化。此外,在进行取代作用的试剂 R' 接近某一碳原子时,电荷分布也将受到一定的变动(这便是试剂 R' 对分子的“极化作用”);在苯中,基团对某一个碳原子的极化作用和它对另一个碳原子的作用将是一样的,但在取代苯中,对这个原子和另一个原子的极化作用一般将是不同的,因而将使不同位置上的行为有所差异。取代基定位理论的基本假定是:在由亲电子性试剂 R' 引起取代作用的芳族分子中, R' 取代第 n 个碳原子上的氢原子的速度将依着试剂 R' 接近该碳原子时它的负电荷的增加而增大。

因此可以认为,亲电子性试剂所进行的取代反应,将在负电荷最多的碳原子上优先地进行。从这些试剂寻求电子的性能上来看,这个假定是合理的。

R 基团可通过两个主要的途径对分子的电荷分布发生影响。对这两个途径都曾认定,邻位和对位碳原子受到大约相同的影响,而间位碳原子受影响的程度就小得多,这个看法也已为量子力学计算所证实^[24]。

基团 R 的第一种效应称为诱导效应,只要基团的电子亲合势比氢大或比氢小,都会产生这个效应。在比氢大的情况下,电子被吸引到基团上和与它连接的碳原子 1 上来;从前面讲的理论可以体会到,电子被从邻位和对位碳原子吸引掉的程度将比从间位碳原子的大。电负性基团从碳原子 1 吸取电子,碳 1 再转而从环上的其他原子吸取电子。这效应沿着环继续地发生,部分是沿着在环平面上的单键,部分通过六个芳性 (p_s) 电子来传递。后者的贡献在性质上有个特点,就是它优先地影响着邻位和对位。通过六个芳性电子,把负电荷从环上其他原子转移到碳原子 1 的过程,可

认为是离子型結構参与共振的結果。这里只有三个稳定离子型結構：



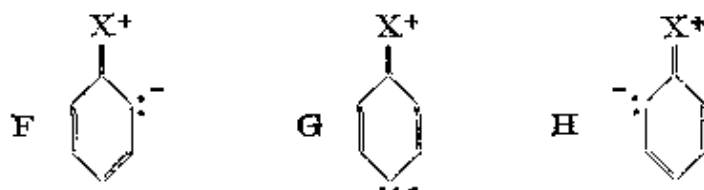
因而从两个邻位原子和对位原子移去的电子将是一般多，結果使邻位和对位进行取代作用的速度就大为降低，而在間位进行的速度只是稍許降低些；所以基团 R 是間位定位的，而且出現鈍化作用。这种基团的一个例子是三甲基苯銨离子中的 $[N(\overset{\ominus}{O}H_3)_3]^+$ ，氮原子的电負性本来就比氫大，又因带了正电荷而进一步加强了。在吡啶中也可看到同样的效应；这里氮原子主要从 α 和 γ 碳原子上吸取电子，結果吡啶在 β 位上发生取代作用，而且不如苯那样活潑。甲苯則显示相反的效应。电偶极矩的測定指明，甲基向苯环釋出电子^[25]；这些电子主要轉移到邻和对位上的碳原子，因而把这些部位活化了；結果，甲苯是在这些位置上发生取代作用，反应也比苯容易进行。

我們可能估計 F、Cl、Br、I、OH 和 NH_2 将是間位定位的，因为这些基团的电負性都比氫强得多。但实际上它們却都是邻-对定位的。在这些情况下，誘导效应是被另一个称为共振效应(有时也称为互变异构效应或电子异构效应)的压倒丁。

讓我們考虑分子 C_6H_5X ，这里基团 X 中在和苯环相邻的原子上有个未共享电子对。正如苯中的情况一样，在其間共振的稳定結構是如下的 Kekulé 結構 A 和 B (其他的結構也会作出較小的貢獻，这里为簡單起見就略去了)：

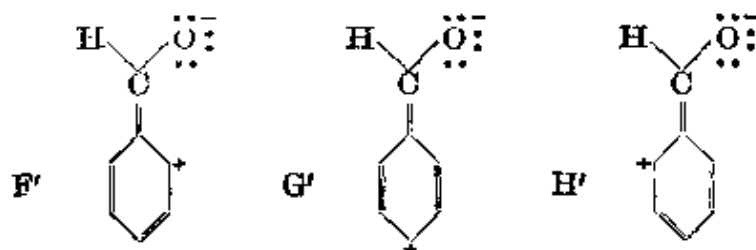


除此以外，对这些苯衍生物 (但对苯本身却不是这样) 还可写出如下的三个結構 F、G 和 H：



这些结构不如 A 和 B 那么稳定, 因为它们有着同样数目的双键, 但它们却包含了电荷分离这个不稳定的因素。它们对于分子的基态会有一定(尽管不大)的贡献。由它们参与共振而得的超加共振能约为 6 千卡/克分子(见表 6-2 中的酚和苯胺)。基团 X 的未共享电子对与苯环发生这样共轭的结果使得在每个邻位碳原子和对位碳原子上累积起负电荷, 这种效应就加到基团 X 的诱导效应上面去。对上面所说的基团来说, 共振效应比诱导效应强, 因而它们都是邻-对定位的^[26]。

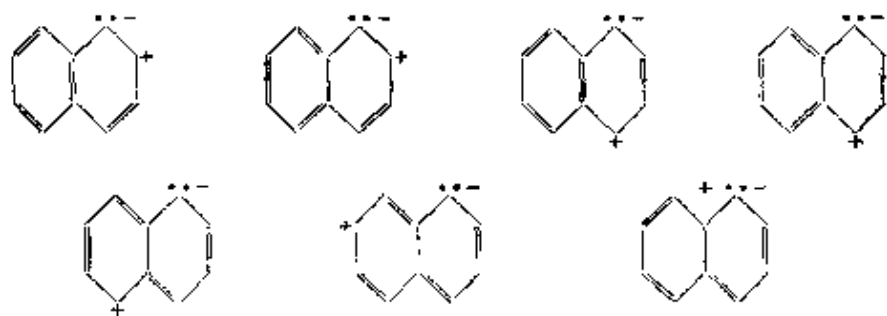
另一方面, 在苯甲醛和许多相类似的其他分子中, 共振效应使得它们把试剂引向间位; 只要取代基 R 总含有电负性较大的原子以及一个与苯环共轭的双键或叁键 (R=COOH、CHO、NO₂、COOCH₃、SO₃H、CN 等等), 情况总是这样。导致这个效应的结构 F'、G' 和 H' 是属于如下类型的:



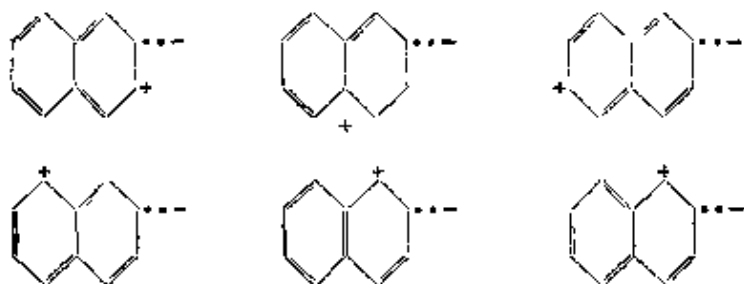
它们降低了芳核上(特别是在邻位和对位上)的电子密度, 因而把反应导向间位, 但是反应速度却比苯本身来得慢。由这些结构产生的超加共振能约为 5 千卡/克分子。

上面关于一元取代苯的讨论可综述如下: 在共振作用不存在时, 取代作用通常由诱导效应决定; 亲电子性基团是间位定位, 而给电子性基团则是邻-对位定位的。当共振效应存在时, 它一般比诱导效应强, 因而在基团含有电负性较大的原子以及一个和苯环共轭的双键时, 这个基团是间位定位的, 但当基团在联接苯环的原子上含有未共享电子对时, 它就是邻-对位定位的。

在少数情况(例如萘)下,还有必要考虑进攻基团对分子的极化作用;对于这个效应虽然已经进行了一些定量的计算,却仍旧没有得出普遍性的定性规律。这个效应可以这样地加以定性处理,即考虑一下需要把未共享电子对置于将要受到进攻的碳原子上的稳定离子型结构的数目。对于萘的 α 位,这种结构有七个:



而对于 β 位则仅有六个:



由此可见,进攻基团引起的极化作用在 α 位较大,因而取代作用倾向于在这儿发生。

共振对分子电偶极矩的影响 Sutton^[27] 在1931年指出,象上节对氯苯和硝基苯等分子所述的那种类型的共振作用,将使得它们的电偶极矩值和其相应烷基衍生物的有所不同,因此就偶极矩数据进行分析,可以检验一下取代基定位效应的共振理论。

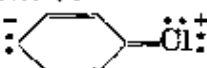
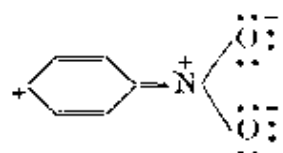
在 $R-Cl$ 和 $R-NO_2$ (其中 R 为烷基,为了与苯衍生物比较, R 最好取异丙基或叔丁基)中偶极矩向量(+ \rightarrow -)都是沿着 $R-Cl$ 或 $R-N$ 轴取向的。在氯苯的参与共振的结构中,象:这样的结构看来将使矩值减小,因为这些次要的结构中偶极向量的取向恰和主要结构中的取向相反。这个想法已为实验所证实;从烷基氯到氯苯,偶极矩值的改变为 $-0.58D$ 。溴化物和碘化物也显出相似的改变(见表6-3)。

表 6-3 烷基和芳基衍生物的电偶极矩

基 团	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 的电偶极矩 μ	$-\text{C}_6\text{H}_5$ 的电偶极矩 μ	差 值
$-\text{Cl}$	2.14 D	1.56 D	-0.58 D
$-\text{Br}$	2.15	1.54	-0.61
$-\text{I}$	2.13	1.38	-0.75
$-\text{NO}_2$	3.29	3.93	+0.64
$-\text{CHO}$	2.46	2.75	+0.29
$-\text{NO}$	2.51	3.14	+0.63

对于间位定位的硝基,可以预料它将引起矩值的增大,因为象



这样的结构参与了共振;在这样的共振结构中,硝

基接受了一对来自苯环的电子。这一推测也已由实验证实,在矩值上观察到其增量为 0.64D。

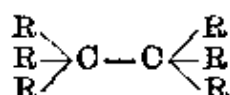
如所预期,观察到乙烯基和萘基衍生物有着和苯衍生物近于相等的偶极矩值(氯乙烯为 1.66D,氯萘为 1.59D),证明这三个基团的共轭本领是极其相似的。

偶极矩值和共振作用的关系将在第八章中继续进行讨论。

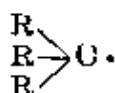
6-4 烃类自由基的结构及其稳定性

自从 1900 年 Gomberg 发现六苯乙烷可解离为三苯甲基以后,就一直在寻求着这个现象的理论解释。芳族自由基稳定性的现代理论认为这主要是自由价在许多原子上共振的结果^[28]。

不能显著解离的六烷基乙烷的价键结构是

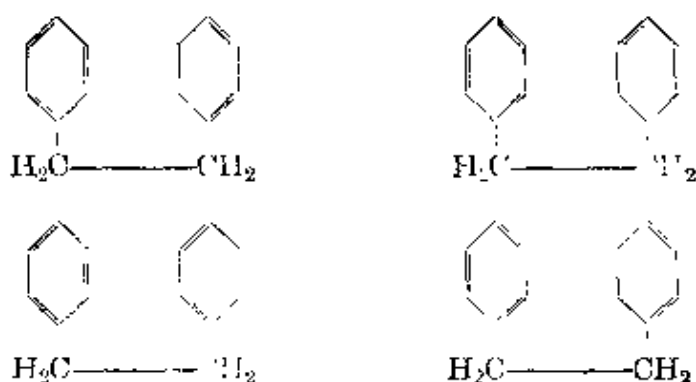


相应的自由基的结构是

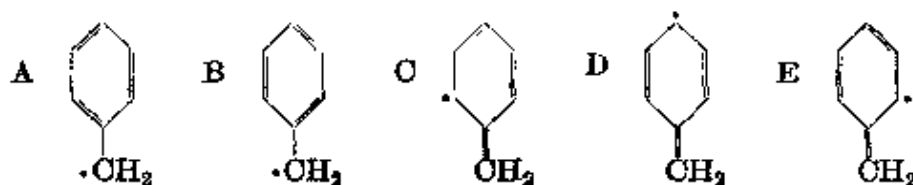


这里的奇电子(自由价)被定位于甲基碳原子上。但若引入芳基,就会使这自由基获得更多的結構;主要就是共振于这些結構間的共振能稳定了这个自由基,同时提高了取代乙烷的解离度。

为了简单起见,我們考虑1,2-二苯乙烷, $C_6H_5CH_2-CH_2C_6H_5$ 这个分子,而且仅限于討論那些具有最大稳定性的結構(即含有最多的双鍵)之間的共振。对于未解离的分子,它共振于下列四个Kekulé結構之間:



而每个自由基却是共振于下列五个結構之間:



如果自由基仅限于共振在自由价落在甲基上的两个Kekulé結構A、B之間,則共振对自由基的稳定作用将恰和未解离分子的相同,1,2-二苯乙烷也就只有和六烷基乙烷差不多大小的解离傾向。事实上A、B、C、D和E五个結構(每个都有三个双鍵)对自由基的結構差不多有相等的貢獻;这样,自由基不是在两个而是在五个結構之間共振,因而它被額外的共振能稳定下来。

苯基自由基的超加共振能还不足以使1,2-二苯乙烷出現显著的解离。Szwarc^[29]从甲苯和甲烷的相对热裂速度測定值的分析中曾經获得共振能的实验值。Szwarc得出碳-氢鍵的断裂热函在甲苯是77.5千卡/克分子(这里是生成了 $C_6H_5CH_2\cdot$ 和 $H\cdot$),在甲烷是102千卡/克分子。两者的差值24.5千卡/克分子是結

构 C、D、E 的共振能。用相同方法发现丙烯基自由基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 以及其他一些相类似的自由基的共振能大约都是 26 千卡/克分子^[30]。

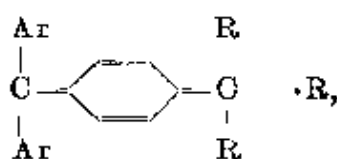
在三苯甲基自由基中, 奇电子除能落在甲基上外还能在芳环的九个位置上共振(三个苯基的邻位和对位)。用 3-3 节中所叙述的两种方法计算这个自由基的超加共振能时发现, 它的数值约为碳-碳单键键能的一半; 因而这两个自由基的增大了的稳定性将大到足以克服碳-碳键的键能的一大部分, 所以六苯乙烷就表现出相当大的解离度。

Adrian^[31] 曾经指出在三苯甲基自由基中存在着空间阻碍, 苯基对中心原子的键被扭转了 32° 左右。这个扭转使计算的共振能由 35 千卡/克分子(平面型的共振能)减低到 21 千卡/克分子。六苯乙烷分子内两个对半部分间的空间排斥能估计约为 36 千卡/克分子, 解离热函则约为 16.5 千卡/克分子。

对于苯基可以写出 3 个自由价落在芳环上的结构; 可是 α -萘基就有 7 个结构, β -萘基有 6 个, 这些正和上节末段中所介绍的相类似。这个情况反映出 α -萘基应该更能有效地促进解离。定量的处理引出了相同的估计; 对六芳基取代乙烷的解离度进行的实验研究也验证了这个预测, 解离度实验值的顺序表明: 六苯乙烷 < 四苯基二- β -萘基乙烷 < 四苯基二- α -萘基乙烷, 联苯基促进解离的能力约与 β -萘基的相同。

近年来, 借助于磁性方法曾获得一些有价值的关于六芳基乙烷解离度的数据。三芳基甲基自由基的浓度可通过溶液的磁化率来测定, 因为自由基中奇电子的未配对自旋将对顺磁性作出贡献。这个在 G. N. Lewis 建议之下为 Taylor^[32] 首先使用的方法曾被 Müller^[33] 以及 Marvel^[34] 和其同事们广泛地加以应用。

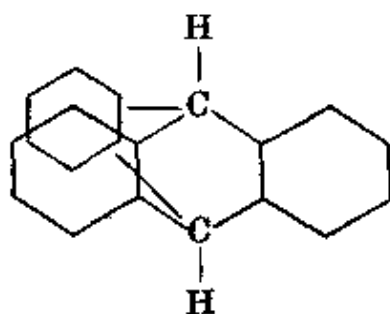
曾经发现六(对-烷基苯基)乙烷在溶液中的解离度要比六苯乙烷本身的稍为大些; 由于自由基的不稳定性, 在对位上引进烷基使解离度增大的数量难于确定^[35]。Wheland^[36] 建议用自由基中象



这样的一些结构(这里在烷基内的单键被断裂了)来解释这个效应。当叔丁基直接作为乙烷的取代基时,也能使解离度增加;这个效应也可引用上面的解释。在这里空间排斥无疑也是重要的。

这类共振使三芳甲基自由基中所有的键都具有部分双键性,因而这些自由基要尽量争取实现完全平面的构型。但是考虑到一些基团的大小,可以看出空间效应将阻碍这种趋势;正象上面所说的那样,三苯甲基中的苯基必须从赤道平面扭转一个角度。在取代乙烷中庞大取代基间的空间相互作用多少将对碳-碳键的强度有所削弱,这也部分说明了这类物质的反常性质^[37]。根据报导,六邻甲苯基乙烷^[38]有非常大的解离度(和六对甲苯基乙烷相比较);这就是一种空间效应。

最近合成出如下的物质^[39](称为 triptycene):



这个化合物并不表现出象三苯甲烷那样能进行钾交换、氯化 and 氧化的脂族氢活性。这种性能,正如所预期的,是苯环不可能与中心碳原子有近于共面的构型所致。

有趣的是自由基中电子分布通常是将未配对的电子分配在共轭系的每一个碳原子上^[40]。相应于结构 $\{CH_2=CH-CH_2\cdot, \cdot CH_2-CH=CH_2\}$ 的波函数(附录 V)是 $\psi = (1/\sqrt{6})\{(+ - +) - (+ + -) + (+ - +) - (- + +)\}$, 它的平方将是 $\psi^2 = \frac{1}{6} \{4(+ - +)^2 + (+ + -)^2 + (- + +)^2\}$ 。这使碳原子 1, 3 上的自旋密度为

$\frac{2}{3} \uparrow$ ，而在碳原子 2 上则为 $\frac{1}{3} \downarrow$ ，与磁共振实验的结果大致符合。

价键结构不能明显地指出未配对电子的分布是其弱点，这个问题在考虑自由基的化学反应性能时可能是很重要的。将来可能有人会提出一种改进的办法。

6-5 共振论的本质^[41]

虽然共振论在化学中已有二十五年的历史，可是对它的本质似乎仍有一些误解。特别是，这个理论被批评为虚构的——即按照这个理论，那些对分子（譬如说苯）的基态作出贡献的各个价键结构都是幻想，并不真正独立存在；因此，为了这个理由，这个理论被认为是应该抛弃的。但是事实上，共振论并不比有机化学的经典结构理论来得更虚构些，共振论中的各个参与的价键结构也并不比经典理论中的结构要素如双键等来得更唯心些。

共振论和有机化学的经典结构理论在性质上基本上是相同的，这一点在以前^[42]只有简单地提起过，现在将在下面几节详细地加以讨论。


共振论曾经被应用到许多化学问题上。除了应用于讨论正常共价键（包括两个原子间自旋相反的两个电子的交换）以及那些不能用一个价键结构满意地描述的分子结构之外，它曾为化学出过力量，引向许多以前未曾认识过的结构特点的发现，包括单电子键、三电子键、不相同原子间的共价键的部分离子性（正常共价键和离子结构间的共振）、键轨道的杂化（s、p、d 轨道所生成的键间的共振）、超共轭效应（无键共振首先由 Wheland^[43] 在 1934 年予以讨论）以及金属中的分数键。值得注意的是共振论的这些方面并没有受到严重的批评，而批评是集中在共振论的应用于那些不能满意地用一个价键结构描述的分子上；它们的结构，按照共振学说来说，可用几个价键结构间的共振来描述。

苏联关于共振论的批评似乎主要是根据了参与共振的结构并不真正存在的事实^[44]。在 W. Hückel 著的 *Structural Chemistry*

of *Inorganic Compounds*⁽⁴³⁾ (“无机化合物的結構化学”)一书中,也有基本上相同的看法;在这本书第一卷的末段,英文版譯者 L. H. Long 所写的一个注解,对共振論的批評表示在如下的一些句子:“前面已經多次指出,针对近年来出現的各种反对共振論的意見,共振論的拥护者是急需加以答复的。因为缺乏令人信服的答复,至少在至目前已被应用的範圍內,共振論受到很大程度內不能被信任的危險。从最好的角度說,它也仅能提供一幅并不比用其他名詞描述得更准确些的图画;从最坏的角度說,則这幅图画是非常錯誤的。絕對不能忘却共振論到底是依靠极限結構的应用,而这些應該承认是并不真正存在的”。

讓我們先看一下环己烯作为例子。許多年来,全世界的化学家对給这个化合物拟定的結構式都完全同意。环己烯分子被描述为含有六个碳原子的环;这环中五对邻近的碳原子由碳-碳单鍵連接,一对邻近的碳原子由碳-碳双鍵連接。除此以外,有四个碳原子各自通过碳-氫单鍵与两个氢原子相連接,另外有四个碳原子則各与一个氢原子相連接。这个化合物的性质和这个結構式是可以联系起来的,例如这个化合物的不飽和性是归因于有一个双鍵存在。

讓我們現在来看一看苯。沒有一个单独的价鍵結構能滿意地表示苯的性质。共振論对苯的簡單的描写是应用两个价鍵結構,

即两个 Kekulé 結構 。这两个結構必須重迭熔融在一起

来表示苯的分子,并同时考虑到共振效应的穩定作用——即苯的分子并沒有一个在两 Kekulé 結構正中間的結構,而是一个具有它是朝向能量穩定的方向从中間結構变化而来的結構的。将苯的生成热实验数值和通过鍵能計算而得来的单个 Kekulé 結構的生成热数值相比,发现共振所引起的能量穩定約为 39 千卡/克分子。就是这个穩定效应使得苯比烯类难于氢化而且呈现出較小的不飽和性。

应用共振論来描述分子(例如苯)时所用的几个結構是构想出

来的，它们并不真正存在。这个事实，正如上面引号中所说的那样，被提出作为反对共振论的论据。如果接受了这个论点，因而抛弃了共振论，那末，为了一致起见，也必须抛弃有机化学中的整个结构理论，因为经典结构理论中所用的结构要素（如在上面讨论环己烯时提到的），如碳-碳单键、碳-碳双键、碳-氢键等都是唯心的，并不真正存在。不可能通过一个严格的实验来证明环己烯中有两个碳原子是由一个双键连接起来的。的确，我们可以说环己烯是一个这样的体系，可以用实验来指出它可析分为六个碳原子核、十个氢原子核和四十六个电子，并可指出它有某些其他的结构性质，如在基态的分子中原子核间的平均距离为1.33埃、1.54埃等；但是用任何实验方法也不能析分出它有一个碳-碳双键，五个碳-碳单键和十个碳-氢键——这些键是理论上的构想和理想化，可是靠了它们的帮助，化学家在过去的一百年内创造和发展了一个方便的和极有价值的理论。共振论扩展了有机化学中这个经典的结构理论，它根据了同样的构想，如经典结构理论中的原子间的键，而作了重要的扩展，即用两种而不是一种键的排列来描述苯的分子。

在长期地应用了经典结构理论的经验中，化学家们在讲到或者甚至在想到碳-碳双键以及理论中的其他结构单元时，就觉得好象它们是真正地存在的一样。但是，经过思虑以后，我们将能够认识到它们并不是真正存在的，而仅是理论上的构想，犹如苯的单个Kekulé结构一样。我们不可能把一个碳-碳双键分离出来而用实验来研究它。事实上，碳-碳双键也没有严格的定义。我们不能接受两个碳原子间包含四个电子的一种键的说法作为碳-碳双键的严格的定义，因为没有有一个实验方法能够准确地测定一个分子中两个碳原子间的相互作用所包含的电子数目，而且严格地说，相互作用是和整个分子的性质有密切关系的。我们也许可以对双键下这样一个定义，乙烯分子中两个碳原子间的键叫双键；但是这个定义并无用处，因为事实上乙烯分子和任何其他分子都有差别，并且在任何其他分子中，两个碳原子的相互关系都不完全和乙

烯中的相同。當然我們知道所有化學家所寫的分子結構式中，由雙鍵連接的兩個碳原子核間一般的平均距離約為 1.33 埃，三鍵連接的約為 1.20 埃；但是各種分子中的這種距離都有些差別，到現在還沒有方法可以來選擇一個範圍，如鍵間距離在這個範圍內，則是真正的碳-碳雙鍵，出了這個範圍，則是另一種鍵。雖然化學家們在經典結構理論中所用的結構單元（如碳-碳雙鍵），僅是構想，但是他們努力工作了將近一世紀，在應用這些結構單元的基礎上，不斷成功地發展了結構理論，而這個理論已越加壯大起來。共振論併入了化學結構理論正是這個不斷進展中的一部分。

共振能的概念受到特別強烈的評論。例如，苯的共振能是用了假定的鍵能值計算而得的，將它們加起來，得出了單個 Kekulé 結構的一個假定的分子的能量。鍵能系統不是很準確的，因此用了它們而得到的共振能的數值也是不大可靠的。但是可以指出，這一點也不是只限于共振論，鍵能系統也被應用於經典的化學中。1920 年 Faiani^[40] 應用他自己編的一組鍵能數值討論了脂肪族烴類化合物及其他物質（不包含共振的）的燃燒熱。很多作者（如 Lucas^[47]）曾提到鍵能應用於預測物質性質的幾種方法，特別是應用了經典結構理論的那些方法。最近也有人^[48] 提出應用鍵能數值來討論分子重排，特別是對非共振分子。

我感覺到，與其他方法（如分子軌道法）相比較，應用共振論來討論那些用單個價鍵結構尚不能描述的分子的最大優點，是它使用了化學家所熟悉的結構要素。不能因為一些不熟練的應用，就對共振論評價為不適合。因為化學家發展了一個愈來愈完善的化學直觀方法，共振論已漸漸更趨壯大，猶如經典結構那樣。

不能將共振論和對分子波函數與性質使用近似量子力學計算的價鍵法看成一回事。共振論主要是一個化學的理論（一個經驗學說，大部分通過化學實驗的結果歸納出來的）。經典結構理論是純粹根據化學的事實創造和發展出來的，沒有利用任何物理的幫助。早在量子力學發現以前，共振論就已處在趨向成形的道路上。在 1899 年，Thiele 就已創造了部分價的理論，這可認為是趨向創

造共振論的第一步；在1924年，Lowry、Arndt和Lucas等的关于反应时分子結構出現变化的建議，也在某种程度上反映了共振論的精神。在1926年，C. K. Ingold和E. H. Ingold^[49]提出分子在基态下有着和相当于单个价鍵結構不相同的結構，这个說法是从化学方面考虑而提出的，主要并不借助于量子力学。的确，共振能的概念是以后由量子力学提供的；共振論的很多应用（如鍵軌道的杂化）需要对原子和分子的結構有透彻的了解，而这种了解也是由量子力学所提供的，同时，近似的量子力学計算，如Hückel^[50]用于芳香族分子的那樣，很有价值地显示了化学中的共振学說应当如何地发展。但是化学中的共振理論已远远地超过了任何正确的量子力学計算所作的應用範圍，因此它的巨大扩展已几乎完全是經驗性的，而只是靠了量子力学基本原理的有价值 and 有效的指导而已。

化学中的共振論主要是一个定性的学說，和經典結構理論一样，它的应用的成功，很大程度上是依赖于通过实践所发展出来的化学感觉。也許我們可以相信理論物理学家，他們告訴我們，物质的所有性质都应当用已知的方法（Schrödinger方程的解）計算出来。但是事实上，我們可以看到，在发现Schrödinger方程之后30年来，对化学家感兴趣的物质的性质，仅作出了很少的准确而又非經驗性的量子力学計算。关于物质的性质的极大部分的知識，化学家仍須依靠实验来得到。經驗指出化学家可从简单的化学結構理論得到很大的帮助。共振論是化学結構学說的一部分，它有着一个主要是經驗性（归納性）的基础；它不仅仅是量子力学的一个分枝而已。

参考文献和注

[1] 分子在几个价鍵結構之間共振的量子力学观念是在1931年发展起来的，見J. C. Slater, *Phys. Rev.* **37**, 481 (1931)；E. Hückel, *Z. Physik* **70**, 204 (1931)；**72**, 310 (1931)；**76**, 628 (1932)；**83**, 632 (1933)；L. Pauling, *J. A. C. S.* **53**, 1367, 3225 (1931)；**54**, 988, 3570 (1932)；*Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **18**, 293 (1932)；L. Pauling and G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **1**, 362 (1933)；等等。二十世紀

中,与共振理論有着某些联系的化学理論取得了迅速的进展。Thiele 的余价理論与此稍为有些相似(見 J. Thiele, *Ann. Chem.* **306**, 87 [1899]); Arndt 的中間状态理論 (F. Arndt, E. Scholz, and F. Nachtwey, *Ber.* **57**, 1903 [1924]; F. Arndt, *ibid.* **63**, 2963 [1930]) 以及英国美国的一些有机化学家发展的中介状态理論 (T. M. Lowry, *J. Chem. Soc.* **123**, 822, 1866 [1923]; H. J. Lucas and A. Y. Jameson, *J. A. C. S.* **46**, 2475 [1924]; R. Robinson 等, *J. Chem. Soc.* 1926, 401; C. K. Ingold and E. H. Ingold, *ibid.* 1310; 等等) 則更为接近些。

[2] R. G. Shulman, B. P. Dailey, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **78**, 145 (1950).

[3] 英国化学家使用如: $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \equiv \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} - \overset{\cdot\cdot}{\text{O}} \cdot$ 的结构式, 箭号指出电子对在位置上的变动, 这样的变动正相当于和 $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} - \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} = \overset{\cdot\cdot}{\text{O}} \cdot$ 结构的共振。F. Arndt 与 B. Eustert (*Ber.* **71**, 237 [1938]) 曾經提出用双头箭号来指示共振, 把一氧化二氮的基态写成: $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} - \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} - \overset{\cdot\cdot}{\text{O}} \cdot \leftrightarrow \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \equiv \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} - \overset{\cdot\cdot}{\text{O}} \cdot$ 。

[4] 在 6-2 和 3-5 各节中已給出, O=C 和 C-C 键的能量分别为 148 和 82.3 千卡/克分子。

[5] G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, and W. E. Vaughan, *J. A. C. S.* **57**, 876 (1935); **58**, 137, 146 (1936); 等等。

[6] 键能值具有异常大的变动性的情况可在不同烯烃的氢化热中看到; 这些氢化热数值的变动范围从 26.6 到 30.1 千卡/克分子。表 6-1 中給出的双键键能值相当于氢化热为 29.8 千卡/克分子 (从 O=C, O-H 和 H-H 键能值算出来的) 的平均烯烃。把苯和环己烯相比較显然是合理的。

[7] 键能值并不是設計来用于象一氧化碳这样含有两价碳的不平常分子的, 但是看来在这个应用中所引起的誤差不致太大。

[8] L. Pauling and J. Sherman, *J. Chem. Phys.* **1**, 606 (1933).

[9] L. F. Fieser and W. C. Lothrop, *J. A. C. S.* **57**, 1459 (1935), 以及他們引用的以前的文献。

[10] L. F. Fieser and W. C. Lothrop, *J. A. C. S.* **58**, 749 (1936).

[11] W. H. Mills and I. G. Nixon, *J. Chem. Soc.* **1930**, 2510.

[12] L. E. Sutton and L. Pauling, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 939 (1935).

[13] Sutton and Pauling, *loc. cit.* [12]. 进一步的討論, 可参考 N. V. Sidgwick and H. D. Springall, *Chem. & Ind. (London)* **55**, 476 (1936); *J. Chem. Soc.* **1936**, 1532; L. F. Fieser and W. C. Lothrop, *J. A. C. S.* **58**, 2050 (1936); W. Baker, *Ann. Repts. Chem. Soc.* **33**, 281 (1936); *J. Chem. Soc.* **1937**, 476; W. C. Lothrop, *J. A. C. S.* **62**, 132 (1940); R. T. Arnold and H. E. Zaugg, *ibid.* **63**, 1817 (1941).

[14] 在 4-4 节的脚注中給出了这些軌道, 那里 s 軌道是均分子三个键中的。在苯中, C-C 键的原子間距离比单键值为小, 这种强的 C-C 键可能用了比 H-C 键較多的 s 軌道。

[15] 在这里, 与一般的习惯相反, α 用来表示两个 p_z 电子共振能的大小, 并取用正号。

[16] E. Hückel, *loc. cit.* [1]; Pauling and Wheland, *loc. cit.* [1].

[17] Pauling and Wheland, *loc. cit.* [1]; J. Sherman, *J. Chem. Phys.*

2, 488 (1934).

[18] M. B. Oakley and G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.* **17**, 706 (1949).

[19] Hückel, *loc. cit.* [1].

[20] 在芳族分子的定量讨论中, 这两种方法曾由 G. W. Wheland (*J. Chem. Phys.* **2**, 474 [1934]) 进行过比较; 还可参考 G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry* (“有机化学中的共振”) (John Wiley and Sons, New York, 1955).

[21] 在 *Outline of an Electrochemical (Electronic) Theory of the Course of Organic Reactions* (“有机反应过程的电化学理论[电子理论]”) (Institute of Chemistry of Great Britain and Ireland, London, 1932) 一文中, R. Robinson 根据 Lapworth 的建议, 把进行取代反应的试剂分为阳离子性和阴离子性两类, 在性能上前者和活泼的阳离子相类似, 后者则和活泼的阴离子相类似。阴离子性 (即亲电子性) 的试剂包括了酸类以及象重氮阳离子那样的活泼阳离子、烷基卤化合物、季铵化合物等。阴离子性试剂则包括活泼的阴离子 ($[\text{NH}_2]^-$ 、 $[\text{OH}]^-$ 、 $[\text{CN}]^-$ 、 $[\text{OR}]^-$ 等) 以及含有未共享电子对的分子 (氨和胺类中的氮原子) 等等。

[22] 许多学者, 包括 Fry、Stieglitz、Lapworth、Lewis、Lucas、Lowry、Robinson 和 Ingold 等都曾对这个理论作出贡献。可参阅 C. K. Ingold (*Chem. Revs.* **15**, 225 [1934]) 的一篇评介性论文。

[23] G. W. Wheland and L. Pauling, *J. A. C. S.* **57**, 2086 (1935).

[24] Wheland and Pauling, *loc. cit.* [23]. Hückel 曾经首先对诱导效应单独进行讨论, 见 E. Hückel, *Z. Physik* **72**, 310 (1931).

[25] 这结果是出乎意外的, 因为从电负性标度来看, 碳的电负性比氮大; 这是一种共振效应, 称为超共轭效应, 我们将在 8-9 节中加以讨论。

[26] 这种类型的共振常用箭头来指示; 从下面的例子就可清楚地看出其用法:



[27] L. E. Sutton, *Proc. Roy. Soc. London* **A133**, 668 (1931); *Trans. Faraday Soc.* **30**, 789 (1934).

[28] Pauling and Wheland, *loc. cit.* [1]; *J. Chem. Phys.* **2**, 482 (1934); E. Hückel, *Z. Physik* **83**, 632 (1933). 这个定量理论已经在 C. K. Ingold, *Ann. Repts. Chem. Soc.* **25**, 152 (1928); H. Burton and C. K. Ingold, *Proc. Leeds Phil. Lit. Soc.* **1**, 421 (1929) 两篇论文所提出的有些类似的定性讨论中出现了苗头。

[29] M. Szwarc, *J. Chem. Phys.* **16**, 128 (1948).

[30] A. Brickstock and J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 901 (1954) 给出了这些自由基共振能的实验值和计算值。

[31] F. J. Adrian, *J. Chem. Phys.* **28**, 608 (1958).

[32] N. W. Taylor, *J. A. C. S.* **48**, 854 (1926).

[33] E. Müller, I. Müller-Rodloff, and W. Bunge, *Ann. Chem.* **520**, 235 (1935); E. Müller and I. Müller-Rodloff, *ibid.* **521**, 89 (1935).

[34] M. F. Roy and C. S. Marvel, *J. A. C. S.* **59**, 2622 (1937); C. S.

Marvel, E. Ginsberg, and M. B. Mueller, *ibid.* **61**, 77 (1939); C. S. Marvel, M. B. Mueller, and E. Ginsberg, *ibid.* 2008; C. S. Marvel, W. H. Rieger, and M. B. Mueller, *ibid.* 2769; C. S. Marvel, M. B. Mueller, C. M. Himel, and J. F. Kaplan, *ibid.* 2771

[35] Marvel, Rieger and Mueller, also Marvel, Mueller, Himel and Kaplan, *loc. cit.* [34].

[36] G. W. Wheland, *loc. cit.* [20].

[37] H. E. Bent and E. S. Ebers, *J. A. C. S.* **57**, 1242 (1935); Wheland, *loc. cit.* [20].

[38] Marvel, Mueller, Himel, and Kaplan, *loc. cit.* [34].

[39] P. D. Bartlett, M. J. Ryan, and S. G. Cohen, *J. A. C. S.* **64**, 2049 (1942).

[40] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **29**, 244 (1958).

[41] 取自 L. Pauling, *Perspectives in Organic Chemistry*, ed. by A. R. Todd (A. R. Todd 編“有机化学展望”) (Interscience Publishers, New York, 1956) 第1~8頁。中譯本(科学出版社, 北京, 1959), 第1~6頁。

[42] L. Pauling, *Modern Structural Chemistry* (“现代结构化学”), The Nobel Prizes (諾貝爾獎金受獎演講集, Stockholm, 1954).

[43] Wheland, *loc. cit.* [20].

[44] D. N. Kursanov (Д. Н. Курсанов), G. Gonikberg (Г. Гоникберг), B. M. Dubinin (В. М. Дубинин), M. I. Kabachnik (М. И. Кабачник), E. D. Kaverzneva (Э. Д. Каверзнева), E. N. Prilezhaeva (Е. Н. Прилежеева), *ibid.* 2771

第七章 原子間距离及其与分子和晶体結構的关系

7-1 正常共价分子中的原子間距离：共价半徑

由于晶体結構的 X 射綫研究方法以及气体分子的带光譜和特别是电子衍射研究方法的发展，已搜集了大量的有关分子和晶体中原子間距离的知識。已經发现一些相当于共价鍵的原子間距离值可以用如下所述的一組原子共价半徑值来简单地联系起来^[1]。

在大多数情况下，不同的分子和晶体中以固定型式(单鍵、双鍵等)的共价鍵相連接的两个原子 A 和 B 間的平衡距离非常近于相同，因此有可能为 A—B 鍵的鍵距指定一个能在含有这个鍵的任何分子中使用的定值。例如金剛石中碳-碳間距离(代表一个共价单鍵)是 1.542 埃，而在列于表 7-1 中的七个分子以及許多其他分子中的数值都在 1.53 到 1.54 埃之間，这在可能誤差的范围之內是和金剛石的数值相等的。考虑到分子的不同性质，这种相当恒定的数值是非常有意义的。

以后(第八章)将要指出，甲基和双鍵或芳基間的相互作用(超共軛效应)将使单鍵縮短 0.03 埃左右。和叁鍵相邻的单鍵縮短得更多些，約 0.08 埃。处于两个双鍵或芳核之間的单鍵，因为形成共軛体系，也出現有較大的縮短。在小环中也看到有些縮短(环丙烷中为 1.524 埃)；这个效应可以归因子鍵的弯曲，这在前面已經討論过了(4-8 节)。

在环丁烷中，发现其碳-碳間距为 1.568 ± 0.020 埃，它比正常值大些。有人提出而且估計是正确的解釋^[2]是：由于正方形对角綫两端的原子間的相互排斥，使各鍵被拉长了一些。在另外两个含有四員环的分子双环庚烷和多环烴 $C_{12}H_{14}$ 中也报导过^[3]相似的

表 7 1 碳-碳单鍵距离的实驗值^a

物 质	C—C 距 离
金 刚 石	1.542 埃
乙 烷	1.533
丙 烷	1.54
正 丁 烷	1.534
新 戊 烷	1.54
正 庚 烷	1.532
环 己 烷	1.53
金 刚 烷 C ₁₀ H ₁₆	1.54

^a 这些数值的准确度約为 ± 0.01 埃。乙烷的数值得自电子衍射和微波研究的綜合結果, 見 K. Hedberg and V. Schomaker, *J. A. C. S.* **73**, 1482 (1951)。以下五个烴类的数值得自电子衍射的研究, 見 L. Pauling and L. O. Brockway, *ibid.*, **59**, 1223 (1937) 和 R. A. Bonham and L. S. Bartell, *J. A. C. S.* **81**, 3491 (1959)。金剛烷的数值来自 W. Nowacki and K. Hedberg, *J. A. C. S.* **70**, 1497 (1948) 和 W. Nowacki, *Helv. Chim. Acta* **28**, 1233 (1945)。

鍵长(分別为 1.555 ± 0.010 埃和 1.563 ± 0.010 埃)。

其他的共价鍵距离也显示相类似的恒定性(一些例外将在后面討論)。例如在甲醇^[4]、乙醇、乙二醇、二甲醚、三聚乙醛、四聚乙醛以及許多其他分子中碳-氧单鍵的鍵据报导为 1.43 埃; 这个数值已被接受为 C—O 鍵的标准数值。

同时, 各共价鍵距离間也常表现出加和性的关系; A—B 鍵长就等于 A—A 和 B—B 鍵长的算术平均值。例如, 金剛石中的 C—C 鍵长是 1.542 埃, Cl₂ 中 Cl—Cl 的鍵长为 1.988 埃。它們的算术平均值为 1.765 埃, 这和从四氯化碳測得的 C—Cl 鍵长 (1.766 ± 0.003 埃) 的符合程度是在实驗值可能誤差之內^[5]。因此有可能定出元素的共价半徑, 使两个原子的半徑之和近似地等于它們以共价单鍵相連接时的核間平衡距离。

这些共价半徑可用于这样一类分子, 其中各个原子所形成的共价鍵的数目取决于它們在周期表中的位置——碳为四, 氮为三等。通过实驗已經发现, 这些半徑值也可用于有相当份量离子性的共价鍵中; 不过, 对于极端的离子型鍵, 則应当用离子半徑(第十

三章);以后各节中将要談到,在有些分子中,鍵的部分离子性对核間距离起着重要的决定作用。

在选定这些半徑时,要使它們之和能表示室温下分子和晶体中鍵合原子的平均核間距离。原子总是具有热振动,这就使核間距离要在其平均值作左右变动。在室温下,这些平均值和相应于位能函数为极小时的数值之間只能有很小的差异。

在表 7-2 中列出非金属元素的单鍵共价半徑值。这些数值大都来自晶体的 X 射綫衍射研究工作,可以將它們和近年来研究气体分子以及晶体所得的結果比較来加以核对^[6]。

表 7-2 原子的共价半徑

	C	N ^a	O ^a	F ^a
单 鍵 半 徑	0.772	0.70	0.66	0.64 埃
双 鍵 半 徑	0.667			
叁 鍵 半 徑	0.603			
	Si	P	S	Cl
单 鍵 半 徑	1.17	1.10	1.04	0.99
双 鍵 半 徑	1.07	1.00	0.94	0.89
叁 鍵 半 徑	1.00	0.93	0.87	
	Ge	As	Se	Br
单 鍵 半 徑	1.22	1.21	1.17	1.14
双 鍵 半 徑	1.12	1.11	1.07	1.04
	Sn	Sb	Te	I
单 鍵 半 徑	1.40	1.41	1.37	1.33
双 鍵 半 徑	1.30	1.31	1.27	1.23

^a 参見表 7-5.

將半徑值和含有单鍵的单质分子或晶体的原子間距离的一半(表 7-3)相比較,可作为对半徑的第一个考驗。对于結晶成金剛石結構的第四族元素以及卤素(氟除外)有着完全的符合,这是因为表中的半徑值正是得自这些原子間距离。P、As、Sb、Se 和 Te 的晶体也有相当好的符合。在制定这个数值表以后所获得的 P₄、As₄ 和 S₈ 的电子衍射結果也对相应半徑值提供了个很好的核对^[7]。

表 7-3 各元素的单键距离和半徑

键	物 质	方 法 ^a	观测距离数值的一半	指定的半徑值
C—C	金剛石	X-射綫	0.772 埃	0.772 埃
Si—Si	Si(c)	X-射綫	1.17	1.17
Ge—Ge	Ge(c)	X-射綫	1.22	1.22
Sn—Sn	Sn(c)	X-射綫	1.40	1.40
P—P	P ₄ (g)	ED ^b	1.10	1.10
	P(c, 黑)	X-射綫 ^c	1.09, 1.10	
As—As	As ₁ (g)	EJ ^b	1.22	1.21
	As(c)	X-射綫	1.25	
Sb—Sb	Sb(c)	X-射綫	1.43	1.41
S—S	S ₈ (g)	ED ^d	1.04	1.04
	S ₈ (c)	X-射綫 ^e	1.05, 1.02	
Se—Se	Se ₈ (c, α)	X-射綫 ^f	1.17	1.17
	Se ₈ (c, β)	X-射綫 ^g	1.17	
	Se(c, 灰)	X-射綫	1.16	
Te—Te	Te(c)	X-射綫	1.38	1.37
F—F	F ₂ (g)	ED ^h	0.718	0.64
	F ₂ (g)	联合散射光譜 ⁱ	0.709	
Cl—Cl	Cl ₂ (g)	Sp	0.994	0.99
Br—Br	Br ₂ (g)	Sp	1.140	1.14
I—I	I ₂ (g)	Sp	1.333	1.33

^a X 射綫指晶体的 X 射綫研究方法, ED 指气体分子的电子衍射研究方法, Sp 指气体分子的光譜研究方法。旧的由 X 射綫和光譜方法得出的数值沒有注出文献;因为它们都可在通用的参考书中查到。

^b L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, and V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **3**, 698 (1935).

^c R. Hultgren and B. E. Warren, *Phys. Rev.* **47**, 808 (1935)。在无定形紅磷、无定形黑磷和液态磷中,也找出大約相同的数值,見 C. D. Thomas and N. S. Gingrich, *J. Chem. Phys.* **6**, 659 (1938)。

^d C. S. Lu and J. Donohue, *J. A. C. S.* **66**, 818 (1944)。

^e B. E. Warren and J. T. Burwell, *J. Chem. Phys.* **3**, 6 (1935); S. C. Abrahams, *Acta Cryst.* **3**, 661 (1955)。

^f R. D. Burbank, *Acta Cryst.* **4**, 140 (1951)。

^g R. E. Marsh, L. Pauling, and J. D. McCullough, *Acta Cryst.* **6**, 71 (1953)。

^h M. T. Rogers, V. Schomaker, and D. P. Stevenson, *J. A. C. S.* **63**, 2610 (1941)。

ⁱ D. Andrychuk, *Can. J. Phys.* **29**, 151 (1951)。

表 7-4 氫的共价半徑

分 子	方 法 ^a	M-H 的 距离	氫 的 半 徑
H ₂	Sp	0.74 埃	0.37 埃
HF	Sp	0.918	0.29
HCl	Sp, M	1.27	0.28
HBr	Sp, M	1.42	0.28
HI	Sp	1.61	0.28
H ₂ O	Sp	0.96	0.30
H ₂ S	Sp	1.34	0.30
H ₂ Se	Sp	1.47	0.30
NH ₃	Sp	1.01	0.31
PH ₃	M	1.42	0.33
AsH ₃	M	1.52	0.31
SbH ₃	M	1.71	0.30
CH ₄	Sp	1.095	0.32
C ₂ H ₆	ED	1.095	0.32
C ₂ H ₄	ED, Sp	1.037	0.31
C ₂ H ₂	Sp	1.065	0.29
C ₆ H ₆	Sp	1.084	0.31
HCN	Sp	1.066	0.29
SiH ₄	Sp	1.48	0.31
GeH ₄	Sp	1.53	0.31
SnH ₄	Sp	1.70	0.30

^a 这里 Sp 指用紅外或紫外光譜, M 指用微波譜。从晶体的 X 射綫衍射和中子衍射方法, 气体分子的电子衍射 (ED) 方法以及振动頻率的分析等也曾获得許多分子的近于相同的数值, 不过一般說来, 它們的可靠性都較差。

有些数值来自表 4-1 的脚注中所列的論文。另一些近年来的論文則列于下面:

CH₄: D. R. J. Boyd and H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1281 (1953); H. M. Kaylor and A. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.* **23**, 2139 (1955).

C₂H₄: L. S. Bartell and R. A. Bonham, *J. Chem. Phys.* **27**, 1414 (1957); W. S. Gallaway and E. F. Barker, *ibid.* **10**, 88 (1942); H. C. Allen, Jr., and E. K. Plyler, *J. A. C. S.* **80**, 2673 (1958).

C₂H₂: B. D. Saksena, *J. Chem. Phys.* **20**, 95 (1952); M. T. Christensen, D. R. Eaton, B. A. Green, and H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc. London* **A238**, 15 (1956).

C₆H₆: B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **32**, 339, 635 (1954); G. Herzberg and B. P. Stoicheff, *Nature* **175**, 79 (1955).

HCN: A. E. Douglas and D. Sharma, *J. Chem. Phys.* **21**, 448 (1953); I. R. Dagg and H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 455 (1956).

SiH₄: S. R. Polo and M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **22**, 1559 (1954).

GeH₄: L. P. Lindeman and M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **22**, 1723 (1954).

SnH₄: G. R. Wilkinson and M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **25**, 784 (1956).

从列于表 7-4 中的氢化物 M—H 距离实测值可以看出, 氢原子半径的变动要比其他原子的大得多。这些数值的可靠性约为 0.01 埃。氢原子半径的平均值为 0.30 埃左右。

图 7-1 示出元素的共价半径和原子序数的关系。这关系是简单的; 对于第二和第三周期的元素, 通过各点可画出一条平滑曲线, 对其他各周期, 在四价元素和其邻近的原子之间, 稍有不连续性, 这可归因于键轨道性质的改变^[8]。

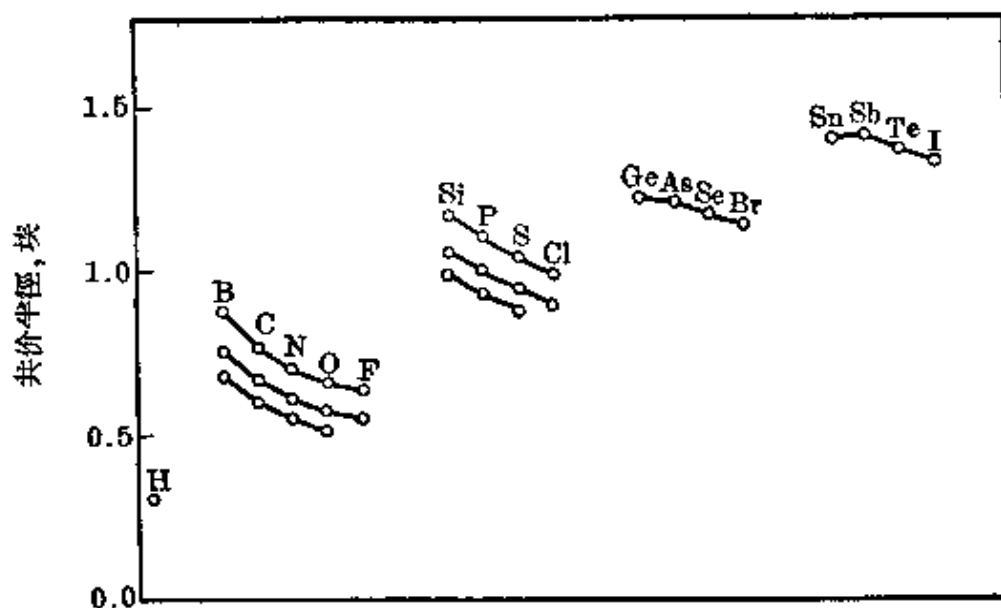


图 7-1 元素的共价半径的数值

7-2 对电负性差值的校正

列在表 7-2 中的共价半径的第一次数值是在没有可用的 F—F, O—O 和 N—N 等单键的实验值以前制订的。Brockway^[9]用电子衍射方法研究过 F₂, 得出 F—F 距离为 1.45 埃(这数值也为 Rogers、Schomaker 和 Stevenson 所证实; 他们的结果为 1.435 ± 0.010 埃, 已列于表 7-3 中), 可是当时认为能接受的氟的半径却要求它为 1.28 埃。类似的差异也存在于 O—O 和 N—N 中。Giguere 和 Schomaker^[10]发现在 H₂O₂ 中的 O—O 距离是 1.47 ± 0.02 埃(根据旧的半径值应为 1.32 埃), 在 N₂H₄ 中的 N—N 距离是 1.47 ± 0.02 埃(根据旧的半径值应为 1.40 埃)。因为用旧的半径能颇为满意地给出 N、O、F 和其他原子之间所形成的许多键的键长,

键长的加和性就存在着相当大的偏差。

1941年, Schomaker 和 Stevenson⁽¹¹⁾ 提出过一个想法, 认为这种偏离是不同原子间键的部分离子性的结果。他们建议 N、O 和 F 的半径要采用 N—N、O—O 和 F—F 距离所提供的数值(表 7-5); 而一般 A—B 键的原子间距离则等于 A 和 B 的半径之和再加上一个校正项 $-0.09 \text{ 埃} |\alpha_A - \alpha_B|$, 这里 $|\alpha_A - \alpha_B|$ 是这两个原子电负性之差的绝对值。

表 7-5 第二周期元素的 Schomaker-Stevenson 单键半径值
(其他元素的半径值和表 7-2 中的一样)

	B	C	N	O	F
单键半径	0.81	0.772	0.74	0.74	0.72 埃
双键半径	0.71	0.667	0.62	0.62	0.60
叁键半径	0.64	0.603	0.55	0.55	

例如甲硅烷类中 Si—C 键长的平均值(表 7-6) 是 1.87 埃。碳和硅的单键半径之和是 1.94 埃, 这比实验值大 0.07 埃。如果将这个值用电负性差值 0.7 加以 Schomaker-Stevenson 项的校正, 它就变为 1.88 埃, 和实验值符合得比较好。

但是另一方面, C—Cl 键则不需要加以校正。实验值(OCl_4 中为 1.76 埃, CHCl_3 和 CH_2Cl_2 中为 1.77 埃, CHCl_2 中则是 1.781 埃) 和相当于加和值的 1.765 埃相当符合, 而和加以校正后所得的 1.720 埃反而不符合了。

表 7-6 键长的计算值(根据 7-1 式)和实测值的比较

O—N	1.47 埃	C—O	1.43 埃	C—F	1.37 埃	Si—C	1.88 埃
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	1.47	CH_3OH	1.427	CH_3F	1.385	CH_3SiH_3	1.86
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	1.47	许多其他	1.43			$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$	1.86
许多其他	1.47	化合物				$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	1.87
						$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	1.89
Cl—N	1.73 埃	Cl—O	1.69 埃	Cl—F	1.63 埃	O—F	1.42 埃
NCH_3Cl_2	1.73	Cl_2O	1.69	ClF	1.63	OF_2	1.42

现在还没有可靠的办法来推测键长。在本书中我们假定, 大多数情况下两个原子 A 和 B 之间的单键键长可以相当好地由半径 r_A 和 r_B 根据下式计算

$$D(A-B) = r_A + r_B - c|x_A - x_B| \quad (7-1)$$

其中轻原子的 r 用表 7-5 所列的数值, 较重原子则用表 7-2 所列的数值。对于所有包含一个或两个第二周期原子的键, Schomaker-Stevenson 系数 c 可取为 0.08 埃; 对于 Si、P 或 S 和一个电负性较大的原子 (但不是第二周期的) 之间的键, c 值取为 0.06 埃; 对于 Ge、As 和一个电负性较大的原子 (但不是第二周期的) 间的键, c 值取为 0.04 埃; 对于 Sn、Sb 或 Te 和一个电负性较大的原子 (但不是第二周期的) 之间的键, 则取 c 值为 0.02 埃。对于由碳和第五、第六或第七族 (第二周期除外) 元素间形成的键不需要加上电负性的校正; 这可能是另一效应 (双键性, 参阅 9-3 节) 压过了这种校正。

一些键长计算值和实验值的比较列于表 7-6 中, 在其他的键中也发现有类似的符合。

对于某些键, 例如 C—N 和 C—O 等, 由 7-1 式所算出的键长和在表 7-2 中找出的半径之和 (用 N、O 和 F 的较小的半径值) 是一致的。但对另一些键如 Si—C 等, 则有较大的差别。

由较重原子和氟或其他卤素所成的键一般短于 7-1 式的计算值。这些键的性质将在第九章中作进一步的讨论。

7-3 双键和叁键的半径

Bartell 和 Bonham^[12] 根据电子衍射的研究得出乙烯中碳-碳双键的距离为 1.334 ± 0.003 埃, 并说这个值是和惯性矩的光谱值相一致^[13]。这个值相当于碳的双键半径是 0.667 埃 (如表 7-2)。

对于碳-碳叁键的长度, 有许多彼此非常相符的可靠数值。其中包括从红外光谱和微波谱研究得出的乙炔的 1.204 埃^[14], 丙炔的 1.207 埃^[15], 氯乙炔的 1.211 埃^[16], 甲基氯乙炔的 1.207 埃^[17], 以及得自电子衍射研究的一些极其相符的数值。因此在表 7-2 中

我們給出碳的叁鍵半徑值为 0.603 埃。从中得自光譜的 $N \equiv N$ 鍵长的数值为 1.094 埃, 由此导出氮的叁鍵半徑值是 0.547 埃。碳和氮的这两个半徑之和是 1.150 埃, 这与所报导的 $C \equiv N$ 鍵长在 HCN 中为 1.153 埃^[18]、乙腈中为 1.156 埃^[19]和甲基氨基乙炔中为 1.157 埃^[20]的数值又是十分符合的。

列于表 7-2 中的一些其他双鍵和叁鍵的半徑值有些是来自原子間距离的实驗值, 有些是估計的。一般說来, 双鍵半徑約比相应的单鍵半徑小 0.105 埃, 叁鍵半徑則約小 0.17 埃。

重鍵半徑在討論分子的电子結構时的应用将在以后各节中陈述。

7-4 原子間的距离和鍵的彈力常数

在考察現有的一些簡單分子的光譜值时即可看出, 和核质量一起共同决定着分子中原子核的振動頻率的彈力常数不是和相应

表 7-7 方程 7-2 用于气体分子时的常数值
(D_e 以埃为单位, k 以兆达因/厘米为单位)

鍵 的 类 型		举 例	a_{ij}	b_{ij}
原子 i 所在 的周期数	原子 j 所在 的周期数			
1	1	H_2	2.32	0.025 埃
1	2	HF	2.32	0.335
1	3	HCl	2.32	0.585
1	4	HBr	2.32	0.65
2	2	CO	1.75	0.68
2	3	PN	1.87	0.94
2	4	TiO	2.00	1.06
2	5	SiO	2.04	1.18
2	6	PbO	2.04	1.26
3	3	Cl_2	2.04	1.25
3	5	ICl	1.98	1.48
4	4	Br_2	1.98	1.48
5	5	I_2	2.04	1.76

的原子間距离无关,而是有密切的联系的。曾經有人提出好几种表示这个联系的方程。在我們的討論中将选用 Badger^[21]的方程,它的形式是

$$k^{-1/2} = a_{ij}(D_e - b_{ij}) \quad (7-2)$$

式中 k 为彈力常数, D_e 为核間平衡距离, a_{ij} 和 b_{ij} 都是常数,其数值决定于鍵合原子的性质(如表 7-7 所示的)。

这方程对于分子的基态和激发态都可以适用。

可用 1938 年 Eyster^[22]所做的計算作为应用这个方程的一个示例。当时还没有非常可靠的乙烯中 C=C 距离的数值,他根据碳-碳双鍵的彈力常数的光譜值算得 C=C 距离为 1.325 ± 0.005 埃(現在公认值是 1.334 埃)。

方程 7-2 还可应用到晶体中的鍵。在討論金属和准金属元素的压縮性^[23]的基础上可以算出表 7-8 所示的常数 a_{ij} 和 b_{ij} 的数值。

表 7-8 方程 7-2 在用于金属和准金属单质晶体中时的常数
(D_e 以埃为单位, k 以兆达因/厘米为单位)

元 素	a_{ij}	b_{ij}
Li, Be, C	2.89	1.13 埃
Na, Mg, Al, Si	3.10	1.73
K, Ca, Ti, V, Ge	2.06	1.46
Cr, Fe, Co, Ni, Cu	13.3	2.31
Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Sn	2.32	1.86
Ru, Rh, Pd, Ag	4.12	2.10
Ba, Ta, W	2.03	1.80
Ce, Ir, Pt, Au, Tl	2.96	1.99

7-5 原子間的距离和共振^[24]

可以认为苯分子在两个 Kekulé 結構間的共振(略去其他結構的微小貢獻)賦与六个碳-碳鍵中的每个鍵以 50% 单鍵性和 50% 双鍵性。我們可以期望碳-碳間距离是介于单鍵的 1.544 埃和双鍵的 1.334 埃之間——但又不是它們的平均值而是接近双鍵的鍵

距。这一方面是由于共振能的超加稳定作用(强键的原子間距离将比弱键的为小);另一方面又因为在决定共振分子位能函数的极小位置方面,双键位能函数更加有效(在极小点邻近它有較大的曲率,相应于它具有較大的彈力常数)。苯中的实验值是^[25] 1.397 ± 0.001 埃,这比双键键距长 0.07 埃。

可以期望, $\searrow \text{C} \quad \text{C} \swarrow$ 体系中两个双键的弯键在作出离开四面体方向的弯曲时将使它們之間的斥力比在饱和分子中的小些,因此在共轭体系中碳-碳单键的距离将小于其正常值 1.544 埃。考察饱和和不饱和分子中 C—H 键的距离,可以对这种效应的大小做出估计。甲烷、乙烷和其他饱和分子中 C—H 键距为 1.100 埃;乙烯、苯及其他分子中构成双键的碳原子,其 C—H 键距约为 1.085 埃(表 7-4),这表示键长大約减少了 0.015 埃。在丙二烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 中,碳-碳双键的长度^[26] 约为 1.310 埃,比其正常值小 0.024 埃;甘氨酸中^[27] 碳-碳单键(羧酸离子中与联接到氧的双键相邻的)的长度为 1.523 埃,这比正常值小 0.021 埃。这些键长的减少平均为 0.020 埃,因而我們可以概括地說,由于弯键間的减少了的相斥作用的结果,要形成另一个双键或者在第一个双键之外再形成两个单键,这个碳原子的有效半径約比其正常半径减小 0.020 埃。

由此我們可以断定:对于在两个分別与其他原子形成双键的碳原子間的单键,例如 1,3-丁二烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 中的单键,其长度将减少 0.040 埃而成为 1.514 埃。事实上这个分子內居中的碳-碳間距离还要短些,大約是 1.46 埃。长度的进一步减小可归之于这个键的部分重键性,这将在本章以后各节和下一章中討論。

同样的,丁三烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 中居中的双键的预期长度是 1.294 埃,比正常值减小了 0.040 埃来对弯键效应作出必要的校正。这个键长的观察值^[28] 是 1.284 埃,另两个双键則是 1.309 埃(预期值为 1.314 埃)。这些键长因共轭效应而略有縮短。

乙炔和氰化氫中 C—H 键的长度約比甲烷及其饱和衍生物中

的縮短 0.04 埃, 从而我們論定形成叁鍵的碳原子的有效半徑的校正值是 -0.040 埃, 即两倍于双鍵的校正值。这不是沒有理由的, 因为叁鍵中有三个弯鍵而不是两个, 它們的弯曲程度比双鍵中两个鍵的要大一些。

对于那些共振于各結構之間的分, 某个鍵在一些結構中是单鍵, 而在另一些結構中則是双鍵; 在解釋这类分子的原子間距离的观测值时, 可利用联系碳-碳間距离和单鍵性、双鍵性份量的經驗曲綫来了解关于各鍵鍵型的情况。純的单鍵鍵长是 1.504 埃 (适用于具有交替单鍵和双鍵的共軛体系), 純的双鍵鍵长是 1.334 埃, 它們构成曲綫的两个端点。具有 50% 双鍵性的第三点是由苯提供的, 其值为 1.397 埃; 第四点是石墨的 1.420 埃。图 7-2 示出

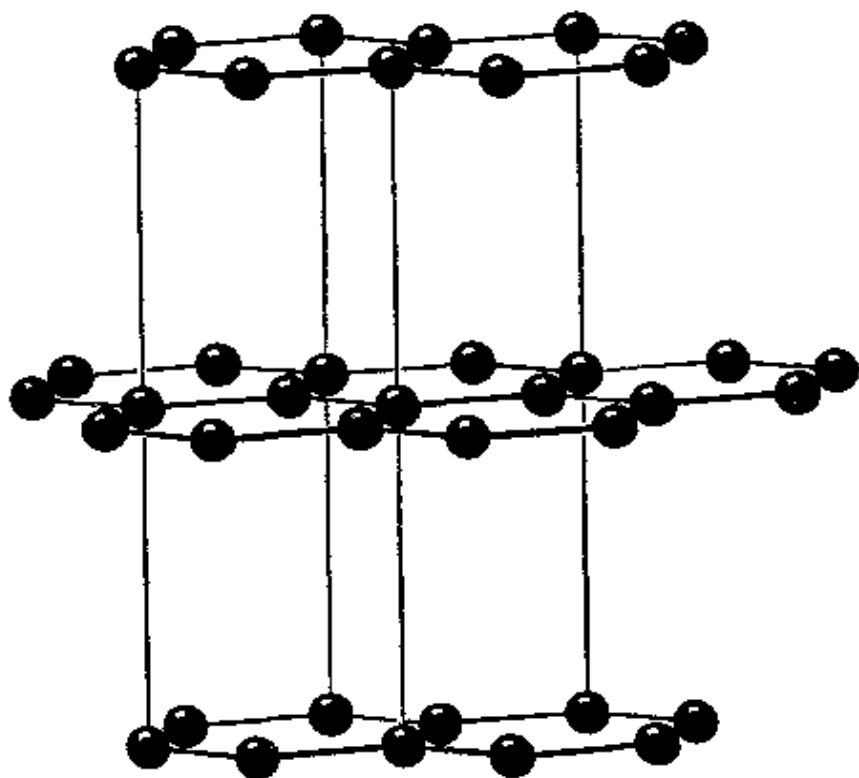
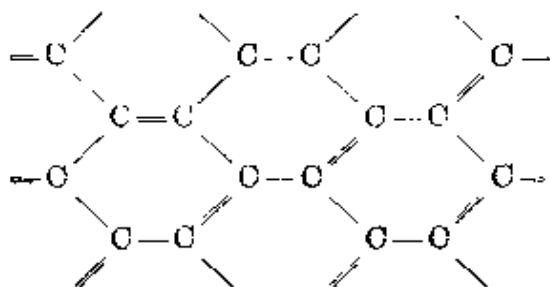


图 7-2 石墨晶体中碳原子的排列

了石墨晶体的結構。它是由六角形的分子层构成的, 层与层之間的距离很大 (3.40 埃), 以致其間不会是共价鍵; 每一层是个巨分子, 各重迭层的分子之間只通过弱的范德华力相联系。每个碳的四个价鍵都用来和其邻近的三个原子成鍵; 巨分子共振于許多个价鍵結構之間, 例如結構



便是其中之一。这样每个碳-碳键取得三分之一的双键性。

通过这样四点,可作一条如图7-3所示的平滑曲线;我们认为这条曲线表示着单键:双键共振中碳-碳间距离和其双键性份量间的依赖关系。在下一章中将说明如何用这条曲线来讨论共振分子中碳-碳键的性质。

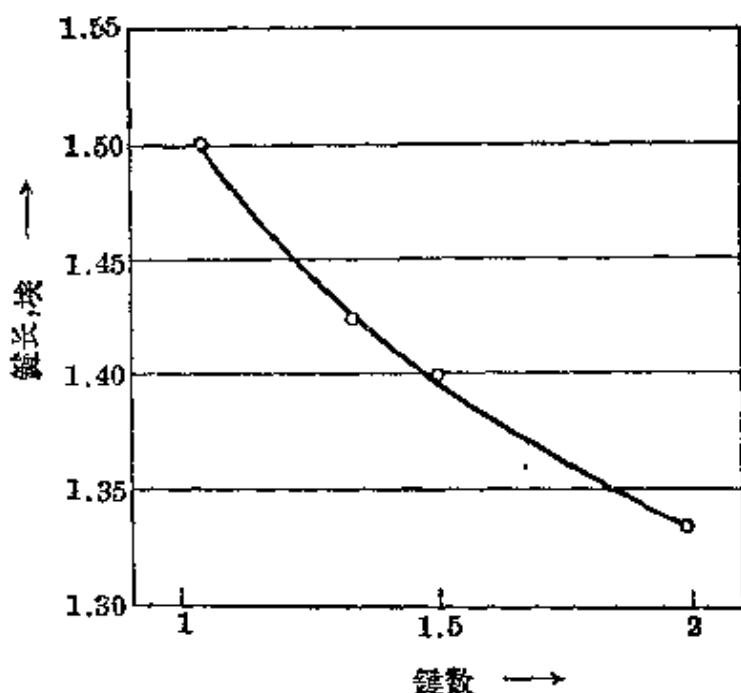


图7-3 在碳-碳键的单键:双键共振中碳-碳间距离和其双键性份量间的关系

考虑到这些原子间距离值的一般合理表现,似乎有可能通过适当的平移垂直坐标标度的变动(以便给出正确的端点),使同样的函数能适用于其他一些原子间的键以及包含叁键的共振中去。这条曲线的进一步应用也将在下一章中举例说明。

有趣的是这条曲线可用下式表示:

$$D_n = D_1 - (D_1 - D_2) \frac{1.84(n-1)}{0.84n + 0.16} \quad (7-3)$$

这个表式与实验点只有很小的偏离；式中的 D_n 是中間类型的鍵的原子間距离， D_1 和 D_2 分別是单鍵和双鍵的鍵长， n 是鍵数。这个式子可以用下述简单的方法推导出来。假定共振鍵的位能函数是表示单鍵和双鍵的两个抛物綫型位能函数之和，而且其系数分別为 $(2-n)$ 和 $(n-1)$ ，即

$$V(D) = \frac{1}{2} (2-n) k_1 (D - D_1)^2 + \frac{1}{2} (n-1) k_2 (D - D_2)^2 \quad (7-4)$$

取它对 D 的导数为零，即可得出原子間距离的平衡值（相当于位能函数的极小值）与 n 和彈力常数比值 k_2/k_1 的函数关系。当給定 k_2/k_1 的值是 1.84 时，这个函数就和 7-3 式全等。彈力常数比值的这个数值略大于 Badger 規則所給出的数值 1.58；可能这个少許的增加是用来抵償在所假設位能函数中略去了的共振能所必需的。

表 7-9 列出了用 $D_1 = 1.504$ 埃（已經加上邻接弯鍵效应的校正）和 $D_2 = 1.334$ 埃并根据 7-3 式所算得的单鍵：双鍵共振时的碳-碳鍵长。这些数值可用到单鍵和双鍵的共轭系和芳香体系中，这在下一节和以后各章中将举例加以說明。

表 7-9 单鍵：双鍵共振时的碳-碳鍵长

鍵 数	D_n	$D_1 - D_n$	$D_n - D_2$	鍵 数	D_n	$D_1 - D_n$	$D_n - D_2$
1.00	1.504 埃	0.000 埃	0.170 埃	1.40	1.410 埃	0.094 埃	0.076 埃
1.05	1.489	0.015	0.155	1.45	1.402	0.102	0.068
1.10	1.475	0.029	0.141	1.50	1.394	0.110	0.060
1.15	1.462	0.042	0.128	1.60	1.380	0.124	0.046
1.20	1.450	0.054	0.116	1.70	1.367	0.137	0.033
1.25	1.439	0.065	0.105	1.80	1.355	0.149	0.021
1.30	1.429	0.075	0.095	1.90	1.344	0.160	0.010
1.35	1.419	0.085	0.085	2.00	1.334	0.170	0.000

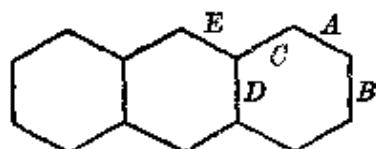
芳烴中的鍵长 作为应用原子間距离的单鍵：双鍵共振曲綫的一个例子，我們可以討論一下稠合芳烴中原子間距离的观测值。

一般說来，这些分子中碳-碳間距离的观测值和由单纯考虑 Kekulé 结构所給出的双鍵性份量而得出的計算值間有相当好的

符合。这些計算值也和用分子軌道法所算得的数值极为接近^[29]。

蒽有五个不同等效的碳-碳键,如果单纯考虑类 Kekulé 结构,假定給上均等的权重,从而算出各键的双键性份量,则这些键的双键性将从 1/4 变动到 3/4(見第六章)。在表 7-10 中,把对应于图 7-10 中所标记的各键的键长的計算值和 Cruickshank^[30]所报导的平均观测值(这些值的可能誤差約为 0.005 埃)作了比較。計算值和观测值之間的符合相当好,平均偏差只有 0.008 埃。它与 Pritchard 和 Sumner 所报导的分子軌道計算也有同样的符合。

表 7-10 蒽中碳-碳键长的計算值和观测值



键	双键性	$D_{計 算}$	$D_{觀 測}$
A	3/4	1.366 埃	1.366 埃
B	1/4	1.439	1.419
C	1/4	1.439	1.433
D	1/4	1.430	1.436
E	1/2	1.394	1.399

在某些大的稠环烃中也发现有类似的符合。我們用 1:14-苯嵌双蒽作为一个例子。表 7-11 列出了根据 30 个权重均等的类 Kekulé 结构所算得的各键的双键性份量,以及据此所算得的键长和 Trotter^[31]所报导的键长的观测值。双键性的份量从 1/30 变到 23/30,观测的键长则变动于 1.49 埃到 1.35 埃之間。键长的計算值和观测值之間的平均偏离为 0.007 埃。

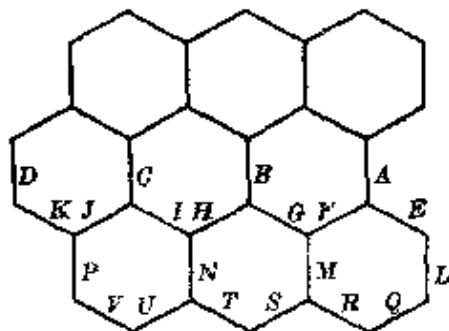
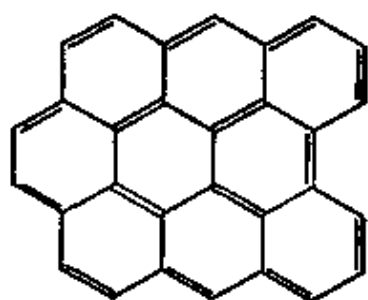


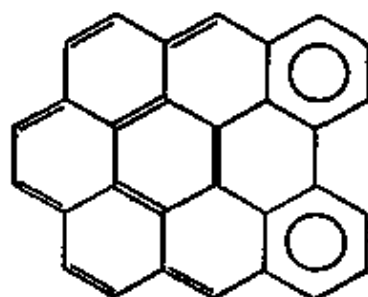
表 7-11 1:14-苯嵌双萘中的键长

键	双键性	$D_{计算}$	$D_{观测}$	键	双键性	$D_{计算}$	$D_{观测}$
A	1/30	1.494 埃	1.49 埃	L	1/3	1.423 埃	1.43 埃
B	2/15	1.466	1.47	M	3/10	1.429	1.42
C	3/10	1.429	1.44	N	7/30	1.443	1.44
D	8/15	1.389	1.40	P	2/15	1.466	1.47
E	2/3	1.371	1.36	Q	2/3	1.371	1.37
F	3/10	1.429	1.43	R	1/3	1.423	1.43
G	2/5	1.410	1.40	S	11/30	1.416	1.40
H	7/15	1.399	1.41	T	19/30	1.376	1.37
I	3/10	1.429	1.43	U	2/15	1.466	1.47
J	2/5	1.410	1.42	V	13/15	1.348	1.35
K	7/15	1.399	1.39				

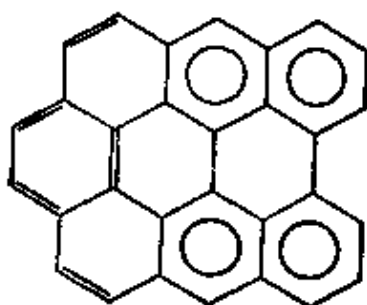
下面列举的是这个分子的 30 个类 Kekulé 结构，在中心画有圆圈的一些六边形表示相应的一组类 Kekulé 结构：苯的 Kekulé 结构个数是 2，萘的是 3，蒽的是 4。标在每个结构式下面的数字就是相应于它的类 Kekulé 结构的数目。



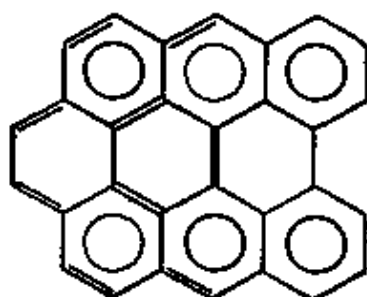
①



④



⑨



⑯

7-6 鍵級和鍵长;在两个等效結構中 共振所引起的鍵长的改变

通过图中代表 C—O、C=C 和 C≡C 鍵长的各点,可作出一条平滑的曲綫。这条曲綫的方程是

$$D(n') = D_1 - 0.71 \text{ 埃 } \log n' \quad (7-5)$$

式中 n' 是鍵級;在 $n' = 1, 2$ 和 3 时, n' 等于鍵数 n ,但对具有分数值的 n' 則要給予不同的解釋。我們把苯中碳-碳鍵的鍵数定为 $1\frac{1}{2}$, 这样碳的价数依然等于这个原子所形成的鍵的鍵数之和;可是鍵級的数值則取得略为大些来反映分子的額外共振能。由分子軌道理論^[32]所标出的 n' 值是 $1\frac{2}{3}$, 把苯的鍵长观测值代入 7-5 式中得 $n' = 1.66$, 两者是十分符合的。

根据 7-5 式我們算出了鍵級为 1.5 的碳-碳鍵的长度为 1.420 埃。可以认为这就是假設沒有共振稳定作用(以及由它引起的鍵縮短)时苯的碳-碳鍵长。苯中的实际鍵长是 1.397 埃。所以我們可认为在两个 Kekulé 結構間的共振使得鍵长减小了 0.023 埃左右。

在后面的一些討論中(例如 8-1 节中的二氧化碳等),我們將用 -0.020 埃作为两个等效結構間的共振作用对鍵长的校正。

7-7 单鍵:叁鍵共振

苯和石墨的原子核构型恰好允許形成无張力的碳-碳双鍵,在这里包含双鍵中两个弯鍵的平面(也就是包含有关軌道的平面)垂直于分子本身的平面。另一方面,在一氧化碳分子中的双鍵可以有两种不同的形成方式,即这两个弯鍵或者位于 XY 平面上,或者位于 XZ 平面上(取两核的联結綫为 X 軸);这样就有两个双鍵結構,我們可把它們表示为 $\text{:}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{=}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{:}$ 和 $\text{:}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{=}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{:}$ 。此外叁鍵結構 $\text{:}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{=}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{:}$ 也需要加以考虑。

这个分子以及其他同样分子的詳細討論将在下章中进行。在这些討論中我們需要提出一个联系这类具有重鍵共振的鍵长及其

键数的方程；这种共振可称之为单键：叁键共振^[33]。

用于单键：双键共振的 7-3 式，是在考虑了相当于结构 A—B 和 A=B 的两个位能函数的基础上导出的。按照同样的方法，我们可以就相应于结构 A—B、A=B、A=B 和 A=B (或者 A—B、A=B、A=B 和 A=B) 的四个二次位能函数 $\frac{1}{2} k_i (D - D_i)^2$ 求和，来导出相应于这四个结构的方程；这里 D_i 表示键长， k_i 表示弹力常数 k_1 、 k_2 、 k_2 和 k_3 。根据 Badger 法则(见 7-4 节)和 7-5 节的讨论我们取 $k_1:k_2:k_3$ 的比值为 1:2:4。据此，并假定四个结构的权重反映出位于 XY 和 XZ 平面上的键能进行独立的共振，我们得出如下的方程^[34]：

$$D - D_2 = \frac{(3-n)^2(D_1 - D_2) - 4(n-1)^2(D_2 - D_3)}{(n+1)^2} \quad (7-6)$$

取 $D_1 - D_2 = 0.18$ 埃或 0.21 埃， $D_2 - D_3 = 0.09$ 埃或 0.12 埃 (在大多数应用的情况下，这样不同的数值就足够好了)，根据上式所算得的 $D - D_1$ 、 $D - D_2$ 和 $D - D_3$ 的各种数值列于表 7-12 中。

表 7-12 单键：叁键共振时的键长

n	$D - D_1^a$	$D - D_1^b$	n	$D - D_2^a$	$D - D_2^b$	n	$D - D_3^a$	$D - D_3^b$
1.00	0.000 埃	0.000 埃	1.35	0.080 埃	0.108 埃	2.4	0.034 埃	0.045 埃
1.05	-0.018	-0.024	1.40	0.068	0.091	2.6	0.021	0.028
1.10	-0.035	-0.047	1.45	0.060	0.080	2.8	0.010	0.013
1.15	-0.050	-0.067	1.50	0.050	0.067	3.0	0.000	0.000
1.20	-0.063	-0.084	1.60	0.032	0.043			
1.25	-0.076	-0.101	1.70	0.017	0.023			
1.30	-0.088	-0.117	1.80	0.004	0.005			
1.35	-0.099	-0.132	1.90	-0.008	-0.011			
			2.00	-0.020	-0.027			
			2.10	-0.030	-0.040			
			2.20	-0.039	-0.052			
			2.30	-0.048	-0.064			
			2.40	-0.056	-0.075			
			2.50	-0.063	-0.084			

a. 假定 $D_1 - D_2 = 0.18$ 埃， $D_2 - D_3 = 0.09$ 埃。

b. 假定 $D_1 - D_2 = 0.24$ 埃， $D_2 - D_3 = 0.12$ 埃。

可以看出,当鍵数 $n=2$ 时,鍵距約比双鍵小 0.02 埃或 0.03 埃;这个减少可归因于額外的共振稳定作用。表 7-12 的应用将在以后各章中举例說明。

7-8 鍵的等效性或非等效性的条件

經常遇到这样的情况,那就是对一个分子或晶体所能写出的最合理的价鍵結構并不象已知的或推想的原子核排列那么对称。在这种情况下,一定存在另一个价鍵結構,它和第一个結構等效,所差的仅在于鍵的分布(或者另有几个等效結構)。苯就是一个例子。这个分子的最稳定价鍵結構是两个 Kekulé 結構。另一个例子是二氧化硫,这里可写出如下的合理結構

許多其他的属于这种类型的分子将在下面各章討論。

讓我們来考虑 A_2B 这样的分子;这里可以写出如下的两个等效結構: $A-B-A$ (I) 和 $A-B-A$ (II), 每个結構各含有两个鍵,其中一个比另一个强。現在我們要問,分子中的这两个 A 原子是否可认为是等效的,这个分子中是否有两种不同的 $A-B$ 鍵长。

这个問題需要詳細的討論。量子力学原理要求:經過長時間观察的孤立分子的基态具有这样一种共振結構,那就是等效的結構 I 和 II 作出一样多的貢獻。这个共振作用的解釋依共振能的大小而定。假如共振能很大,就不能設計实验来鉴别結構 I 和 II。共振頻率等于共振能除以 Planck 常数 h ,因而要对結構 I 和 II 进行鉴别,所需的最短实验時間就等于 h 除以共振能。对于象苯和二氧化硫这样的在各个价鍵結構之間的共振,共振能是如此之大,这个時間仅 10^{-15} 秒左右,所以共振作用将使各鍵完全等效,鍵长也只能有一个数值。

另一方面,假如共振积分很小,則可以方便地把这个物质看成是含有互变异构或异构的分子,各异构体的电子結構基本上可以用單純的 I 或 II 来表示。共振与互变异构間的关系以及互变异构和异构之間的區別将在本书最后一章中加以討論。

我們可以方便地用共振頻率和核运动頻率的比值来在共振(即分子在几个不同价鍵結構之間的共振)和互变异构間画一条粗略界綫。如果共振頻率远大于核的振动頻率,則分子就可用共振結構{A—B—A、A—B—A}表示,而分子中的两个鍵将是等效的;但当共振頻率远小于核的振动頻率时,則在某一段時間內两个 A 原子将在相对于 B 是不等效的平衡位置附近振动,而在另一段時間內又将互換它們的平衡位置。

把 B 和与其相連的两个原子間的作用力考虑进去,可以使討論更加明确些。設單純的結構 I 相应于一个原子(譬如說分子 A'—B—A 中的 A')的平衡位置較原子 A 更加接近于 B 的位能函数,而結構 II 則是 A 較 A' 更接近于 B 的情况(A 和 A' 可以真是两个同位素原子,因而在实质上可能区别的)。如果共振能較小,則这个分子将有一段时间按相应于 A'—B 距离較短而 B—A 距离較长的方式振动,另一段時間又在新的平衡位置附近即按 B—A 較 A'—B 为小的方式振动。这便相当于互变异构現象。但是如果共振能足够大,則核振动的位能函数将有所改变,对每个 A 原子都存在着单一的极小点,而且 A 和 A' 两个原子将以等效的样式在对 B 为等距离的平衡位置附近振动,因而分子中的两个鍵就是等效的。要实现这种情况所需的共振积分的大小,在許多因素中主要取决于各不同結構的平衡构型的差别。例如在苯中,相应于两个 Kekulé 結構(其中 C—C=1.54 埃, C=C=1.33 埃)的碳核构型都要求碳原子位于离开实际位置(这里 C—C=1.39 埃)約 0.1 埃的位置上。这个距离(0.1 埃)比一般的核振动幅度(約 0.2 埃)为小,所以随着核的每一次振动,分子都将經過各个 Kekulé 結構所特有的构型。另一方面,当各个稳定构型彼此間差别很大时,就可能期望有互变异构現象,例如复杂分子的 D 和 L 构型就是如此。

多年以前, Braune 和 Pinnow^[25]报导过 UF₆ 和 WF₆(可能还有 MoF₆)的結構都具有斜方对称性,三对 M—F 距离的比值为 1:1.12:1.22。当时不能从理論上論定这种結構是不正确的;中心

原子也許可能有形成三对种类不同的鍵的傾向，而且三个相应結構間的共振能小到足以使位能函数不至从各原有結構的位能函数改变过来。但是这似乎是不可能的；Schomaker 和 Glauber^[36]也发现 Braune 等的电子衍射研究，因为不适用电子散射的 Born 理論給出了錯誤的結果；实际上这些結構都是八面体型的，六个鍵是等效的。

不能由于上面的說法而对五氯化磷中朝向两极的和赤道平面的 P—Cl 鍵具有不同鍵长的情況加以怀疑，因而即使距离相等，这些方向在几何上也是不等效的。

7-9 四面体型和八面体型共价半徑

四面体型半徑 在具有和金剛石、閃鋅矿和纤维鋅矿一样原子排列(图 7-4、7-5 和 7-6)的晶体中，每个原子是四面体型地被四个其他原子所环绕。如果这些原子是第四族元素或者这两种元素相对于第四族作对称的安排，則价电子的数目就恰好允許在每个原子及其四个相邻原子間形成四面体型的共价鍵。C、Si、Ge 和 Sn 等具有和金剛石一样的排列；表 7-14 列出了具有和閃鋅矿或

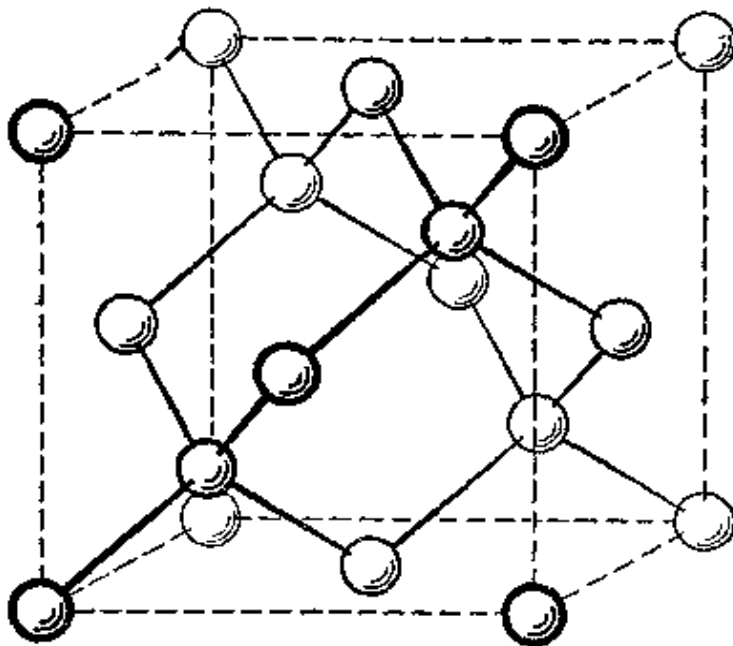


图 7-4 金剛石晶体中碳原子的排列。每个原子有四个相邻原子，它們排列在以它为中心的正四面体的頂点上

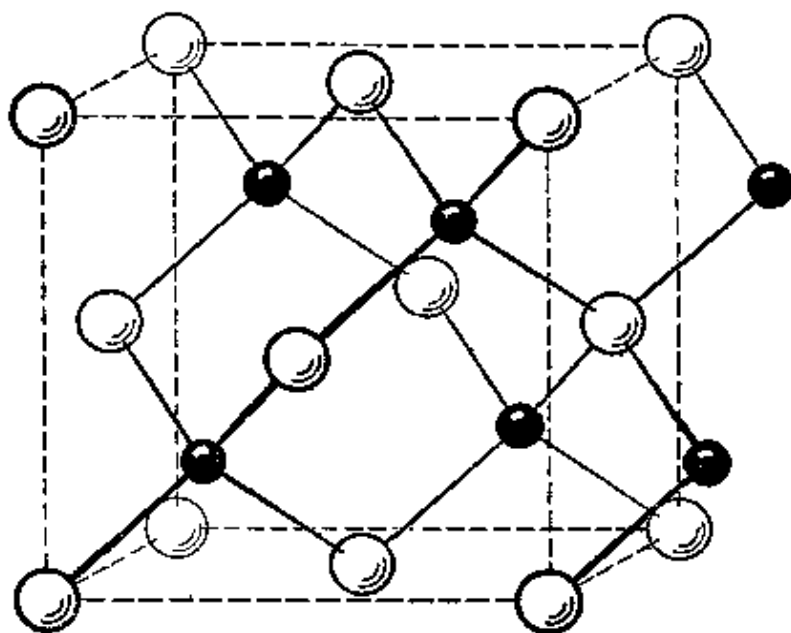


图 7-5 硫化锌的立方晶型即闪锌矿中锌原子(小圆圈)和硫原子(大圆圈)的排列

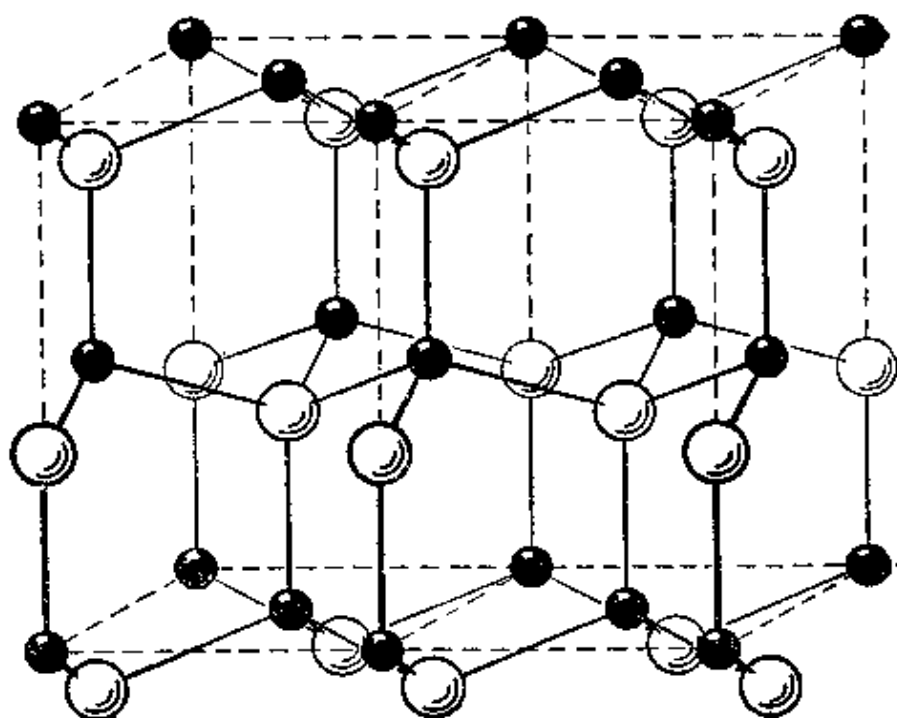


图 7-6 硫化锌的六方晶型即纤维锌矿中锌原子(小圆圈)和硫原子(大圆圈)的排列。由虚线画出轮廓的单元是各边互成直角的斜方型六方单元;在基底平面上两边边长的比值为 $\sqrt{3}:1$, 相当于六方型六方单元中的 120° 角

纤维鋅矿一样原子排列(或者两者同时都存在)的化合物。

在所有这些晶体中,可能所有的鍵都是具有一些离子性的共价鍵。例如在 ZnS 中,极端的共价結構



使得鋅和硫两种原子上分別有 2^- 和 2^+ 的式电荷。这样就有可能在这种晶体以及其他具有同样結構的晶体中,这些鍵有足够的离子性使得各个原子的实际电荷接近于零;对 ZnS 来說,这大約需要 50% 的离子性。

表 7-13 四面体型共价半徑

	Be	B	C	N	O	F
	1.06	0.88	0.77	0.70	0.66	0.64
	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	1.40	1.26	1.17	1.10	1.04	0.99
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
1.35	1.31	1.26	1.22	1.18	1.14	1.11
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
1.52	1.48	1.44	1.40	1.36	1.32	1.28
	Hg					
	1.48					

适用于这类晶体的一組四面体型共价半徑的数值^[37],列于表 7-13 中,并示于图 7-7。这些数值得自这种四面体型晶体以及其他类型晶体的原子間距离的观测值;在最后一类型的晶体中,所考虑的原子的四面体型地圍繞着的相邻原子形成了四个共价鍵。例如在黄铁矿 FeS_2 中,每个硫原子为三个鉄原子和一个硫原子四面体型地所圍繞着,并且基本上都形成共价鍵(图 7-8);这物质是二硫化氢 H_2S_2 的衍生物。根据磁性测定証明这里的 $Fe-S$ 鍵基本上是共价型的;这个物质仅有微弱的順磁性,相当于亚鉄离子形成了

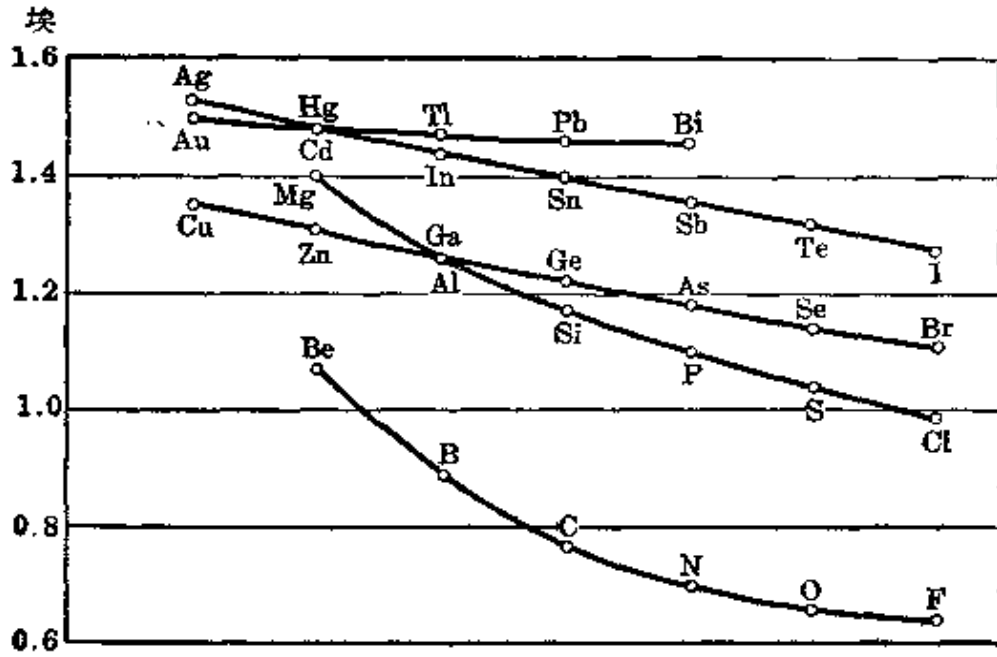


图 7-7 各原子序列的四面体型共价半徑数值

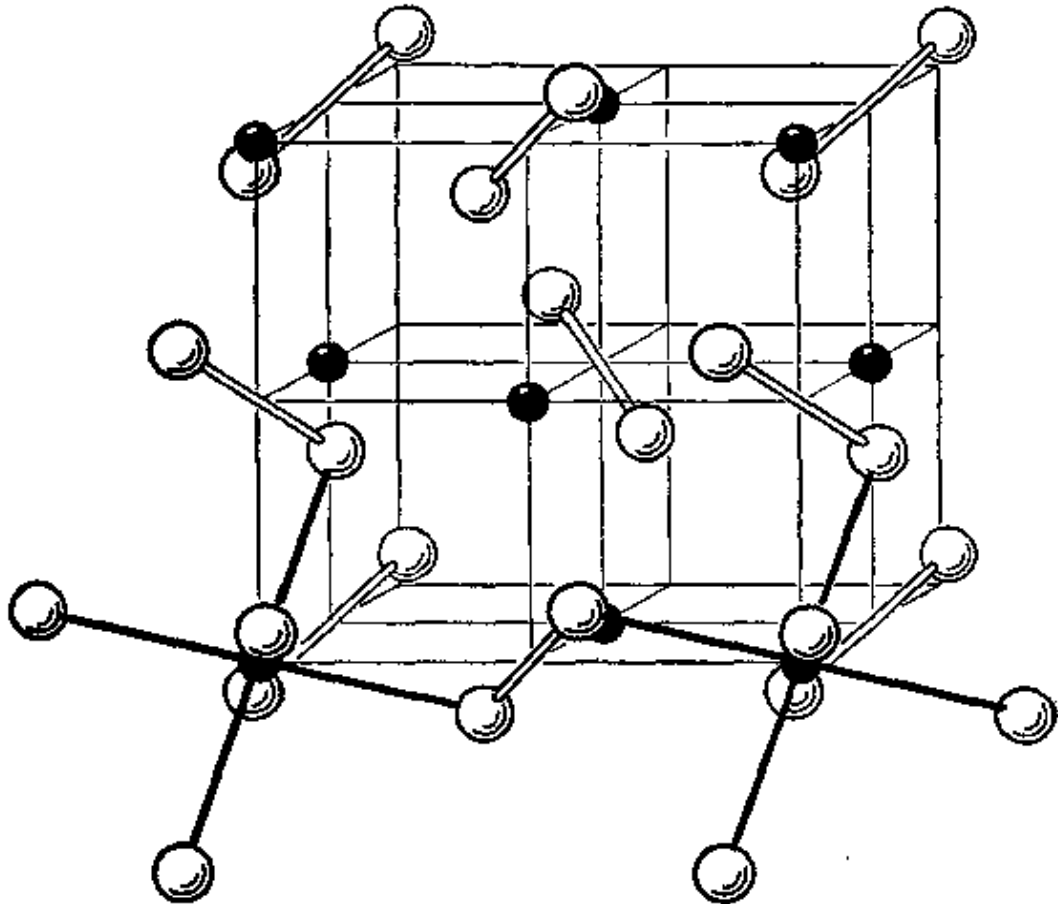


图 7-8 在黄铁矿 FeS_2 立方晶体中鉄原子(小圓圈)和硫原子(大圓圈)的排列。每个鉄原子被六个硫原子八面体型地圍繞着，而每个硫原子則被一个硫原子和三个鉄原子四面体型地圍繞着

八面体型的 $3d^2 4s 4p^3$ 键 ($\mu=0$) 而不是离子型键 ($\mu=4.90$)。在这个晶体中硫-硫间的距离是 2.09 埃, 与表中的数值 2.08 埃符合得很好。

从表 7-14 看来, 四面体型半径之和与原子間距离的观测值非常符合(当然应该指出, 在推导四面体型半径数值时用到这些实验值), 平均偏差是 0.01 埃。CuF、BeO、AlN 和 SiC 的观测键长显著小于其半径之和, 这种差异无多大疑义地反映出部分离子性。半径值的选定使得在其他情况下不用加上这样的校正。

表 7-14 在 B3 和 B4 晶体中, 原子間距离观测值和四面体型半径之和的比较

AlN	1.96	AlP	2.36	AlAs	2.44	AlSb	2.62
B4	1.90	B3	2.36	B3	2.44	B3	2.64
GaN	1.96	GaP	2.36	GaAs	2.44	GaSb	2.62
B4	1.95	B3	2.36	B3	2.44	B3	2.63
InN	2.14	InP	2.54	InAs	2.62	InSb	2.80
B4	2.15	B3	2.54	B3	2.62	B3	2.80
BeO	1.72	BeS	2.10	BeSe	2.20	BeTe	2.38
B4	1.65	B3	2.10	B3	2.20	B3	2.41
ZnO	1.97	ZnS	2.35	ZnSe	2.45	ZnTe	2.63
B4	1.97	B3, B4	2.35	B3	2.45	B3	2.63
		CdS	2.52	CdSe	2.62	CdTe	2.80
		B3, B4	2.53	B3, B4	2.63	B3	2.80
		HgS	2.52	HgSe			

和正常共价化合物中键轨道性质的差别所造成的。

八面体型半径 在黄铁矿(图 7-8)中,每个铁原子被六个硫原子所围绕,它们位于基本上是正八面体的各个顶点上,相当于铁形成了 $3d^24s4p^3$ 型的键。铁-硫间距离为 2.27 埃,从它减去硫的四面体型半径 1.04 埃,即得两价铁的 d^2sp^3 八面体型共价半径值是 1.23 埃(表 7-15)。

表 7-15 八面体型共价半径

Fe(II)	1.23 埃	Ru(II)	1.33 埃	Os(II)	1.33 埃
Co(III)	1.22	Rh(III)	1.32	Ir(III)	1.32
Ni(IV)	1.21	Pd(IV)	1.31	Pt(IV)	1.31
Co(II)	1.32			Au(IV)	1.40
Ni(III)	1.30				
Ni(II)	1.39				
Fe(IV)	1.20				

从表 7-16 所列的具有黄铁矿结构或与其密切相关的结构(白铁矿或砷黄铁矿型的结构)的其他晶体的类似数据可以获得其他一些过渡元素的八面体型半径。元素 Fe(II) 和 Co(III) 在所示的氧化状态下是等电子的;有趣的是它们的半径值极少差异,原子序虽增加一单位而半径只减少 0.01 埃。同样在 Ru(II)、Rh(III)、Pd(IV) 和 Os(II)、Ir(III)、Pt(IV) 这两个序列中,半径值也只有极小的减低,而且这两个序列表现出相同的数值。

对所有这些原子来说,电子的数目都恰好使全部稳定轨道被未共享对所占有或者被用来成键。在 CoS_2 、 CoSe_2 、 NiAsS 和 AuSb_2 中,原子 Co(II)、Ni(III) 和 Au(IV) 中所含电子都是在所成的键占去了 d^2sp^3 轨道之后能够填满余下的三个 $3d$ 轨道(在 Au 的情况下则是 $5d$) 还要多余一个电子的。现在还不知道这个多余的电子到底是被推出到外层轨道($4d$) 上面,还是这些键撤出一些 $3d$ 轨道让给这个电子,实现某种妥协。这个多余的电子的影响是使得这些原子的八面体型共价半径增加 0.09 或 0.10 埃。Ni(II)

中的两个多余的电子使得其半徑的总增长为上述的两倍, 即 0.18 埃。

表 7-16 黄铁矿型晶体中的原子間距离

物 质	M-X 的 距离	M 的 半徑	物 质	M-X 的 距离	M 的 半徑
FeS ₂	2.27	1.23	PtP ₂	2.38	1.28
CoAsS	2.40	1.24	PtAs ₂	2.49	1.31
	2.26	1.24	PtSb ₂	2.67	1.31
RuS ₂	2.35	1.31	CoS ₂	2.37	1.33
RuSe ₂	2.48	1.34	CoSe ₂	2.45	1.31
RuTe ₂	2.64	1.32	NiAsS	2.48	1.30
PdAs ₂	2.49	1.31		2.34	1.30
	PdSb ₂	2.67	1.31	NiS ₂	2.42
OsS ₂	2.37	1.33	NiSe ₂	2.53	1.39
OsSe ₂	2.48	1.34	AuSb ₂	2.76	1.40
OsTe ₂	2.65	1.33			
			FeP ₂	2.27	1.17
			FeAs ₂	2.36	1.18
			FeSb ₂	2.60	1.24

另一方面, 有如所預期的那样, 缺少电子的情况却对半徑产生很小的影响。Fe(IV)的半徑值約为 1.20 埃, 只比 Fe(II)的略小一点。由 K₂OsCl₆ 中 Os—Cl 鍵的鍵长 2.36 埃和 K₂OsBr₆ 中 Os—Br 鍵的鍵长^[38]2.51 埃分別得出四价鐵的八面体型半徑都是 1.37 埃; 而由 K₂OsO₂Cl₄ 中 Os—Cl 鍵的 2.28 埃^[39]得知六价鐵的八面体型半徑則为 1.29 埃。它們和两价鐵的半徑之差均在 0.04 埃之內。

表中的八面体型半徑也可用于象 [PtCl₆]²⁻ 一样的絡离子。Pt(IV)—Cl 的半徑之和是 2.30 埃, 許多氯鉑酸盐給出的实验值則是从 2.26 埃到 2.35 埃。八面体型半徑也可用于四价鈾和鈾的

硫化物、硒化物和碲化物(PdS_2 等)中;这些晶体都具有碘化镉结晶结构,其中成层的 MX_6 八面体在堆积时做到每个 X 为三个八面体型络合物所共有。对于这些物质,报导的键长和半径之和间的平均偏差约为 0.02 埃。

但是对于碘化亚铁,观测的原子间距离是 2.88 埃,远大于其半径之和 2.56 埃。这表示在这个八面体型络合物(这个晶体也具有碘化镉结构)中的键并不是 d^2sp^3 型的共价键,所观察到的顺磁性 ($\mu=5.4$) 也支持这里的键基本上属于离子型的结论。在所有的锰、铁、钴和镍的卤化物中,磁性数据和原子间距离都同样地指明,这里的键基本上也是离子性的。

从象 $[\text{SnCl}_6]^{--}$ 、 $[\text{PbBr}_6]^{--}$ 和 $[\text{SeBr}_6]^{--}$ 等那样的络离子以及象 TiS_2 那样具有碘化镉结构的晶体中的原子间距离的观测值得出了如表 7-17 所列的八面体型半径。这些都不是使用价层里面一层的 d 轨道来形成 d^2sp^3 键,而是使用价层本身的不稳定的 d 轨道来形成的 sp^3d^2 轨道。

表 7-17 另一些八面体型半径

Ti(IV)	1.36 埃	Sn(IV)	1.45 埃	Se(IV)	1.40 埃
Zr(IV)	1.48	Pb(IV)	1.50	Te(IV)	1.52

对于 Sn(IV) 和 Pb(IV),这些半径是相应的四面体型 sp^3 半径的 1.03 倍。

在 $[\text{SeBr}_6]^{--}$ 离子中的 Se(IV) 有一对占据 $4s$ 轨道的未共享电子,因而不能再用来形成 $4s4p^34d^2$ 键。J. Y. Beach 博士曾经向我提出这样的想法,那就是在这里成键的 s 轨道的作用是由 $5s$ 轨道来担当,因为这些键是 $4p^34d^25s$ 键;根据这种观点,这个半径的数值之大(比硒的四面体型半径大 23%)自在意料之中。Te(IV) 也被证明有类似的效应。

在象 $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ 这样的分子中,价层中的未共享电子对占有 $4s$ 轨道,因而在决定分子的构型时起着重要的作用;As—C 键是 p 型键(可能还有少量 s 性),彼此间的角为 100° ;但是在 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$

中,因为 $2s$ 轨道还没有被未共享电子对所占有,形成的 sp^2 型鍵将是共面的。从立体化学的角度來說,在这类分子中的未共享 s 电子对,不能算是“惰性的电子对”^[40]。另一方面, $[\text{SeBr}_6]^{2-}$ 中硒的 $4s$ 电子对則真是惰性的,因为这时为了成鍵 $5s$ 轨道代替了 $4s$ 轨道,因而絡合物的构型(但并非其大小)就和沒有这对惰性电子时完全一样。化合物 $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$ 和 Rb_2SbBr_6 为这种行为提供了一个显著的例子。被观测到的这些物质的抗磁性^[41]指明只能含有一个未配对电子的 $[\text{SbBr}_6]^{2-}$ 离子并不存在;但是从 X 射线研究却又发现这些晶体的結構类似于氯鉍酸鉀。因而这些物质含有两种八面体型絡离子 $[\text{SbBr}_6]^-$ 和 $[\text{SbBr}_6]^{2-}$,前者具有 $5s5p^35d^2$ 型的鍵,后者則含有一个惰性的 $5s$ 电子对,也形成了 $5p^35d^26s$ 型的鍵。

可能 $[\text{Bi}(\text{SON})_6]^{3-}$ 离子是一个确实含有一对惰性电子的八面体型絡离子。 SeCl_4 、 $[\text{AsCl}_4]^-$ 以及一些类似的分子和絡合物的构型仍未測定;設法了解一下它們的外层未共享电子对在立体化学上是否惰性,将是很有意思的。

其他的共价半徑 正两价的鎳、鈰和鉍以及正三价的金都可和其他相連接的原子形成四个共面的 dsp^2 型鍵,它們指向正方形的各个頂点。考察原子間距离的实测值时发现,原子的正方形 dsp^2 型半徑和表 7-15 中所列的八面体型 d^2sp^3 半徑具有相同数值,这可从下面的比較看出。

物 质	距离的观测值	半徑之和
$\text{PdO}^{[42]}$	2.00 埃	1.98 埃
$\text{PdS}^{[43]}$	2.26、2.29、2.34、2.43	2.36
$\text{PdCl}_2^{[44]}$	2.31	2.31
K_2PdCl_4	2.29	2.31
$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$	2.35	2.31
PtS	2.32	2.36
K_2PtCl_4	2.31	2.31
丁二酮肟鎳 ^[45]	1.87、1.90	1.91

正两价的铜常形成四个指向正方形顶点的强键。与观测的原子间距离相应的半径值为 1.28 埃，约比正方形络合镍(II)的大 0.08 埃；这个增加是因为存在着多余的电子，这个电子可能占有具某些 $3d$ 性的轨道。原子间距离的观测值有 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[46] 中 $\text{Cu}-\text{Cl}$ 为 2.275 埃和 $\text{Cu}-\text{O}$ 为 1.925 埃以及双乙酰丙酮合铜中的 $\text{Cu}-\text{O}$ 为 1.95 埃^[47]，可作为例子。

在辉钼矿和辉钨矿中，金属原子为六个硫原子所围绕，这些硫原子位于轴长比值等于 1:1 的正三方柱的六个顶点上(图 5-14)^[45]。从观测的原子间距离得到三方柱型的半径值在 Mo(IV) 是 1.37 埃，在 W(IV) 是 1.44 埃。

$\text{K}_4\text{Mo(CN)}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 $\text{Mo}-\text{C}$ 的平均键长是 2.15 埃^[49]，这相当于 Mo(IV) 的八共价半径是 1.38 埃。这个数值与三方柱型半径值极其接近，指明这两种配位形式的键合轨道是近于相同的。

在 Cu_2O 和 Ag_2O 晶体(图 7-9)中，每个氧原子为四个金属原子

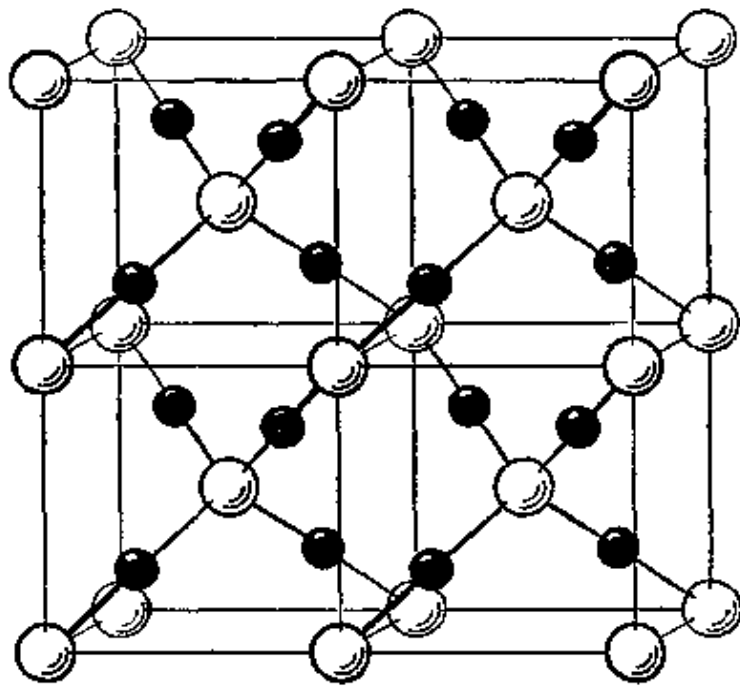


图 7-9 在赤铜矿 Cu_2O 立方晶体中铜原子(小圆圈)和氧原子(大圆圈)的排列情况。每个氧原子为四个铜原子四面体型地围绕。每个铜原子则线型地与两个氧原子相联接。注意这里的键联把原子联成无限大小的网架，而这些网架只是相互穿插而不是联结起来。

于四面体型地圍繞着，每个金属原子是位于两个氧原子联綫的中点，可能是形成两个 sp 型的共价鍵^[50]。从这些晶体中的原子間距离导出 Cu(I) 的半徑值是 1.18 埃，Ag(I) 是 1.39 埃，它們比相应的四面体型半徑各小 0.17 埃和 0.13 埃。由綫型分子 H_2CHgCl 和 H_2CHgBr 的微波譜^[51] 分別得出 C—Hg = 2.061 埃和 Hg—Cl = 2.282 埃；C—Hg = 2.074 埃和 Hg—Br = 2.406 埃。相应的二共价 Hg(II) 的半徑值分別是 1.29、1.29、1.30 和 1.27 埃，平均为 1.29 埃，即比其四面体型半徑小 0.19 埃。

关于双原子氫化物中原子間距离将在 7-11 节中加以討論。

錳的反常半徑 在制訂共价半徑表时曾經指出^[52]，具有黄鉄矿結構的褐硫錳矿 MnS_2 中，錳-硫鍵意外地长。这个錳-硫鍵的长度已經得到証实^[53]；并且用 X 射綫研究具有黄鉄矿結構的二硒化錳和二碲化錳^[54]，也同样得出略为大些的原子間距离。所得的数值是：Mn—S 为 2.59 埃，Mn—Se 为 2.70 埃，Mn—Te 为 2.90 埃，即相当于二价錳的八面体型半徑是 1.55、1.56 和 1.58 埃；但是由表 7-15 的数值外推一价錳的 d^2sp^3 型半徑是 1.24 埃，它和二价錳的差別應該不大于 0.01 或 0.02 埃。

应用鍵型的磁性判据可能找出这个难题的解答。Elliott 曾經証明，就褐硫錳矿來說，用 Weiss-Curie 方程来解釋一些可能找到的磁性数据，可以推出錳的磁矩为 6.1 Bohr 磁子，这和 d^2sp^3 鍵的預期值 1.73 相去太远，但接近于离子型鍵的 5.92，从而指明这个晶体的电子結構和黄鉄矿的完全不同，据推想二硒和二碲化物也是如此。錳和其周圍原子間的鍵并不必是极端离子型的；可能存在着与 $4s4p^34d^2$ 型共价鍵的共振，这样的共价鍵也具有同样的磁学性质。

这些錳化合物中的硒-硒和碲-碲間距离的观测值为这种結構解釋提供了进一步的証明。这些非金属原子的半徑是接近于正常共价半徑而不是更接近于四面体型半徑，这指明这些原子并不形成四面体型共价鍵：

	$\frac{X-X}{2}$ 的长度	四面体型半径	正常共价半径
硫	1.04 埃	1.04 埃	1.04 埃
硒	1.19	1.14	1.17
碲	1.37	1.32	1.37

7-10 分数键的原子间距离

早些时候在讨论金属的原子间距离时，曾对于键数小于1的键、亦即分数键的原子间距离提出如下的方程^[55]：

$$D(n) = D(1) - 0.60 \log n \quad (7-7)$$

这里 $D(n)$ 是键数为 n (小于1) 的键长， $D(1)$ 则是同类型的(即使用同样的键轨道的)单键键长。

这个方程是用下述方法制订出来的。在7-6节中曾经指出，在 $n'=1, 2, 3$ 的范围内，键级 n' 与键长间的关系式是 $D(n') = D(1) - 0.71 \log n'$ 。此式也可用于 n' 值小于1的情况中；例如对键级为 $1/2$ 的键，由此式所给出的键长要比单键的大0.21埃。

正如7-6节中所论述的那样， n' 和 n 之间的关系是使具有给定键数为 n 的键比具有相同的 n' 值的键要略为短些(但 $n'=1, 2$ 和 3 时除外，因为此时 n 和 n' 是一致的)，这是由于共振能的稳定作用。使用7-7式时就考虑了这种缩短的效应，其中是用系数0.60代替了7-5式中的0.71。

应用7-7式可以有效地从金属元素的原子间距离观测值订出一组金属半径值；用这些半径又可以进而讨论金属间化合物的结构(第11章)。这些方面都对(7-7)式给予了支持。

我们可选取已在第五章和7-9节中所讨论过的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体作为应用7-7式的例子。在这个晶体中，铜原子形成指向正方形四个顶点上的四个强键，其中两个键以2.275埃的键长和氯原子相连，另两个键以1.925埃的键长和氧原子(在水分子中的)相连。这些键可作为单键看待，其中铜的键轨道在性质上接近于 dsp^2 型，但由于奇电子的竞争可能使它的 d 性少于25%。此外，铜原子还有另两个相靠近的氯原子。这样便完成一个粗略的正规配

位八面体。这两个原子和銅相距 2.95 埃,比单鍵距离大 0.67 埃,由 7-7 式得出的相应鍵数是 0.07。用銅的八面体型半徑 1.35 埃作类似的計算,得出其鍵数为 0.10。我們可以概括地說,这两个鍵是极弱的,在这个晶体中(以及在其他一些象 CuCl_2 和 $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体中,其中銅处于类似的环境)的銅原子是可以恰当地描述为正方四共价型的。

7-11 单鍵金属半徑的数值

在第十一章中将討論金属单质晶体中的实测原子間距离,并介紹如何从这里推导出一組单鍵金属半徑。表 7-18 給出了这些单鍵金属半徑的数值。它所指的是那些鍵軌道具有和在金属本身(将在第十一章中討論)中一样杂化性的共价单鍵。这些半徑和其他半徑(四面体型的,八面体型的)之間的关系可由通过这些数值的比較看出来。

表 7-18 单鍵金属半徑

Li	Be	B							
1.225	0.889	0.81							
Na	Mg	Al	Si						
1.572	1.364	1.248	1.178						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
2.025	1.736	1.439	1.324	1.224	1.176	1.171	1.165	1.162	1.154
	Cu	Zn	Ga	Ge					
	1.173	1.249	1.245	1.223					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
2.16	1.914	1.616	1.454	1.342	1.296	1.271	1.246	1.252	1.283
	Ag	Cd	In	Sn					
	1.339	1.413	1.497	1.399					
Os	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
2.35	1.981	1.690	1.442	1.343	1.304	1.283	1.260	1.265	1.295
	Au	Hg	Tl	Pb					
	1.336	1.440	1.549	1.538					

在以下各章将要使用这些单键金属半径。

有许多双原子氢化物的原子间距离，已经用光谱值方法加以测定了。氢原子不能形成重键，因而双原子氢化物的原子间距离和氢原子的共价半径（我们假定它是 0.300 埃）之差可作为氢化物分子中另一个原子的有效共价半径。在列出单键金属半径（表 7-18）的同时，表 7-19 又列出了基态 MH（气态）的这个差值。可以看到，大多数元素的 $D_e - 0.300$ 埃和 $R(1)$ 相差不大——其中有半数不超过 ± 0.020 埃。那些较大的差值，可能是由于杂化键轨道性质的改变（这将在第十一章讨论）所引起的。

表 7-19 在双原子氢化物 MH 分子中金属原子的有效半径

	Li	Be																	
$D_e - 0.300$	1.295	1.043	埃																
半径	1.225	0.889																	
	Na	Mg	Al																
	1.587	1.431	1.347																
	1.572	1.364	1.248																
	K	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn											
	1.944	1.702	1.431	1.176	1.243	1.175	1.163	1.295											
	2.025	1.736	1.171	1.165	1.157	1.154	1.173	1.249											
	Rb	Sr					Ag	Cd	In	Sn									
	2.067	1.846					1.317	1.462	1.538	1.485									
	2.16	1.914					(1.343)	1.413	1.497	1.399									
	Cs	Ba					Au	Hg	Tl	Pb									
	2.194	1.932					1.224	1.440	1.570	1.539									
	2.33	1.981					1.336	1.440	1.549	1.538									

有趣的是 MnH 中锰的有效半径和单键金属半径之差为 0.260 埃，这和锰的反常八面体型半径和 d^2sp^3 八面体型半径之差（7-9 节）差不多一样大。很可能在 MnH 中锰原子的 $3d$ 轨道全被电子所占有而键轨道只具有很少的 d 性。

7-12 原子的范德华半徑和非鍵合半徑

在电子結構为 $:\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}:$ 的氯分子中, 氯的共价半徑可以描述为粗略地表示从氯的原子核到和另一氯原子所共享的电子对之間的距离。在这个物质的晶体中, 分子借着范德华相互作用被吸引在一起, 并位于吸引力^[56]和原子間的特有斥力相互均衡的平衡位置上, 这样的斥力是由于原子的电子层相互渗透而产生的。讓我們把在这种范德华接触中两个氯原子間核間平衡距离的一半即相当于两个分子的相对位置的一半称为氯的范德华半徑。

可以料到范德华半徑比共价半徑大, 因为它包含原子間的两个电子对的相互作用, 而不是一个电子对。同时氯的范德华半徑应该大致等于它的离子半徑, 因为鍵合原子在其非鍵合方向上所呈現的面貌和离子 $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ 在所有方向上所呈現的面貌是一样的。

氯的离子半徑值为 1.81 埃(第十三章)。在 1,2,3,4,5,6-六

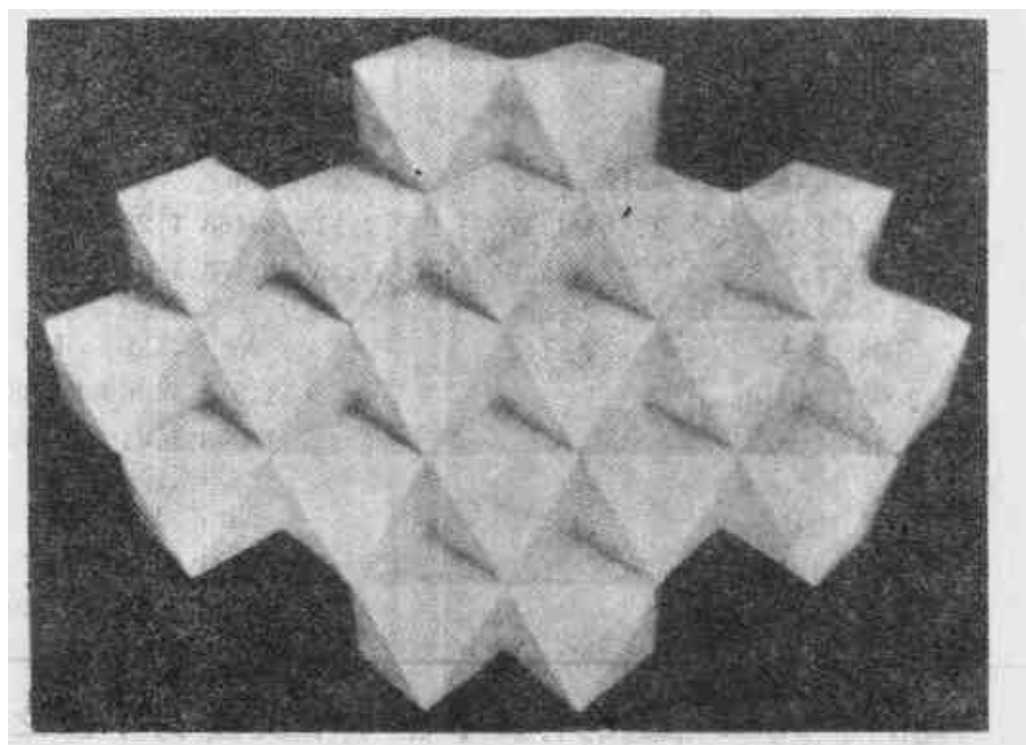


图 7-10 相当于組成为 MX_2 的八面体层。这里每个八面体的中心有一个 M 原子, 八面体的每一个頂点有一个 X 原子, 这个頂点又是三个八面体所共有的。这样的层可以看来是伸展到无限远的

氯环己烷的分子晶体中，曾测定其不同分子的氯原子间的距离为^[57] 3.60、3.77、3.82 埃；这些数值都接近于其离子半径的两倍。在许多其他的有机晶体和无机共价晶体中也证明有类似的符合。例如氯化镉是由每个氯原子为三个八面体所共有而聚结在一起的 CdCl_6 八面体层所组成（图 7-10 和 7-11）。各层之间仅借微弱的范德华力的维系而迭合起来（这晶体表现出明显的底面解理就是由这种层状结构所造成的结果）。不同层的氯原子间的距离为 3.76 埃，这比离子值 3.62 埃略为大些。在有着同样层状结构（图 7-12）的碘化镉中，不同层的碘原子间距离为 4.20 埃，比离子值 4.32 埃稍小一点。

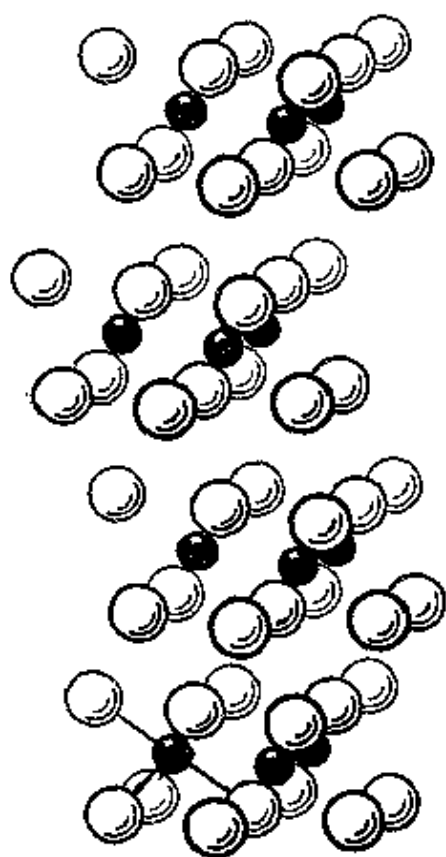


图 7-11 在氯化镉 CdCl_2 三方晶体中镉原子（小圆圈）和氯原子（大圆圈）的排列。各原子排列成如图 7-10 所示的八面体层。各层按图中所示的方式重迭着。在垂直的三次轴方向上每三层重复一次

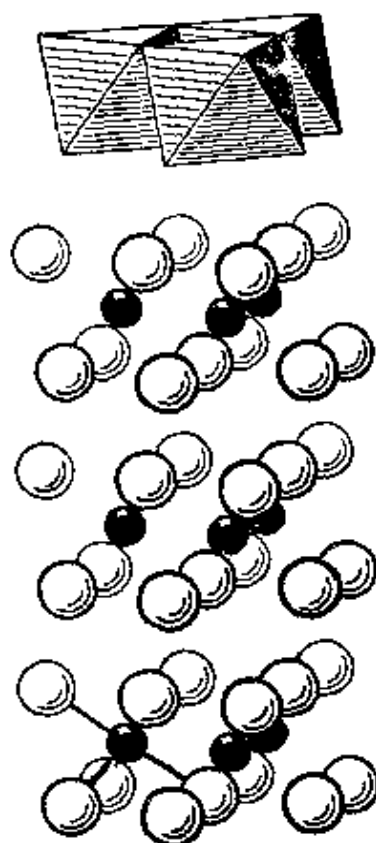


图 7-12 在碘化镉六方晶体中镉原子（小圆圈）和碘原子（大圆圈）的排列。各原子排成如图 7-10 所示的八面体层。各层的顺序与氯化镉的不同；每层直接位于下层之上

其他一些非金属元素也发现有与其离子半徑差不多相等的范德华半徑。例如硫在輝鉬矿的层状晶体中,各层之間的有效范德华半徑是 1.75 埃,这比离子半徑 1.85 埃稍为小些;这个减少可能是因为形成三个共价鍵的硫原子只有一个未共享电子对留来照顾范德华接触。

在晶体中,一个原子的有效范德华半徑的数值决定于把分子维系在一起的吸引力的强度以及与原子所成的共价鍵相对而言的接触方向(就象下面所要討論的那樣)。因此它的变动要比相应的共价半徑为大。表 7-20 給出非金属元素的离子半徑,可用作它們的范德华半徑。这些数据只列到最靠近的 0.05 埃,它們的可靠程度仅为 0.05 或 0.10 埃^[58]。对于氮族元素,則由少数可以找到的实验数据看来,其范德华半徑約比其离子半徑小了 0.2 埃左右,这便是表中所列的数值。

表 7-20 各原子的范德华半徑

		H	1.2 埃		
N	1.5 埃	O	1.40 埃	F	1.35 埃
P	1.9	S	1.85	Cl	1.80
As	2.0	Se	2.00	Br	1.93
Sb	2.2	Te	2.20	I	2.15

甲基 CH_3 的半徑是 2.0 埃。

芳香分子的厚度之半是 1.70 埃。

整个甲基的半徑可給定为 2.0 埃。例如在多聚乙醛^[59]中,每个甲基被其他分子的八个甲基所圍繞,其中两个的距离是 3.90 埃,四个是 4.03 埃,另两个是 4.11 埃;在六甲基苯^[60]中,分子之間的甲基-甲基相距在 4.0 和 4.1 埃之間。亚甲基 CH_2 也可給定和甲基的 2.0 埃相等的范德华半徑。下面所列的一些分子間相接触的距离証实了这个数值: 在对二氮陆圍对二酮^[61]中, $\text{CH}_2-\text{CH}_2 = 3.96$, $\text{CH}_2-\text{O} = 3.32$ 、 3.33 , $\text{CH}_2-\text{N} = 3.55$ 、 3.69 埃;在甘氨酸^[62]中, $\text{CH}_2-\text{OH}_2 = 4.05$, $\text{CH}_2-\text{O} = 3.38$ 、 3.52 埃;在許多其他的晶体中也有类似的数值。

Mack^[63]曾經着重指出，把氫原子的范德华給定为 1.29 埃左右，可以对甲基及其他烴基的大小作出滿意的解釋。在多聚乙醛、对二氮陆圓对二酮和甘氨酸中，氫的有效半徑变动于 1.06~1.34 埃之間。表 7-20 中所列出的是其平均值 1.2 埃。

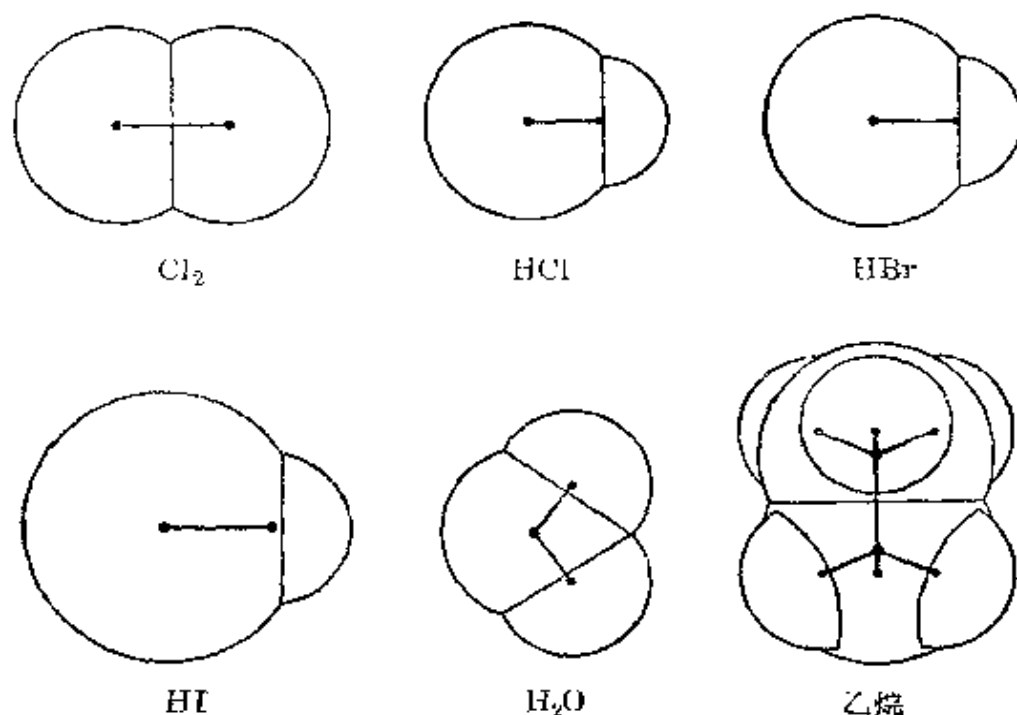


图 7-13 把原子表为半徑等于其范德华半徑的球体时
一些代表性分子的示意图

图 7-13、7-14、7-15 和 7-16 示意地表示范德华半徑在决定分子形状中的作用。

飽和烴晶体中分子間的距离可用这些半徑并考虑分子或基团旋轉的可能性来加以計算。对芳香分子还要引入另一个因素^[64]。在萘、四甲苯、六甲苯、1:14-苯胺双萘以及其他許多芳烴中都观察到这些分子中的双鍵伸展在环平面的上方和下方，因而环状分子具有 3.4 埃左右的有效厚度。在石墨的各层之間也发现有同样的数值。

值得注意的是表 7-20 中所載的范德华半徑比相应的单鍵共价半徑大 0.75~0.83 埃；在范德华半徑的可靠限度之内，可当做它們等于其单鍵共价半徑加上 0.80 埃。

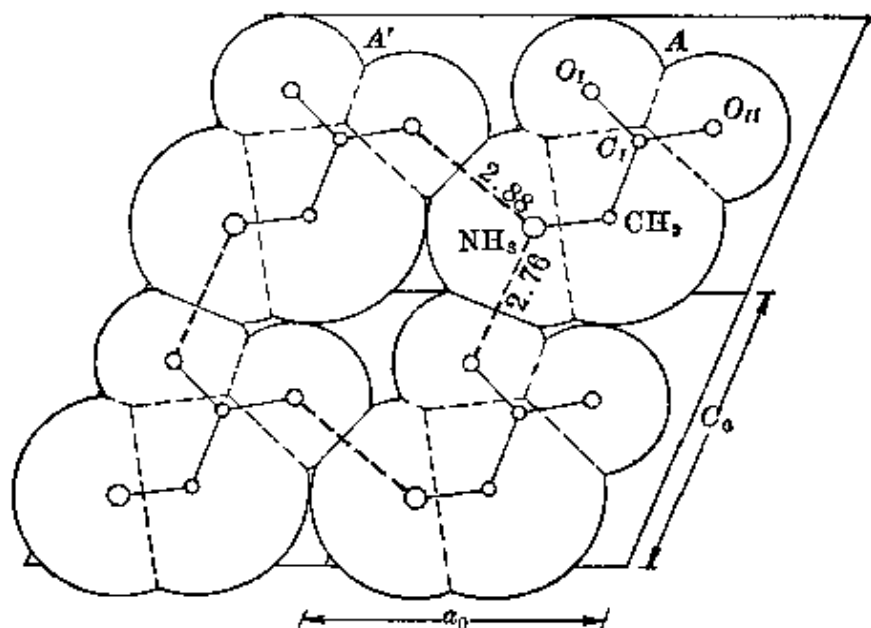


图 7-14 在甘氨酸晶体的结构中分子的排列情况。分子的堆积取决于各基团的范德华半径以及 $N-H \cdots O$ 型的氢键(见第十二章)

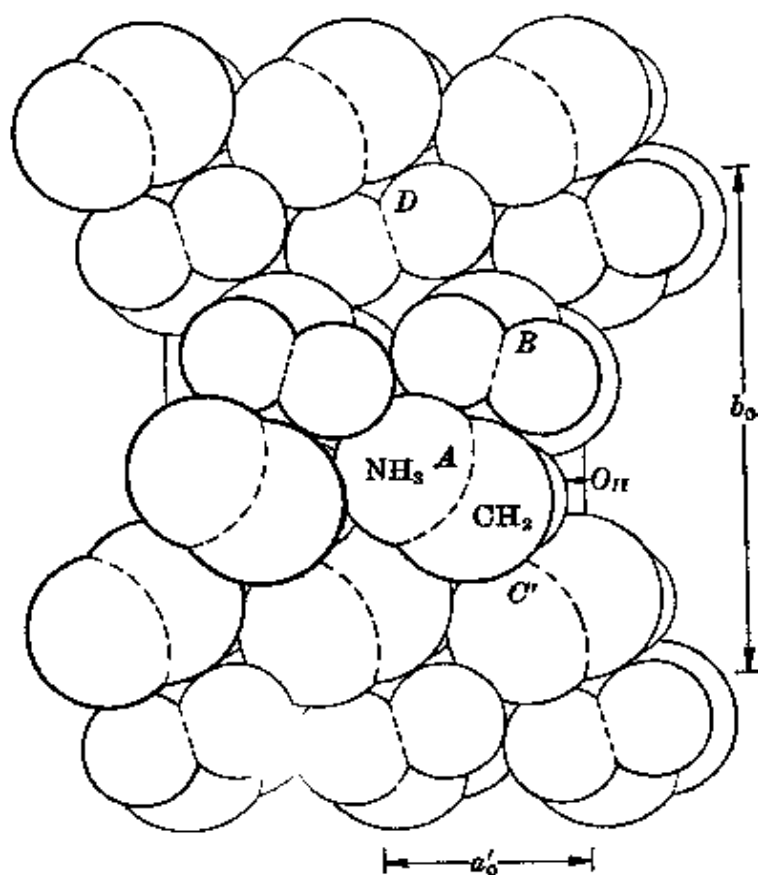


图 7-15 甘氨酸晶体的另一种堆积图象 (Albrecht 和 Corey)

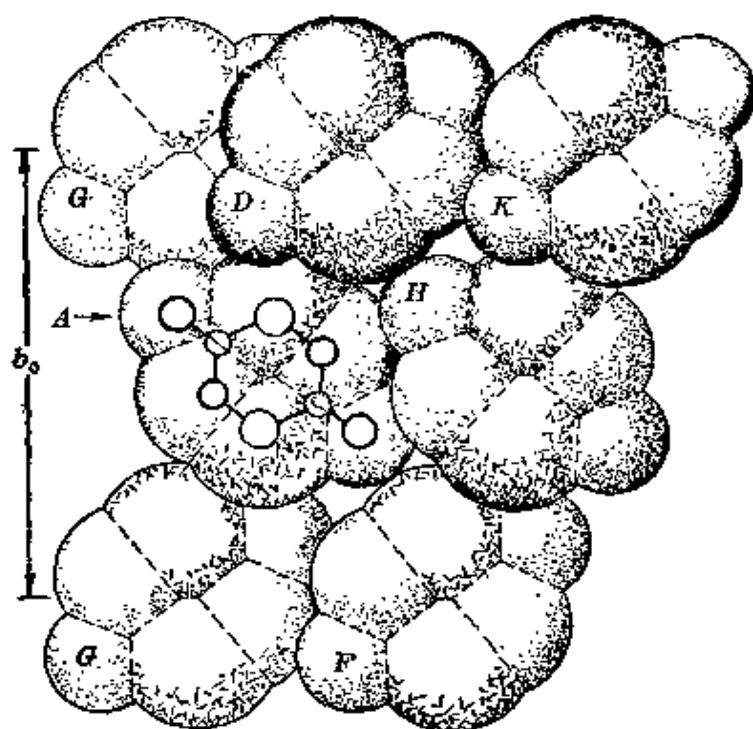


图 7-16 对二氯陆圆对二酞晶体的堆砌图 (Corey)

在离开共价键成键方向只有很小角度的方向上，原子的有效半径常比远离这个键向的各方向上的范德华半径为小。这可以从以下的事实很好地想象得到：例如决定氯离子 $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ 靠左方向大小的那个电子对，在氯甲烷 $\text{H}_3\text{C}:\ddot{\text{Cl}}:$ 中，由于键的形成被挤回去了，因此，键合于同一原子上的原子彼此间的距离要比范德华半径之和小得很多。在四氯化碳中，氯原子间仅相距 2.87 埃，但是这些物质的一些性质表明，这里并没有表现出相当于范德华直径为 3.6 埃时所应有的相斥作用及其所产生的巨大张力。即使在二氯甲烷和三氯甲烷中（这里可通过键角的增大来减少张力），氯-氯之间的距离也只有 2.92 埃。我们的结论是：在靠近成键方向（在 35° 以内）的方向上，原子的非键合半径约比范德华半径小 0.5 埃；形成共价单键的原子是可以当成一个在成键处被削小了的球体看待的。

参考文献和注

[1] 由各种方法得出的原子间距离值的可靠程度决定于方法的性质。由双原子分子光谱得出的数值通常精确到 0.001 埃以内；对于多原子分子，可靠性就要差些。

对于如甲基氨等中等复杂的分子,近年来已用微波谱法测定出許多精确的原子間距离(在0.001埃之内)。由气体分子电子衍射得出的数值随着研究工作的细致与否和分子的复杂程度而定,可能誤差从0.005到0.05埃或者更大。如果原子間距离是直接由晶胞的大小定出的(例如在金刚石中的情况),則晶体X射綫方法提供的数值可达0.001埃的精确度。但是一般來說,它还和从应用强度数据所算出的一些另外的参数有关。在这样情况下只有个别的测定才精确到0.005埃。在近年来所进行的一些细致的X射綫研究工作中,包含几个参数的X射綫晶体結構值的可能誤差在0.005埃左右;其他的則为0.05埃甚至更大些。由气体分子的X射綫衍射方法得出的数值仅可靠到0.1或0.2埃。原子間距离的数值表载于下列各书中: P. W. Allen and L. E. Sutton, *Acta Cryst.* **3**, 46 (1950); G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry* (“有机化学中的共振”) (John Wiley and Sons, New York, 1955) 和 Sutton, *Interatomic Distances*. 大多数关于晶体的数值是来自 *Strukturbericht* 第 I 到 VII 卷 (1913~1939) 以及 *Structure Reports* 第 8 卷和以后出版的各卷 (8-15, 194~1951), R. W. G. Wyckoff 的 *Crystal Structure* (“晶体結構”) (Interscience Publishers, New York 1948 年和以后) 也是一本有用的数据汇编。

[2] J. D. Dunitz and V. Schomaker, *J. Chem. Phys.* **20**, 1703 (1952).

[3] C. Wong, A. Berndt, and V. Schomaker, 在 Cal. Inst. Tech. 进行过而尚未发表的研究工作。

[4] 根据微波研究, C—O 键的键长曾报导为 1.427 ± 0.007 埃, 见 P. Venkateswarlu and W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **23**, 1200 (1955). 另一些数值来自旧的电子衍射和 X 射綫研究工作, 它們一般只可靠到 ± 0.02 埃。

[5] L. S. Bartell, L. O. Brockway, and R. H. Schwendeman, *J. Chem. Phys.* **23**, 1854 (1955).

[6] 在提出一組适用于各类晶体的粗略的原子半徑之后不久 (W. L. Bragg, *Phil. Mag.* **40**, 169 [1920]), 就認識到一个原子的有效半徑是与其結構以及环境有关, 特别是和它与相邻原子間所形成的键的性质有关。在 1920 年~1927 年間, Landé, Wasastjerna, Goldschmidt 和 Pauling 等提出一組完整的用于离子型分子和晶体的离子半徑值; 这些工作将在第十三章中討論。在 1926 年, M. L. Huggins (*Phys. Rev.* **28**, 1086 [1926]) 发表了一組适用于含有共价键的晶体的原子半徑。同年, V. M. Goldschmidt 发表了得自金属和共价非金属晶体的原子半徑值 (“Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente”, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I, Mat.-Naturv. Kl.*, 1926); 后来他将这些数值和另一些数据集成一張适用于金属和金属互化物的半徑数值表 (*Trans. Faraday Soc.* **25**, 253 [1929]; 見第十一章)。以后 L. Pauling 和 M. L. Huggins (*Z. Krist.* **87**, 205 [1934]) 考察了共价晶体的原子間距离, 从而制定出将在 7-9 节中給出和介紹的四面体型半徑、八面体型半徑和正方形半徑的数值表, 并根据当时所能找到的少数正常价键分子的数据将一些四面体型半徑值作了少許改变, 得出和表 7-2 相差极小的正常单键共价半徑值 (可同时参考 L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **18**, 293 [1937])。此后, 对气体分子的电子衍射和微波研究工作以及对分子晶体的进一步的 X 射綫研究工作, 为檢驗和修正半徑数值表提供了許多原子間距离数值。

[7] 在原来訂定共价半徑数值表时, 作了一个重要的假定, 那就是 S—S 单键距离是 2.18 埃, 正如在黄铁矿 FeS_2 和褐硫铁矿 MnS_2 中的一样。后来这个假定不但在 S_8 (晶体) 和 S_8 (气体) (表 7-3) 中得到验证; 而且在 S_8 (液体) 和 S_x (塑性硫) (S—S = 2.07 埃, 2.08 埃; N. S. Gingrich, *Phys. Rev.* **55**, 236 [1939]; *J. Chem. Phys.* **8**,

29 [1940]), H_2S_2 (S—S=2.05±0.02 埃) 和 $(CH_3)_2S_2$ (S—S=2.04±0.03 埃: D. P. Stevenson and J. Y. Beach, *J. A. C. S.* **60**, 2872 [1938])、 $(CH_3)_3S_2$ (2.04±0.02 埃: J. Donohue and V. Schomaker, *J. Chem. Phys.* **16**, 92 [1948]) 以及 $(CF_3)_2S_2$ 和 $(CF_3)_3S_2$ (2.06±0.02 埃: H. J. M. Bowen, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 444, 452, 463 [1954]) 中得到证实。

[8] 在许多其他物质例如六亚甲基四胺 (这里 C—N=1.47 埃) 中也有类似的符合: 本来可以复制出一个非常完备的数值表来表明这种符合的程度, 但由于篇幅的限制从略。

[9] L. O. Brockway, *J. A. C. S.* **60**, 1348 (1938).

[10] P. A. Giguère and V. Schomaker, *J. A. C. S.* **65**, 2025 (1943).

[11] V. Schomaker and D. P. Stevenson, *J. A. C. S.* **63**, 37 (1941).

[12] Bartell and Bonham, *loc. cit.* (T7-4).

[13] Gallaway and Barker, *loc. cit.* (T7-4). H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 697 (1939), 根据红外光谱得出 $1.331±0.005$ 埃, Allen and Plyler, *loc. cit.* (T7-4), 则报导为 $1.337±0.003$ 埃。在本书的第二版中, 曾引用 V. Schomaker 早些时候由电子衍射方法所得到的数值 $1.330±0.005$ 埃。

[14] G. Herzberg and J. W. T. Spinks, *Z. Physik* **91**, 386 (1934); Saksena, also Christensen *et al.*, both *loc. cit.* (T7-4).

[15] L. F. Thomas, E. I. Sherrard, and J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 619 (1955).

[16] A. A. Westenberg, J. H. Goldstein, and E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.* **17**, 1319 (1949).

[17] C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **23**, 2037 (1955).

[18] 参考文献见表 7-4 的脚注。

[19] Thomas *et al.*, *loc. cit.* [15]; M. D. Danford and R. J. Livingston, *J. A. C. S.* **77**, 2944 (1955).

[20] J. Sheridan and L. F. Thomas, *Nature* **174**, 798 (1954).

[21] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **2**, 128 (1934); **3**, 710 (1935).

[22] E. H. Eyster, *J. Chem. Phys.* **6**, 580 (1938).

[23] J. Waser and L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **18**, 747 (1950).

[24] Pauling, *loc. cit.* [6], L. Pauling, L. O. Brockway, and J. Y. Beach, *J. A. C. S.* **57**, 2705 (1935); Pauling and Brockway, *loc. cit.* (T7-1).

[25] 根据高分辨率的联合散射光谱: Stoicheff, *loc. cit.* (T7-4), 339. R. Wierl, *Ann. Physik* **8**, 521 (1931) 报导的数值是 1.390 和 $1.40±0.03$ 埃; L. Pauling 和 L. O. Brockway, (*J. Chem. Phys.* **2**, 867 [1934]) 报导为 $1.390±0.005$ 埃; V. Schomaker 和 L. Pauling, (*J. A. C. S.* **61**, 1769 [1939]) 报导为 1.393 埃。这些都是用电子衍射法测定的。

[26] J. Ovenend and H. W. Thompson, *J. Opt. Soc. Am.* **43**, 1065 (1953); Herzberg and Stoicheff, *loc. cit.* (T7-4); O. Bastiansen, 未发表的电子衍射研究 (1958).

[27] R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **11**, 654 (1958).

[28] B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **35**, 837 (1957); O. Bastiansen, 未发表的电子衍射研究 (1958).

[29] W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc. London* **A158**, 306 (1937); H. O.

Pritchard and B. H. Sumner, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 457 (1955).

[30] D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.* **9**, 915 (1956); **10**, 470 (1957).

[31] J. Trotter, *Acta Cryst.* **11**, 423 (1958).

[32] C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc. London* **A169**, 413 (1939).

[33] L. Pauling, *J. Phys. Chem.* **56**, 361 (1952). 在上面的討論中,已經对論文中的看法作了少許的更动。

[34] 所用的位能函数是:

$$V(D) = \frac{1}{2} \alpha_1 k_1 (D - D_1)^2 + \frac{1}{2} \alpha_2 k_2 (D - D_2)^2 + \frac{1}{2} \alpha_3 k_3 (D - D_3)^2$$

权重 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 的相对值取 $(1 - \alpha)^2 : 2\alpha(1 - \alpha) : \alpha^2$, 其中 $\alpha = (n + 1)/2$, (n 为键数)。

[35] H. Braune and P. Pinnow, *Z. physik. Chem.* **B35**, 239 (1937).

[36] V. Schomaker and R. Glauber, *Nature* **170**, 290 (1952); *Phys. Rev.* **89**, 667 (1953).

[37] Huggins 和 Pauling and Huggins, *loc. cit.* [6].

[38] J. D. McCullough, *Z. Krist.* **94**, 143 (1936).

[39] J. L. Hoard and J. D. Grenko, *Z. Krist.* **87**, 100 (1934).

[40] N. V. Sidgwick, *Ann. Repts. Chem. Soc.* **30**, 120 (1933).

[41] N. Elliott, *J. Chem. Phys.* **2**, 298 (1934).

[42] L. Pauling and M. L. Huggins, *loc. cit.* [6].

[43] T. F. Gaskell, *Z. Krist.* **96**, 203 (1937); F. A. Bannister, *ibid.* 201.

[44] A. F. Wells, *Z. Krist.* **100**, 189 (1938).

[45] L. E. Godycki and R. E. Rundle, *Acta Cryst.* **6**, 487 (1953).

[46] S. W. Peterson and H. A. Levy, *J. Chem. Phys.* **26**, 220 (1957).

[47] H. Koyama, Y. Saito, and H. Kuroya, *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ.* **4**, 43 (1953); E. A. Shugam, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* **1951**, 853; E. G. Cox and K. C. Webster, *J. Chem. Soc.* **1935**, 731.

[48] R. G. Dickinson and L. Pauling, *J. A. C. S.* **45**, 1466 (1923).

[49] J. L. Hoard and H. H. Nordsieck, *J. A. C. S.* **61**, 2853 (1939).

[50] $\frac{1}{2}(s + p_z)$ 和 $\frac{1}{2}(s - p_z)$ 这两个键轨道使 s 轨道完全用到了。这两个键轨道

有相反的键向,强度为 1.95.

[51] W. Gordy and J. Sheridan, *J. Chem. Phys.* **22**, 92 (1954).

[52] L. Pauling and M. L. Huggins, *loc. cit.* [6].

[53] F. Offner, *Z. Krist.* **89**, 182 (1934).

[54] N. Elliott, *J. A. C. S.* **59**, 1958 (1937).

[55] L. Pauling, *J. A. C. S.* **69**, 542 (1947).

[56] 这些主要是 London 色散力,这种力的性质我們將不予討論。可参考 F. London, *Z. Physik* **63**, 245 (1930); 也可參閱 *Introduction to Quantum Mechanics*.

[57] R. G. Dickinson and C. Billicke, *J. A. C. S.* **50**, 764 (1928).

[58] 不同分子中的原子間距离曾由几位作者作过簡短的討論,其中包括 S. B. Hendricks, *Chem. Revs.* **7**, 431 (1930); M. L. Huggins, *ibid.* **10**, 427 (1932); 和 N. V. Sidgwick, *Ann. Repts. Chem. Soc.* **29**, 64 (1933).

[59] L. Pauling and D. C. Carpenter, *J. A. C. S.* **58**, 1274 (1936).

- [60] K. Lonsdale, *Proc. Roy. Soc. London* **A123**, 494 (1929); L. O. Brockway and J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1324.
- [61] R. B. Corey, *J. A. C. S.* **60**, 1598 (1938).
- [62] G. Albrecht and R. B. Corey, *J. A. C. S.* **61**, 1087 (1939); Marsh, *loc. cit.* [27].
- [63] D. Mack, Jr., *J. A. C. S.* **54**, 2141 (1932).
- [64] Mack, *loc. cit.* [63]; *J. Phys. Chem.* **41**, 221 (1927).

[未平仇譯]

第八章 分子中共振的类型

現在,我們准备在前面各章所論及的,关于分子介于几个价鍵結構之間共振現象的性质以及它和分子的能量、原子間距离等性质的关系的基础上,开始討論那些不能給定单一价鍵图式的分子的結構。这些共振分子中有些已在前面作为实例談过;在選擇另一些作为討論的对象时,我們总是設法闡明共振的所有主要类型,对每一情况提供佐証。我們不打算实际上也不可能把这种討論做到非常全面,因为一旦認識了共振現象的性质,就会看出它对每个化学部門以及几乎是每类物质都是有意义的。

这里要进行的对各种分子中共振的討論也許会使讀者感到似乎这是远非定量的,因而沒有多大价值的。确实,这里所提出关于共振分子結構的图象常常是不很肯定的;但是在量子力学共振現象首次用于分子結構問題以后所經歷的一些年代里,借助于实验和理論方法,已經有可能在半定量的体系的描述上取得了令人鼓舞的成就,而且,我們可以預期在将来还会有更大的进展。

8-1 简单的共振分子的結構

一氧化碳和一硫化碳 第六章中已經談到,一氧化碳在 $^+ \text{C} \text{ : } \ddot{\text{O}} \text{ : } ^-$ 、 $\text{ : } \text{C} \text{ : } \ddot{\text{O}} \text{ : } ^-$ 、 $\text{ : } \text{C} \text{ : } \text{ : } \ddot{\text{O}} \text{ : } ^-$ 和 $\text{ : } \text{C} \text{ : } \text{ : } \text{ : } \text{O} \text{ : } ^+$ 这四个結構間共振,并由共振能和电偶极矩提供了証明。偶极矩的数值^[1]是 0.112 D, 它的方向^[2]相当于正电荷位于氧原子上。

在討論分子中原子間距离为 1.130 埃这个观测值^[3]时,我們必須用如 $^+ \text{C} \text{ — } \ddot{\text{O}} \text{ : } ^-$ 、 $\text{ : } \text{C} \text{ = } \ddot{\text{O}} \text{ : } ^-$ 、 $\text{ : } \text{C} \text{ = } \ddot{\text{O}} \text{ : } ^-$ 和 $\text{ : } \text{C} \text{ = } \text{O} \text{ : } ^+$ 这样的正常共价結構,而不用如 $\text{ : } \text{C} \text{ : } \ddot{\text{O}} \text{ : } ^-$ 等的极端共价結構,这是因为我們的共价半徑的經驗系統是根据具有正常离子性份量的正常共价結構。从

第一个结构推测的键长是 1.43 埃,第二和第三个都是 1.21 埃(表 7-5),第四个则是 1.07 埃^[4]。从表 7-12 可以看出,观测的键长值相当于键数为 2.4,按照 xy 键和 yz 键进行独立共振的原则进行计算,可认为键数 2.4 是表示 $\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}$ 为 10%, $\text{:O}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ 和 $\text{:C}=\overset{\cdot}{\text{O}}$ 各为 20%, $\overset{-}{\text{C}}=\overset{+}{\text{O}}$ 为 50%。

如果每个键(包括弯键)含有 16% 部分离子性,则从分子的这些共振结构可以导出观测的电偶极矩数值。这个离子性份量比在表 3-10 中列的适用于碳-氧键的数值(22%)稍为小些。我们认为从键长观测值所导出的结构在计算的准确度范围内是和观测的电偶极矩相适应的。

CS 中的键长曾用微波谱法^[5]测定为 1.535 埃,相当于键数 2.4。从电偶极矩的观测值^[5] 1.97 D 也能导出键数的另一数值。碳和硫有相同的电负性,所以偶极矩全部来自 $\overset{-}{\text{C}}=\overset{+}{\text{S}}$ 和 $\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{S}}$ 这两个结构对分子基态的贡献之差。把 1.97 D 这个数值用核间距离和电子的电荷除,我们获得这差值是 27%,键数的值为 2.27——这可能比由键长所得出的数值稍为可靠些。我们能够推断,偶极的方向是从硫(正)向着碳(负)。假定 xy 和 yz 两个键进行独立的共振,则键数 2.27 相当于 $\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{S}}$ 为 13%, $\text{:O}=\overset{\cdot}{\text{S}}$ 和 $\text{:C}=\overset{\cdot}{\text{S}}$ 各为 23.5%, $\overset{-}{\text{C}}=\overset{+}{\text{S}}$ 为 40%。

已经测定出来的硫原子的电四极矩和由电子所产生的电四极场之间的相互作用,也可看成是指明^[5]结构 $\overset{-}{\text{C}}=\overset{+}{\text{S}}$ 要作出 40% 的贡献。

二氧化碳及相关的分子 象一氧化碳这种不寻常的分子具有共振结构是应该不算意外的;但认为自从价键理论创立以来就把其价键式写成 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 的二氧化碳不能单用这个结构来很好地表示,其他的一些价键结构也要作出重要的贡献,一定会使每个人深感诧异。

这个分子中的碳-氧距离已知^[6]为 1.159 埃。如果单用

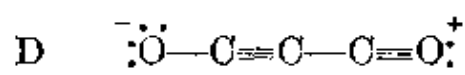
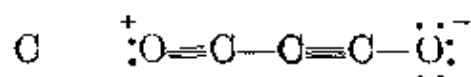
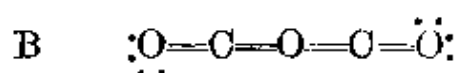
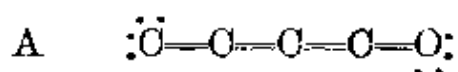
$O=C=O$ 结构来表示这个分子的话, 这距离应当是 1.18 埃, 即双键的键长再加上对相邻弯键的校正。但是无论如何这里有两个双键的平面不相同的结构 $:\ddot{O}=C=O:$ 和 $:\ddot{O}-C=\ddot{O}:$ 。此外, 还可能与其他象 $^+O=C-\ddot{O}^-$ 和 $^-\ddot{O}-C=O^+$ * 这样两个结构进行共振。如果 xy 和 xz 键是独立共振的, 则用表 7-12 中所列的对 $n=2.00$ 的校正可得键长为 1.16 埃。这个值与观测值相符, 所以我们认为二氧化碳分子的基态可描述为是由 $:\ddot{O}=C=O:$ 、 $:\ddot{O}-C=\ddot{O}:$ 、 $^+O=C-\ddot{O}^-$ 和 $^-\ddot{O}-C=O^+$ 这四个结构组成的, 每个结构的贡献都是 25% 左右。

观测的相对于酮型双键的共振能是 33 千卡/克分子。

在氧硫化碳和二硫化碳中可以预期有和二氧化碳相同类型的共振, 观测的原子间距离^[7], 在 SCO 中是 $C-O=1.164$ 埃, $C-S=1.559$ 埃; 在 CS_2 中是 $C-S=1.553$ 埃。这都和预期值 $C-O=1.16$ 埃和 $C-S=1.56$ 埃相符。

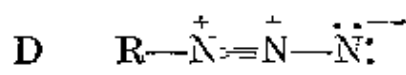
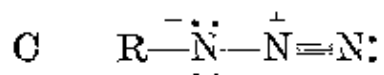
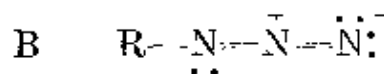
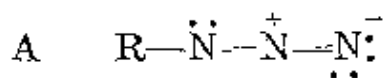
在氧硒化碳中的键长^[8] 是 $C-O=1.159$ 埃和 $C-Se=1.709$ 埃, 在 TeCS 中是 $Te-C=1.904$ 埃和 $C-S=1.557$ 埃^[9]。这些值都与预期值接近。

二氧化三碳分子是直线型的^[10], 这和从两个双键型结构 A 和 B 以及结构 C 和 D 中所预期的一样:



这四个结构含有相同数目的共价键, 但 C 和 D 具有形式电荷的分离, 而在 A 和 B 中则没有, 因此可以预期 C 和 D 对于分子基态

H—N—N 間鍵角为 112.7° 。这些鍵长的数据和在下列 A、B、C 和 D 四个結構:



間的共振是不相一致的；但和在 A、C 之間作均等的共振却很好地符合，这样算出来的鍵长值分别为 1.25 埃和 1.12 埃。邻近电荷規則的意义可以从如下的事实看出：共价鍵的形成給氮原子以正的形式电荷，所以在共价迭氮化物中結構 D 被排除掉，但在迭氮离子的情况則不如此。

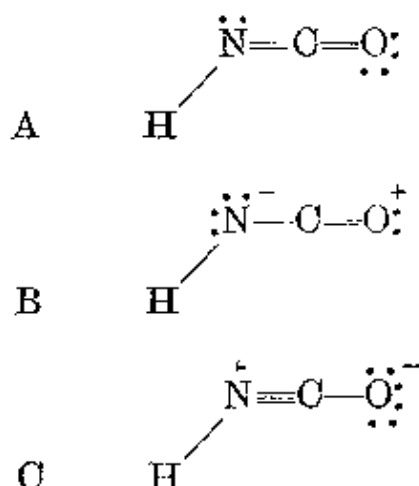
另一个重要的結構特征是 R—N—N 間的鍵角。結構 A (无張力)的鍵角值是 116° ，C 是 108° ，D 是 180° (B 也可以是 116° ，但此时分子平面應該垂直于 A 的平面)(4-8 节)。在几个結構間共振时，可期望这个鍵角有个平均值。根据实验測定，在迭氮甲烷中是 $120^\circ \pm 10^\circ$ ，在三迭氮化氰尿酰是 $114^\circ \pm 3^\circ$ ，在迭氮酸中是 $112.7^\circ \pm 0.5^\circ$ ，这和共振于 A 和 C 之間的推测值(約 112°)相符合。

邻近电荷規則的另一个应用是对硝酸氟分子的处理，这将在下一节中討論，在那里还要提到共价型的和离子型的迭氮化物和硝酸盐的稳定性問題。

在这些分子的討論中也可应用电中性規則。这个規則(5-7 节)指出^[25]，一般說来，物质的电子結構总是竭力設法使每个原子的淨电荷基本上等于零。如果无法可以降低电荷的話，則由于部分离子性有可能在电負性差別很大的原子之間造成特別大的电荷。电中性規則可用来解釋 CO 和 NNO 的特別小的电偶极矩(它們分別是 0.112 D 和 0.166 D)。如果 NNO 和共价迭氮化物的

结构 D (見上) 要作出可观的贡献, 则将給末端氮原子以較大的負电荷。而且从结构 D 本身来看, 它在一个原子上有两个单位的負形式电荷, 而另两个原子則又有相邻的同号形式电荷, 这就是造成它不够稳定的两个重要因素, 因而也減低了它对分子基态的贡献。

氰酸盐与硫氰酸盐 对氰酸可以写出如下的三个合理的结构:



对于这三个结构, 氰酸基都是直綫型的。H—N—C 的键角(无張力)的推测值, 就 A 來說为 116° , B 为 108° , C 为 180° (4-8 节)。在这三个结构間的共振将使这个角具有一个平均值。(还有类似于 A 但双键在另外平面上的第四个结构未予考虑, 因为它不会对 N—H 键提供键軌道。)

这个分子的一些观测(微波)数据是^[26]: N—C=1.21 埃, C—O=1.17 埃(两者都是 ± 0.01 埃); 键角 H—N—C= $128.1^\circ \pm 0.5^\circ$ 。这些键长相当于分子几乎均等地在三个结构之間共振。键角的观测值比三个结构的平均值小 10° , 这反映出 C 的贡献比另两个结构略为小些。

硫氰酸 HNCN 的观测^[27]数据是: N—C=1.218 埃, C—S=1.557 埃, 键角 H—N—C= 136° 。键长正是在三个结构間共振所預期的, 键角也有預期的数值。

H₃CNCS 的观测(微波)数据^[28]为: H₃C—N=1.47 埃, N—C=1.22 埃, C—S=1.56 埃, 键角 C—N—C= 142° 。这也和假设

在三个结构间共振而作的推测值很好地相符合。但是 H_3CSCN 的结构稍有不同^[28], 其中 $\text{H}_3\text{C}-\text{S}=1.81$ 埃(这是正常单键值), $\text{S}-\text{C}=1.61$ 埃, $\text{C}-\text{N}=1.21$ 埃, 键角 $\text{C}-\text{S}-\text{C}=142^\circ$ 。这些键长表明 $\text{H}_3\text{C}-\overset{+}{\text{S}}=\text{C}=\overset{-}{\text{N}}$ 结构大约作出 70% 的贡献, $\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}-\text{C}\equiv\text{N}$ 结构则大约是 30%; 结构 $\text{H}_3\text{C}-\overset{++}{\text{S}}\equiv\text{C}-\overset{-}{\text{N}}$ 由于电荷的不利分布没有作出贡献。不过键角的报导值却远大于推测值(约 113°)。

8-3 硝基和羧基; 酸和碱的强度

对于硝基, 推测它是在 $\text{R}-\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ 和 $\text{R}-\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$, 这两个等效的

结构之间共振, 结构 $\text{R}-\overset{++}{\text{N}}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$, 也许有少量贡献。从这个推测可导

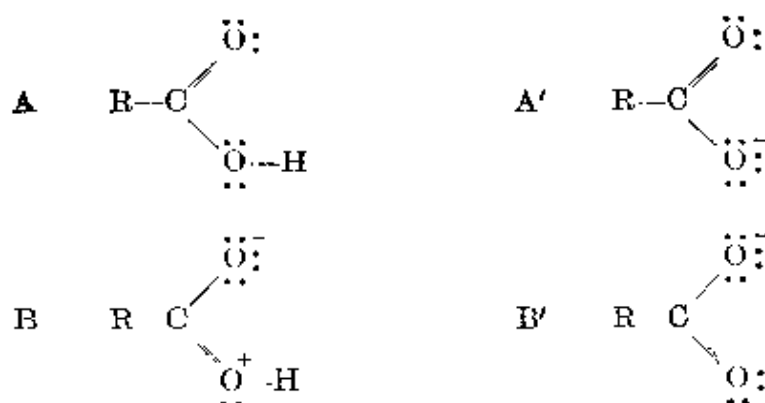
出 $\text{O}-\text{N}=\text{O}$ 键角具有四面体型值 $125^\circ 16'$, $\text{N}-\text{O}$ 键长为 1.27 埃, 而且硝基中的三个原子以及 R 中和氮相连的原子将是共面的, 两个氧原子对于 $\text{R}-\text{N}$ 轴将是对称的。在对二硝基苯^[29]中键角的观测值为 124° , $\text{N}-\text{O}$ 键长为 1.23 埃。

在硝酰氯 NO_2Cl ^[30] 中用微波谱法测得的数值分别为 $130^\circ 35'$

$\pm 15'$ 和 1.202 ± 0.001 埃。这两个数据指出, 结构 $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{N} \text{Cl}$ 有

显著的贡献。 $\text{N}-\text{Cl}$ 键长为 1.840 ± 0.002 埃, 比单键长 0.11 埃, 这指出这个结构的贡献是 24% (7-7 式)。

虽然硝基中两个共振的结构是等效的, 在羧基及其酯类中各共振结构却成为不等效的, 然而在相应的离子中则又变为等效的:



A 和 B 这两个结构虽然不等效，但并不完全妨碍它们的共振，这是因为相应的共振能仍然很大，在酸为 28 千卡/克分子，在酯为 24 千卡/克分子。

据推测羧酸离子的构型是 $O=C=O$ 键角等于 $125^{\circ}16'$ ，每个 $C-O$ 键的长度为 1.27 埃（单键和双键的键长分别是 1.41 埃和 1.21 埃）。这都与实验值接近；例如甲酸钠、钙、镉和银盐的平均值是 $125.5^{\circ} \pm 1^{\circ}$ 和 1.25 ± 0.01 埃^[31]。

对甲酸来说，两次电子衍射研究^[32]所给出的数值是： $O=C-OH=123^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ， $C=O=1.22 \pm 0.01$ 埃， $C-OH=1.36 \pm 0.01$ 埃；这些数据也得到多次红外光谱和微波谱研究的支持，而且据报导，许多其他羧酸也有近于相同的数值。从这些键长所算出的键数分别为 1.85 和 1.15；这就是说，氢原子的存在使得结构 A 有 85% 的贡献，而结构 B 的贡献只有 15%。在酯类中发现有基本上相同的共振情况；以甲酸甲酯为例，羧基中的键长^[33]分别是 $C=O=1.22 \pm 0.03$ 埃和 $C-OCH_3=1.37 \pm 0.04$ 埃。

共振观念给羧基的某些特性提供了个明显的解释，其中最显著的是酸的强度。假如羧酸的电子结构是 $R-C \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ ，它的酸强度和醇的就只能有很小的差别。双键上的氧原子将从碳原子吸引电子，碳原子也将向羧基的氧施加同样的影响，因而使它带有净正电荷。这样就将排斥质子，即通过诱导效应的作用使酸常数有所增加。但是与结构 B 的共振将为在羟基上的氧安置正电荷提供了更为有效的途径，羧基所以有高的酸度主要应归因于这个效应。

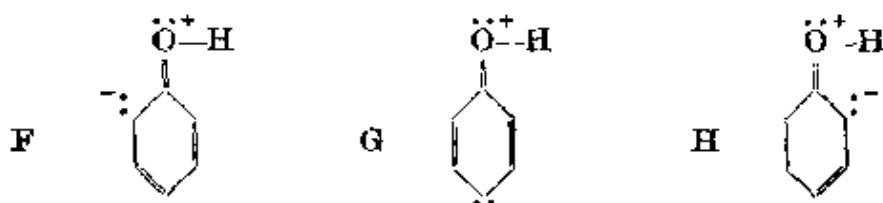
还可从另一种观点来讨论羧基的酸强度。在非共振分子中，伴随着羟基的电离自由能有某种程度的降低，它相应于酸常数 K_A 的数值。羧基电离时的自由能降低要比羟基电离时的大些，这是因为从共振受到部分限制的不对称构型变为完全共振的对称离子构型时，基团的共振能有所增大的缘故。这对于酸常数的影响可用下式表示：

$$\text{共振能的变化} = RT \ln (K_{A'} / K_A)$$

式中的 $K_{A'}$ 是共振基团的酸常数^[34]。若羧酸离子的共振能是 36 千卡/克分子，酸的共振能是 28 千卡/克分子，则酸常数就将从 2×10^{-11} 增加到实验值 1.8×10^{-5} （就乙酸和以下各同系物的酸常数来说是这样的）。 2×10^{-11} 这个数值与醇类和水中羟基的酸常数（约为 10^{-16} ）之差可归因于诱导效应。遗憾的是羧酸离子的共振能还没有合适的实验值^[35]。

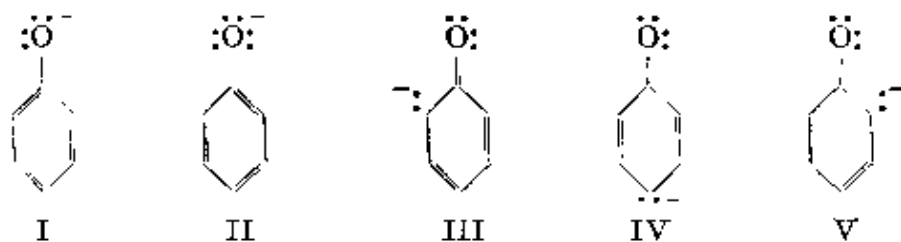
象氯这类电负性原子在烃链上的取代使酸常数得到进一步的增加（例如乙酸的 $K_A = 1.86 \times 10^{-5}$ ，氯乙酸为 1.5×10^{-3} ，二氯乙酸为 5×10^{-2} ，三氯乙酸为 2×10^{-1} ），这仍可归之于诱导效应；电负性原子的影响可通过烃链而传递到氧原子^[36]。此外也还有静电相互作用。

酚的酸常数为 1.7×10^{-10} ，比脂肪族醇类的大得多。这可归因于它与 F、G 和 H 等结构的共振

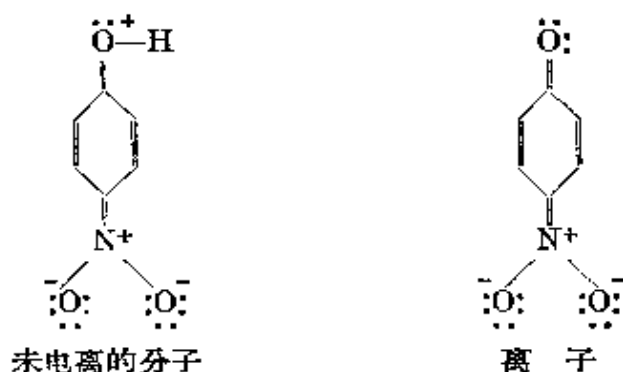


这种共振使氧原子得到了正的式电荷。环的诱导效应是微小的；酸常数从脂醇到酚类增加 10^6 倍左右，这表明苯氧离子在 I~V 结构之间的共振能比酚的共振能约大 8 千卡/克分子。这是在意料中的，因为这五个结构在性质上极为类似，所差的仅是负电荷的位置；至于未电离的分子，由于分离了的电荷，F、G 和 H 等结构远没有正常结构那么稳定，因而对共振能只作出小量的贡献

(7 千卡/克分子, 见表 6-2)。



取代到酚上面的硝基由于电负性基团(通过 N^+ 连接到苯环上)的诱导效应, 应该增加其酸常数; 而且当硝基在邻位和对位取代时, 由于象下面那些结构的贡献, 又将出现额外的共振效应。



这些都使未电离分子的氧原子带正电荷而使得它排斥质子。通过 25°C 时 K_A 的实验值的分析发现, 硝基的诱导效应约使 K_A 增加 45 倍, 在邻位和对位的共振效应又使其增加 22 倍左右。硝基酚类的酸常数近似地等于由酚的酸常数 1.1×10^{-10} 乘上一个常数; 对每个间位硝基来说, 这个常数为 45, 对每个邻位或对位硝基来说, 这个常数则为 1000。据此所算得的数值和实验值的比较列于表 8-1 中。

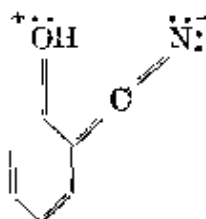
在邻位和对位所超加的 22 倍, 相应于离子要比未电离分子多出 1.8 千卡/克分子 ($=RT \ln 22$) 的共振能。这是不无理由的; 每个邻位或对位硝基只包含一个这样的共振结构, 而在未电离的分子中, 由于电荷的不利分布使得这个结构不能作出什么贡献^[37]。

其他如氰基和醛基等基团也使酸强度有类似的增加。邻羟基苯甲腈的 K_A (在重量百分比为 50:50 的乙醇-水溶液中) 是

表 S-1 硝基酚类的酸强度

硝基的数目		K_A 的计算值	K_A 的观测值 ^a	化 合 物
间	邻, 对			
0	0	1.1×10^{-10}	1.1×10^{-10}	酚
1		5.0×10^{-9}	4.5×10^{-9}	间硝基酚
2		2.2×10^{-7}	2.1×10^{-7}	3, 5-二硝基酚
	1	1.1×10^{-7}	0.6×10^{-7}	邻硝基酚
			0.7×10^{-7}	对硝基酚
			12×10^{-6}	2, 3-二硝基酚
1	1	5.0×10^{-6}	6.1×10^{-6}	2, 5-二硝基酚
			3.8×10^{-6}	3, 4-二硝基酚
	2	1.1×10^{-4}	1×10^{-4}	2, 4-二硝基酚
			2×10^{-4}	2, 6-二硝基酚
	3	1.1×10^{-1}	1.6×10^{-1}	2, 4, 6-三硝基酚

^a 所有数据都是在 25°C 测定的。



4.5×10^{-9} , 酸度比酚的大, 这是由于有 这样的结构参

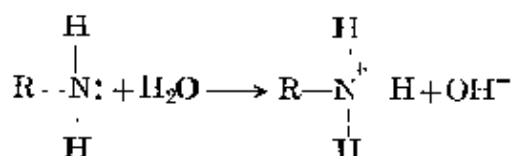
与共振。因为这种共振包含位于环的 1, 2-位置上的双键, 这个现象可用来研究各键的双键性份量。Arnold 和 Sprung^[38] 获得了这方面的数据; 他们发现(在乙醇-水溶液中) 1-羟基-2-萘甲腈的 K_A 值为 2.2×10^{-7} , 3-羟基-2-萘甲腈的 K_A 为 2.1×10^{-9} 。在我们讨论芳香分子(6-3 节)时, 曾认为萘的 1, 2 键有 2/3 的双键性, 苯中的键是 1/2, 萘的 2, 3 键则是 1/3。看来酸常数的增加平行于联结键的双键性份量, 而且按照这种方式所提出的经验性关系可以用来利用酸度测定的数据确定键的双键性份量。

因为苯中 1, 2 位和 1, 4 位间的相互作用几乎是等效的, 我们可以预料 4-羟基-1-萘甲腈的酸度将表现出中等大小的双键性, 因而酸度要接近于邻羟基苯甲腈的数值; 这已为实验所证实, 实验值为 4.5×10^{-9} 。

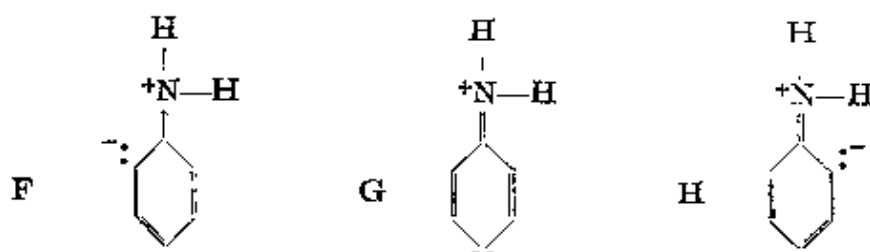
羟基醛类也表现出类似的行为, 1-羟基-2-萘甲醛的 K_A 观测

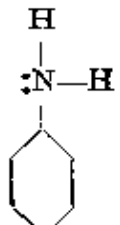
值为 1.2×10^{-8} ，水杨醛为 6×10^{-10} ，3-羟基-2-萘甲醛为 1.3×10^{-10} 。

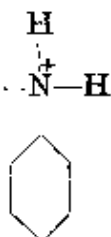
苯胺的碱强度也可给予简捷的处理。象甲胺那样的饱和脂族胺的碱常数 K_B 约为 5×10^{-4} ，它相当于反应



这类物质中，氮上的未共享电子对可用于和质子成键。但在苯胺中这对电子已投入共振；虽则苯胺分子在下列 F、G 和 H 三个结构



以及它的正常结构  之间共振，苯胺离子却被限制在正常结

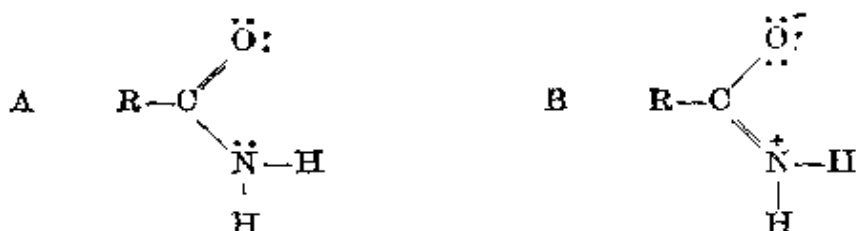
构  中。这就使得离子不及未电离的分子稳定(用脂族化合物作比较)，两者的自由能之差等于由 F、G 和 H 这三个结构所贡献的共振能，所以苯胺的碱离解常数有着很大幅度的降低，降到 $K_B = 3.5 \times 10^{-10}$ 的数值。

因为碱常数改变的因数 $1/1.4 \times 10^6$ 完全是由于添进去的质子使 F、G、H 的共振受到充分的阻碍， $RT \ln 1.4 \times 10^6 = 8.4$ 千卡/克分子这个数量就代表着苯胺中 F、G、H 的共振能。这个值可能比由热化学数据所给出的 6 千卡/克分子(表 6-2)还精确些，至少两者是令人满意地符合的。

8-4 酰胺和肽的结构

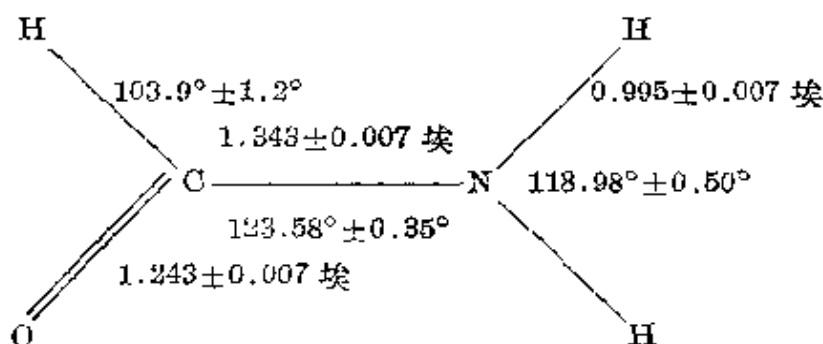
在过去二十年中,由于酰胺和肽在蛋白质结构方面的重要性,它们的结构研究已取得了巨大的进展。虽则在本书的第一和第二版(1939, 1940)中曾经提到关于酰胺的构型和大小还缺乏可用的知识,现在我们却可以说已经得到的关于这个基团的结构资料要比任何一个同样复杂的基团更为详尽,也更加可靠^[30]。

酰胺的主要共振结构 A 和 B:

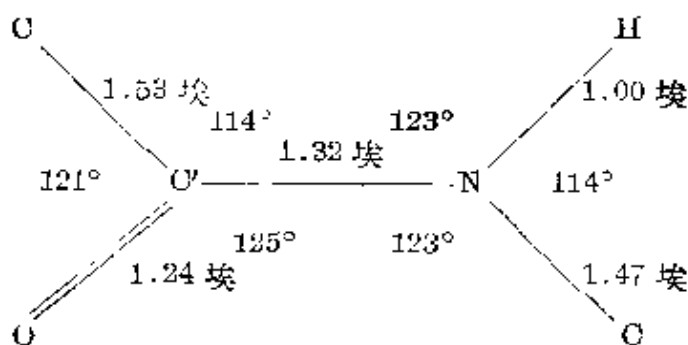


不是等效的。我们估计 A 对于这个基团结构的贡献要比 B 的大些;共振能约为 21 千卡/克分子(表 6-2)。酰胺是非常弱的碱;在氮上添加质子后就几乎完全妨碍了与结构 B 的共振。相应的碱常数的计算值是 1×10^{-20} , 这样小的数值除开表示酰胺不能通过在氨基上添加质子来与酸成盐以外就没有什么意义了。

酰胺基的结构可用甲酰胺分子来说明。这个分子已用微波谱进行过细致的研究^[40]。正如 A 和 B 间共振所要求的那样,这个分子是完全平面型的,它的大小有如下图所示:



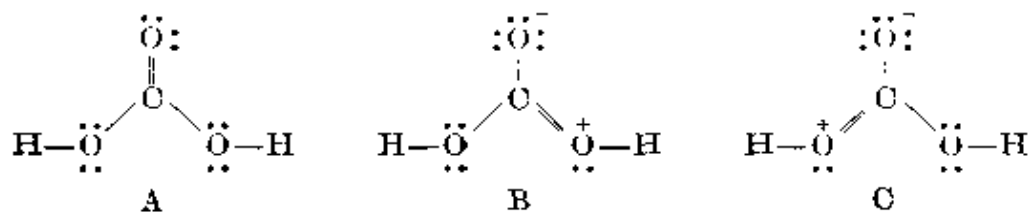
这样的大小基本上是和许多氨基酸、简单的肽以及相关物质的晶体在细致的 X 射线结构测定^[41]中通过结果的分析所确定的肽基大小相一致的。



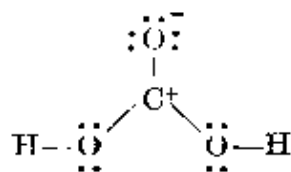
$O=C'-N$ 键角接近于四面体型值 $125^{\circ}16'$ 。键长大致和根据在结构 A、B 间共振所推测的相近： $C'-N$ 键为 1.32 埃，比与双键相邻的单键的预期值小了 0.13 埃，这表示共振结构 B 作出相当大的贡献。这种贡献估计是 40% 左右。根据表 7-5 和 7-9，对于 60% A 和 40% B 得出的结构，键长是 $O-O=1.26$ 埃和 $C-N=1.34$ 埃；这里包含垂直于肽基平面的 p 轨道的重键也可能作出一些贡献，这样的重键是与相邻键的离子性有关的^{[42]*}。

8-5 碳酸根、硝酸根和硼酸根离子及相关的分子

碳酸及其衍生物共振于 A、B 和 C 三个结构之间，这种共振



在离子中是完全的，在酸及其酯中则受到一些阻碍。（对于结构



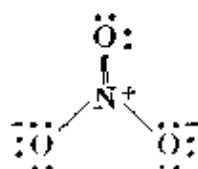
* 意即指共振结构， $R-C \begin{matrix} \text{O}^+ \\ \text{N}^- - R' \\ \text{H} \end{matrix}$ ——校者注。

毋需特别提出,这种类型的结构给予键以部分离子性,但是这样的贡献在所有情况下都已经考虑进去了。)

由碳酸二烷基酯的热化学数据所给出的共振能值是 42 千卡/克分子。这里双键是在三个位置上共振,所以把它和双键在两个位置间共振的脂酸酯类中的相应值 24 千卡/克分子相比较,就可看出这个数值是相当合理的。

共振结构要求碳酸根离子是平面形的,键角为 120° , 三个 O—O 键长都等于 1.32 埃(表 7-5 和 7-9)。由于 $p\pi$ 电子对于这些键的贡献,这个数值估计应当再减低 0.02 埃左右。这个离子的平面三角形构型已在方解石的早期 X 射线研究工作^[43]中被发现过,在以后的其他碳酸盐晶体的研究中又获得证实。O—O 键长的计算值和最近重行研究方解石^[44]所获得的 1.30 ± 0.01 埃有满意的符合。

对于具有和碳酸根离子相同结构类型的硝酸根离子,估计过也观测到有相类似的构型:



N—O 的键长^[44]是 1.218 ± 0.004 埃,远小于表 7-5 和 7-9 中所列的数值。现在还不清楚是否能把这种差异归因于 $p\pi$ 键合。曾经报导过^[45]在 $\text{NO}_2^+ \text{NO}_3^-$ 中硝酸根离子里的 N—O 键有较大的数值, 1.234 ± 0.01 埃。

在原子或基团以共价键和其中一个氧原子相连的分子中,发现有平面构型,其 N—OR 键长约 1.38 埃,而 $-\text{NO}_2$ 基中 N—O 键长则约为 1.28 埃。在硝酸甲酯^[46]、硝酸氟^[46]、季戊四醇四硝酸酯 $(\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4)$ ^[47] 和硝酸^[48] 中, N—OR 键长的实验值分别为 1.36、1.39、1.36 和 1.41 埃, N—O 键长则分别是 1.26、1.29、1.28 和 1.22 埃(都是 ± 0.05 埃)。这些键长值都指出 N—OR 键约有 15% 双键性。根据光谱研究,曾报导过 HNO_3 中 OH 基键

有
三
包
礼

若 O—N 键旋转的位垒分别是 9.3 ± 1.1 千卡/克分子^[49] 和 9.5 ± 0.5 千卡/克分子^[50], 这反映出双键性大约是 25% (在这个估计中假定 N=O 键的能量约为 80 千卡/克分子)。

曾观察到硼酸中的硼酸基^[51]也具有平面三角形构型, B—O 键长为 1.360 ± 0.005 埃。同样的 BO_3 基也存在于许多硼酸盐中。在偏硼酸钙 CaB_2O_4 中^[52], 有由共有氧原子而形成的无限长的 BO_3 的链; 在偏硼酸钾 $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$ ^[53] 中, 这个基团也同样地联成三聚离子(图 8-1)。

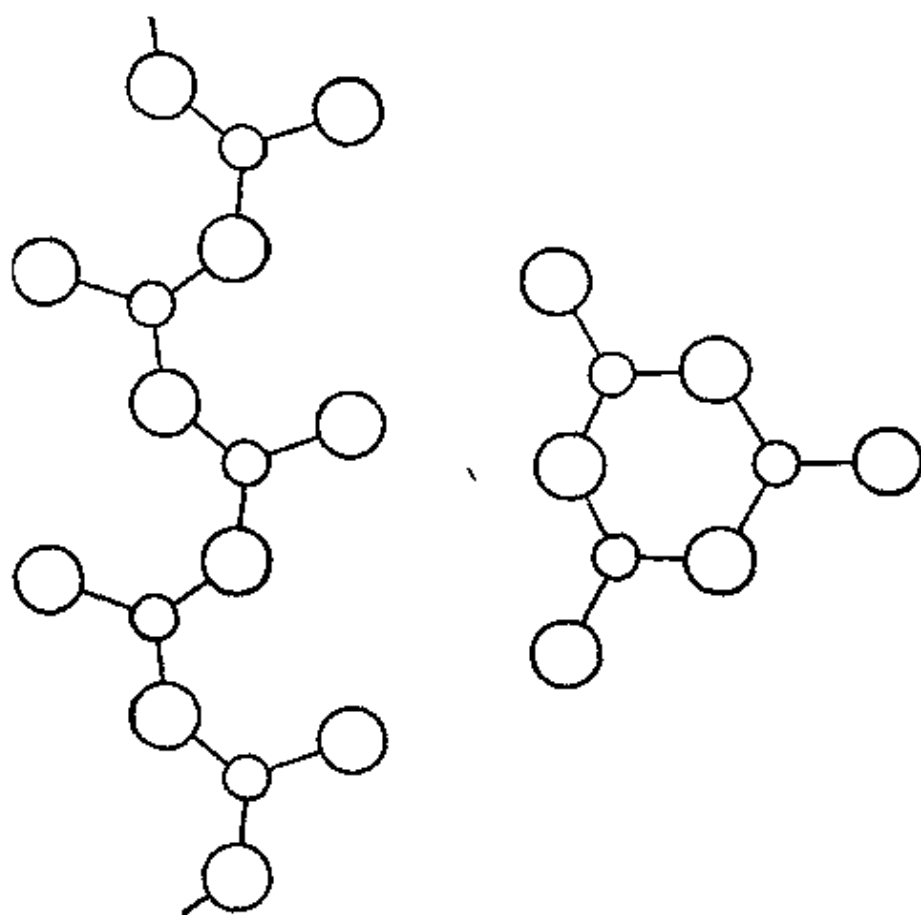
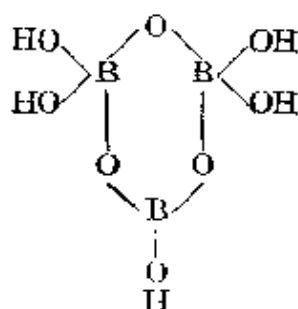
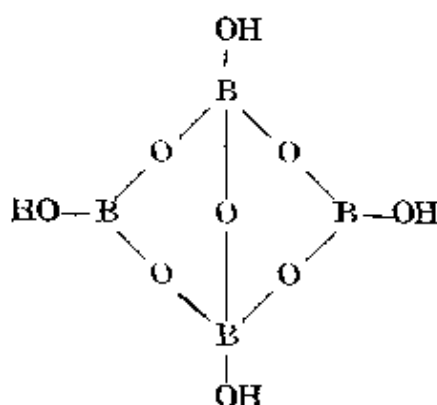


图 8-1 在 CaB_2O_4 中(左边)的无限长的偏硼酸根链 $(\text{BO}_3)_n$ 的一部分, 和在 $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$ 中的偏硼酸环 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 。小圈代表硼原子, 大圈代表氧原子

在许多复杂的硼酸盐中, 还有 BO_4 四面体以及 BCO_3 三角形。例如 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{3-}$ 离子就是由两个四面体和一个三角形构成的, 每一个与其他两个各共有一个顶点:



未共有的頂点則被OH基团所占有。(注意这个离子的負电荷等于四面体的数目。)这种离子存在于板硼石 $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[54] 三斜硼酸鈣石 $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[55] 和合成物 $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[56] 中。在硬硼鈣石 $\text{CaB}_2\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[57] 中有由 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ 离子彼此間以共有O原子而代替两个OH基所接成的鏈。硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ^[58] 中含有 $[\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4]^{2-}$ 离子,它由两个四面体和两个三角形按如下方式連結而成:



偏硼酸 HBO_2 据报导^[59] 是含有由四面体和三角形所連結起来的鏈。

实验測得 BO_4 四面体中 $\text{B}-\text{O}$ 鍵长是 1.47 ± 0.01 埃,在 BO_3 三角形中則是 1.37 ± 0.01 埃。 $\text{B}-\text{O}$ 单鍵的鍵长(表7-5)是 1.43 埃。因此实验值反映出 BO_4 中各鍵的鍵数稍小于 1,而在 BO_3 中則稍大于 1(这里約有 20% 双鍵性,并用了硼的第四个軌道)。

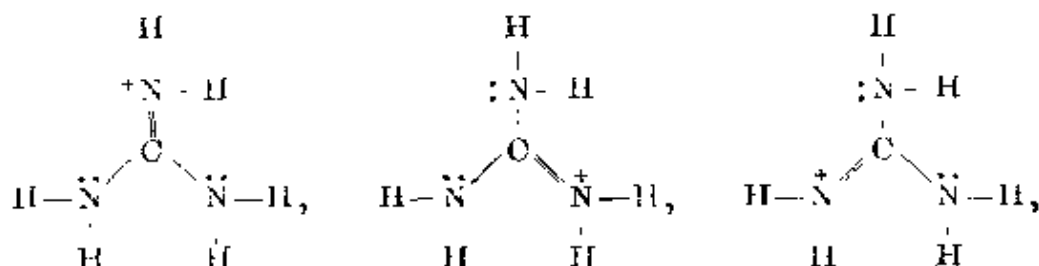
碳酸根型的共振也存在于脲 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和胍 $\text{CNH}(\text{NH}_2)_2$ 中。脲的共振能,根据热化学数据計算,是 37 千卡/克分子;胍則

可通过升华热的估计值 24 千卡/克分子算出共振能为 47 千卡/克分子。

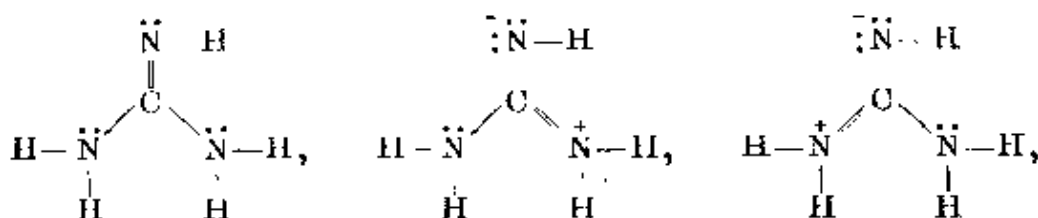
脒中原子间距离的观测值为^[60]: C—O = 1.26 ± 0.01 埃, C—N = 1.34 ± 0.01 埃。这些键长值指出 C—N 键具有 20% 双键性, C—O 键则有 60%。

脒或脒鎓离子还没有可靠的原子间距离数据。

脒及其衍生物的碱性提出一个有趣的问题。脒本身是个很强的碱, 其强度接近于强的无机碱。这事实可以用与上节讨论羧酸时所用的论点密切相关的说法来解释。脒鎓离子在下列三个结构间共振:



这三个结构是等效的。脒本身也是在三个结构间共振:

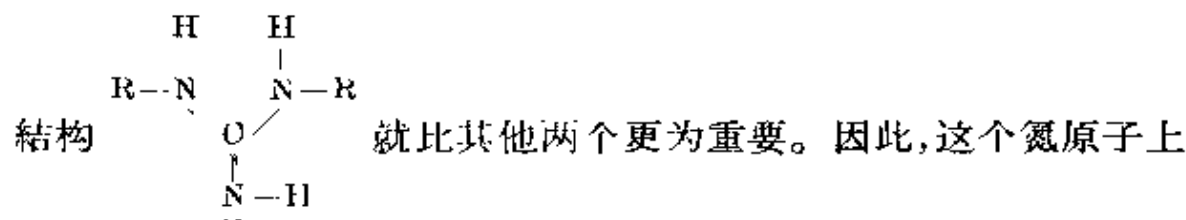


但它们不是等效的。其共振能差别估计为 6 至 8 千卡/克分子, 这将使碱强度有很大的增加。

由于下述原因, 一烷基脒和 N, N-二烷基脒应该是比脒本身稍为弱些的碱。用烷基取代 —NH₂ 基上的一个或两个氢原子将促使双键避免朝这个基团的方向移动, 这是因为碳的电负性较大, 因而倾向于使相邻的氮原子不带正电荷。结果双键的共振在某种程度上就限于在另外两个氮原子上。这促使其碱强度减低

到接近于一脒氢的特性, 这种减低对 $\text{HNC} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NHR} \end{array}$ 约为对 $\text{HNC} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NR}_2 \end{array}$

的两倍。对于 N, N' -二烷基脲，预期有更大的减低效应。这里两个氮原子上都有烷基将倾向于迫使双键移到第三个氮原子上，而

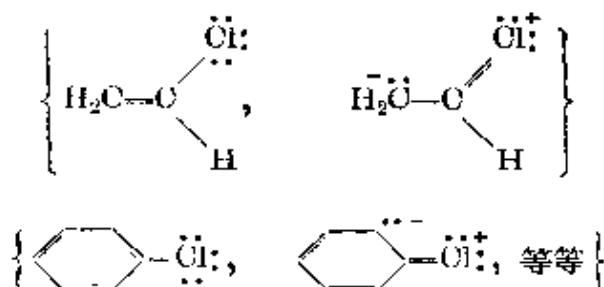


添加质子的倾向就很小，这个物质就将成为一个弱碱。另一方面， N, N', N'' -三烷基脲应当是个大约象脲本身一样的强碱，因为在这个分子及其对称的离子中，共振条件和在脲及其离子中完全一样。这些结论符合于现有的数据^[61]；脲、一烷基脲、 N, N -二甲基脲和 N, N', N'' -三甲基脲都是强碱，但 N, N' -二烷基脲则是弱碱。

8-6 氯乙烯和氯苯的结构及其性质

氯苯和氯乙烯的化学性质与饱和的脂肪族氯化物和氯取代于侧链的芳香族氯化物有巨大的差别。例如氯甲烷和苄基氯被沸热的碱所水解而生成相应的醇类，而在这样处理中氯苯就不发生作用。一般说来，氯原子邻接于芳核或双键上时，氯原子的活性有显著的减小。

这里显而易见的解释包括如下类型的共振：



这种共振给 $\text{O}-\text{Cl}$ 键以某些双键性。这样的现象可以描述为氯原子上的未共享电子对与双键或芳核间发生了共振作用。为了研究这个现象和测定这种类型的碳-氯键中双键性的份量，已经用电子衍射法测定了氯乙烯^[62]和氯苯^[63]中的碳-氯距离。

研究的結果列于表 8-2 中。在四氯化碳、氯甲烷以及类似分子中碳氯間距离是 1.765 埃, 这比表中的数值要小 0.03 到 0.09 埃; 而且还发现在氯乙烯类中, 键长的縮短和与双键共轭的氯原子数目之間存在着合理的联系。对于含有一个或两个氯原子的取代乙烯大約縮短 0.08 埃, 用 7-5 节中所介紹的方法来加以解釋, 这相当于大約 20% 的双键性。在三氯乙烯和四氯乙烯中縮短的实际

表 8-2 氯乙烯类和氯苯类中的原子間距离

分 子	C—Cl 距离 ^a	分 子	C—Cl 距离 ^a
CH ₂ CHCl	1.69 埃	对-C ₆ H ₄ Cl ₂	1.69 埃
CH ₃ CCl ₂	1.69	間-C ₆ H ₄ Cl ₂	1.69
順-CHClCHCl	1.67	邻-C ₆ H ₄ Cl ₂	1.71
反-CHClCHCl	1.69	1,3,5-C ₆ H ₃ Cl ₃	1.69
CHClCCl ₂	1.71	1,2,4,5-C ₆ H ₂ Cl ₄	1.72
C ₂ Cl ₄	1.72	C ₆ Cl ₆	1.70
C ₆ H ₅ Cl	1.69		

^a 这些数据的可靠程度都是 ±0.02 埃左右。

驗值为 0.05 埃, 相当于大約 10% 的双键性。在这些化合物中似乎可能存在氯原子对双键的競争, 造成它們各自的双键性比氯乙烯都有所减小。和双键性的减少相适应的, 已經观察到三氯乙烯和四氯乙烯的活性較氯乙烯和二氯乙烯的有所增大。

在所有研究过的各种氯苯中, 縮短的观测值大約为 0.06 到 0.07 埃, 相当于大約 15% 的双键性。(表中所列的在 1.69 到 1.70 埃范围内的变异意义不大, 虽然有迹象指出这个距离随着分子中氯原子数目的增加而稍有增大。) 从这些結果来看, 可以断定苯环与氯原子共轭的能力大致和一个双键的相同, 但六氯代苯与四氯乙烯相比較, 很少有达到饱和点的迹象, 从这一点来看, 苯环的共轭本领則要稍大于双键的。

在乙烯和苯的溴和碘的衍生物中, 据报导^[64], 原子間距离也有所减低, 其大小大致和氯衍生物的相同。在二氯乙炔^[65]、二溴乙炔和二碘乙炔^[66]中, 卤素与叁键共轭, 键长约减少了 0.13 埃, 相当

于具有 25% 的双键性。

根据对卤代乙烯类的核电四极偶合常数实验数据的讨论, 得出氯乙烯中 C—Cl 键的双键性估计为 6% 左右, 碘乙烯中的 C—I 键则约为 3%^[67]。一卤代苯的电偶极矩数据也曾被解释为相当于 C—X 键具有 4% 的双键性^[68]。

Sherman 和 Ketelaar 及其他工作者曾对上述现象进行了理论的研究^[69]。

8-7 共轭体系中的共振

对于象 1, 3-丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 这样的分子, 已习惯于给它画一个双键和单键交替安排的价键式; 为了表示出它和含孤立双键的分子在性质上的差别, 一般说这里的双键是共轭的。从新的观点看来, 共轭现象可认为是分子在普通结构和少了一个双键的某些结构之间的共振; 就 1, 3-丁二烯来说, 和普通结构共振的结构就是 $\overset{|}{\text{CH}_2}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{|}{\text{CH}_2}$, 加上小量的 $\text{O}^+\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ 等等。这些结构都没有普通结构那些稳定, 所以对于分子的基态也只有少量贡献, 而给 2, 3 键以少量的双键性。

这个问题的量子力学处理指出^[70], 在共轭体系中的单键约有 20% 的双键性, 而且由于两个双键共轭, 产生了大约 5 到 8 千卡/克分子的额外共振能。这些计算也表明双键和苯核在共轭能力方面几乎是等效的。

从联苯、1, 3, 5-三苯基苯、苯乙烯和 1, 2-二苯乙烯的热化学数据(表 6-2)得出一个双键和一个苯环或两个苯环的共轭能约为 7 千卡/克分子。从氢化热的数据得出二烯类中的共轭能较小, 约在 2 至 6 千卡/克分子之间^[71]。

在 1, 3-丁二烯和环戊二烯中, 得出其共轭双键之间的碳-碳键距离为 1.46 埃^[72]。根据表 7-9 来解释, 这相当于 15% 双键性。用 X 射线方法测定出如下一些分子中位于两个苯环之间或一个

苯环和一个双键之间的碳-碳键长，也显示出有同样份量的双键性：1,2-二苯乙烯($C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$), 1.44 埃；联苯, 1.48 埃；对二苯基苯, 1.46 埃。

这个双键性份量应当使某处的键具有双键性；特别是共轭体系应当倾向于保持平面构型。象 $H_2C=C(H)-C(H)=CH_2$ 和 $H_2C=C(H)-C(H)=CH_2$

这样类型的顺、反式异构体的化学证据还未找到；这里绕着中间键旋转的阻力还不够大，不能防止这些不同种分子之间的快速互换。但是它已大得足以使共轭分子一般地保持平面的平衡构型，而且这种构型已由种种物理方法（例如 X 射线衍射、电子衍射和光谱等）加以证实。在气相中发现反式分子的数目比顺式的多，而在晶体中其构型则经常是反式（就中间单键而言）的。

Gillam 和 El Ridi^[73] 发现类胡萝卜素有异构型式存在，Zechmeister^[74] 曾经对这些异构型式进行鉴定，肯定这里存在着双键的顺反式异构现象。甲基和氯原子间的空间阻碍使顺式构型大多限于在某些双键上面^[75]。吸收光谱提供了关于在长的共轭链中顺式双键位置的情况，并且表明在所有的键中对单键为反式的构型是稳定构型^[75]。

根据上节所说的原理，可以对围绕单键的反式构型的稳定性给出解释。对于共振于主要结构 $-C=C-$ 和较不重要的结构 $-C=C-$ 、 $+C=C-$ 、 $-C=C+$ 等之间的共轭作用，中间键的双键性要求平面构型。相对于非平面构型来说，平面构型的反式和顺式 \backslash 和 $/$ 就将获得几千卡/克分子共振能的稳定性。同时，和中间键相邻的键（普通的单键和弯键），对反式构型将有稳定的相对角度取向，而对顺式构型则将有不稳定的取向（见 4-7, 4-8 节）；这个能量差，从限制旋转的位垒高度来估计，约为 1.5 千卡/克分子。

在含有双键和一个叁键的共轭体系中，一个值得惊奇的推测是：稳定的构型 $\cdots-C=C-C\equiv C-\cdots$ 是对叁键（以及两个相邻的

单键)为顺式的构型(而不是反式)。共轭作用同时稳定着顺式和反式平面构型,但和叁键相邻的两个基团的重迭型较优取向有助于顺式的进一步稳定,这情况正和4-8节对二甲基乙炔的讨论相类似。顺式和反式构型的能量差估计为0.4千卡/克分子左右。事实上,反式构型已在9,9'-脱氢- β -胡萝卜素晶体中^[76]发现。不过,似乎很可能的是:在晶体中是分子间作用为把分子的反式构型稳定下来,因为光谱研究表明7,7'-双脱甲基-9,9'-脱氢- β -胡萝卜素^[77]和9,9'-脱氢- β -胡萝卜素^[78]在醚溶液中都是以顺式构型为稳定。而且这些物质被氢化后主要都给出相应的双脱甲基类胡萝卜素或 β -胡萝卜素的顺式异构体,最多仅伴随着少量的反式异构体。

曾经报导过许多X射线研究工作证明共轭分子的平面性。例如1,2-二苯乙烯分子是平面型的^[79],而和它极为类似的非共轭分子1,2-二苯乙烷则不是平面型的^[80]。反-偶氮苯^[81]、草酸和草酸根离子、草酸二甲酯^[82]以及许多其他共轭分子也都证明是平面型的。不过,因为共轭“单”键的双键性份量较小,这里促进平面型的力不是很大,因而可能相当容易地被空间效应所制服。这可用图8-2来说明,图中示出按比例尺寸画出来的顺-偶氮苯分子,并取1.0埃作为氮的范德华半径。可以看出,两个环上的邻位氮原子的接触阻止了分子采取平面构型;事实上,通过X射线研究已经看出每个苯基都从其同一平面的取向转动了约 50° ^[83]。

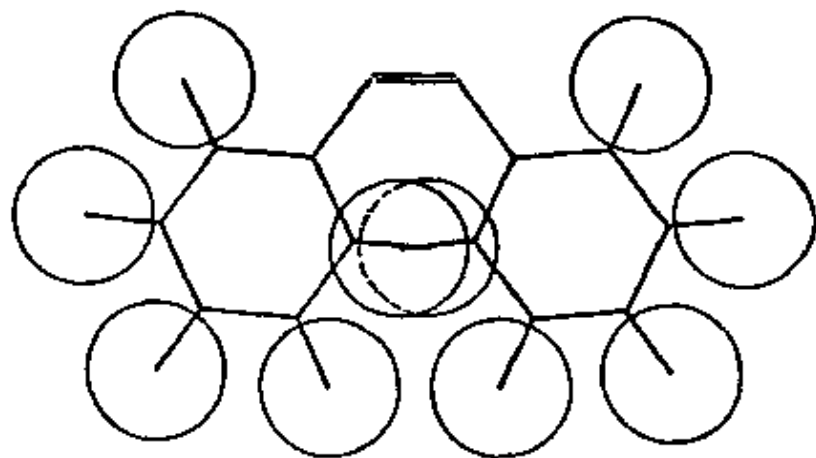


图8-2 顺-偶氮苯的平面构型。(按比例尺寸画出的,氮的范德华半径取为1.0埃。)氮原子的空间相互作用阻止这种构型的实现

以同样比例尺寸(仍取 1.0 埃为氢的非键合半径)画出的 1, 3, 5-三苯基苯(图 8-3)示出在这个分子中氢原子之间也存在着一些位阻。联苯中料想也有同样的情形(图 8-4)。用 X 射线研究三苯基苯证明它不是平面型的^[84], 其中两个苯基朝一个方向大约转动了 30° , 第三个苯基则朝另一方向转动了 27° 。曾经用电子衍射^[85]证明在它的气体分子中各环转动了 $45^\circ \pm 5^\circ$, 这里可能在两个方向上存在着统计分布。在联苯中, 两个环之间的角度是 $45^\circ \pm 10^\circ$ ^[86]。

因空间效应而使邻、邻'-取代联苯具有旋光性的现象是大家所熟悉的^[87]。

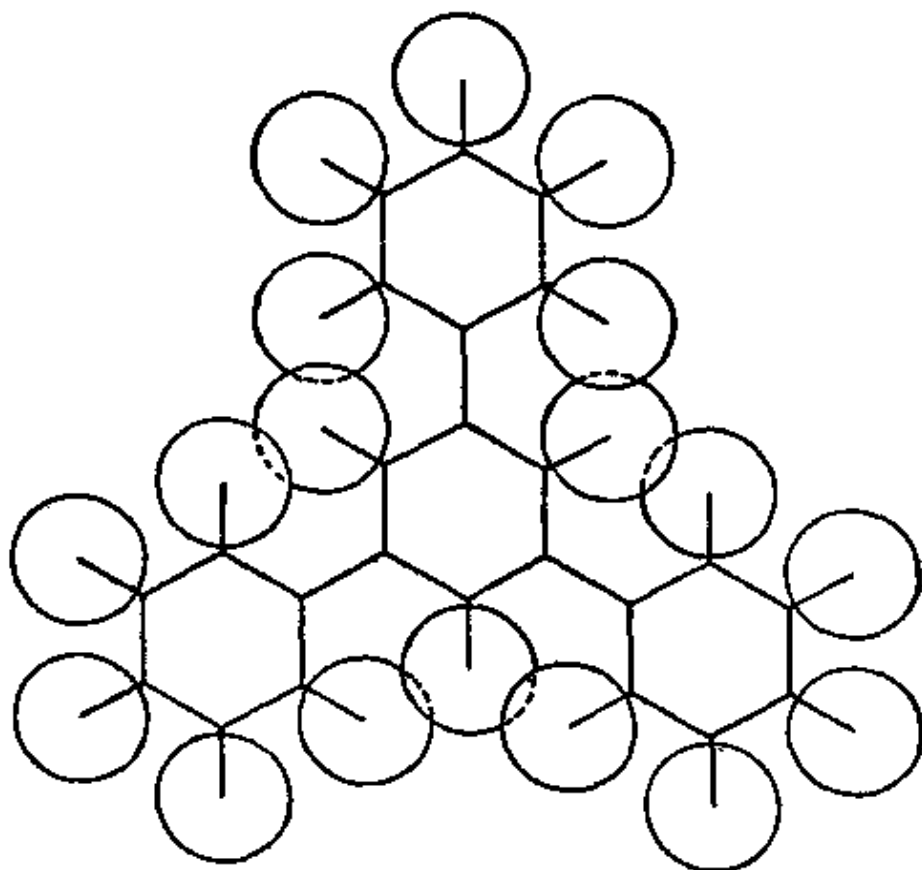


图 8-3 1, 3, 5-三苯基苯的平面构型(按比例尺寸画出的, 氢的范德华半径取为 1.0 埃)

在发现通过光的作用能使溶液中偶氮苯的反式异构体(普通的形式)转变为顺式异构体的现象之后, 发展出了一个有趣的测定两个苯环和氮-氮双键的共轭能的方法^[88]。象上面所指出的那样,

在顺式化合物中,两个环的空间相互作用大到不能取得平面构型,并促使两个苯环各从平面构型转动了 50° 左右。因为平面性是双键性的基本属性,所以我们可以假定在顺式偶氮苯及相关分子中的共轭能很小(可能不超过 2 或 3 千卡/克分子),并把顺式和反式异构体的能量差认为就是反式构型的共轭能。通过这两种晶态物质熔为(反式)液体的熔化热测定确定了这个能量差为 12 千卡/克分子^[89];通过它们的燃烧热测定确定了能量差为 10 千卡/克分子^[90]。

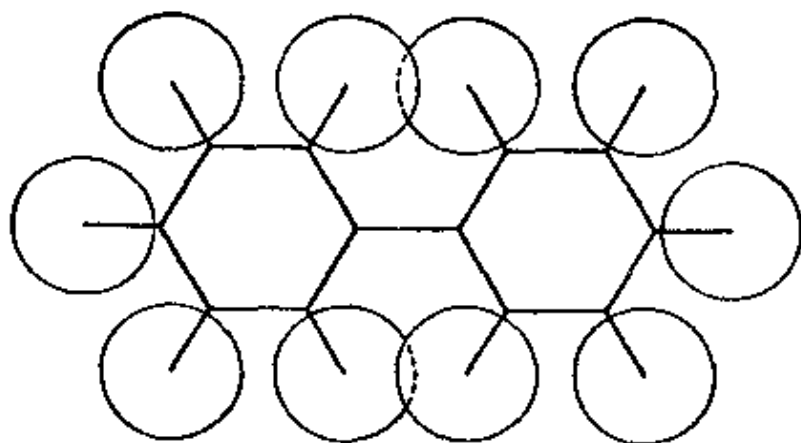
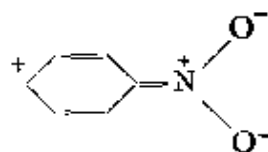
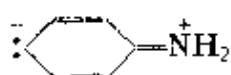


图 8-4 联苯的平面构型,(按比例尺寸画出的,氢的范德华半径取为 1.0 埃)

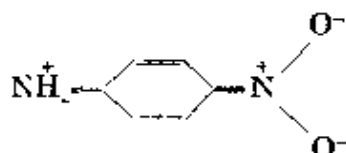
Birtles 和 Hampson^[91] 曾经测定了取代均四甲苯的电偶极矩,并利用它对在原子和基团的空间相互作用的影响下,分子的核构型与共振作用大小的关系作过有趣的研究。在 6-3 节中曾经指出,取代在苯上的硝基或氨基与苯环间的相互作用将使分子取得不同于相应烷基衍生物的电偶极矩数值^[92]。硝基苯的偶极矩 3.95 D 比硝基烷类的增大 0.64 D,这是因为它与类似于下面的一些结构发生共振:



在苯胺中也存在着同样的共振,例如与结构

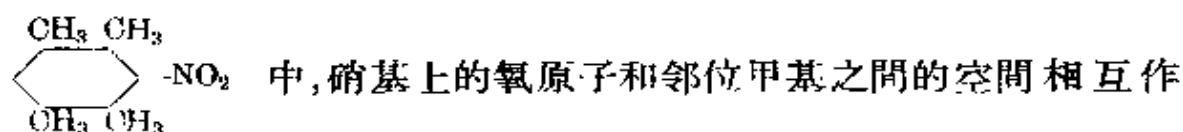


共振。在同一分子中,如果给电子基和亲电子基互成对位时,还另外存在与例如



等结构的共振。又如对于对硝基二甲基苯胺,这种效应促使偶极矩增大到 6.87 D, 这比硝基苯的 3.95 D 和二甲基苯胺的 1.58 D 之和大得多。

为了这些类型的共振可以发生,从而使把苯环和取代基联结起来的键获得部分双键性,分子必须接近于适合这种双键性的平面构型。这在硝基苯本身是可能的;但在硝基均四甲苯

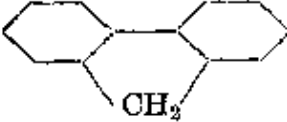


中,硝基上的氧原子和邻位甲基之间的空间相互作用阻止了这个平面构型的实现,硝基不能不绕着 N—O 键转动一些角度,从而与环的共振应该没有硝基苯中那样完全。这种推测为观测的偶极矩所证实:硝基苯, 3.93 D; 硝基均四甲苯, 3.39 D; 硝基烷类, 3.29 D。可以看出在硝基均四甲苯中的偶极矩减低到接近于硝基烷类的数值。在硝基氨基均四甲苯中也得出类似的结果。它的偶极矩是 4.98 D, 比对硝基苯胺的 6.10 D 小 1.12 D。在这种情况下,也是由于硝基和氨基的相互作用共振受到了阻碍。

对氨基来说,这种空间效应应当不大,因为它比较小;对溴及其他一些柱形对称的基团则不存在这种效应。曾经发现一些含有这些基团的相应的均四甲苯和苯衍生物的偶极矩相差很小,这些小的差异要归因于甲基的诱导作用。下列数据说明了这个情况:氨基均四甲苯, 1.39 D; 苯胺, 1.53 D; 溴代均四甲苯, 1.55 D; 溴苯, 1.52 D。

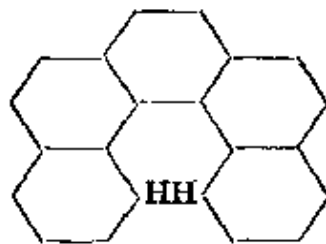
在芳族分子中空间相互作用对取代基的定位常常是很重要的,在 6-3 节中讨论 Mills-Nixon 效应时曾经提到: *or*-四氘- β -萘

酚在与苯基重氮离子的反应中是在1位发生取代,这种效应被解释为由于一个 Kekulé 结构对分子基态的贡献比另一个稍大的缘故。和偶联反应*一样,溴化也发生在1位;但磺化和硝化却是反常的,它们都导致3位衍生物。我们把这些归因于1位上的磺酸基或硝基所受到的邻近次甲基的空间排斥作用,造成1位的取代活化能增加得足够大以至失去它由于 Mills-Nixon 效应对于3位取代所占的小小优势。

关于共轭系的平面性程度,光谱法提供了有价值的资料。蒽,  是平面型的,它在2500埃区域有比苯强烈得多的吸收。

联苯的吸收介于以上两者之间,这表明它有些离开平面构型,这是因为两个苯环间的共轭受到妨碍。邻,邻'-取代联苯的吸收仅稍强于苯本身,表明离开平面构型的程度^[93]比联苯更大。同样,9,10-二苯蒽,9,10-二(α -萘)蒽和9,9'-联蒽的吸收谱和蒽的几乎相同^[94]。许多其他的这类研究也已有报导^[95]。

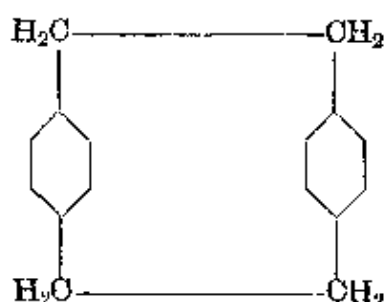
过挤分子 近年来已经研究过许多因空间排斥而被迫形成非平面构型的稠合芳香分子。一个例子是3,4-5,6-二苯并菲:



如果分子是平面型的,则用 H 标明的两个碳原子将仅相距 1.40 埃,而且这里的两个氢原子将占有同一个空间的位置。这个分子已被发现^[96]变形为平躺的螺旋(左手螺旋或右手螺旋)的一部分,这样可使两个碳原子及其氢原子相距 3.0 埃左右。对几种其他的分子也报导过类似的结果^[97]。

* 原书误为重氮化反应,已改正——译者注。

在双-对二甲苯中：



两个苯环彼此間接近于平行。假如每个环都是平面的，而且 CH_2 基团中的碳原子具有四面体型角，則这两个环将仅相距 2.50 埃。空間排斥使苯环变形，从而使每个苯环上的两个被取代的碳原子都与其他四个碳原子所在的平面离开 0.133 埃。按照这种方式，两环間的距离增加到对被取代的碳原子为 2.83 埃，对其他的原子为 3.09 埃^[98]。在双-間二甲苯中也发现有相类似的变形^[99]。

含叁键的共轭系 和 1, 3-丁二烯相比較，丁二炔共振于更多的結構之間，这是因为直綫型分子允許两个类型的双键(即在两个相互垂直的平面內的)都有貢獻(見 7-7 节)。在这个分子中， $\text{C}-\text{C}$ 键长的观测值是 1.379 ± 0.001 埃^[100]；在氰、丙炔腈、甲基丁二炔、丁二炔二羧酸以及其他一些分子中也发现有相同的数值^[101]。这个数值相应于键数 1.33 (7-7 节)；居中的键的双键性份量預期为 33%，即大約为介于两个双键之間的单键的双键性的二倍。

乙烯基乙炔^[102]， $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 和丙烯腈^[103] 具有弯曲的平面形結構， $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ 键角为 123° ， $\text{C}-\text{C}$ 键长分別为 1.446 和 1.426 埃，相应于 13~20% 的双键性(表 7-9；注意对相邻的双键和叁键需要作 -0.06 埃的校正)。这与丁二烯中所发现的 15% 双键性相当符合。

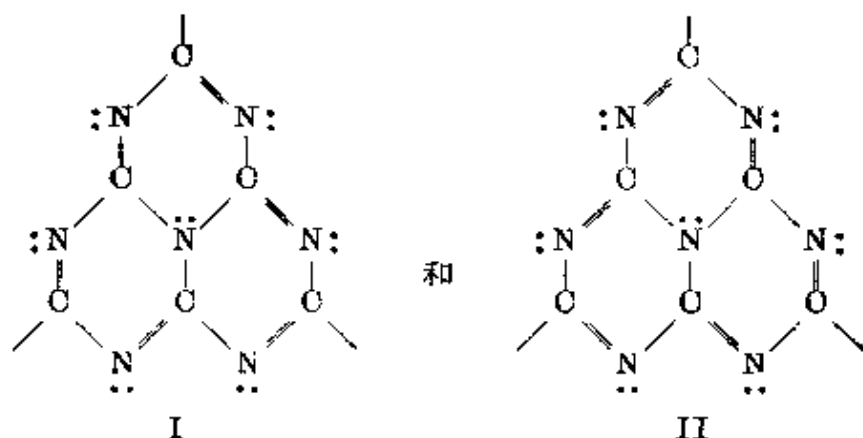
通过微波研究曾經发现^[103a]，介于碳-碳叁键和碳-氧双键之間的单键的键长为 1.445 ± 0.001 埃，这表明共振与在乙烯基乙炔中的大約相同。

共轭的化学性质,其中特别是它们传递基团效应的能力,可用共振概念给予定性解释。例如在分子 $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{N}}\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$ 中的给电子基团 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ 能通过与其结构 $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\ddot{\text{R}}^-$ 共振将其电子传递给基团 R。Robinson 曾经对这类现象进行过特别详细的讨论^[104]。

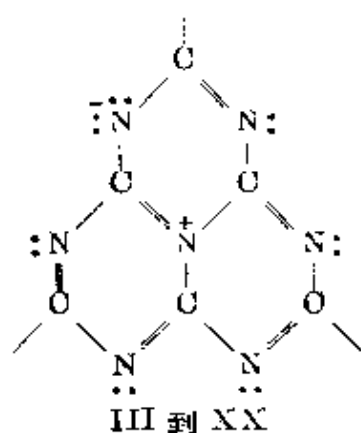
8-8 杂环分子中的共振

对于吡啶、吡嗪(对二氮杂苯)以及相关的六节杂环分子,有着类似于苯的 Kekulé 型共振,它使分子取得平面形而且以大约 40 千卡/克分子的共振能稳定了它们。在这些分子中键距的观测值^[105]是: $\text{C}-\text{C}=1.40$ 埃, $\text{C}-\text{N}=1.33$ 埃和 $\text{N}-\text{N}=1.32$ 埃,都与这种结构相适应。对于喹啉,发现其共振能为 69 千卡/克分子,与萘的近乎相同。

在三迭氮化氰尿酸^[106] $\text{C}_3\text{N}_3(\text{N}_3)_3$ 和三氨基氰缩氰尿酸离子^[107] $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{NON})_3]^{3-}$ 中氰尿酸环有着从 Kekulé 型共振所预期的构型和大小。氰白尿酸离子 $[\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3]^{3-}$ 和三氨基氰缩氰白尿酸离子 $[\text{C}_6\text{N}_7(\text{NON})_3]^{3-}$ 中的氰白尿酸核 C_6N_7 (图 8-5) 提供了一个有趣的共振类型^[103]。这个核的电子结构不仅相当于在如下两个(相当于苯的 Kekulé 结构的)价键结构 I 和 II:



而且还在包括 III 到 XX 型的 18 个结构:



之間的共振；后 18 个結構中的每一个也都有六个双鍵但都出現分离的电荷，它們所作的貢獻較結構 I 或 II 的稍为小些（可能約为其 1/2 或 2/3）。

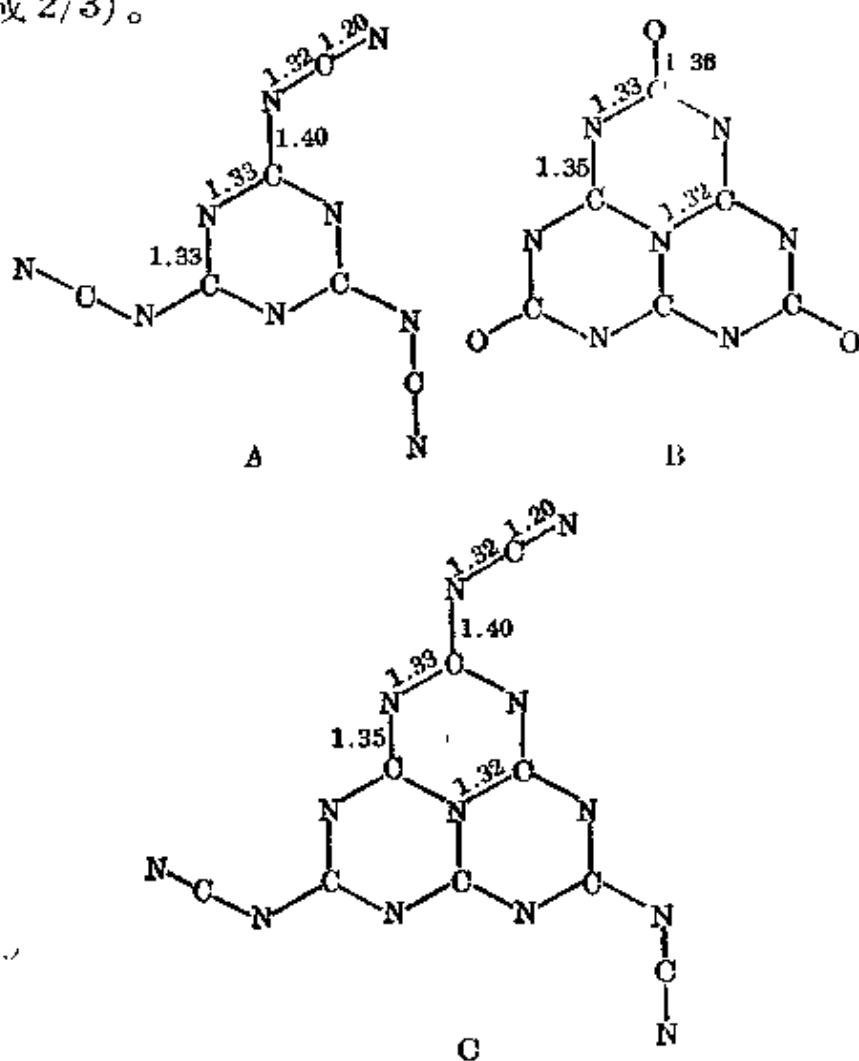
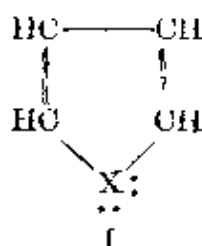


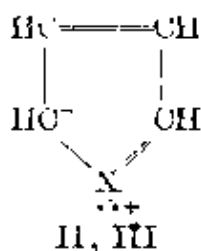
图 8-5 (A) 三氨基氮缩脲尿酸离子 $[C_6N_9]^{3-}$ ，(B) 氮白尿酸离子 $[C_6N_7O_3]^{3-}$ 和 (C) 三氨基氮缩脲白尿酸离子 $[C_9N_{13}]^{3-}$ 的結構。所注数字是原子間距离的預期数值。这些分子都是平面型的

间硼氮六环 $B_3N_3H_6$ 是个苯的类似物。分子是平面正六边形，环上的每个原子都键合一个氢原子。观测的 B—N 键键长^[109] 是 1.44 ± 0.02 埃，比从共振于两个 Kekulé 结构所预期的 (1.33 埃) 大些，这表示在氮原子上具有未共享电子对的结构对基态有重要贡献。假如 Kekulé 结构的贡献程度满足各原子电中性的要求，即各键具有 22% 的部分离子性，则 B—N 的键数将是 1.28；这个数值符合于观测的键长。

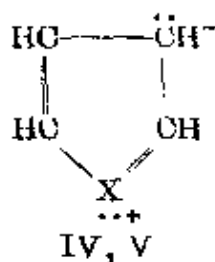
五节杂环分子咪喃、吡咯和噻吩具有如下的正常结构：



料想它将和如下类型的结构进行共振：




和

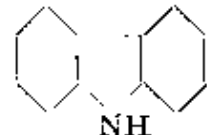


这些物质的热化学数据给出它们的共振能分别是 23、31 和 31 千卡/克分子。有趣的是，象共振能的大小所指出的，共振程度随着 X 的电负性减少而增加；和电负性较小的氮和硫原子相比较，电负性很强的氧原子从共振结构 II 到 V 取得正电荷的倾向要小些。这个结论进一步为原子间距离的观测值所证实。咪喃^[110]的

$C-O=1.37$, 吡咯^[111]的 $C-N=1.42$, 噻吩^[111]的 $C-S=1.74$ 埃; 与此相应(考虑了电荷效应之后)的是结构 II 到 V 的总贡献对呋喃为 23%, 吡咯为 24%, 噻吩为 28%。

这些数值表明每个化合物中, 出现分离电荷的结构所作的贡献大约是主要结构 I 的四分之一。 $C-C$ 键长的相应数值是 1.439 埃(相当于 $n=1.25$, I 中的单键)和 1.377 埃(相当于 $n=1.625$), 这分别与实验值 1.440 ± 0.016 埃和 1.354 ± 0.016 埃相当符合。

类似的共振也存在于吲哚  (共振能为 54 千卡/克分子)、

咪唑  (共振能为 91 千卡/克分子) 以及相关分子中。

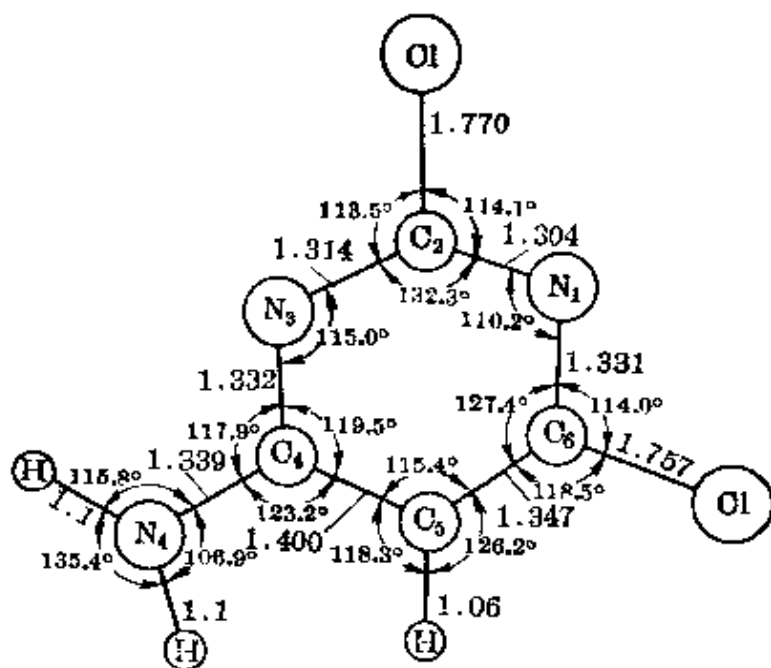


图 8-6 4-氨基-2,6-二氯嘧啶分子大小示意图(根据 X 射线晶体分析的结果画出的)

嘧啶和嘌呤是特别有意义的, 因为它们存在于核酸中。这些分子的大小示于图 8-6, 8-7, 8-8, 8-9 和 8-10 中, 它们分别表示 4-氨基-2,6-二氯嘧啶^[112]、5-溴-4,6-二氨基嘧啶^[112]、尿嘧啶^[113]、腺嘌呤(成半水合腺嘌呤盐酸盐^[114])和鸟嘌呤(成一水合鸟嘌呤盐酸盐^[115])。已经得到如下的结论:那就是在这些环中, $C-C$ 键长

总是 1.40 埃, C—N 键则在氮原子上有一对未共享电子的情况下长度为 1.32 埃, 在它形成一个环外键的情况下长度为 1.36 埃。键角值曾在 4-8 节中讨论过。在脱氧核糖核酸中发现的胸腺嘧啶和胞嘧啶以及腺嘌呤和鸟嘌呤的结构分别示于图 8-11、8-12、8-13 和 8-14 中^[116]。这些基团通过氢键的形成而发生的相互作用将在第十二章中讨论。

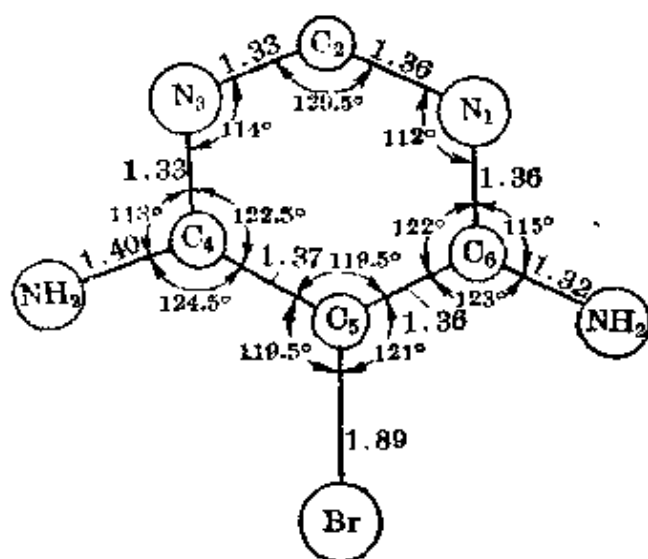


图 8-7 5-溴-4,6-二氨基嘧啶分子大小示意图

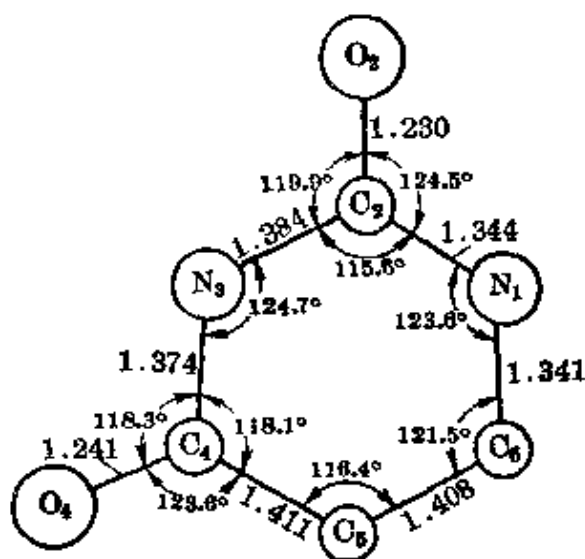


图 8-8 尿嘧啶分子大小示意图

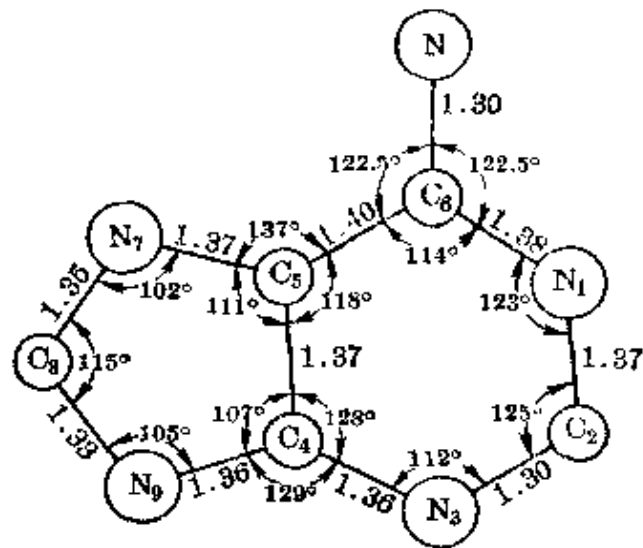


图 8-9 测得的腺嘌呤分子大小示意图(根据半水合腺嘌呤盐酸盐晶体的 X 射线分析结果画出的)

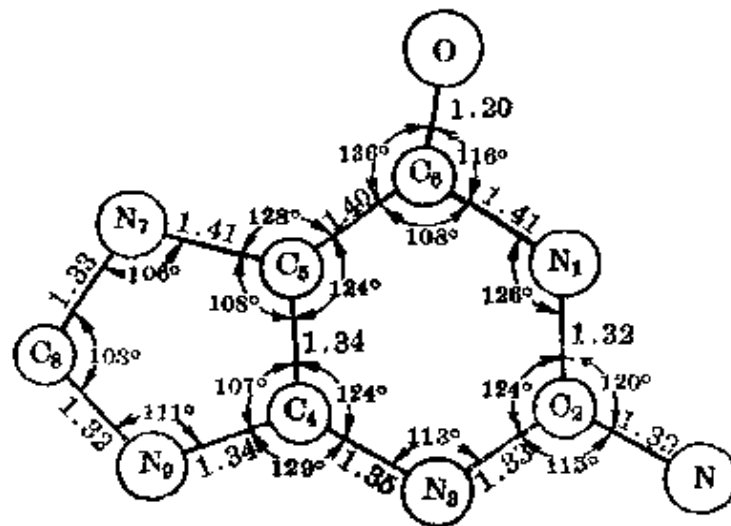


图 8-10 测得的鸟嘌呤分子大小示意图(根据一水合鸟嘌呤盐酸盐晶体的 X 射线分析结果画出的)

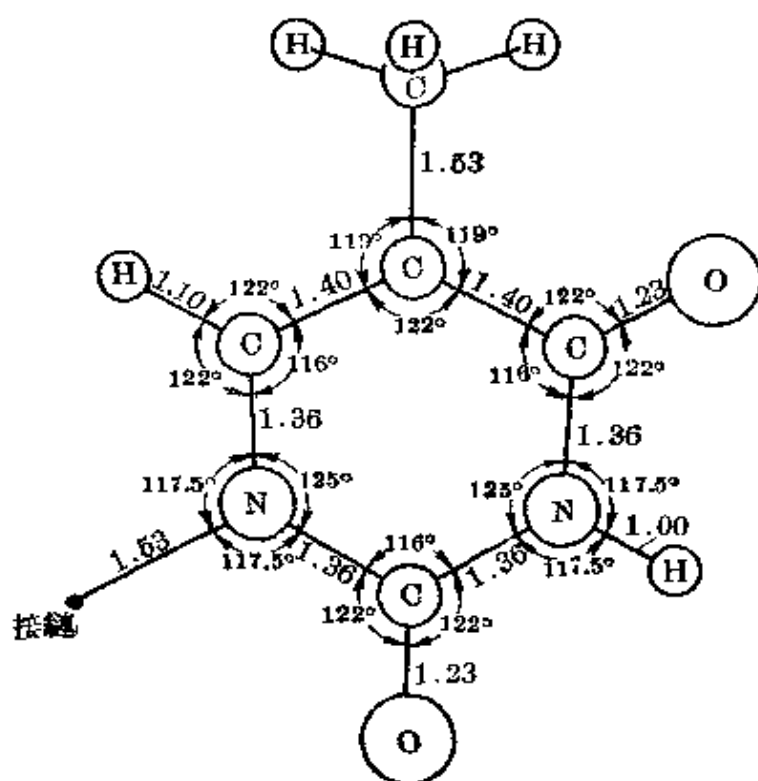


图 8-11 胸腺嘧啶分子大小示意图(根据嘌呤和嘧啶的 X 射线研究结果导出的)。图中指出了和多核式酸链的连结点

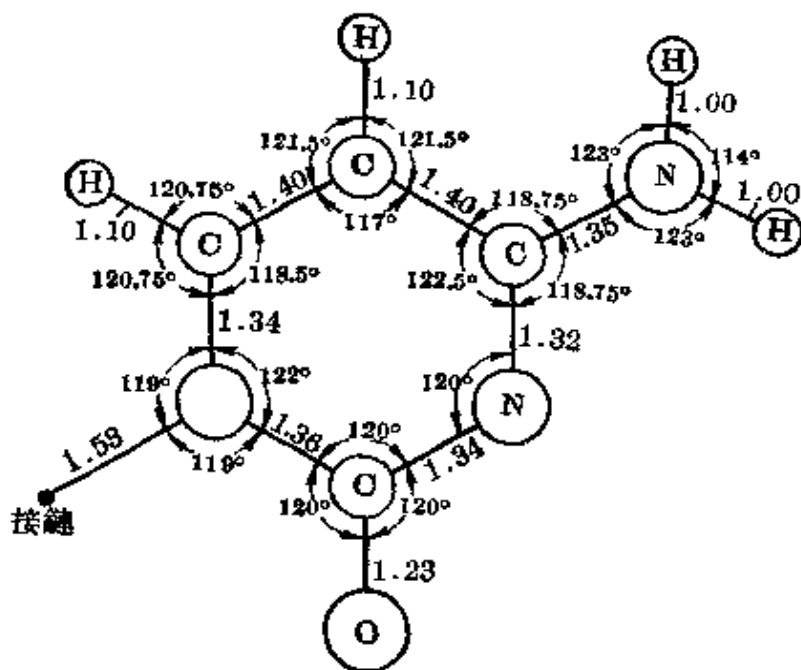


图 8-12 胞嘧啶分子大小示意图(根据嘌呤和嘧啶的 X 射线研究结果导出的)。图中指出了和多核式酸链的连结点

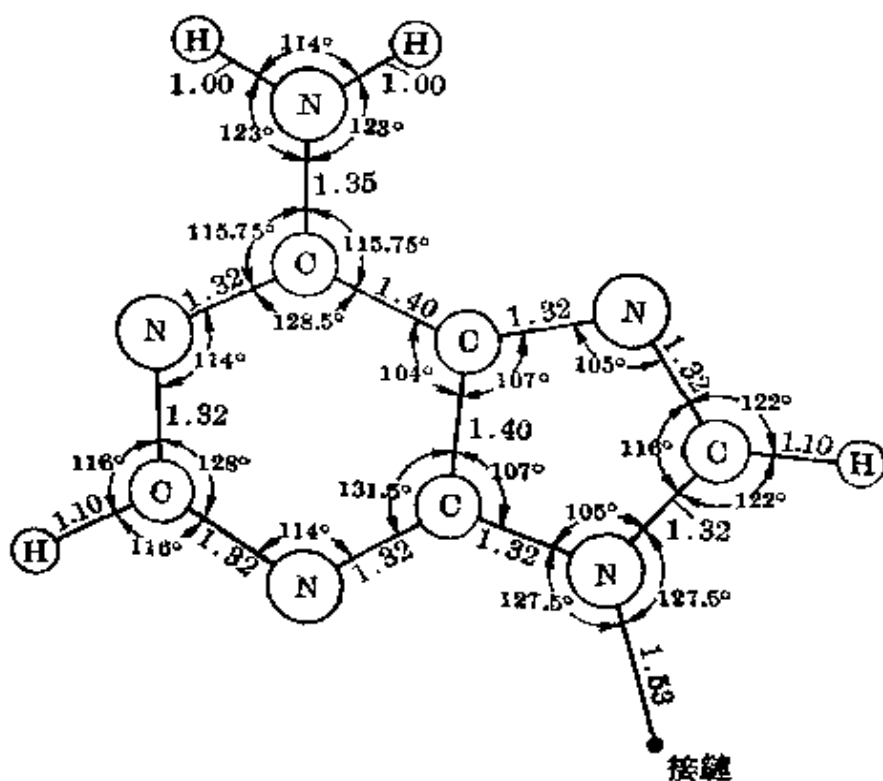


图 8-13 腺嘌呤分子大小示意图(根据嘌呤和嘧啶的 X 射线研究结果导出的)。图中指出了和多核磷酸链的连结点

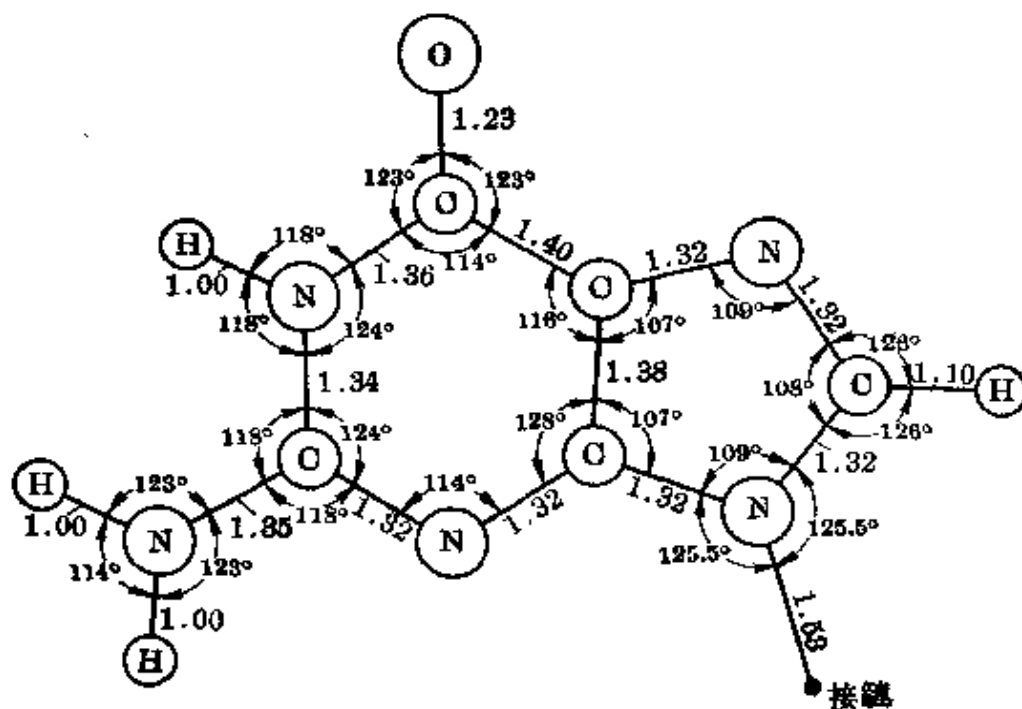


图 8-14 鸟嘌呤分子大小示意图(根据嘌呤和嘧啶的 X 射线研究结果导出的)。图中指出了和多核磷酸链的连结点

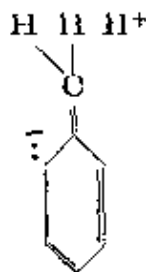
8-9 超共轭作用

在 8-1 节曾經指出, 如 $\text{H}^+ \text{H} \text{C}=\text{C}-\ddot{\text{N}}:$ 型的结构对乙腈分子的

基态有显著的贡献。包含单键破裂(这里破裂的是一个 H—C 键)这类结构的共振称为超共轭作用。

超共轭作用是 Wheland 在讨论烷基对取代甲基自由基稳定性的影响中首先提出的^[117]。这个名称是由 Mulliken、Rieke 和 Brown 等提出的, 他们从理论上对这个现象进行了一般讨论, 并指出其广泛意义^[118]。

例如对于甲苯, 假如甲基是借正常单键连接到环上面, 而且甲基和环的 C—H 键都有相同份量的离子性, 则它的电偶极矩可预期等于零的。但实际上偶极矩的观测值是 0.37 D, 这表明象下面这种类型的一些结构



一起大约作出了 2.5% 的贡献。因而烷基烯类的氢化热和相应的烯类相比较, 对每一个和双键相邻的甲基大约小了 2 千卡/克分子。

超共轭作用影响了烃类及其他分子的许多性质。这些影响一般是比共轭效应稍小一些; 它们相当于 1 到 2 千卡/克分子的共振能(而不是共轭效应共振能的 5 或 10 千卡/克分子), 相应的键长改变为 0.01 或 0.02 埃, 电荷也转移了 0.01 或 0.02 单位。但是这些结构上的改变仍大到足以显著地影响物质的许多物理和化学性质^[119]。

参考文献和注

- [1] C. A. Burrus, *J. Chem. Phys.* **23**, 427 (1958).
- [2] B. Rosenblum, A. H. Nethercot, Jr., and O. H. Townes, *Phys. Rev.* **109**, 400 (1958).
- [3] L. Gerö, G. Herzberg, and R. Schmid, *Phys. Rev.* **52**, 467 (1937).
- [4] 在本书的前两版中, 曾經建議要對不滿填外層的原子半徑加以校正。這種校正是在比較三甲基硼中的 C—B 鍵長和硼的假定半徑 0.88 埃(現在看來這個數值過大, 正確的應為 0.81 埃左右)的基礎上提出的。從其他的比較中(例如 OH 的 0.971 埃和 H₂O 中的 0.965 埃, NH 的 1.037 埃和 NH₃ 中的 1.014 埃)表明不需要加上多大的校正。
- [5] R. C. Mockler and G. R. Bird, *Phys. Rev.* **98**, 1837 (1955).
- [6] E. K. Plyler and E. F. Barker, *Phys. Rev.* **38**, 1837 (1931); D. M. Dennison, *Rev. Modern Phys.* **12**, 176 (1940).
- [7] M. W. P. Strandberg, T. Wentink, Jr., and R. L. Kyhl, *Phys. Rev.* **75**, 270 (1949); H. C. Allen, Jr., E. K. Plyler, and L. R. Blaine, *J. A. C. S.* **78**, 4843 (1956).
- [8] M. W. P. Strandberg, T. Wentink, Jr., and A. G. Hill, *Phys. Rev.* **75**, 827 (1949).
- [9] W. A. Hardy and G. Silvey, *Phys. Rev.* **95**, 385 (1954).
- [10] L. O. Brockway and L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **19**, 860 (1933); H. Mackle and L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 937 (1951); R. L. Livingston and C. N. Rao, 即將發表; O. Bastiansen, 即將發表。根據紅外及聯合散射光譜的分析曾經指出這個分子是彎的, 在每個端部碳原子上成 158° 的角 (H. D. Rix, *J. Chem. Phys.* **22**, 429 [1954])。這可能是不正確的。
- [11] Brockway and Pauling, Mackle and Sutton, Livingston and Rao, and Bastiansen, *loc. cit.* [10].
- [12] H. W. Thompson and J. W. Linnett, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1376.
- [13] M. Kessler, H. Ring, R. Trambarulo, and W. Gordy, *Phys. Rev.* **79**, 54 (1950); L. F. Thomas, E. I. Sherrard, and J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 619 (1955); M. D. Danford and R. L. Livingston, *J. A. C. S.* **77**, 2944 (1955).
- [14] N. Muller and D. E. Pritchard, *J. A. C. S.* **80**, 3483 (1958).
- [15] 這種類型的共軛被稱為超共軛作用, 將在本書的後面加以討論。
- [16] Danford and Livingston, *loc. cit.* [13].
- [17] Kessler *et al.*, *loc. cit.* [13]; L. O. Brockway, *J. A. C. S.* **58**, 2516 (1936).
- [18] Plyler and Barker, *loc. cit.* [6]; V. Schomaker and R. Spurr, *J. A. C. S.* **64**, 1184 (1942); A. E. Douglas and C. K. Møller, *J. Chem. Phys.* **22**, 275 (1954).
- [19] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **18**, 498 (1932).
- [20] L. Pauling and L. O. Brockway, *J. A. C. S.* **59**, 13 (1937).
- [21] S. B. Hendricks and L. Pauling, *J. A. C. S.* **47**, 2904 (1925); L. K.

Frével, *ibid.*, **58**, 779 (1936). 据报导, 透氮化胺中 $N-N=1.16$ 埃 (L. K. Frével, *Z. Krist.*, **94**, 197 [1936]), 透氮化鋁中則是 1.12 埃 (F. J. Llewellyn and F. E. Whitmore, *J. Chem. Soc.* 1947, 881).

[22] L. Pauling and L. O. Brockway, *J. A. C. S.* **59**, 13 (1937).

[23] E. W. Hughes, *J. Chem. Phys.* **3**, 1 (1935); I. E. Knaggs, *Proc. Roy. Soc. London A* **150**, 576 (1935).

[24] E. Amble and B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **18**, 1422 (1950); E. H. Eyster, *ibid.*, **8**, 135 (1940).

[25] I. Langmuir, *Science* **51**, 605 (1920); L. Pauling, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1461.

[26] L. H. Jones, J. N. Shoolery, R. G. Shulman, and D. M. Yost, *J. Chem. Phys.* **18**, 990 (1950).

[27] C. I. Beard and B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **18**, 1437 (1950).

[28] C. I. Beard and B. P. Dailey, *J. A. C. S.* **71**, 927 (1949).

[29] F. J. Llewellyn, *J. Chem. Soc.* **1947**, 884.

[30] D. J. Millen and K. M. Sinnott, *J. Chem. Soc.* **1958**, 350.

[31] 参考文献载于 Sutton, *Interatomic Distances* 一书中。

[32] V. Schomaker and J. M. O'Gorman, *J. A. C. S.* **69**, 2638 (1947); I. L. Karle and J. Karle, *J. Chem. Phys.* **22**, 43 (1954).

[33] J. M. O'Gorman, W. Shand, and V. Schomaker, *J. A. C. S.* **72**, 4222 (1950).

[34] 很可能共振的场效应在这里可以忽略不计。

[35] K. Wirtz, *Z. Naturforsch.* **2a**, 264 (1947). 根据近似的量子力学计算得出其数值为 13 千卡/克分子。

[36] 例如可参考 G. Schwarzenbach and H. Egli, *Helv. Chim. Acta* **17**, 1183 (1934).

[37] O. M. Judson and M. Kilpatrick, *J. A. C. S.* **71**, 3110, 3115 (1949).

[38] R. T. Arnold and J. Sprung, *J. A. C. S.* **61**, 2475 (1939).

[39] 大部分的进展都是 Robert B. Corey 教授及其同事们的研究结果。

[40] R. J. Kurland and E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.* **27**, 585 (1957).

[41] R. B. Corey and J. Donohue, *J. A. C. S.* **72**, 2899 (1950); R. B. Corey and L. Pauling, *Proc. Roy. Soc. London B* **141**, 10 (1953); R. B. Corey, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* **8**, 310 (1951); R. B. Corey and L. Pauling, *ibid.*, **11**, 18 (1954).

[42] 对于酰胺中的 C—O 键, 这种贡献大约是 20%; 其论据曾由 Pauling 讨论过, 见 L. Pauling 在 *Symposium on Protein Structure*, ed. by A. Neuberger, (A. Neuberger 编: “蛋白质结构讨论会论文集”) (John Wiley and Sons, New York, 1958). 这将使 C—O 键缩短到 1.24 埃。

[43] W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc. London A* **89**, 468 (1914).

[44] N. Elliott, *J. A. C. S.* **59**, 1380 (1937) 给出的值是 1.313 ± 0.010 埃, R. L. Sass, R. Vidale, and J. Donohue, *Acta Cryst.* **10**, 567 (1957) 给出的值是 1.294 ± 0.004 埃。

[45] E. Grison, K. Eriks, and J. L. de Vries, *Acta Cryst.* **3**, 290 (1950).

[46] Pauling and Brockway, *loc. cit.* [20].

- [47] A. D. Booth and F. J. Llewellyn, *J. Chem. Soc.* **1947**, 837.
- [48] L. R. Maxwell and V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **8**, 738 (1940).
- [49] H. Cohn, C. K. Ingold, and H. Poole, *J. Chem. Phys.* **24**, 162 (1956); *J. Chem. Soc.* **1952**, 4272.
- [50] A. Palm and M. Kilpatrick, *J. Chem. Phys.* **23**, 1562 (1955).
- [51] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **7**, 305 (1954).
- [52] W. H. Zachariasen, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **17**, 617 (1931); W. H. Zachariasen and G. E. Ziegler, *Z. Krist.* **83**, 354 (1932).
- [53] W. H. Zachariasen, *J. Chem. Phys.* **5**, 919 (1937).
- [54] J. R. Clark, *Acta Cryst.* **12**, 163 (1959).
- [55] C. L. Christ and J. R. Clark, *Acta Cryst.* **9**, 830 (1956).
- [56] J. R. Clark and C. L. Christ, *Acta Cryst.* **10**, 776 (1957).
- [57] C. L. Christ, J. R. Clark, and H. T. Evans, Jr., *Acta Cryst.* **11**, 761 (1958).
- [58] N. Morimoto, *Mineral J. Japan* **2**, 1 (1956).
- [59] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **5**, 68 (1952).
- [60] R. W. G. Wyckoff and R. B. Corey, *Z. Krist.* **89**, 462 (1934); P. A. Vaughan and J. Donohue, *Acta Cryst.* **5**, 530 (1952).
- [61] T. L. Davis and R. C. Elderfield, *J. A. C. S.* **54**, 1499 (1932).
- [62] L. O. Brockway, J. Y. Beach, and L. Pauling, *J. A. C. S.* **57**, 2693 (1935). 据 Karle 等报导, C_2Cl_4 (电子衍射) 中 C—Cl 值是 1.72 ± 0.01 埃; 见 I. L. Karle and J. Karle, *J. Chem. Phys.* **20**, 63 (1952). 据 Bragg 等报导, 用微波法研究 $CFCICH_2$ 测得 C—Cl 键的长度是 1.68 ± 0.02 埃; 见 J. K. Bragg, T. C. Madison, and A. H. Sharbaugh, *Phys. Rev.* **77**, 148 (1950).
- [63] L. O. Brockway and K. J. Palmer, *J. A. C. S.* **59**, 2181 (1937). 据报导, 用微波方法研究 C_6H_5Cl , G. Erlandsson (*Arkiv Fysik* **3**, 341 [1954]) 得出的数值是 1.706 埃; R. L. Poynter (1954 年论文, 结果载于 Sutton, *Interatomic Distances* 一书中) 得出的则为 1.670 ± 0.003 埃。
- [64] H. de Laszlo, *Proc. Roy. Soc. London A* **146**, 690 (1934); J. A. C. Hugill, J. E. Coop, and L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 1518 (1938).
- [65] Westenberg 等用微波法研究, 得出 $HCOCl$ 中的 C—Cl 键长为 1.632 ± 0.001 埃; 见 A. A. Westenberg, J. H. Goldstein, and E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.* **17**, 1319 (1949); Costain 得出在 H_3CCOCl 中的键长为 1.637 埃; 见 C. C. Costain, *ibid.* **23**, 2037 (1955).
- [66] H. de Laszlo, *Nature* **135**, 474 (1935). 根据 L. O. Brockway and L. E. Coop (*Trans. Faraday Soc.* **34**, 1429 [1938]) 的工作, $HCOCl$ 中 C—Cl = 1.68 ± 0.04 埃, $HCCBr$ 中 C—Br = 1.80 ± 0.03 埃; 根据 J. Y. Beach and A. Turkevich (*J. A. C. S.* **61**, 299 [1939]) 的工作, $ClCN$ 和 $BrCN$ 中相应的键长都小了 0.001 埃。
- [67] J. H. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **24**, 106 (1956); J. H. Goldstein and J. K. Bragg, *Phys. Rev.* **75**, 1453 (1949); **78**, 347 (1950).
- [68] C. P. Smyth, *J. A. C. S.* **63**, 57 (1941).
- [69] J. Sherman and J. A. A. Ketelaar, *Physica* **6**, 572 (1939); J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. London A* **158**, 280 (1937); W. G. Penney, *ibid.*

306; C. A. Coulson, *ibid.* **A163**, 413 (1939); *J. Chem. Phys.* **7**, 1069 (1939); J. E. Lennard-Jones and C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 811 (1939); 以及許多最近的論文。

[70] L. Pauling and J. Sherman, *J. Chem. Phys.* **1**, 679 (1933).

[71] G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, and W. E. Vaughan, *J. A. C. S.* **58**, 146 (1936).

[72] V. Schemaker and L. Pauling, *J. A. C. S.* **61**, 1769 (1939).

[73] A. E. Gillam and M. S. El Ridi, *Nature* **136**, 914 (1935).

[74] L. Zechmeister and J. Cholnoky, *Ann. Chem.* **530**, 291 (1937); L. Zechmeister, *Chem. Revs.* **34**, 267 (1944).

[75] L. Pauling, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* **3**, 203 (1939).

[76] W. G. Sly, Ph. D. thesis, Calif. Inst. Tech., 1957.

[77] H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, and G. Rummert, *Ann. Chem.* **569**, 226 (1950).

[78] H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, K. Bartram, G. Rummert, and H. Pommer, *Ann. Chem.* **570**, 54 (1950).

[79] J. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc. London* **A 150**, 348 (1935).

[80] J. M. Robertson and I. Woodward, *Proc. Roy. Soc. London* **A 162**, 568 (1937).

[81] J. J. de Lange, J. M. Robertson, and I. Woodward, *Proc. Roy. Soc. London* **A 171**, 398 (1939).

[82] M. W. Dougill and G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.* **6**, 831 (1953).

[83] J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1939**, 232.

[84] K. Lonsdale, *Z. Krist.* **97**, 91 (1937); M. S. Farag, *Acta Cryst.* **7**, 117 (1954).

[85] O. Bastiansen, *Acta Chem. Scand.* **6**, 205 (1952).

[86] O. Bastiansen, *Acta Chem. Scand.* **3**, 408 (1949).

[87] 例如,参考 H. Gilman, *Organic Chemistry* (“有机化学”), (John Wiley and Sons, New York, 1943 第 343 页)。

[88] G. S. Hartley, *Nature* **140**, 281 (1937).

[89] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633.

[90] R. J. Corruccini and E. O. Gilbert, *J. A. C. S.* **61**, 2925 (1939).

[91] R. H. Birtles and G. O. Hampson, *J. Chem. Soc.* **1937**, 10; 还可参阅 C. E. Ingham and G. O. Hampson, *ibid.* **1939**, 981.

[92] 还可参阅 W. D. Kumler and C. W. Porter, *J. A. C. S.* **56**, 2549 (1934); C. K. Ingold, *Chem. Revs.* **15**, 225 (1934); L. G. Groves and S. Sugden, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1992; C. P. Smyth, *J. Phys. Chem.* **41**, 209 (1937); K. B. Everard and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2816; J. W. Smith, *ibid.* **1953**, 109; R. C. Cass, H. Spedding, and H. D. Springall, *ibid.* **1957**, 3451.

[93] L. W. Pickett, G. F. Walter, and H. France, *J. A. C. S.* **58**, 2182 (1936); M. T. O'Shaughnessy and W. H. Rodebush, *ibid.* **62**, 2906 (1940).

[94] R. N. Jones, *J. A. C. S.* **63**, 1658 (1941).

[95] 关于苯乙烯、二苯乙烯等等, 见 R. N. Jones, *J. A. C. S.* **65**, 1815, 1818 (1934); *Chem. Revs.* **32**, 1 (1943); 关于硝基衍生物, 见 W. G. Brown and H.

Reagen, *J. A. C. S.* **69**, 1033 (1947); G. N. Lewis and G. T. Seaborg, *ibid.* **62**, 2122 (1940); G. Thomson, *J. Chem. Soc.* **1944**, 40; E. A. Braude, E. R. H. Jones, H. P. Koch, R. W. Richardson, F. Sondheimer, and J. B. Todd, *ibid.* **1949**, 1890; 等等。

[96] A. O. McIntosh, J. M. Robertson, and V. Vand, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1661.

[97] G. M. J. Schmidt and others, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3288, 3295, 3302, 3314; S. C. Nyburg, *Acta Cryst.* **7**, 779 (1954).

[98] C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3265.

[99] C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3278.

[100] G. D. Craine and H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1273 (1953); L. Pauling 等曾报导电子衍射值为 1.36 ± 0.03 埃, 见 L. Pauling, H. D. Springall, and K. J. Palmer, *J. A. C. S.* **61**, 927 (1939).

[101] 参考文献见 Sutton, *Interatomic Distances*.

[102] J. R. Morton, 曾在文献 [103] 中引用过。

[103] C. C. Costain and B. P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.* **30**, 777 (1959).

[103a] C. C. Costain and J. R. Morton, *J. Chem. Phys.* **31**, 389 (1959).

[104] R. Robinson, *Outline of an Electrochemical [Electronic] Theory of the Course of Organic Reactions*, Institute of Chemistry of Great Britain and Ireland, London, 1932; *Society of Dyers and Colourists, Jubilee Journal*, **1934**, 65.

[105] 吡啶中, 应用微波法得出 $C-C=1.395 \pm 0.005$ 埃, $C-N=1.340 \pm 0.005$ 埃, 见 B. Bak, L. Hansen, and J. Rastrup-Andersen, *J. Chem. Phys.* **22**, 2013 (1954); 均三嗪中, 应用 X 射线衍射法得出 $C-N=1.319 \pm 0.005$ 埃, 见 P. J. Wheatley, *Acta Cryst.* **8**, 224 (1955); 均四嗪中, 应用 X 射线衍射法得出 $C-N=1.384 \pm 0.005$ 埃, $N-N=1.321 \pm 0.005$ 埃, 见 F. Bertinotti, G. Giacomello, and A. M. Liquori, *ibid.* **9**, 510 (1956).

[106] Hughes, *loc. cit.* [23], 1, 650; Knaggs, *loc. cit.* [23]; *J. Chem. Phys.* **3**, 241 (1935).

[107] J. L. Hoard, *J. A. C. S.* **60**, 1194 (1938).

[108] L. Pauling and J. H. Sturdivant, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **23**, 615 (1937). 关于羰基尿酸核结构的化学论据是 Redemann 提出的, 见 C. E. Redemann and H. J. Lucas, *J. A. C. S.* **61**, 3420 (1939).

[109] S. H. Bauer, *J. A. C. S.* **60**, 524 (1938).

[110] B. Bak, L. Hansen, and J. Rastrup-Andersen, *Discussions Faraday Soc.* **19**, 30 (1955).

[111] Schomaker and Pauling, *loc. cit.* [72].

[112] C. J. B. Clews and W. Cochran, *Acta Cryst.* **2**, 46 (1949).

[113] G. S. Parr, *Acta Cryst.* **7**, 313 (1954).

[114] W. Cochran, *Acta Cryst.* **4**, 81—92 (1951); J. M. Broomhead, *ibid.* **1**, 324 (1948).

[115] J. M. Broomhead, *Acta Cryst.* **4**, 92 (1951).

[116] L. Pauling and R. B. Corey, *Arch. Biochem. Biophys.* **65**, 164 (1956); M. Spencer, *Acta Cryst.* **12**, 59, 66 (1959).

[117] G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **2**, 474 (1934).

[118] R. S. Mulliken, C. A. Rieke, and W. G. Brown, *J. A. C. S.* **63**, 41 (1941).

[119] 关于超共轭作用的充分讨论, 见 G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, (“有机化学中的共振”) (John Wiley and Sons, New York, 1955); J. W. Baker, *Hyperconjugation*, (“超共轭作用”) (Clarendon Press, Oxford, 1952); C. L. Deasy, *Chem. Revs.* **36**, 145 (1945); F. Becker, *Angew. Chem.* **65**, 97 (1953). Lofthus 对这个作用的理论进行过讨论, 见 A. Lofthus, *J. A. C. S.* **79**, 24 (1957).

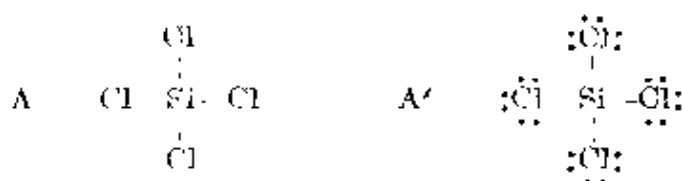
[朱平仇译]

第九章 含有部分双键性的化学键 的分子和络离子的结构

关于在较重元素(周期系第二周期元素除外)的原子与卤素或氧原子之间,以及与羟基、氨基、羰基、氰基或硝基等基团间成键的分子和络离子的结构,已经从以上几章的讨论中得出了几点重要的结论。较重原子并没有严格地受八隅律的限制,它们的 d 轨道能够用来成键;因此象已经组成一个单键的卤素和氧原子以及羟基和氨基等给电子体,在某些条件下能够把另一对电子移向成键位置,使这个键带有一些双键性。而象已经组成一个单键的氰基和硝基等受电子体,则能够为来自分子其他部分的一对电子提供轨道,也使这个键带有一些双键性。应用这些概念,同时借助于实验知识,澄清了若干可疑之点,因此可以详细地描述较重元素的分子和络离子的结构,有如以下各节所述。本章也讨论了碳(以及其他第二周期元素)的化合物的一种新的结构特征,即在碳原子上连着一个电负性原子时能够诱导该碳原子的其他化学键带有部分双键性的效应(9-3节)。

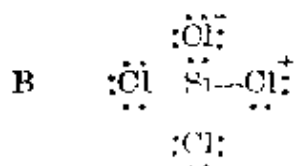
9-1 四氯化硅及有关分子的结构

四氯化硅分子(我们选择它作为例子)大约有75年的时间被认定为具有简单的价键结构A。G. N. Lewis引进了一种标明价层中未共享电子对(结构A')的办法。在第三章中曾经指出共价键的部分离子性,因此Si—Cl单键具有和硅、氯的电负性差相对应的离子性(Si^+Cl^-)(约为30%,见3-9节)。结构A与四氯化碳和四甲基硅的结构类似,其中中心原子应用 sp^3 的四面体型键轨道与其配位基生成四个单键。

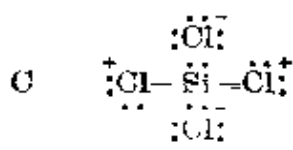


四氯化硅的结构后来被测定了^[1]，分子构型为预期的正四面体，但 Si—Cl 键长是 2.01 埃 ± 0.02 埃，比共价半径之和 2.16 埃短得多。按照 7-2 节的讨论，键长减少 0.15 埃，一部分是由于键的部分离子性造成的。从方程式 7-1 计算出来的键长缩短值为 0.08 埃。另外进一步缩短的 0.07 埃是由于该键的部分双键性所造成。因为双键的生成可以应用 p_x 或 p_z 轨道，所以我们假定 7-7 节的讨论还可以用。表 7-12 指出实测的键长缩短值相应于 23% 左右的双键性。

从电中性原理 (8-2 节) 的角度考虑，可以预期有这样数量的双键性。我们知道，与原子电负性差相对应的 Si—Cl 键的 30% 部分离子性，可使 SiCl_4 分子中的硅原子带有 +1.2 的电荷。假如每一个键具有 30% 的双键性，那么这些电荷就要减少到零；假如每一个键具有 25% 的双键性，则电荷将减少到 +0.2 (这个数值几乎近于电中性)。这样份量的双键性 (以及每一个键所具有的同份量的部分离子性) 是由于在六种等效的 B 型结构之间共振而得来的：



这些结构只需要应用硅原子价层上的四个稳定轨道，这一点可能是重要的。因为很小的升级能就能够引进 d 性，因此键角张力比纯粹的 sp^3 轨道小得多。六种 C 型结构的共振也可能作出某些贡献：



已经发现 Si—Cl 键长对于分子中其他配位基的性质有着值

得注意的依赖关系。微波波谱研究提供了下列数据(准确至 0.002 埃)^[2]: 在 HSiCl_3 中为 2.021 埃, 在 CH_3SiCl_3 中为 2.021 埃, 在 H_3SiCl 中为 2.048 埃。应用前述的解释方法, 它们分别相应于 18%、18% 和 9% 的双键性。

H_3SiCl 的双键性较小, 这可以合理地归因于 $\text{H}-\text{Si}$ 键不能够释放出足够份量的硅轨道; 每一个 $\text{H}-\text{Si}$ 键的电负性差(0.3)相应于 2.3% 的 H^-Si^+ 离子性, 因此三个 $\text{H}-\text{Si}$ 键能释放出 0.07 硅键轨道, 这样就允许 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键具有 7% 双键性, 和通过原子间距离所测得的 9% 双键性密切地符合。

除 SiCl_4 、 HSiCl_3 和 CH_3SiCl_3 以外, 在其他有一个硅原子连接两个或三个氯原子的分子(例如 SiCl_3SH 、 H_2SiCl_2 、 Si_2Cl_6 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 等)中, 已经报导了正常的 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键长是 2.01 埃或 2.02 埃。所有这些分子都可以写成 $\text{Cl}^-\text{Si}=\text{Cl}^+$ 类型的结构, 同时其双键性也预期是同 SiCl_4 分子一样的。

在 SiClF_3 中, $\text{Si}-\text{Cl}$ 键长较小, 只有 1.99 埃, 相应于 31% 双键性。这个数值比其他分子大, 可能是由于 $\text{Si}-\text{F}$ 键的相当大(70%)的离子性, 释放出键轨道, 因而让 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键获得双键性, 这样, 就能够把与正常的部分离子性相对应的电荷迁移完全地中和掉。

在 H_3SiBr 中实测的 $\text{Si}-\text{Br}$ 键长是 2.209 埃, 比单键半径之和 2.31 埃小 0.10 埃。离子性所引起的缩短值估计为 0.07 埃, 其余的 0.03 埃相应于 8% 双键性, 近似地等于三个 $\text{H}-\text{Si}$ 键所释放出来的 7% 键轨道。同样地, 在 H_3SiI 中, $\text{Si}-\text{I}$ 键长为 2.433 埃, 比半径之和小 0.07 埃, 其中 0.05 埃的缩短是由于部分离子性, 而 0.02 埃则是由于双键性。在 SiBr_4 、 HSiBr_3 、 SiBr_2F_2 和 SiBrF_3 中 $\text{Si}-\text{Br}$ 键长大约是 2.16 埃, 相应于 26% 左右的双键性; 预测 $\text{Si}-\text{Br}$ 键的离子性为 22%。

我们再讨论另一个例子: 在 H_3GeCl 中实测(微波测定)的 $\text{Ge}-\text{Cl}$ 键长为 2.148 埃, 在 HGeCl_3 中为 2.114 埃(GeCl_4 的电子衍射测定值为 2.09 ± 0.02 埃)。半径之和 2.21 埃经过部分离子性的校正(7-2 节)后成为预测的单键值 2.174 埃。 H_3GeCl 中实

测的 Ge—Cl 键长相应于 7% 双键性(7-7 节), 等于由三个 Ge—H 键释放出来的键轨道数值。HGeCl₃ 和 GeCl₄ 中的键长分别相应于 19% 和 28% 左右的双键性, 后者同中和掉由单键的部分离子性产生的电荷迁移所需的 30% 双键性相近。

氟、溴、碘与第五、第六两族的较重元素原子间的键似乎没有甚么双键性。实测的键长近似地等于计算出来的单键值(经过部分离子性校正, 见 7-2 节); 例如在 PCl₃ 中实测值为 2.043 埃(计算值为 2.03 埃), 在 AsCl₃ 中实测值为 2.161 埃(计算值为 2.17 埃), 在 SOCl₂ 中实测值为 2.00 埃(计算值 2.00 埃)。

9-2 四氟化硅及有关分子

Si—F 单键长的计算值(7-2 节)是 1.69 埃, 但实测的 Si—F 键长却小得多: 在 SiF₄ 中是 1.54 埃, 在 SiHF₃、SiClF₃ 和 SiBrF₃ 中是 1.56 埃, 在 SiH₃F 中是 1.594 埃。额外缩短的 0.15 埃到 0.10 埃相应于 65~35% 的双键性(7-7 节)。

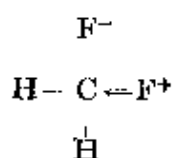
按照硅、氟电负性差(2.2)的解释看来, Si—F 键要具有 70% 离子性。这样大小的离子性如果没有得到补偿, 将使 SiF₄ 和 SiH₃F 中的硅原子分别带有 +2.8 和 +0.7 的电荷。但在 SiF₄ 中, 由于 65% 的双键性(见以上对实测键长的讨论)将使电荷降为 +0.2, 在 SiH₃F 中则降为 +0.35。这些数值与电中性原理相当一致。虽然上述的定量推测不完全准确, 我们还是可以得到 Si—F 键具有大量双键性的结论^[3]。

氟和周期系第三周期或较重原子间生成的所有其他的键具有反映出大量双键性的原子间距离。例如在 PF₃ 中实测键长为 1.535 埃, 比计算的单键值 1.65 埃小 0.115 埃, 相应于 40% 左右的双键性。

9-3 氟氯甲烷和有关分子; 键型对化学反应性能的影响

H₃C—F: 结构对于氟代甲烷分子的基态没有作出什么重要的

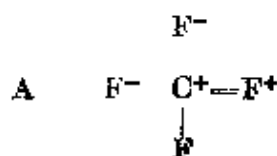
贡献;碳原子只有四个稳定轨道。其中三个为 H—C 键所占据,只剩下一个可用来与氟原子成键。假如有两个或更多的氟原子代入甲烷分子,则有可能与下列类型



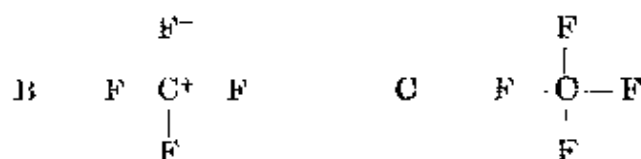
的结构发生共振。Brockway^[4]发现在 CF_4 、 CH_2F_2 、 CHF_2Cl 和 CF_2Cl_2 中的碳-氟键长比在 CH_3F 、 CH_2FCl 和 CHFCl_2 中的显著地短些,他认为这种差别是由于一个碳-氟键受到同一碳原子上的另一个碳-氟键的部分离子性的诱导而产生的双键性效应。这种受另一个键的部分离子性诱导而产生的双键性效应,对于氟取代的甲烷分子比起对含有氯、溴、碘的分子更为重要,理由有如下两点:第一, C—F 键具有大量离子性(43%),其他碳-卤键的则较小(6% 或更少);其次,第二周期原子的多重键比较重原子的多重键稳定得多。

在 CH_3F 中实测键长 1.385 埃和在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ 中实测键长 1.375 埃的平均值可以作为正常的碳-氟单键键长。同一碳原子连接着两个氟原子的分子中实测键长减少约 0.03 埃(在 CH_2F_2 中为 1.358 埃,在 CHClF_2 中为 1.36 埃,在 CCl_2F_2 中为 1.35 埃,在 CH_3CHF_2 中为 1.345 埃),在含有三个氟原子的分子中,键长减少 0.05 埃左右(在 CHF_3 中为 1.332 埃,在 CClF_3 中为 1.328 埃,在 ClF_3 中为 1.328 埃),在 CF_4 中则减少为 0.06 埃。这些键长缩短值分别相应于 8%、15% 和 19% 的双键性^[5](7-7 节)。

CF_4 的这个双键性数值(19%)以及 C—F 单键的部分离子性数值(43%)相应于在碳原子上的 +0.96 电荷。因此我们可以说这个分子含有一个 C^+ 原子,并有一个负电荷在四个氟原子间共振。作为初步近似,这个结构可以用 A 型



的 12 种结构的共振杂化体来描述,而其他许多如 B 型的四种结构和 C 型的一种结构也作出了一些贡献:



在不含氟的取代烷中,平均碳-氯键长是 1.767 ± 0.002 埃。同一碳原子上也连接着氟原子的分子中实测的键长较小:如 CH_2ClF 中为 1.759 ± 0.003 埃, CClF_3 中为 1.751 ± 0.004 埃, CCl_2F_2 、 CHClF_2 、 CHCl_2F 和 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 中为 1.74 ± 0.02 埃。同样地,正常的碳-溴键长是 1.937 ± 0.003 埃,而在 CBrF_3 和 CBr_3F 中,键长则为 1.91 埃。有氟连接在同一碳原子上引起的 C—Cl 键和 C—Br 键的缩短,是由于 C—F 键的较大离子性释放出的碳键轨道所产生的部分双键性的结果。缩短值(0.01 至 0.03 埃)相应于 3% 至 8% 双键性,与 C—F 键的 8~19% 双键性相比较,这个差别可能反映出:较重原子生成多重键的趋向比较小,同时单键的离子性也是比较小的(这里所产生的电荷分离,有利于由生成双键引起的电荷反向迁移)。

各种氯乙烯和氯苯中的碳-氯键的部分双键性(8-6 节),为这些物质(相对于氯代烷而言)具有相当大的稳定性提供了解释。同样的解释^[6]也适用于这样的事实^[7]:即在烷分子中虽然取代一个氟原子时得到一个不稳定产物,而且它又易于失去氟化氢生成烯烃,或者水解成醇,但同一碳原子上连接着两个氟原子的分子就十分稳定,这种稳定性不仅对同一碳原子上的氟原子是如此,而且对同一碳原子上连接着其他卤素原子时也一样。

9-4 较重非金属原子间所成键的部分双键性

可以意想到较重非金属能够应用最外层的、稳定性较小的轨道(P、S、Cl 用 $3d$; As、Se、Br 用 $4d$ 等等),这可由例如 PCl_5 和 SF_6 等化合物的存在作为证明,其中中心原子生成了数目比邻近的惰性气体能够允许电子对占有的轨道更多的键。我们以前讨论

过 PCl_5 的結構，指出根据粗略的量子力学处理可得到如下結論：即結構中的磷原子生成五个共价鍵，除 $3s$ 和三个 $3p$ 軌道外，还用了一个 $3d$ 軌道，对分子的基态作出可观的貢獻(大約 8%)。

因此可以料想到氯、溴、碘的双原子分子会具有若干部分双鍵性，相应于正常結構： $\ddot{\text{X}}-\ddot{\text{X}}:$ 与 $\overset{+}{\text{X}}=\overset{-}{\text{X}}:$ 、 $\overset{+}{\text{X}}-\overset{-}{\text{X}}:$ 、 $\overset{+}{\text{X}}\equiv\overset{-}{\text{X}}:$ 等結構之間的共振，后者中有一个或者两个原子应用了除惰性气体壳层之外的另一軌道^[8]。

通过原子間距离的考虑可以估計出 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 分子中的双鍵性大小。讓我們利用在卤素代烷(不包含氟的)中实测的碳-卤鍵长来計算卤素原子的純单鍵半徑。在这些分子中碳原子所适用的成鍵軌道，除了相应于超共軛(8-9 节)的很小的双鍵性(1% 或更少)之外，不允許它和卤素原子所成的鍵具有双鍵性(氟原子誘导邻近的鍵产生双鍵性的效应已在上节中討論)。在取代烷中实测的碳-卤素鍵长是^[9]： $\text{C}-\text{Cl}$ 为 1.767 ± 0.002 埃， $\text{C}-\text{Br}$ 为 1.937 ± 0.003 埃， $\text{C}-\text{I}$ 为 2.135 ± 0.010 埃。經過电負性差校正后可得如下的半徑和数值： $\text{C}-\text{Cl}$ 为 1.807 埃， $\text{C}-\text{Br}$ 为 1.961 埃， $\text{C}-\text{I}$ 为 2.135 埃(这里沒有电負性差)；在减去碳的单鍵半徑 0.772 埃之后，可得氯、溴、碘的純单鍵半徑分别为：1.035 埃、1.189 埃及 1.363 埃。

在 Cl_2 (1.988 埃)、 Br_2 (2.284 埃)和 I_2 (2.667 埃)中实测的鍵长比預期的純单鍵长分別縮短了 0.082 埃、0.094 埃及 0.059 埃。这些縮短值相应于 18% 到 33% 的双鍵性(7-7 节)。

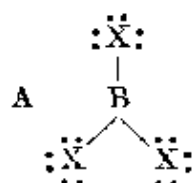
对 $\text{S}-\text{S}$ 、 $\text{Se}-\text{Se}$ 、 $\text{P}-\text{P}$ 、 $\text{As}-\text{As}$ 等鍵的鍵长作类似处理，指出它們的双鍵性稍为小些，約为 5% 到 20%。

不同原子(第二周期元素除外)間所成鍵的实测鍵长与自相同原子間所成鍵的鍵长平均值加上电負性校正之后計算出来的頗为一致。例如 $\text{P}-\text{P}$ 鍵长为 2.20 埃， $\text{Cl}-\text{Cl}$ 鍵长为 1.98 埃，电負性校正为 -0.054 埃，因此 $\text{P}-\text{Cl}$ 鍵长为 2.036 埃，这和 PCl_5 中实验測得的鍵长 2.043 ± 0.003 埃相符合。我們的結論是这些鍵的双鍵性和相同原子間所成鍵的双鍵性是大約相同的。

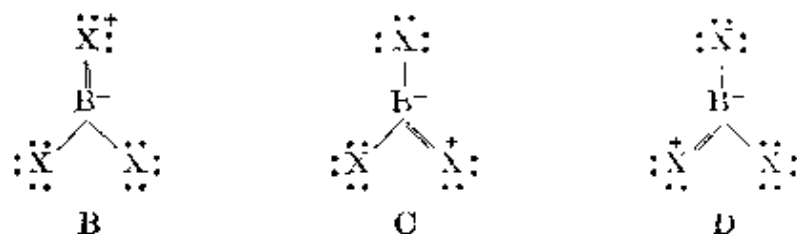
9-5 卤化硼

在三甲基硼分子中,硼原子被三对价电子围绕,它们位于和三个甲基的碳原子组成的共价单键上。电子衍射研究^[10]指出这个分子具有一个平面构型(氢原子除外),这正和从 sp^2 杂化轨道所预期的一样。B—C 键长是 1.56 ± 0.02 埃,与应用硼单键半径 0.81 埃^[11]进行计算、并经过电负性校正所得的数值 1.54 埃颇相一致。

相类似的结构 A



可用来描述卤化硼。但硼原子还有第四个稳定轨道可以用来成键,因此 B、C、D 三种结构也可以预期和 A 差不多一样稳定,因为这里多出来的键可以补偿



电荷的分离。因此分子在 B、C、D 三种结构之间进行同样程度的共振,而 A 所作出的贡献,恰好使由于键的部分离子性所引起的电荷迁移克服了由于双键所引起的电荷迁移,因而使硼原子上的平均电荷总和接近于零。相应于电负性差的部分离子性数值见表 9-1 第三行。

纯单键键长(第二行)是从硼的半径 0.80 埃和 9-4 节给定的卤素半径(氟为 0.72 埃)经过电负性校正(7-2 节)后计算而得的。双键性的校正则照一般方法进行(7-5 节)。第五和第六直行分别为 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 和气体分子 BF 、 BCl 、 BBr 的实测键长。

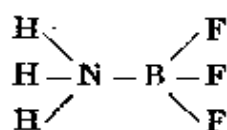
表 9-1 卤化硼的原子間距离

键	单键长计算值, 埃	双键性数值 %	考虑到双键性的键长计算值, 埃	B-X 中实测值, 埃	B-X 中实测值, 埃
B-F	1.37	69 (33)	1.24 1.29	1.295	1.262
B-Cl	1.77	23	1.71	1.73 ± 0.02	1.716
B-Br	1.94	15	1.89	1.87 ± 0.02	1.887
B-I	2.13	6	2.11		

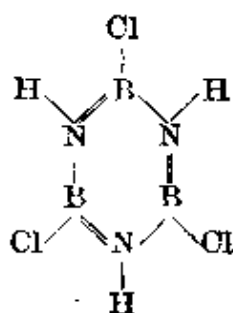
键长的实测值和计算值在计算误差范围内还是一致的。我们可以得出这样的结论：当有成键轨道和电子可予利用的时候，就会出现多重键的生成，其程度的大小服从电中性原理，以求各个原子上的电荷基本上等于零。

在 BF 和 BF_3 中实测键长分别为 1.262 埃和 1.295 埃，这个差别是因为在 BF_3 中的三个键都只能含 33% 的双键性；在 BF 中则第四个轨道可用于达到电中性的目的。

在某些分子中，硼的第四个轨道可用于生成另一个键，因此 $\text{B}-\text{X}$ 键不可能具有双键性。在这些分子中键长应接近于计算所得的 $\text{B}-\text{X}$ 单键长值（表 9-1 第二行）。氨-三氟化硼可以作为例子，其结构为：



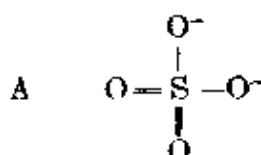
实测 $\text{B}-\text{F}$ 键长^[12]为 1.38 ± 0.01 埃，与计算值 1.37 埃相符。在三甲胺-三氟化硼^[13]中为 1.39 ± 0.01 埃，在二甲醚-三氟化硼^[14]中为 1.43 ± 0.03 埃。三氯-间-硼氮六环分子的结构为：



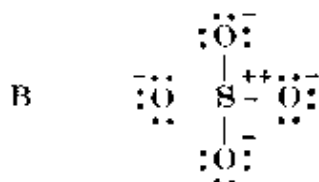
据报导, B—Cl 键长根据电子衍射法测定气体分子^[15]所得数值为 1.78 ± 0.03 埃, 从 X 射线衍射法测定晶体^[16]所得数值为 1.76 ± 0.01 埃, 与计算值 1.77 埃相符。在溴乙硼烷 B_2H_5Br 中 B—Br 键长也有同样的情况, 实测值^[17] 1.934 ± 0.01 埃, 计算值 1.94 埃, 二者又是相符的(关于二硼烷的结构见第十章)。

9-6 较重元素的氧化物和含氧酸

象硫酸根这样离子的老旧的通用价键式是:



其中包括从中心原子到周围氧原子的共价单键和双键, 键的数目由中心原子在周期表中的位置所决定, 这样的价键式现在一般已经不用了。因为根据 Lewis 在他 1916 年的文章中提出的、并为以后多数研究工作者接受的建议, 八隅律可以应用于硫原子和其他第三周期元素以及较重的原子, 硫酸根离子和类似的离子的电子结构只要反映出四个共价键:



从共振观点考虑这些离子的结构问题, 我们看到结构 B 虽然作出一些贡献, 不可能是最重要的, 而中心原子和氧原子间有双键的结构则是不可忽视的。现有的论据指出, 老旧的价键式如 A, 如果加上双键在氧原子间的共振因而使它们成为等效的, 另外再考虑这些键所具有的部分离子性, 则用来描述这些离子将比用 B 型的极端结构更能令人满意。

第三周期元素的正含氧酸的四面体型离子中, 原子间距离实测数值有如表 9-2 所示。这些数值比表中第二列从共价半径及部分离子性校正(7-2 节)计算出来的单键长数值少 0.15 ~ 0.19 埃。

因此单有结构 B 是不够的。按照本章前几节的讨论, 我們可以預期这些离子中的二价氧原子会力爭和中心原子共享四个价电子, 因此 C、D、E、F 型的结构对离子的基态将作出相当大的贡献:

表 9-2 四面体型离子 MO_4 的原子間距离

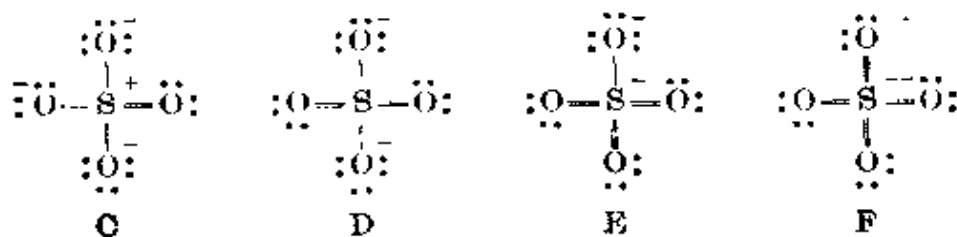
	Si O (在 SiO_4^{4-} 中)	P O (在 PO_4^{3-} 中)	S-O (在 SO_4^{2-} 中)	Cl O (在 ClO_4^- 中)
实 测 值	1.61 ^a	1.54 ^b	1.49 ^c	1.44 埃 ^d
单 键 值	1.77	1.73	1.70	1.69
差 值	-0.16	-0.19	-0.21	-0.25
键 数	1.55	1.70	1.83	2.10
键的离子性	0.51	0.39	0.32	0.06
中心原子上的 电荷	+0.96	+0.85	+0.29	-0.90

^a 在许多硅酸盐中的平均值是 1.62 ± 0.02 埃。J. V. Smith (*Acta Cryst.* **7**, 479 [1954]) 曾就当时已有数据进行评论, 建議最好数值为 1.60 ± 0.01 埃。

^b 磷酸根中 P—O 键长的最可靠数值, 在 KH_2PO_4 中为 1.538 埃 (中子衍射法, 見 G. E. Bacon and R. S. Pease, *Proc. Roy. Soc. London* **A220**, 397 [1953]), 在 $CaHPO_4$ 中为 1.54 埃 (G. MacLennan and C. A. Beevers, *Acta Cryst.* **8**, 579 [1955]), 在 BPO_4 中为 1.54 埃 (G. E. R. Schulze, *Z. Physik. Chem.* **B24**, 215 [1934])。

^c 在硫酸脒 $N_2H_6SO_4$ 斜方晶体中键长值为 1.49 埃 (I. Nitta, K. Sakurai and Y. Tomiie, *Acta Cryst.* **4**, 289 [1951]), 在卤硫化物 $Na_6(SO_4)_2ClF$ 中为 1.51 埃 (A. Pabst, *Z. Krist.* **89**, 514 [1934]; T. Watanabe, *Proc. Imp. Acad. Tokyo* **10**, 575 [1934])。

^d 所列数值为 $LiClO_4$ 、 $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ 、 $KClO_4$ 的键长平均值 (R. J. Prosen and K. N. Truoblood 在 University of California (Los Angeles) 的尚未发表的研究工作), 以及 OH_3ClO_4 的键长值 (F. S. Lee and B. B. Carpenter, *J. Phys. Chem.*, 在印刷中)。



在这些结构中, 与一个氧原子生成共价双键可以与另一个原子的键的离子性联系起来, 因此硫原子所用的键轨道具有正常 sp^3

的性质(这里另带有通常的少量的 d 性和 s 性, 見第四章); $3d$ 軌道也可以起同样的作用, 例如 sp^3d 和 sp^3d^2 键軌道。

現在我們用如上假定的双键性的說法^[18]来解釋表9-2中最准确測定的磷酸根离子键长值 1.54 埃。键长縮短了 0.19 埃, 相应于键数 1.70(方程式 7-6, 其中 $D_1 - D_2 = 0.21$ 埃, $D_1 - D_3 = 0.34$ 埃)。因为每一个键具有 70% 双键性, 四个键便将有一 2.80 单位的电荷迁移到磷原子上; 考虑到结构 B 的形式电荷为 +1, 因此剩下 -1.80。假使每一个键由于两个键联原子的电負性差具有 39% 离子性(表 3-10), 則有 +2.65 的电荷迁移到磷原子上, 因此总的剩余电荷是 +0.85。这是一个合理的数值; 在第十三章討論硅酸盐和磷酸盐晶体 (XO_4 四面体沒有共边和共面) 的性质时, 将要看到这些中心原子都是带电的, 但不大于 1 的电荷就够符合电中性原理的要求了。

对其他三个离子作类似的处理, 可得 Si、S 和 Cl 原子的剩余电荷分別为 +1.06、+0.29 和 -0.90。除了 Cl 的負值剩余电荷不大可能之外, 这个順序 +1.06、+0.85、+0.29、-0.90 对于 Si、P、S、Cl 來說, 与这些原子負电性的增大: 1.8、2.1、2.5、3.0 (氧为 3.5) 比較起来, 是合理的。

中子衍射研究^[19]指出, 在斜方晶体 KH_2PO_4 中有两个氧原子和两个 OH 基与磷原子配位。相应的 P—O 键长 1.508 埃和 1.583 埃分別相当于 92% 和 48% 的双键性, 其平均值 70% 和四个等同的 P—O 键的双键性一样。有人报导在結晶磷酸^[20]中有类似的变形(一个短键为 1.52 埃, 另三个較长的键为 1.57 ± 0.02 埃)。

关于較重元素含氧酸的酯的准确结构报导是非常少的。在原硅酸四甲酯 $Si(OCH_3)_4$ 分子^[21]中, $Si-O = 1.64 \pm 0.03$ 埃, $C-O = 1.42 \pm 0.04$ 埃, $\angle Si-O-C = 113^\circ \pm 2^\circ$ 。这些数值和前面討論中所預期的很接近; 由键长指出 $Si-O$ 键的双键性值与硅酸根离子中的大約相同, $Si-O-C$ 键角值則介在两个单键間的键角 108° 和一个双键、一个单键間的键角 114° 之間(4-8 节)。

因为存在于核酸鏈中而显得重要的磷酸二酯类结构的唯一准

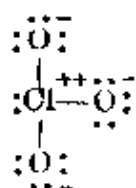
确的报导,是从二苄基磷酸^[22]的 X 射线研究得来的。酯氧原子的 P—O 键长是 1.56 ± 0.01 埃, O—P—O 键角是 $104^\circ \pm 2^\circ$ 。P—OH 键和第四个 P—O 键的键长分别是 1.55 ± 0.01 埃和 1.47 ± 0.01 埃,它们的交角是 117° 。

第三周期元素原子的焦、偏及其他多酸中含有共顶点(氧原子)的 MO_4 四面体。如所预期,共用氧原子的 M—O 键长比其他的都大。在 $Na_3P_2O_{10}$ 晶体^[23]中的三磷酸根离子,共用氧原子的 P—O 键长是 1.61 ± 0.03 埃(中心磷原子)和 1.68 ± 0.03 埃(外围磷原子),其他八个未共用氧原子的是 1.50 ± 0.03 埃。这些数值分别相应于 35%、13%、98% 的双键性;至于电荷,则中心磷原子上为 +0.94,外围磷原子上为 +0.69,与正磷酸根离子的 +0.85 (表 9-2) 相靠近。共用氧原子的键的 O—P—O 键角是 98° , P—O—P 键角是 121° 。

在 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 中的二磷酸根(焦磷酸根)离子,共用氧原子的 P—O 键长是 1.63 埃,未共用氧原子的是 1.47 ± 0.02 埃, P—O—P 键角是 134° ^[24]。

许多矿物可以描述为含有互相共用顶点的 SiO_4 四面体的多硅酸盐。它们的结构将在第十三章中加以讨论。

氯酸根离子和有关离子 氯酸根离子的通用电子结构是:



其中氯原子上的一个未共享电子对占有了它的一个外层轨道。在 $NaClO_3$ 和 $KClO_3$ 中实测的 Cl—O 键长^[25]是 1.46 ± 0.01 埃,键角是 $108.0^\circ \pm 1.0^\circ$,离子构型为三角锥体。这个键长相应于 91% 的双键性,并使氯原子上的电荷为 -0.73。可能有人猜测氯原子上的电荷会与高氯酸根离子一样地为 +0.35;如果这样的话,就将导致 64% 的双键性, Cl—O 键长也将是 1.51 埃。

在 NH_4ClO_2 中亚氯酸根离子 ClO_2^- 的 Cl—O 键长实验值^[26]

是 1.57 ± 0.03 埃, 键角是 $110^\circ \pm 2^\circ$ 。这个键长相应于键数 1.37, 氯原子上电荷为 +0.38, 这些数值是合理的。

有趣的是在这些络合物中, 例如在第五、第六两族元素的卤化物中, 键角值和共价单键所预期的键角值接近: 在氯酸根离子中是 108.0° , 在亚氯酸根离子中是 110° 。

很可能在较重原子的含氧酸 (例如 H_2CrO_4 、 H_2MnO_4 、 HMnO_4 、 H_2SeO_4 中), $\text{M}-\text{O}$ 键具有大量双键性, 而且这些酸的性质受到一定程度的影响。

含氧酸的强度 酸的强度自然与它们的分子结构密切相关。有趣的是含有一个中心原子和氧原子及氢氧根基团配位的酸, 其酸性常数可以粗略地归纳成如下的两条简单规律^[27]:

规律 1 多质子酸的连续电离常数 K_1 、 K_2 、 K_3 、... 互成 $1:10^{-5}:10^{-10}:\dots$ 的比值。例如磷酸, 第一电离常数为 0.75×10^{-2} , 第二为 0.62×10^{-7} , 第三为 1×10^{-12} , 三个常数接近于 $1:10^{-5}:10^{-10}$ 的比值。

亚硫酸 H_2SO_3 的第一和第二常数分别为 1.2×10^{-2} 和 1×10^{-7} , 比值也是 $1:10^{-5}$ 。我们发现酸的每一个电离常数都比前一个常数小 100,000 倍的这个规律, 对于所考虑的这类酸完全适用。

规律 2 第一电离常数的值取决于酸的分子式 $\text{XO}_m(\text{OH})_n$: 假如 $m=0$ (没有比氢原子数目更多的氧原子, 如 $\text{B}(\text{OH})_3$), 则为很弱的酸, $K_1 \leq 10^{-7}$; $m=1$, 则为弱酸, $K_1 \cong 10^{-2}$; $m=2$, 则为强酸, $K_1 \cong 10^3$; $m=3$ 则为很强的酸, $K_1 \cong 10^8$ 。

有趣的是, 在这个规律中也象在规律 1 中那样出现了同样的因数 10^{-5} 。

这个规律的应用如表 9-3 中给出的常数所示。

第一条规律可以理解为负离子对带正电荷的质子的静电吸引力随电离程度的增加而增加。第二条规律可从下列论证中得到说明。让我们考虑 HClO 、 HClO_2 、 HClO_3 、 HClO_4 等一系列的氯氧酸。按照第二条规律, 第一个酸 (次氯酸) 应该是很弱的酸; 第二个酸 (亚氯酸) 是弱酸; 第三个酸 (氯酸) 是强酸; 第四个酸 (高氯酸) 是很强的酸。假如次氯酸 HClO 电离, 则生成负离子 ClO^- , 这里负

表 9 3 含氧酸的强度

第一类：极弱酸， $X(OH)_n$ 或 H_nXO_n		
第一电离常数约为 10^{-7} 或更小	K_1	
次氯酸 $HClO$	9.6×10^{-7}	
次溴酸 $HBrO$	2×10^{-9}	
次碘酸 HIO	1×10^{-11}	
硅酸 H_4SiO_4	1×10^{-10}	
锗酸 H_4GeO_4	3×10^{-9}	
硼酸 H_3BO_3	5.8×10^{-10}	
亚砷酸 H_3AsO_3	6×10^{-10}	
亚锑酸 H_3SbO_3	10^{-11}	
第二类：弱酸， $XO(OH)_n$ 或 H_nXO_{n+1}		
第一电离常数约为 10^{-2}	K_1	
亚氯酸 $HClO_2$	1×10^{-2}	
亚硫酸 H_2SO_3	1.2×10^{-2}	
磷酸 H_3PO_4	0.76×10^{-2}	
亚磷酸 H_2HPO_3	1.6×10^{-2}	
次亚磷酸 HH_2PO_2	1×10^{-2}	
砷酸 H_3AsO_4	0.5×10^{-2}	
高碘酸 H_5IO_6	2.3×10^{-2}	
亚硝酸 HNO_2	0.45×10^{-3}	
醋酸 $HC_2H_3O_2$	1.80×10^{-5}	
碳酸 H_2CO_3	0.45×10^{-6}	
第三类：强酸 $XO_2(OH)_n$ 或 H_nXO_{n+2}		
第一电离常数约为 10^3 ，第二常数约为 10^{-9}	K_1	K_2
氯酸 $HClO_3$	大	
硫酸 H_2SO_4	大	1.2×10^{-2}
硒酸 H_2SeO_4	大	1×10^{-2}
第四类：极强酸， $XO_3(OH)_n$ 或 H_nXO_{n+3}		
第一电离常数约为 10^8		
高氯酸 $HClO_4$	很强	
高锰酸 $HMnO_4$	很强	

电荷集中在单一个氧原子上；这个氧原子吸引质子的力是导致生成 O—H 价键的特有的力。现在我們考虑亚氯酸。在亚氯酸根离子 ClO_2^- 中，负电荷分配在两个氧原子上；当质子趋近一个氧原子生成亚氯酸中的 O—H 键时，其吸引力比在次氯酸根离子中的要

小,因此亚氯酸的电离常数就比次氯酸的大些。同样地,在氯酸电离出来的氯酸根离子 ClO_3^- 中,全部负电荷分配在三个氧原子上,一个氧原子对接近的质子的吸引力就要更小,粗略地相应于 $1/3$ 个负电荷,而不是亚氯酸根离子的半个负电荷和次氯酸离子的一个负电荷;这就使得氯酸的酸性比亚氯酸的更强。同样的论证可以使我們预料到高氯酸比氯酸更加强些。

表 9-3 第一部分列举的所有的酸,其中每有一个氧原子就有一个氢原子,它们的分子式为 $\text{Cl}(\text{OH})$ 、 $\text{As}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 等类型。

表 9-3 第二部分是弱酸,第一电离常数约为 10^{-2} 。有几种酸中氢原子数比氧原子少一个,包括亚氯酸 $\text{ClO}(\text{OH})$, 亚硫酸 $\text{SO}(\text{OH})_2$, 磷酸 $\text{PO}(\text{OH})_3$ 和高碘酸 $\text{IO}(\text{OH})_3$ 。

还有两种酸也属于这一类,即亚磷酸和次磷酸。由于它们的分子式是 H_3PO_3 和 H_3PO_2 , 看来似乎放在这一类是不适当的。但它们的电离常数分别为 1.6×10^{-2} 和 1×10^{-2} , 适合于这一类,因此对于表面上的不规则性必须寻求解释。这个解释就是在亚磷酸中有一个氢原子直接和磷原子键合,在次磷酸中有两个氢原子和磷原子键合。亚磷酸的正确结构式应为 $\text{HPO}(\text{OH})_2$; 这个结构式表示磷原子除了直接键合着一个氢原子外,还有一个氧原子和两个氢氧根和它键合。次磷酸的结构式是 $\text{H}_2\text{PO}(\text{OH})$; 在这个酸中磷原子和两个氢原子、一个氧原子以及一个氢氧根键合。从物理化学的实验中可以得到几种独立的证据,指出在这些酸中有和磷直接键合的氢原子。这些酸的离子——亚磷酸根离子 HPO_3^{2-} 和次磷酸根离子 H_2PO_2^- ——代表介在磷酸根离子 PO_4^{3-} 和磷离子 PH_4^+ 之间的中间结构。在这些离子中,一个磷原子和围绕它形成四面体的四个氢或氧原子键合。

亚硝酸、醋酸(以及其他羧酸)和碳酸的电离常数值也稍许偏离这个简单规律。亚硝酸和羧酸的偏离可以归因于它们的电子结构,第二周期元素原子比较重原子具有更易于生成稳定双键的趋向。碳酸的第一电离常数很低,一部分是因为存在的未电离的酸

大多是溶解的 CO_2 分子, 而不是 H_2CO_3 酸。已經发现, 溶解的 CO_2 分子与 H_2CO_3 分子濃度之比大約为 25, 所以 H_2CO_3 的真正电离常数約为 2×10^{-4} 。

不含单一中心原子的含氧酸, 其强度也可由上述規律的合理推广得到理解, 如下列例子所示:

很弱的酸: $K_1 = 10^{-7}$ 或更小	K_1	K_2
过氧化氢 $\text{HO} \cdot \text{OH}$	2.4×10^{-12}	
次亚硝酸 $\text{HON} \cdot \text{NOH}$	9×10^{-8}	1×10^{-11}
弱酸: $K_1 = 10^{-2}$		
草 酸 $\text{HOOC} - \text{COOH}$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}

次亚硝酸和草酸的第二电离常数只有第一常数的 10^{-3} 倍, 不象只有一个中心原子的酸那样是 10^{-5} 倍。这些酸的第二电离常数較大, 可通过第一次电离后产生的負电荷發揮較小的影响得到解釋, 因为即将电离的第二个氫离子所在的氫氧根和負电荷距离較大。

上面为着說明这两条能合理地描述含氧酸实测强度的簡單規律所提出的論証, 事实上不能够解釋这些規律所以具有如此簡單形式的原因。我們认为一个多质子酸的連續电离常数具有同样的比值 10^{-5} 不过是一种碰巧的情况; 而在表 9-3 中討論的各种含氧酸的第一电离常数又具有同样的比值 10^{-5} , 恰好与第一条規律的比值相等。这个事实使我們有可能把电离常数的規律总结为簡單形式, 并使这两条規律易于記憶, 易于运用, 而不至于混淆。

氫卤酸的电离常数在附录 XI 中討論。

硫酰氟和有关分子 卤素取代酸中的氫氧根生成的分子, 其中氧和卤素原子分別通过性质和含氧酸和卤化物相类似的鍵与中心原子連接。硫酰氟 SO_2F_2 已經应用微波波譜学^[28] 細心地研究过, $\text{S}-\text{O}$ 鍵长 = 1.405 ± 0.003 埃, $\text{S}-\text{F}$ 鍵长 = 1.530 ± 0.003 埃, $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ 鍵角 = $123^\circ 58' \pm 12'$, $\text{F}-\text{S}-\text{F}$ 鍵角 = $96^\circ 7' \pm 10'$ 。 $\text{S}-\text{O}$ 鍵长比在硫酸根离子中的小 0.105 埃, 比单鍵长值小 0.295 埃。它相应于鍵数 2.38, 同时考虑这个鍵有 22% 部分离子性, 因

此每一个氧原子上有相应的 -0.24 电荷。此外, $S-F$ 的键长相应于键数 1.33 , 同时考虑有 43% 部分离子性, 因此在每一个氟原子上也有相应的 -0.24 电荷。硫原子上的电荷是 $+0.96$ 。这样与这些原子间距离相适应的结构就能符合电中性原理以及原子的电负性的要求。硫原子上的电荷从在硫酸根离子中的 $+0.70$ 增加到在硫酰氟中的 $+0.96$, 合理地反映了两个氧原子被电负性较大的氟原子取代的情况。

$O-S-O$ 键角的数值比 $F-S-F$ 键角大得多, 反映了 $S-O$ 键的大量双键性。

在这一类的其他许多分子(例如 POF_3 、 $POCl_3$ 、 PSF_3 、 $PSCl_3$ 和 SOF_2 等)中, 键长和键角在它们的实验误差范围内, 与从适应原子电负性以及电中性原理所提示的双键性数值的结构所预期的数值也是相符。举例来说, 在 $PSCl_3$ 、 PSF_3 、 $PSBr_2F$ 和 $PSBr_3$ 等分子中, 实测的 $P-S$ 键长在 1.85 埃到 1.89 埃范围内; 而可使硫原子达到电性中和的、相应于键数 2.08 的键长计算值则为 1.87 埃。

较重元素的氧化物 较重非金属元素氧化物的结构和含氧酸的结构相类似。在二氧化硫中 $S-O$ 键长实测为 1.432 ± 0.001 埃^[30], 比在硫酸根离子中的略小。 $O-S-O$ 键角为 119.54° , 与

结构 $\left\{ \begin{array}{l} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\text{S}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right\}$ 所预期的数值接近。这个键长相应于

键数 2.34 , 硫原子上的剩余电荷是 $+0.36$, 每一个氧原子上的则是 -0.18 。这样的电荷分配导致分子的电偶极矩为 $1.25D$ (未共享电子对的贡献忽略不计), 比实测值^[29] $1.59 \pm 0.01D$ 略小。

三氧化硫可认为是结构 $\begin{array}{l} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \text{S}^{++} - \ddot{\text{O}}\text{:}$ 与其他结构一起共振

的分子, 具有所预期的平面型结构, 键角是 120° 。 $S-O$ 键长是 1.43 ± 0.02 埃,^[30] 在实验误差以内与 SO_2 中的 $S-O$ 键长相等。因此计算的键数也同样是 2.34 , 氧原子上电荷为 -0.18 , 硫原子上的

則为 $+0.54$ 。

三氧化硫很容易聚合生成三聚物 S_3O_9 和另一种石棉状无限高聚物。在这些聚合物中，每一个硫原子被四个氧原子圍繞着形成四面体，其中有两个氧原子和别的四面体共用。在三聚物^[31]中未共用氧原子的 S—O 鍵长是 1.40 埃，在无限高聚物^[32]中則为 1.41 埃。这些数值大約相应于鍵数 2.5，氧原子上电荷为零。共用氧原子的鍵长在 1.59 埃和 1.63 埃之間，大約相应于鍵数 1.26，氧原子上电荷为零。

两个未共用氧原子和硫的鍵角約为 125° ，两个共用氧原子和硫的鍵角为 100° ，反映出未共用原子所成的鍵具有較大的多重鍵性。

P_4O_6 、 P_4O_{10} 和 As_4O_6 分子具有很有趣的构型^[33]。在 P_4O_6 和 As_4O_6 中，四个磷或砷原子处在四面体的頂点上，每一个原子和三个氧原子沿着四面体的棱边成鍵(图 9-1)。P—O 和 As—O 鍵长分別为 1.65 埃和 1.74 埃，指出这些鍵的双鍵性分別为 22% 和 10%。实测的 P—O—P 和 As—O—As 鍵角大約为 126° ，也和上面結論相一致。 P_4O_{10} 分子結構与 P_4O_6 分子密切相似，只是每一个磷原子加上一个氧原子，完成了 PO_4 四面体(图 9-2)。这些未共用的氧原子与附近的磷原子鍵长是非常的小，只有 1.39 埃。在具有类似結構^[34]的 $P_4O_6S_4$ 分子中，P—S 鍵长也非常短，只有

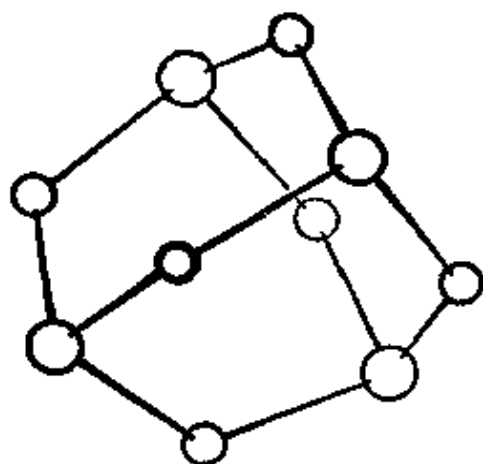


图 9-1 P_4O_6 和 As_4O_6 分子的結構。大圓圈代表磷或砷原子，小圓圈代表氧原子

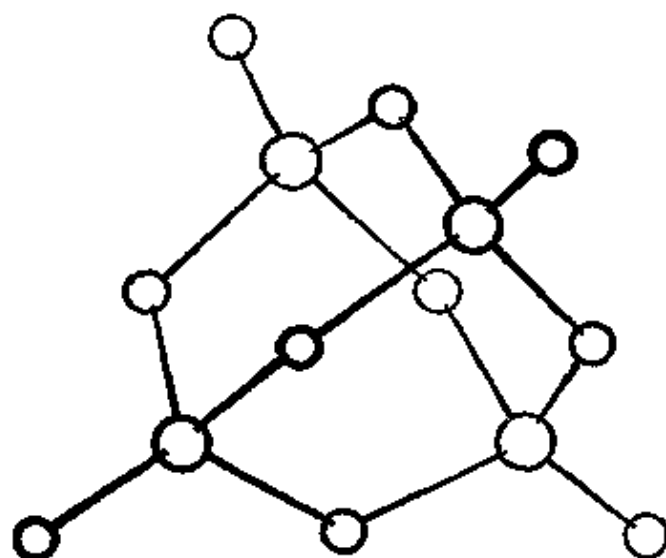


图 9-2 P_4O_{10} 和 $P_4O_6S_4$ 分子的结构。注意四个氧或硫原子在 P_4O_6 构架上连接的位置

1.85 埃。P—O 键长比单键键长少 0.34 埃，相当于三重键。键的部分离子性为 39%，使得未共用氧原子上带有 -0.17 电荷。P—S 键长接近于前述的 1.87 埃（参见有关 $PSOCl_3$ 等等的讨论），相应于硫原子的电中性。在 P_4O_{10} 中，磷与未共用氧原子的三重键以及共用氧原子的键（约 25% 双键性；键长 1.62 埃）所成键角是 116.5° ，与两个共用氧原子的键角则是 102.5° ，反映出预期的键的性质相互间差异所产生的效应。

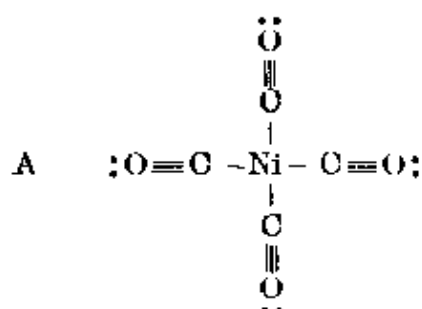
其他许多较重金属的氧化物也具有类似的结构特征。

9-7 过渡金属的羰基化合物及其他共价络合物的结构和稳定性

过渡金属络合物的稳定性问题多年来是一个谜。为什么羰基和这些元素这样容易生成络合物，而其他基团（例如甲基）中的碳原子则又和它们不成键？为什么过渡金属能生成羰基络合物，而其他金属（铍、铝等等）则不然？例如亚铁羰基根离子 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ，其中铁原子形式电荷是 -4，按照假定它和六个配位基组成六个共价键；这样大的负电荷怎能和金属失去电子生成正离子的趋势相配合呢？

这些问题以及有关过渡金属络合物的其他问题,可从1935年为说明在四羰基合镍分子中实测键长发展起来的、有关它们结构的新概念获得答案。这个概念就是过渡元素的原子不限于生成单纯的共价键,而能运用过渡金属的 $3d$ (或 $4d$ 、 $5d$) 轨道及其电子与接受电子的配位基生成多重键。

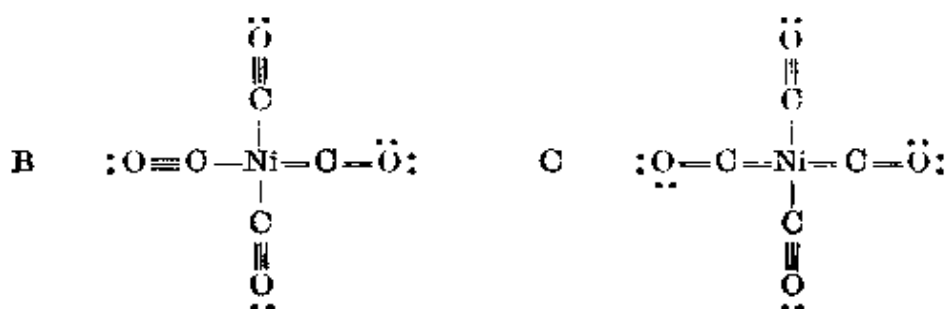
四羰基合镍的结构已在5-9节中简短地讨论过,在那里指出实测的抗磁性与结构 A 相应:

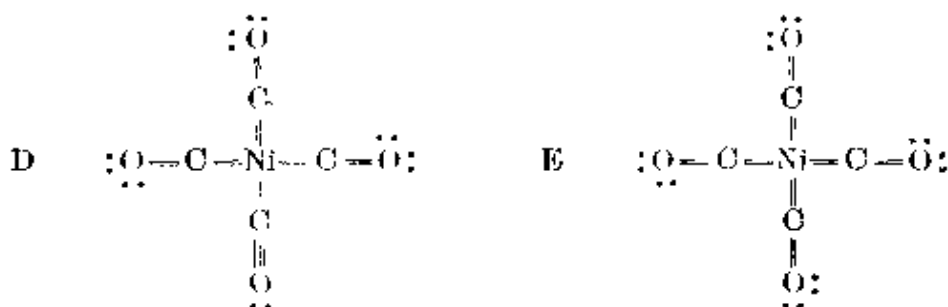


具有这种结构的镍原子获得了氦的电子构型: 它的外层有五对未共享电子(占有五个 $3d$ 轨道)和四对共享电子(占有 $4s4p^3$ 四面体键轨道)。这个结构所预期的 Ni—C 键长大约是 2.16 埃, 是应用从表 7-13 中的邻近数值 (Cu 为 1.35 埃; Zn 为 1.31 埃) 外推得来的四面体型半径 1.39 埃求得的。

这个分子结构曾经应用电子衍射法研究过, 发现^[85]分子具有结构 A 所预示的四面体构型, 但是核间距离却小得出奇, 只有 1.82 ± 0.03 埃。

这样小的距离提示了这些键具有多重键性, 相应于结构 A 和 B、C、D、E 型的其他结构共振:





Ni=C 双键是应用镍原子的 $3d$ 轨道和相联系的电子生成的。例如 C 型结构中镍原子的六个键轨道是 d^2sp^3 型杂化轨道，其他三个 $3d$ 轨道为未共享电子对所占据。而 E 型结构中则有 d^4sp^3 八个键轨道和一个未共享电子对。

要测定这些键所具有的双键性数值，多少有困难，这一部分是由于镍的半径取决于键轨道的 d 性大小。对结构 C 我们可以应用 d^2sp^3 的半径数值 1.21 埃（表 7-15 中 Ni(IV) 的数值），加上 50% 双键性的校正值 -0.12 埃，给出 Ni—C 键长为 1.86 埃。同样地，对结构 D 可用 d^3sp^3 半径 1.15 埃（表 7-18），加上 75% 双键性的校正值 -0.17 埃，给出键长 1.74 埃。实测数值介于两者之间。电中性原理也反映出 78% 左右的双键性（这数值在假定所有的键具有相应于 C—Ni 电负性差 0.7 的 12% 离子性的情况下，将使镍原子上的电荷等于零）。我们可以肯定在四羰基合镍中镍—碳键具有相当大的双键性，也正是这个结构特征说明了它们的稳定性^[361]。

与 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 等电子的 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 离子，可以在液体氨溶液用钾还原 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 制备出来^[37]。它的红外光谱^[38] 相应于预期的四面体型结构。光谱所示的 C—N 伸缩振动频率为 1985 厘米⁻¹，比 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的 2135 厘米⁻¹ 大得多。从这个比较可以得出结论，即在 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 中 C—N 键的双键性比在 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 中的大。Amr El-Sayed 和 Sheline^[38] 指出这个结论与电中性原理所预期的一致。前面对导致 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中 Ni—C 键 78% 双键性* 的计算，对 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 也可适用。对 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 作类似的计算可得 34% 双键性*（为了满足镍原子

* 原文为“部分离子性”，应为“双键性”，已改正——校者注。

的电中性), 我們的結論是 $\text{Ni}=\text{C}=\ddot{\text{N}}:$ 結構对 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{--}$ 要比对 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^-$ 作出更大的貢獻, 反过来 $\text{Ni}-\text{C}=\ddot{\text{N}}:$ 的貢獻則較小, 这和 $\text{C}-\text{N}$ 的振動頻率^[303] 所反映的相一致。

与四羰基合镍等电子的 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ 分子具有相同类型的結構, 实测的原子間距离为^[401]: $\text{Co}-\text{C}=1.83$ 埃, $\text{Fe}-\text{C}=1.84$ 埃, $\text{Co}-\text{N}=1.76$ 埃, $\text{Fe}-\text{N}=1.77$ 埃, $\text{C}-\text{O}=1.15$ 埃, $\text{N}-\text{O}=1.11$ 埃。等电子的鉄和钴的羰基氫化物 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 和 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 也具有类似的四面体型結構^[441], 原子間距离 $\text{Co}-\text{C}=1.75$ 和 1.83 埃, $\text{Fe}-\text{C}=1.79$ 和 1.84 埃; $\text{C}-\text{O}=1.15$ 埃。这些鍵长数值指出这些鍵和四羰基合镍的鍵相类似。在后面两种化合物中氫原子的位置存在一些问题。在电子衍射研究工作^[441] 中, 氫是假定和羰基上氧原子相鍵合的; 但在紅外光譜中却找不到相应于 $\text{O}-\text{H}$ 伸縮振动的吸收带。Hieber^[421] 提出氫原子和金属原子鍵合; Edgell 及其同事們^[433] 在发现 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 的紅外光譜中 $\text{C}-\text{O}$ 振動分裂为三个譜带时, 則建議质子不仅要和钴原子鍵合, 而且也要和三个羰基中的碳、氧等原子鍵合。与 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{--}$ 相比較, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 的紅外頻率也发现过分裂現象^[44]。 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 的酸性常数是: $K_1=4 \times 10^{-5}$, $K_2=4 \times 10^{-14}$; $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ 和 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 两种盐也已制备出来^[43]。两个酸性常数相差这样多, 估計有可能是两个氫原子和同一个原子鍵合, 这样便只能是和鉄原子而不是和氧原子鍵合。这个論据和从核磁共振譜提供的証据^[46] 支持了氫和金属原子鍵合的建議。理論上的研究^[47] 曾經指出 $\text{Co}-\text{H}$ 鍵长为 2.0 埃, 另一个研究^[48] 提出的数值則小于 1.2 埃。大概 $\text{Co}-\text{H}$ 和 $\text{Fe}-\text{H}$ 的鍵长分別与在双原子气体分子 $\text{Co}-\text{H}$ 和 $\text{Fe}-\text{H}$ 中測得的数值 1.54 埃和 1.48 埃相近, 这些数值和从共价半徑(第七章)所給出的也相近。假如羰基相互交成四面体角, 則氫原子和三个氧原子的距离約为 2.8 埃, 和三个碳原子的距离則为 1.9 埃。和碳原子的相互作用較大, 可能使分子变形以增大氫-碳鍵长。看来 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 有可能具有接近于三角双錐的构型, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 則接近于八面体构型。

四羰基合镍的另一一些取代产物也已有报导，可以邻-亚苯基-双-二甲基肼-二羰基合镍和二吡啶基-二羰基合镍为例^[49]。红外光谱指出由羰基生成的键和在四羰基合镍中的相类似。

五羰基合铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 据报导为三角双锥结构^[50]。测得 $\text{Fe}-\text{C}$ 键长值为 1.84 埃，表示分子中的这些键具有相当大的双键性。

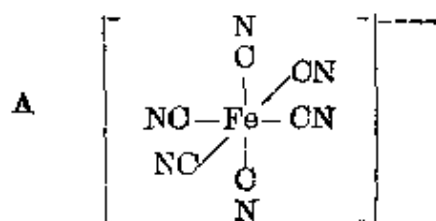
Brockway, Ewens 和 Lister^[51] 进行过 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和 $\text{W}(\text{CO})_6$ 的电子衍射研究。这些分子为正八面体， $\text{Cr}-\text{C}=1.92$ 埃， $\text{Mo}-\text{C}=2.08$ 埃， $\text{W}-\text{C}=2.06$ 埃(均为 ± 0.04 埃)。这些数值比单键值约小 0.10 埃，指出这些键具有一些双键性。

铁族元素能应用 $3d$ 亚层的轨道和电子生成具有部分多重键性的键这样一个发现，虽然值得惊奇，但却不需要怀疑。在化合物 RCO 的自然化学式中从 R 到 C 有一个双键，因而金属羰基合物的存在早就可以解释为金属生成双键的论据。四羰基合镍的双键结构(结构 B)事实上第一次是 Langmuir^[52] 在 1921 年基于电中性原理提出的，但在那个时候对这个新看法的支持却是极少的。

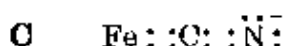
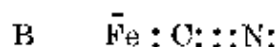
单键结构也不能忽视，它们在有关中心原子的立体化学性质方面似乎起着决定性作用，这个在第五章已加讨论。例如四羰基合镍和它的等电子体均为四面体构型；而氰基合镍络离子 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ，其中镍-碳键也具有一些双键性，却是正方形的。这个差别正是从用于生成单键的轨道本质的讨论所预期的。

许多金属羰基合物含有两个或更多的金属原子，其中就存在金属-金属键。有些这类分子的结构将在十一章讨论。金属的环戊二烯基合物以及类似的含有分数金属-碳键的分子，将在第十章讨论。

过渡元素的氰基和硝基络合物 亚铁氰根离子的结构式通常写成：

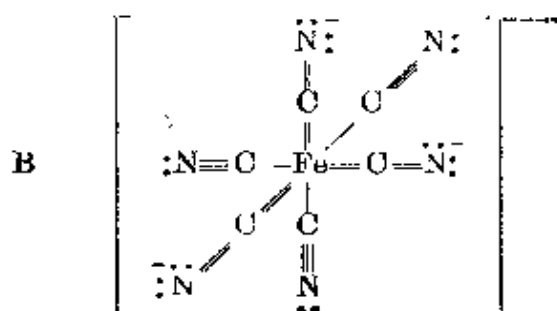


铁原子和六个碳原子都生成共价单键，使人惊奇的是这里把电荷 -4 放在铁原子上，可是铁原子却应该趋向于和亚铁离子一样地带正电荷，而不是带负电荷。现在羰基是电负性基团，因此 Fe—C 键带有一些离子性，但是它很难把负电荷从铁原子上完全移去。前面一节讨论金属羰基化合物时曾经提出，我们假定羰基在这个络合物中能起受电子体的作用，同时这个键是在下列类型的结构间共振：



第一个结构式代表铁原子和羰基离子间的静电键；第二个结构式是铁和碳的共价单键；第三个结构式是共价双键，这里用了铁原子的另一个 3d 轨道以及它的一对电子。第一和第三两个结构式把负电荷放在羰基上，第二个结构式则使羰基为中性。这些结构的共振，其中第二种结构只作出大约三分之一的贡献，将能使络合物中铁原子为电中性，而负电荷 -4 则分配在六个羰基间。第三种结构贡献的大小可从 Fe—C 键长值计算出来，可是它却未曾准确测定过。

有趣的是应用铁原子所有的 3d、4s 和 4p 轨道也可以写出亚铁羰基根离子的价键结构 B：



这个结构(自然要与从键的另行分配得来的等效结构共振)给予铁原子一个负电荷，把其余的 3- 电荷分配在六个氮原子上，每个氮原子具有 1/2 电荷；可能键的离子性足够把负电荷进一步也转移到氮原子上，使得铁原子成为中性甚至带上正电荷。包含有铁-碳

双键的这种类型的结构，比本节开头所写的通用结构 A 对络离子的基态无疑地要重要得多；但继续用通用结构来表示络离子是很方便的，就象为了方便，苯分子也常用简单的 Kekulé 结构来代表一样。

其他过渡元素氰基络合物的阴离子，如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ 和钡族、铂族元素的同类络合物，都可以写出含有部分双键性的金属-碳键的类似结构。

亚硝基和硝基也能够接受一对附加的成键电子；在象 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^-$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 等络离子中的键在相当大程度上具有下列结构的性质：

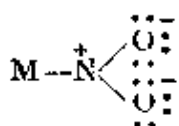


氯化三水合六甲异氰基合铁(II) $\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体含有八面体型络离子 $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]^{2+}$ ， $\text{Fe}-\text{C}$ 键长等于 1.85 埃，相应于 50% 左右的双键性^[58]。络合物中的键可以通过在 $\text{Fe}-\text{C} \equiv \overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_3$ 和 $\text{Fe}=\text{C}=\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_3$ 之间的共振来加以描述。在这些结构中 $\text{Fe}-\text{C}-\text{N}$ 角度都应该是平角，与实测的一样。可是在氮原子上的角度则在这两个结构中分别为 180° 和 114° (4-8 节)，因而对共振结构来说，可以预期一个中间数值；报导的数值为 173° 。

对含有六个氨基的络合物(如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) 不能写出含有金属-氮双键的结构。这些络合物的稳定性可以归因于在金属原子及其配位体间所成单键的大量离子性，正如 5-7 节所讨论的。在钴的八面体型络合物中出现的原子和基团一般是电负性很强的，包括 NH_3 、 OH_2 、 $(\text{OH})^-$ 、 $(\text{O}_2)^{2-}$ (过氧根)、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (乙烯二胺)、 $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ (草酸根)、 $(\text{NO}_3)^-$ 、 $(\text{SO}_4)^{2-}$ 等等。所有这些基团中与钴键合的原子具有大约相同的电负性(例如 $\text{M}-\text{N}^+\text{H}_3$ 中的 N^+ 和 $\text{M}-\text{OH}$ 中的 O 差别不大)。电负性较小的氯和溴原

子也可以引入,但只能有一定限度(在六个位置中最多占有两个位置),电负性再小一些的碘原子就不可能引入。

这些络合物中实测的原子间距离和这样的结构是符合的,在 $M[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ 结晶 ($M = Ag, K$ 和 NH_4) 中测得^[54] 氨配位体的 $Co-N = 1.95$ 埃 ± 0.02 埃, 其他一些晶体据报导也具有近似的数值。这些晶体中硝基配位体的 $Co-N \approx 1.96$ 埃 ± 0.02 埃^[54]; 就这个数值和氨配位体相比较,我们可以得出结论,即下列结构



的贡献是很小的。

概括地说,我们把钴的八面体型络合物的稳定性归因于将正常共价单键结构的中心原子上的负电荷移到周围的电负性基团上。氰基以及(在较小程度上)亚硝基和硝基,也可以由于钴原子和相连的基团生成双键而完成部分的电荷迁移。

铁族元素是电正性的,倾向于生成正离子;这个特性从它们生成的络合物性质可以反映出来。另一方面,钨族和铂族金属生成正离子的趋向却很小,表现为保持中性或者甚至变成负的;这个特点可以从它们在电负性表中的位置(2.2)预示出来。因此这些元素不但能够与氰基、氨、氢氧基和有关基团生成共价八面体型络合物,而且也能够在和氯、溴、甚至碘原子生成同样的络合物。在六氯合铂(IV)离子 $[PtCl_6]^{2-}$ 中,键的离子性把若干负电荷从铂转移到氯上;但在六碘合钨(II)离子 $[OsI_6]^{4-}$ 中,与弱电负性的碘原子所成的键具有很少的离子性,这样大部分负电荷就要留在中心原子上;若干负电荷可通过含有卤素原子的第五个外层轨道的双键结构的贡献而转移出去(9-4节)。

从惰性方面来考虑,钨和钨被划分在和钨族、铂族元素一起,而不是和铁族元素一起;关于络合物生成方面,这样划分也是正确的。 $[Mo(CN)_8]^{4-}$ 和 $[Mo(CN)_8]^{3-}$ 络离子以及钨的同类络

离子的稳定性不能归因于双键的生成, 因为 $4d$ 电子为数很少; 这些络合物据想含有八个共价单键, 并具有若干离子性, 可使一些负电荷从中心原子转移到相连的基团上。钼、钨和氨基结合可出现高到八的配位数, 和氟则不能, 这个事实或可用空间效应来说明。在具有 $M:O:::N:$ 结构的氨基中, 碳所有的电子都紧密地集中在联核轴的周围, 唯一未共享的电子对突出在络合物外面; 因此和同一原子连接的八个氨基间有很小的空间斥力, 而八个大的基团就不可能适应。

有关金属络合物性质的大量知识已经被收集起来了; 其中许多在 Martell 和 Calvin 的书中^[55] 已作了总结性的介绍。

参考文献和注

- [1] 通过电子衍射法: R. Wierl, *Ann. Physik* **8**, 521 (1930); L. O. Brockway and F. T. Wall, *J. A. C. S.* **56**, 2373 (1934).
- [2] 本章中有关原子间距离的数值, 可参考 Sutton, *Interatomic Distances*.
- [3] 有趣的是气体分子 SiF 的核间距为 1.603 埃, 可以推测这个键和在四价硅的稳定分子中的 $Si-F$ 键更为相似。
- [4] L. O. Brockway, *J. Phys. Chem.* **41**, 185 (1937).
- [5] 有趣的是在气体分子 OF 中实测的键长 1.271 埃, 相当于 40% 双键性, 这差不多足够使原子上的电荷 (由单键的 43% 部分离子性所引起的) 减少到零。
- [6] Brockway, *loc. cit.* [4].
- [7] A. L. Henne and T. Midgley, Jr., *J. A. C. S.* **58**, 882 (1926).
- [8] R. S. Mulliken, *J. A. C. S.* **77**, 884 (1955).
- [9] 这些数值是 Sutton, *Interatomic Distances* 一书中数据的平均值。
- [10] H. A. Levy and L. O. Brockway, *J. A. C. S.* **59**, 2085 (1937).
- [11] 我们可以确认气体分子 B_2 的结构为 $:B-B:$ (这里的未共享电子对在性质上基本上是 $2s$ 的), 键长 1.589 埃, 相应于硼的半径 0.795 埃。
- [12] J. L. Hoard, S. Geller and W. M. Cashin, *Acta Cryst.* **4**, 396 (1951).
- [13] S. Geller and J. L. Hoard, *Acta Cryst.* **4**, 399 (1951).
- [14] S. H. Bauer, G. R. Finlay and A. W. Laubengayer, *J. A. C. S.* **67**, 339 (1945).
- [15] K. P. Coffin and S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.* **59**, 193 (1955).
- [16] D. L. Courson and J. L. Hoard, *J. A. C. S.* **74**, 1742 (1952).
- [17] K. Hedberg, M. E. Jones and V. Schomaker, *2nd Int. Congr. Cryst., Stockholm*, 1951; O. D. Cornwall, *J. Chem. Phys.* **18**, 1118 (1950).
- [18] 这个讨论与 L. Pauling 在 *J. Phys. Chem.* **56**, 361 (1952) 中提出的十分相似。其他的讨论见: K. S. Pitzer, *J. A. C. S.* **70**, 2140 (1948); A. F. Wells,

- J. Chem. Soc.* **1949**, 55; W. E. Moffitt, *Proc. Roy. Soc. London* **A200**, 409 (1950)
- [19] G. E. Bacon and R. S. Pease, *Proc. Roy. Soc. London* **A230**, 359 (1955).
- [20] J. P. Smith, W. E. Brown and J. R. Lehr, *J. A. C. S.* **77**, 2728 (1955).
- [21] K. Yamasaki, A. Kotera, M. Yokoi and Y. Ueda, *J. Chem. Phys.* **18**, 1414 (1950).
- [22] J. D. Dunitz and J. S. Rollett, *Acta Cryst.* **9**, 327 (1956).
- [23] D. R. Davies and D. F. C. Corbridge, *Acta Cryst.* **11**, 315 (1958).
- [24] D. M. MacArthur and C. A. Beevers, *Acta Cryst.* **10**, 428 (1957).
- [25] R. G. Dickinson and E. A. Goodhue, *J. A. C. S.* **43**, 2045 (1921); W. H. Zachariasen, *Z. Krist.* **71**, 517 (1929); J. G. Bower, R. A. Sparks and K. N. Trueblood 在 University of California (Los Angeles) 的尚未发表的研究工作。
- [26] R. B. Gillespie and K. N. Trueblood 在 University of California (Los Angeles) 的尚未发表的研究工作。
- [27] L. Pauling, *General Chemistry* (“普通化学”) (W. H. Freeman & Co., San Francisco, 1947); *School Science and Math.* **1953**, 439.
- [28] D. R. Lide, Jr, D. E. Mann and R. M. Fristrom, *J. Chem. Phys.* **26**, 734 (1957).
- [29] D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* **22**, 904 (1954); G. F. Crable and W. V. Smith, *ibid.* **19**, 502 (1951); M. H. Sirvetz, *ibid.* 938.
- [30] K. J. Palmer, *J. A. C. S.* **60**, 2360 (1938).
- [31] H. C. J. De Decker and C. H. MacGillavry, *Rev. trav. Chim.* **60**, 153 (1941).
- [32] R. Westrik and C. H. MacGillavry, *Acta Cryst.* **7**, 764 (1954).
- [33] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks and L. S. Deming, *J. Chem. Phys.* **5**, 626 (1937); G. C. Hampson and A. J. Stosick, *J. A. C. S.* **60**, 1814 (1938).
- [34] A. J. Stosick, *J. A. C. S.* **61**, 1130 (1939).
- [35] L. O. Brockway and P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **3**, 828 (1935). 用分光法证明分子的四面体构型已由 B. L. Crawford, Jr., and P. C. Cross (*ibid.* **6**, 525 [1938]) 和 R. L. Crawford, Jr., and W. Horwitz (*ibid.* **16**, 147 [1948]) 报导过。
- [36] 四羰基合镍的杂化轨道曾经 G. Giacometti 讨论过 (见 *J. Chem. Phys.* **23**, 2068 [1955]); 他得出 *dsp* 杂化轨道的键可能具有高达 75% 的双键性的结论。
- [37] J. W. Easter and W. M. Burgess, *J. A. C. S.* **64**, 1187 (1942).
- [38] M. F. Amr El-Sayed and R. K. Sheline, *J. A. C. S.* **80**, 2047 (1958).
- [39] 镍在 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ 中氧化数为 0, 在 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ 中为 +2; 中间氧化态 +1, 可由 $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ 代表, 其结构将在 11-15 节中讨论。
- [40] L. O. Brockway and J. S. Anderson, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1233 (1937).
- [41] R. V. G. Ewens and M. W. Lister, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 681 (1939).
- [42] W. Hieber, *Angew. Chem.* **49**, 463 (1936).
- [43] W. F. Edgell, C. Magee and G. Gallap, *J. A. C. S.* **73**, 4185 (1956).

- [44] H. Stammreich, 参見 F. A. Cotton, *J. A. C. S.* **80**, 4425 (1958).
- [45] P. Krumholz and H. M. A. Stettiner, *J. A. C. S.* **71**, 3035 (1949).
- [46] R. A. Friedel, I. Wonder, S. L. Shaffer and H. W. Sternberg, *J. A. C. S.* **77**, 3391 (1955); F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Chem. & Ind. (London)*, **1956**, 1305.
- [47] W. F. Edgell and G. Gallup, *J. A. C. S.* **78**, 4188 (1956).
- [48] F. A. Cotton, *J. A. C. S.* **80**, 4425 (1958).
- [49] R. S. Nyholm and L. N. Short, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2670.
- [50] Ewens and Lister, *loc. cit.* [41].
- [51] L. O. Brockway, R. V. G. Ewens and M. W. Lister, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 1350 (1938).
- [52] I. Langmuir, *Science* **54**, 59 (1921).
- [53] H. M. Powell and G. W. R. Bartindale, *J. Chem. Soc.* **1945**, 799.
- [54] G. B. Bokii and E. A. Gilinskaya, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.* **1953**, 238.
- [55] A. E. Martell and M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds* (“金属螯合物化学”) (Prentice-Hall, New York, 1952; 中译本, 科学出版社, 北京, 1964).

[周念祖译]

第十章 单电子键和三电子键； 缺电子物质

有少数分子和晶体，用单电子键和三电子键描述它们的原子间相互作用是方便的。每一个这样的键的强度大约是一个共享电子对键的一半；每一个键可以看成是一个半键。也有许多其他分子和晶体，它们的结构可以看成是包含着由于键在两个或更多的位置上共振而产生的分数键，大多数这些分子和晶体比稳定的键轨道具有较少的价电子。这类物质被叫做缺电子物质。在以下各节将讨论缺电子物质的主要类型(在下章讨论金属时还将继续进行讨论)。

10-1 单电子键

氢分子离子中的单电子键的强度大约是氢分子中电子对键的一半(H_2^+ 的 D_0 值是60.95千卡/克分子， H_2 的 D_0 值是102.62千卡/克分子；参阅1-4和1-5节)；既然一个单电子键和一个电子对键都需要同样数目的原子轨道，可以预料，包含单电子键的分子，比起利用所有稳定的键轨道来形成电子对键的那些分子，一般说来是较不稳定的。而且，在两个原子间生成一个单电子键，必须满足一个重要的条件，即这两个原子必须是同样的或者很相类似的(1-4节)。由于这些原因，单电子键是少见的，较具有同样限制的三电子键的确要少见得多。

在已经报导的 H_2 分子的33种激发态^[1]中，有20种激发态的原子核间距离与 H_2^+ 的数值1.06埃相差在 ± 0.03 埃以内；因此这些激发态大概可以看成是与 H_2^+ 相当，它们各有一个单电子键，和另一个处于外轨道的电子，后者仅有很小的成键或反键作用。

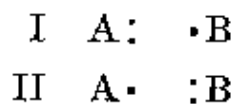
碱金属的双原子分子也有类似的激发态。可以把它们解释成为一个分子离子(例如 Li_2^+)，其中有一个单电子键，加上一个结合得不牢的外电子。它们的原子核间距离比对应的基态的距离大约大 0.3 埃；后者的数值是^[3]： Li_2^+ ——2.94 埃 (Li_2 ——2.672 埃)， Na_2^+ ——3.41 埃 (Na_2 ——3.079 埃)， K_2^+ ——4.24 埃 (K_2 ——3.923 埃)。振动能级指明，单电子键的键能大约是相应的电子对键的 60%。

铁磁性金属是仅有的单电子键在其中起重要作用的其他一类物质^[3]。下章里将会指出，在这些物质中，原子内层电子和成键电子间的自旋的相互作用，使其中一些成键电子对分裂成具有平行自旋的不配对的成键电子。

10-2 三电子键

Lewis 在 1916 年发表的论文和关于原子价一书中曾强调过一个事实：除了那些包含过渡元素的原子的分子以外仅存在着很少数的电子总数为奇数的稳定分子和络离子。他指出，可以预料一般地一个“奇电子分子”(例如氧化氮或二氧化氮)会利用它的不配对的电子与另一个同样分子生成一个键，因而单体物质应比二聚体不稳定得多。同时不配对电子究竟怎样被牢固地保持在稳定的奇电子分子中，在那时人们还是不了解的。由于量子力学应用到这个问题的结果，已找到关于这个现象的解释；奇电子分子的稳定性是某些原子具有生成一种新型的键——三电子键的能力的结果^[4]。

稳定的三电子键的生成条件 让我们考虑一个由三个电子和两个各具有一个稳定键轨道的原子核或原子实 A 和 B 所组成的物系的基态。将三个电子引入这两个可利用的轨道 I 和 II 的不同方式基本上只有两种：



不相容原理只允许两个具有相反自旋的电子占据两个轨道中的一

个；第三个电子只能占据另一个轨道^[5]。

在进行能量计算时发现，单独结构 I 不能生成稳定的键，反而会引起排斥，或在最好的情况下，也只能产生原子间的很微弱的相互作用。单独结构 II 也产生同样的相互作用。但是，如果 A 和 B 是同样的或很相类似的，因而两个结构具有几乎相等的能量，则它们之间将发生共振，使分子得到稳定，从而产生与一个稳定键^[6]的生成相应的一种相互作用。这个与 $\{A:\cdot B, A\cdot:B\}$ 的共振相应的键，可以被叫做三电子键，并用符号 $A\cdots B$ 来表示。计算和实验证明，三电子键的强度大约是一个电子对键的一半（也就是说具有后者的键能数值的半数）。两个 $A\cdots B$ 分子中每一个分子除 A 和 B 之间另一个键以外还包含一个稳定的三电子键，因而所构成的物质具有与另外包含一个共价键的 $\overset{\cdot\cdot}{A}-B-B-\overset{\cdot\cdot}{A}$ 大约相同的能量；而且我们可以预料，在某些情况下，二聚体的生成热将是正的，在另外一些情况下则将是负的，两种能态的稳定性同时有着相对应的差别。这是和观测的结果相符合的。我们认为结构中含有一个三电子键的氧化氮，是不会生成稳定的二聚体的。而另一个类似的物质二氧化氮则生成二聚体四氮化二氮。

在结构 I 和 II 之间发生共振和生成一个稳定的三电子键，原子 A 和 B 必须是相同的或相类似的；因此成键的条件与在 1-4 节所讨论过的单电子键情况是相同的，而且这两种键呈现出键能与共振结构能量差的同样依赖关系。在考查能量数值时发现，在电负性差不超过 0.5 的两个不同原子之间，也许能形成一个稳定的三电子键，例如在氧和氟、氮和氧、氮和氯、氯和氧之间等等。在稳定分子中，氧和氟、氧和氧、氮和氧以及氯和氧之间的三电子键已经得到确认，光谱数据也指明有其他一些三电子键存在。

可以指出单电子键、电子对键和三电子键都利用了二个原子中每个原子的一个稳定轨道，同时分别使用一个、两个和三个电子。

氮分子离子 氮分子离子 He_2^+ 是含有三电子键的最简单分子，它包含二个原子核，其中每一个有一个稳定的轨道和三个电

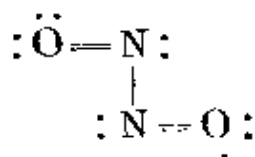
子。对这个物系进行的理论处理^[7]证明, 它的三电子键是强的, 键能大约是 55 千卡/克分子, 原子核间距离大约是 1.09 埃。从氮分子的激发态的光谱数据测定的这些数量的实验值大约是 58 千卡/克分子和 1.080 埃, 与理论值很符合。可以看到, 在 $\text{He}\cdots\text{He}^+$ 中的键能大约与在 $\text{H}\cdot\text{H}^+$ 中的键能相等, 同时略高于 $\text{H}:\text{H}$ 中的电子对键数值的半数。

10-3 氮的氧化物和它们的衍生物

氧化氮 氧化氮是最稳定的奇电子分子。我们预计, 下列两个结构 I 和 II 的第一个结构



很容易聚合成为下列的稳定分子



而结构 II 由于它的不利的电荷分布, 比较 I 则有些不稳定。但是 II 的不利电荷分布部分地为双键的离子性所中和, 因而 I 和 II 在稳定性上的差别是足够小的, 从而使它们之间可以产生几乎完全的共振。我们因此认为氧化氮分子具有包含一个在两原子间的双键和一个三电子键的结构 $:\text{N}::\text{O}:$ 。每个原子的四个价轨道, 一个供未共享电子对所利用, 两个用来形成双键, 第四个则用来形成三电子键。

可以用上述结构来说明这个分子的性质。三电子键的额外能量使分子比较结构 I 更加稳定, 因此反应 $2\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_2$ 的反应热很小^[8], 这个物质在气相时不发生聚合作用。

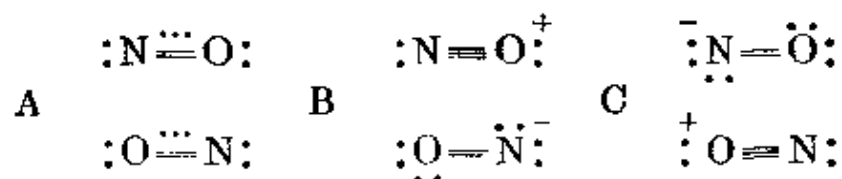
预料这个包含一个 $2\frac{1}{2}$ 键的结构, 应当具有一个介于双键和三键之间的键长。单键 $\text{N}-\text{O}$ 的键长是 1.44 埃(7-2 节), 可以认为双键和三键的键长比较 $\text{N}=\text{N}$ 和 $\text{N}\equiv\text{N}$ 的小 0.04 埃, 因此分

別等于 1.20 埃和 1.06 埃。三鍵的这个鍵长值和 NO^+ 的實驗数值 1.062 埃很符合，后者的結構是 $:\text{N}\equiv\text{O}^+$ 。NO 的實測鍵长是 1.151 埃，略为超过一个 $2\frac{1}{2}$ 鍵的預計数值。如果用一个形式上与方程式 7-7 相类似的方程加以解釋，这个数值相当于鍵数 2.31。我們的結論是两个原子間的电負性差使結構 II 的貢獻减少到如此程度，以致其中的三电子鍵大約只构成一个三分之一鍵而不是一个半鍵。

对由于核自旋相互作用而产生的电子自旋磁共振光譜中的超精細結構的研究得出的結論^[10]是：結構 I 的貢獻是 65%，結構 II 的貢獻是 35%，其中奇电子占有一个 $2p\pi$ 軌道，并具有 2.5% 的 s 性。

氧化氮分子的电偶极矩很小，大約是 0.16D。由于各个鍵的部分离子性，結構 I 将产生一个其中氧原子呈現負电性的偶极矩，这个偶极矩被結構 II 所中和。

二氧化二氮 氧化氮晶体^[10]含有它的二聚体，其形态是长方形，寬 1.12 ± 0.02 埃，长 2.40 埃。长边为极弱的鍵所构成，鍵数約为 0.06 (方程式 7-7)。在二聚体中电子从一个到另一个 NO 的流动性不是沒有可能的，二聚体結構可用在如下的 A、B 和 C 三个結構之間的共振来表示：



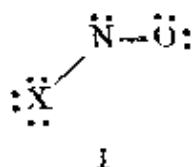
結構 B 和 C 沒有奇电子，为了与它們发生共振，則 A 的两个奇电子的自旋必須相反。因此，正如實測的那樣^[11]，物质應該是反磁性的。在低温时，每克分子 N_2O_2 具有大約 $R \ln 2$ 的殘余熵^[12]，这可以用晶体的无秩序来解釋，每个长方形 N_2O_2 有两种可能的取向。

Klinkenberg 和 Ketelaar^[13] 曾証明， NOClO_4 、 NOBF_4 和

$(\text{NO})_2\text{SnCl}_6$ (后一种通常被写成 $2\text{NOCl} \cdot \text{SnCl}_4$) 的结构与 NH_4ClO_4 、 NH_4BF_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ 的相类似, 因此都含有亚硝基正离子, $(\text{NO})^+$ 。

在反磁性的 NaNO 中^[143], 大概存在着结构为 $[\text{:}\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}\text{:}]^-$ 的 $(\text{NO})^-$ 负离子。使人感兴趣的是, 这个负离子与氧分子是等电子的, 但并不具有导致顺磁性的同样 $^3\Sigma$ 结构。

亚硝酸卤化物 亚硝酸氟、氯和溴 (ONF , ONCl 和 ONBr) 曾经用电子衍射方法^[153]和微波谱方法^[161]进行研究。它们的构型都是非线性的。N—O 间的键长是 1.14 ± 0.02 埃。虽然对于这些分子可以写出一个如下的合理结构 I:



这个结构式似乎并不正确, 因为观测的 N—F、N—Cl 和 N—Br 键长是 1.52 ± 0.03 、 1.96 ± 0.01 和 2.14 ± 0.02 埃, 比较估计的单键数值 (7-2 节) 1.38、1.73 和 1.86 埃分别大得多。可能这些分子在结构 I 和离子结构 II 之间发生共振; 另外一个含有双键和卤原子的一个电子对之间共轭作用的结构 III 也作出小的贡献;



同时离子键也引起 N—X 键长的增加。

从对 BrNO 进行的微波谱研究^[171]得出的键长和键角数值与得自电子衍射的数值是符合的 (N—O = 1.15 ± 0.06 埃, N—Br = 2.14 ± 0.06 埃, 键角 Br—N—O = $114^\circ \pm 5^\circ$)。由于溴核的电四极矩与电子的耦合而产生的精细结构, 可以解释为结构 II 对分子基态作出 39% 的贡献, 结构 I 的贡献是 49%, 含有共轭作用的结构 III 则是 12%。除了 Br—N 的观测键长指明离子结构 II 的贡

献比 39% 要略为大些以外, 这些数值是合理的。Br—N 键长比单键数值增大 0.28 埃, 如果按照方程 7-7 来加以解释, 应该相当于键数 0.34, 因此结构 II 至少有 66% 的贡献。用同样方法可求出, ClNO (增加 0.23 埃) FNO (增加 0.14 埃) 的键数分别是 0.42 和 0.58。

预计结构 III 的贡献对于 BrNO 和 ClNO 是百分之几, 而对于 FNO 的贡献则应该大得多, 这是因为氟-氮的双重共价键具有较大的稳定性。由 50% II、25% I 和 25% III 的贡献组成的共振结构与 F—N 的观测键长和电偶极距的观测数值^[18] 1.81D 都是符合的。

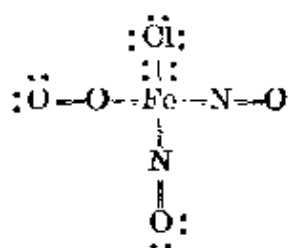
我们不禁要问, 为什么无键或离子结构 II 单独对于亚硝酸卤化物而未对其他物质作出较大的贡献。答案应该是亚硝酸基倾向于失去一个电子——它的电负性比氮原子和氧原子的要小得多。电负性出现这样较大的减低的, 应当是由于三键 $N \equiv O$ 比起双键具有异常大的稳定性而引起的。我们的结论是氮分子中的三键有高达 79 千卡/克分子 (6-2 节) 的特大稳定性, 在亚硝酸基中也有同样情况。

亚硝基-金属络合物 亚硝基-金属络合物的合理结构是 $M \equiv N^+ - \ddot{O}^-$ 和 $M - \overset{+}{N} \equiv \overset{-}{O}$ 。结构 $M - \overset{+}{N} \equiv \overset{+}{O}$ 不能加以考虑, 因为它在相邻原子上带有同样的形式电荷。物质 $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ 、 $[Ru(NH_3)_4NO \cdot H_2O]Cl_3$ 和 $[Ru(NH_3)_5NO]Br_3$ 都是抗磁性的, 如果结构 $M - \overset{+}{N} \equiv \overset{-}{O}$ 具有重要的贡献, 这正是所预料的; 金属原子的九个外轨道中, 七个用来成键 (其中两个与亚硝酸基成键), 其他两个被未共享电子对所占有。

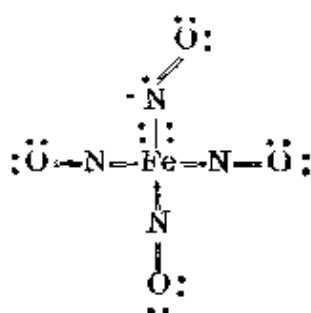
在硝酸盐的“棕环”试验中生成氧化氮和水合亚铁离子的棕色的不稳定络合物。这个络合物的组成大概是 $[Fe(OH_2)_5NO]^{++}$ ^[19]。我们假定铁-亚硝基键相应于结构 $Fe - \overset{+}{N} \equiv \overset{-}{O}$, 并且键轨道具有和四羰基镍和羰基亚硝酸络合物一样的 (9-7 节) 性质 (50% 的 *d* 性)。铁原子的一个 *d* 轨道便将与氮原子生成两个键, 其余四个

d 轨道则为未共享电子所占有(正如水合亚铁和铁离子的观测磁矩数值所指明的,可以假定水分子的保持不需利用任何 $3d$ 轨道——参看第五章)。铁原子有五个未共享电子来放进 $3d$ 轨道。这些电子有四个 $3d$ 轨道可用,因而仍有三个电子不能配对。这种对于八面体型络合物(第五章)是稀有的结构得到实际观测^[19]的支持,测得的磁矩是 3.9 磁子,相当于三个未配对电子。络合物 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6\text{NO}]^{+++}$ 中的铁原子少一个电子(四个电子分占四个 $3d$ 轨道),它有着相类似的结构;其磁矩是 5.0 磁子,相当于四个未配对电子。

我们把化合物^[20] $\text{Fe}(\text{NO})_3\text{Cl}$ 的结构认定为

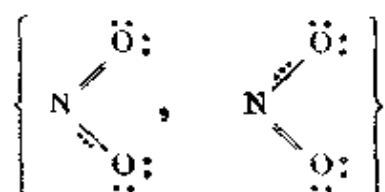


在这个结构中,所有铁原子的九个外轨道都用来成键或用来容纳未共享电子对。化合物 $\text{Fe}(\text{NO})_4$ 也已经被制出^[21]。有趣的是不能认定它具有由四个 $\text{Fe}-\overset{\cdot}{\text{N}}=\ddot{\text{O}}:$ 基构成的结构,因为铁原子生成这种结构将需要十个稳定的外轨道;所以我们认定这个化合物具有如下的结构:



这个结构有两种可能情形:(1) 单键 $\text{Fe}-\text{N}$ 与三个双键共振;(2) 各个键保持固定,其中一个基可以成 113° 的角(这对 $-\overset{\cdot}{\text{N}}=$ 是没有张力的),其余三个则成 180° 的角。红外吸收光谱^[22]的分析结果支持了第二个结构。

二氧化氮 我們認定二氧化氮有如下的共振結構：

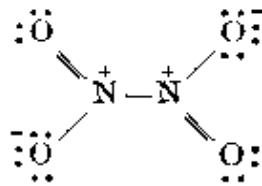


其中一個氧原子用一個雙鍵和氮結合，另一個用一個單鍵和一個三電子鍵與氮結合。在本書的第一版中，曾經預言 N—O 的鍵長大約為 1.18 埃，而 O—N—O 鍵角大約是 140° 。這個鍵角預料數值的論據是： $:\ddot{\text{O}}=\text{N}::\ddot{\text{O}}$ 是介於鍵角分別等於 180° 和 113° 的 $:\ddot{\text{O}}=\overset{+}{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:$ 和 $:\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}^-$ 之間的中間構型，因此它的鍵角數值應介於二者之間。N—O 的鍵長應介於 NO_2^+ (1.154 埃) 和 NO_2^- (1.236 埃) 的數值之間。對 NO_2 的紅外光譜研究^[23] 得出的數值是 N—O 的鍵長為 1.188 ± 0.004 埃，O—N—O 鍵角是 $134.1^\circ \pm 0.25^\circ$ ，與準確度較差的電子衍射數值^[24] 都符合。

硝酸正離子 NO_2^+ 的結構與二氧化碳相似（直綫型，N—O = 1.154 埃），是用光譜方法發現的^[25]。它在 NO_2ClO_4 中的直綫構型是用光譜方法証實的^[26]，在 $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$ （晶体五氧化二氮）中的構型是 X 射綫衍射方法証實的^[27]，在其他幾種晶体中的構型也都得到了証實^[28]。

四氧化二氮 二氧化氮的二聚物是不十分穩定的；它由单体雙聚的生成熱函是 13.873 千卡/克分子。它的分子在晶体中（根據 X 射綫衍射方法）^[29] 和在氣體中（根據電子衍射方法）^[30] 都是平面型的，具有斜方的對稱性。根據報告，N—N 的鍵長在晶体中是 1.64 埃。在氣體分子中的數值是 1.75 埃，這或許更準確一些^[31]。這個數值比已知的胼分子中的單鍵大 0.28 埃，因此這個鍵的鍵數大約是 0.34（見式 7-7）。

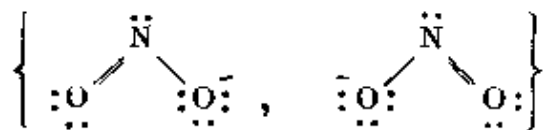
可用在構成二聚物的 NO_2 分子中的三電子鍵的穩定性來解釋這個微弱的鍵。這些三電子鍵力圖阻止兩個奇電子落到氮原子上面生成下列結構中的 N—N 鍵：



(当然,双键可在其他位置之间进行共振)。在上面讨论 NO 时,曾得出结论, $\text{N}\cdots\text{O}$ 键上的奇电子对氮原子的占据大约是 65%。如果 NO_2 中的三电子键与此类似,并且两个 NO_2 分子的共振不是同步的话,那么两个奇电子同时各自位于氮原子上的百分比将为 42%,因此预计键数是 0.42。这个结果与从键长得到的数值 0.34 的符合是令人满意的。

可以预料,两个 $\text{N}=\text{O}$ 键之间约有 4% 的共轭作用,将使 $\text{N}-\text{N}$ 键具有满足平面构型要求的足够的双键性。由于双键共振所促成的 $\text{N}-\text{N}$ 键在分子平面上的轨道的扇形展开,也对分子平面构型起约束作用的位能函数作出一些贡献。

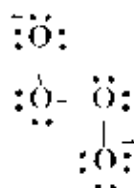
上面的关于 N_2O_4 结构的根据是假设^[32] NO_2 的奇电子占有一个 σ 轨道(对于原子核所构成平面是对称的)而不是占有一个 π 轨道(反对称的)。也有人提出另一种假设^[33]: $\text{N}-\text{N}$ 键是一个 π 键而不带有 σ 键。但是很容易看出,这个假设是不正确的。让我们考虑 $\text{O}=\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$ (直线型的)和亚硝酸根离子



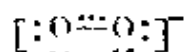
(弯曲的)。在亚硝酸根离子中(键角 $\text{O}-\text{N}-\text{O}=115.4^\circ$),可以把氮原子描述为一个四面体,它的两个顶点组成与一个氧原子共有的棱边,另一个顶点则被其他一个氧原子所占据;因此双键处于与原子核平面相垂直的平面上。 NO_2 分子的结构介于这两种离子结构之间,因此具有一种中间构型——其中双键仍然垂直于原子核平面,键角数值则在 115.4° 和 180° 之间,同时一个奇电子占据着原子核平面上面的一个四面体顶点,即是说它占有一个 σ 轨道。

10-4 超氧化物离子和氧分子

一直到最近，碱金属在氧化时生成的氧化物的化学式被认为是 R_2O_4 ，并被命名为四氧化碱金属，因为人们相信它们与四硫化物相类似，而含具有下列结构的 O_4^- 负离子：



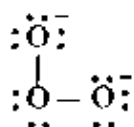
随着三电子键的发现，人们认为这些碱金属氧化物也许含有结构为



的 O_2^- 离子，其中在两个相同原子之间有一个单键和一个三电子键。这种看法已为钾化合物的磁化率的测定所证实^[34]。超氧化物离子 O_2^- 含有一个未配对电子，与观测到的顺磁性 $\mu = 2.04$ Bohr 磁子相应 ($^2\Pi$ 态的理论值大约是 1.85)；但 O_4^- 离子则应是抗磁性的。Ca(O_2)₂ 的顺磁性也曾得到证实^[35]；据报导，Na₂O₂ 有一种晶型是抗铁磁性的^[36]。

超氧化物离子在晶体 KO₂ 和 NaO₂ 中的存在也从 X 射线考察中得到了证实^[37]。据报导，原子间距离是 1.28 ± 0.01 埃，这与根据一个单键加上三电子键所预期的数值是令人满意地符合的。

在加热时超氧化铷失去四分之一的含氧量，生成化学式为 Rb₂O₃ 的物质。这个物质起初被认为含有具如下结构

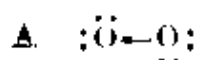


的 O_2^- 离子，因而它的化学式大概是 Rb₂O·2RbO₂；即它既含有结构为 $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--}$ 的过氧化物离子，也含有超氧化物离子^[38]。

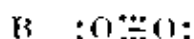
高铬酸钾 K₃CrO₈ 的结构是一个有趣的问题。X 射线结构^[39]测定证明，有四个 O₂ 基团包围着铬原子。粗略地说，构型属于四

方反棱柱体型, 其中两个正方面的反向棱边缩短到和 O—O 键长 1.34 埃等长的长度。有四个 Cr—O 键长是 1.93 埃, 其余四个是 2.02 埃。K₃NbO₈、K₃TaO₈、Rb₃TaO₈ 和 Cs₃TaO₈ 具有同样的结构。这些物质中, 铌和钽的氧化数是 +5, 这是与 O₂ 基团作为过氧基相应的, 但是, 铬的氧化数 +5 是不寻常的, 而且铬络合物中 O—O 的实测键长 1.34 埃与过氧化物的单键键长也不符合 (在 BaO₂^[40] 中是 149 ± 0.01 埃, 在 H₂O₂ 中是 1.48 ± 0.01 埃; 其他过氧化物也几乎一样)。对于实验值 1.34 埃说来, 一个含有四个超氧化物离子。而预期键长为 1.28 埃的结构或许是可以接受的, 但铬的氧化数为 +1 是不寻常的。有可能这个铬合物含有氧化数等于通常的 +3 的铬以及两个过氧基和两个超氧基, 而电子间共振的结果使得每个 O₂ 基团介于过氧化物和超氧化物之间。通过六个具有 50% 离子性而在 8 个 Cr—O 位置之间共振的键的生成, 铬原子是能够保持电中性的。

氧分子的基态, 我们预期会有如下的结构:



其中包含一个双键。但是, 基态氧分子的谱项符号是 $^3\Sigma$, 说明它含有两个不配对电子, 因而它是强顺磁性的。大概氧分子的第一激发态 $^1\Delta$ 态可以用上面的双键结构表示^[41], 而基态 (比前者的稳定性大 22.4 千卡/克分子) 则相当于另一结构, 其中的两个原子是由一个单键和两个三电子键结合起来的^[42]。这里电子和轨道数目允许有结构 B 的形成:



每个氧原子将自己的四个价轨道中的一个供未共享电子对使用, 一个用来生成单键, 两个用来生成两个三电子键。

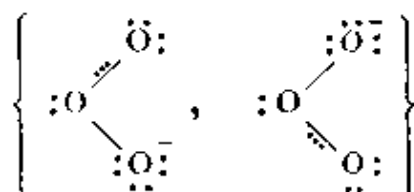
因为一个三电子键的键能大约是单键的一半, 也许有人会猜想到结构 B 的稳定性大致与结构 A 相等。但是还需要考虑另外一种相互作用——两个三电子键的偶联作用。每一个三电子键包含一个不配对电子的自旋。两个不配对的自旋可能通过彼此相反而

产生一个单重态。也可能是彼此平行而得到一个三重态。二者中之一将通过相互作用能而得到稳定；另一个则失去稳定性。根据理论上的论证^[43]可以得出结论：三重态应当是较稳定的一个，正象实测到的那样。如果这两个奇电子多少有些不同步的话，那么它们在运动过程的某一个部分将处于同一的氧原子上面，这时它们的相互作用将要比在不同原子上面的大。根据 Hund 第一规则(2-7 节)，两个电子的相互作用应当是使三重态比单重态更加稳定。 $^1\Sigma$ 态(比基态的稳定性差 37.8 千卡/克分子)的存在有力地支持上述的看法；这个状态就是结构 B 所表示的那个状态，其中两个三电子键有着不利的相互作用(两个奇电子的自旋相反)。基态和这个态的平均能量与双键状态的能量是接近的。

有可能在基态氧分子中的不配对电子的自旋通过相互作用产生出一种比范德华力更强一些和方向更确定一些的作用力，从而导致 O_4 [或 $(O_2)_2$] 分子的生成。这种双重分子是 Lewis 通过液态氧在液态氮溶液中的磁化率数据的分析而发现的^[44]。从 $2O_2$ 生成 O_4 的生成热函很小，等于 0.16 千卡/克分子，因此 O_4 分子在空气中只有很低的浓度。但这已足够产生可以证实这种分子存在的吸收光谱^[45]。

磁性数据指明， O_4 中的两个氧分子的自旋相互配对，产生一个不再含有未配对电子的基态分子。这个分子的结构不是 $\begin{array}{c} \text{:}\ddot{O}\text{--}\ddot{O}\text{:} \\ | \quad | \\ \text{:}\ddot{O} \quad \ddot{O}\text{:} \end{array}$ (3-5 节)，而是包含构型和结构与未结合时几乎相同的两个 O_2 分子。这两个分子，通过比普通共价键弱得多的键结合着。 O_4 分子是否具有平面矩形构型，抑或四角双楔形构型，尚不得而知。据报导^[46]有一种晶态氧在它的立方密堆积的排列中含有旋转的 O_4 分子。

臭氧化物离子 取臭氧与氢氧化钾^[47]反应的生成物用液态氨重结晶，可获得红色晶体臭氧化钾 KO_3 。相应的 NaO_3 和 OsO_3 。臭氧化物的磁化率数据^[48]表明这些物质中有 O_3^- 离子和一个奇电子。臭氧化物离子具有如下的电子结构：



預計鍵长是 1.35 埃, 鍵角 108° 。

10-5 其他含三电子键的物质

除了在上面各节已討論的以外, 还有少数几种分子含有一个或两个三电子键。象基态氧分子一样, SO 、 S_2 、 Se_2 和 Te_2 都是 $^3\Sigma$ 态, 也許具有一个单键加上两个三电子键的电子结构可以满意地表示这些分子的结构。观测到的原子間距离分别是 1.493、1.888、2.152 和 2.82 埃, 与預期的大致符合。

根据一些时候以前的报导^[49], 有一种 OF 存在, 但是論据并不够充分^[50]。氧原子和氟原子的电負性相差仅有 0.5, 因而要通过 $\left\{ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—}\ddot{\text{F}}\text{:}::\ddot{\text{O}}\text{—}\ddot{\text{F}}\text{:} \right\}$ 的共振来生成一个具有一个单键加一个三电子键的结构 $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}\equiv\ddot{\text{F}}\text{:}$, 这样的共振条件可以得到满足, 所以, OF 有可能是稳定的, 也可能在 O_2F_2 的离解中有若干这样的物质生成。这里所說的 OF 的结构与 NO 分子极为相似。

据报导^[51], 在液态氮的温度下用 X 射綫照射过的氯化鉀晶体中含有負离子 Cl_2^- , 可以认定它的结构是 $\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}\cdots\ddot{\text{Cl}}\text{:}$, 預計鍵长是 2.16 埃。

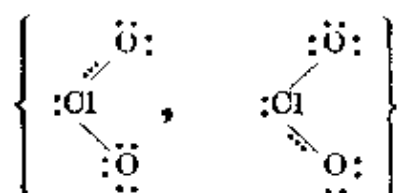
结构认定为 $\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}\equiv\ddot{\text{Cl}}\text{:}$ 的正离子 Cl_2^+ 已經用光譜方法进行了研究。它的鍵长是 1.891 埃; 这个数值比按照一个单键加上一个三电子键所預期(方程 7-5)的数值 1.863 埃略大一些^[52]。

离子 F_2^+ 也曾經用光譜方法进行了研究^[53]。它的鍵能是 76 千卡/克分子, 与 F_2 和 O_2^- 比較, 这个数值对于结构 $\left[\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}\equiv\ddot{\text{F}}\text{:} \right]^+$ 來說不是不合理的。

用质谱方法研究, 还发现了离子 Ne_2^+ ^[54]。它的鍵长是 1.7~

2.1 埃, 尚未作更确定的测定。我们预料它的结构是 $[\ddot{\text{Ne}} \cdots \ddot{\text{Ne}}:]^+$, 键长为 1.69 埃。键能的实验数值是 17 千卡/克分子, 这大致是一个三电子键的预计数值 (F—F 键数值的一半)。

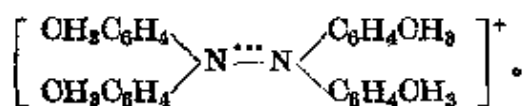
奇电子分子 ClO_2 中的 Cl—O 的键长, 根据测定^[55]是 1.491 ± 0.014 埃。这个数值对于结构



来说是适合的, 这个结构包含三电子键在两个 Cl—O 位置间的共振, O—Cl—O 键角是 $116.5^\circ \pm 2.5^\circ$ 。

对于可能含有三电子键的其他简单奇电子分子 NO_3 、 ClO_4 、 IO_4 , 至今尚未进行过结构研究。根据对钾盐的磁性测定^[56], 亚硝基二磷酸离子 $[\text{ON}(\text{SO}_3)_2]^{--}$ 是一个奇电子离子, 它的结构大概是 $:\ddot{\text{O}} \cdots \text{N} \begin{array}{l} \text{SO}_3^- \\ \text{SO}_3^- \end{array}$ 。我们认定二对甲氧苯基氧化氮具有类似的结构:

$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \end{array} \text{N} \cdots \ddot{\text{O}}:$, 而四对-甲基胍离子的结构^[56]是



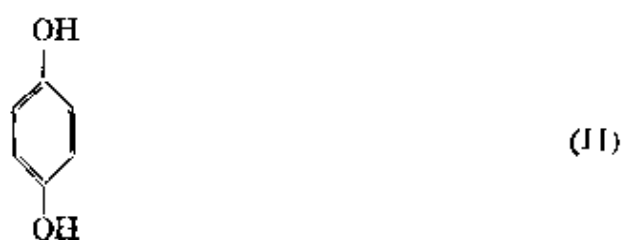
大概在这些化合物中有某些将在下节叙述的一种共振存在。

半醌和有关物质的结构 一个醌, 例如对-苯醌



(I)

在还原时一般地产生对应的氢醌



与还原的中間阶段相应的分子

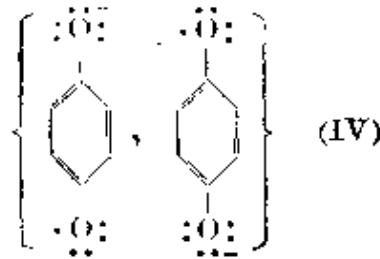


料想是不稳定的。虽然在电子数目方面它正介于 I 和 II 之間,但从含有四个双键的 I 到含有三个双键的 II 的键能損失在加上第一个氢原子(III)时即已完成,因而这个分子是不稳定的。因为这个原因,奇电子分子一般地很少具有重要性。

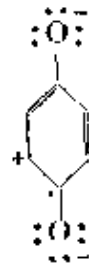
但是有一个使半醌(介于醌和氫醌之間的中間分子)稳定的方法。半醌以离子



的状态存在于碱性溶液中,这里写出的结构(当然在苯环上有 Kekulé 共振)不是这个分子的唯一结构;将底下的氧原子上的奇电子与另一氧原子上的的一对电子互换,可以获得一个等效的结构。因此半醌离子有着下列的共振结构:



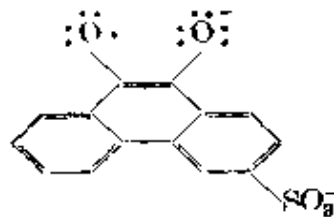
重要性較小的



結構也將有某些貢獻。

可以看到, IV 所表示的共振與三電子鍵的共振十分類似; 在兩種情況下都有一個單電子和一個電子對在進行互換。在 He_2^+ 、 NO 等的情况下, 這種互換直接發生在相鄰原子之間; 而在半醌離子中, 互換是通過一個共軛體系的方式發生的。因此我們可以意料到 IV 的共振能大約是一個雙鍵的一半; 這正足以使從醌到氫醌還原的中間階段成為可以覺察的。

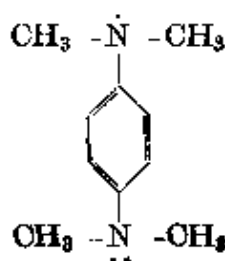
半醌通過共振而得到穩定的條件是, IV 的兩個結構必須是等效的。對於半醌離子, 這個條件是可以滿足的; 但對於半醌 III 本身則沒有得到滿足, 在 III 中, 氫原子的存在破壞了兩個結構的等效性。因此我們猜想惟有陰離子形式的半醌才是穩定的。實驗証實了這一點。Michaelis 和他的同事^[57]曾証明 3-磺酸菲的半醌在鹼溶液中作為穩定的半醌離子



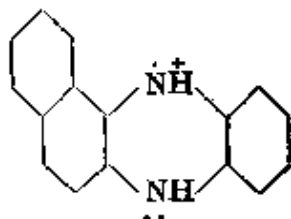
存在; 這些研究工作者對離子(由於不配對電子的自旋磁矩)在溶液磁化率中的順磁性貢獻進行測定, 從而証明了單體離子的存在。

半醌离子与一个可能包含 O—O 键的二聚体保持平衡；在酸性溶液中，只有二聚体存在，这是与上面关于不对称半醌意料中的不稳定性的讨论一致的。

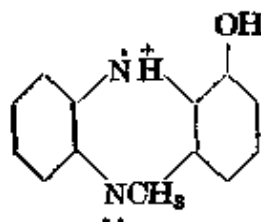
已经证明，有许多含氮物质可以在与半醌状态相当的中間还原状态下存在，而且一般说来，对于这些物质，广义的三电子键的共振条件是可以满足的。根据顺磁性数据，四甲基-对-苯二胺离子是单体物质，它是在下列类型的两个结构間共振：



对-并蔡吩嗪半醌正离子

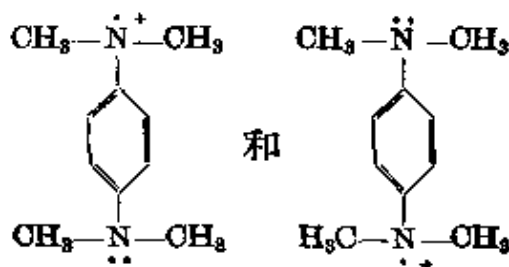


和臙青素半醌正离子

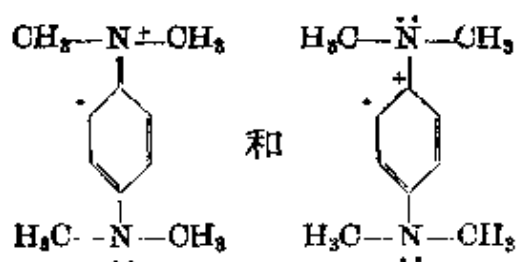


也各有类似的共振。使人感兴趣的是，在臙青素半醌中，NH 和 NCH₃ 基是充分相似，从而允许足够程度的共振来产生稳定作用。

在结构

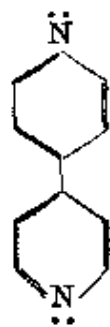


之间的共振是通过象下列的结构进行的：



在这些结构中奇电子连接在一个环碳原子上面。奇电子分别连接在甲基的碳原子上和氮原子上的结构也可能作出少量的贡献。用电子自旋磁共振谱方法研究这个物质和它的氟化环衍生物^[60]（用氟取代苯环上的氢）时，从质子自旋的精细结构中得出在甲基中的质子上和在苯环中的质子上的自旋密度分别是0.0148和0.0042。这些数值表明奇电子通常在氮原子的附近，因此头两个结构是其中最重要的。

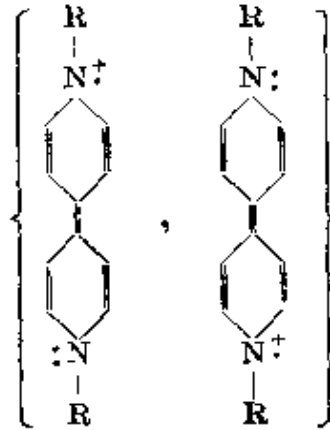
在许多其他呈现半醌类型的物质中间^[61]，可以提出属于联吡啶类的那些物质。当 γ, γ' -联吡啶



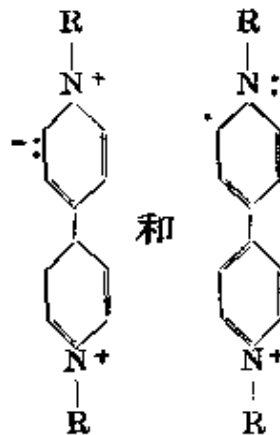
在酸性溶液中还原时，生成一种深紫色的物质。双季联吡啶碱



[所谓降紫 (viologens)] 无论在酸性或碱性溶液中还原也生成类似的紫色物质。仿照半醌的讨论, 可以提出如下类型的半醌共振:

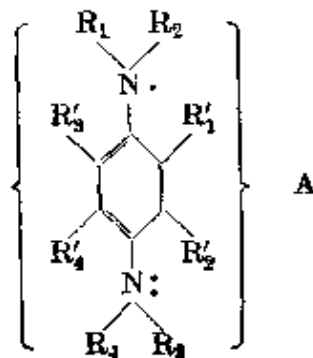


同时下列的结构也有一些贡献:



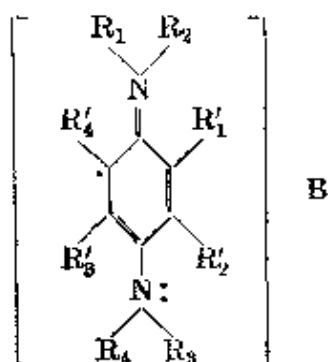
象一般的半醌一样, 这些紫色物质颜色都很深。这种颜色与电荷由大分子的一端转移到另一端的共振有关, 正象三苯甲烷染料和其他深色物质那样^[12]。

· 已经发现^[13], A 型自由基



的稳定性与 R 和 R' 基的性质有关，这种关系可以采用在 6-3 节援引来解释取代四甲苯电偶极矩实验结果的方式加以阐明，即共振受到同样类型的空间抑制。

从二氨基四甲苯 $\text{NH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_4\text{NH}_2$ 获得的自由基的稳定性与从对苯二胺获得的自由基的稳定性不相上下；邻位上的甲基显然与氨基上的氮原子没有明显的接触（这个结论是与这些基的范德华半径值相一致的）。另一方面，尽管四个甲基连接在氮原子上面，苯二胺基， $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$ 仍然是稳定的，但对应的四甲苯基 $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$ 却很不稳定；从来还没有获得它足以觉察出来的浓度。显然，这种不稳定性是由于各甲基之间的空间排斥的结果。与如下的 B 型结构



发生共振所要求的平面构型中，甲基 R_2 与 R'_1 之间相距仅 2.4 埃；这个构型很不稳定，因为范德华接触的距离是 4.0 埃。因此，分子必须采取一个非平面构型，这样上述的共振将受到抑制，自由基的稳定性也将随之下降（下降数量等于相应的共振能）。

半醌的生成在生理过程中无疑具有很大的意义。例如，已经发现，二氨基四甲苯增进红血球呼吸的能力大致与次甲基蓝的能力相等，但四甲基二氨基四甲苯却完全没有这种催化作用。

10-6 缺电子物质

缺电子物质是其中原子的稳定轨道超过价电子数的一些物质^[65]。硼是一个例子。硼原子在自己的价电子层中有四个轨道和三个价电子。

大多数缺电子物质的特点是,它们的原子的配位数不仅超过价电子数,甚至超过稳定轨道的数目^[66]。例如,在四方晶体硼中,大多数硼原子的配位数是6。还有在锂和铍的含有四个稳定轨道而只分别有一个和两个价电子的结构中,原子的配位数是8或12。所有金属都可以被认为是缺电子物质(第11章)。

此外,一个缺电子原子可以使相邻原子的配位数值增加到超过轨道的数目,这个规律值得作为结构原则看待^[67]。例如,在下节要讨论的硼烷中,与缺电子的硼原子邻近的有些氢原子的配位数是2。

四方晶体硼的结构已经小心地进行了测定^[68]。在结构单元中有50个硼原子。如图10-1所示,除了两个以外,其余都包括在含有12个硼原子的廿面体基团内。在 B_{12} 廿面体上面的每个硼原

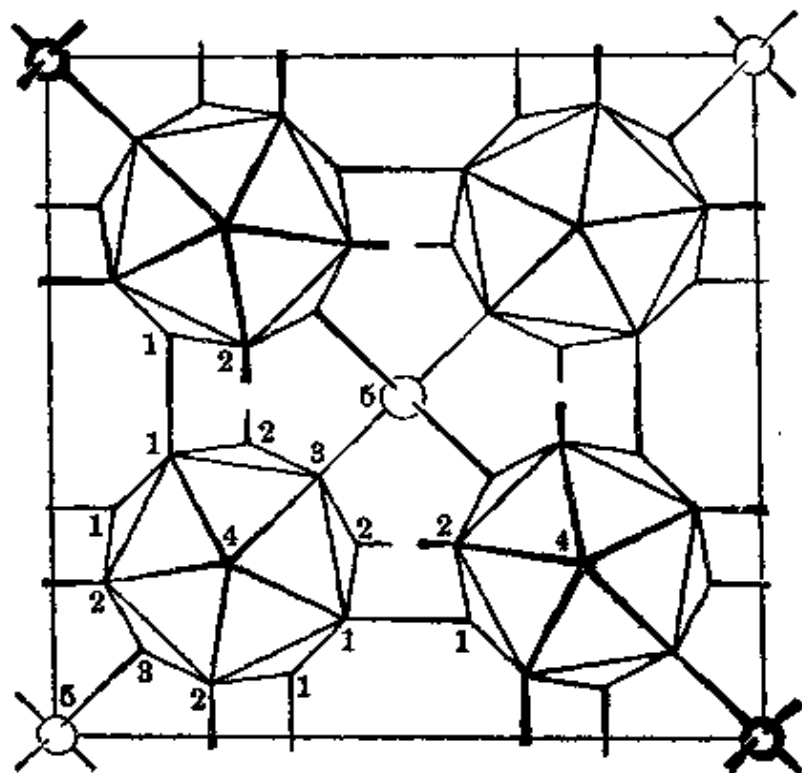


图10-1 从C轴方向看到的正方晶体硼的结构。图中示出一个晶胞。其中两个廿面体基团(细线)中心位于 $z=1/4$,其余两个(粗线)位于 $z=3/4$ 。间隙原子(用圆圈表示)分别位于 $(0, 0, 0)$ 和 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 。图中数字表示各个结构不等效的硼原子。除 B_4-B_4 以外,所有廿面体外的键都示出; B_4-B_4 键在C轴平行的方向上,是每个廿面体与直接位于其上方和下方的晶胞中的廿面体所生成的键

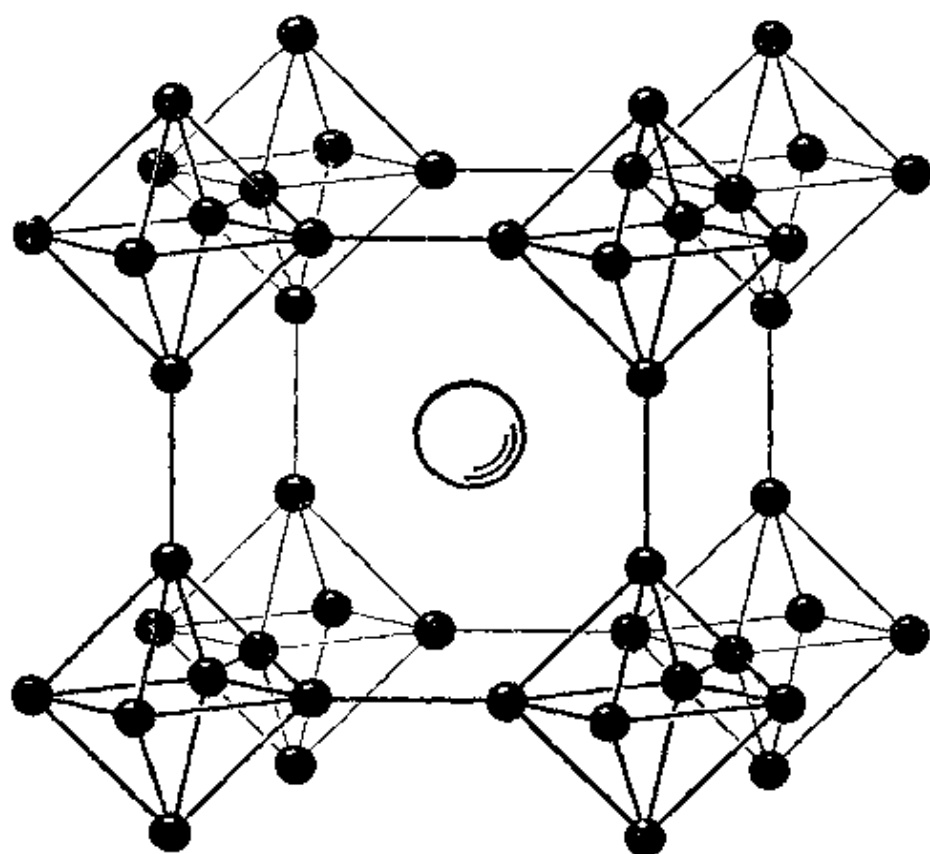
子与邻近原子生成五个键。这些廿面体和结构单元中的两个额外硼原子(间隙原子)的相对位置是这样的:每个廿面体上的硼原子,在从廿面体中心往外直伸的方向上,再生成另外一个键。因此,廿面体中的每个硼原子的配位数是6,而间隙原子的配位数是4。估计由间隙原子生成的键(每个结构单元8个)的键数^[68]是0.89,其余原子生成的键(每单元140个)的键数略小于1/2(在对与间隙原子生成的较强的键加以校正后是0.485)。这些廿面体型硼原子可以被描述为生成三个单键的原子,其中每个键在两个位置之间共振。

硼-硼半键的预期键长是单键半径0.81埃的两倍(表7-18)再加上半键校正值0.18埃(方程7-7)。这个数值(1.80埃)与实验值 1.797 ± 0.015 埃很符合。其余各键的键长按照计算是1.65埃,而观测数值是 1.62 ± 0.02 埃。

在硼的其他晶型中以及在其他含有直线型 C_3 基团的化合物 $B_{12}C_{13}$ 中,也有类似的 B_{12} 廿面体基团^[70]。

可以估计,在交替位置之间共振的键的共振能,在某种程度上,对晶态硼有稳定作用。共振的稳定作用的大小,可估计如下: $B(CH_3)_3$ (气)的生成热函($-\Delta H^0$)是25.7千卡/克分子,乙烷的生成热函是16.5千卡/克分子。因此,从单质硼和乙烷生成 $B(CH_3)_3$ (气)的生成热函是0.9千卡/克分子。如果单质硼含有正常B—B单键,反应将引起这一些键和一些乙烷中C—C键的破坏,同时生成三个B—C键。根据表示键能与电负性差关系的方程3-12,预期 $-\Delta H^0$ 是17.3千卡/克分子。因而我们可以得出结论,这两个 $-\Delta H^0$ 数值之差16.4千卡/克分子就是单质硼的共振能^[71]。这个数值的三分之二10.9千卡/克分子是硼-硼键在两个位置间共振的共振能。

我们可以再讨论^[72]晶体 MB_6 作为另一个例子,其中M表示Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Pr、Na、Gd、Er、Yt或Th。如图10-2所示,这个晶体的结构包含一个由硼构成的构架以及位于间隙的M原子。每个硼原子与其他五个硼原子成键,其中四个属于自己

图 10-2 立方晶体六硼化钙 CaB_6 中的原子排列

的 B_6 八面体，第五个属于邻近的八面体。五个键的键长均相等， CaB_6 中的这个键长的实验值^[73]是 1.72 ± 0.01 埃。 CeB_6 的数值几乎与此相等，其他化合物的数值也相近：从 YB_6 的 1.69 埃到 BaB_6 的 1.77 埃。这些数值反映了 M 原子的大小（对于配位数 12 来说，Y 的半径是 1.797，Ca 的半径是 1.970，Ba 的半径是 2.216——见表 11-1）。

有可能 M 原子也相互成键，同时硼原子使用自己的价电子来生成硼-硼键。这样这些键的键数将是 0.60，预期 B—B 键长将是 1.75 埃。从 M 到硼构架有一些价电子的转移也不是不可能的。假如有一个电子发生转移，那么 B—B 的键数将是 0.633，键长就将是 1.74 埃了。

有理由预料，一个缺电子的共振体系中的键数大约是 $1/2$ 。试考虑 N 个键位置和 M 个电子对。一共有 $N!/(N-M)!M!$ 个方式可以把 M 个电子对分配到 N 个位置上。对于给定的 N ，这

个函数在 M 等于 $N/2$ 时具有最大值。随着共振結構的数目的增加,共振能也会增加,因而当 M 是 $N/2$ 时共振能有着最大值。(值得指出的是邻近不成键原子的排斥作用是使配位数变小的一个因素。)所以我们预料共振体系中键位置数目往常是共振的电子对数的两倍左右,而键数大约是 $1/2$ 。硼烷(10-7 节)是这个规则的一个很好的例子。

以下各节讨论硼烷(10-7 节)及其有关物质(10-8 节)、二茂铁和有关物质(10-9 节)及其他缺电子化合物(10-10 节)。

10-7 硼烷的結構^[74]

硼能生成一系列組成令人惊奇的氢化物^[75], 尚未能制得简单物质 BH_3 ; 但存在有各种組成的氢化物, 其中包括: B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_5H_{11} 、 B_6H_{10} 、 B_9H_{15} 和 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 。

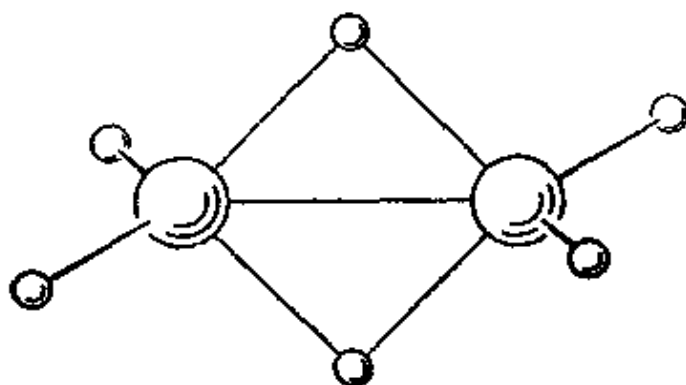
这些物质所提供的結構問題不是一个简单問題; 主要的困难在于分子中沒有足够的价电子, 以便通过电子对键将各个原子結合起来。例如, 在 B_2H_6 中, 共有十二个价电子; 需要用所有这十二个电子将六个氢原子通过共价键与硼原子結合, 沒有留下供硼-硼键用的电子。

Sidgwick^[76] 提出的看法是, 电子对被用来生成硼-硼和四个硼-氢键, 而在硼原子和其余两个氢原子之間則生成单电子键。本书以前各版本中曾討論过根据这个建議提出的結構。

随后发现, 分子的构型相当于把硼原子的配位数增加到 5 或 6, 把一些氢原子的增加到 2。这些构型强有力地支持着 Lewis 的建議^[77]: 电子对在几个原子間位置以这样的方式共振, 从而产生分数键, 同时对分子产生共振稳定作用。

乙硼烷 B_2H_6 的构型如图 10-3 所示。这个构型很久以前就被提出了^[78], 并且已用光谱和其他物理的証据予以証实^[79]。利用电子衍射方法进行过小心測定^[80], 已得出分子的大小。

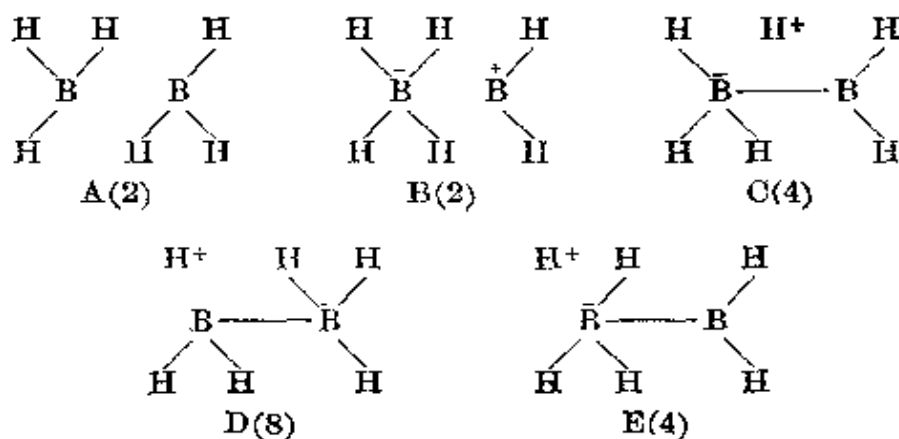
分子中四个氢原子的配位数各等于 1。它們的 H—B 键长是 1.187 ± 0.030 埃。这与单键的数值 1.13 埃尚符合; 与这相应的键

图 10-3 乙硼烷 B_2H_6 中的原子构型

数是 0.80 ± 0.08 , 表明这些键不是纯单键。桥式氢原子的配位数是 2, 它们的 B—H 键长是 1.334 ± 0.027 埃, 相应于键数 0.46 ± 0.05 ; B—B 键长是 1.770 ± 0.013 埃, 相应于键数 0.56 ± 0.03 (计算这些键数时, 取硼的半径为 0.81 埃, 氢的 0.32 埃)。

九个键的键数之和是 5.60 ± 0.55 。因为分子中有十二个价电子, 这个数值应该是 6, 所以上面给出的键数应加上一个平均数 0.04。

可以用关于一般缺电子物质的简单理论来处理乙硼烷分子^[81]。试考虑使用六个电子对和稳定价轨道(氢有一个, 硼有四个)能够给这个具有已知构型的分子写出多少种不同的已知的价键结构^[82]。一共有二十种结构可以被写出, 它们分别属于类型 A (2 个结构)、B(2)、C(4)、D(8) 和 E(4):



作为初步近似, 我们可以假设这些结构对分子的基态作出相等的贡献。由此计算出非桥式 B—H 的键数是 0.85, 桥式 B—H

鍵的鍵數是 0.45, B—B 值則不符鍵的鍵數是 0.80, 這兩個 B—H 數值與從原子間距離所得的數值很符合, 但 B—B 數中性原子組成的結構比由帶電原子組成的結構可能應予以更大的權重。如果給 A 型結構以三倍權重, 則非橋式 B—H 鍵的計算鍵數變成 0.875, 橋式 B—H 鍵是 0.59, B—B 鍵是 0.667。

可按下列方式求出乙硼烷的共振能: 從硼和氫的電負性, 我們估計(方程 3-12)由氫和單鍵硼生成 BH_3 的生成熱函將是 0.69 千卡/克分子。單質硼超過單鍵硼的穩定性 16.44 千卡/克分子(10-6 節); 所以由標準狀態的單質生成 BH_3 的生成熱函估計將是 -15.7 千卡/克分子。由單質生成 B_2H_6 的生成熱函的觀測值是 -7.5 千卡/克分子, 因此由 2BH_3 生成 B_2H_6 的生成熱函是 23.9 千卡/克分子。既然, 除了在 B_2H_6 中有共振作用這一點以外, 2BH_3 和 B_2H_6 含有同樣的鍵, 我們可以取數量 23.9 千卡/克分子作為 B_2H_6 的共振能。作為初步近似, 分子結構可以被描述為包含兩個 B—H 鍵而每一個這樣的鍵在連接到橋式氫原子的兩個位置間共振的體系, 同時 B—B 鍵的共振也作出一些貢獻。與在 10-6 節中得出的 B—B 鍵在兩個位置間的共振能 10.9 千卡/克分子比較, 23.9 千卡/克分子這樣的數值是合理的。

戊硼烷 B_5H_9 的結構如圖 10-4 所示^[83]。在這個分子中非橋式氫原子的 B—H 鍵長是 1.22 ± 0.07 埃, 相應於鍵數 0.68 ± 0.20 , 橋式氫原子的鍵長 1.35 ± 0.02 埃相應於鍵數 0.43 ± 0.04 。可以指出, 戊硼烷的電偶極矩^[84]是 2.13D, 癸硼烷^[85]的電偶極矩是 3.52D, 這就需要分子中電荷有程度大致與上述鍵數相應的距離^[86]。

構成角錐體底邊的 B—B 鍵長是 1.800 ± 0.005 埃, 其他四個鍵的鍵長是 1.690 ± 0.005 埃, 這些數值分別與鍵數 0.50 和 0.75 相應。所有這些鍵數之和是 11.84 ± 1.32 ; 因為有 24 個價電子, 這個數值應該等於 12。

如上述的乙硼烷的那樣, 除了極簡單的分子以外, 對所有價鍵結構求平均值的方法是極其費力的。已發展出一個關於共振價鍵

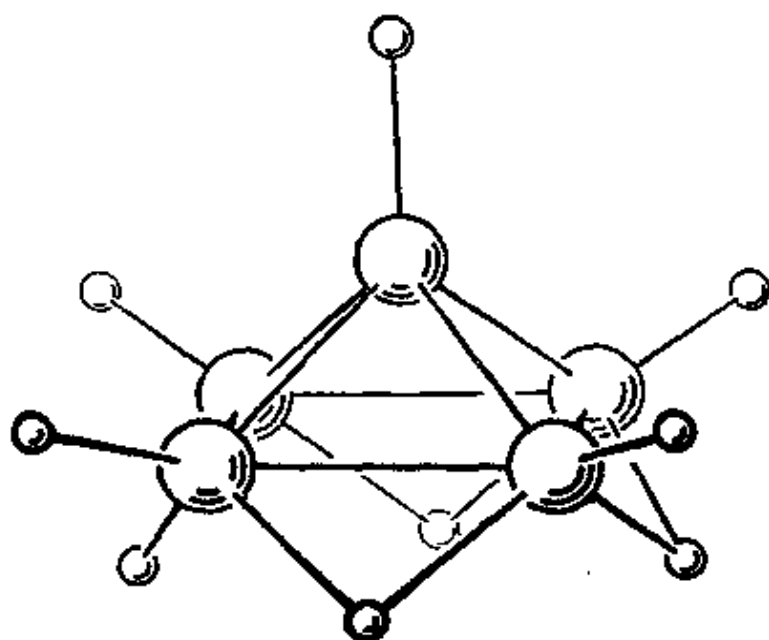
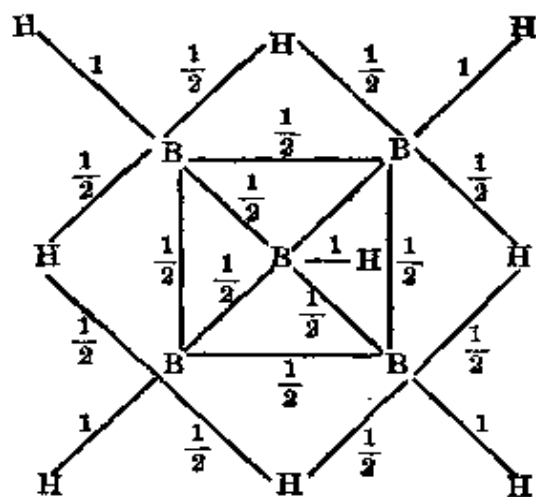


图 10-4 戊硼烷分子中的原子排列

的统计理论^[87], 很容易将它应用到复杂的和简单的分子。试以 B_5H_9 说明它的应用。我们首先认定非桥式 B—H 键的几率为 1, 分子中其余的键的几率是 $1/2$:



我们假设一个氢原子不成键或只生成一个键, 一个硼原子能生成的键不超过四个(和键轨道的数目相应)。对于分子中每一个键的位置, 我们计算在假设各个位置的占有并不同步的情况下, 其他各键恰好如此安排以允许这个键的形成的几率。例如: 让我们考虑在角锥体顶尖的 B—H 位置。非桥式氢原子生成一个键的几率

是 1 (桥式的氫原子的相应值是 1/2)。頂尖硼原子有四个 1/2 鍵, 根据簡單計算, 它的四个軌道中至少有一个未被占用的几率是 15/16。所有 21 鍵的几率的和是 11.24。B—H (頂尖)、B—H (底)、B—H (桥式)、B—B (底) 和 B—B (斜边) 各个鍵的計算鍵数分别是 1.00、0.87、0.37、0.50 和 0.64。这些数值分别相应于鍵长 1.31 埃 (1.22 ± 0.07)、1.17 埃 (1.22 ± 0.07)、1.37 埃 (1.35 ± 0.02)、1.80 埃 (1.800 ± 0.005) 和 1.73 埃 (1.690 ± 0.005) (括号内的数值是实验值)。可以看到, 共振鍵的統計理論, 可以說明戊硼烷的主要特点^[88]。

由标准态的单质生成 B_5H_9 (液) 的生成热函是 -78 千卡/克分子, 而单鍵硼的生成热函是 76 千卡/克分子。对 B—H 鍵的部分离子共振能进行小量校正后 (每个氫原子 0.23 千卡/克分子), 得出使 B_5H_9 分子稳定的共振能是 74 千卡/克分子。与上述的四方晶体硼和 B_2H_6 的数值对照起来, 这个数值是合理的。这相当于四个在两个桥式氫原子位置間共振的桥式 B—H 鍵、两个在两个底边硼原子位置間共振的 B—B 鍵、和三个連接到頂尖硼原子而在四个位置間共振 (即也可以看成是一个“无鍵”在四个位置間的共振) 的鍵, 平均各有 10 千卡/克分子左右。

Kasper、Lucht 和 Harker^[89] 在 1950 年曾报告了他們关于癸硼烷結構的測定, 这是对硼烷的結構化学的一个大的贡献。图 10-5 所示的結構、包含一个由十个硼原子組成的基团, 它們的位置相当于一个取掉两个相邻硼原子的 B_{12} 廿面体。这两个取掉的硼原子各用两个桥式氫原子代替, 另外十个氫原子則各自通过单鍵与这十个硼原子联結。每个硼原子的配位数是 6, 它的鍵的排列与在四方型硼晶体中的相类似。除了每个硼原子与它的非桥式氫原子生成一个从十二面体的中心往外伸延的鍵以外, 有两个硼原子 (图 10-5 頂端) 各与桥式氫原子生成两个鍵, 并与其他硼原子生成三个鍵, 有四个硼原子各与一个桥式氫原子生成一个鍵, 与其他硼原子生成四个鍵, 其余四个硼原子各与硼原子生成五个鍵。

很容易将上述的共振鍵統計理論应用到癸硼烷中。每一硼原

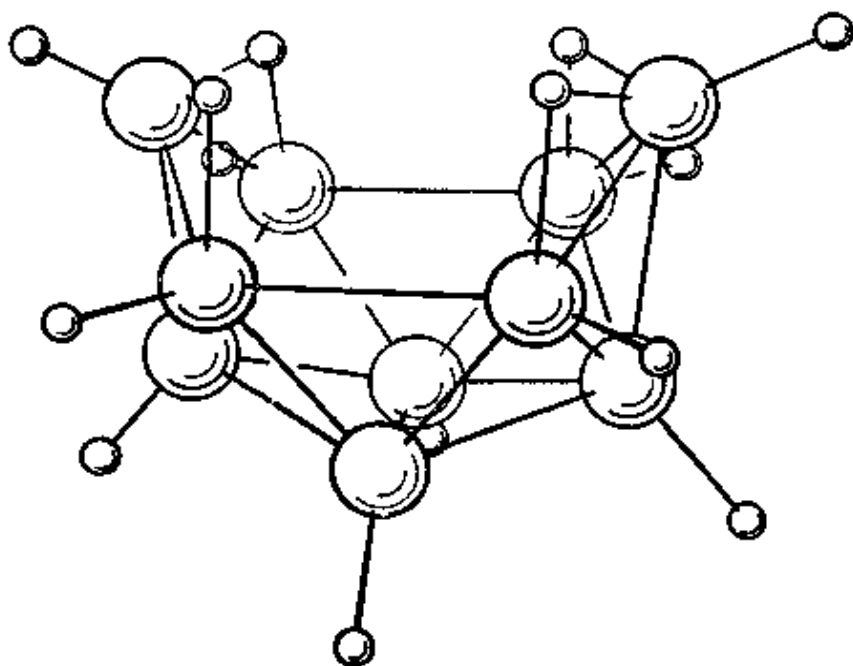


图 10-5 癸硼烷分子 $B_{10}H_{14}$ 中的原子排列。注意十个硼原子大致位于正廿面体的各个顶点上。廿面体的其余两个顶点，可以当作是被两个桥式氢原子所代替。其余 12 个氢原子与硼原子的成键方式是，B—H 键从廿面体的中心往外伸出

子与联接的氢原子生成的一个键和(与五个硼原子或与四个硼原子及一个桥式氢原子)生成的五个键的几率各取为 $1/2$ 。因此，所有 21 个 B—B 键、10 个 B—H 键和 8 个 B—H' 键 (H' 表示桥式氢原子) 都各自是同样的。按照计算，它们的键数是 0.50、0.80 和 0.36。这些数值相当于下列键长：B—B=1.80 埃，B—H=1.17 埃，B—H'=1.40 埃。这些数值与实验值：B—B=1.79 埃 (1.73 和 2.01 间的平均值)，B—H=1.28 埃和 B—H'=1.37 埃大致符合。

$B_{10}H_{14}$ (晶)的生成热函是 -8 千卡/克分子，用与计算上述戊硼烷类似方法的计算，得出癸硼烷的共振能是 153 千卡/克分子。这个分子包含的 29 个键 (21 个 B—B 和 8 个 B—H) 基本上是半键(键数 0.50 和 0.36)。如果我们大致地认为它包括十四个各在两个位置间共振的半键，我们得出一个键在两个位置间的共振能是 10.8 千卡/克分子。这个数值与晶体硼的 10.9 千卡/克分子符合得非常好。

丁硼烷 B_4H_{10} 的結構如图 10-6 所示^[90]。应用共振鍵統計理論得出鍵数 $B_1-H=1.00$, $B_2-H=0.88$, $B_1-H'=0.44$, $B_2-H'=0.32$, $B_1-B_1=0.60$, $B_1-B_2=0.44$ (这里 B_1 ——中心硼原子, B_2 ——外圍硼原子, H ——非桥式氫原子, H' ——桥式氫原子)。相应的鍵长: $B_1-H=1.13$ 埃, $B_2-H=1.17$ 埃, $B_1-H'=1.34$ 埃, $B_2-H'=1.43$ 埃, $B_1-B_1=1.75$ 埃, $B_1-B_2=1.84$ 埃。这些数值非常符合在分析 X 射綫和电子衍射数据时选用的最可几数值 (平均偏差 0.015 埃)^[91]: $B_1-H=1.19$ 埃, $B_2-H=1.19$ 埃, $B_1-H'=1.33$ 埃, $B_2-H'=1.43$ 埃, $B_1-B_1=1.75$ 埃, $B_1-B_2=1.85$ 埃。特別有趣的是共振鍵統計理論能解釋两个 $B-H'$ 鍵长和各个 $B-B$ 鍵长的实测差别。

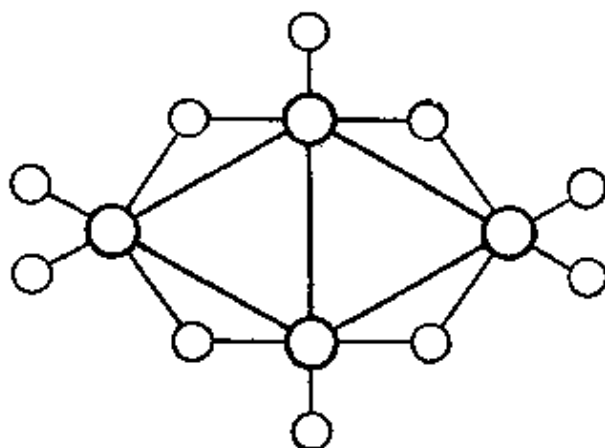


图 10-6 丁硼烷 B_4H_{10} 的原子排列的平面图。四个硼原子在空間中的安排与在癸硼烷的底部的硼原子相同 (图 10-5)。四个桥式氫原子和仅与左右两边硼原子联接的两个氫原子占据廿面体的其他六个位置; 四个 $B-H$ 鍵从廿面体的中心往外伸出

二氫化戊硼烷 (戊硼氫十一烷) B_5H_{11} 不如戊硼烷稳定。它的結構^[92]如图 10-7 所示, 可以把这个結構看成是将 B_5 錐体底边的一个 $B-B$ 鍵打开, 再加两个氫原子。用共振鍵統計理論計算出的鍵数和鍵长是: B_1-B_2 , 0.42, 1.85 埃; B_1-B_3 , 0.39, 1.87 埃; B_2-B_3 , 0.58, 1.76 埃; B_3-B_4 , 0.53, 1.79 埃; B_1-H , 0.76, 1.20 埃; B_2-H , 0.98, 1.13 埃; B_3-H , 0.91, 1.15 埃; B_2-H' , 0.42, 1.36 埃; B_3-H' , 0.39, 1.38 埃。这里 B_1 表示中

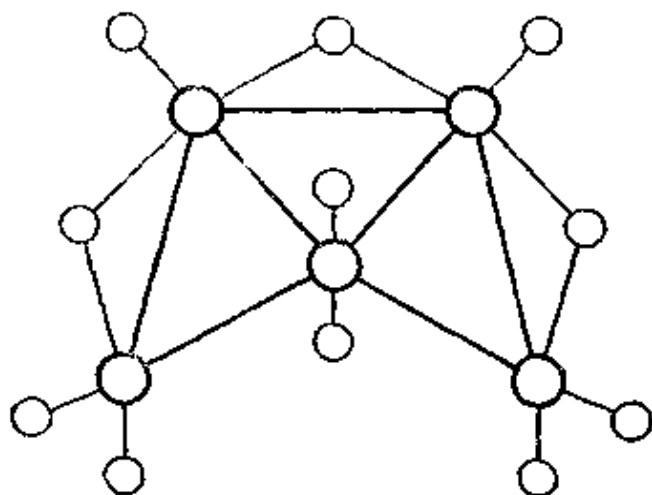


图 10-7 二氢化戊硼烷结构示意图。其中有几个原子大致位于四面体的顶点上

心硼原子, B_2 表示生成一个氢桥键的硼原子, B_3 表示生成两个氢桥键的硼原子, H 是非桥式氢原子, H' 是桥式氢原子。用 X 射线测定得出键长 $B-H=1.07$ 埃, $B-H'=1.24$ 埃, $B_1-B_2=1.87$ 埃, $B_1-B_3=1.72$ 埃, $B_2-B_3=1.75$ 埃, $B_3-B_4=1.77$ 埃; 从电子衍射得出 $B-B$ 键长的平均值是 1.81 埃。所有这些数值都大致与计算的符合。

己硼烷 B_6H_{10} 的结构^[93]如图 10-8 所示。六个硼原子和四个

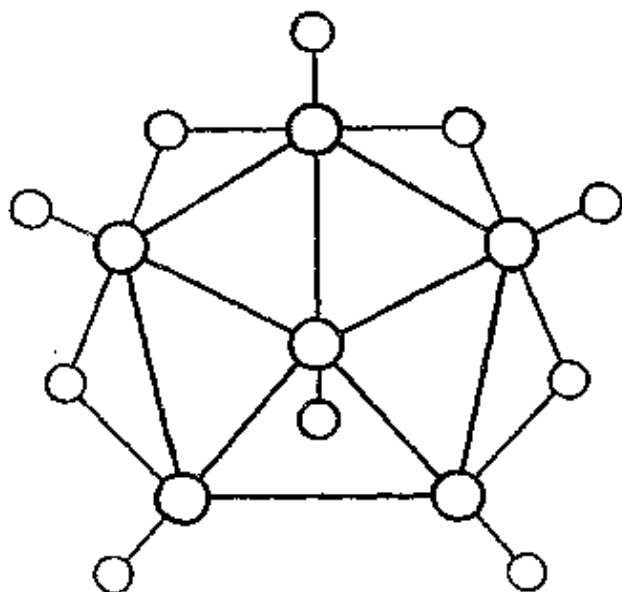


图 10-8 己硼烷 B_6H_{10} 分子的结构示意图。其中有几个原子位于四面体的顶点上

桥式氢原子大致占据着廿面体的十个頂点。

用共振鍵統計理論計算出的鍵数和鍵长是： B_2-H_1 , 0.97, 1.14 埃；其他 $B-H$, 0.84, 1.19 埃； B_2-H' , 0.45, 1.34 埃；其他 $B-H'$, 0.36, 1.40 埃； B_1-B_2 , 0.62, 1.74 埃； B_1-B_3 , 0.49, 1.81 埃； B_1-B_4 , 0.49, 1.81 埃； B_2-B_2 , 0.79, 1.68 埃； B_2-B_3 , 0.62, 1.74 埃； B_3-B_4 , 0.49, 1.81 埃 (H' 表示桥式氢原子, B_1 表示頂尖硼原子, B_2 表示只有一个氢桥的底边的硼原子, 与 B_2 毗連)。从 X 射綫測定得到的鍵长数值： $B-H$ 的平均值是 1.22 ± 0.06 埃； $B-H'$, 1.38 ± 0.08 埃； B_1-B_2 , 1.79 ± 0.01 埃； B_1-B_3 , 1.75 ± 0.01 埃； B_1-B_4 , 1.74 ± 0.01 埃； B_2-B_2 , 1.60 ± 0.01 埃； B_2-B_3 , 1.74 ± 0.01 埃； B_3-B_4 , 1.79 ± 0.01 埃。

壬硼烷 B_9H_{15} 的結構^[94]如图 10-9 所示。有五个桥式氢原子。每个硼原子的配位数是 6, 这些硼原子大致位于廿面体的九个頂点上。在上边*的硼原子 (B_1), 有两个非桥式氢原子与它联

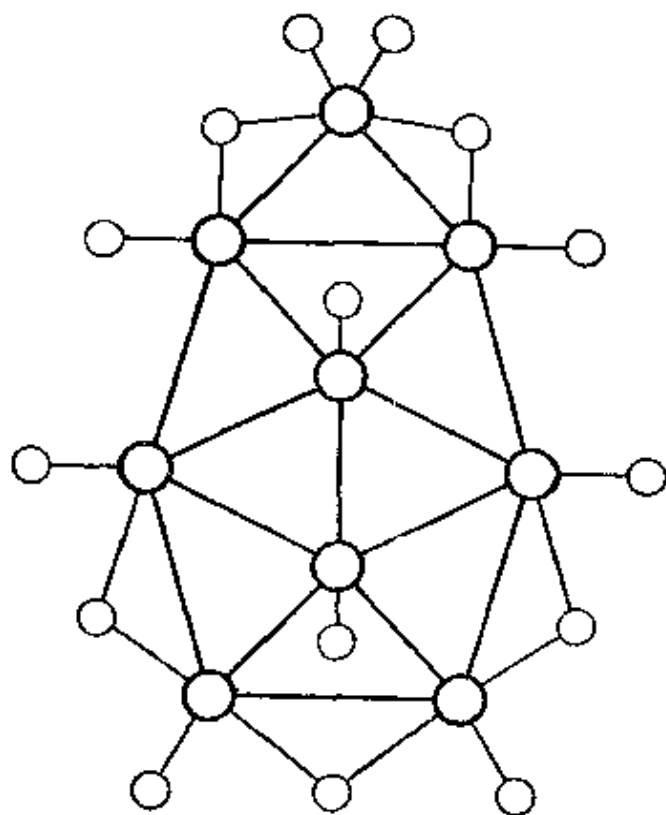


图 10-9 硼烷的結構示意圖。所有硼原子和某些氢原子大致在廿面体位置上

* 原文为“左边的硼原子”，有誤——譯者注。

結,其他硼原子各与一个非桥式氢原子联結。从共振键統計理論得出下列的键数和键长数值: B_1-H , 0.76, 1.20 埃;其他 $B-H$, 0.90, 1.16 埃; B_1-H' , 0.28, 1.46 埃;其他 $B-H'$, 0.38, 1.38 埃; B_1-B , 0.38, 1.87 埃;其他 $B-B$, 0.52, 1.79 埃。实测的键长值与此尚符合: $B-H$ 的平均值是 1.15 ± 0.10 埃; B_1-H' , 1.45 ± 0.10 埃;其他 $B-H'$, 1.36 ± 0.10 埃; B_1-B , 1.86 ± 0.05 埃;其他 $B-B$, 1.81 ± 0.05 埃。

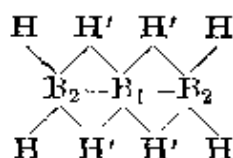
B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_5H_{11} 、 B_6H_{10} 、 B_9H_{15} 和 $B_{10}H_{14}$ 具有共同的特点。除 B_5H_9 以外,在所有其他硼烷中,原子的排列与廿面体的结构很接近,在 B_5H_9 中的原子排列很接近八面体。在某些情况下,氢原子占据着廿面体的頂点,在另一些情况下,則有两个或者甚至三个 (B_5H_{11}) 氢原子占据这个頂点。每个硼原子有一个氢原子与它联結,联結的方式是 $B-H$ 键从分子中心往外伸出。硼原子的配位数是 5 (正方錐) 或者是 6 (五角錐): 硼在 B_2H_6 中的平均配位数是 5, 在 B_5H_{11} 中是 5.6, 在 B_6H_{10} 中是 5.67, 在 B_5H_9 中是 5.8, 在 B_4H_{10} 、 B_9H_{15} 和 $B_{10}H_{14}$ 中則等于 6。

$B_{10}H_{14}$ 和 B_5H_9 是最稳定的硼烷。在这两种分子中,每个硼原子联結一个非桥式氢原子,而所有 ($B_{10}H_{14}$) 或大多数 (B_5H_9) 的硼原子都生成五个半键 (在 B_5H_9 中,頂尖的硼原子生成四个 $B-B$ 键,键数是 0.64)。可以得出結論: 产生最大稳定性的结构特点是配位数 6, 同时有一个非桥式 $B-H$ 键 (或 $B-B$ 键如在单质硼中那样)。

我們也許要問,除 $B_{10}H_{14}$ 以外,是否可能存在具有这种结构特点的其他硼烷。其中的一个是 $B_{12}H_{12}$, 它具有 B_{12} 廿面体的结构。这个分子很可能是稳定的,它的制备条件与通过加热硼烷制备低挥发性的无色或黄色化合物的条件基本上相同^[95]。使硼烷縮合,去水同时生成 $B-B$ 键,可制得高分子量的硼烷;例如 $B_{12}H_{12}$ 廿面体可能去掉四个氢原子,以生成 $B-B$ 键,这些 $B-B$ 键将使廿面体保持在一个組成是 $(B_{12}H_8)_n$ 的结构內。某些固态硼烷在这样的高度共軛体系中呈現的黄色,本是意料中事。

另一个合乎要求的结构是 B_6H_{11} ，它是通过在 B_6H_{10} (图10-8) 的第五个底边桥式位置上添加一个氢原子而得到的。但是， B_6H_{11} 是一个奇电子分子，可能得到或失掉一个电子，生成 $[B_6H_{11}]^-$ 或 $[B_6H_{11}]^+$ 。最大稳定性要求共振键的键数保持在 $1/2$ 左右，为此，两个半键需要有一对电子：因此其中稳定的一个是负离子而不是正离子^[96]。象 KB_6H_{11} 这样的化合物尚未曾有报导。我们可以估计它具有下列的键数和键长： $B-H$ ，0.93, 1.15 埃； $B-H'$ ，0.40, 1.37 埃； $B-B$ ，0.54, 1.78 埃。

关于 NaB_3H_8 已经有过报导^[97]。离子 $[B_3H_8]^-$ 可以认定有下面的结构：



(这是一个缺电子的物质； $[B_3H_8]^-$ 与丙烷相类似)。预期键数和键长数值是 B_2-H ，0.89, 1.16 埃； B_2-H' ，0.38, 1.38 埃； B_1-H' ，0.41, 1.36 埃； $B-B$ ，0.62, 1.75 埃。其他一些已报导的盐(例如 $Na_2B_4H_{10}$)^[98] 的双电荷负离子，除了由于增加一对共振电子所有键长都各有意料中的减少以外，预料与对应的硼烷的构型相同($[B_4H_{10}]^{2-}$ 中的键长减少了 0.03 埃)。

10-8 与硼烷有关的物质

溴乙硼烷 B_2H_5Br 的结构，除了其中一个非桥式氢原子被溴原子取代以外，与乙硼烷基本相同^[99]。 $B-Br$ 键长是 1934 ± 0.010 埃，相应于键数 0.80 ($B-Br$ 的单键键长是 1.894 埃)。在 1,1-

二甲基乙硼烷^[99] $(CH_3)_2B \begin{array}{c} \diagup H \\ \diagdown H \end{array} BH_2$ 中， $B-O$ 键长是 1.61 埃，相应

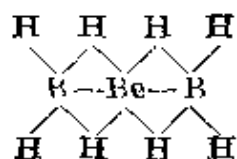
于键数 0.77。在氨基乙硼烷 $B_2H_5NH_2$ 和二甲基氨基乙硼烷 $B_2H_5N(CH_3)_2$ 中，一个桥式氢原子被一个氨基或一个二甲基氨基取代^[100]。 $B-N$ 键长是 1.53 ± 0.04 埃，相应于键数 0.80。

已知的还有若干其他的取代硼烷,其中有趣的一个是 $B_{10}H_{12}(NCCH_3)_2$,它是癸硼烷和乙腈的反应产物^[101]。它的结构已经用 X 射线研究晶体予以确定^[102]。从顶端硼原子突出的两个氢原子(图 10-5)被乙腈基所取代。这些基团是直线型的,正象按照合理结构 $B-N\equiv C-CH_3$ 所料想的那样。

四氯化四硼 B_4Cl_4 与硼烷不同之点是其中硼的配位数只有 4。硼原子位于一个正四面体的各顶点上^[103]。每个硼原子与四面体的其他原子生成三个 B—B 键和一个从分子中心往外伸出的 B—Cl 键。B—Cl 键长 1.70 埃,大致等于单键键长 1.72 埃;这个键也许具有少量的双键性。B—B 的键长 1.70 埃,相应于键数 0.74。如果每个硼原子用自己的一个价电子全部来生成 B—Cl 键,这个键数应该是 0.67;上述键数数值比它稍为大些,它意味着 B—Cl 键的键数是 0.89(加上利用氯原子的电子对而产生的某些双键性)^[104]。

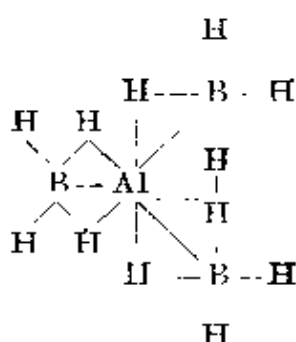
在对应的硼烷 B_4H_4 中,硼原子的配位数是 4,和轨道数目相等(而在 B_4Cl_4 中, B—Cl 键的双键性可以说成是由于硼原子配位数的增加);因此,我们不能希望 B_4H_4 是稳定的。同样,如象上节所讨论的, B_6H_6 (八面体型 B_6 基团,硼的配位数是 5)料想是不稳定的,而 $B_{12}H_{12}$ (廿面体型 B_{12} 团配位数是 6)却是稳定的^[105]。

氢硼化铍 BeB_2H_4 的结构^[106]是



其中,每个硼原子或铍原子被构成四面体的四个氢原子所包围。键长和相应的键数是 B—H(非桥式)1.22 埃, $n=0.71$; B—H(桥式)1.28 埃, $n=0.61$; B—Be 1.74 埃, $n=0.74$; Be—H 1.63 埃, $n=0.20$ 。这些键数的和是 7.56,略小于成键电子对的数目;因此这些键数应各增加 0.03。硼的配位数是 5,铍的配位数是 6。

氢硼化铝的结构^[107]是



其中鋁原子被構成八面體的氫原子包圍着，硼原子被四面體的氫原子包圍着。鍵長和鍵數是 B—H (非橋式) 1.21 埃, $n=0.74$; B—H (橋式) 1.28 埃, $n=0.61$; B—Al 2.15 埃, $n=0.61$; Al—H 2.1 埃, $n=0.20$ 。鍵數的和是 11.13, 比成鍵電子對的數目 12 小 0.87, 這表明每個鍵的鍵數應加上平均值 0.04。

10-9 含有橋式甲基的物质

已發現有幾種含橋式甲基的缺電子物質，其中碳的配位數是 5 或 6。第一個被人發現的是四甲基鉑的四聚體 $Pt_4(CH_3)_{16}$ 。Rundle 和 Sturdivant^[108] 用 X 射綫對這個物質進行研究，發現它有如圖 10-10 所示的結構。每個碳原子的配位數是 6。它和自己的三個氫原子和三個相鄰的鉑原子成鍵。鍵長沒有準確地測定過(已知鉑-鉑鍵的鍵長是 3.44 埃); 但是，很可能橋式的 Pt—C 鍵

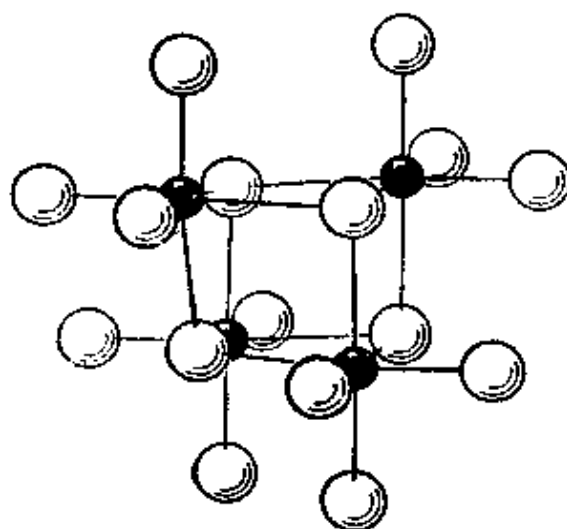


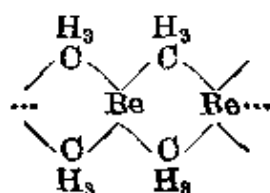
圖 10-10 四甲基鉑四聚體的分子結構。小圈表示鉑原子，大圈表示甲基中的碳原子

近于都是半键(每个 C—H 键的键数大约是 0.83), 这使我们有可能预计桥式的 Pt—C 键的键长是 2.25 埃^[109]。

碳原子配位数的增加说明 10-6 节所提到的原理: 一个缺电子的原子能使邻近的原子的配位数得到增加。单体 $\text{Pt}(\text{CH}_3)_4$ 中的铂原子只使用自己的九个价轨道中的七个: 四个被用来和四个碳原子成键, 三个用于 5d 电子中的三个未共享电子对, 由于这个原子缺乏电子, 使碳的配位数得到了增加。

三甲基铝的二聚体 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ 的结构十分接近乙硼烷(图 10-3)的结构, 在这个结构中氢原子为甲基所取代^[110]。非桥式和桥式 Al—C 键的键长分别是 2.00 埃和 2.24 埃, Al—Al 键的键长是 2.5 埃, 分别与键数 0.74、0.30 和 0.80 相应, 同时键数的和是 5.96, 与成键电子对(不包括 C—H 键)的数目 6 符合得很好。

晶体二甲基铍 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 的结构^[111]和二硫化硅(图 11-19)的相类似。它形成如下的无限高聚体:

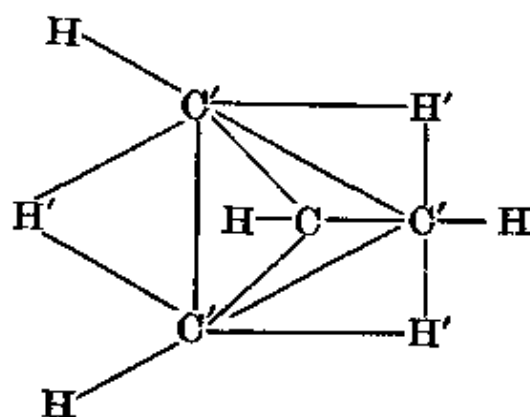


其中每个铍原子被四个组成四面体的桥式甲基所包围。Be—C 键的键长是 1.93 埃, Be—Be 键长是 2.10 埃, 这些数值分别与键数 0.29 和 0.26 相应^[112]。 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 单体中的键数的和是 1.42, 比成键电子对的数目 2 要小些。很可能每个 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 单元中的五个键(四个 Be—C 键和一个 Be—Be 键), 每一个的键数大约等于 0.4。

作为反应中间物的正碳离子 可以意料到缺电子物质在化学反应理论中具有很重要的意义。例如, 一个荷正电的(因此是缺电子的)碳原子, 在络合正碳离子中按预料会通过生成三碳环和使用桥式氢原子使邻近的原子的配位数得到增加。对化学反应机理的分析工作, 在若干时候以后能使人们总结出远比现有的更加精确的原理。

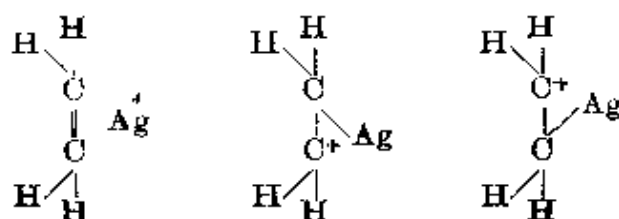
在最近有机化学文献的许多例子中,原冰片基衍生物^[113]反应的讨论是其中的一个。根据这些讨论,原冰片鎊离子的结构是一个含有使碳原子的配位数增加到5而生成的三碳环结构。还有环丙基甲醇衍生物反应的处理也是^[114]相同的。用C-14示踪原子来研究环丙基甲醇衍生物的正碳离子反应^[114]证明,离子

的三个次甲基基本上是等效的,并且有人建议过这四个碳原子可能具有四面体构型。从上面关于硼烷的讨论使我们认为三个氢原子是桥式原子,而离子的结构是



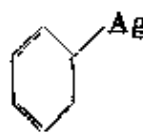
由共振键理论得出的键数是 $C-H=1$, $C'-H=1$, $C'-C=1$, $C'-C'=0.53$, $C'-H'=0.40$ 。正离子的三个电荷分布在三个 H' 原子(每个 $+0.2$)和三个 C' 原子(每个 $+0.13$)上面。

烯烃和银离子的络合物 关于银离子 Ag^+ 与不饱和烃和芳香烃的相互作用,已经进行了许多研究工作(汞离子和其他金属离子与碳-碳双键也发生反应)。Winstein 和 Lucas^[115] 所建议的结构大概基本上是正确的。让我们考虑一个银离子与乙烯的作用。这是一个缺电子体系:总共有 12 个价电子和 13 个价轨道(包括银离子的一个轨道)。我们可以写出络合物的如下三个结构:



假若这三个结构的贡献相等, C—Ag 键的键数是 $1/3$, C—C 键的贡献是 $1^{1/3}$ 。

Smith 和 Rundle 曾用 X 射线研究了 $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 的晶体^[116]。每个银原子有四个碳原子与它配位: 它的一边是苯分子的 C_1 和 C_2 , 另一边是苯分子的 C_4 和 C_5 。通过这种方式形成一个银原子和苯分子交替出现的键。Ag— C_1 和 Ag— C_4 的键长是 2.50 埃, Ag— C_2 和 Ag— C_5 的键长是 2.63 埃。以双共价键的数值 1.39 埃作为银原子半径, 这些键长分别相应于键数 0.22 和 0.13。

对于两个 Kekulé 结构和两个  结构间的等贡献共振, 每个银-碳键的预计键数是 0.020。

曾发现含有硝酸银和环辛四烯^[117]构成的晶体具有类似的结构。银原子和碳环的四个碳原子 C_1 、 C_2 、 C_3 和 C_4 毗连。Ag— C_1 等键的键长分别是 2.46、2.51、2.78 和 2.84 埃, 分别相应于键数 0.26、0.22、0.08 和 0.06。

这两个例子表明在权衡共振结构时, Ag—C 键是基本上与半个 C=C 双键等效的。

10-10 二茂铁和有关的物质

不久以前, 曾有两组研究工作者^[118]几乎同时地报告了关于一个新型物质二环戊二烯铁 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (一般叫做二茂铁) 的合成。二茂铁生成一种橙色晶体, 这种晶体在气化时不发生分解。它可以被氧化成蓝色的二茂铁正离子 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 。还有许多类似物质的报导: 二茂钌, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; 二茂钌正离子, $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$; 钛、钒、铬、锰和钴以及同族元素的相应化合物; 用茚基取代二环戊二烯基的相应化合物; 相应的苯化合物, 例如二苯铬 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 和它的正离子 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ 。

Fischer 和他的同事们^[119]曾证明二茂铁和钒、铬、钴、镍、镁等的类似化合物的晶体都是同晶型的; Dunitz、Orgel 和 Rich^[120]并

对二茂鉄的结构进行了测定。分子的构型如图 10-11 所示。二茂釘与二茂鉄的晶型不同，但分子结构是类似的^[121]；它们的差别仅在于两个环茂二烯环具有重迭型而不是交叉型的相对取向。

从气体分子的电子衍射得出二茂鉄中的 C—C 键长^[122]是 1.435 ± 0.015 埃。二茂釘中的 C—C 键长^[123]是 1.43 ± 0.02 埃。Fe—C 和 Ru—C 的键长实验值分别是 2.05 ± 0.01 埃和 2.21 ± 0.02 埃。

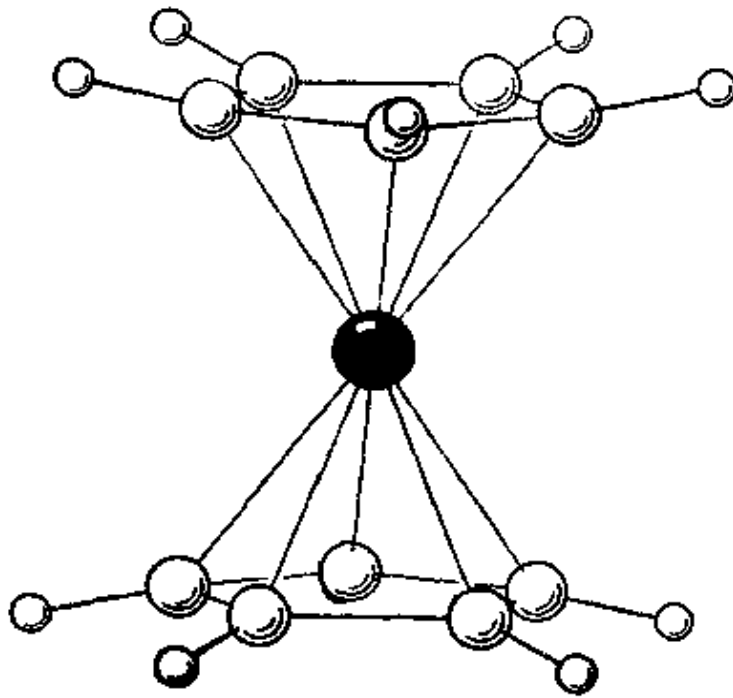


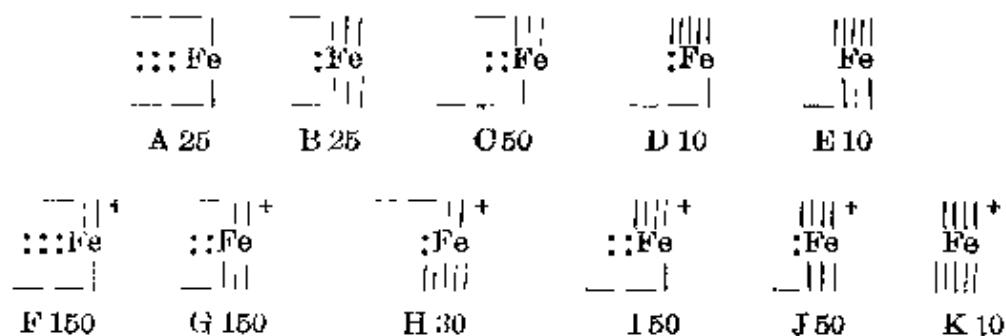
图 10-11 二茂鉄 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 的结构

二茂鉄的共振键处理 有许多研究工作者^[124]研究了二茂鉄的电子结构。我们将从共振共价键的观点讨论这个结构^[125]。

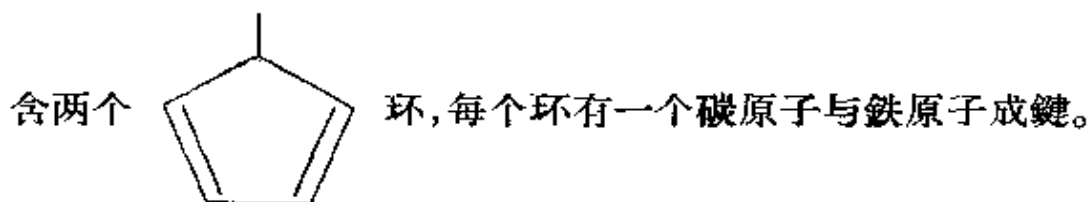
也许二茂鉄中的鉄原子也象其他络合物中的鉄原子一样（第五章），利用自己所有的九个价轨道来成键或者供未共享电子或电子对占据。除了单键 C—H 和两个碳环的 C—C 单键需要的成键电子以外，分子中有 18 个价电子，也就是说鉄原子的每个轨道有一对价电子。这些电子对也许在共振时进入 C—C 键的位置，从而使这些键具有某些双键性。分子的结构必须满足电中性原理^[126]。

让我们考虑,除了生成五个 C—H 和每个环戊二烯碳环的五个 C—C 键的那些价电子以外,如何只利用原子的稳定轨道(每个碳原子有一个轨道,铁原子还有九个轨道可以利用)将二茂铁的九个价电子对分配在十个 C—C 键和十个 Fe—C 键上面。Fe—C 键有少量(12%)的离子性,因此可以将一个负的形式电荷放在铁原子上,但是也可以使它不带形式电荷;至于其他的分配方式,根据电中性原理都可以放弃。

有 560 个结构符合这些限制条件。可以用下列示意图表示它们:



每个图式下面的数字表示属于该类型的结构的数目。横竖表示 C—C 键,竖竖表示 Fe—C 键;例如 25 个 A 型结构中的每一个包



作为初步近似,这些不同结构可以假定具有相等能量,从而对分子的基态要作出相同的贡献。例如在从结构 A 过渡到结构 C 时,一个 3d 电子升级到 4p 轨道,同时再多生成一个键(生成两个 Fe—C 键,一个 C—C 键转变成 C=C);键能大致与升级能相抵销。因此,我们可以用相等权重,平均从 A 到 K 的 560 个结构来估计分子的性质。

从这种平均的结果得出 C—C 键和 Fe—C (或 Ru—C) 键的键数分别是 1.225 和 0.471。铁原子上的未共享电子的平均数根据计算是 2.03,平均形式电荷是 -0.79。4.71 个 Fe—C 键的离

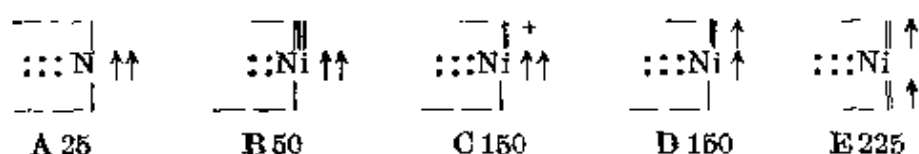
子性(12%)使这个电荷减少到 -0.22 。

使人感兴趣的是 150 个 G 型结构(这里各有 5 个 Fe—C 键和 2 个未共享电子对)能够十分适当地描述这个分子。

我们可以计算鉄原子的键轨道的性质。如果未共享电子对占有 $3d$ 轨道,同时那些未被它们占据的 $3d$ 轨道均等地分布在其他轨道中间(所有这些轨道都基态的一些共振结构中被用上了),那么这些轨道的 d 性是 42.6%。鉄原子的单键半径的相应数值是 1.135 埃(11-8 节),而按键数 0.472 计算的, Fe—C 键的键长是 2.05 埃。这和实测值 2.05 ± 0.01 埃十分符合。同样,鈦的单键半径是 1.304 埃, Ru—C 的键长的计算数值是 2.22 埃,这又是和实测值 2.21 ± 0.02 埃相符合的。C—C 键的计算键长(键数 1.225)1.445 埃(表 7-9)与二茂鉄的实测值 1.435 ± 0.015 埃和二茂鈦的 1.43 ± 0.02 埃都令人满意地符合。我们的结论是,对于这些物质,共振键理论和实验结果是完全符合的。

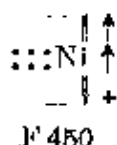
二茂镍 $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 的结构^[127]与二茂鉄相同。它的观测到的顺磁性相当于两个不配对电子的自旋。

我们可以把共振键理论应用于二茂镍。除 C—H 和 C—C 单键的电子以外,分子中有 20 个价电子。符合电中性原理要求的结构一共有 4100 个(镍原子的形式电荷是 0 或 -1)。它们各属于不同类型,下列示意图所表示的是其中的一些:



这里竖的箭头表示一个占有一个原子轨道的不配对电子,其他符号的含义和二茂鉄的示意图相同。例如, 25 个 A 型结构中的每一个的碳环有两个碳—碳双键、两个镍—碳键、三个占据镍原子的 $3d$ 轨道的未共享电子对以及两个占据镍原子轨道(不纯粹是 $3d$ 轨道,因为余下的两个 $3d$ 轨道的一大部分被用来生成 Ni—C 键)的不配对电子。在这些 A 型结构中,镍原子的九个价轨道有七个被利用了;其他类型的结构则利用了八个或九个价轨道。F 型结构

是其中的一个例子:



假设 4100 个结构的权重相等, 根据计算碳环中的碳-碳键的键数 $n=1.173$, 镍-碳键的键数 $n=0.439$, 同时镍的键轨道具有 34.6% 的 d 性。镍原子上的未共享电子对数是 2.89。它上面的形式电荷是 -0.64 ; 在这个数值中, 4.39 个 Ni—C 键 (12% 的离子性) 提供了 $+0.53$ 的相反电荷, 使镍原子基本上呈电中性 (电荷 -0.11)。

碳-碳和镍-碳键的计算键长分别是 1.456 埃和 2.12 埃。它们和报导数值^[128]: 1.44 埃和 2.22 埃仅有大致的符合。

质子核磁共振谱的研究指明, 有一个频率的位移发生, 这是因为每一个碳原子具有 0.14 的正的电子自旋密度^[129], 同时在镍原子上尚余 0.6 的正的电子自旋密度。根据共振键理论的计算, 碳原子的自旋密度值是 0.152, 与观测值符合得好。

有趣的是单独 F 型结构很近似地描述二茂镍的结构: C—C 的键数是 1.20, Ni—C 的键数是 0.40; 它们的键长分别是 1.45 埃和 2.14 埃, 镍原子上有三个未共享电子对, 碳原子上的自旋密度是 $+0.10$ 。

Ti、V、Cr、Mn、Co 和 Ni 的二环戊二烯化合物的实测的顺磁性分别相应于 2.3、2.5、0.1 和 2 个不配对的电子自旋。这些数值的次序不能用简单的方式予以说明。这是若干个对分子基态的能量有贡献的因素相互作用的结果。

键能是这些因素中的一个。例如, $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 有 425 种不含不配对电子的结构和 175 种含两个不配对电子的结构 (因为这些不配对电子都处于纯的 $3d$ 轨道, 故限制在钛原子上面)。在第一种结构 (不含不配对电子) 的情况下, Ti—C 的键数是 4.00, C=C 的键数是 2.59。在第二种结构的情况下, Ti—C 的键数是 2.86; C=C 的键数是 3.14。键能数值对第一种情况有利的程度, 取决

于 $Ti-O$ 和 $C-C$ 键的键能的相对值, 也取决于共振能和升级能的大小。

原子的 $3d$ 电子共振能有利于含大量不配对 $3d$ 电子的状态。从原子能级的光谱数值得出的共振稳定能量是 $\epsilon N(N-1)/2$, 其中 N 是不配对的 $3d$ 电子的数目, ϵ 的数值从钛的 11 千卡/克分子递变到镱的 15 千卡/克分子^[130]。因此, 对于含两个不配对 $3d$ 电子的二茂钛, 这个因素提供的稳定能是 11 千卡/克分子, 而对含五个不配对 $3d$ 电子的二茂镱, 稳定能是 130 千卡/克分子。镱和它的相邻的元素铈和鉄的这种显著差别(在其他化合物中也有类似的差别情况, 参看 7-9 节)尚缺乏令人信服的解释。这也許是由一个 $3d$ 与一个 $4s$ 或 $4p$ 电子的能差所决定, 在这个原子序数的范围内, 随着原子序的改变, 这个能差有很快的改变(2-7 节)。

对 $V(C_5H_5)_2$ 和 $Cr(C_5H_5)_2$ 的质子核磁共振的研究^[131]表明, 在它们的碳原子上的负电子自旋密度分别是 -0.06 和 -0.12 。这些负的自旋密度产生的方式大概与上述 $Ni(C_5H_5)_2$ 中正的自旋密度有所不同。 $3d$ 轨道的不配对电子只限制在金属原子上面。它们与 $M-O$ 键上的共享电子对相互作用的结果, 使共享电子对的分布成为不对称的: 自旋与金属原子上那些未共享电子平行的一个电子倾向于停留在金属原子上, 而另一个电子则倾向于停留在碳原子上。根据这个情况, 用上述的 $3d-3d$ 相互作用能和一个合理的键能值(大约 50 千卡/克分子), 可以解释观测到的负自旋密度。

用氧化氮处理二茂镱, 可以制得一个暗红色液体: 亚硝酰环戊二烯镱^[132], $(C_5H_5)NiNO$ 。它的结构已经用电子衍射方法予以测定^[133]。观测到的 $C-C$ 的键长是 1.434 ± 0.005 埃, 相应于键数 1.275 ± 0.025 , 基本上等于二茂鉄和二茂镱中 $C-C$ 键的数值。五个 $Ni-C$ 键的键长各等于 2.144 ± 0.006 埃, 相应于键数 0.35 ± 0.01 。亚硝酰基从镱原子的与环戊二烯基相反的一边伸出。镱-氮键的键长是 1.64 ± 0.02 埃, 相应的键数是 1.7。很有可能在结构 $Ni-\ddot{N}=\ddot{O}:$, $\bar{N}i=\overset{+}{N}=\ddot{O}:$ 和 $Ni\equiv\overset{+}{N}-\ddot{O}^-$ 之间有共振发

生。N—O 键的键长 1.154 ± 0.009 埃指明结构 $\text{Ni}:\text{N} \equiv \ddot{\text{O}}:$ 也有一些贡献。有某种迹象可以证明 Ni—N—O 键角大约是 160° , 这是与按照假定第一个结构具有重要贡献所臆想的一样。

据报导,已用 X 射线方法对三羰基环戊二烯锰 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ 的结构进行了精确性较差的测定^[133]。C—C 键长是 1.40 ± 0.06 埃,这与其他化合物的数值大致相同。锰原子与碳环上的碳原子生成的键的键长是 2.15 ± 0.02 埃,相应于键数 0.37 ± 0.03 , 锰原子与三个羰基碳原子生成的键的键长是 1.77 ± 0.03 埃,相应于键数 1.6 ± 0.2 。我们的结论是,有两个电子对用来与碳环成键,五个电子对用来与羰基成键^[134]。

最近曾用微波谱方法研究了环戊二烯铊 $\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ^[135]。其中环戊二烯基几乎是平面的,并且具有五方对称性。它位于铊原子的一边。

我们可以对这个分子所预料的进行一些讨论。铊原子有三个外层电子。但是,在大多数的铊化合物中,这些电子中有两个在 $6s$ 轨道形成一个未共享对,其余的一个电子用作价电子,而相应的键轨道主要是 p 性的。作为初步近似,能表示分子基态的结构是:其中铊原子生成一个键,共振于五个碳原子的位置上。于是铊-碳键的键数将是 0.20 , 碳环上的碳-碳键的键数将是 1.40 。从铊的半径 1.570 埃(表 11-3)加上对离子性的校正值 0.056 埃,得出铊-碳单键的键长 2.29 埃,从而求出键数 $n=0.20$ 的键的键长是 2.72 埃。键数 $n=1.40$ 的碳-碳的相应键长是 1.410 埃。

但是,我们还会预料到,含有带一正电的一个环碳原子、带一负电的铊原子和两个铊-碳键的结构也作出某些贡献,以便补偿由于键的部分离子性而产生的电荷分离。根据铊的电负性 (1.8) 估计,键的部分离子性是 12% , 所以这些结构的贡献也应该是 12% 。与此相应的铊-碳键数为 0.22 , 碳-碳的键数为 1.37 ; 相应的键长分别是 2.67 埃和 1.415 埃。

这些预料的键长值与从微波谱得到的数值:铊-碳, 2.70 ± 0.01 埃;碳-碳, 1.43 ± 0.02 埃符合得很好。

下章将继续作关于缺电子物质的讨论。

参考文献和注

[1] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I, "Diatomic Molecules," ("分子光谱与分子结构, 第一卷, 双原子分子") (D. Van Nostrand Company, Princeton, N. J., 1950).

[2] 使人感兴趣的是, 这些差数以及 H_2^+ 和 H_2 的差 0.32 埃, 比方程式 7-7 给出的数值 0.18 埃大得多。

[3] 在本书的以前各版本中, 硼烷曾作为含单电子键的例子被讨论过。新的结构资料指出它们是含有分数键的缺电子物质(参阅 10-7 节)。

[4] L. Pauling, *J. A. C. S.* **53**, 3225 (1931).

[5] 未配对电子的自旋可能是正的或负的。具有正自旋的结构和具有负自旋的结构有着同样的能量(忽略自旋和轨道之间的不大的相互作用); 这两种结构共同相应于分子的一个二重态。

[6] 注意这里的论证与第 1-4 节关于单电子键的讨论是很相类似的。

[7] E. Majorana, *Nuovo cimento* **8**, 22 (1931); L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1**, 56 (1933); S. Weinbaum, *ibid.* **3**, 547 (1935).

[8] N_2O_2 的生成热函是 3.7 千卡/克分子; A. L. Smith and H. L. Johnston, *J. A. C. S.* **74**, 4696 (1952).

[9] G. C. Dousmanis, *Phys. Rev.* **97**, 967 (1955); 另参阅 M. Mizushima, *ibid.* **105**, 1262 (1957).

[10] W. J. Dulmage, E. A. Meyers, and W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **6**, 760 (1953).

[11] F. Lips, *Helv. Phys. Acta* **8**, 247 (1935).

[12] H. L. Johnston and W. F. Giaque, *J. A. C. S.* **51**, 3194 (1929).

[13] L. J. Klinkenberg, *Rec. trav. chim.* **56**, 749 (1937); L. J. Klinkenberg and J. A. A. Ketelaar 私人通讯。

[14] J. H. Frazer and N. O. Long, *J. Chem. Phys.* **6**, 462 (1938).

[15] J. A. A. Ketelaar and K. J. Palmer, *J. A. C. S.* **59**, 2629 (1937).

[16] 关于 ONCl, 参看 Rogers, W. J. Pietenpol 和 D. Williams, *Phys. Rev.* **83**, 481 (1951); 关于 ONF, 参看 D. M. Magnuson, *J. Chem. Phys.* **19**, 1071 (1951).

[17] T. I. Weatherly and H. Williams, *J. Chem. Phys.* **25**, 717 (1956); D. F. Eagle, T. I. Weatherly, and H. Williams, *ibid.* **30**, 603 (1959).

[18] Magnuson, *loc. cit.* [16].

[19] W. P. Griffith, J. Lewis, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3993.

[20] W. Hieber and R. Nast, *Z. anorg. Chem.* **244**, 23 (1940).

[21] W. Manchot and H. Gall, *Ann. Chem.* **470**, 271 (1929).

[22] Griffith, Lewis, and Wilkinson, *loc. cit.* [19]. 顺便可以提到, 固态 $Fe(NO)_4$ 的挥发性很低, 可能含有将分子结成为更大的络合物的键。

[23] G. E. Moore, *J. Opt. Soc. Am.* **43**, 1045 (1953).

[24] S. Claesson, J. Donohue, and V. Schomaker, *J. A. C. S.* **16**, 207 (1948).

[25] C. K. Ingold, D. J. Millen, and H. G. Poole, *Nature* **153**, 480(1946); D. R. Goddard, E. D. Hughes, and C. K. Ingold, *ibid.*; E. D. Hughes, C. K. Ingold, and R. L. Reed, *ibid.* 448; F. H. Westheimer and M. S. Kharasch, *J.A.C.S.* **68**, 1871 (1946); G. M. Bennett, J. O. D. Brand, and G. Williams, *J. Chem. Soc.* **1946**, 869. NO_2^+ 这个正离子的存在首先系 H. Entler 提出的 (见 *Angew. Chem.* **35**, 580 (1922)).

[26] W. R. Gordon and J. W. T. Spinks, *Can. J. Res.* **A18**, 358(1940).

[27] E. Grison, K. Eriks, and J. L. de Vries, *Acta Cryst.* **3**, 290 (1950).

[28] 关于 $\text{NO}_2\text{HS}_2\text{O}_7$, 参看 J. W. M. Steeman and C. H. MacGillavry, *Acta Cryst.* **7**, 402 (1954); 关于 $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, K. Eriks and C. H. MacGillavry, *ibid.*, 430.

[29] J. S. Broadley and J. M. Robertson, *Nature* **164**, 915 (1949).

[30] D. W. Smith and K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **25**, 1282 (1956).

[31] 根据 X 射线的研究, O—N—O 键角是 108° 。如上所述, 很可能从电子衍射得到的数值 133.7° 是正确的。如果原子从它们在晶体中所报导的位置作最低限度的移动(加上由 X 射线的散射力的倒数衡量的权重来实现)这个键角, 那么 N—N 键长应是 1.74 埃, 与电子衍射数值符合。

[32] 具有一个对称面核构型的分子的波函数, 在这个面上必须是对称或反对称的。在简单的分子轨道方法中, 由于奇数电子占有反对称轨道的结果, 分子有着反对称波函数。

[33] D. W. Smith and K. Hedberg, *loc. cit.* [30].

[34] E. W. Newman, *J. Chem. Phys.* **2**, 31 (1934); W. Klemm and H. Sodomann, *Z. anorg. Chem.* **225**, 273 (1935).

[35] P. Ehrlich, *Z. anorg. Chem.* **252**, 370 (1940).

[36] G. S. Zhdanov and Z. V. Zvonkova, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* **82**, 743 (1952).

[37] 关于 KO_2 , 见 W. Kassatovich and W. Kotow, *J. Chem. Phys.* **4**, 458 (1936); S. C. Abrahams and J. Kalnajs, *Acta Cryst.* **3**, 503 (1955); 关于 NaO_2 , 见 Zhdanov 和 Zvonkova, *loc. cit.* [36]; G. F. Carter and D. H. Templeton, *J.A.C.S.* **75**, 5247 (1953).

[38] 对于 Rb_4O_8 和 Cs_4O_8 , 这个结构已经由 A. Helms 等用磁性测量和 X 射线数据予以证实, 见 A. Helms and W. Klemm, *Z. anorg. Chem.* **242**, 201 (1939).

[39] I. A. Wilson, *Arkiv. Kemi, Mineral., Geol.* **15B**, 1 (1941).

[40] S. C. Abrahams and J. Kalnajs, *Acta Cryst.* **7**, 838 (1954).

[41] G. W. Wheland, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1499 (1937).

[42] Pauling, *loc. cit.* [4].

[43] Wheland, *loc. cit.* [41].

[44] G. N. Lewis, *J.A.C.S.* **46**, 2027 (1924).

[45] O. R. Wulf, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **14**, 609 (1938); 另参看 W. Finkelburg and W. Steiner, *Z. Physik* **79**, 69 (1932); J. W. Ellis and H. O. Kmeser, *ibid.* **86**, 583 (1943); *Phys. Rev.* **44**, 420 (1933); H. Salow and

W. Steiner, *Z. Physik*, **99**, 137 (1936).

[46] L. Vegard, *Nature* **136**, 720 (1935).

[47] L. A. Kazarnovskii, G. P. Nikokkin, and T. A. Ablosova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **64**, 69 (1949).

[48] T. P. Whaley and J. Kleinberg, *J. A.C.S.* **73**, 79 (1951).

[49] O. Ruff and W. Menzel, *Z. anorg. Chem.* **211**, 204 (1933); **217**, 85 (1934).

[50] 参看 P. Frisch and H. J. Schumacher, *Z. anorg. Chem.* **229**, 423 (1936).

[51] W. Känzig, *Phys. Rev.* **99**, 1890 (1955); T. Castner and W. Känzig, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 178 (1957); C. J. Delbecq, B. Smaller and P. H. Yuster, *Phys. Rev.* **111**, 1235 (1958).

[52] 对預計的鍵长作更精确的計算也許不无根据。在 9-4 节中,曾經指出, Cl_2 分子的鍵长 1.988 埃或許反映出某些双鍵性质, 而一个純粹单鍵的鍵长大約比这个数值大 0.082 埃。对于 Cl_2^+ , 因为每个原子有一个轨道用来生成三电子鍵, 預期应具有 Cl_2 分子中双鍵性的半数。因此 Cl_2^+ 的鍵长預期应为 1.904 埃, 与观测数值符合得很好。同样, 我們用方程 7-5 計算出具有一个单鍵加上一个三电子反鍵的激发态的数值为 2.242 埃。据报导, 观测到的激发态数值是 2.28 埃和 2.30 埃(一个二重态的两个能级)。

[53] R. P. Iczkowski and J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.* **30**, 403 (1959).

[54] E. A. Mason and J. T. Vanderslice, *J. Chem. Phys.* **30**, 599 (1959).

[55] J. D. Dunitz and K. Hedberg, *J.A.C.S.* **72**, 3108 (1950).

[56] H. Katz, *Z. Physik* **87**, 238 (1933).

[57] L. Michaelis and M. P. Schubert, *J. Biol. Chem.* **119**, 133 (1937); L. Michaelis and E. S. Fetcher, Jr. *J. A.C.S.* **59**, 2460 (1937); L. Michaelis, G. F. Boeker, and R. K. Reber, *ibid.* **60**, 202 (1938); L. Michaelis, R. K. Reber, and J. A. Kuck, *ibid.* 214; L. Michaelis, M. P. Schubert, R. K. Reber, J. A. Kuck, and S. Granick, *ibid.* 1678; G. Schwarzenbach and L. Michaelis, *ibid.* 1667.

[58] Katz, *loc. cit.* [56]; R. Kuhn and K. Schon, *Ber.* **68B**, 1537 (1935).

[59] S. I. Weissman, J. Townsend, D. E. Paul, and G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **21**, 2227 (1953).

[60] T. R. Tuttle, Jr. *J. Chem. Phys.* **30**, 331 (1959).

[61] 关于囉嗒、噁嗒和哧嗒的半配的討論, 参看 S. Granick, L. Michaelis and M. P. Schubert. *J. A.C.S.* **62**, 204, 1802 (1940).

[62] C. R. Bury, *J. A. C. S.* **57**, 2115 (1935); E. Q. Adams and L. Rosenstein, *ibid.* **36**, 1472 (1914); A. Baeyer, *Ann. Chem.* **354**, 152 (1907); L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* **25**, 277 (1939).

[63] S. Granick and L. Michaelis, *J. A.C.S.* **65**, 1747 (1943).

[64] S. Granick, L. Michaelis, and M. P. Schubert, *Science* **90**, 422 (1939).

[65] R. E. Rundle, *J. A. C. S.* **69**, 1327 (1947); *J. Chem. Phys.* **17**, 671 (1949).

[66] 这个原理首先是 V. Schomaker 教授在一次談話中对我指出的。

[67] 这个原则以前没有发表过。

[68] J. L. Hoard, R. E. Hughes, and D. E. Sands, *J. A. C. S.* **80**, 4507 (1958).

[69] 这个键数是根据在下节将要介绍的共振键统计理论求出的数值。关于硼的更详细的讨论,参看 L. Pauling and B. Kamb, *Laue Festschrift, Z. Krist.* (在印刷中)。

[70] G. S. Zhdanov and N. G. Sevast'yanov, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.* **32**, 432 (1941); H. K. Clark and J. L. Hoard, *J. A. C. S.* **65**, 2115 (1943).

[71] 用另外一种方法计算,可得到大致与此符合的结果。考虑了 $N(CH_3)_3$ 与 $B(CH_3)_3$, $B_2H_2(CH_3)_4$ 和 B_2H_6 的加成反应的热焓变化值, S. H. Bauer, A. Shepp 和 R. E. McCoy (见 *J. A. C. S.* **75**, 1003 (1953)) 得出结论: BH_3 的二聚作用的热焓变化值是 32 ± 2 千卡/克分子。 B_2H_6 (气) 的生成热焓是 -7.5 千卡/克分子, 因此 BH_3 的生成热焓是 -19.8 千卡/克分子。假定单质硼没有共振能, 那么 BH_3 的生成热焓应是 0.7 千卡/克分子(方程 3-12)。所以硼的共振能是 20.5 ± 1 千卡/克分子。这个数值也许不如上述数值 16.4 那么可靠。

[72] M. von Stackelberg and F. Neumann, *Z. physik. Chem.* **B19**, 314 (1932); G. Allard, *Bull. Soc. Chim. France* **51** 1213 (1932).

[73] L. Pauling and S. Weinbaum, *Z. Krist.* **87**, 181 (1934).

[74] 本节内容与 L. Pauling and B. Kamb (*Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* **45**, 在印刷中 (1950)) 的讨论相类似; 可另参看 K. Hedberg, *J. A. C. S.* **74**, 3486 (1952); W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **22**, 985 (1954); W. H. Eberhardt, B. Crawford, Jr., and W. N. Lipscomb, *ibid.*, 989; W. C. Hamilton, *Proc. Roy. Soc. London* **A235**, 295 (1956); *J. Chem. Phys.* **29**, 460 (1958); M. Yamazaki, *ibid.* **27**, 1401 (1957).

[75] 关于这个主题的述评参看 A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, (“硼和硅的氯化物”) (Cornell University Press, 1933); H. I. Schlesinger and A. B. Burg, *Chem. Revs.* **31**, 1 (1942).

[76] N. V. Sidgwick, *The Electronic Theory of Valency*, (“化学价的电子理论”) (Clarendon Press, Oxford, 1927), 103 页。

[77] G. N. Lewis, *J. Chem. Phys.* **1**, 17 (1933).

[78] W. Dilthey, *Z. angew. Chem.* **34**, 596 (1921).

[79] F. Stitt, *J. Chem. Phys.* **8**, 981 (1940); **9**, 780 (1941); H. C. Longuet-Higgins and R. P. Bell, *J. Chem. Soc.* **1943**, 250; K. S. Pitzer, *J. A. C. S.* **67**, 1126 (1946); W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **15**, 614 (1947); **16**, 894 (1948).

[80] K. Hedberg and V. Schomaker, *J. A. C. S.* **73**, 1482 (1951).

[81] Pauling and Kamb, *loc. cit.* [74].

[82] 根据电中性原理,一般地可以提出一个条件,即原子的形式电荷只限于 0, +1 或 -1.

[83] 电子衍射方法: K. Hedberg, M. E. Jones, and V. Schomaker, *J. A. C. S.* **73**, 3538 (1951); *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* **38**, 680 (1952); X 射线衍射方法: W. J. Dulmage and W. N. Lipscomb, *J. A. C. S.* **73**, 3539 (1951); *Acta Cryst.* **5**, 260 (1952); 微波波谱方法: H. J. Hrostowski and R. J. Myers, *J. Chem. Phys.* **22**, 262 (1954).

- [84] H. J. Hrostowski, R. J. Meyers, and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **20**, 518 (1952).
- [85] A. W. Laubengayer and R. Botter, *J. A. C. S.* **74**, 1618 (1952).
- [86] 关于这些分子的结构与偶极矩的关系, W. N. Lipscomb, 曾用量子力学加以探讨 (见 *J. Chem. Phys.* **25**, 38 [1956]).
- [87] Pauling and Karb, *loc. cit.* [74].
- [88] 前述计算得出的键数可作为几率反复计算, 直到得出前后一致的結果; 在这样对统计理论作出的精确处理之后, 得出的键数仅有不大的改变。
- [89] J. S. Kasper, C. M. Lucht, and D. Harker, *Acta Cryst.* **3**, 436 (1950); C. M. Lucht, *J. A. C. S.* **73**, 2373 (1951).
- [90] 电子衍射方法: M. E. Jones, K. Hedberg, and V. Schomaker, *J. A. C. S.* **75**, 4116 (1953); X 射线衍射方法: C. E. Nordman and W. N. Lipscomb, *ibid.*; *J. Chem. Phys.* **21**, 1856 (1953).
- [91] Lipscomb, *loc. cit.* [74].
- [92] 电子衍射方法: K. Hedberg, M. E. Jones, and V. Schomaker, *2-nd Int. Congr. Cryst.*, Stockholm, 1951; X 射线衍射方法: L. R. Lavine and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **22**, 614 (1954).
- [93] F. L. Hirshfeld, K. Eriks, R. E. Dickerson, E. L. Lippert, Jr., and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **28**, 56 (1958).
- [94] R. E. Dickerson, P. J. Wheatley, P. A. Howell, and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **27**, 200 (1957). 这个物质的組成是通过 X 射线测定的。
- [95] A. Stock and W. Mathing 曾报告一种銻黄色的 $(BH)_x$, 见 *Ber.* **69**, 1456 (1936).
- [96] W. N. Lipscomb (*J. Chem. Phys.* **28**, 170 [1958]) 曾根据分子轨道方法认为 $[B_6H_{11}]^+$ 是稳定的。但是有可能本书里提出的論点是成立的, 即負离子而不是正离子是稳定的。Lipscomb 也提出过 $[B_4H_7]^-$ 离子应当是稳定的, 它具有一个 B_4 四面体结构, 环绕三角形面上各有三个桥式氢原子。但是根据上面的論点, 这样一个硼原子只生成一个 B—H 键和三个 B—B 分数键的结构将是很不稳定的。但是, $[B_4H_6Cl]^-$ 离子也許是稳定的。
- [97] W. V. Hough, L. J. Edwards, and A. B. McElroy, *J. A. C. S.* **78**, 689 (1956).
- [98] A. Stock and E. Kuss, *Ber.* **59**, 2210 (1926).
- [99] Hedberg, Jones, and Schomaker, *loc. cit.* [92].
- [100] K. Hedberg and A. J. Stosiek, *J. A. C. S.* **74**, 954 (1952).
- [101] R. Schaeffer, *J. A. C. S.* **79**, 1006 (1957).
- [102] J. van der Mass Reddy and W. N. Lipscomb, *J. A. C. S.* **81**, 754 (1959).
- [103] M. Atoji and W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **6**, 547 (1953). G. Urry, T. Wartik, and H. I. Schlesinger 首先制出这个物质 (见 *J. A. C. S.* **74**, 5809 [1952]).
- [104] 在四氯化二硼 B_2Cl_4 和四氟化二硼中, 硼的配位数是 3。这些都不是缺电子物质; 卤原子有額外的电子对可以利用硼的第四轨道来生成双键。 B_2F_4 具有平面型结构, 键长是 $B—B=1.67\pm 0.05$ 埃, $B—F=1.32\pm 0.04$ 埃, 键角 $F—B—F=120\pm 2.5^\circ$ (根据对晶体的 X 射线测定, 见 L. Trefonas and W. N. Lipscomb,

J. Chem. Phys. **28**, 54 [1958]). 对 B_2Cl_4 晶体的 X 射线测定得出类似的平面型结构, 键长是 $B-B=1.80\pm 0.05$ 埃, $B-Cl=1.72\pm 0.05$ 埃, 键角 $Cl-B-Cl=121.5^\circ\pm 3^\circ$ (见 M. Atoji, W. N. Lipscomb, and P. J. Wheatley, *ibid.* **23**, 1176 [1955]). 据报告, 气体分子是同样大小的, 但具有一个非平面型双楔形构型(电子衍射测定见 Hedberg, Jones, and Schomaker, *loc. cit.* [92]); 红外和 Raman 光谱见 M. J. Linevsky, E. R. Shull, D. E. Mann, and T. Wartik, *J. A. C. S.* **75**, 3287 [1953]). 有可能围绕 $B-B$ 键有基本上不受限制的旋转。

[105] 据报告, 量子力学计算表明这些物质是不稳定的: Eberhardt, Crawford, and Lipscomb, *loc. cit.* [74], H. C. Longuet-Higgins and M. de V. Roberts, *Proc. Roy. Soc. London* **A230**, 110 (1955).

[106] S. H. Bauer, *J. A. C. S.* **72**, 622 (1950). 他的电子衍射的研究结果得到光谱测定的支持, 参看 W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **17**, 1044 (1949).

[107] Bauer 及 Price, *loc. cit.* [106].

[108] R. E. Rundle and J. H. Sturdivant, *J. A. C. S.* **69**, 1561 (1947); 本书第一版(1939)曾报导这个物质的结构。

[109] Rundle and Sturdivant 还报告了 $Pt_4(OH_3)_{12}Cl_4$ 的结构, 其中含有桥式氯原子。Pt-Cl 的键长等于 2.48 埃, 这正是半键的数值。

[110] 对晶体的 X 射线测定, 见 D. N. Lewis and R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **21**, 986 (1953).

[111] A. I. Snow and R. E. Rundle, *Acta Cryst.* **4**, 348 (1951).

[112] 这是根据铰的单键半径 0.899 埃(表 7-18)计算的。

[113] T. P. Nevell, E. de Salas and C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1188; S. Winstein and D. Trifan, *J. A. C. S.* **71**, 2953 (1949); **74**, 1147, 1154 (1952); J. D. Roberts, C. C. Lee, and W. H. Saunders, Jr., *ibid.* **76**, 4501 (1954).

[114] R. H. Mazur, W. N. White, D. A. Semenov, C. C. Lee, M. H. Silver, and J. D. Roberts, *J. A. C. S.* **81**, 4390 (1959).

[115] S. Winstein and H. J. Lucas, *J. A. C. S.* **69**, 836 (1939).

[116] H. G. Smith and R. E. Rundle, *J. A. C. S.* **80**, 5075 (1958).

[117] F. S. Mathews and W. N. Lipscomb, *J. A. C. S.* **80**, 4745 (1958).

[118] T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature* **168**, 1039 (1951); S. A. Miller, J. A. Tebboth, and J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.

[119] W. P. Pfaff and E. O. Fischer, *Z. anorg. Chem.* **274**, 317 (1953); E. Weiss and E. O. Fischer, *ibid.* **278**, 219 (1955).

[120] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, and A. Rich, *Acta Cryst.* **9**, 373 (1956).

[121] G. L. Hardgrove and D. H. Templeton, *Acta Cryst.* **12**, 28 (1959).

[122] $C-C=1.440\pm 0.015$ 埃和 $Fe-C=2.064\pm 0.010$ 埃等实验值是 K. Hedberg, W. C. Hamilton 和 A. F. Berndt 报告的(见 A. F. Berndt, Ph. D. thesis, Calif. Inst. Tech. 1957), 1.43 ± 0.03 埃和 2.03 ± 0.02 埃等实验值则是 E. A. Seibold 和 L. E. Sutton 所报告的(见 *J. Chem. Phys.* **23**, 1961 [1955]). 晶体中的对应值是 1.41 ± 0.03 埃和 2.05 ± 0.03 埃(见 Dunitz, Orgel, and Rich, *loc. cit.* [120]).

[123] Hardgrove and Templeton, *loc. cit.* [121].

[124] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, and R. B. Woodward, *J. A. C. S.* **74**, 2225 (1952); J. D. Dunitz and L. E. Orgel, *Nature* **171**,

121 (1953); *J. Chem. Phys.* **23**, 954 (1955); E. O. Fischer and R. Jira, *Z. Naturforsch.* **8b**, 217 (1953); **9b**, 618 (1954); **10b**, 354 (1955); W. Moffitt, *J. A. C. S.* **76**, 3386 (1954); J. W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 904 (1956); D. A. Brown, *J. Chem. Phys.* **29**, 1086 (1958).

[125] Pauling and Kamb, *loc. cit.* [74].

[126] 利用二茂鉄二羧酸的第一电离解常数和苯甲酸的电离常数的等同性, 可証明二茂鉄的两个环戊二烯环(和鉄原子)上没有电荷(見 R. B. Wood, M. Rosenblum and M. C. Whiting, *J. A. C. S.* **74**, 3458 [1952]).

[127] 电子衍射方法: $Ni \cdot C = 2.20 \pm 0.02$ 埃, $C-C = 1.44 \pm 0.02$ 埃; K. Hedberg 在 Calif. Inst. Tech 的尚未发表的工作。

[128] K. Hedberg, 由 Berndt 报告的, *op. cit.* [122].

[129] H. M. McConnell and O. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **27**, 314 (1957).

[130] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **39**, 551 (1953).

[131] H. M. McConnell and O. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **28**, 749 (1958); H. M. McConnell, W. M. Porterfield, R. E. Robertson and T. Cole, *ibid.* **30**, (1959).

[132] T. S. Piper, F. A. Cotton, and G. Wilkinson, *J. Inorg. & Nuclear Chem.* **1**, 165 (1955).

[133] Berndt, *op. cit.* [122].

[134] 鉍和其他金属的类似化合物将在 11-15 节討論。

[135] J. K. Tyler, A. P. Cox and J. Sheridan, *Nature* **189**, 1182 (1959).

[周念祖譯]

第十一章 金属键

11-1 金属的性质

凡属于金属的元素,多少呈现出某些特征性质;如良好的导热性与导电性,金属的光泽、展性与延性、以及替代酸中氢原子的本领等。就位于周期表左下方的一些元素来说,这些性质表现得尤为显著。事实上,金属性质与“正电性”是密切联系着的。一般地说,用键能法、电动序或其他类似的方法所定出的元素的电负性数值小,则该元素就具有显著的金属性质。

Lorentz⁽¹⁾ 曾经提出一种金属理论,定性地阐明了金属的一些特征性质。近几年来,由于量子力学方法的应用,这一理论已获得了广泛的发展。他把金属看成是刚性球体(金属的正离子)的晶状的排列,自由电子则在其空隙中运动。这种“自由”电子理论能够简单地解释金属光泽和其他光学性质、良好的导热性与导电性、高数值的热容和熵、以及其他一些性质。

在这些性质中,一种最有趣的性质是,包括碱金属在内的许多金属呈现出小量的与温度无关的顺磁性。Pauli⁽²⁾ 曾在 1927 年对这一现象进行探讨,正是这一探讨开辟了现代金属电子理论的发展。它的基本概念是:在金属中存在着一组连续或部分连续的“自由”电子能级。在绝对零度时,电子(其数目为 N 个)通常成对地占据 $N/2$ 个最稳定的能级。按照 Pauli 不相容原理的要求,每一对电子的自旋方向是相反的;这样,在外加磁场中,这些电子的自旋磁矩就不能有效地取向。当温度比较高时,其中有一些配对的电子对被破坏了,电子对中的一个电子被提升到比较高的能级。这时由于未配对电子自旋磁矩的贡献,使金属具有顺磁磁化率。未配对电子的数目,随着温度的升高而增多;然而,每个未配对电子的自旋对磁化率的贡献却随着温度的升高而减小(见附录 X)。

化学工作者在确定金属互化物中金属的价数时，都会面临着一个问题，这个问题与 Frankland、Couper、Kekulé 及其他化学家研究有机化学的化学价理论时面临的问题相类似。可以把 KHg_{13} 化合物与萘 C_{10}H_8 进行比较：在 KHg_{13} 中，相应于钾在周期表中的位置，它的价数可以认定为 1（姑且假定第一族与第二族元素可分别认定为 1 价和 2 价）。但是却不能认为， KHg_{13} 化学式就要求汞的价数为 $1/13$ ，正如有机化学家不会从萘 C_{10}H_8 的式子中得出碳的价数必须为 $4/5$ 的结论。因为紧跟着碳-碳键概念的发展，人们认为萘具有碳原子相互之间，同时与氢原子之间生成化学键的结构；从而使碳原子能够保留它的四价。由此可见，我们可以同样假定在 KHg_{13} 中，汞原子与汞原子之间以及它们与钾原子之间能够生成化学键；不过从上述的化学式中，仍无法看出汞的金属价究竟是多少。

有机化学家曾成功地发展了化学价的理论，并且发现了碳是四价的；因为他们制备了许多简单的化合物，如 CH_4 和 CH_3Cl 等，而在这些化合物中碳原子是与四个单价的原子相连接的。如果在金属互化物方面也进行了类似的研究，那么化学价的理论也许有可能被扩展到这个化学领域中去。然而事实上这个想法没有获得成功。钾与汞除了生成 KHg_{13} 之外，还生成了 KHg_5 、 KHg_3 、 KHg_2 和 KHg 等化合物。如果我们假定，在钾含量最高的 KHg 化合物中，只有汞与钾之间成键，那么汞的金属价将确定为 1。在钠与汞的化合物中，钠含量最高的化合物是 Na_3Hg ，对这一化合物进行类似的解释，我们将把汞的金属价推定为 3；而在化合物 Li_3Hg 中，汞表现同样的价数。在镁与汞的化合物中，镁含量最高的是 Mg_3Hg 化合物；如果我们同样假定在这种化合物中只有汞-镁键的话，汞的金属价就将等于 6。显而易见，这种方法虽然与有机化学家在发现碳为四价时的方法相似，但是却无法揭示出汞的金属价。

应用金属本身的一些性质，至少可以近似地指出金属的价数^[4]。从钾开始的元素周期中，如果我们假定钾的金属价为 1，钙

的金属价为2,那么可以看到在价数与性质之間,存在着一种預期的联系。金属鈣比金属鉀具有更高的硬度、强度与密度,它的熔点、沸点、熔化热函与蒸发热函也比鉀高些。一般說来,它們的这些性质恰好与这样的假定相符合,即鈣的原子間結合的鍵比鉀原子間的鍵强二倍,相应于它們各自的2与1的价数。同样地,从鈣元素至鈦元素,硬度、密度、熔点以及其他一些性质都进一步提高。由此我們可以合理地得出結論:对应于鈦在周期表中的位置,鈦是三价的。再繼續下去,从元素鈦至鈷、鈷至釩、釩至鉻,这些性质都相应地进行变化着;因此同样可以正确地肯定,金属的鈷、釩、鉻的价数分别为4、5、6。这些价数恰恰正是这些元素在无机化合物最大的价数,如鈷、釩、鉻的最大氧化价分别为+4、+5、+6,即相当于 TiO_2 、 V_2O_5 与 CrO_3 等氧化物。

接下来的一些过渡元素的性质,并未反映出金属价的进一步提高,即提高到錳的7价、鉄的8价、鈷的9价等。事实上,上面談到的那些性质如硬度、密度、熔点、……等等,都表明从鉻至鎳金属价大致保持不变;从鎳至銅則金属价稍为下降;而从銅至鋅則更为降低了。由此作者认为:把元素錳、鉄、鈷、鎳的正常金属价确定为6,把銅的金属价确定为 $5\frac{1}{2}$ 左右,鋅为 $4\frac{1}{2}$,鎳为 $3\frac{1}{2}$,鋅(作为金属时)为 $2\frac{1}{2}$,砷为 $1\frac{1}{2}$ 等是合理的。

在1938年,作者根据当时的观点,曾把鉄的金属价确定为5.78而不是6。现在看来这是錯誤的。鉄的原子序为26,在氩壳层外有八个电子,它全部可以用来形成化学鍵;如果这些鍵的形式是共享电子对鍵的話,那么电子自旋就必须是配对的,因而它对金属的磁矩就沒有贡献。但是,当鉄受到饱和磁化时,每个鉄原子的磁矩将为2.22 Bohr 磁子;这就要求,每个原子不能多于5.78个电子被包含在所形成的电子对中。所以作者当时得出結論,鉄的金属价为5.78。但是,这里也存在着另一种可能性,在原子之間成鍵的电子中,也存在有未配对的电子。用化学鍵理論的術語來說,可以看作在金属中形成了单电子鍵;用一般的金属电子理論的術語來說,可以看作电子占据了自旋未耦合的导帶,即每一个能級

只有一个电子而不是两个电子。应用在铁原子中电子相互作用能的光谱数据,进行了简单的计算^[5],得出了每个铁原子有0.26个电子是处在自旋未耦合的能带中。这就表明每个铁原子的总价数为6.04,其中5.78个电子是被包含在所形成的电子对键中,而0.26个电子是形成单电子键的电子(这个计算是以Zener^[6]所提出的导带电子通过与原子中的电子相互作用产生自旋脱耦的概念为基础来建立一种有关铁磁性的简单定量理论的工作过程中进行的)。由此可见,取整数6为铁的总价数以及基于上述的理由把有关元素如铬、锰、钴、镍,也取同样的价数,似乎不是不合理的。

铜与锌的机械性质表明,这些元素的价数小于6。根据下面的讨论,从镍和铜的合金的磁性可以导出铜的价数。铜和镍的铁磁合金的饱和磁矩,随着铜在合金中所占的原子分数的增加而线性地降低,一直到铜原子的百分数为56时,合金的饱和磁矩降低到零(图11-1)。在这种合金中,每个原子具有10.56个电子。如果我们假定,在合金中镍和铜的金属价均保留为6,那么价电子就

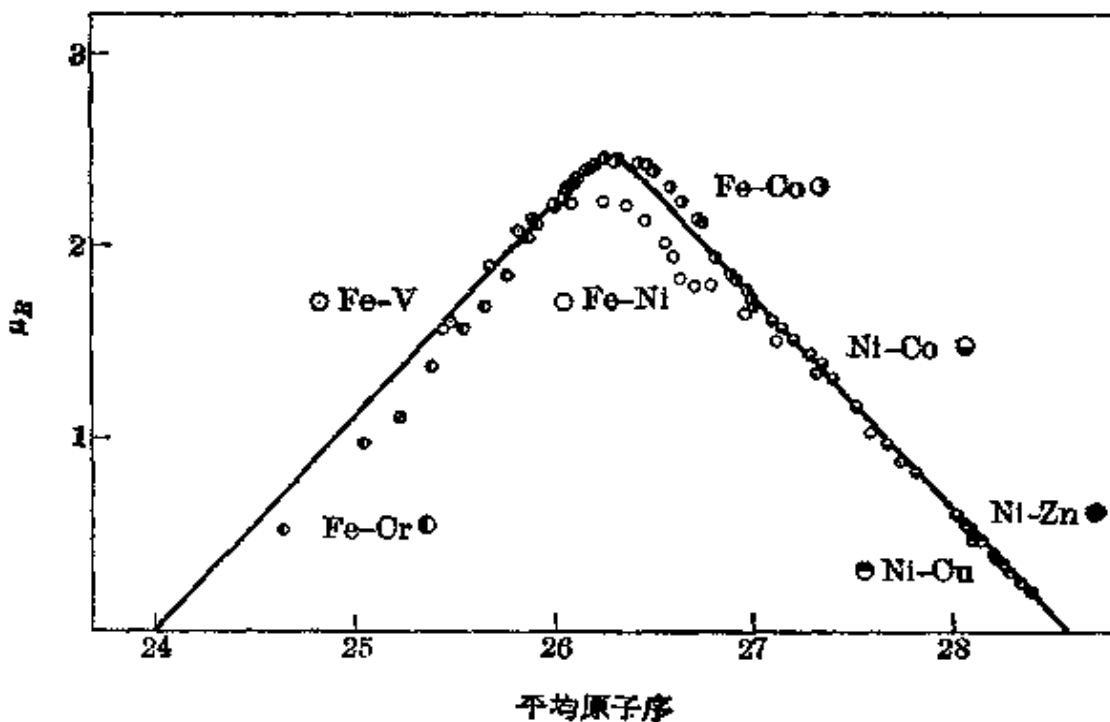


图 11-1 铁族过渡元素及其合金中,每一个原子的平均饱和磁矩的实验值。某些与图中曲线有偏差的合金的数据,未在图中示出;这些合金可能含有铁酸盐磁性

要占据 6 个轨道，而剩下的 4.56 个电子表现为未共享电子对，则要占据 2.28 个轨道。所以在氩壳层外有 8.28 个轨道被占据了；而每个原子在氩壳层外剩下 0.72 个轨道为金属轨道（稳定的轨道共计有 9 个，即 5 个 $3d$ 轨道，1 个 $4s$ 轨道，3 个 $4p$ 轨道）。这种看法，将在以后再作讨论。我们现在假定，在纯铜中，每个原子也要求有同样数目的 0.72 个金属轨道，而其余的 8.28 个轨道则被价电子与未共享电子对所占据。可以把铜原子的氩壳层外的 11 个电子引入到 8.28 个轨道中；那么就有 $11 - 8.28 = 2.72$ 个未共享电子对和 $11 - 2 \times 2.72 = 5.56$ 个未配对电子。所以我们可以断定，铜的金属价近似于 5.56。按照同样的论点得出，锌的金属价为 4.56，镓为 3.56，锗为 2.56，砷为 1.56 等。

11-3 金属轨道

以上关于过渡金属性质的论点表明，在整个由铬至镍的元素序列中，金属原子间成键的价电子数为 6。因为在氩壳层外有 9 个合理而稳定的轨道可资利用，不妨猜想多余的电子（这里铁有 2 个，钴有 3 个），将单独地占据 2 个或 3 个余下的轨道，使得铁的饱和磁矩为 2 个 Bohr 磁子，钴为 3 个 Bohr 磁子。但是，在镍的情况下，多余的四个电子占据三个轨道，其中有两个电子必须共同占据一个轨道，自旋不能不相反，从而使磁矩又降低到 2 个 Bohr 磁子。由此可以预期，饱和磁矩从铬的 0 上升到钴的 3（最大值），然后又降低到镍为 2 与锌为 0。事实上，在图 11-1 中可以看出，这些金属和它们相互之间的合金的饱和磁矩的实验值，在铁到钴之间的距离约 4 分之 1 时为最大值；在镍与铜之间的中点时降为零（其他一些合金可能为反铁磁性合金，不符合这条曲线）。这些事实曾被解释⁽⁷⁾ 为过渡金属中的 9 个轨道 $3d^5 4s 4p^3$ ，不是全部而只是略小一些的数目（约 8.3）可以由电子来占据。图 11-1 中的饱和磁矩曲线最大值的位置提供了有关被成键电子或原子的电子所占据的轨道数目的情况。体心结构的铁-钴合金的实验数据指出，最大值的位置是在每个原子有 26.34 个电子处，而铁-镍合金

(这里点的数目較少)則在 26.18 个电子处。从合理近似地逼近全部实验数据所繪出的两条直綫, 外推出位于每个原子有 26.28 个电子处的交点。我們可以认为这个数值是最可靠的, 而且假定每个原子在氩壳层外有 8.28 个电子, 它們可以单独地占据軌道; 当电子的数目更大时, 就要形成一些未共享电子对(即两个电子占据一个原子軌道)。成鍵軌道与被占据的原子軌道的总和为 8.28 个, 因而每个原子留出 0.72 个軌道作为金属軌道。这个数值恰好等于图中曲綫的底端介于鎳銅之間位置所給出的金属軌道的数目; 也与上面所討論的每个原子中有 6 个价电子的假設相符合。

每个金属原子中的金属軌道为 0.72 个的合理解釋⁽⁸⁾是在十年之后才具体提出的。这时认为金属軌道可以允許电子对鍵由原子間的一个位置到另一个位置通过电子从一个原子跳跃到相邻原子的运动进行的非同步共振, 这种共振使金属有可能获得共振能, 从而稳定下来, 这样也可以理解一些金属的特征性质。

已經知道, 金属鋰(作为例子來說)能在

外的鍵的原子,上能够使用一种額外軌道。我們假定这种額外軌道便是金屬軌道。

关于每个原子平均含有非整数的 0.72 个金屬軌道,将在下节討論錫在同素異形体中的原子間距離时加以討論。

11-4 金屬的原子間距離及其鍵數

在第七章中曾經簡要地討論了鍵數 n 小于 1 的鍵的原子間距離。并提出了如下的方程来表示相应的鍵長 $D(n)$ 与 $n=1$ 时的鍵長 $D(1)$ 之間的关系:

$$D(n) = D(1) - 0.600 \log n \quad (11-1)$$

基于这个方程,推出了一套相当完整的金屬半徑。显然,这个經驗方程是不很准确的,特别是,对数項的因子 0.60 埃,不够确定。事实上,从这个方程得出的有关电子构型、鍵數、金屬和金屬互化物的价等的結論,不会由于这个因子数值的某些改变而发生显著的变化。

經驗表明,用方程(11-1)解釋所观察到的原子間距離,一般是相当可靠的。不过,有一些金屬互化物的結構,可能使某些原子間的距离表示拉張的鍵;而另一些則表示壓縮的鍵。因此,用方程(11-1)解釋这些原子間距離时,可能出現誤差;所以在使用这个方程时,必須記住这种可能性。

这里打算以元素錫作为应用这个方程的第一个例子。按照上述的論点,一个物质平均必須具有每个原子配上 0.72 个金屬軌道才能算是金屬,因此錫的金屬价可以推想为 2.56。正如上述的銅的計算方法一样,我們可以按如下的方法进行計算。錫原子在氦壳层外有 14 个电子。氦壳层外計有九个稳定的軌道,即 $4d^5 5s^2 5p^3$; 在这九个軌道中,金屬軌道占 0.72 个,余下的 8.28 个軌道則由成鍵电子与未共享电子对占据。这里要求未共享电子对为 $14 - 8.28 = 5.72$ 对,而剩余的 2.56 个軌道,則被成鍵电子所占据;因此錫的金屬价推想为 2.56。

現在,再来研究錫在两种同素異形体(灰錫与白錫)中的原子

当于每个原子有一个金属轨道,其电子构型为 $4d^{10}5s5p^2$), 而是 2.56 呢? 作者认为答案是: 根据量子力学原理, 一个体系在基态时的实际结构, 是在各种可能结构中这一体系能量达到最低值的那种结构。我们假设有一种形式上与白锡相类似的锡的结构, 但是每个原子中有一个金属轨道, 原子价为 2。每个原子的这两个价键, 在围绕它的六个位置上作必然是完全非同步的共振来取得这种结构的稳定性。如果现在我们引进一个四价的锡原子, 则键的数目将要增加, 而晶体将得到进一步的稳定。的确, 因为被引进的这个四价锡原子没有金属轨道, 对键的共振会发生微小的干扰; 但是干扰的程度将小到不至把共振能拉低, 因而影响由于额外的键所增进的稳定性。再引入第二个四价锡原子时, 会使金属更加稳定。但是后来当引进的四价锡原子的数目变得相当可观时, 这时对键共振的干扰就将变得这样严重, 造成共振能的降低抵销掉四价原子数目增多时所增加的键能。这样就达到了这个体系的最低能量(即最大的稳定性)。这时的结构也就是白锡晶体的实际结构。作者还没有能够找到理论上的讨论方法来可靠地推导出每个原子要有 0.72 个金属轨道才能恰好使金属晶体实现最大的稳定性; 但是利用简单的理论处理倒可以看出这个数值不是不合理的^[9]。

应用以下几节所讨论的金属中原子间距离的实验数据, 以及上述的方程 11-1, 可以导出金属半径 R_1 的数值。这些数值在表 11-1 中列出, 同时还示出了所假定的金属价 v 与配位数为 12 时的金属半径 $R(L12)$ 的数值。

11-5 球体的最紧密堆积

因为范德华引力、库仑引力以及金属键的作用力趋向于把原子具有较大配位数的结构稳定下来, 许多结晶物质都是原子或离子相当紧密堆积的集合体, 这是不足为奇的。我们发现, 许多晶体的结构可以用球体的堆积来进行有益的讨论。现在我们就来考虑这个问题。

等效球体的立方与六方最紧密堆积 要堆积球体做到留下的间隙为最小的问题，曾经引起了许多研究工作者的兴趣。在五十五年前，W. Barlow^[10]发现等效球体的最紧密堆积只有两种排列方式：一种是立方对称的；另一种是六方对称的。

单层的球体最紧密排列，只能有一种方式，这就是通常我们所熟悉的每个球与六个其他球体相接触的排列方法，如图11-3所示。在这一层球体上面能够堆迭上第二层相类似的排列，做到每个球体与其邻层的三个圆球相接触，如图11-4所示。再往上面堆

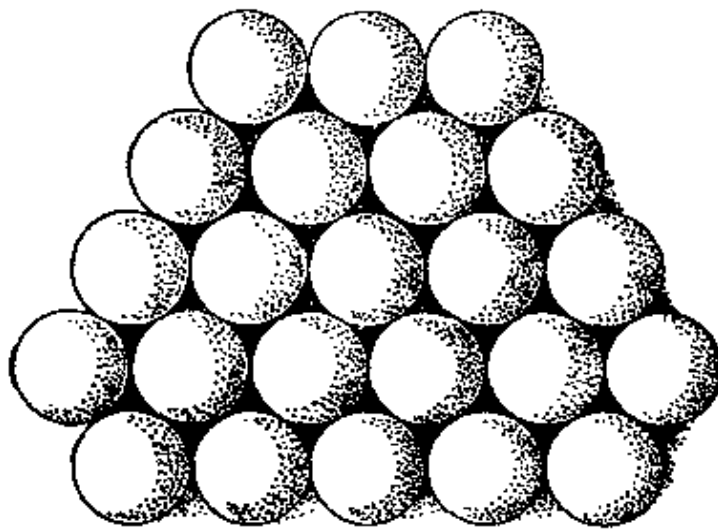


图 11-3 在一个最紧密堆积层内中球体的排列

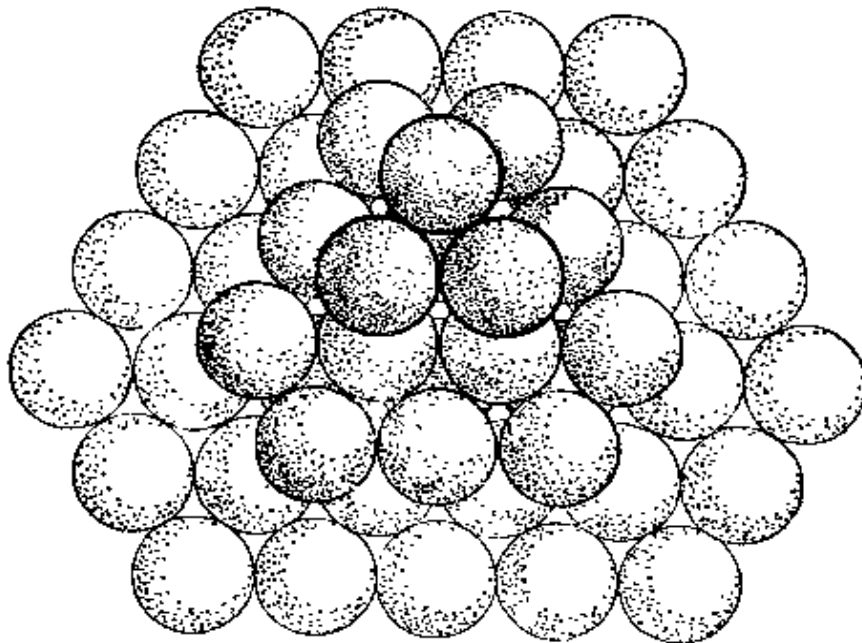
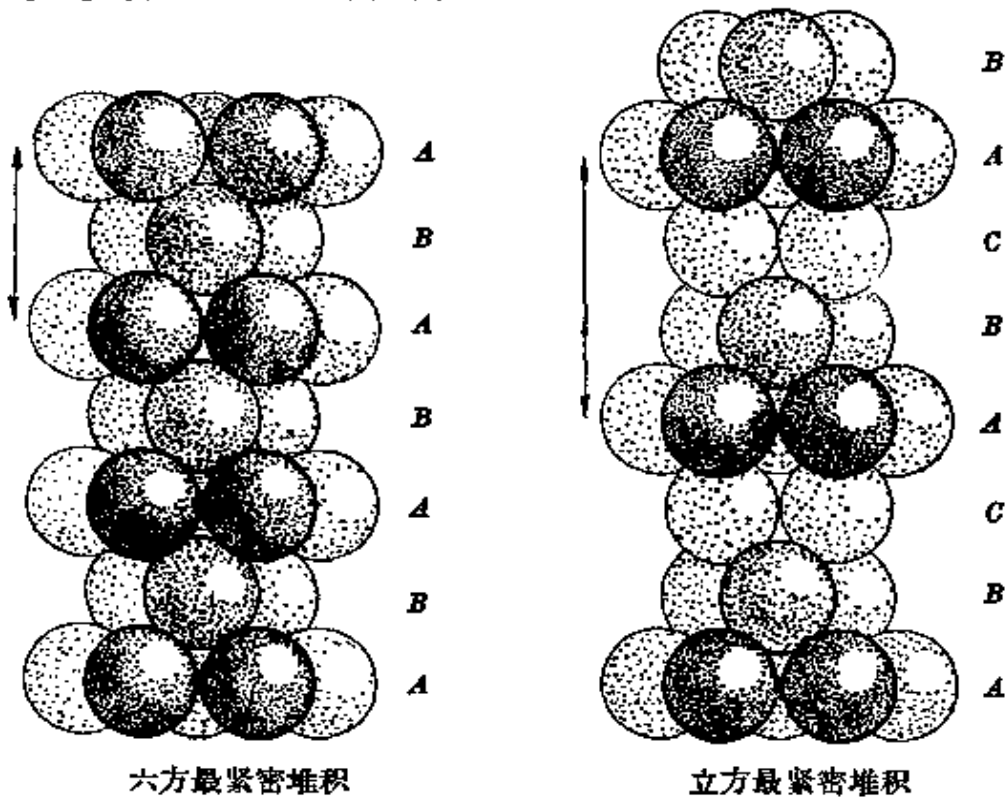


图 11-4 六方最紧密堆积的球体排列

迭上第三层球体,则可能有下列两种可能的位置。一种方式是,第三层球体恰好在第一层球体的正上方,如图 11-4 中所示的。另一种方式是,第三层球体位于未被第二层球体占据的第一层的凹隙之上。如果所有圆球都是等效的,则只要选定了其中一种排列方式,整个结构便被确定下来。第一种结构具有六方对称性,如图 11-4 与图 11-5 的左边所示,这种结构称为六方最紧密堆积。第二种结构称为立方最紧密堆积,如图 11-5 的右边与图 11-6 所示(后一图形是选自 Barlow 原文)。



六方最紧密堆积

立方最紧密堆积

图 11-5 球体最紧密堆积层按六方最紧密堆积(左边图形)与立方最紧密堆积(右边图形)的堆迭方式



图 11-6 球体的立方最紧密堆积(取自 Barlow 论文)

为了描述这些结构的方便,用字母 A 、 B 、 C 分别代表这三种位置相互不同的球体密堆层。六方最紧密堆积相当于各层按 $ABABAB\cdots$ 的顺序(或者 $BCBC\cdots$ 或 $ACAC\cdots$)堆迭;立方最紧密堆积则相当于 $ABCABCABC\cdots$ 的顺序。六方最紧密堆积结构是每隔二层即行重复;而立方最紧密堆积结构则是每隔三层才重复。

在每一种最紧密堆积结构中,每一个球体都与其周围的十二个球体相接触;其中六个是在同一个平面上成正六边形的排列,其余是在上一个平面的三个和下一个平面的三个分别成正三角形的排列。在六方最紧密堆积中,上下两平面的三角形取向相同;而在立方最紧密堆积中,则上下两三角形相对错开 60° 的角度。

早在 X 射线技术发展之前,Barlow 提出了在金属晶体中原子按最紧密堆积的方法排列的看法,来说明许多所观察到的许多金属都具有以立方或六方的晶体对称性这样一个事实,以及许多六方对称的金属晶体的轴率,接近于六方最紧密堆积的理想轴率: $2\sqrt{2}/\sqrt{3} = 1.633$ 的情况。

对于含球形或近似球形分子而以 van der Waals 力互相吸引的晶体,最紧密堆积的结构。可以提供最多的分子间接触,因而可以料想它是最稳定的。已经证实,所有的惰性气体(氦、氖、氩、氪、氙)都是按立方或六方最紧密堆积的方式结晶的。此外,也已经发现,在许多简单气体的分子晶体中,分子可以相当自由地旋转,因此它与相邻分子间的相互关系也与球体相类似^[11];这些分子晶体通常也是最紧密堆积的。例如氩的分子晶体是由转动的 H_2 分子按六方最紧密堆积的方式构成的,而在 HCl 、 HBr 、 HI 、 H_2S 、 H_2Se 、 CH_4 与 SiH_4 的分子晶体中,分子是按立方最紧密堆积的方式排列的^[12]。

含有非等效球体的最紧密堆积结构 虽然等效球体的最紧密堆积只有立方与六方最紧密堆积两种,但是还有与这两种相差不大的无数种其他排列方式。这些是大小相同的而从结晶学的角度并非完全等效的球体的最紧密堆积;最紧密堆积层按任意顺序

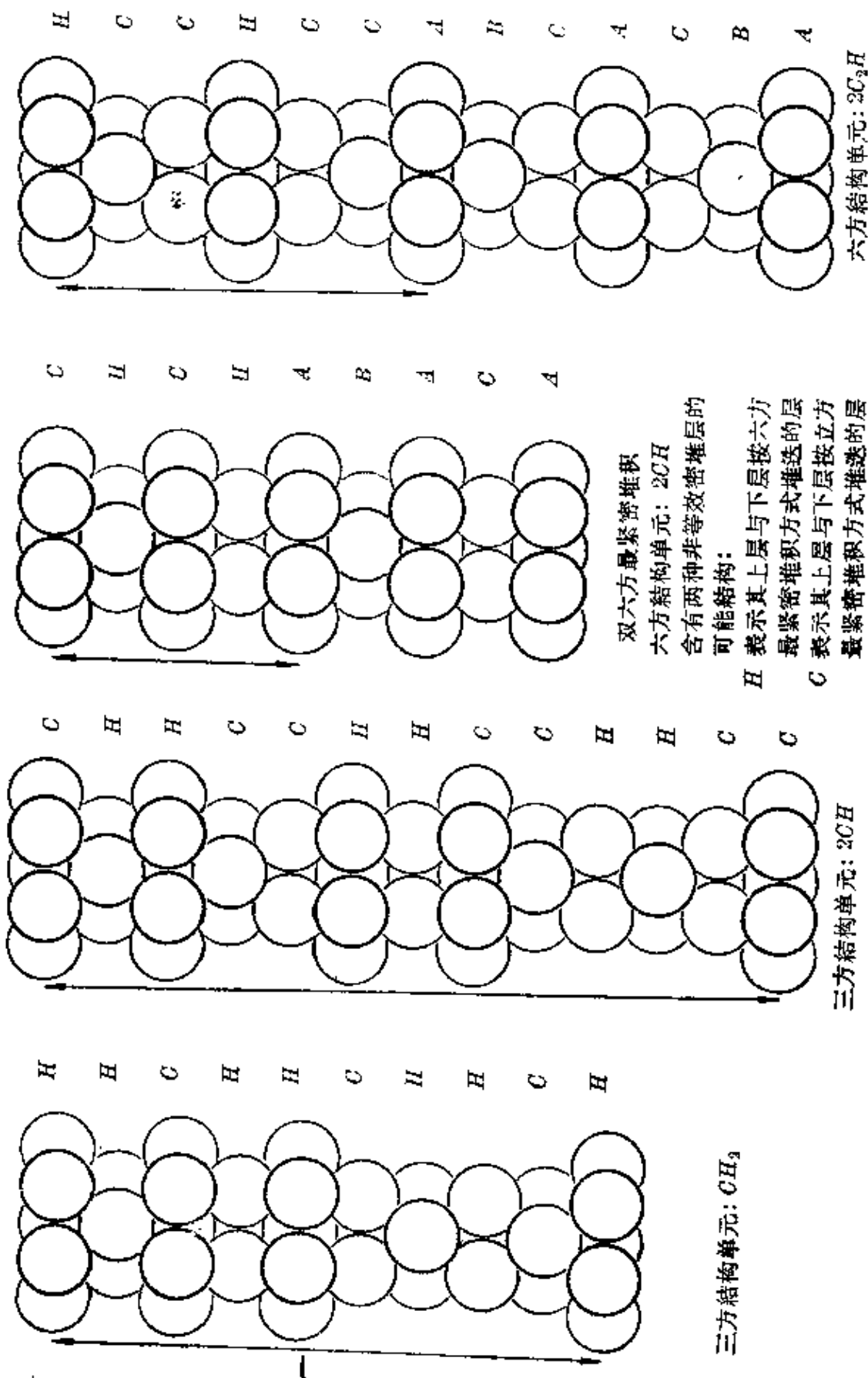


图 11-7 两种半徑相同的非等效球体的四种最紧密堆积結構

$ABCBA\overline{C}BC\cdots$ 堆迭,与上述两种最紧密堆积比较起来,紧密程度是相同的;其中每个球体也是与十二个其他球体相接触,接触方式有的与立方最紧密堆积方式相同,有的却与六方最紧密堆积的方式相同。这些排列方式与上述两种排列的差异是这样小,因而它们具有一定的重要性。

图 11-7 中示出了最紧密堆积层的四种可能的堆迭方式,这里只允许两种非等效密堆层^[13]。其中最简单的一种,称为“双六方最紧密堆积”,相当于各密堆层按 $ABACABAC\cdots$ 的顺序堆迭,即每隔四层重复一次。它包括邻层按立方最紧密堆积方式堆迭的 A 层和邻层按六方最紧密堆积方式堆迭的 B 或 C 层,这两种层交替地堆迭上去。

11-6 金属元素晶体中的原子排列

应用 X 射线衍射方法测定出来的金属结构列于表 11-2 中。

最紧密堆积的结构 如果说,金属晶体的稳定性是取决于最小距离的原子间所形成的键的数目,而较长的键并不作出贡献的话,则对金属元素来说,具有最紧密堆积的结构将是最稳定的。这些已经在上节中阐述过的结构,其中每个原子都与十二个最近邻原子相接触(次近邻的原子间距离大了 41%,估计是不大重要的)。

值得注意的是,列在表 11-2 中的 58 种金属元素中,以立方最紧密堆积排列,或以六方最紧密堆积排列结晶的,或者同时具有这两种晶型的,就有 40 种。

从下表列出的金属的六方最紧密堆积结构的轴率 c/a 的实验数据,可以进一步看出,在这些晶体中,金属原子与相互吸引的球体是极其近似的。

Li	1.637	Sc	1.594	Ho	1.570	Zn	1.589	Ru	1.583
Na	1.634	Y	1.572	Er	1.572	Hf	1.587	Re	1.615
Be	1.585	Gd	1.592	Tm	1.570	Cr	1.626	Os	1.579
Mg	1.624	Tb	1.581	Lu	1.585	Co	1.624	Zu	1.856
Ca	1.640	Dy	1.573	Ti	1.601	Te	1.605	Cd	1.886

表 11-2 金属元素

Li 3 A _{2b} 3.039(8)	Be 4 A _{3c} 2.226(6) 2.286(6)						
Na 11 A ₂ 3.716(8)	Mg 12 A ₃ 3.197(6) 3.209(6)	Al 13 A ₁ 2.864(12)	Si 14 A ₄ 2.353(4)				
K 19 A ₂ 4.544(8)	Ca 20 A _{1d} 3.947(12) A ₃ 3.940(6) 3.955(6)	Sc 21 A ₃ 3.256(6) 3.300(6) A ₁ 3.212(12)	Ti 22 A _{3e} 2.896(6) 2.951(6)	V 23 A ₂ 2.622(8)	Cr 24 A ₂ 2.498(8)	Mn 25 A _{12a} A ₁₃ A ₆ A ₁ A ₂	
Rb 37 A ₂ 4.95(8)	Sr 38 A _{1f} 4.803(12)	Y 39 A ₃ 3.551(6) 3.647(6)	Zr 40 A _{3f} 3.179(6) 3.231(6)	Nb 41 A ₂ 2.858(8)	Mo 42 A ₂ 2.725(8)	Tc 43 A ₃ 2.703(6) 2.735(6)	
Cs 55 A ₂ 5.324(8)	Ba 56 A ₂ 4.347(8)	La* 57 A ₁ 3.745(12) A ₃ 3.739(6) 3.770(6)	Hf 72 A ₃ 3.127(6) 3.195(6)	Ta 73 A ₂ 2.860(8)	W 74 A ₂ 2.741(8)	Re 75 A ₃ 2.741(6) 2.760(6)	
Fr 87	Ra 88	Ac 89 A ₁ 3.756(12)	Th 90 A _{1f} 3.595(12)	Pa 91 A ₆ 3.212(8) 3.238(2)	U 92 α ^m 2.77(2) 2.86(2) 3.38(4) 3.37(4)	Np 93 α ⁿ	
*Ce 58 A _{1p} 3.650(12) A ₃ 3.620(6) *3.652(6)	Pr 59 A ₁ 3.649(12) A ₃ 3.640(6) 3.673(6)	Nd 60 A ₃ 3.628(6) 3.658(6)	Pm 61	Sm 62 A 3.587(6) 3.629(6)	Eu 63 A ₂ 3.989(8)	Gd 64 A ₃ 3.573(6) 3.636(6)	

a. 本表主要是取自 M. C. Neuberger Z. Krist. **93**, 1 (1936) 所給的总結, 并列有較新的原子間距离数据, 它們分別取自 Sutton *Interatomic Distances* (“原子間距离”) 以及本表以下所列参考文献。表中沿用了 *Strukturbericht* (“結構报告”) 与 *Structure Reports* (“結構报告”) 所用的符号: A₁ 表示立方最紧密堆积排列, A₂ 表示立方体心排列, A₃ 表示六方最紧密堆积排列, A₄ 表示金剛石型排列, 等等。元素符号下的数字表示以埃为单位的原子間最小距离括号中的数字表示相应的邻近原子数目。表中的数据是在 20°C 或 25°C 情况下的数值。

b. 据文献报导, 鋰的 A₁ 变体 Li, 3.12(12) 是在 77°K 时經切变形成的 (見 O. S. Barrett, *Phys. Rev.* **72**, 245 [1947])。A₃ 变体, Li, 3.111(6), 3.116(6) 是在 78°K 时形成的 (見 C. S. Barrett, *Acta Cryst.* **9**, 671 [1956])。

c. 铍 (Be) 的另一結構未詳的变体, 已有报导; 見 F. M. Jaeger and J. E. Zanzara, *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc.* **36**, 636 (1933)。

d. 在 500°C 时鈣 (Ca) 有第三种变体: Ca A₂, 3.877(8)。

e. 在 900°C 时另有变体 Ti A₂, 2.864(8)。

f. 在 1850°C 时另有变体 Cr, A₁, 2.61(12)。

g. 錳的复杂結構 A₁₂, A₁₃ 与 A₆ 将在本书中討論。錳在 1095°C 时为 Mn A₁, 2.731(12); 在 1134°C 时为 Mn A₂, 2.688(8)。

h. 铁在 916°C 时为 Fe A₁, 2.578(12), 在 1394°C 时为 Fe A₂, 2.539(8)。

晶体的结构³

Fe 26 A2 ^b 2.482(8)	Co 27 A1 2.506(12) A2 2.501(6) 2.507(6)	Ni 28 A1 2.492(12)	Cu 29 A1 2.556(12)	Zn 30 A3 2.665(6) 2.913(6)	Ga 31 A11 2.412(1) 2.712(2) 2.742(2) 2.801(3)	Ge 32 A4 2.450(4)
Rh 44 A3 2.650(6) 2.706(6)	Rh 45 A1 2.690(12)	Pd 46 A1 2.751(12)	Ag 47 A1 2.889(12)	Cd 48 A3 2.979(6) 3.293(6)	In 49 A6 3.251(4) 3.373(8)	Sn 50 A4 2.810(4) A5 3.022(4) 3.181(2)
Os 76 A3 2.675(6) 2.735(6)	Ir 77 A1 2.714(12)	Pt 78 A1 2.775(12)	Au 79 A1 2.884(12)	Hg 80 A10 3.000(6) 3.466(6) (-46°C)	Tl 81 A3 ^k 3.408(6) 3.457(6)	Pb 82 A1 3.500(12)
Pu 94 A1 ^o 3.285(12)						
Tb 65 A3 3.525(6) 3.601(6)	Dy 66 A3 3.503(6) 3.590(6)	Ho 67 A3 3.486(6) 3.577(6)	Er 68 A3 3.468(6) 3.589(6)	Tm 69 A3 3.447(6) 3.538(6)	Yb 70 A1 3.880(12)	Lu 71 A3 3.453(6) 3.503(6)

l. 在 248°C 时铈的 A3 变体为 Sr, A3, 4.32(6), 4.32(6); 在 614°C 时 A2 变体为 Sr, A2, 4.20(8).

j. 在 862°C 时另有变体 Zr, A2, 3.125(8).

k. 在 262°C 时另有变体 Tl, A2, 3.362(8).

l. 在 1450°C 时另有变体 Tb, A2, 3.56(8).

m. 在 805°C 时另有变体 U, A2, 3.058(8).

n. 在 600°C 时另有变体 Np A2 3.05(8), 外推至 20°C 时为 2.97(8). 在两种低温变体中, 每个原子在 2.20 至 2.72 埃处有四个最近邻原子, 其余的近邻原子则在 3.06 埃或更远处.

o. 表中的数据是由在 320°C 时的 A1 数值 3.279 埃结合为线膨胀系数: -21×10^{-6} 度⁻¹ (Pu 的 δ 变体是已知具有负膨胀系数的唯一金属), 计算出来的。铈的其他变体是在低于 117°C 时稳定的 α 型, 其结构未详; 在 117°C ~ 200°C 时的 β 型, 结构也未详; 在 200°C ~ 300°C 时的 γ 型, 为斜方面心结构, 在 235°C 时数据如下: 3.026(4), 3.159(2), 3.287(4); 在 475°C 以上时的 ϵ 型, 在 500°C 时的数据为 A2, 3.150(8).

p. 把 Ce 冷却, 可制备出高密度的变体 A1, 它在 80°K 时为 3.41(12) (见 A. F. Schuch and J. H. Sturdivant, *J. Chem. Phys.* 18, 145 [1950]); 另一个相类似的 A1 变体可通过加压制成。它在室温和 15,000 大气压时为 3.42(12) (见 A. W. Lawton and T.-Y. Tang, *Phys. Rev.* 76, 301 [1949]).

在上表的 25 个数值中, 就有 23 个数值是落在使十二个原子間最短距离完全相等的理論值 $2\sqrt{2}/\sqrt{3}=1.633$ 的附近, 相差在 4% 的範圍內; 只有鋅与鎳两种物质是例外, 这两种金属将在以下与几种其他金属一并討論, 这些金属的晶体結構, 可以当做由最紧密堆积的結構变形而来, 这样十二个最短的原子間距离中, 有一些被縮短, 同时另一些却是被拉长了。

立方与六方最紧密堆积結構, 在性质上的差別是很小的, 从表 11-2 中就可以看到: 在一些同时具有这两种結構作为同素异形体的金属結構中, 原子間距离是接近于相等的。

有少数金属晶体具有非等效原子的紧密堆积晶体結構。如鎳^[15]、鈾^[16]、鐳、鐳、鈾^[17]等的結構, 可以用如上节所述的 *chchch*... 的符号(双六方最紧密堆积)来描述。鈾^[18]具有 *hchchch*... 的三方結構。这里的每一种情况, 軸率与球体最紧密堆积的数值, 相差都在 1% 範圍內。

曾經发现, 有几种金属具有最紧密堆积晶体結構, 可是它們的具有 *h* 型环境与具有 *c* 型环境的层的堆迭順序或多或少是无規則的。鋰和鈉(但鉀、銣和銫則不是这样) 在冷却和进行冷加工时, 部分地轉变为有些堆积差錯(偶然杂有 *c* 层)的六方最紧密堆积結構^[19]。

在表 11-1 中所列出的金属半徑值是由具有最紧密堆积的金属得出的, 不过已将原子間距离的观察值(对于軸率略为不同于 1.633 的六方最紧密堆积, 則取二者的平均值), 換算成鍵数 $n=1$ 时的距离; 这个校正可由方程式 11-1 給出, 就金属价为 v 和配位数为 12 而言, 这个校正值为 $0.600 \log(v/12)$ 。

与最紧密堆积結構有关的金属結構 鋅与鎳的結晶結構均与六方最紧密堆积結構无异, 只是在六重軸方向上有些伸长, 其軸率分別为 1.856 与 1.886, 比球体最紧密堆积的数值約大 15%。因此, 每个原子与其在底面上的六个最近邻原子間接触的距离, 比起这个原子与三个在上一平面的原子、三个在下一平面的原子的其他六个值得注意的接触要小了一些。鋅的这两种原子間距离为

2.660 埃和 2.907 埃；鎢則为 2.973 埃与 3.287 埃。

从原子間距离的大小不同，可以得出結論：在这些金属中，在六方层内的原子間的鍵，比层与层間的原子間的鍵要强一些。这个結論为如下所述的晶体的一些性质所証实：晶体表現底面解理，比起底面方向来，在垂直于底面的方向上具有較大的压缩系数、热膨胀系数以及电阻。而且从 X 射綫反射强度的測定可以看出，原子在底面內振动的恢复力，大于离开底面的振动的恢复力。

汞的结构 (A10) 是和鋅与鎢的结构有密切关系的；加以它的结构是一种沿着立方体的一个三重軸方向压缩的立方最紧密堆积，因此在原子六方层間的距离比最紧密堆积结构的更为靠近。每个汞原子与在上一层的三个近邻原子之間，与在下一层的三个近邻原子之間的距离为 2.999 埃；而每个汞原子与在同一层的六个近邻原子間的距离，則稍大一些，为 3.463 埃。这样，和鋅与鎢相似，汞形成了六个强的鍵和六个弱些的鍵，但是在鍵的方向上它与其他两个同族元素是不一样的。

在假定这两种鍵的鍵軌道都是一样因而 $D(1)$ 也是一样的情况下，应用方程 11-1 可以得出这两种鍵的鍵数比。就鍵数 n' 与 n'' 及其相应的鍵长 D' 与 D'' 而言，可得出如下方程：

$$D'' - D' = 0.600 \log \left(\frac{n'}{n''} \right)$$

对于鋅来說，由上述的两种鍵长得 $n'/n'' = 2.58$ 。假定鋅的原子价为 4.56，則可算出 $n' = 0.55$ 与 $n'' = 0.21$ ， $R_1 = 1.252$ 埃，这个数值比表 11-1 中所給出的数值 (1.213 埃) 稍大一些。这个差异将在下节加以討論。

硒和碲；砷、銻和鉍；硅、鍺和灰錫的结构分別含有 2 个、3 个、4 个最近邻的排列。这些结构可以合理地解釋为：在每个原子与其最近邻原子之間生成了共价鍵。形成这些鍵的数目滿足元素的通常价数和八隅律的要求。Hume-Rothery⁽²⁰⁾ 曾經指出：这种最近邻原子的数目的順序，可以进一步向周期表的左方外推，从而导出如下的預期数值：镓、銻、鉍（也許还包括硼和鋁）是 5，鋅、鎢、汞

是6, 铜、银、金是7等等。这个规则并不是一般有效的, 但是由于它与锌、镉和汞的结构的一致性, 却是值得注意的。

镧具有四方结构(A6), 它可以看成是沿着一个四重轴稍为拉长的立方最紧密堆积, 每个原子有四个距离为3.242埃的近邻原子, 另有八个距离为3.370埃的近邻原子。锰有一种变体的结构和这种结构相类似, 所不同的是, 沿着立方体的一个四重轴压缩而不是拉长, 因而每个锰原子有八个距离为2.582埃的近邻原子, 另有四个距离为2.669埃的近邻原子。

立方体心排列 在立方体心排列(A2)中, 每个原子有八个距离为 $\frac{\sqrt{3}}{2} a_0$ 的近邻原子, 另有六个距离为 a 因而较大15%的近邻原子。如果原子价仅用于和八个最近邻原子成键的话, 则按方程11-1可得出, 配位数为8时的有效半径比配位数为12时的半径短0.053埃。但是, 同时具有A2结构和最紧密堆积变体的所有元素, 其所观察到的差值均小于0.053埃, 一般只是0.03埃到0.04埃; 这就支持了这样的看法, 即在这些金属的结构中, 每个原子与其近邻原子之间形成了八个强的键和六个弱些的键。Thewlis^[22] 曾经指出, 如果考虑到六个弱些的键, 并且假定金属价对于A2结构和最紧密堆积结构都是一样的话, 把原子间的距离都校正至室温情况, 则所观察到的这个差值和由方程11-1所预期的是相互符合的。表11-1中的一些单键半径是根据从A2晶体中的原子间距离的实验值, 应用方程11-1计算出来的。

从表11-2中可以看到, 碱金属、银、第五族金属和第六族金属, 均优先采用A2结构; 同样也观察到, 钛、锆、铁和铈也各有一种同素异形体采用A2结构。对金属元素选用A2结构的决定因素迄今尚不了解。

11-7 过渡金属的电子结构

多数对过渡金属进行的量子力学处理, 都曾作出电子填满或近乎填满3d壳层的假定。例如 Fuchs^[22] 与 Krutter^[23] 用量子力

学探讨铜金属时,认为它相当接近于 $3d^{10}4s$ 的电子构型,而且几乎完全由 $4s$ 电子(与 $4p$ 稍为杂化)起键合作用。就镍来说,由于每个镍原子具有 0.6 Bohr 磁子的磁矩,曾经认为在镍金属中,原子的电子构型接近于 $3d^{9.4}4s^{0.6}$; 就钴和铁来说,也认为在相应的电子构型中, $3d$ 壳层上也仅缺少 0.6 个电子左右。另一方面,上面提出的论点反映出,在这些金属元素的电子构型中,可能有若干个电子被跃升到较高的轨道上。铜的电子构型 $3d^8 4s 4p^2$ 相当于 5 价,而 $3d^7 4s 4p^3$ (这里没有金属轨道)则相当于 7 价;估计 5.56 这个金属价可能是由于这两种电子构型分别作出 72% 与 28% 的贡献的结果。对于原子价为 6 的铁原子来说,有两个未配对电子要分占不同的轨道,因而电子构型可以假定为 $3d^5 4s 4p^2$ 。

事实上,对有相当数量的电子跃升到高能级的构型不予考虑,是没有理由的。在图 11-8 中示出碳原子和铁原子的较低光谱能级。碳的三个最低能级相当于 $2s^2 2p^2$ 的电子构型,这种构型便是碳原子两价状态的基础。

在 4-2 节中曾经指出,相对于电子构型为 $2s^2 2p^2$ 的基态来说,电子构型 sp^3 具有高出 200 千卡/克分子的能量;这个电子构型便是碳原子四价状态的基础;根据量子力学计算,在甲烷分子中,这个构型对这个价态要作出 49% 左右的贡献。现在让我们讨论铁原子,它的光谱能级已经在图 11-8 中的右边示出了。它的基态 5D 是基于 $3d^6 4s^2$ 的电子构型的。第一激发态 5S 则是基于 $3d^7 4s$ 的电子构型的。另外一些相当低的状态(低于 100 千卡/克分子的)之中有基于 $3d^6 4s 4p$ 构型的 $^7D^0$ 与基于 d^8 构型的 3F 等。对能级进行分析指出,在电中性铁原子中, $4s$ 电子要比 $3d$ 电子稳定,能量约低 28 千卡/克分子;也比 $4p$ 电子稳定,能量约低 60 千卡/克分子。因此, $3d^5 4s 4p^2$ 的电子构型比基态 $3d^6 4s^2$ 的电子构型大约高出 92 千卡/克分子,而比 $3d^8$ 的电子构型只高出 36 千卡/克分子。从这个论点可以看出,正如图 11-8 中所示出的,铁原子从基态构型跃升到 $3d^5 4s 4p^2$ 的电子构型所需的升级能,只是碳原子跃升到相当于四价态的 $2s 2p^3$ 构型的一半左右;由此可以理解,铁原

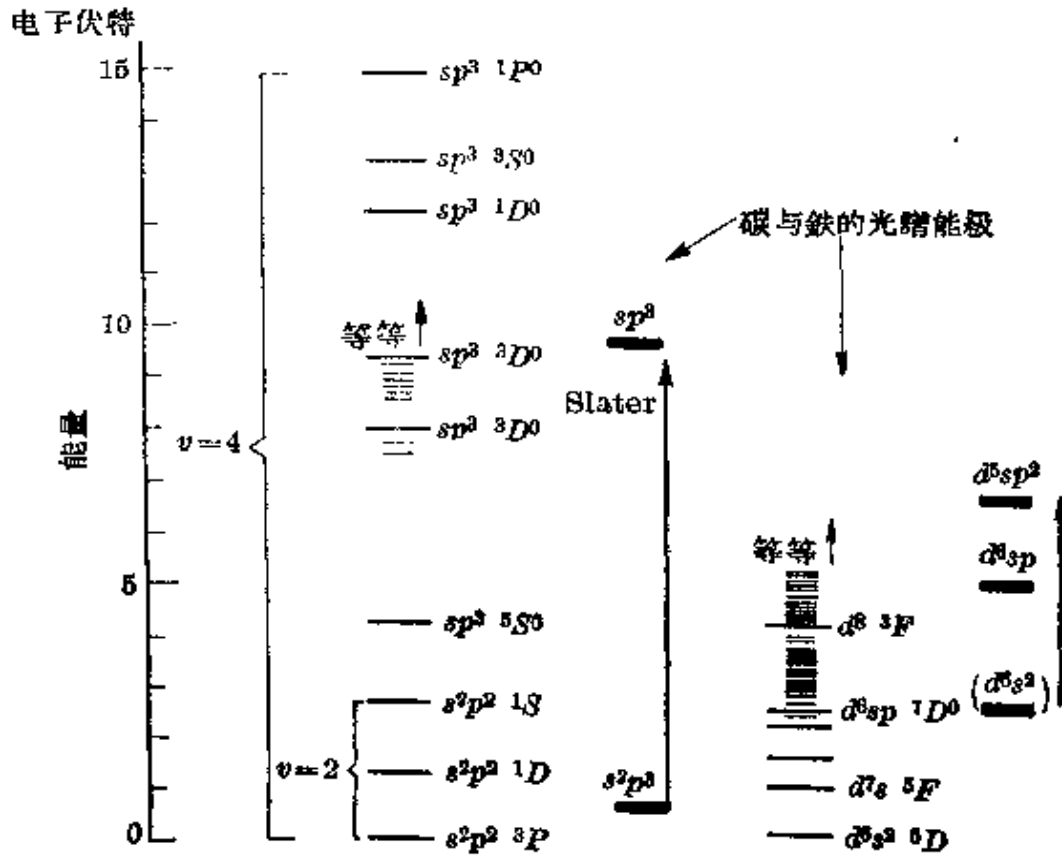


图 11-8 应用光谱方法测定的碳原子与铁原子的能级图
(在左方刻度所采用的单位为电子伏特)

子中的六个价电子的键能能够容易地影响这样的跃升。同时也可以看到，铁的升华热函 (97 千卡/克分子) 也大约为碳升华热函 (170 千卡/克分子) 的一半。

由此可见，我们假定的铁的金属价为 6 和由光谱得到的有关电中性铁原子的各个状态的知識是不相矛盾的。同样地，我们也可以看出，其他过渡金属具有较大的金属价 (例如铜为 5.56 价)，也是可以接受的，即使孤立原子在其最低状态下的电子构型形式上相当于较小的原子价 (例如铜的 $3d^{10}4s$ 电子构型是相当于一价的)。

我们可以这样说，碳的四价和铁的金属价 6 都是表示能够用来形成化学键的最大的电子数目，而不是平均的数目。因此由于某些考虑可能预料到会得出成键电子的数目，没有达到这样大的数值，就无足为奇了。在维里理论基础上建立的金属状态方程的

简单理论^[24]便是一个例子。在这个理论中,把从气态的金属离子与自由的价电子生成金属时的生成能作为一个参数,而根据实验值给出它的数值,这样计算出来的碱金属(1价)与碱土金属(2价)的压缩系数和实验值是十分符合的。对从钛到镍各个过渡金属进行同样的理论计算,如果假定每个原子中有3个价电子,而不是4个、5个或6个时,结果是符合的;就铜、银和金来说,假定为2.5个而不是4.5个时,结果也是好的。很有意思的是,对于碳(金刚石)来说,用2而不是用4才能得到符合。

11-8 金属半径和杂化键轨道

图 11-9 和图 11-10 示出第一与第二长周期以及第一最长周期的各元素的单键半径的数值。

这些序列中的数值递变,有一些特点值得讨论。首先,为什么自钾到镉单键半径迅速地减小,在其他元素序列中也有相应的减小情况呢?可以肯定这种减小不是单纯由于原子序增加的结果。

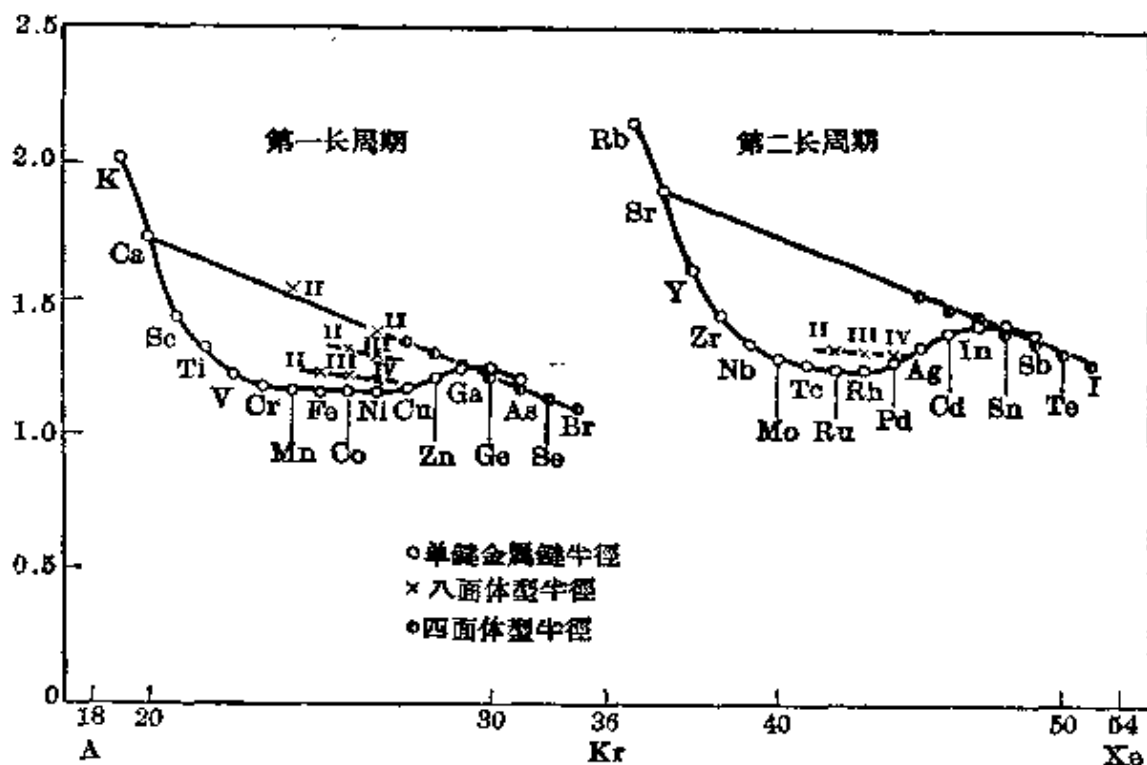


图 11-9 第一长周期与第二长周期元素的金属半径。图中也示出了它们的四面体型半径与八面体型半径

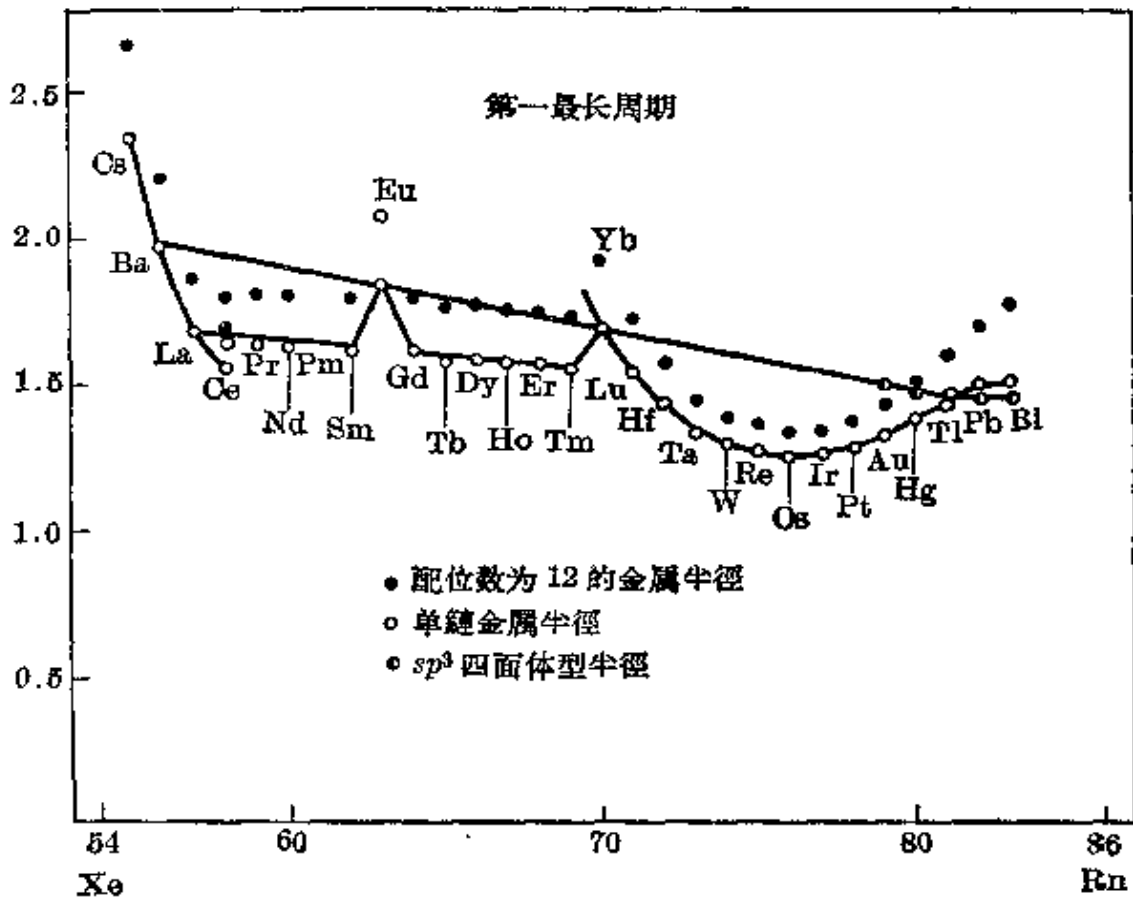


图 11-10 第一最长周期元素的金属半径

仅仅由于原子序的增加而没有键型改变，减小的程度要小得多。从图中的第一长周期元素可以看到，由钙的点到锺、砷等的四面体型单键半径（用三角形表示的）的点可以联成一条直线。所有的这些单键半径都是属于近似 sp^3 类型的键轨道；例如锰的那一点（四方型）表示在 MnS_2 （褐硫锰矿）中得到的正二价锰的半径，这种锰的磁性表明，它的五个 $3d$ 轨道被原子的电子所占据，只留下了 $4s$ 和 $4p$ 轨道用来成键。这条直线的斜度相当于原子序增加 1 时半径减小了 0.043 埃的数值。在第二长周期中，斜度有同样的数值（-0.043 埃）；在第一最长周期中，斜度则为 -0.030 埃，稍为小些，这条在图 11-10 中示出的直线通过钡、镧、铈和四面体型半径的各点。

因此我们认为，自钾到铈的半径的迅速减小，是由于成键轨道的性质所引起的。作者曾经指出^[25]，钾金属的键轨道中，主要具

有 s 性,也带有 26% 的 p 性;而且 p 性和 d 性的份量逐步增加,到铬便达 39% 的 d 性;以后一直顺着序列到镍, d 性大致持在 39% 或 40% 不变。

在图 11-9 中,用四方形示出的铁、钴和镍的八面体型半径,和图中同时标出的氧化价进行比较,可以看出上面的解释是合理的。较小的八面体型半径相当于 d^2sp^3 杂化轨道,其中含有 33% 的 d 性;而比这种半径大 0.10 左右的半径则相当于 dsp^3 的杂化轨道,其中含有 20% 的 d 性。显然可见,随着键轨道中 d 性的增大,单键半径迅速地减小;因而在金属轨道中,含有 40% 的 d 性是合理的。

镧系元素的单键半径(见图 11-10 中 La 到 Lu)表现出一些有趣的特点。它们的磁性^[20]要求大部分镧系元素的金属价为 3;但是其中有两个金属镱与镱则金属价只有 2。这一点在图 11-10 中示出的原子间距离清楚地反映出来。这两种金属的金属价 2 (而不是 3) 之所以稳定,可能是由于半满填或全满填 $4f$ 次壳层的特殊稳定性。

在图 11-10 上示出的铈的两个单键半径中较小的一个是属于这个金属的一种变体的;这是在考虑图 11-10 的基础上发动了这方面的研究所发现的结果^[27]。普通的密度较低的那种铈,价数相当于 3.2 左右,而新的高密度的变体则价数大约为 4。

可以看到,锰的行为是十分异乎寻常的。锰的结晶有三种变体,其中没有一种单纯含有从金属价为 6 所预期的的大小的原子的。 γ -锰是一种代表以立方最紧密堆积、稍微变形的四方结构,它的原子间距离相当于 $R(L12) = 1.306$ 埃。如果我们把锰的单价半径取为 1.171 埃,即介于铬与铁的数值之间的可靠内推数值,我们可以算出,在这种变体中锰的价数为 4.25。这就提示了,锰原子外层的 7 个电子中,有 3 个是占据着 $3d$ 轨道的原子的电子;另外 4 个电子是价电子。在更为复杂的锰变体 β -锰(在立方单元中含有 20 个原子)和 α -锰(在立方单元中含有 58 个原子),原子间距离清楚地指出,低价的四价锰和正常的六价锰都是存在的。在 β -锰中,含有两种从结晶学的角度来看非等效的原子,有 8 个是相当于

六价的, 12 个是相当于四价的; 在 α -錳中有四种非等效原子, 24 个六价原子是一种, 其余三种共有 34 个原子, 是相当于四价的。至今对四价状态的錳的稳定性, 尚无法提出解释。

关于过渡元素的单键半径, 作为对原子序与键轨道的杂化度的函数, 曾建立下列的一套经验方程^[28]:

铁族过渡元素:

$$R_1(p) = 1.855 - 0.043z$$

$$R_1(sp^3) = 1.825 - 0.043z$$

$$R_1(\delta, z) = 1.825 - 0.043z - (1.600 - 0.100z)\delta$$

(式中 z 为惰性气体壳层外的电子数; δ 为键轨道中 d 性的份量)

钪族过渡金属:

$$R_1(p) = 2.036 - 0.043z$$

$$R_1(sp^3) = 2.001 - 0.043z$$

$$R_1(\delta, z) = 2.001 - 0.043z - (1.627 - 0.100z)\delta$$

铂族过渡金属:

$$R_1(p) = 1.960 - 0.030z$$

$$R_1(sp^3) = 1.850 - 0.030z$$

$$R_1(\delta, z) = 1.850 - 0.030z - (1.276 - 0.070z)\delta$$

余电子原子(列于镍、钪、和铂之后的)的键轨道(p 、 sp^2 、 sp^3 , 加上些许 d 的贡献)的性质是原子价的函数。表 11-3 中列出了这些元素中相应于某些价数的单键半径的数值; 稍后将对这些数据的应用加以说明。

很值得注意的是, 键数常常近于成小整数之比, 特别是 $1/2$ 、 $1/3$ 、 $2/3$ 和 $1/4$ 经常出现, 这些键级可能具有特殊的稳定性; Rundle^[29] 曾着重指出半键 ($n=1/2$) 的重要性。

对锡的讨论可以用来说明这些数据的应用。在 11-4 节中曾经指出, 若把 D_1 取为 2.80 埃, 则应用方程 11-1 可以求出白锡中的原子价为 2.24。但是, 具有这个原子价的锡的 R_1 值不等于 1.40 埃; 从表 11-3 中可以看出, 应该取用一个稍为大些的数值, 约为 1.43 埃。用尝试法得出当有四个键的键长为 3.016 埃, 另有两

表 11-3 单键金属半径与原子价的依赖关系

Cu	Zn	Ga	Ge
(7)1.138	(6)1.176	(5)1.206	(4)1.223
(5)1.185	(4)1.229	(3)1.266	(2)1.253
(3)1.227	(2)1.309	(1)1.296	
(1)1.352			
Ag	Cd	In	Sn
(7)1.303	(6)1.343	(5)1.377	(4)1.399
(5)1.353	(4)1.400	(3)1.442	(2)1.434
(3)1.396	(2)1.485	(1)1.477	
(1)1.528			
Au	Hg	Tl	Pb
(7)1.303	(6)1.345	(5)1.387	(4)1.430
(5)1.351	(4)1.403	(3)1.460	(2)1.540
(3)1.393	(2)1.490	(1)1.570	
(1)1.520			

个键的键长为 3.175 埃时,可以通过表 11-3 所给出的数值进行线性内插求得 $R_1 = 1.423$ 埃作为相互一致的解。它的价数为 2.64,而键数分别为 0.52 与 0.28。

对铟和镉进行了类似的处理,导出了价数分别为 3.93 与 3.98。六个强键的键数分别为 0.48 与 0.51,六个弱键的键数分别为 0.18 与 0.15。

就所有这三种金属来说,强键的键数在计算的可靠范围内,都接近于 1/2 (汞的六个强键的键数也被发现为 0.48)。键数经常近于成小整数之比,可能这些比值是具有特殊的稳定性的。

11-9 金属互化物的键长

任何原子间距离已知的金属互化物,可以作为方程 11-1。配合表列单键金属半径应用的实例。碳化铁 Fe_3C 是一种具有一些有意义的特点的化合物。在它的斜方晶体中,铁原子是颇为合理地紧密堆积的,每个铁原子有十二个配位原子,平均距离为 2.62 埃,或者有十一个配位原子,平均距离为 2.58 埃。每个碳原子是

位于六个鐵原子所圍成的三角柱体的中心，Fe—C間的距离为2.01 埃。

从結構和半徑能够預計出 Fe—C間的距离。无疑地，碳是四价的，因此 Fe—C 鍵的鍵数必然是 $2/3$ 。鐵的半徑 1.167 埃和碳的半徑 0.772 埃之和是 1.939 埃，加上方程 11-1 的校正，我得出 Fe—C 距离的預計值 2.04 埃。这个数值和实验值 2.01 埃是合理地符合的。每个鐵原子和两个碳原子各形成一个鍵数为 $2/3$ 的鍵，用去了总价数 6 中的 $1\frac{1}{3}$ ，余下的 $4\frac{2}{3}$ 則用于 Fe—Fe 鍵。配位数为 12 与 11 的預計鍵数分别为 0.39 与 0.42，因而 Fe—Fe 距离預期为 2.58 埃与 2.56 埃，这些数值近似地等于相应的实验值 2.62 埃与 2.58 埃。这个結構可能有些張力，使得 Fe—C 鍵压缩了 0.03 埃，Fe—Fe 鍵伸长了 0.03 埃；另一种解釋是，鐵原子的鍵軌道在杂化中有了改变，因而鐵到碳的成鍵軌道增加了一定程度的 d 性，而使鐵的半徑减少了 0.03 埃，同时 Fe—Fe 鍵中的鍵軌道的 d 性則相应地减少了，造成这些鍵軌道半徑的相应增加。

考虑到化学鍵的作用，我們就能理解到为何碳化鐵在硬度和强度方面比单质鐵來說是增高了的。在碳化鐵中，按每个鐵原子計的体积比其在单质鐵中的体积只增大了百分之几；但是在这个体积內，包括碳原子的价电子在內，成鍵的数量增多了。我們可以把碳化鐵按每个鐵原子計的升华热与其在单质鐵中的升华热进行比較，来衡量鍵强的增大。碳的升华热比鐵高出 78% 左右，所以在 Fe_3C 中按每个鐵原子計的升华热比其在单质鐵中的升华热大 60% 左右。对于网状結構(碳化鐵就是呈这种結構)來說，它們的强度可以当做粗略地正比于物质在单位体积中的升华热；因此我們可以理解，为什么小量的碳会对鋼鐵的机械强度引起巨大的变化。

在碳化鐵中，碳原子虽然仍具有正常的四价，但是配位数已經增加到 6。这里值得注意的是，为了使一个原子的配位数增加到超过其共价的价数，这个原子不必另具一个額外的軌道，而只要圍

繞着它的原子具有多余的軌道就足够了。这时中心原子的价鍵可以圍繞着中心原子作为軸心在各个位置中进行共振。这种价鍵旋轉共振表現在碳化鉄中的碳原子上，也出現在許多化合物中的非金属和准金属原子上。

从这一方面来看，砷化鎳型的結構是特別有趣的。很多化合物如 NiAs 、 FeS 、 FeSb 与 AuSn 等，都是結晶成这样結構的（图 11-11）。試以 AuSn 作为一个例子来討論。在 AuSn 中，每个錫原子被位于三角柱頂点的六个金原子所包圍， Au-Sn 距离为 2.847 埃；反过来，每个金原子被位于压扁了的八面体頂点的六个錫原子所包圍，同时还有距离为 2.756 埃的两个金原子，它們位

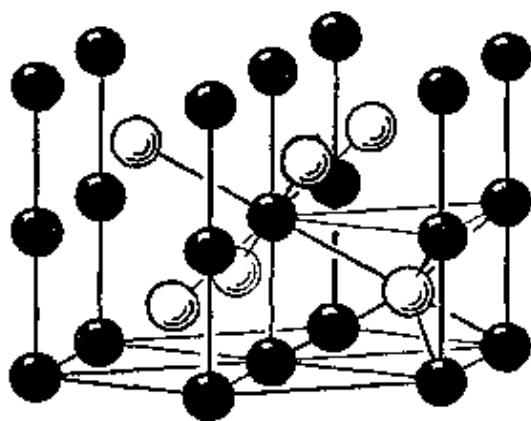


图 11-11 砷化鎳 (NiAs) 六方晶体中的原子排列。图中用黑球表示鎳原子，其周圍的砷原子成八面体型配位，配位数为 6，用白球表示砷原子，其周圍鎳原子按三角柱型排列配位，配位数也等于 6

于通过这个压扁八面体的两个大面中心的两个相反方向上的。錫原子是安排在六方最紧密堆积的位置上，但是軸率 c/a 的值为 1.278，而不是正常的 1.633。我們預計金的价数为 5.56，而对于錫來說，不是金属价的 2.56，便是共价的 4。 Au-Sn 的距离是比起取錫的价数为 2.56 时的預期值小得太多了，但是和取錫为 4 价时的預期值則符合得相当好。在采用这种价数的情况下， Au-Sn 鍵的鍵数为 $2/3$ ；这样取金的单鍵半徑为 1.338 埃，錫的单鍵半徑为 1.399 埃，可得出金与錫的原子間距离为 2.843 埃，这一数值几乎与实验值 2.847 埃完全一致。因此，錫原子是四价的，沒有金属軌道；它的四个价鍵在联結到配位金原子的六个位置間共振。这样的四个价鍵就用去了金的总价数 5.56 中的 4 个价。如果晶体的軸率保持住 1.633，則余下的金的 1.56 价就不能得到利用；但是，沿着 C 軸压缩，同时保持 Au-Sn 的距离不变，这样便可使沿着 C 軸排列的各个相邻金原子之間的距离，达到适当的小，以便于形成

Au—Au 键。这些键的预期键数为 0.78，因而 Au—Au 的距离预计为 2.741 埃，与实际观测到的距离 2.756 埃极其相近。这样，金属价和金属半径系统对原子间距离，包括沿着六重轴压缩所造成的晶体轴率的反常低值都能提供解释。

这些结构的其他方面也可以进行讨论。在碳化铁中，具有配位数 6 的碳原子，和位于围绕它的三角锥体顶点上的六个铁原子配位。但是铁原子的排列还提供了另一种可能性，即铁原子可能围绕碳原子作八面体型配位。人们要问，为什么配位为 6 的碳原子要采用三角柱体作为它的配位多面体；同样在 AuSn 中的锡原子也采用这种配位多面体。我们认为，AuSn 化合物所以要采用砷化镍型的结构，而不采用氯化钠型的结构，部分原因可能是，氯化钠型的结构不易产生畸变，不容易利用金原子中未与锡原子成键的剩余原子价来形成 Au—Au 键；但是虽有可能允许锡原子不采用砷化镍型结构，另改行采用八面体型或者其他类型的配位。看来具有配位数为 6 的四价原子，优先采用三角柱型结构，而不采取八面体型结构，很有可能是因为这样可使键角的张力减小。碳或四价锡的四个价键，当它们朝向正四面体的四个顶点取向时，稳定性最大。而在八面体型配位的情况下，在分配它们的四个价键时不可能不安排出 180° 的键角，键角张力当然就要很大。可是在三角柱型配位的情况下，最大的键角约为 135° ，而不是 180° ，因而键角张力就较小了。

11-10 基于简单基本结构的金属互化物的结构

许多金属互化物具有这样的结构，即含有的两种或两种以上的金属原子，按立方或六方最紧密堆积的位置作有序或无序的分布。基于立方最紧密堆积结构的，其中有如下一些化合物：AuCu、PtCu、AuCu₃、PdCu₃、PtCu₃、CaPb₃、CaTl₃、CaSn₃、CePb₃、CeSn₃、LaPb₃、LaSn₃、PrPb₃、PrSn₃。一般说，在这类化合物中，原子半径的差别是很小的。

PuAl₃ 的结构较为复杂^[30]。这种晶体是基于六方层按 *cch*

$och\ cch\dots$ 的顺序堆迭的, 每一层中含有的钷原子与铝原子成 1:3 之比。

在晶体结构基于立方体心(A2)结构的金属互化物中, 有如下一些二元化合物: CuPd、CuBe、CuZn、AgMg、FeAl、AgZn、AgCd、AuZn、AuCd、NiAl、NdAl、SrCd、SrHg、BaCd、BaHg、LaCd 等, 这些都具有氯化铯型结构。在这些晶体中, 每一个原子具有 8 个种类不相同的最近邻原子, 它们位于立方体的顶点上。而在另一种基于 A2(B32) 型结构的晶体, 例如 NaTl、LiZn、LiCd、LiGa、LiIn、NaIn、LiAl 等晶体, 则每个原子具有四个种类相同的最近邻原子, 另有四个种类不相同的最近邻原子。其他与 A2 结构有关的化合物有: LaMg₃、CeMg₃、PrMg₃、Fe₃Al、Fe₃Si、Cu₂AlMn、Cu₃Al、Cu₅Sn 和 γ -合金等, 这些将在下面进行讨论。

11-11 二十面体型结构

刚性球体、能够与其他半径相同的刚性球体相接触的最大数目为 12。在立方和六方最紧密堆积结构中所看到的相应配位多面体, 具有 8 个三角形的面和六个四方的面。

比其周围球体小到 10% 之多的中心球体仍有可能保持配位数 12, 这时 12 个球体排列在具有 20 个三角形面的正二十面体的顶点上(图 10-1)。

有许多已知的金属互化物结构, 是含有围绕较小原子的二十面体型配位的。一般说, 这些结构是复杂的, 每个立方结构单元中含有 20、52、58、162、184 或者更多的原子。许多晶体是属于立方晶系的。正二十面体具有 12 个五重对称轴、20 个三重轴和 30 个二重轴; 晶体中不可能保留五重轴, 其他一些对称轴却是可以保留的(立方晶体最多只能具有 4 个三重轴)。

MoAl₁₂、WAl₁₂ 和 (Mn, Cr) Al₁₂ 的晶体结构是一种简单的二十面体型结构^[31]。这种结构以立方体心晶格为基础, 在每一个晶格点上都有一个近似于正二十面体的原子集团, 它是由十二个铝原子包围一个较小的中心原子构成的(图 11-12)。

$MgCu_2$ 与许多其他化合物表现出立方面心结构。在这种由图 11-13 示出的结构中，每个铜原子被六个镁原子和六个铜原子所形成的二十面体所包围。铜与镁的半径比(当配位数为 12 时)为 0.80，因而中心原子(铜)的半径与包围原子(镁与铜)的平均半径之比正好相当于二十面体的稳定性所要求的。

由图 11-13 中可以看到，较大的镁原子的配位数为 16 (12 个铜与 4 个镁)。比起在单质中的配位数 12 来说，镁的这种配位数的增加加上铜采用二十面体型配位的情况，引起了这个化合物的体积的缩小(相对于单质而言)，其体积缩小为 6.7%。其部分原因可能是由于电子迁移(参看 11-12 节);但在一般的二十面体型结构中一般地发现了相类似的体积缩小的现象。

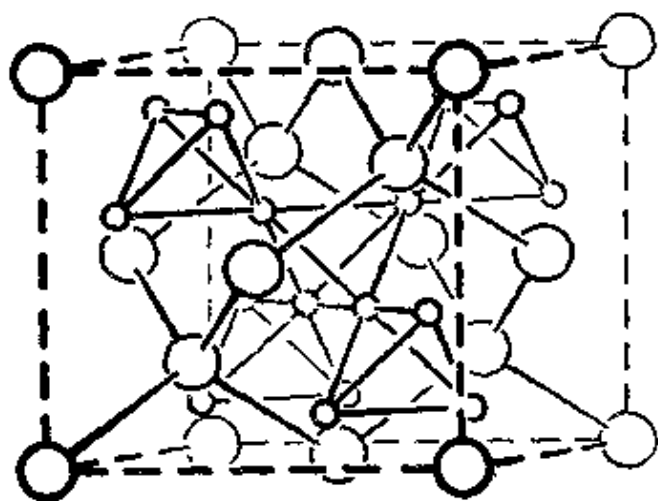


图 11-13 在 $MgCu_2$ 立方晶体中的原子排列(立方面心结构)

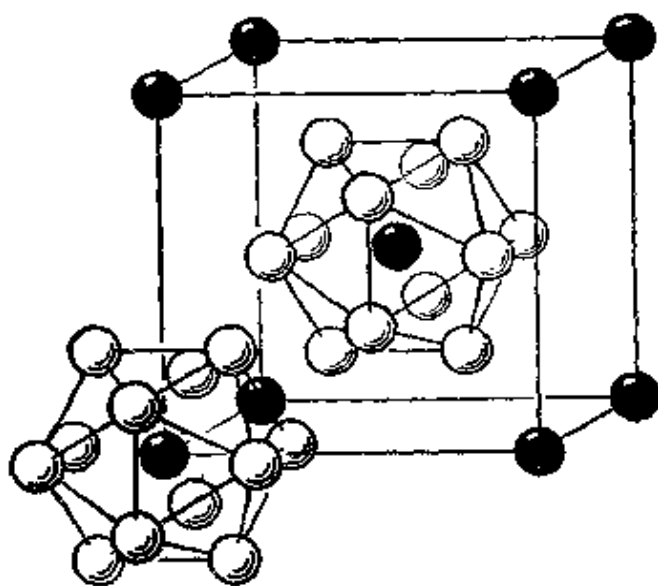


图 11-12 在 $MoAl_{12}$ 立方晶体中的原子排列，在立方单元的中心和每个顶点上都有一个铝原子，它被位于二十面体顶点上的十二个铝原子所包围

根据文献报导，锰元素有四种同素异形体，其中有两种是二十面体型的。同素异形体 β -锰属于立方晶系，每个立方单元含有 20 个锰原子； α -锰也属于立方晶系，每个立方单元含有 58 个原子。在这两种结构中，都有一类原子有效半径比另一类的

小, 这些較小的原子表现二十面体型配位: 这类的原子在 β -錳的结构单元的 20 个原子中有 8 个, 在 α -錳的结构单元的 58 个原子中有 24 个。那类較大原子的配位数, 在 β -錳中为 14, 在 α -錳中为 13 与 16。从有效半徑来估計, 較小的原子的金属价数接近于 6, 較大的錳原子則接近于为 4.5。

Basinski 与 Christian^[32] 又报导了錳的其他两种同素异形体, 其一属于 A1 型结构, 在 1100° 至 1130°C 时稳定, 另外一种属于 A2 型结构, 在 1130° 至 1240°C 时稳定。校正到室温时的晶格常数相当于 $R(L12)$ 等于 1.30 埃左右。还有另一种同素异形体, 是通过淬火得到的, 它被认定为 A6 型的结构, 有 8 个距离为 2.582 埃的键, 另有 4 个距离为 2.669 埃的键, 相当于 $R(L12) = 1.306$ 埃。在这三种变体中, 計算出来的錳原子价为 4.5; 因此, 可以认为, 这些錳原子是和 α -錳与 β -錳中的較大的原子相类似的。

截至目前为止, 对于金属价这样小的錳, 尙未能提出一个滿意的理論。

化合物 $\text{Mg}_{34}\text{Al}_{24}$ 具有 α -錳型的晶体结构, 另外还有許多化合物 (Ag_3Al , Cu_5Si) 具有 β -錳型结构, 其中不同种类的原子随意地分布在两类的原子位置上。

化合物 $\text{Mg}_{32}(\text{ZnAl})_{49}$ 的结构是已知结构中的最复杂的结构之一。在它的结构单元立方体中含有 162 个原子。这种结构是基于由較大的原子包圍着較小的原子形成二十面体型配位的结构^[33]。二十面体具有这样的特点, 即四个邻接原子的集团只能占据四面体的頂点; 而且, 在由三个邻接原子形成的每一个三角形的中心正上方附近, 有第四个原子。因此, 要在里面配位多面体的三角形面的面中心向外离开一些的位置上放上原子, 就可以砌成具有二十面体型堆积的结构。二十面体型结构的几何性质是, 从中心原子到 12 个配位原子間的距离, 比这些配位原子相互間的距离小 5%。由此可見, 为了保持往二十面体上繼續堆积, 就要求这些繼續扎結上去的圓球形原子, 其平均大小要一直繼續增大。把較小的原子 (如鋅和鋁) 只作为里面的球体, 把較大的原子 (如錳原

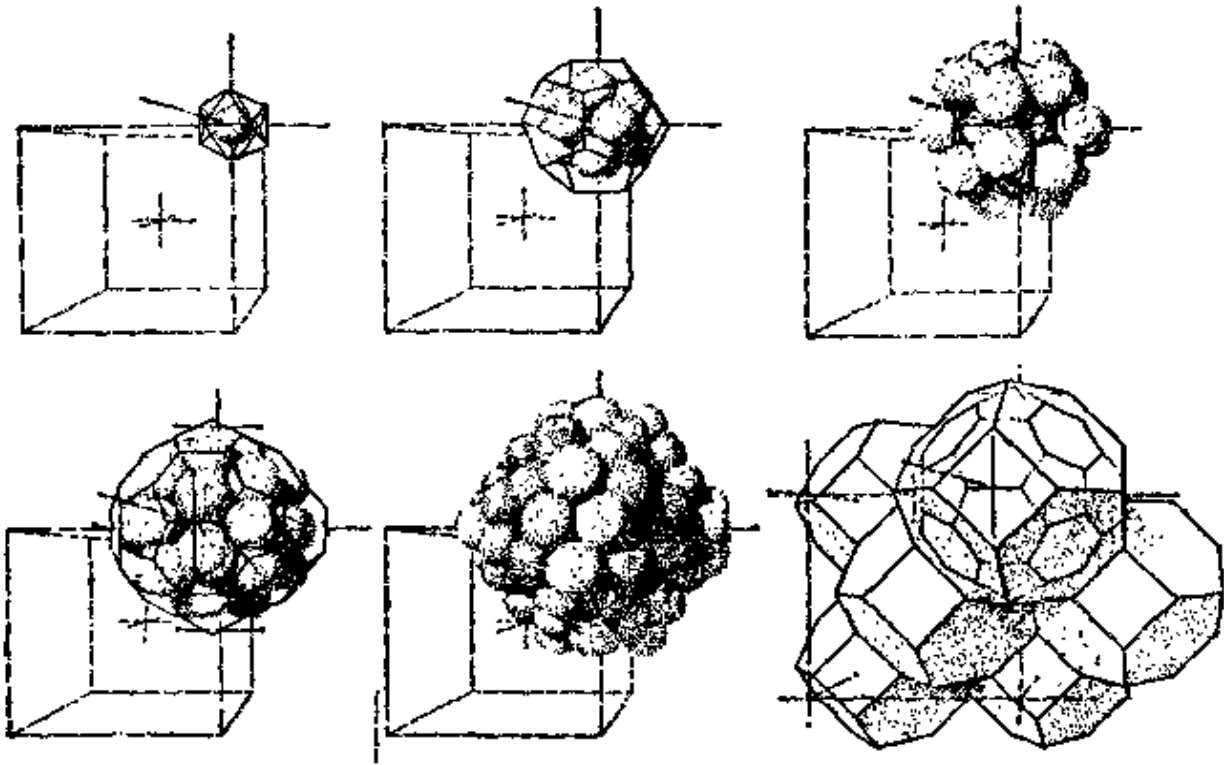


图 11-14 $Mg_{32}(Zn, Al)_{49}$ 立方晶体中的原子排列示意图。六个图的排列次序是上行从左至右,接着下行从左至右。它们示出了如下的基本情况: 1. 中心的一个原子,被位于近乎正二十面体的顶点上的 12 个原子所包围; 2. 这个由 13 个原子组成的二十面体型基团被位于五角十二面体顶点上的 20 个原子所包围; 3. 这个 33 个原子的集合体被位于二十面体顶点上的 12 个原子所包围; 4. 最外一层是由位于截角二十面体顶点上的 60 个原子加上位于这个多面体的 12 个六角形面中心的正外方的 12 个原子所构成; 5. 包围着里面 45 个原子集合体的外层 72 个原子的堆积示意图; 6. 整个晶体的结构,这里这些位于体心立方晶格的晶格点上的集合体与近邻集合体共有外层的 72 个原子

子)安排作为外面的一部分球体,就可达到这种增大的要求。

它的结构是基于立方体心晶格的。位于每个晶格点上的是一个小的原子 (Zn, Al), 它被 12 个原子形成的二十面体所包围(图 11-14)。这个原子集团又被位于五角形十二面体顶点的 20 个原子所包围, 每个这样的原子直接地位于二十面体的每个面中心之正外方。其次的 12 个原子位于十二面体的五边形面心的外方, 12 个五角面的中心之上; 这样就形成了 45 个原子的集合体, 其外层的 32 个原子是位于菱形三十面体的顶点上。再外一层是由 60 个原子所组成, 每个原子直接地位于形成菱形三十面体的 30 个菱形

面之半的三角形的中心之上。換句話說,这 60 个原子是位于具有 20 个六边形面与 12 个五边形面的截角二十面体的頂点上。最后在 20 个六边形面中的 12 个中心的正外方再放上 12 个原子。这样,就形成了如图 11-14 所示的非常大的集合体,这样的集合体又堆聚起来,堆聚的方式是它們的 72 个外层原子中的每一个为两个相邻接的集合体所共有。因此,每个晶格点分攤到外层 72 个原子中的 36 个,再加上集合体内层的 45 个原子,每个晶格点就总计有 81 个原子,因而每个立方体心单元中就共有 162 个原子了。其中較小的原子(Al, Zn)都是二十面体型配位的;而較大的原子(Mg)的配位数則为 14、15 或 16。

11-12 γ -合金; Brillouin 多面体

Hume-Rothery 在 1926 年曾經指出⁽³⁴⁾,某些在結構方面密切相关而在化学組成方面却似乎毫不相关的金属互化物, 可以作为价电子数和原子数具有同样比值的物质来考虑。譬如 Cu—Zn, Cu—Al 和 Cu—Sn 合金体系的 β 相, 都是具有基于 A2 排列的結構的, 它們的化学組成十分符合于 CuZn 、 Cu_3Al 与 Cu_5Sn 等化学式。如果把銅看成 1 价的、鋅是 2 价的、鋁是 3 价的、錫是四价的, 可以看到这些化合物的价电子数和原子数的比值为 $3/2$:

$$\text{CuZn}: (1+2)/2 = 3/2$$

$$\text{Cu}_3\text{Al}: (3+3)/4 = 3/2$$

$$\text{Cu}_5\text{Sn}: (5+4)/6 = 3/2$$

可以列入这一类的其他合金还有: CuBe 、 AgZn 、 AgCd 、 AgMg 、 AuZn 和 Ag_3Al 。

γ -合金提供了更为显著的例子, 主要的典型合金如 Cu_5Zn_8 、 Cu_9Al_4 、 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ 与 $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ 。还有許多其他合金系相应相的也是已知的, 它們的理想組成为: Cu_5Cd_8 、 Ag_5Zn_8 、 Ag_5Cd_8 、 Au_5Zn_8 、 Ag_9Al_4 、 Cu_9Ga_4 、 $\text{As}_{31}\text{Sn}_8$ 、 $\text{Co}_5\text{Zn}_{31}$ 、 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ 、 $\text{Rb}_5\text{Zn}_{21}$ 、 $\text{Pd}_5\text{Zn}_{21}$ 、 $\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$ 等等; 这些体系中有一些 γ 相显示出化学組成在理想值的附近有一个很大的变化范围。这些晶体属于立方晶系, 每个立方

結構單元中含有52个原子(对 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ 來說,則有 $27 \times 52 = 1404$ 个原子,相当于把 a_0 的数值增加到三倍)。这种結構也是二十面体型結構。以 A2 型体心結構为基础,取一个立方单元,边长为 A2 单位边长的三倍,因此含有 $3^3 \times 2 = 54$ 个原子,从其中移去 2 个原子,并少量地移动其他原子,便可以得到这个結構。根据上述的不同的化学組成,不同种类的原子按不同的方式分布在这种結構的原子位置上。

对于 γ 合金來說,它的价电子数与原子数的比值采取奇怪的数值 21/13:

$$\text{Cu}_5\text{Zn}_8: (5 + 16) / 13 = 21 / 13$$

$$\text{Cu}_9\text{Al}_4: (9 + 12) / 13 = 21 / 13$$

$$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8: (31 + 32) / 39 = 21 / 13$$

$$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}: (0 + 42) / 26 = 21 / 13$$

值得指出的是,为了使比值 21/13 的数值保持不变,需要把 Fe、Co、Ni、Rh、Pd 和 Pt 的价电子数作为零計算。

似乎很有可能 Hume-Rothery 規則可以解釋为由于价电子的能量受到它在晶格中衍射所微扰的結果。可以計算出在体积 V 中自由电子的能量(动能)分布。在每个相空間体积 h^3 中有一个量子化状态(軌道);每个軌道可以被自旋相反的两个电子所占据。因此,能量不大于 E 的电子数目 $n = 16 \sqrt{2} \pi m^{3/2} E^{3/2} / 3 h^3$ 。Brillouin^[35]曾經指出,当一个电子具有这样的波长($\lambda = h / \sqrt{2mE}$)和波向以致能允許从一个重要的結晶学平面(一个对电子有很大的散射能力的平面)上产生 Bragg 反射时,这种能量分布就受到了微扰。微扰具有这样的一种性质,能使能量恰好等于或小于相应的实现 Bragg 反射的能量的那些电子得到稳定,具有較大能量的电子反而要丧失稳定性。因此,金属的电子数恰好等于 Brillouin 微扰所要求的相应数目时,可以期望这种金属具有特殊的稳定性。这个电子数目正比于在倒易空間中产生微扰的結晶学平面相应的多面体(Brillouin 多面体)的体积^[36]。

Jones 曾經指出^[37],在 γ -合金中,最重要的 Brillouin 多面体

(由 {330} 和 {411} 型結晶学平面所包圍的), 是每 13 个原子含有 22.5 个价电子; 他还提出, 由于 Brillouin 多面体的形状所决定的某些效应, 会使这个数目降低到每 13 个原子含有 21 个电子, 这样就解释了 γ -合金的稳定性。

这种看法忽略了通常的原子价和本章所提出的金属价之間的差别。例如对于 Cu_7Zn_6 的化合物来說, 由表 11-1 給出的銅的原子价为 5.56、鋅为 4.56, 由此算出每 13 个原子含有 64.28 个价电子; 而 Cu_9Ga_4 、 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ 等等也具有同样的比例值。

事实上, 这些晶体还有另一种重要的 Brillouin 多面体^[38], 它是由另一种强反射的 {600} 与 {442} 型結晶学平面所包圍的; 它的体积为每 13 个原子含有 63.90 个电子, 十分近似地等于由表 11-1 中示出的金属价所算出的数值。63.90 这样一个数目恰好相当于銅为 5.53 价、鋅为 4.53 价等等; 这价数符合的程度和那些列于表內的由鉄磁金属的饱和磁矩所测定的在这些实验测定的可靠范围內。已經发现, 在 β -錳及其他某些物质的情况下, Brillouin 多面体和表 11-1 所示出的金属价 (或在上述結構中所給出的价数) 之間也有类似的符合情况。

11-13 金属互化物中的电子迁移

从原子間距离的考虑表明, 許多原子間化合物中都发生了电子从一种元素的原子迁移到另一种元素的原子的现象; 而且从电子的丢失或获得所引起的化学价的改变以及不同种类原子間化学鍵的部分离子性和原子爭取实现电中性的趋势等情况来看, 迁移的电子数目是合理的^[39]。

我們可以把原子分为三类: 缺电子原子(电子不足), 余电子原子(电子过剩)和缓冲原子。增加电子可以使原子的化合价提高的原子, 称为缺电子原子; 缺电子元素包括每个短周期的头三个元素和每个长周期的头五个元素, 如表 11-4 中所示。这些元素的原子(在不带电荷的状态时)的鍵轨道在数目上多于价电子, 因此这些原子可以接受一个电子, 这样, 化合价便可以增加一个单位。减少

一个电子后可以使其化合价增加的原子,称为余电子原子。对于金属互化物来说,余电子元素包括每个短周期的最后三个元素(在惰性气体之前)和每个长周期的最后七个元素。在这些元素的原子中,价电子的数目多于键轨道的数目;因此,只要从占据键轨道的一对电子中去掉一个电子因而在这个键轨道上只留下一个电子时,则这些原子的化合价就可以增加一个单位。缓冲原子则是那些无论减少或增加电子都不影响化合价的原子。对于金属互化物而言,Cr、Mn、Fe、Co、Ni等五个元素以及另外两个长周期中的同族元素,都是缓冲元素;在这些原子中,减少一个非成键的 d 电子,或是增加一个电子到非成键的未填满 d 分壳层时,其金属价均不会改变(Cr、Mo、W只是在增加电子时,才算缓冲电子)。

在表11-4中碳和硅放在单独一个分类中。碳原子具有稳定的化学价4;不论是增加一个电子或是减少一个电子,都会引起碳原子化学价的降低。硅原子也具有稳定的化学价4,不过在某些情况下,它会利用外层轨道($3d$ 、 $4s$ 、 $4p$)通过电子迁移来增加它的化学价。在硅合金中,这个效应不如在缺电子原子的化合物中那样重要。

表 11-4 按电子数目改变对金属价的影响进行的原子分类

缺电子原子					具有稳定化学价的原子					余电子原子						
Li	Be	B			C					N	O	F				
Na	Mg	Al			Si					P	S	Cl				
缓冲原子																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr ^a	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo ^a	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Ce ^b													
		Lu	Hf	Ta	W ^a	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

^a. 这三种原子能够在接受电子时不改变化学价,但在给出电子时则不是如此。

^b. 稀土金属可能有些缓冲能力。

让我们研究一下,在金属互化物AB中,一个电子从B原子迁移到A原子时使金属互化物稳定的各种方式。

首先,如果 A 是缺电子原子, B 是余电子原子;或者 A 是缺电子原子,而 B 是缓冲原子;或者 A 是缓冲原子,而 B 是余电子原子,则当电子从 B 原子迁移到 A 原子时,一定发生价键数目的增加,而使稳定性相应地增大。

其次,按照电中性原理(8-2节),如果电子的迁移引起了原子上电荷的减少,那么将会导致稳定性的增大。设 B 的负电性比 A 强,则 A 与 B 之间的共价键会具有一定的离子性,因而给 A 以正电荷,而给 B 以负电荷。如果有一个电子从 B 迁移到 A,使原子的电荷减小,则这一物质也就会得到稳定。有趣的是,这种效应意味着电子迁移到正电性较大(金属性较强)的原子,那就是说与电解质溶液中离子形成时所发生的电子迁移方向相反。

这两种稳定效应,通常是同时起作用的,因为电负性是沿着缺电子元素、缓冲电子元素、余电子元素等的顺序增加的。这两种效应对由缺电子元素和余电子元素生成的化合物的影响,比对由这两类元素中的任何一类与缓冲电子元素生成的化合物的影响,表现得更为强烈。因此可以预期,在一些化合物(如 NaZn_{13}) 中的电子迁移特别重要,在另一些化合物(如 Ag_3Co_2 与 $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$) 中电子迁移的重要性较小,而对如 Na_2K 、 FeCr 、 Cu_5Zn_8 等的一些化合物中,则电子迁移没有什么意义。

在一些特殊情况下,即使是同属于一类型的两种金属的化合物中,也能发生电子迁移。为着这个目的可能起作用的稳定因素包括满填 Brillouin 区,通过增加多重性(即接近于半满填)或通过分壳层的满填来稳定部分满填了的分壳层,以及通过键数的改变来减轻由于原子间距离比值上的几何限制所造成的张力等。

化合物 AlP 可以作为一个简单的例子。它具有闪锌矿型的结构,其中每一个原子被四个不相同原子的四面体所包围。铝是一种缺电子原子,具有正常的三价单键半径为 1.248 埃;磷是一种余电子原子,也具有正常的三价(由于 5 个电子占据四个轨道的结果),它的单键半径为 1.10 埃。由此计算出的 Al-P 的单键长度为 2.31 埃(已经包括电负性校正,参见 7-2 节),而化合价为 3、键

数 n 为 $3/4$ 时的键长为 2.38 埃。实验所观测到的键长为 2.35 埃，大约位于上面两个数值之间。这个数值相当于键数 0.86，这表明有 0.44 个电子由磷迁移到铝，使每种原子的化学价增大到 3.44。磷和铝的电负性差值为 0.6，相当于键中含有 9% 的离子性；因此，电子迁移和中和掉由于键的部分离子性所产生的原子电荷所要求的是近乎相等的。

我们再以显眼的紫合金 Al_2Au 作为另一个例子来进行讨论；它具有萤石型的结构， $a_0 = 5.99$ 埃。每个金原子有 8 个配位的铝原子距离为 2.59 埃。如果金的金属价保持通常的 5.56 价时，则 8 个 $\text{Au}-\text{Al}$ 键的键数为 0.70，其相应的校正值 $-0.600 \log n = 0.093$ ，加上金的单键半径 1.342 埃与铝的单键半径 1.248 埃，另外加电负性的校正值，将得出预计的 $\text{Au}-\text{Al}$ 键长为 2.665 埃。这个数值比实验值大的多，因而应该否定上面假定的价数。如果假定金的价数为 6.60，则相应的半径（见表 11-3）为 1.313 埃，加上键数 $n = 0.82$ 的相应校正值 0.051 埃，则可得出 $\text{Au}-\text{Al}$ 的键长为 2.574 埃。

电中性的金原子（没有金属轨道）是可以达到 6.60 价的。然而，

1. 0.5 个电子；
 4 个；为
 軌
 的

有 1.19 个电子迁移到两个铝原子上去。

上面提出的这一种结构，可以对这个化合物具有非常高的熔点 (1060°C) 和巨大的生成热^[40] 提供解释。Coffinberry 与 Hultgren^[41] 指出，从 Au-Al 合金的性质表明，在金原子与铝原子之间有着一种异乎寻常的强吸引力在起作用。

在电子迁移比较不重要的化合物中，我们可以取 PtSn_2 作为一个实例来进行讨论。 PtSn_2 也具有萤石型的结构， $a_0 = 6.41$ 埃。铂的正常金属价为 6，锡为 4，从而能够以形成 $n = 3/4$ 的 Pt-Sn 键和 $n = 1/6$ 的 Sn-Sn 键。由此预期的 Pt-Sn 键长为 2.770 埃，比实验观测的键长 2.78 埃仅略小一些。预计的 $n = 1/6$ 的 Sn-Sn 键长为 3.27 埃，比实验观测的 3.205 埃则又略大一些；因此反映出小量的张力。可以预期，这种张力会引起 Pt-Sn 键的伸长与 Sn-Sn 键的缩短，而且这些变形将与它们的总键强 6 与 1 成反比，由此将会得出键长为 2.78 埃与 3.21 埃，这就和实验值十分吻合了。

在余电子元素和缓冲原子元素与碱和碱土金属生成的合金中，电子迁移特别重要。由单质生成这些合金时，能观察到它们的体积有大量的缩小。这个结果的部分原因，是由于化学价增加所要求的原子间距离的键数修正；另一部分原因，是由于缺电子原子的单键半径随着化学价增加所引起的减小。因此，虽然钠在配位数为 12 时的正常半径 1.896 埃是大于铅的半径 1.746 埃，但是当钠原子替换了纯铅中四分之一的铅原子来形成 NaPb_3 相时，反而引起了体积的缩小，键长从 3.492 埃缩短到 3.446 埃。这种缩小的原因，一部分可以解释为电负性的修正，另一部分原因是由于电子迁移，大约有稍小于 1 个电子被迁移到钠原子上去。在其他许多碱金属与碱土金属的金属互化物中，原子间距离也同样地表明，电子迁移可达到使化学价增加一个单位左右的程度。

11-14 金属与硼、碳和氮之间的化合物

金属与硼、碳和氮的某些化合物的结构，可以简单地描述为金

屬原子按最緊密堆積或者其他一些簡單結構排列；而在金屬原子的晶格空隙間放進了許多小的非金屬原子的一種結構^[42]。具有纖維鈣型結構的 AlN 就可以用這種方式描述，鋁原子按六方最緊密堆積排列，氮原子則位於四面體型的位置上；在這樣的晶体中，可以看成氮原子與它的四個鄰位鋁原子之間存在着共價鍵。在具有氯化鈉型結構的 ScN、TiN、ZrN、VN、NbN、TiC、ZrC、VC、NbC 和 TaC 等晶体中，金屬原子按立方最緊密堆積排列，氮或碳原子則位於八面體型位置上。由於這些第二周期元素的原子最多只能生成四個共價鍵，就有可能圍繞着每個輕原子的六個金屬原子的八面體型配位，正是共價鍵在這六個位置上的共振。Fe₄N 的結構在性質上是相類似的；其中鐵原子是按立方最緊密堆積排列，而氮原子則處在六個鐵原子圍成的八面體的中心〔立方單元：4Fe 在 (000)、 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ 、 $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ 、 $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 的位置上；N 則在 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 的位置上〕。

在這些化合物中，鍵長正和預期的一樣，這可以用具有氯化鈉型排列的典型化合物 VN 作為例子來闡明。這裡每個鈦原子有 6 個距離為 2.06 埃的鄰位氮原子和 12 個距離為 2.92 埃的鄰鈦原子。按五價鈦與三價氮計算出來的鍵長分別為 2.03 埃與 2.92 埃。在這個晶体中，氮原子保留它的未共享電子對，且保持 3 價，而在另外一些晶体中（例如在前一節中討論的與 AlP 相類似的 AlN 晶体中），發生了電子遷移而引起化學價的增加。

碳化鐵 Fe₃C 具有一種很有趣的結構，這裡六個鐵原子圍繞着碳原子作八面體型與三角柱體型兩種排列（見 *Strukturbericht*（“結構報告”），II，第 33 頁）。而硼化鐵 FeB（見 *Strukturbericht*（“結構報告”）III，第 12 頁）則是鐵原子圍繞着硼原子成三角柱型排列的結構，Fe—B 鍵長約為 2.15 埃，近似地等於共價半徑之和。不過，每個硼原子又在距離為 1.77 埃處有兩個硼原子與它靠近，因此在這樣的結構中也出現有 B—B 共價鍵。

形成 B—B 鍵的過程在硼化鋁 AlB₂ 中又進了一步；這裡硼化

鋁具有一种十分简单的六方结构,由硼原子的六方层(与石墨中的碳原子层相类似的)构成,鋁原子则位于这些层与层之间的空隙中(图 11-15)。B—B 的键长是 1.73 埃,相当于 $n=0.66$,也就是说,每个硼原子用两个价电子来形成 B—B 键,它是三分之二的键。

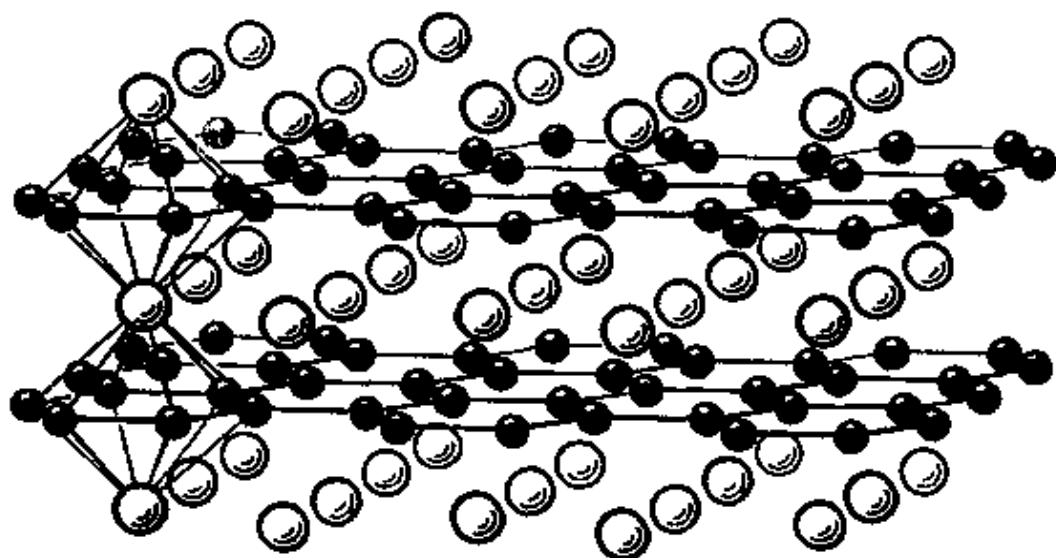


图 11-15 硼化鋁 AlB_2 六方晶体的结构。小黑球代表硼原子,它们形成与石墨中碳原子层相类似的六方层。大白球代表鋁原子

硼化物 UB_{12} 也具有一个很有趣的结构^[43],它和 10-6 节中所讨论的结构有关系。它是立方面心的, $a_0=7.473$ 埃,每一个立方单元中含有 4 个 UB_{12} 。其中 B_{12} 基团具有立方八面体的结构。每个铀原子被 24 个硼原子所包围,它们围成了一个具有六个正方形面和八个六边形面的规则多面体。每个硼原子有五个距离为 1.76 埃的近邻硼原子和 2 个邻位距离为 2.79 埃的近邻铀原子。

11-15 含有金属-金属键的分子和晶体

几十年来人们就已经知道,在亚汞离子 Hg_2^{++} 以及在一些例如氯化亚汞 $Cl-Hg-Hg-Cl$ 的分子中,存在着汞-汞键。但是一直到最近,还没有报导过含有金属-金属键的分子的其他实例。现在却已知道许多这样的例子。

通过 $K_3W_2O_7$ 结构的测定^[44],发现了络离子 $[W_2O]^{---}$ 是

具有这样的结构；它是由两个共面的 WCl_6 八面体构成的，其中 Cl 为非共用原子的 $W-Cl$ 键长是 2.40 埃，Cl 为共用原子的则是 2.48 埃。钨原子是比较接近于共有的平面，稍为离开周围氯离子所构成的平面。 $W-W$ 间的距离为 2.409 埃，短于金属钨中的距离，而近似地等于钨原子间生成双键的预期值 2.40 埃。每个钨原子除了与氯原子成键的价电子以外另有三个价电子。钨-钨键可以描述为在 $\ddot{W}-\ddot{W}$ 、 $\dot{W}-W$ 、 $W=\ddot{W}$ 、 $W=W$ 等结构之间共振。

虽然 $K_8W_2O_9$ 是抗磁性的；与其极相类似的化合物 $K_3Cr_2O_7$ 却是顺磁性的，磁化率相当于每个铬原子含有三个未配对电子。在 $[Cr_2O_7]^{2-}$ 离子中，两个铬原子相距 3.12 埃^[45]，相当于键数 0.05（即是说，不存在 $Cr-Cr$ 键）。

在六甲基二铅 $Pb_2(CH_3)_6$ 中，也发现了两个铅原子之间的化学键^[46]。 $Pb-Pb$ 键长是 2.88 ± 0.03 埃， $Pb-O$ 键长是 2.25 ± 0.06 埃，都接近于按铅的四面体型半径计算的预期值。当然，这种化合物，是和六甲基乙烷以及硅、锆、锡的相应的化合物极相类似的。

Magnéli^[47] 报导过的二氧化钼与二氧化钨晶体的结构，指明了其中含有金属原子之间的化学键。这些晶体具有畸变的金红石型结构，每个金属原子被由氧原子构成的八面体所包围。离开理想结构的变形把两个钼或钨原子挤得十分靠近，形成一对距离为 2.48 埃的原子，而两个八面体的共有棱边则相应地被大大地拉长了。由原子间距离计算出的键数为 1.47，这就意味着每个四价的钼或钨原子尽量利用剩余的两个价电子来与另一个钼或钨原子生成双键。从金属原子与氧原子间的距离估计，大约有 4 个共价键在六个位置上共振，因而钼或钨原子的总价数近似地等于 6。已经发现， VO_2 也具有相类似的畸变金红石型结构^[48]， $V-V$ 间的距离是 2.68 埃。但是，在相应的辉钼矿 MoS_2 与辉钨矿 WS_2 两种晶体中，金属原子之间的距离是很大的，因此它们之间只能有很弱的键；对于每个金属原子所形成的六个价键来说， $Mo-Mo$ 或

W-W 键数只有 0.12。不过,这些化合物具有和石墨相类似的黑色与金属光泽,反映出金属原子间仍然存在着相当大的相互作用。

已经知道的,在许多基本上为非金属的晶体中,金属原子间相互接近的距离,达到键数具有相当大的分数值很大的地步;而且无疑地,这些晶体的许多物理与光学的性质,基本上取决于这种接近的程度。譬如,含铁的氧化物的颜色似乎与铁原子之间的距离有关:在准板钛矿 Fe_2TiO_5 与赤铁矿 Fe_2O_3 中,铁-铁距离为 2.88 埃,是呈红色的;而在水合氧化铁(例如纤铁矿、针铁矿、褐铁矿、黄针铁矿)中,颜色就稍为淡些。方黄铜矿 CuFe_2S_3 中含有许多成对的铁-硫四面体,它们的铁-铁间距离近似地等于 2.5 埃,相当于键数 0.3。研究过这个晶体的 Buerger^[49] 曾经指出,铁原子这样靠近的程度可能与这种铁的硫化矿物具有异常的铁磁性有关。

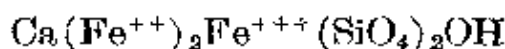
水合醋酸铜 $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构表明,成对的铜原子相距仅有 2.64 埃^[50],这个距离相当于键数 $n=0.33$ 。这个物质呈现出反常的磁性,曾经被解释为有弱键形成^[51]。在好几种含有 Ni、Pd 以及其他金属原子的晶体中,也报导过与此相类似的化学键。

近年来,染料和其他复杂的有机分子的颜色理论有了很好的发展;对于这些化合物的颜色,已有相当好的认识。但是,关于无机络合物的颜色方面,要发展一个系统化或相互关联的理论,却没有什么进步。有一组物质呈现出特别显著的颜色。这就是含有同一种元素在两种不同价态中的物质。多年来就已经认识到,这种化合物有着反常地又深又强的颜色。例如,在浓的盐酸溶液中,亚铜和氯离子的络合物是无色的(正如氯化亚铜本身一样);二价铜和氯离子的络合物则是绿色的。但是,如果把一价铜与二价铜的两种溶液混合之后,就得出具有强烈褐色或甚至黑色的溶液;显然,这是由于络合物中同时含有一价铜与二价铜的结果。与此类似的情况是三价的氯化铈与五价的氯化铈都是无色的,但是两者的混合物却是深褐色或黑色的。Elliott^[52] 曾用 X 射线研究了黑

色晶体 $(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_6$ 的结构,发现它的结构与氯锡酸钾的结构没有什么不同;而且,这种晶体是抗磁性的,因而这里的络合物不可能是 $[\text{SbCl}_6]^{--}$ (因为 $[\text{SbCl}_6]^-$ 含有奇数的电子,必须是顺磁性的),而只能是交替的 $[\text{SbCl}_6]^{---}$ 与 $[\text{SbCl}_6]^-$ 。同样地,氯化金亚金铯 $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$ 晶体的颜色也是深黑色的。

这个现象的另一个实例是,在化学实验室中用碱来沉淀含有亚铁离子的溶液的时候。氢氧化亚铁是白色,氢氧化铁是棕色。当亚铁溶液被沉淀时,初期是白色的沉淀物立即被大气中的氧气所部分地氧化,生成了氢氧化铁亚铁,它的颜色是黑色的(当沉淀分得很细散时是深绿色的)。

几年前, Sterling Hendricks 曾经对作者指出,普通的黑云母所以呈深黑色,是因为其中的铁以亚铁与高铁两种氧化态出现。黑电气石也是经常同时含有高铁与亚铁两种氧化态的铁。另一种具有黑色斑纹的强黑色矿物是黑柱石,它的组成是



钼蓝与钨蓝呈很强的深蓝色,它们的化学式分别为 $\text{MoO}_{2.5-3}$ 与 $\text{WO}_{2.5-3}$ 。钨青铜也含有处于中间氧化态的钨;它们的化学式介于 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_9$ 两个极根式之间。许多金属氧化物,如 Fe_3O_4 、 U_3O_8 和 Pr_4O_{11} 等,也可能由于这个现象而呈现黑色。

在二氯化钼 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ 的溶液,以及 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8](\text{OH})_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 、

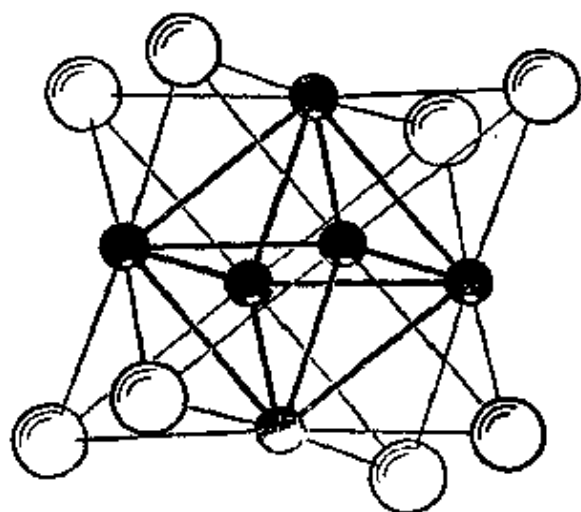


图 11-16 络离子 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ 的结构

$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等晶体中⁽⁵³⁾,都发现有 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ 离子,它的结构如图 11-16 所示。这里每个钼原子用它的六个价电子中的二个电子与氯原子成键,而其余的四个价电子则是沿着 Mo_6 八面体的棱边形成 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 单键。 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键长为 2.63 埃,接近于金属导出的

≈ 3.02 埃, 这样的数值大约比单键键长大 0.6 埃或 0.5 埃。分子中不存在联桥的羰基。每个金属原子的其他五个八面体位置被位于从金属原子伸出的直线上的羰基所占据。两个八面体被扭转成交错的构型。这里分子的两半只通过金属-金属键联接在一起; 在这种类型的结构中, 上述两个结构是最早可靠地肯定下来的。

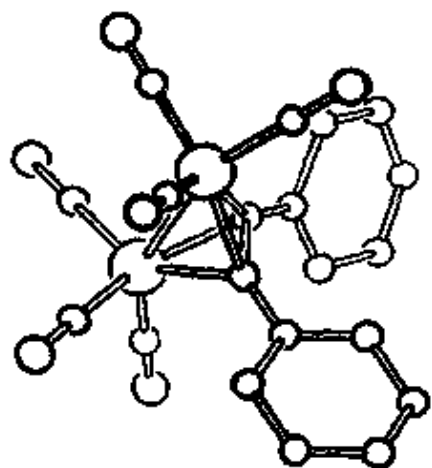


图 11-19 六羰基化二苯乙炔合二钴 $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 的分子结构。大的圆球代表钴原子, 小的圆球代表碳原子, 中等大小的圆球代表氧原子

观察到的抗磁性和这样的结构是一致的。

曾经有人对六羰基化二苯乙炔合二钴的分子进行过 X 射线的研究^[57], 得出如图 11-19 所示的结构。这里每个钴原子朝着畸变八面体的六个顶点生成了六个键; 乙炔中的两个碳原子各形成了四个单键, 其中三个是在居中的四面体上(一个和乙炔的另一个碳原子成键, 另两个和两个钴原子成键)。所有的键长都是合理的, 在四面体上的那些

键长是: $\text{C}-\text{C}=1.46$ 埃, $\text{Co}-\text{C}=1.95 \pm 0.06$ 埃, $\text{Co}-\text{Co}=2.47$ 埃。如果把 $\text{Co}-\text{CO}$ 键当成双键(它们的键长为 1.75 ± 0.05 埃), 则每个钴原子的所有九个键轨道和所有的九个价电子都用来生成化学键。

我们可以预期, 在今后十年中, 人们将会发现更多的物质含有起重大作用的金属-金属键。

11-16 硫化矿物的结构

硫化矿物的结构大都是建立在硫原子与其他原子之间的共价键的基础上的。在某些矿物中, 这些键是在各个不同位置上共振; 而在另一些矿物中, 还含有金属-金属键, 因而使矿物具有金属的一些性质, 特别是金属的光泽。

硫化锌的两种普通晶型闪锌矿与纤维锌矿具有四面体型的结

构^[58],这已经在图7-5与图7-6中示出了。纯的硫化锌是无色的。但是硫化锌矿物通常是黄色、褐色或甚至黑色的,这可能是晶体缺陷或杂质所引起的。它的光泽不是金属光泽,而是类似松香或钻石的光泽。

方铅矿PbS是具有金属光泽矿物的一个实例。它的原子有序地按氯化钠型结构排列。每个铅原子有6个距离为2.96埃的近邻硫原子,另外还有12个距离为4.19埃的近邻铅原子。按照铅的金属单键半径推算,得出它们的键数分别为0.23与0.10。因此,每个铅原子与硫原子总共形成1.38个共价键,而与其他铅原子总共形成1.20个共价键,因而铅的总价数为2.58。矿物的金属光泽可能要归因于铅-铅键。

硫锰矿MnS具有与此相同的原子排列。它的光泽不是金属光泽,而是黯淡的。Mn-S键长为2.61埃,指出了锰原子是具有如7-9节所述的⁶S型结构。

纤维状合成物二硫化硅SiS₂的结构^[59]在图11-20中示出。硫化物和氧化物之间的不同,可以由M-S键具有较M-O键小的离子性来解释,这个结构便是一个例子。在第十三章将要指出,在二氧化硅中,由于硅原子正电荷的排斥作用,使得SiO₄四面体相互共棱或共面的结构,要比仅仅共用顶点时的结构不稳定一些。另一方面,在SiS₂中, SiS₄四面体共用了棱边,联成了长链状的结构。这里Si-S键长为2.16埃,和单键的计算值2.17埃相一致,说明这个键基本上没有双键性。假定这个键没有双键性,则由电负性差可以计算出硅原子所带的电荷为+0.44。由于这个电荷的排斥作用,引起了SiS₄四面体的畸变,因而共用的棱边略短于非共用的棱边(共用的为3.32埃;非共用的为3.56埃和3.70埃)。

许多硫化矿物具有与闪锌矿型和纤维锌矿型结构密切相关的结构,黄铜矿就是一个例子(图11-21)。它的结构是闪锌矿的一种四方超结构^[60],其中铜和铁原子位于闪锌矿型结构中的锌原子位置上。

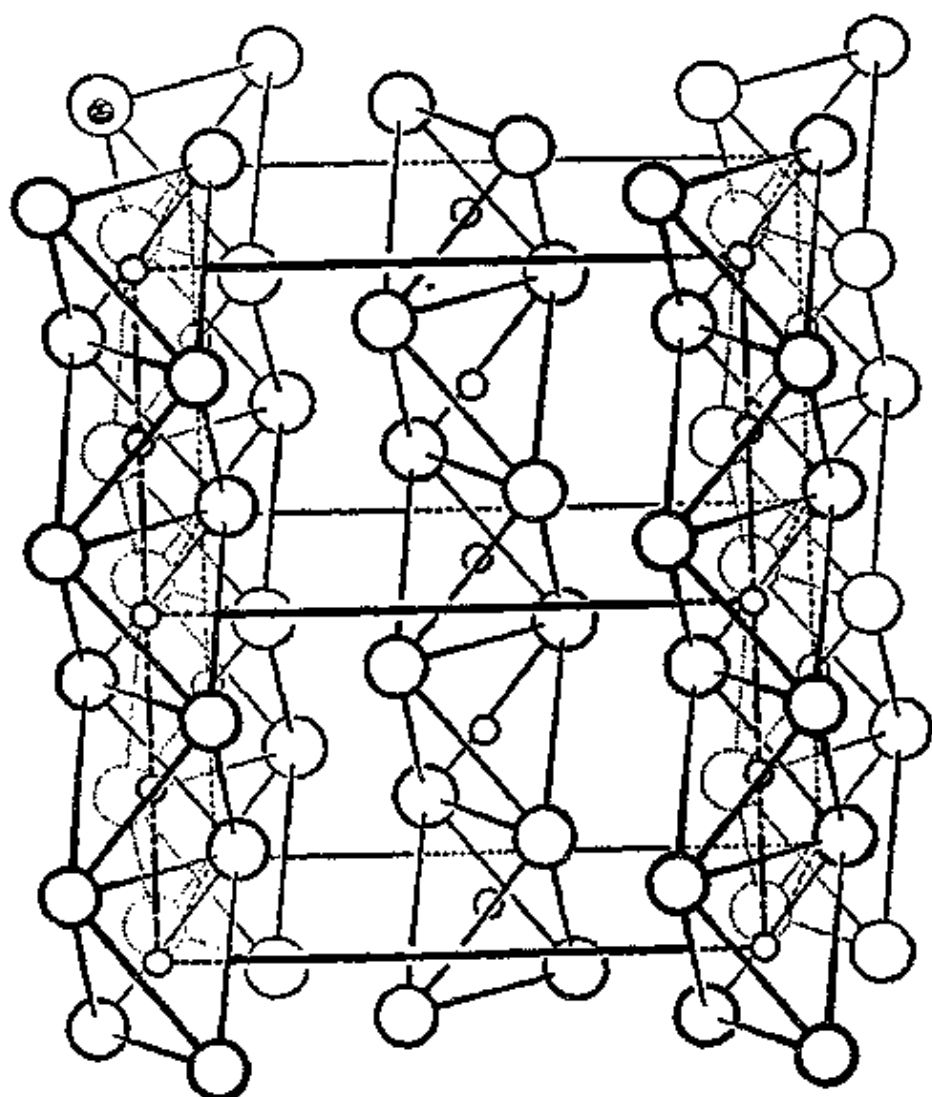


图 11-20 SiS_2 的晶体结构。小圆球代表硅原子，大圆球代表硫原子
[取自 *Strukturbericht* (“结构报告”)]

硫砷铜矿 Cu_3AsS_4 具有纤维锌矿型排列的超结构^[61]，硫原子位于纤维锌矿中的硫原子位置上。铜和砷原子则有规则地置换了纤维锌矿中的锌原子，从而形成分立的 AsS_4 基团(图 11-22)。实验得到的 $\text{As}-\text{S}$ 键长为 2.22 埃，与单键的计算值 2.22 埃(由共价键半径加上电负性差校正后得出的)恰好一致。 $\text{Cu}-\text{S}$ 键长为 2.32 埃，大约相当于键数 0.7(铜的相应单键半径是 1.23 埃)。在其他的硫化铜矿物中，也找到了差不多一样长的 $\text{Cu}-\text{S}$ 键长。铜-硫键仅有少量离子性，由此可以推论得出，铜原子所带的电荷是负的，或许接近于 -1。

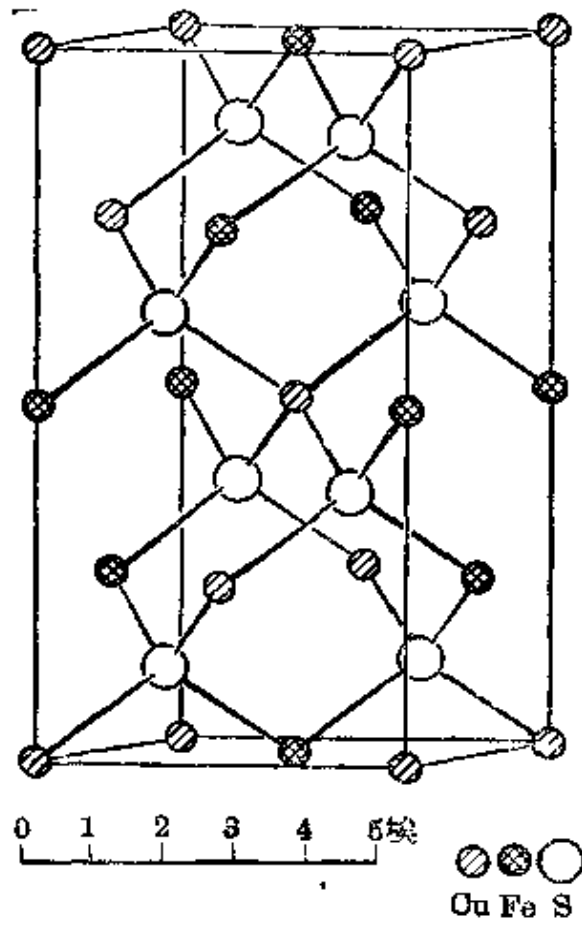


图 11-21 四方黄铜矿 CuFeS_2 的晶体结构

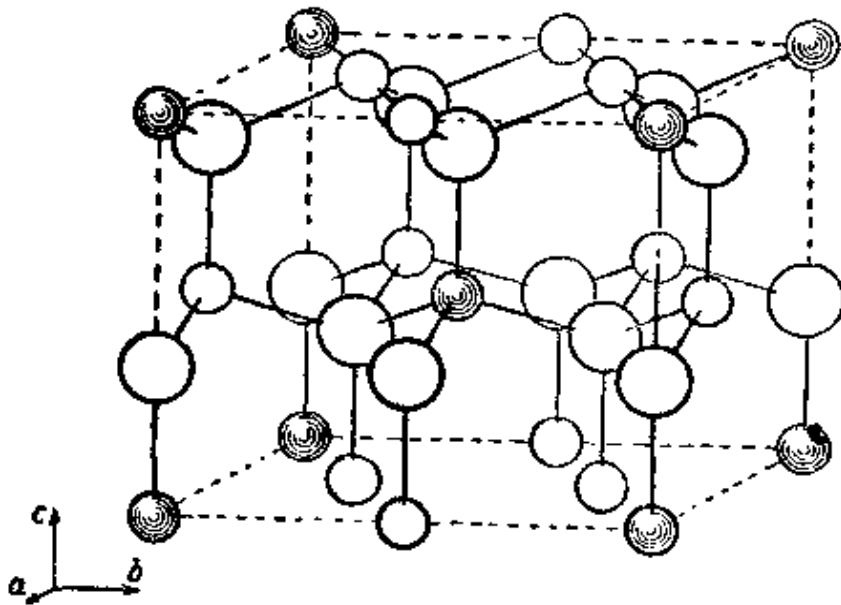


图 11-22 砷铜矿 Cu_3AsS_4 斜方晶体的结构。图中大圆球代表硫原子，空白的小圆球代表铜原子，实心的小圆球代表砷原子。这种结构是纤锌矿型结构的超结构

硫釩銅礦 Cu_3VS_4 已經發現具有一種意外的結構⁽¹²⁾。這個晶體屬於立方晶系，在每個立方單元中有一個 Cu_3VS_4 ，邊長 $a_0 = 5.37$ 埃。由此曾經估計過，這種結構會是閃鋅礦型結構的超結構，相當於一個邊長 a_0 為 5.41 埃的立方單元中有 4 個 ZnS 的結構。事實上，四個硫原子和三個銅原子佔據了結構（圖 11-23）中的相應位置，使得每個硫原子，和位於近似正四面體頂點上的三個銅原子成鍵；但是釩原子却不是位於四面體的第四個頂點上，而是在與這個頂點相反方向的位置上。V—S 鍵長為 2.19 埃，等於單鍵的數值；而 Cu—S 鍵長是 2.29 埃，相當於鍵數 0.7。

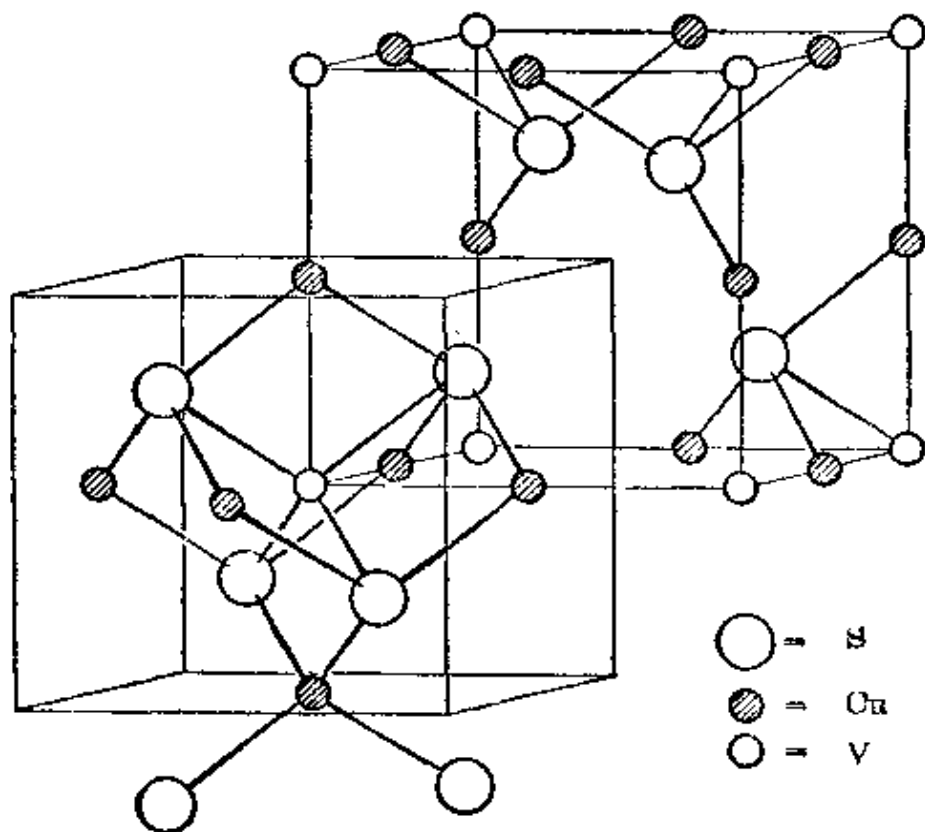


圖 11-23 立方硫釩銅礦 Cu_3VS_4 的晶體結構

鍵角 V—S—Cu 的角度為 $70^\circ 32'$ ，而不是閃鋅礦型結構超結構中的四面體角；選用這樣的結構，是出乎意外的。這很可能是因為在這種以及其他的硫化礦物中，硫原子被描述為具有一對未共享電子對和三個價鍵的 $:\text{S}^+ \leftarrow$ 。在硫釩銅礦中，硫原子和釩原子生成一個鍵，另外的二個價鍵則在硫和三個銅原子之間的位置上

共振。那个未共享电子对则伸入晶体结构中相当于闪锌矿型结构中第四个金属原子位置的空位。硫的键轨道可能有足够大的 d 性和 f 性, 可以允许采用这样的键角而不致出现多大的张力。

金属-金属键的形成也能够使这个结构获得稳定作用。每个钒原子有六个距离为 2.68 埃的邻近的铜原子, 相当于键数 0.3。因此, 每个钒原子和四个邻近硫原子形成四个单键, 又与六个邻近的铜原子形成了六个三分之一键。从余电子的铜原子上迁移出一个电子到缺电子原子中去 (见 11-13 节)。这些键所含有的离子性分量 ($V-S$ 键为 18%, $Cu-S$ 键为 9%, $V-Cu$ 键为 3%), 使得各个原子的电荷从原来的钒为 -1 、铜为 -1 、硫为 $+1$ 的数值改变成钒为 -0.22 、铜为 -0.78 、硫是 $+0.64$ 的数值。

黝铜矿是一种稍为复杂一些的结构。黝铜矿和淡黝铜矿 (砷黝铜矿) 的组成, 分别地近似于化学式 $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$ 与 $Cu_{10}Fe_2As_4S_{13}$; 它的结构^[63]和闪锌矿的结构密切相关, 在图 11-24

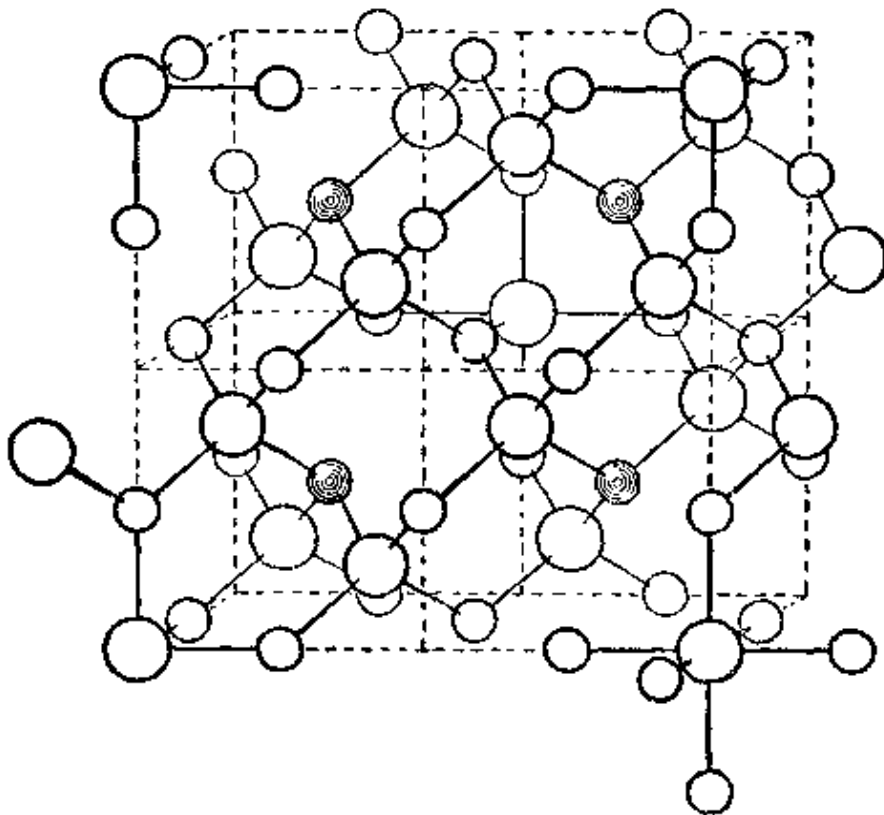


图 11-24 淡黝铜矿立方结构单元的前半部示意图。大圆球代表硫原子, 空白的小圆球代表铜原子, 有暗影的小圆球代表砷原子。图中示出相邻原子间的键。必须注意, 这里有两种类型的铜原子与两种类型的硫原子

中示出。在一个含有 32 个 ZnS 的大的立方单元 (在淡黝銅矿中 $a_0 = 10.19$ 埃) 中, 8 个 Zn 原子为砷或銻原子所替換, 其余的 24 个被銅原子所替換 (鋅和鉄显然不規則地替換銅; 化学式中必須有两个正二价的原子)。硫原子仅仅占据了 32 个閃鋅矿型位置中的 24 个, 使得 As 和 Sb 的配位数为 3; 除此之外, 还有两个硫原子, 則位于 (000) 和 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 的位置上, 各被六个銅原子所包围, 形成八面体构型。每个砷原子有一对未共享电子对, 并且和硫原子形成三个鍵 (鍵长为 2.21 埃)。晶体中有两种銅原子, 第一种銅原子的配位数为 4, 它們各与硫原子形成四个鍵, 鍵数大約为 0.75 (鍵长为 2.28 埃); 另一种銅原子的配位数为 3, 它們各与硫原子形成两个单鍵 (鍵长为 2.23 埃) 和一个稍为弱些的鍵 (鍵长为 2.29 埃, 鍵数为 0.7)。

許多其他硫化矿物的結構也已經进行了測定, 其中大多数与本书所闡述的結構原理很好地符合。但是, 其中也有一些結構, 具有奇怪的特点, 这些特点至今尚不可能归納到現有結構化学系統中去^[64], 一般說来, 它們为什么要采用某一种結構, 而不采用另一种結構, 原因至今尚不清楚。硫化矿物的全面結構理論仍有待于建立。

参考文献和注

[1] H. A. Lorentz, *The Theory of Electrons* (“电子理論”), Teubner, Leipzig, 1916.

[2] W. Pauli, Jr. *Z. Physik* **41**, 81 (1927).

[3] A. Sommerfeld, W. V. Houston and C. Eckart, *Z. Physik* **47**, 1 (1928); J. Frenkel, *ibid.* 819; W. V. Houston, *ibid.* **48**, 449 (1928); F. Bloch, *ibid.* **52**, 555 (1928); 等等。总结性討論和其他的参考文献, 見 A. Sommerfeld and N. H. Frank, *Rev. Mod. Phys.* **3**, 1 (1931); J. C. Slater, *Rev. Mod. Phys.* **6**, 209 (1934); N. F. Mott and H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (“金属与合金性质的理論”) (Clarendon Press, Oxford, 1936); A. H. Wilson, *The Theory of Metals* (“金属理論”) (Cambridge Univ. Press, 1936); H. Frohlich, *Elektronentheorie der Metalle* (“金属理論”) (J. Springer, Berlin, 1936).

- [4] L. Pauling, *Phys. Rev.* **54**, 899 (1938).
- [5] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **39**, 551 (1953).
- [6] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [7] Pauling, *Phys. Rev.* **54**, 899 (1938).
- [8] L. Pauling, *Nature* **161**, 1019 (1948).
- [9] L. Pauling, *Proc. Roy. Soc. London*, **A196**, 343 (1949).
- [10] W. Barlow, *Nature* **29**, 186, 205, 404 (1883); *Z. Krist.* **23**, 1 (1894); **29**, 443 (1898); 在 Barlow 的第一篇論文中, 提出了五种高度对称的結構, 即氯化鈉、氯化鉍、砷化鎳等类型排列以及立方与六方最紧密堆积。L. Sohncke (*Nature* **29**, 383 (1883)) 对他的选择的任意性提出了批評, 同时指出碱卤化合物 (例如 NaCl) 不可能具有氯化鈉型的排列, 因为这样的排列并未显示出分立的分子; Lord Kelvin (*Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, **16**, 693 [1889]), 在研討球体的堆积时, 不仅要求球体必须等效, 而且要有相同的取向, 因而认为立方最紧密堆积是满足这个条件的唯一的最紧密堆积結構。他的附带要求是没有物理意义的; 六方最紧密堆积与立方最紧密堆积在排列上是同样重要的。
- [11] L. Pauling, *Phys. Rev.* **36**, 430 (1930).
- [12] 某些这类物质存在着一些分子不旋轉的低温变体。在高温晶型中, 分子的旋轉不是完全自由, 而是受到一定阻碍的; 在某些情况下, 还可以认为, 分子旋轉在各种取向之間进行着迅速轉化。
- [13] L. Pauling, *Chem. Bull. Chicago*, **19**, 35 (1932).
- [14] 这些結構因而可按顺序 *chch...* 来描述, 指明立方与六方最紧密堆积在交替出現。另外三种形式的結構具有类似的順序: *hechec...*, *hkehhe...*, *hkcekhce...*.
- [15] P. Graf, B. B. Cunningham, O. H. Dauben, J. C. Wallmann, D. H. Templeton and H. Ruben, *J. A. C. S.* **78**, 2340 (1956).
- [16] C. J. McHargue, H. L. Yakel, Jr. and L. K. Jetter, *Acta Cryst.* **10**, 832 (1957).
- [17] F. H. Spedding, A. H. Daane and K. W. Herrmann, *Acta Cryst.* **9**, 559 (1956).
- [18] F. H. Ellinger and W. H. Zachariasen, *J. A. C. S.* **75**, 5650 (1953).
- [19] O. S. Barrett, *Acta Cryst.* **9**, 671 (1956).
- [20] W. Hume-Rothery, *Phil. Mag.* **9**, 65 (1930); **11**, 649 (1931).
- [21] J. Thewlis, *J. A. C. S.* **75**, 2279 (1953).
- [22] K. Fuchs, *Proc. Roy. Soc. London* **A151**, 585 (1935).
- [23] H. M. Krutter, *Phys. Rev.* **48**, 664 (1935).
- [24] W. G. McMillan and A. L. Latter, *J. Chem. Phys.* **29**, 15 (1958).
- [25] Pauling, *Proc. Roy. Soc. London* **A196**, 343 (1949).
- [26] W. Klemm and H. Bommer, *Z. anorg. Chem.* **231**, 138 (1937); **241**, 264 (1939); H. Bommer, *Z. anorg. Chem.* **242**, 277 (1939).
- [27] Lawson and Tang, 另 Schuch and Sturdivant, *loc. cit.* (T11-2).
- [28] Pauling, *Proc. Roy. Soc. London*, **A196**, 343 (1949).
- [29] R. E. Rundle, *J. A. C. S.* **69**, 1327 (1947); *J. Chem. Phys.* **17**, 671 (1949).
- [30] A. C. Larson, D. T. Cromer and C. K. Stanbaugh, *Acta Cryst.* **10**, 443 (1957).

- [31] J. Adam and J. B. Rich, *Acta Cryst.* **7**, 813 (1954).
- [32] Z. S. Basinski and J. W. Christian, *Proc. Roy. Soc. London* **A223**, 554 (1954).
- [33] G. Bergman, J. L. T. Waugh and L. Pauling, *Nature* **169**, 1057 (1952); *Acta Cryst.* **10**, 254 (1957).
- [34] W. Hume-Rothery, *J. Inst. Metals* **35**, 205 (1926); 另参看 A. F. Westgren and G. Phragmen, *Z. Metallk.* **18**, 279 (1926); *Metallwirtschaft* **7**, 700 (1928); *Trans. Faraday Soc.* **25**, 379 (1929).
- [35] L. Brillouin, *Compt. rend.*, 191, 198, 292 (1930); *J. de phys. radium* **1**, 377 (1930); **3**, 565 (1932); **4**, 1, 333 (1933); **7**, 401 (1936).
- [36] D. P. Shoemaker and T. C. Huang, *Acta Cryst.* **7**, 249 (1954). 文中给出了立方 Brillouin 多面体的电子数目。
- [37] H. Jones, *Proc. Roy. Soc. London* **A144**, 225 (1934); **A147**, 396 (1934).
- [38] L. Pauling and F. J. Ewing, *Rev. Modern Phys.* **20**, 112 (1948).
- [39] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **36**, 533 (1950).
- [40] W. O. Roberts-Austen, *Proc. Roy. Soc. London* **49**, 347 (1891); **50**, 367 (1892).
- [41] A. S. Coffinberry and R. Hultgren, *Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, Tech. Publ. No. 885, **1938**.
- [42] G. Hägg, *Z. physik. Chem.* **B6**, 221 (1929); **B12**, 33 (1931).
- [43] F. Bertaut and P. Blum, *Compt. rend.* **330**, 666 (1949).
- [44] O. Brosset, *Arkiv Kemi, Mineral., Geol.* **12A**, No. 4 (1935); W. H. Watson, Jr. and J. Waser, *Acta Cryst.* **11**, 689 (1958).
- [45] G. J. Wessel and D. J. W. IJdo, *Acta Cryst.* **10**, 466 (1957).
- [46] H. A. Skinner and L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 1209 (1940).
- [47] A. Magneli, *Arkiv Kemi, Mineral., Geol.* **24A**, No. 2 (1946).
- [48] G. Anderssen, *Acta Chem. Scand.* **10**, 623 (1956).
- [49] M. J. Buerger, *J. A. C. S.* **67**, 2056 (1945).
- [50] J. N. van Niekerk and F. B. L. Schoening, *Acta Cryst.* **6**, 227 (1953).
- [51] B. N. Figgis and R. L. Martin, *J. Chem. Soc.* 1956, 3837.
- [52] N. Elliott, *J. Chem. Phys.* **2**, 298 (1934).
- [53] O. Brosset, *Arkiv. Kemi, Mineral., Geol.* **A20** (1945); **A22** (1946); P. A. Vaughan, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **36**, 461 (1950).
- [54] P. A. Vaughan, J. H. Sturdivant and L. Pauling, *J. A. C. S.* **72**, 5477 (1950).
- [55] H. M. Powell and R. V. G. Ewens, *J. Chem. Soc.* 1939, 286.
- [56] L. F. Dahl, E. E. Ishishi and R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **26**, 1750 (1957).
- [57] W. G. Sly, Ph. D. 學位論文, Calif. Inst. Tech., 1957.
- [58] 自然界中也存在着相应于四面体层更复杂排列的其他形式。見 C. Frondel and O. Palache, *Am. Mineralogist* **35**, 29 (1950).
- [59] A. Zintl and K. Loosen, *Z. physik. Chem.* **A174**, 301 (1935); W. Bussem, H. Fischer and E. Gruner, *Naturwissenschaften* **23**, 740 (1936).
- [60] L. Pauling and L. O. Brockway, *Z. Krist.* **82**, 188 (1932).

[61] L. Pauling and S. Weinbaum, *Z. Krist.* **88**, 48 (1934).

[62] L. Pauling and R. Holtgren, *Z. Krist.* **84**, 204 (1933).

[63] F. Machatschki, *Z. Krist.* **68**, 204 (1928); L. Pauling and E. W. Neuman, *ibid.* **88**, 54 (1934).

[64] G. Tunell and L. Pauling, *Acta Cryst.* **5**, 376 (1952). 文中討論了碲銀金矿、碲金矿和針碲金矿等矿物的有关結構，这个討論提供了硫化矿物奇怪結構的一个例子。碲銀金矿的組成是 $AgAuTe_4$ ；碲金矿与針碲金矿的組成是 $AuTe_3$ ，其中一部分的 Au 被 Ag 所替换。在这三种結構中金和銀原子被构成八面体的六个碲原子所配位。但是鍵长是不相等的；其中两个鍵是单鍵，其他四个鍵是較弱的（在碲金矿中，它們的鍵数是 0.35）。作为初步近似，金原子的配位可以描述为含有正三价金原子（見第五章）的四方形四共价 dsp^2 鍵，其中两个鍵指向两个八面体型位置，另外两个鍵則在其他四个八面体型位置上共振。

[陈元柱譯]

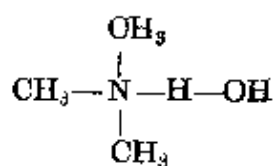
第十二章 氫 鍵

12-1 氫鍵的性質

幾十年前人們已經認識到,在某些情況下,一個氫原子不是被僅僅一個其他的原子而是被兩個原子強有力地吸引着,因此可以把它看作是兩個原子之間的鍵。這就叫做氫鍵^[1]。有一個時期人們認為氫鍵是由於氫原子生成兩個共價鍵而產生的,因此就把氟化氫離子 $[\text{HF}_2]^-$ 的結構認定為 $[\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:H:}\ddot{\text{F}}\text{:}]^-$ 。現在已經獲悉,氫原子只有一個穩定軌道(1s 軌道),所以只能生成一個共價鍵,氫鍵的性質大部分是離子性的,並且只是在電負性最大的原子間才生成氫鍵。以下各節將對它的性質進行詳細的討論。

雖然氫鍵不是一種強鍵(在大多數情況下,它的鍵能,也就是反應 $\text{XH} + \text{Y} \rightarrow \text{XHY}$ 的能量,是在2~10千卡/克分子的範圍內),但是在決定物質的性質時卻發揮出很大的作用。因為氫鍵的鍵能小,它在形成和分散時的活化能也小,它特別適合於參加在常溫下發生的反應。已經獲悉,氫鍵能使蛋白質分子限制在它們的天然構型上。我相信,當結構化學方法進一步被應用到生理問題上時,人們將會發現氫鍵在生理學上的意義比其他任何一個結構特點都大。

最先提出氫鍵的是 Moore 和 Winmill^[2], 他們把氫氧化三甲銨的結構認定為



以說明這個物質的鹼性弱於氫氧化四甲銨。Latimer 和 Rodebush^[3] 認識到氫鍵的重要性的和它的廣泛分布,他們利用氫鍵這個

概念討論了具有反常的高介電常數的高度縮合液體，例如水和氟化氫，也討論了氫氧化銨的低小電離度以及乙酸的雙聚作用。通過光譜和晶體結構的研究以及對物理化學資料的分析^[4]，判明含有氫鍵的分子的數目已經有了很大的增加。

隨着原子價的量子力學理論的發展，已獲悉^[5]一個氫原子用它的僅有的一个穩定軌道生成的純共價鍵不能超過一個^[6]，同時在生成氫鍵時兩個原子的引力必須大部分是離子力。從氫鍵的这个概念立刻會得出對它的重要性質的解釋。

第一，氫鍵是兩個原子間由氫原子生成的鍵，氫原子的配位數不超過2^[7]。氫的正離子僅是一個周圍沒有電子層的裸質子。這個異常小的正離子把一個負離子（這裡我們把它理想化成為具有有限半徑的一个剛性球體——參看第十三章）吸引到等於負離子半徑的一个平衡間距離上，同樣還可以再吸引第二個負離子從而生成一个穩定的復體（圖12-1）。但是由於負離子之間的相互排斥，第三個負離子不可能接近質子。從離子的觀點看，氫的配位數只能限制在2，正象人們普遍地所觀察到的那樣^[8]。

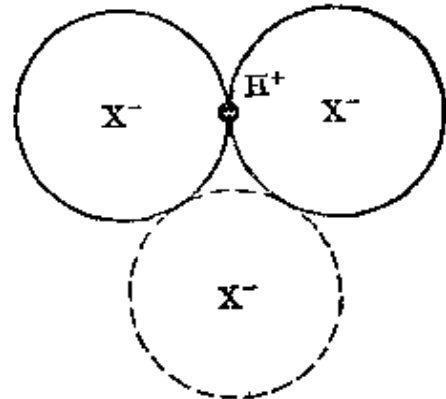
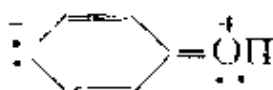


圖 12-1

第二，只有電負性最強的原子才能生成氫鍵，而且兩個成鍵原子的電負性越大，氫鍵的強度也應該越大。根據電負性標度，我們可以意料到氟、氧、氮和氯都會具有生成氫鍵的能力，而且這個能力隨着從氟到氯的順序依次減低。通過實驗發現，氟生成的氫鍵很強，氧的較弱，氮的更弱。氯的電負性雖與氮的相等，但生成氫鍵能力極小；這也許是由於氯（與氮相比）的體積較大，使它的靜電作用力弱於氮。

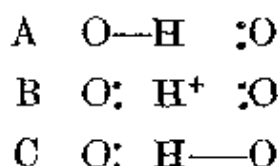
使原子的電負性得到增加，同時也提高它的生成氫鍵的能力。銨離子和它的衍生物（例如 $[\text{RNH}_3]^+$ ）生成的氫鍵比氨或一般胺要強。酚的氫鍵比脂肪族醇的強，這是由於象



这样的结构共振的结果氧的电负性得到了增加。

在几乎所有的氢键中，氢原子总是比较靠近两个毗连的电负性原子中的一个。例如，冰的晶体中由氢键结合起来的两个氢原子间的距离是 2.76 埃，中子衍射研究证明质子与一个氧原子间的距离是 1.00 埃而与另一个氧原子间的距离是 1.76 埃 (12-4 节)。还有，在水铝石 $AlHO_2$ 中，氧-氧键长是 2.650 埃；根据中子衍射的测定，氧-氢键长是 1.005 埃和 1.68 埃 (12-7 节)。

根据原子的电负性差数值，预料 O—H 键的部分离子性是 39%。因此，在与邻近氧原子生成共价键时，1s 轨道有 39% 未被使用，从而可用来与氢键 O—H...O 中较远的一个氧原子生成分数共价键。可以用一个在三个结构 A、B 和 C 之间的共振来表示冰中的氢键：



(式中直线表示纯共价键)。利用分数键的键长与键数之间的关系式 (方程 7-7)，可以得出一个关于与较远氧原子生成共价键数量的粗略概念。冰中的较长的 H...O 键的键长超过单键键长 0.80 埃，这相应于键数 0.05。由此得出结论，A、B 和 C 三个结构对冰的氢键的贡献分别是 61%、34% 和 5%^[9]。根据键长 1.68 埃和类似计算，结构 C 对水铝石的贡献是 6%。已报导的 O—H...O 键的氧-氧距离最短是 2.40 埃 (12-7 节)。这仅比两个半键的预计值 2.34 埃超过 0.06 埃，大概在两个氧原子之间的对称氢键在少数物质中是存在的。

一般说来，氢键 A...H...B 大致可以看成是直线型的；例如，根据中子衍射的测定，在水铝石中，核间连线 A—H 和 A...B 的夹角是 12.1° (12-7 节)。将氧-氧距离作为 2.76 埃 (如冰中一样)，曾经对 O—H...O 键偏离的张力作过一个估计^[10]；这种使氢键弯

曲的張力能是 $0.003\delta^2$ 千卡/克分子, 其中 δ 是在氢原子处 $O-H$ 和 $H\cdots O$ 两个键交角离开平角的偏差度数。

根据冰的压缩系数计算, 对长度为 2.76 埃 (如冰中一样) 的 $O-H\cdots O$ 键来说, 拉长或压缩的張力能是 $12(D-D_0)^2$ 千卡/克分子, 其中 $D-D_0$ 是键的长度变化 (以埃为单位) (12-9 节)。

在所有含有氢键 $A-H\cdots B$ 的分子和晶体中, $A-H$ 键与原子 A 的其他键间的夹角都与在第三章中所讨论的原理符合; 例如, 在醇的分子中 (12-5 节), $R-O-H$ 角接近 105° 。较弱的 $H\cdots B$ 与原子 B 的其他键的夹角一般地等于一个共价 $H-B$ 键的预计值。但是这个规律也有一些例外; 例如, 尿素中氧原子生成的 $O\cdots H-N$ 键有两个处于分子的平面上, 正如按照结构 >C=O: 所意料的, 而其余两个键都位于平面以外。这些氢键是很弱的; 观测到的 $O\cdots H-N$ 距离是 3.03 埃, 与此相应, 共价长键结构 O 的贡献仅有 1.7%。

一般说来, 可以认为一个氢键 $A-H\cdots B$ 包含着原子 B 的一个电子对。尿素是一个例外, 它的氧原子以两个可用的电子对生成四个氢键。氨是另一个例外; 氮原子上的一个未共享电子对与三个氢键的形成都有关系。在下节中将会看到, 这三个 $N-H\cdots H$ 氢键对物质的物理性质的影响程度, 与一个 $F-H\cdots F$ 键对氟化氢的影响相同。

12-2 氢键对物质的物理性质的影响

氢键在大体上决定着水分子相互间的作用的大小和性质, 因此氢键是造成这个无比重要的物质的一些重要的物理性质的根源。在本节中, 我们将讨论水和有关物质的熔点、沸点和介电常数; 水的其他性质将在以后讨论 (12-4 节)。

与水有关的一系列物质: H_2Te 、 H_2Se 和 H_2S 的熔点和沸点, 正如按照它们依次下降的分子量和范德华力^[11]所预料的那样是依次下降的 (图 12-2)。如果按照惰性气体的数值的情况, 顺着这

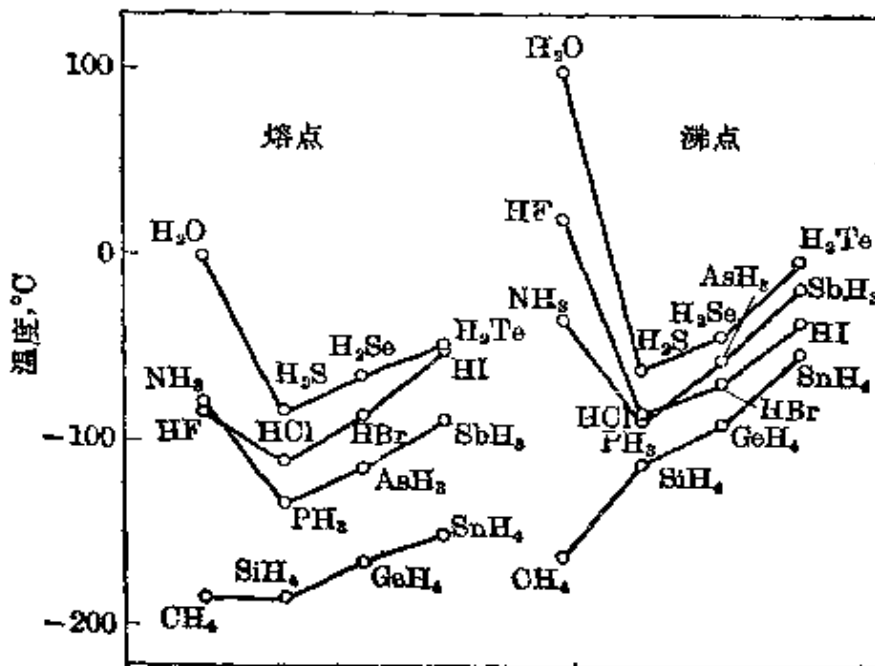


图 12-2 等电子氢化物分子序列的熔点和沸点

个序列继续推算下去，得到水的熔点和沸点值分别是 100°C 和 -80°C 。观测值要比这些数值高得多；这是由于生成氢键的结果，氢键具有使物质的沸点的绝对温度增加一倍的特殊效果。

氨和氟化氢的熔点和沸点也大大高过从同类化合物序列外推得到的数值，不过比起水来，氢键的影响比较小些。氢键对氨的影响的减低一部分是由于氮的电负性比氧小；另一部分是因为氨分子中只有一个未共享电子对，在与其他分子的 N—H 基生成氢键时，这个电子对必须是对质子的引力的来源。氟化氢能够生成的氢键数目只是水的半数；尽管它的 F—H…F 键比水和冰的 O—H…O 键强度大，氢键对它的总影响依然比对水的影响小。

值得注意的是，从氢键对熔点和沸点的影响这个事实可得出推论，即氟化氢、氨和水的晶体中的氢键有一些在熔化时被破坏，其余的（超过总数之半）依然保留在液体中，甚至保留在沸点情况下的液体中；最后在气化时才被破坏。的确，氟化氢中牢固的氢键甚至在蒸气中仍然趋向于把分子结合在一块，即蒸气是部分聚合的。

没有生成氢键能力的甲烷呈现很低的沸点，这是在意料中的，

但是它的熔点较预期的数值高出 20° 左右,这可不知道怎样来解释。

与熔点和沸点有关的性质也表现有氢键生成的影响;这可用克分子气化热(图 12-3^[12])来说明。

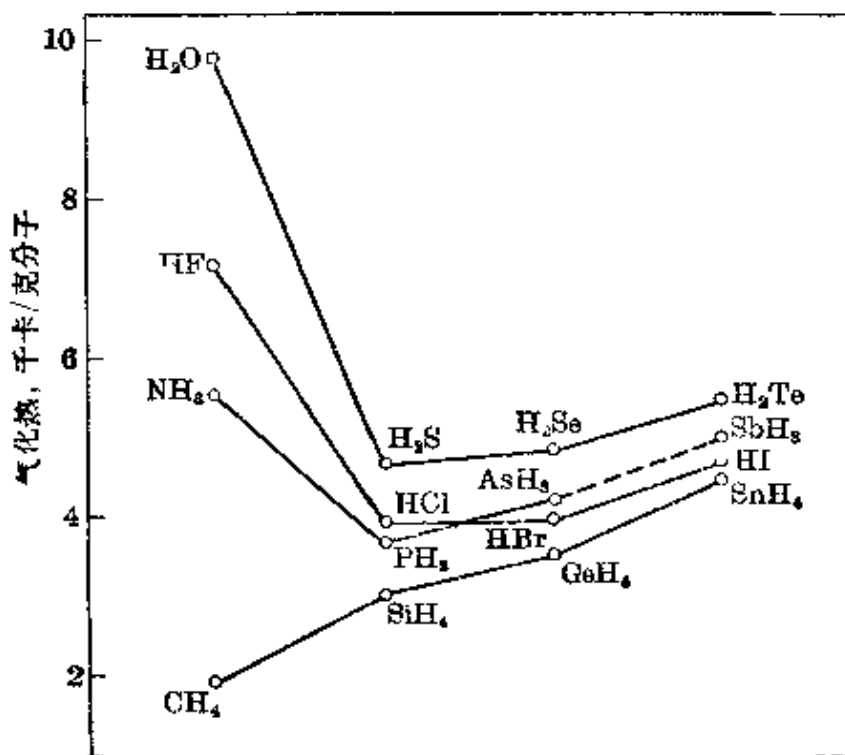


图 12-3 等电子氢化物分子序列的气化热图

在某些液态物质(例如水和氨)中观察到反常的高介电常数, Latimer 和 Rodebush 曾把这个现象归因于通过氢键的生成而产生的连续聚合作用。在图 12-4 中,将在 20°C 温度下测定的液态物质的介电常数^[13]与物质的分子在气态下或在非极性溶剂中的电偶极矩值作了比较。可以看到,大多数点都落在图中的简单曲线附近^[14]。甲胺、氨、醇、水、过氧化氢、氟化氢和氰化氢的数值却都在曲线之上。所有这些物质除了氰化氢以外预料都有氢键生成,程度大小大致与离开曲线的程度成比例,甲胺和氨的偏差较小而含氟物和含氟物的偏差较大^[15]。

液态氰化氢的介电常数具有很高的实测数值,这是令人惊奇的,因为它表明这个物质中的碳原子能利用与自己联结的氢原子生成氢键。根据电负性标度, C—H 键只能有小量的离子性,因而

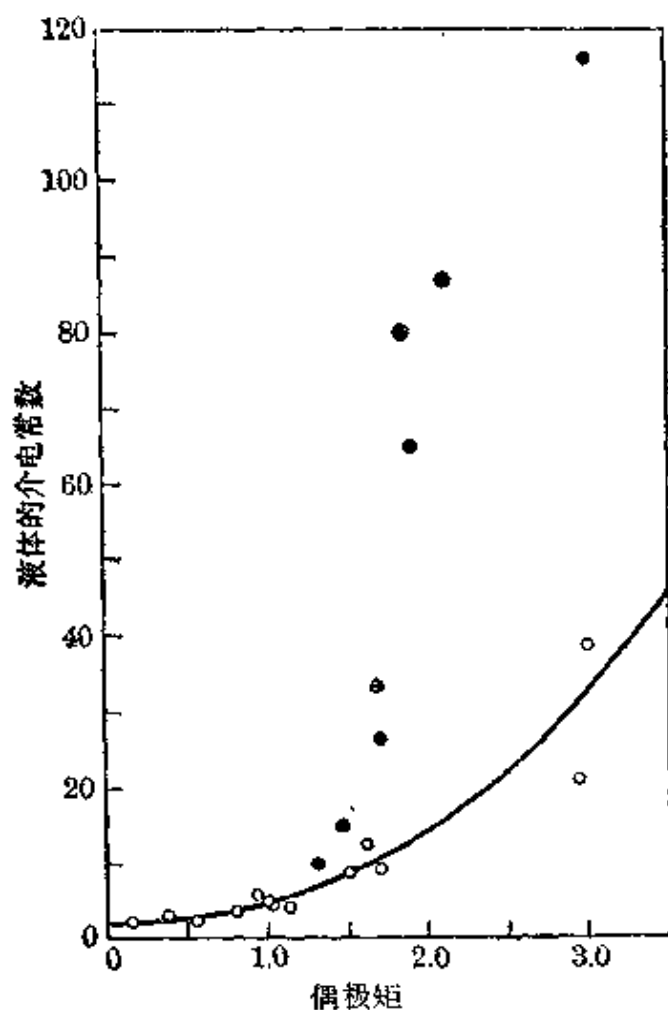


图 12-4 极性液体的介电常数与气体分子的电偶极矩的关系。从左向右，圆圈表示 AsH_3 、 HI 、 PH_3 、 HBr 、 H_2S 、 CHCl_3 、 HCl 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 、 SOCl_2 、 SO_2 、 SO_2Cl_2 、 $(\text{OH})_2\text{CO}$ 、 OH_3NO_2 ；圆点表示 CH_3NH_2 、 NH_3 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 H_2O 、 HF 、 H_2O_2 、 HCN

不能以觉察得出来的力吸引邻近的电负性原子。但是，我們已經从 CN 基的电偶极矩看出结构 $\text{R}-\text{C}^+ \equiv \text{N}^-$ 对于氰化物是很重要的 (8-1 节)；与这个在碳原子上有正的形式电荷的结构发生共振，可以使原子的电负性增加到足能生成氢键 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$ 的程度。这些氢键的强度足以使熔点和沸点受到觉察得出的影响；观测数值是 -12° 和 25°C ，比乙炔的数值 -81° 和 -84°C 要高得多。这种对介电常数的很大的影响可以解释如下：氰化氢在聚合作用中生成直链型分子：

$$\text{H} \cdots \text{C} \equiv \text{N} \cdots \text{H} - \text{C} \equiv \text{N} \cdots \text{H} - \text{C} \equiv \text{N} \cdots \text{H} - \text{C} \equiv \text{N} \cdots \text{H} \cdot \text{C} \equiv \text{N},$$
 聚合分子 $(\text{HCN})_n$ 的总偶极矩约等于 $3.00n \times 10^{-18}\text{D}$ (简单分子

HCN 的偶極矩是 $3.00 \times 10^{-18} \text{D}$ 。根據介電常數的簡單理論，介電常數¹與偶極矩的平方和單位體積中分子數目的一次方成正比。觀測數值 116 大約是從單體的曲線得出的數值的三倍，表明平均聚合度是 3；在凝聚體系中，即使只有微弱的氫鍵，這種程度的聚合作用也是很容易發生的。已經利用氣體分子的電偶極矩數值，對液態氰化氫的介電常數進行了理論研究^[16]。從介電常數對溫度的依賴關係計算出的 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ 鍵的生成熱函是 4.6 千卡/克分子。

曾經有人指出^[17]氰化氫氣體的密度數值表明有聚合體 $(\text{HCN})_n$ 存在。根據計算，二聚體 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ 中氫鍵的生成熱函是 3.28 千卡/克分子，而三聚體 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ 中兩個氫鍵的生成熱函之和是 8.72 千卡/克分子。氫鍵的強度隨着聚合度而增加，這是令人感到興趣的，而且可以用共振理論予以簡單的解釋。

已經證明^[18]，氰化氫晶體含有直線型聚合體 $(\text{HCN})_n$ ，其中 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ 鍵長是 3.18 埃。有趣的是，按照預料，長的聚合體 $(\text{HCN})_n$ 在晶體中是不會改變自己的取向的，因此固態氰化氫和冰不同，應當具有低的介電常數。Smyth 和 McNeight 已從實驗上証實了這一點^[19]，根據他們的報告，固態氰化氫的介電常數大約是 3。

關於利用與鹵代烴分子中碳原子聯接的氫原子生成弱的氫鍵而產生分子間締合作用（三氯甲烷和類似物質與醚和乙二醇）的証據已經有過報導^[20]。將質子磁共振技術應用於三氯甲烷在丙酮中和在三乙酸中的溶液，已證明在溶質和溶劑之間生成 1:1 的絡合物^[21]，並且氫鍵 $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 的鍵能分別是 2.5 和 4.0 千卡/克分子。三氯甲烷和乙醚的混合蒸氣的第二維里系數隨溫度的改變情況^[22]，表明有 $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 分子的生成，其中氫鍵的鍵能是 6.0 千卡/克分子。

氟化合物和對應的氫化合物，在性質上有一種值得注意的差別，這個差別可在假設有 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$ 鍵生成的基礎上予以解釋。例如，三氟乙酰氯 F_3CCOCl 的沸點低於 0°C ，而乙酰氯的沸點則是

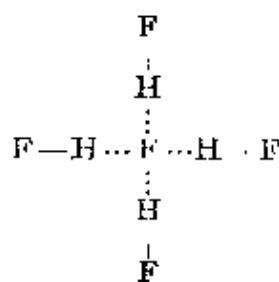
+ 0.06 埃。

KHF_2 晶体中的 HF_2^- 离子的氟-氟鍵长的观测值^[331]是 2.26 ± 0.01 埃。因此在这个离子中 H—F 半鍵的鍵长是 1.13 埃。这比 H—F 单鍵鍵长超过 0.21 埃而不是根据方程式 7-7 的 0.18 埃。

气态氟化氫中聚合体 $(\text{HF})_n$ 的氫鍵比 HF_2^- 离子中的氫鍵要弱得多。Fredenhagen^[333] 曾經計算出平均鍵能(热函)是 6.02 千卡/克分子。Fredenhagen 找到了聚合度 n 等于或超过了的聚合体存在的証据;二聚体似乎不如較高的聚合体穩定。根据 Simons 和 Hildebrand^[334] 报告,由 6HF 生成 $(\text{HF})_6$ 的生成热函是 40 千卡/克分子,与此相应每个 F—H...F 氫鍵的数值是 6.7 千卡/克分子,这里假定 $(\text{HF})_6$ 具有由六个氫鍵(鍵角 120°) 組成的环状結構。对 $(\text{HF})_n$ 的电子衍射研究^[335] 給出 F—H 的鍵长数值是 1.00 ± 0.06 埃, F—H...F 是 2.55 ± 0.05 埃,因此 H...F 的鍵长是 1.55 埃。与这个数值相应, H...F 鍵大約有 9% 的共价性。据报导,气态 $(\text{HF})_n$ 中的鍵角是 $140^\circ \pm 5^\circ$ 。

已发现^[336]氟化氫晶体含有无限长的曲折的鏈,其中 F—H...F 距离是 2.49 ± 0.01 埃,鍵角 120.1° 。这些数值是比气相的数值更为准确一些。

Cady^[371] 曾制得晶体物质 KH_2F_3 、 KH_3F_4 和 KH_4F_5 ; Winsor 和 Cady^[381] 曾制得 $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$ 、 $\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_4$ 和 $\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_7$ 。这些晶体的結構尚未測定。很有可能在这些晶体中 $\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-$ 离子含有曲折的由氫鍵組成的鏈,但是也有可能在結構中包含一个中心氟离子,周圍有三个或更多的 HF 分子用氫鍵与它联結起来。例如, H_4F_5^- 也許具有四面体結構:



其中 $F-H\cdots F$ 距离約等于 2.35 埃。

有趣的是 NH_4HF_2 的晶体結構完全由氫鍵所决定^[39]。在 KHF_2 中, 每个鉀离子有八个等距的相邻氟原子。 NH_4HF_2 的結構是相类似的^[40], 但是由于 $N-H\cdots F$ 氫鍵的生成, 以四面体构型包圍着氮原子的八个氟原子中, 有四个拉近到距离为 2.80 ± 0.02 埃, 其余四个的距离大約是 3.1 埃。其結構如图 12-5 所示。

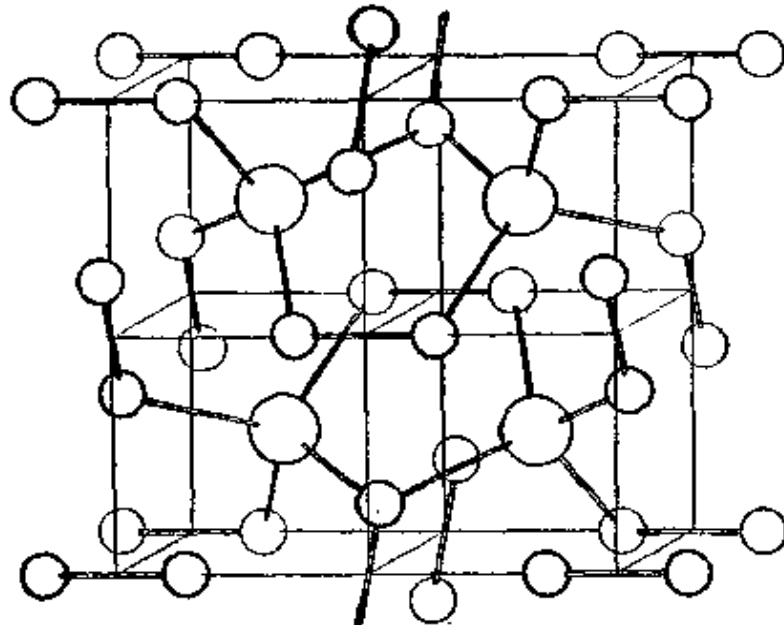


图 12-5 NH_4HF_2 晶体的原子排列。大的圓圈表示氮原子, 小圓圈表示氟原子, 双綫表示氫鍵

NH_4HF_2 晶体中 $F-H-F^-$ 鍵长是 2.32 ± 0.02 埃, 超过 KHF_2 中的数值大約 0.06 埃。这个距离的增大也許是由于 $N-H\cdots F$ 氫鍵部分地使氟原子的价得到饱和从而削弱了 $F-H-F$ 鍵的結果。

迭氮化鉍 NH_4N_3 的結構^[41]与 NH_4HF_2 相类似; $N-H\cdots N$ 氫鍵的鍵长是 2.98 埃。

氟化鉍 NH_4F 晶体的結構和纤维鉍矿的結構很相似(图 7-6)。每个氮原子通过氫鍵与构成四面体的四个氟离子成鍵, $N-H\cdots F$ 鍵的鍵长是 2.66 埃。Sherman^[42] 就晶能的实验值与按照不包含氫鍵的离子結構計算的数值进行比较, 討論了 $N-H\cdots F$ 鍵的鍵能数值, 他在計算时使用了其他卤化鉍的热化学数据。由于氫鍵

的生成, 氟化銨晶体穩定性的增加比碘化銨的相应值大 18.3 千卡/克分子。如果我們假設在碘化銨晶体中^[43]銨离子与周圍的碘离子的額外相互作用的能量大約是 2 千卡/克分子, 則可得出氟化銨中 $N-H\cdots F$ 的鍵能数值是 5 千卡/克分子。

NH_4F 的結構与冰的結構很相类似 (参看下节): 它們的原子作相似的排列, 大小相差仅 3.7% ($N-H\cdots F$, 2.66 埃; $O-H\cdots O$, 2.76 埃)。已經发现^[44], 这两种物质能生成氟化銨含量多到 10% 的固溶体。氟化銨是已知的在冰中有一定溶解度的唯一物质。

二氟化胛 $N_2H_6F_2$ ^[45] 晶体中氫鍵 $N-H\cdots F$ 的鍵长是 2.62 ± 0.02 埃; 这比 NH_4F 中的数值小 0.04 埃。鍵长的縮短很可能表明 $N-H\cdots F$ 的鍵强度有所增加, 增加的原因是胛离子 $N_2H_6^{++}$ 有两个正电荷和六个氫原子, 它的 $N-H$ 鍵的离子性超过了只有一个正电荷和四个氫原子的銨离子中的 $N-H$ 鍵。

絕大多数銨盐与对应的鉀盐和銣盐都是同晶型的, 銨离子的有效离子半徑大約是 1.48 埃, 大致等于銣离子的数值 1.48 埃, 而略为超过鉀离子的 1.33 埃 (第十三章)。 NH_4F 、 NH_4HF_2 和 NH_4N_3 等这些特殊物质都含有銨离子与周圍电負性原子生成的氫鍵。在含有这种鍵的其他晶体中, 沒有发现有結構的改变, 只是原子間距离有所縮短, 銨化合物的分子体积比銣化合物的要小些。

值得指出的是, 与碳原子联结的氟原子, 从氟和碳的較大的电負性差來說, 是可能生成氫鍵的, 可是它們一般地并不具有受质子体的明显能力^[46]。

12-4 冰和水;內包化合物

用 X 射綫研究冰的晶体結構証明^[47], 氧原子在晶格中的位置与在纖維鋅矿中 (見图 7-6) 的位置相类似, 每个氧原子被构成四面体的其他四个氧原子所包圍, 其距离各等于 2.76 埃, 如图 12-6 所示。这是一个十分敞开的結構, 使冰具有低的密度; 而象硫化氫这样的晶体則具有最緊密堆积的結構, 硫化氫的每个硫原子有十二个等距离的相邻原子。但是, 冰的結構却正是根据有 $O-H\cdots O$

氫鍵生成所意料的结构，其中每个氫鍵或多或少地利用了两个成鍵氧原子上的四个价电子对中的一对^[48]。

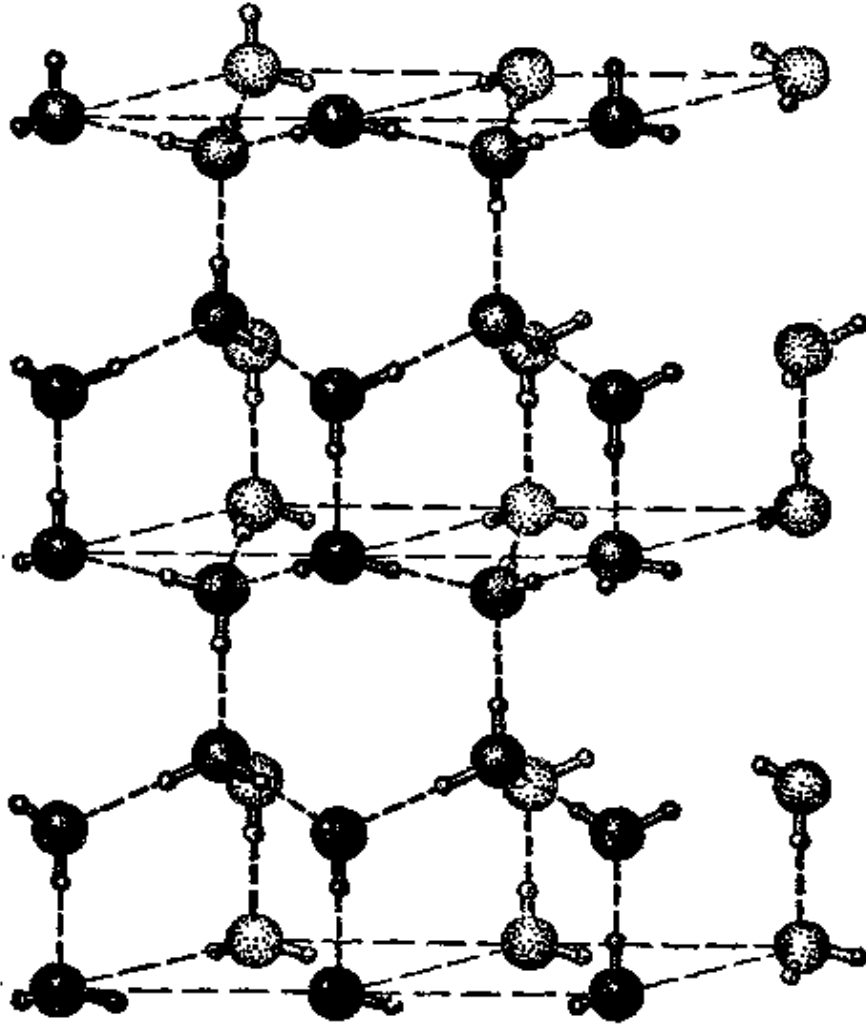


图 12-6 冰晶体中分子的排列。图中所示的水分子的取向是任意的；在每条氧-氧联线上有一个质子，它比较靠近两个氧原子中的一个

现在发生的问题是：一个给定的氢原子是在被它联结的两个氧原子的正中间，还是比较靠近其中的一个。这个问题的答案是，它比较靠近其中的一个，而且除了少数例外，每个氧原子有两个氢原子通过强键与它结合。在气态分子中，O—H 距离是 0.96 埃；从水蒸气到冰的性质改变的程度，还不足以使我们假设在冰的晶体中这个距离会增加到 1.38 埃。举例来说，与 O—H 键拉伸有关的分子振动频率，对于水和水蒸气说来，其间仅有相当小的差别。据解释^[49]，这种频率的差别相当于 O—H 键长的数值 0.99 埃。从

氧化氘晶体的中子衍射得到的更准确的数值是 1.01 埃^[50]。

冰的晶体內有单独的水分子存在, 通过残余熵的討論对这一点提供了有趣的論据, 同时还給出关于水分子在晶体中取向的明确資料^[51]。实验証明, 冰^[52]和重冰^[53]在低温时仍保留有可以觉察的熵值。假定在冰的晶体內每个水分子以一定的方式取向, 使晶体具有单一的构型, 例如象 Bernal 和 Fowler^[54] 所建議的那样, 則残余熵应等于零。因此我們假設每个水分子是这样取向的: 它的两个氢原子大致朝向周圍的四个氧原子中的两个; 只有一个氢原子位于氧-氧联綫上; 而且在一般条件下, 非相邻分子的相互作用并不够大, 因而滿足这些条件的許多构型中任何一个不比其他构型更为稳定。这样我們认为一块冰的晶体可能以許多构型中的任何一个存在, 每个构型与水分子的某种取向相对应。通过某些分子的轉动, 或者通过某些氢原子核的运动(每个核从离开一个氧原子 1.00 埃的位置移动 0.76 埃到达靠近另一个氧原子的相似位置上)^[55], 冰的晶体可以从一个构型变成另一个构型。大概两种过程都可能发生。在 200°K 以上的温度时, 冰的介电常数与水的数量級相同, 这个事实表明, 分子有相当大的自由来重行取向, 在能起稳定作用的电場存在的情况下, 晶体从不极化的构型变到极化构型以滿足上述的条件^[56]。

当冰被冷却到很低的温度时, 它就冻结在許多可能的构型中間的某一个构型中; 但是不可能(在合理的时间內) 获得单一的而分子又没有任意取向的确定构型。因此它仍然具有残余熵 $k \ln W$, 其中 k 是 Boltzmann 常数, W 是晶体可实现的构型数。

現在讓我們来計算 W 。在一克分子的冰中有 $2N$ 个氢原子核。如果每个核沿它的 O—O 联綫有两个位置可供选择, 一个位置是靠近一个氧原子, 另一个是靠近第二个氧原子, 那么将有 2^{2N} 个构型。但是由于每个氧原子要联结两个氢原子的条件, 这里的許多构型是需要淘汰的。讓我們来考虑一个給定的氧原子和周圍的四个氢原子核。这个 OH_4 基团有 16 种排列: 其中一种排列是四个氢原子核都靠近氧原子, 这与离子 $(\text{H}_4\text{O})^{++}$ 相适应, 四种与

(H_3O^+)⁺ 相适应,六种与 H_2O 相适应,四种与 (OH^-)⁻ 相适应,一种与 O^{2-} 相适应。所以认定两个氫原子核与这个氧原子生成强的鍵的可接受的排布方式占排布方式总数的十六分之六亦即八分之三。仅有八分之三对于第二个氧原子是适合的。依此类推,构型数目 W 是 $2^{2N}\left(\frac{3}{8}\right)^N$ 或 $\left(\frac{3}{2}\right)^N$ 。

由此得出冰的殘余熵的理論值为 $k \ln\left(\frac{3}{2}\right)^N = R \ln \frac{3}{2} = 0.806$ 卡/克分子·度。普通冰的實驗值是 0.82 卡/克分子·度,重冰的数值是 0.77 卡/克分子·度;實驗值与理論值的符合对冰的假設結構提供了强有力的支持,在这种結構中,氫鍵的氫原子核不对称地位于两个鍵合氧原子之間^[57]。

中子衍射的研究已証实了冰的这个无序結構。中子的衍射束强度表明,在結構中,圍繞着每个氧原子的四面体的每边上要配定半个氫原子的散射力;即衍射强度相当于四个边的半数被氫原子所占有^[58]。用中子衍射法重行对在 -50°C 和 -150°C 下的氧化氫单晶进行測定^[59],得到 O—D 鍵长是 1.01 埃, D—O—D 鍵角接近四面体角 ($109.5^\circ \pm 0.5^\circ$)。

冰的升华热函是 12.20 千卡/克分子,其中的五分之一是由于一般的范德华力(从其他物质的数值估計而得的);其余部分 10 千卡/克分子,体现着氫鍵的破裂,由此得出在冰中的 O—H…O 氫鍵的鍵能等于 5 千卡/克分子。冰的熔化热函的数值不大 (1.44 千卡/克分子),这表明在熔化时大約只有 15% 的氫鍵被破坏。

对冰的交流导电率的測定結果^[60]表明,在冰的晶体的内表面上,水分子在进行着一种特殊的信步行走,此时水分子总归有一个氫鍵联結到这个表面上(两脚信步行走)。与局部导电率对温度的依賴关系相应的活化能是 5.2 千卡/克分子,这可以被解釋成破坏一个氫鍵所需要的能量。通过对水的核磁共振(质子自旋)的研究可以测出自扩散系数和自旋-晶格的弛豫時間。根据这些数量对温度的依賴关系得出活化能。根据自扩散系数与粘度之比来估計,活化能在 2°C 时是 5.5 千卡/克分子,在 100°C 时下降到 3.5;根

据自旋晶格弛豫时间来估计,活化能从 2°C 时的 5.5; 下降到 100°C 时的 $3^{[61]}$ 。根据水蒸气的第二维里系数数值来推算,水蒸气中的两个水分子间的氢键的能量是 5.0 千卡/克分子^[62]。

过氧化氢的升华热函是 14.1 千卡/克分子,如果减去与范德华力有关的能量的估计数值 4 千卡/克分子,得出氢键键能的数值与它在水中的数值相等。

液态水的结构问题曾经吸引人们很大的注意,但至今尚没有十分满意的解决。我们对这个问题的讨论将推迟到叙述了简单物质的某些结晶水合物的结构以后再行。

內包化合物 Humphry Davy^[63] 在 1811 年曾说明水是早期被认为是结晶氢的一种物质的组份; 12 年后, Faraday^[64] 曾报告一个与化学式 $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相应的分析结果。以后的研究表明这个物质的组成接近 $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。自从 Faraday 的时代以来,已报导过许多简单物质(包括惰性气体和简单烃类)的类似结晶水合物。就氦、氯、溴、二氧化硫、硫化氢、溴代甲烷、碘代甲烷、氯代乙烷、三氯甲烷和其他一些物质^[65]的水合物进行的 X 射线研究证明,这些晶体中有一些是边长大约等于 12.0 埃的立方结构单元,另一些是边长约等于 1.70 埃的立方结构单元。已经提出了这两种水合物的一些结构^[66],关于其中一种晶体——氯的水合物的详细 X 射线研究已有报导^[67]。图 12-7 和 12-8 表示测定出来的氯的水合物的结构。可以将 20 个水分子放到一个五角十二面体的 20 个顶点上。这些水分子沿着十二面体的各个棱生成氢键。正五边形的每个内角等于 108° , 十分接近四面体角的数值。因此,预计十二面体的边长大约等于 2.76 埃,这也就是两个水分子间的氢键长度。在边长为 11.88 埃(氯的水合物的)的立方结构单元中,有两个十二面体,一个在立方体的顶点上,另一个在立方体的中心,但取向不同(图 12-7)。每个十二面体的 20 个水分子中有 8 个与周围的 8 个十二面体的对应水分子生成氢键。这些氢键从十二面体的中心沿晶体的三重轴直接伸出。除此以外,在 4 个十二面体的间隙中还有 6 个水分子,其中每个水分子与周围的 4 个十二面体中的

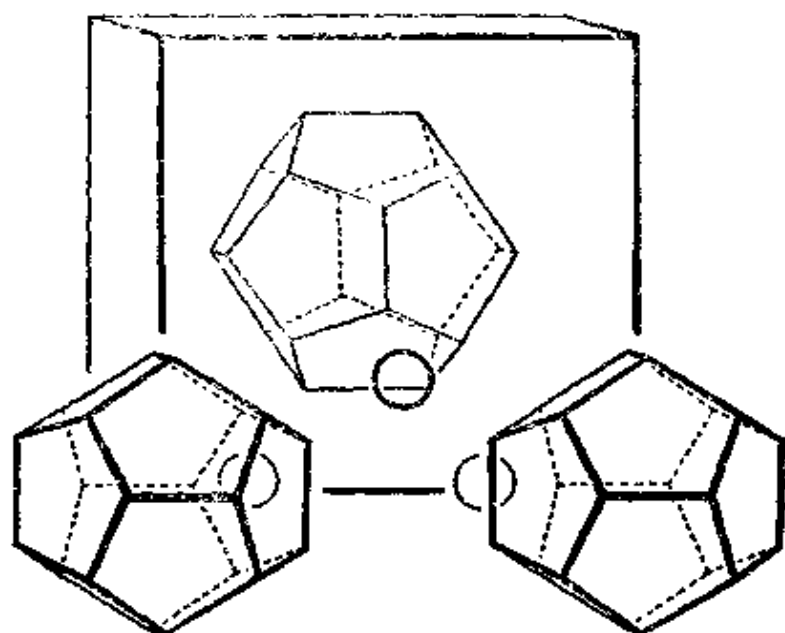


图 12-7 氢的水合物晶体中的水分子的排布。如图所示,有一些水分子位于五角十二面体的顶点上。另外还需要一些水分子(圆圈表示)来完成这个结构。沿着十二面体的棱、以及在相邻的十二面体之间和在十二面体与间隙水分子之间都有氢键生成

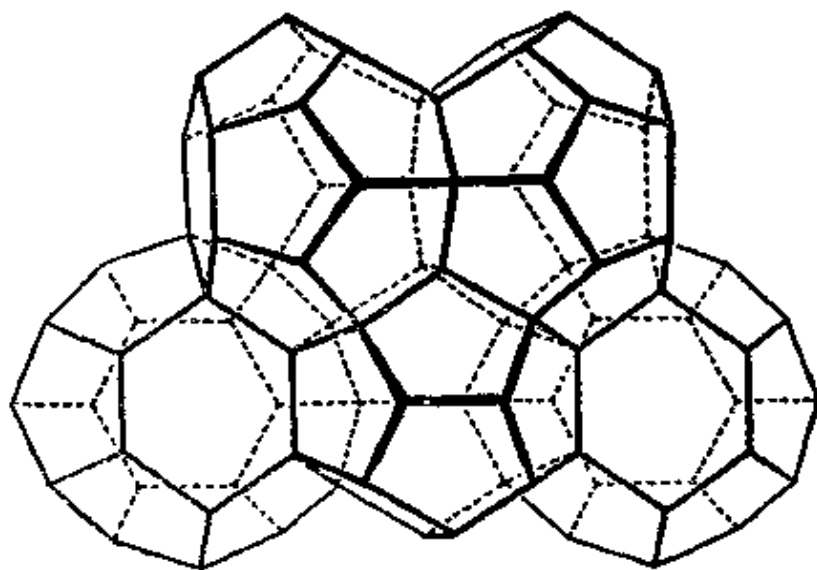


图 12-8 氢的水合物的氢键构架的一部分。
水分子聚成十二面体和十四面体

一个水分子各生成一个氢键,共生成4个氢键,如图12-8所示。除了两个五角十二面体以外,单位立方体中的46个水分子同时还形成6个十四面体。十四面体是一种具有两个六角形面和12个*五角形面的多面体(图12-8)。从X射线衍射图得到的氧原子参数是与整个晶体内氢键键长都等于2.75埃相符合的。在这个构架的46个水分子中,每个分子生成四个取向大致是四面体型的氢键。

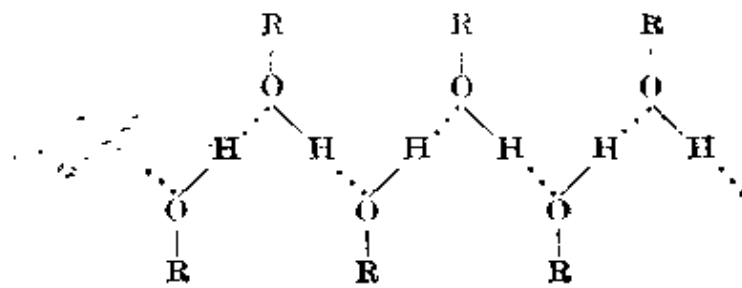
氯分子的取向多少有些任意性,它们各占1个十四面体,因而每单位立方体有6个 Cl_2 分子。在单位立方体中大概还有两个水分子占据十二面体的孔穴;这些孔穴太小,容纳不了氯分子。由此可见,晶体的组成是 $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。

在氙、甲烷的水合物及其他含小分子的水合物晶体中,每单位立方体的8个多面体中心各有一个氙或甲烷分子,因此它们的组成分别是 $\text{Xe} \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_4 \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$ 。

这种由一些分子被关闭在另外一些分子所形成的架格中的化合物,叫做内包化合物。往往是分子互相通过氢键的联接而形成架格。Powell和他的同事们^[69]曾测定了许多内包化合物的结构。醌醇、对苯二酚^[69]构成了一个特别有趣的类型。醌醇的羟基相互生成氢键,结果形成了两个相互无限穿插但互不成键的构架。(在这一方面,与赤铜矿的结构类似,参阅图7-9。)结构中有大小足以容纳一个小分子的孔穴;每三个醌醇分子有一个孔穴。已知的这类物质具有 $3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{M}$ 的组成,其中M表示Ar、Kr、Xe、HCl、HBr、 H_2S 、 SO_2 、 CO_2 、HCN、 H_2C_2 、HCOOH、 CH_3OH 和 CH_3CN 。

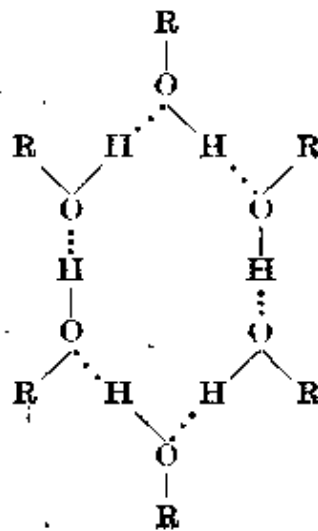
水 液态水的结构问题是一个有趣的、但仍然远没有完全解决的问题。象其他液体那样,水的结构无疑地包含着很大的任意性,但是仍然可能有水分子团的某种构型经常出现在液体中。Bernal和Fowler^[70]提出的水的结构是多年来受到认真对待的一个结构。他们的看法是,水仍然保留一部分与冰相类似的氢键结

* 此处原文误为八个,已改——校者注。



甲醇的晶体是具有这样结构的一个例子，它的 $O-H\cdots O$ 距离在 -110°C 时是 2.66 埃^[73]，氢键形成如上所示的曲折链状结构。

当晶体熔化成为含有长的链状^[74]或环状聚合体的液体时，没有必要使许多氢键都发生破裂；事实上，如果液体仅含有环状聚合体，例如下面的 $(\text{ROH})_6$ ，



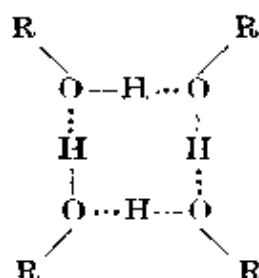
在熔化时氢键的破坏并不引起能量损失。由于这个原因，醇的熔化热和熔点仅有轻微的不正常现象，而气化热和沸点则受到氢键的强烈影响，因此液态在宽广的温度范围内保持稳定。将乙醇与它的异构体二甲醚进行比较，是有启发作用的；这两个物质的物理常数如下：

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	差别
熔点	-115°C	-141°C	26°C
沸点	78°	-25°	103°
克分子升华热函	11.3 千卡/克分子	6.3 千卡/克分子	5.0 千卡/克分子

克分子升华热函之差 5.0 千卡/克分子可以认为是结晶乙醇

中 $O-H\cdots O$ 鍵的鍵能近似值。

曾經发现在甲醇的蒸气中有四聚体 $(CH_3OH)_4$ 存在^[76]。它的結構可假定为含有由四个氫鍵組成的正方形結構：



从四个单体气体分子生成四聚体的生成热函是 24.2 千卡/克分子。可以认为，这个数值的四分之一（6.05 千卡/克分子）等于氫鍵的鍵能；还要加上对范德华引力进行的小量校正。因此得出的数值与上述乙醇的数值是符合的。

曾經用紅外光譜研究了乙醇分子在四氯化碳溶液中的縮合現象，由此求出二聚体、三聚体和四聚体的生成热函^[70]。四聚体的数值是 22.56 千卡/克分子，与此相应的氫鍵的鍵能是 5.64 千卡/克分子（沒有对范德华力进行校正，因为溶质与溶剂的相互作用把它抵銷了）。这个数值与上面从升华热函求得的数值尚算符合。二聚体和三聚体的数值是 5.09 和 10.18 千卡/克分子，估計这分别与一个和两个氫鍵是相适应的。

季戊四醇 $C(CH_2OH)_4$ 形成四方晶体，它的結構^[77]如图 12-9 所示。鍵长等于 2.69 埃的氫鍵将分子联結成层状結構，因而晶体表现出良好的底面解理性。

在季戊四醇中，氫鍵将氧原子联結成与上述甲醇四聚体相同的正方形結構。

利用对氘代物质的中子衍射研究^[78]，已确定出氫原子在季戊四醇晶体中的位置。这些氫原子是有規則地排列着；每个氫原子与最近氧原子的距离是 0.94 ± 0.03 埃， $C-O-H$ 角的数值是 110° 。 $O-H$ 和 $O\cdots O$ 形成的角是 6° ，因此氫鍵的弯曲度是 9° （即 $O-H\cdots O$ 与平角的偏差是 9° ）。

苯間二酚或間苯二酚^[70]的晶体含有无限长的 $\cdots OHOH \cdots$ 螺

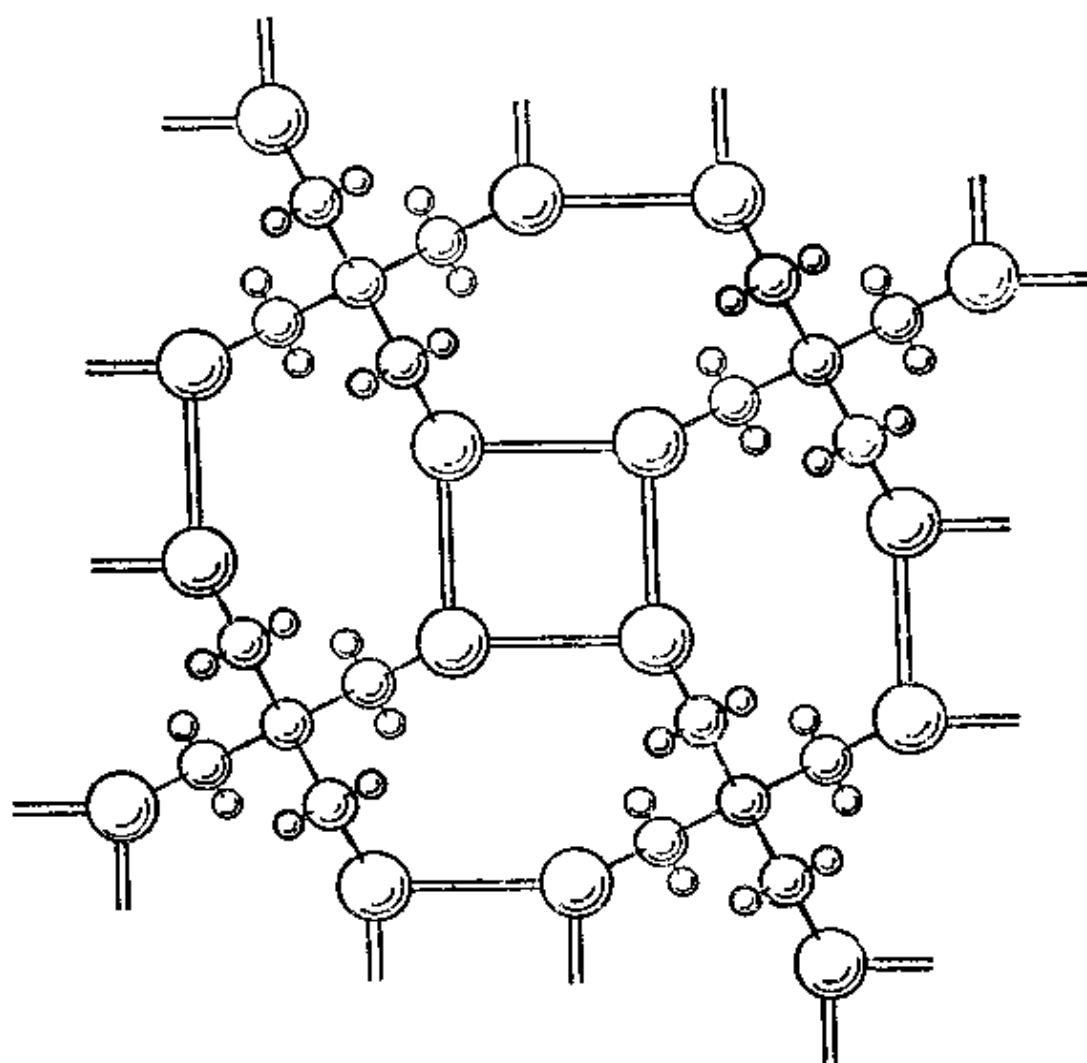


图 12-9 季戊四醇 $C(CH_2OH)_4$ 的结构。大圆圈表示氧原子，中等圆圈表示碳原子，小圆圈表示与碳原子联结的氢原子。双线表示氢键

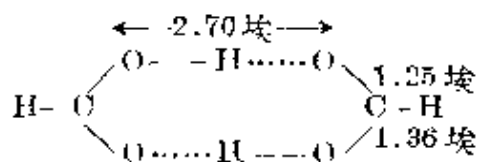
旋体 (α 晶型) 和交叉的链状体 (β 晶型)。O—H \cdots O 的距离大约等于 2.70 埃。

结晶氨和液态氨中的氢键比冰和水中的氢键弱，原因有二：N—H 键的离子性小，因此只有较小的生成氢键的能力； NH_3 分子的一个未共享电子对必须用来供给分子与所有其他 N—H 基生成的氢键，而水的每一个氢键都有一个电子对。在氨的晶体中^[80]，每个氮原子有六个邻近原子^[81] 与它各相距 3.380 ± 0.004 埃，这个距离表明 N—H \cdots N 是一个弱的键； NH_4N_3 中较强的 N—H \cdots N 键的键长是 2.94~2.99 埃。从升华热 6.5 千卡/克分子和范德华能的估计数值 2.6 千卡/克分子计算出氨中 N—H \cdots N 的键能大

約是 1.3 千卡/克分子。

12-6 羧 酸

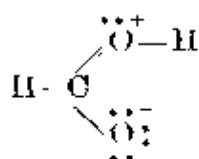
水中的氢键的强度不足使蒸气中的聚合分子的浓度达到可以觉察的程度。但是,羧基的氧原子却能生成较强的键,从而产生稳定的甲酸和乙酸的二聚体。用电子衍射方法^[82]测定的甲酸二聚体的结构如下:



这个物质的 O—H…O 距离 2.70 埃比冰的数值 2.76 埃小些,这符合较强的键的情况。根据二聚作用^[83]的热函 14.12 千卡/克分子,求出 O—H…O 的键能值是 7.06 千卡/克分子。用同样方法求出,乙酸的氢键键能^[84]值是 7.6 千卡/克分子。这些数值超过冰的数值 50%。

据报导,在乙酸的二聚体中,每个氢原子与较近的两个氧原子的距离是 1.075 ± 0.015 埃^[85];这比冰的相应数值 1.01 埃大得多,这是与氢键强度增加而产生的结果一致的。

对乙酸中氢键强度的增大可以作如下说明。分子对结构



的共振,使在生成氢键时给出质子的氧原子具有正的总

电荷,从而增加了 O—H 键的离子性和氢原子的正电荷。这种共振同时也增加了接受质子的另一氧原子的负电荷。这两种作用都有增加 O—H…O 键的强度的效果。

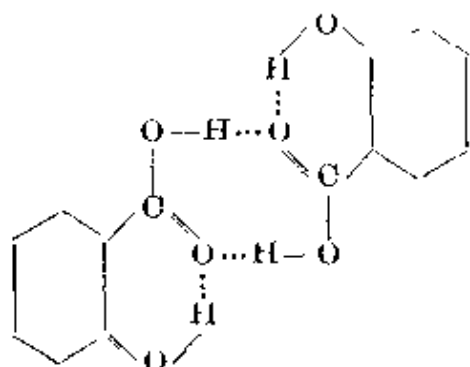
有趣的是,一般地可以通过增加 A 的正的总电荷和 B 的负电荷使一个不对称氢键 A—H…B 的强度得到增加。

已经证明,苯甲酸和其他羧酸在某些溶剂中(例如在苯、三氯甲烷、四氯化碳和二硫化碳中^[86])缔合成为二聚分子。由此求出苯甲酸和邻甲基苯甲酸的氢键的键能数值是 4.2 千卡/克分子,而间

甲基苯甲酸的数值则是 4.7 千卡/克分子。

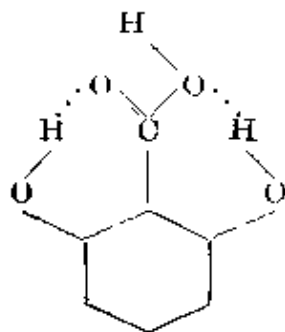
在丙酮、乙酸、乙醚、乙醇、乙酸乙酯和酚的溶液中，苯甲酸以单体形式存在；在这些溶液中单个的分子通过与溶剂生成氢键而得到稳定。

邻羟基苯甲酸，在例如苯和四氯化碳等的溶液中生成二聚分子。其次，应用光谱方法 (12-8 节) 已证明二聚分子不含有不成氢键的 OH 基。这是因为分子具有下列的结构：



两个羧基的结合方式与甲酸二聚体中的相同，除此以外，每个羟基还与邻位的羧基的氧原子成键^[87]。习惯上把这种通过氢键的生成而生成环状结构的作用叫做螯合作用 (来自希腊文 $\chi\eta\lambda\acute{\eta}$ ——螯螯)，这个名词还在更广泛的含义下被使用着^[88]。

螯合作用或内部氢键生成作用对邻羟基苯甲酸性质的影响是突出的。Punch 和 Yabroff^[89] 曾经指出，邻羟基苯甲酸是比间羟基苯甲酸和对羟基苯甲酸都要强得多的一种酸，这是由于与羟基生成的氢键使羧酸根离子对质子的引力得到部分饱和所产生的效果。这种效果在 2, 6-二羟基苯甲酸^[90] 中更为显著，它的结构是：

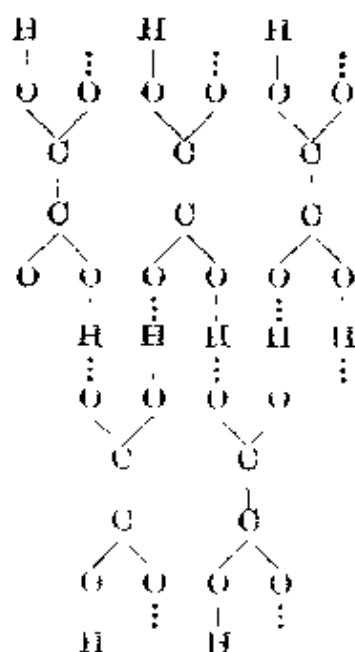


这个物质是比磷酸和亚硫酸更强的一种酸；它的酸性常数等于

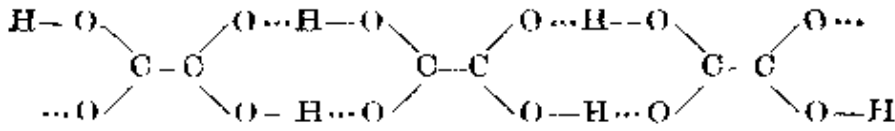
5×10^{-2} 。

在邻、間和对羟基苯甲酸的晶体中，分子間都有氫鍵生成(在邻位化合物中分子内部也生成氫鍵)，但是只有邻位化合物的蒸气中的单个分子内部生成螯形鍵。因此預計邻羟基苯甲酸的升华热要小于它的間位和对位异构物，其他有关性质也应当有相应的差别。实际情况正是这样。这些物质在 100°C 时的蒸气压的相对值是 1320、5 和 1。 $RT \ln \frac{1320}{5}$ 和 $RT \ln \frac{1320}{1}$ 分別等于 4.16 和 5.36 千卡/克分子；我們由此推断邻羟基苯甲酸分子中氫鍵的鍵能大約等于 4.7 千卡/克分子。我們在这个論証中作出下列合理的假設：三种晶体的自由能数值相等，而三种气体的自由能之差仅等于邻位化合物的氫鍵的鍵能数值。

氫鍵对晶体物理性质的影响在草酸中表現得很突出。这个物质有两种无水晶型^[91]。其中的一个—— α 型含有被氫鍵結合的分子层。每个分子层的結構可用下列图解来表示：



因此这种晶体很容易解理，一层一层地剝开而不破坏任何氫鍵。在 β 型晶体中，含有下列結構的长的分子鏈：



这种晶体沿着与链轴平行的两个平面解理成为长条。两种晶型中 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 距离都大约等于 2.65 埃。

许多其他二羧酸有着相类似的结构，其中包括了二酸^[92] $\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ；戊二酸 $\text{COOH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ ；己二酸 $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 和癸二酸 $\text{COOH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ 。对许多羧酸水合物也进行了结构测定；在所有这些晶体中羧基都生成氢键，通常与水分子生成氢键。二水合草酸^[93]是其中一个例子。这个晶体中的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 距离是 2.50 埃。

除了上面谈到的以外，我们将结构为已知的含有氢键的许多晶体中，举出少数几个作为例子来说明氢键的立体化学性质。

硼酸^[94]含有由氢键联结起来的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 分子层，图 12-10 表示一个分子层的一个部分。这种晶体很容易沿着分子层平面解理。每个氧原子生成两个氢键， $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 距离是 2.72 ± 0.01 埃。这些键与 BO_3 基都位于同一平面上。

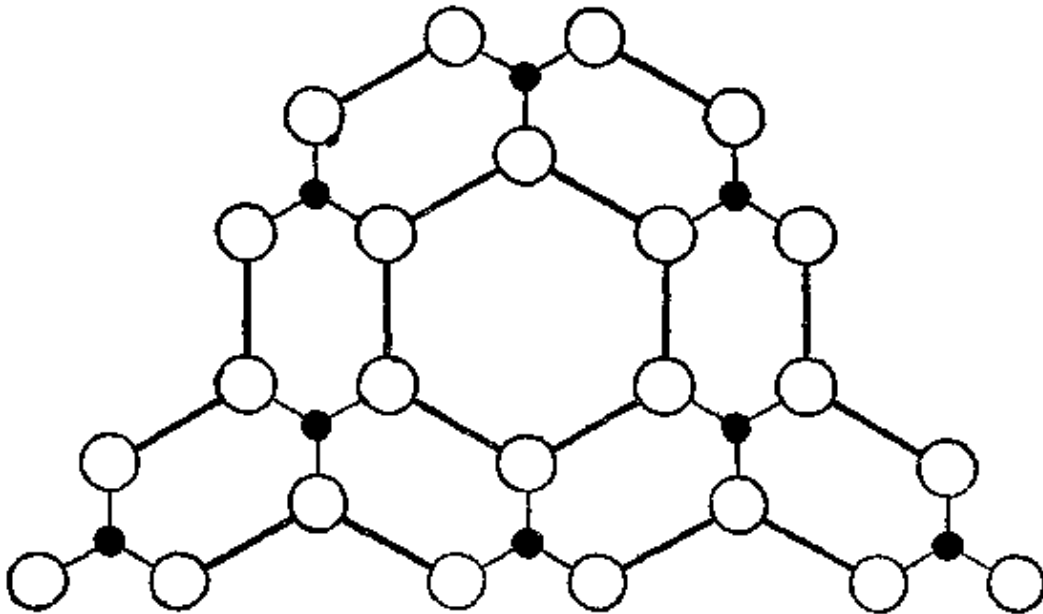


图 12-10 硼酸晶体分子层中的原子排布。大圈表示氧原子，小圈表示硼原子，双线表示氢键

在仲高碘酸三氫銨 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ 和磷酸二氫鉀 KH_2PO_4 中，每一個氧原子要配兩個氫原子。在這些晶體內，氧原子和鄰近的絡合負離子生成氫鍵，每個氧原子各生成一個這樣的鍵。 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ 的六方晶體的結構^[105] 如圖 12-11 所示。位於三重軸上的 IO_6 基團圍繞着軸旋轉，結果使每個氧原子與鄰近 IO_6 基團中一個氧原子的距離保持 2.60 ± 0.05 埃，其間還有一個氫鍵形成。 KH_2PO_4 的四方晶體的結構^[106] 與此相類似； PO_4 基團圍繞它們所在的二重軸旋轉，使 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 鍵長達到數值 2.487 ± 0.005 埃。

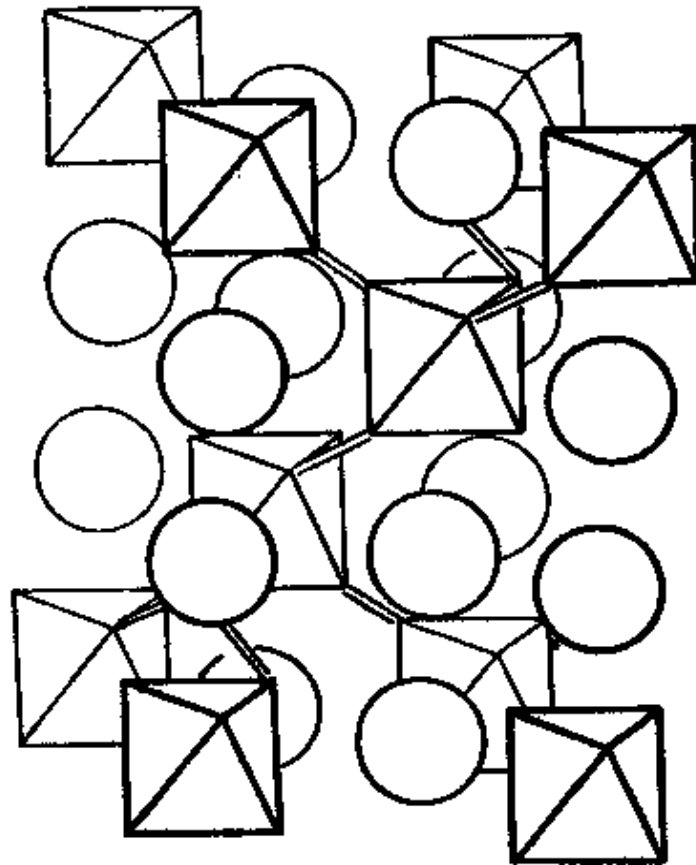


圖 12-11 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ 晶體的結構。圓圈表示銨離子，八面體表示 $[\text{IO}_6]^{5-}$ 離子，雙綫表示氫鍵

圖 12-12 表示水鋁石 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的結構^[107]，其中氧原子成對地被氫鍵結合起來；因此晶體含有 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 基團， $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 的距離是 2.650 ± 0.003 埃。與水鋁石有關的晶體纤鉄礦^[108] $\text{FeO}(\text{OH})$ 含有兩種氧原子（圖 12-12）。第一種氧原子只與鉄原子成鍵，而

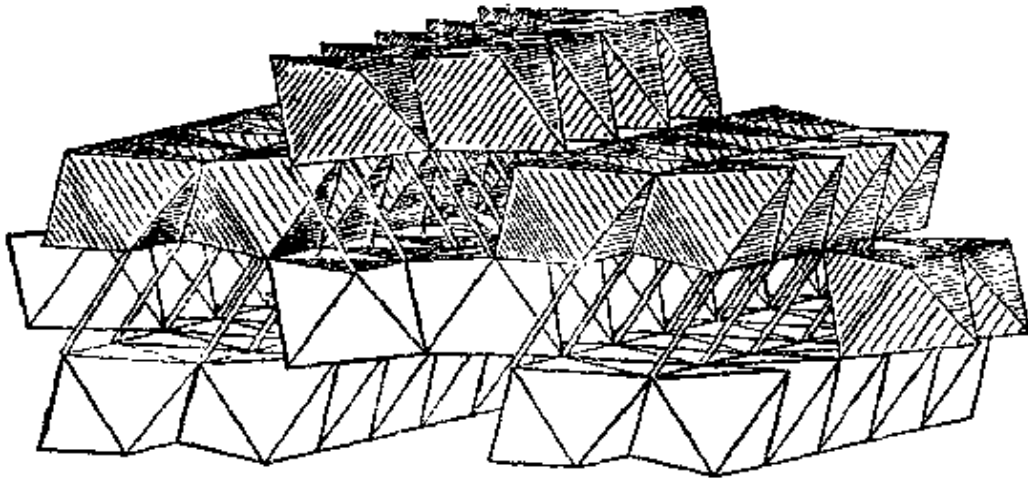


图 12-12 水铝石 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的晶体结构。氧原子位于八面体的顶点上，铝原子在八面体的中心。双线表示氢键

每一个第二种氧原子则生成两个氢键。

Busing 和 Levy 曾准确地测定了水铝石中原子的位置，其中包括氢原子的位置^[98a]，从而对人们关于氢键的性质和它在结构稳定化中发挥作用的认识作出了有价值的贡献。如图 12-12 所示，每个铝原子与六个氧原子配合。铝-氧键的键长是： $\text{Al}-\text{O}_I=1.858\pm 0.004$ 埃 (1)； 1.851 ± 0.002 埃 (2)； $\text{Al}-\text{O}_{II}=1.980\pm 0.003$ 埃 (1) 和 1.975 ± 0.003 埃 (2)。 O_I 不是划分两个毗连八面

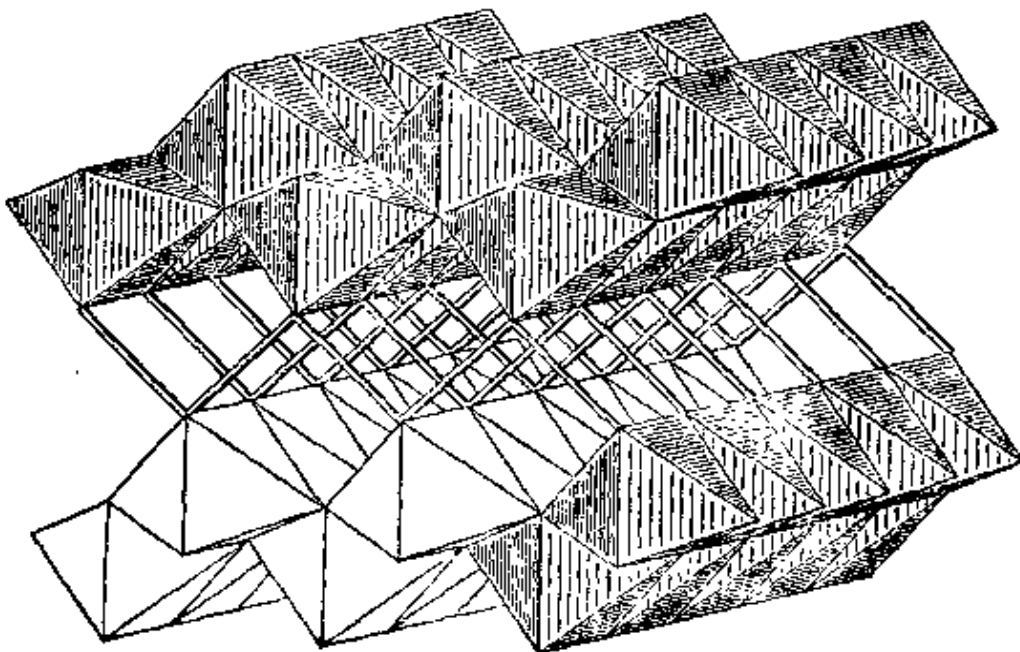


图 12-13 纤铁矿 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的结构

体的共有棱边的氧原子,而 O_{II} 則是划分这些棱边的氧原子。 $O-H\cdots O$ 的鍵长数值如上所述,其中氫与 O_{II} 的距离是 1.005 埃。 $O_{II}-H$ 鍵与 $O_{II}\cdots O_I$ 的偏差是 12° 。

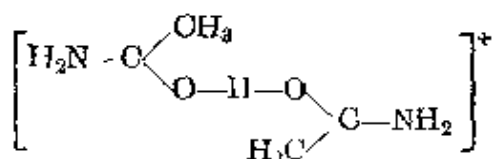
氫原子与 O_{II} 生成氫鍵的强度比与 O_I 生成的氫鍵大(据方程 7-7 推算,它們的鍵数分別是 0.85 和 0.09),这可以通过下列的論証得到理解。 $Al-O$ 鍵具有很大的离子性,因此使鋁原子带有正电荷。两个距离最短的鋁原子是跨过一个八面体共有棱边的。預計这些原子的靜电排斥将使 $O_{II}-Al$ 鍵拉长(同时使共有棱边长度縮短,如 13-6 节所述)。 $Al-O_I$ 和 $Al-O_{II}$ 的实测鍵长相差 0.12 埃,我們的結論(根据方程 7-7)是鋁原子的原子价 3 是这样地分配在它的六个鍵上面,即 $Al-O_I$ 的鍵数是 0.61, $Al-O_{II}$ 的鍵数是 0.39。 O_I 原子的原子价是 2,其中 1.83 被它与鋁原子生成的三个鍵所滿足。 O_{II} 的原子价是 2,其中 1.17 被它与鋁原子生成的三个鍵所滿足。 O_I 和 O_{II} 的价分別有 0.17 和 0.83 未得到滿足。所以在氫鍵的 O_I 和 O_{II} 之間的氫原子比較靠近 O_{II} ,这与观测的情况是符合的。

两个氧原子之間的对称氫鍵 在 12-3 节曾經指出, $[HF_2]^-$ 离子中的氫原子正好在两个氟原子正中間,因此可以认为它和每个氟原子各生成半个鍵。 $F-H$ 鍵长的观测值 1.13 埃超过它在 HF 分子中的数值 0.21 埃;这个差別是合理的,根据方程 7-7,它相当于鍵数 0.45,等子硼烷(10-7 节)中一般桥式氫原子所具有的数值。

水中 $O-H$ 鍵的鍵长是 0.96 埃。对称的 $O-H\cdots O$ 氫鍵中 $O-H$ 距离是 1.17 埃,因此两个氧原子相隔 2.34 埃。

大多数氫鍵的 $O\cdots O$ 距离在 2.50 埃和 2.80 埃的范围内。丁二酮肟合鋁^[90]的数值 2.44 ± 0.02 埃和乙酰胺半盐酸盐^[100] $(NH_2COCH_3)_2 \cdot HCl$ 的数值 2.40 ± 0.02 埃是例外的情況。二乙酰胺氫正离子中的氫原子在两个氧原子的正中間,这已由中子衍射的研究予以証实^[101]。

这个离子的結構是



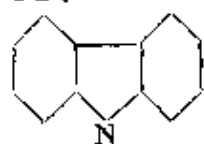
N—C 鍵的鍵長是 1.303 ± 0.013 埃, C—O 鍵的鍵長是 1.244 ± 0.012 埃。這些鍵長數值表明 N—C=O 和 N=C—O 兩個結構的貢獻幾乎相等: N—C=O 的貢獻大約占 57%, N=C—O 大約占 43%。所以氧原子的原子價有 0.43 沒有得到滿足。

這個化合物的 O—H 鍵長與水中的數值之差 0.24 埃相應於鍵數 0.40 (方程 7-7)。因此,生成一個對稱的氫鍵使氧原子的原子價得到了滿足。

12-7 氫鍵的光譜研究

Wulf、Hendricks、Hilbert 和 Liddel^[102] 曾經發展了研究氫鍵的一種很重要的方法,並且應用它來研究大量的化合物。以下介紹這個研究工作的一些結果。所使用的實驗方法是研究物質的四氯化碳溶液的紅外吸收光譜,研究的光譜範圍是 O—H 或 N—H 鍵的拉伸振動的特性頻率範圍。其他許多研究工作者也進行了類似的研究工作。Pimental 和 McClellan^[103] 合著的一書對這個領域的工作有詳細的記載。

生成強氫鍵的化合物 基本上相當於分子內 O—H 鍵拉伸的振動頻率在 3500 厘米^{-1} (波數單位) 附近。它的第一倍頻在 7000 厘米^{-1} 附近。圖 12-14 表示甲醇的四氯化碳溶液^[104] 在這個紅外線範圍的吸收光譜,在大約 7151 厘米^{-1} 處它有一個顯著的峰。其他一些醇呈現着類似的吸收光譜;例如,除了頻率移動到 7050 厘米^{-1} 這一點以外,三苯甲醇的吸收光譜與甲醇的沒有明顯差別。N—H 基在 6850 厘米^{-1} 附近有類似的光譜,這可以從圖 12-14 中吡啶



的曲線看到。由於兩個 N—H 鍵的相互作用,氨基的

光譜應當是較複雜的;圖中的苯胺,其

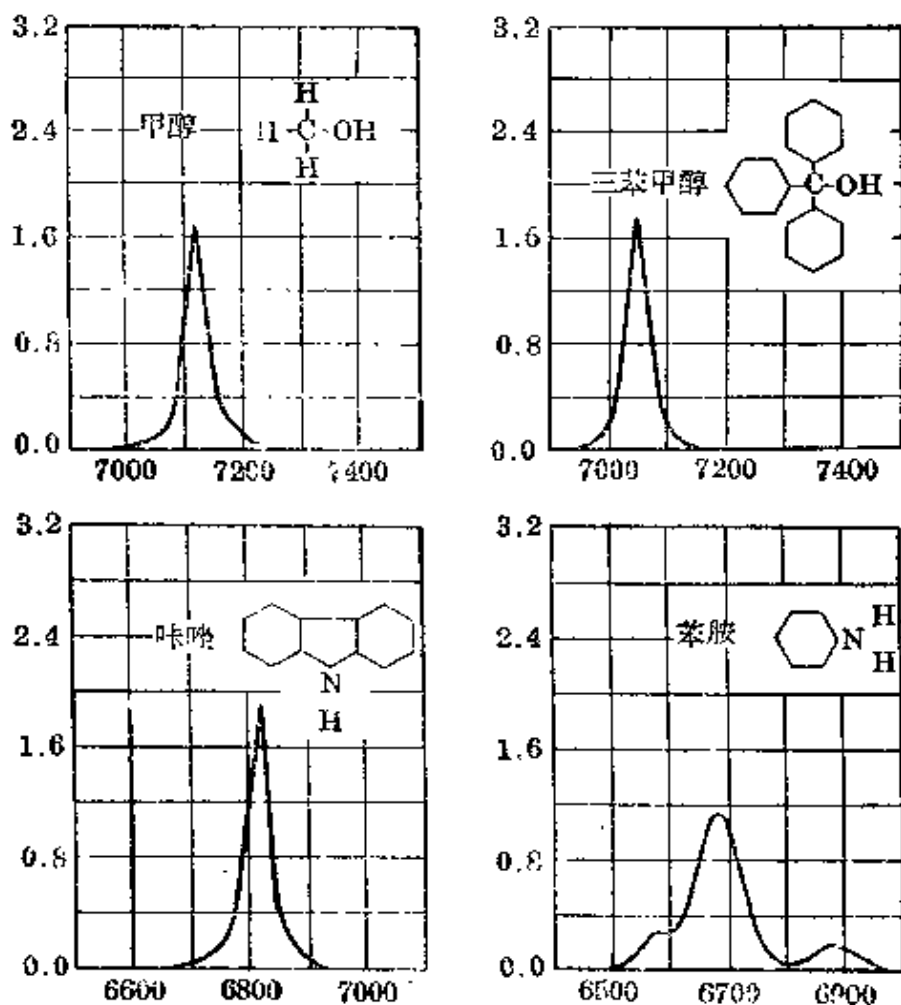
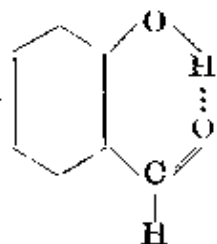


图 12-14 甲醇、三苯甲醇、咖啡和苯胺的四氯化碳溶液的紅外吸收光譜 (Hilbert、Wulf、Hendricks 和 Liddell)。纵坐标表示克分子吸收系数,横坐标表示波数(厘米⁻¹)

Hilbert、Wulf、Hendricks 和 Liddell 有一个重要的发现,就是强氢键含有的 OH 和 NH 基在 7000 厘米⁻¹和在 O—H 和 N—H 振动的其他倍频范围都不吸收辐射。这些物质的光譜在这些波长范围内仅有一个微弱漫散的吸收带,不呈现明銳的峰。在已研究过、而且用其他方法証明含有氢键的所有物质中,都观察到了这个

现象,包括例如邻硝基酚(图 12-15)和水楊醛



物理性质表明在羟基和邻位的氧原子間有氢键生成。

氫鍵的紅外吸收光譜性質有這種改變，大概與氫原子的振動和其他較重原子的振動之間的相互作用有關，因此，在氫原子生成的主要鍵的拉伸頻率和被氫鍵連接的基團中較重原子的許多低頻振動頻率所組成的寬廣的頻率範圍內，都呈現紅外吸收^[105]。

這種研究方法已應用於差不多一百種物質，它提供了關於生成強氫鍵的有利條件的有價值的情報。在表 12-1 中給出一些在 7000 厘米^{-1} 沒有強吸收的物質，也就是可以斷定 OH 或 NH 基與分子中鄰近的電負性原子生成強氫鍵的

物質。表 12-2 給出一些在上述頻率範圍有強吸收的分子，作為表 12-1 的補充；可以斷定，這些物質或者完全不生成分子內氫鍵，或者僅生成將在下節討論的那種極弱的氫鍵。

從上述情況可以得出結論，在鄰硝基酚和類似分子中，具備了生成強氫鍵的空間條件，而其他分子例如間硝基酚和鄰羥基苯腈則未具備這些條件。光譜方法提供的證據一般地與從其他方法得到的結果符合，從它總結出的一些規律可以用原子間距離和鍵角數值予以解釋。

分子內弱氫鍵的生成 Wulf 和他的同事們所研究過的許多含有羥基的物質的光譜，在 7050 厘米^{-1} 附近有一個明顯的峰（圖 12-14）。其他在這區域有強吸收（因此不生成包含羥基和氮的強氫鍵）的物質給出不同類型的曲綫，這些曲綫呈現出顯著的頻率移動，往往吸收峰分解成兩個組成部分，如圖 12-16 所示。曾經提出^[106]，光譜的這種複雜性是由于溶液中存在着特性頻率不同的二種或更多類型的羥基和氨基，這些不同類型的基或者屬於不同品種的分子（例如以下要討論的鄰氯酚），或者屬於同一種分子（例如鄰苯二酚）。這個看法已得到了有力的支持，因為根據由它作出的預言已獲得了實驗的証實^[107]。

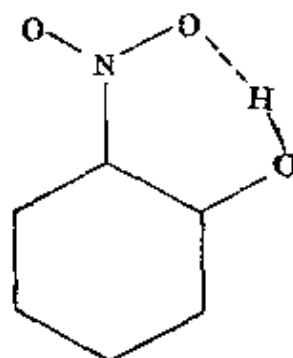


圖 12-15 鄰硝基酚分子的原子排列。圖按鍵長和鍵角的準確數值給出；可以看出 O—H 鍵指向硝基的一個氧原子

表 12-1 分子内生成强氢键的物质

(在 7000 厘米⁻¹ 范围内没有强吸收)

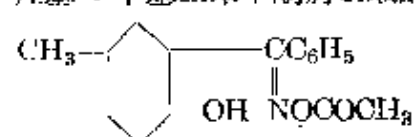
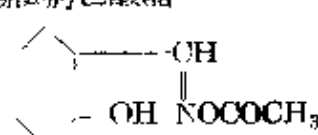
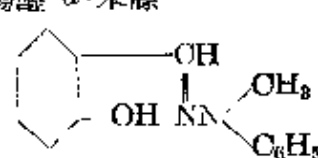
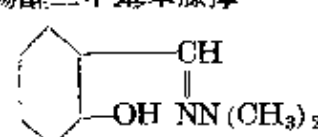
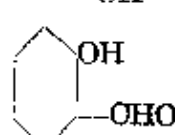
邻硝基酚	2, 5-二氯-2'-羟基-4-甲基-5'-氯 偶氮苯
2, 6-二硝基酚	苯偶氮-1-萘酚-2
1-硝基萘酚-2	水杨醛
2-硝基间苯二酚	2-羟基-5-甲基二苯甲酮脲乙酸酯
水杨酸甲酯 $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHCOOCH}_3$	
邻羟苯乙酮 $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHCOCH}_3$	水杨醛脲乙酸酯
1, 4-二羟基-5, 8-萘醌	
1, 5-二羟基萘醌	水杨醛 α-苯胺
4, 6-二乙酰基间苯二酚	
2, 4-二硝基间苯二酚	水杨醛二甲基苯胺脲
4, 6-二硝基间苯二酚	
2, 2'-二羟基二苯甲酮	
1, 8-二羟基萘醌	
2, 5-二羟基对苯二甲酸二乙酯	
乙酰丙酮 $\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH(OH)-C(=O)-CH}_3$	
水杨醛 	
2, 5-二氯苯偶氮-1-萘酚-2	

表 12-2 不生成分子内氢键的物质

(在 7000 厘米⁻¹ 范围内有强吸收)

间硝基酚	乳酸乙酯 $\text{CH}_3\text{CHOHCOOC}_2\text{H}_5$
对硝基酚	邻羟基苯腈
邻甲酚 $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{OH}$	邻苯基酚
邻氯酚	3, 6-二溴-2, 5-二羟基对苯二甲酸 二乙酯
邻二苯酚 $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	间羟基苯醛
间二苯酚 $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	对羟基苯醛
对二苯酚 $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	对羟基偶氮苯
苯偶姻 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHOHC}_6\text{H}_5$	

间苯二酚、氢醌、间硝基酚和 2, 6-二甲基酚以及许多物质有一个和酚相类似的吸收峰，不仅形状类似而且位置都很接近，这五种物质的吸收最高峰分别位于 7050、7065、7035、7060 和 7050

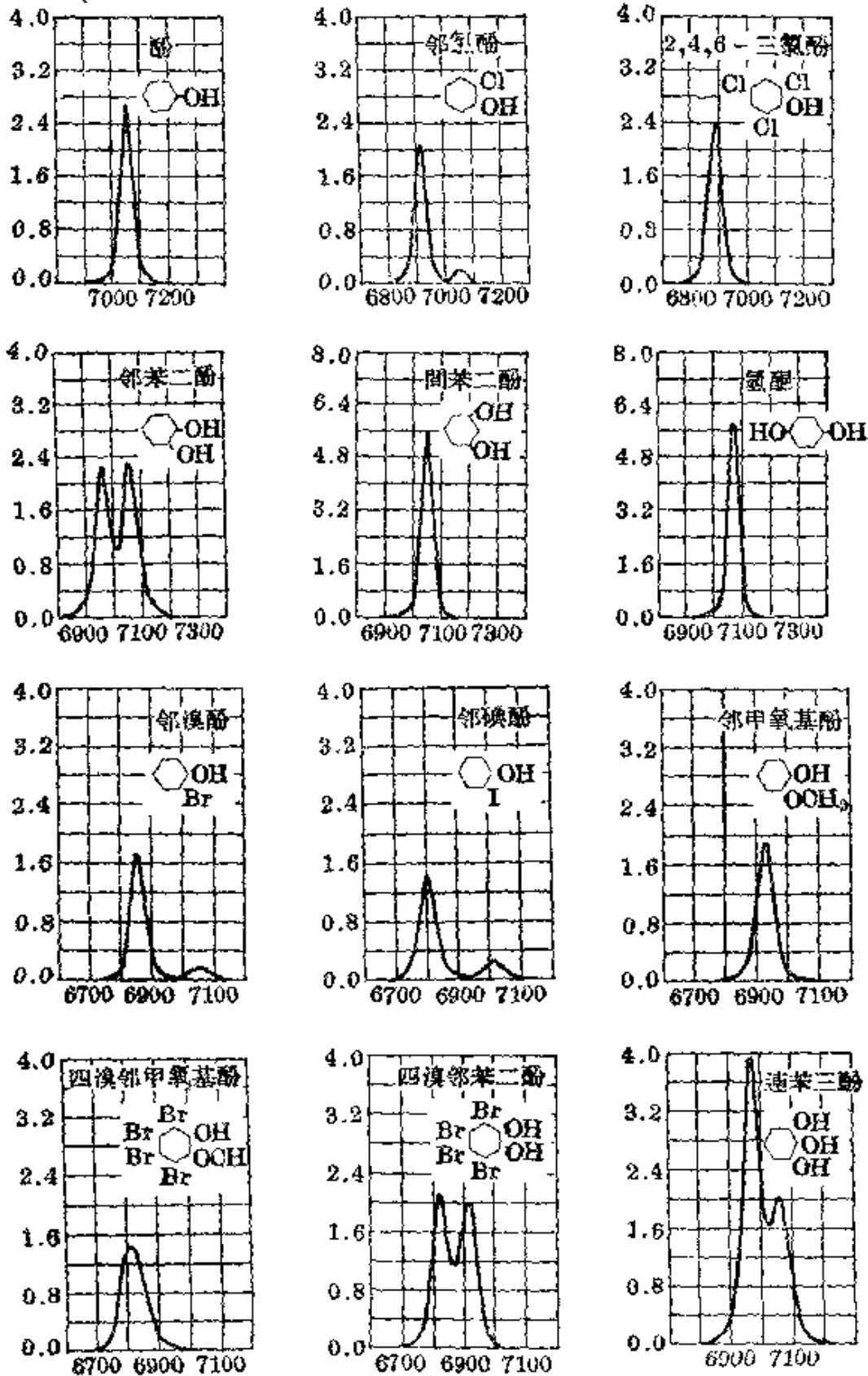
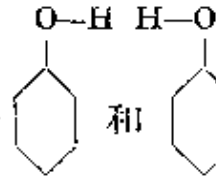


图 12-16 酚和有关物质在四氯化碳中的溶液的紅外吸收光譜 (Wulf 等)

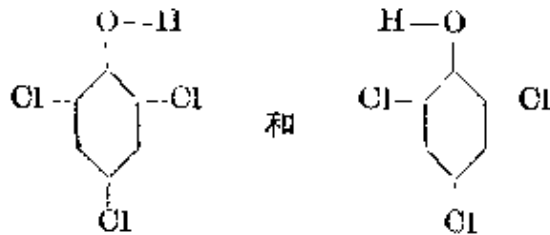
厘米⁻¹。这表明,酚羟基与苯环上的另一个间位或对位取代基(在烷基的情况下,还有邻位取代基)很少发生作用;通过苯环的相互作用仅产生很小(大约 20 厘米⁻¹)的频率移动。

在 8-3 节已经讨论过,在酚或取代的酚中, C—O 键具有某些双键性质。这使氧原子保持在苯环的平面上,因而酚分子可能获得下列两个构型中的任何一个



和 ;但是这两个构型是等效的,因此只可能有一种酚分子,和单一的显著的 OH 吸收峰,即在 7050 厘米⁻¹观测到的那一个。

同样, 2,4,6-三氯酚的两个构型:



也是等效的,因此我们预料这个物质也有一个单一的吸收峰。但是,我们能够预见到吸收峰的频率要比酚的低,这是由于邻近的氯原子对羟基的吸引的缘故。无论碳-氯键和氧-氢键都有可观数量的离子性,使氯原子带负电荷和氢原子带正电荷。这些电荷相互作用的结果,使质子被氯原子吸引,被拉到离开氧原子不远的位^[108]置,利用 Badger 规则(7-4 节)证明这导致 OH 频率的减低。实际已看到这个频率的减低,这个物质的光谱与酚的类似,但波数移动了 160 厘米⁻¹,成为 6890 厘米⁻¹。

邻氯酚的两个构型 (顺式)和 (反式)不是等效

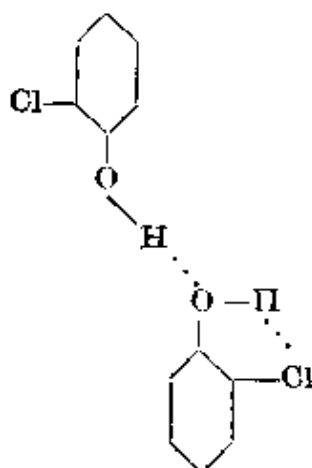
的。我们预料在溶液中这两类分子都存在,同时因为 OH...Cl 的相互作用产生稳定的影响,顺式分子数目超过反式分子。因此,物质的光谱应当有两个峰:一个大约在 7050 厘米⁻¹(反式,频率与酚的相同),一个大约在 6890 厘米⁻¹(顺式,频率与 2,4,6-三氯酚

的相同);同时在 6890 厘米^{-1} 的吸收峰比另一个要高。实际观测到的就是如此:两个吸收峰分别出现在 7050 厘米^{-1} 和 6910 厘米^{-1} , 在 6910 厘米^{-1} 的峰的面积约为 7050 厘米^{-1} 的十倍(图 12-16)。

因此,紅外光譜表明邻氯酚在四氧化碳溶液中含有 91% 的順式和 9% 的反式分子。順式分子比反式分子更稳定,它們的标准自由能之差大約是 1.4 千卡/克分子(根据两个峰所属面积的比值計算)。这个差数可能就是順式分子的分子内氢键的自由能与反式分子和溶剂分子生成的弱氢键的自由能之差。

邻氯酚中的弱氢键使它的气体分子較間位和对位异构体气体分子更稳定,但是因为是在邻近原子間可以生成氢键,这三种异构体的晶相或液相具有大致相等的稳定性。因此,邻位异构体的沸点 176°C 低于其他两种异构体的数值 214° 和 217°C 。这种影响也表现在熔点上面:邻氯酚的三种晶型的熔点分别是 7° 、 0° 和 -4° , 而間氯酚是 29° , 对氯酚是 41° 。

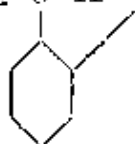
Errera 和 Mollet^[109] 曾发现液态邻氯酚在 6620 厘米^{-1} 有一个吸收峰。对于反式分子来說,頻率进一步从 6910 厘米^{-1} 下降,这可以用液体含有下列結構的双分子予以解釋:



强氢键 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 的键能使这些双分子稳定起来。强氢键的生成使右边氧原子的电負性增加,同时使它的 $\text{O}-\text{H}$ 键的离子性和与它結合的氢原子的电荷都有增加,从而生成一个较强的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 氢键,結果使 OH 的振动頻率减低。

观测到的邻氯酚蒸气^[110]的光譜和溶液的光譜属于同一类型。

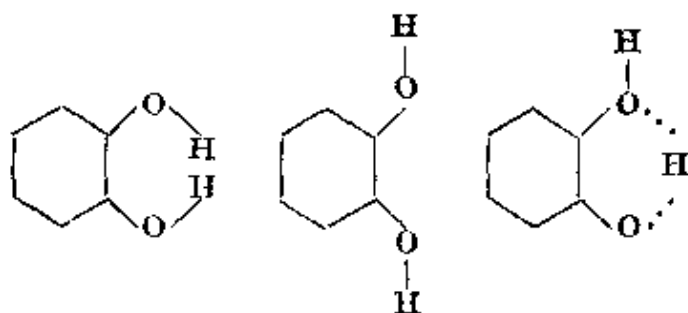
邻溴酚和邻碘酚的吸收峰与邻氯酚的相类似，但波数分别移动到 6860 和 6800 厘米⁻¹。邻甲氧酚在 6930 厘米⁻¹有一个单一的峰，与顺式构型 O—H...O—CH₃ 相应，似乎不存在数量可以觉察出



来的反式分子。由于不利的空间条件，这个分子中的 O—H...O 氢键比其他的 O—H...O 键稍为弱些。

四溴邻甲氧基酚有一个宽的吸收峰，最高点的波数在 6810 厘米⁻¹附近，这表明在这个分子的空间条件下，O—H...Br 键对质子的吸引超过 O—H...O 键对质子的吸引。

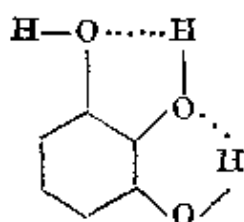
邻苯二酚在 6970 和 7060 厘米⁻¹有两个几乎相等的峰。这个分子有如下的三个构型：



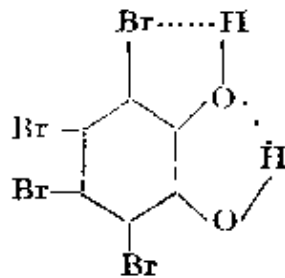
其中第三个构型是最稳定的一个，因为 O—H...O 的相互作用使它获得相对于第二个构型的稳定性，第一个构型因为同电荷的氢原子的排斥而不稳定。用第三个构型可以满意地解释光谱的两个吸收峰。

弱氢键对邻苯二酚的沸点有可观的影响。它在 245°C 时沸腾，而间苯二酚和氢醌的沸点分别是 277°C 和 285°C。

连苯三酚在 7050 厘米⁻¹有一个峰，在 6960 厘米⁻¹还有一个面积为前一个峰的两倍的峰。它的光谱相应于如下的结构：

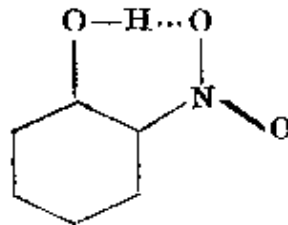


同样,四溴邻苯二酚在 6820 和 6920 厘米⁻¹的两个相等的峰相应于如下的结构:



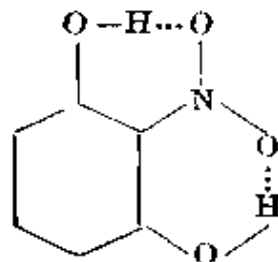
用光譜方法証明在上述的及其他許多种分子中存在的弱氫鍵,对物质的熔点、沸点和和其他物理性质沒有多大影响,也不会产生稳定性足以使分离成为可能的异构体。但是,这些鍵的强度可能达到对物质的化学性质,特别是化学反应的速度产生影响的程度。

影响氫鍵生成的因素 从表 12-2 可以看到酚的羥基与邻近的硝基的一个氧原子生成强氫鍵。这里的条件是有利于生成强氫鍵的。基团与苯环的共轭作用使下列的平面构型变成稳定:

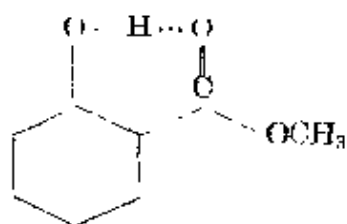


这使羥基中氧原子和硝基中氧原子的距离成为 2.6 埃,而氢原子大致朝着硝基的氧原子。

硝基能够和两个羥基生成氫鍵,例如在 2-硝基間苯二酚就具有如下结构:

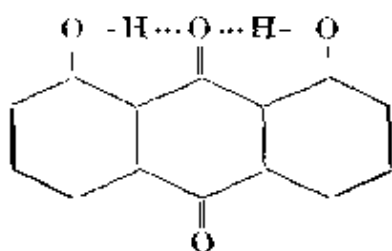


羧基氧也善于生成氫鍵,例如在水楊酸甲酯

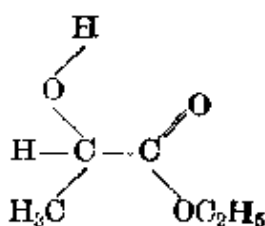


以及在水楊酸二聚体和 2, 6-二羥基苯甲酸中 (12-6 节) 都是如此。

在 1, 8-二羥基蒽醌中, 羰基是两个氢键的接受体; 这个化合物的结构是

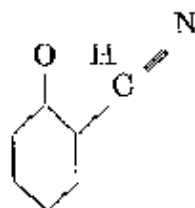


在大多数的这类物质中, 氢键的生成包含一个六員环(包括氢原子)的閉合过程, 原子間距离和键角的数值都有利于强氢键的生成。另一方面, 因为条件不利于完成一个五員环, 不能生成强氢键, 乳酸乙酯的结构可以写成如下的形式:



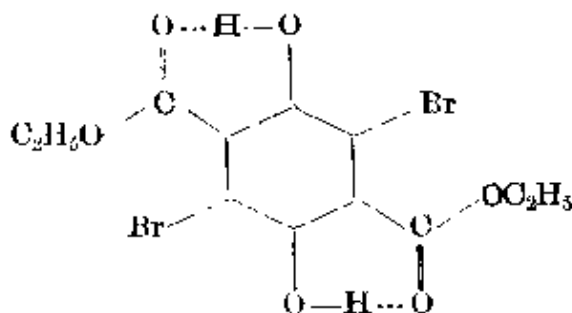
这个化合物在 6900 厘米^{-1} 有一个大的吸收峰, 表明有弱氢键生成; 同时在 7050 厘米^{-1} 有一个小峰, 这表明有少数构型不允許生成弱氢键的分子。这个物质生成的氢键是弱的, 原因有两个: 那个較长的氢-氧距离較大 (2.02 埃, 超过冰的数值 0.22 埃, 因此相应的键强度不及冰的一半); 氢原子不是正好面向未共享电子对所在的氧原子的外部。

生成一个六員环的可能性不一定保証生成强氢键, 因为其他空間因素也許是不利的。在邻羥基苯甲腈的结构中,



180° 的 C—C≡N 鍵角使 O—H…N 距離具有一個大的數值，大約 3.5 埃；而且氫原子也不是面向氮原子的未共享電子對。結果只能生成弱氫鍵。

Hilbert、Wulf、Hendricks 和 Liddel 曾討論了另一個有趣的例子：3,6-二溴-2,5-二羥基對苯二甲酸二乙酯。預計這個物質應具有如下的含強氫鍵的構型：



但是光譜的研究表明，它的氫鍵是弱的，在 6810 厘米⁻¹處觀察到一個吸收峰。合理的解釋是，這是由於溴原子對乙氧基的空間排斥的結果，這樣就使乙氧基圍繞着 C—COOC₂H₅ 鍵旋轉，從而使 O—H…O 距離增加了十分之幾個埃。溴原子的這個影響可以從 2,5-二羥基對苯二甲酸二乙酯含有強氫鍵的事實得到證明，這個化合物在 7000 厘米⁻¹範圍沒有紅外吸收。

一般說來，立體化學的常用規則（共軛體系的平面性和鍵角具有四面體角的數值）對於由氫鍵所聯接的兩個原子都是適用的。許多已引用的例子（硼酸、草酸等等）都是含氫鍵的平面聚集体，被氫鍵聯結的原子的鍵角也大致等於四面體角。以前曾經提到，正如在尿素晶體中那樣，這些規則對 A—H…B 基團的 A 原子比對 B 更適合，這是不足為怪的。

含有強氫鍵結構的其他例子將在以下各節介紹。

12-8 蛋白质中的氢键

蛋白质分子中的多肽链以一定的方式盘卷着。氢键在确定这些分子的构型方面起着重要的作用。近年来,已获得了很多关于多肽链的肽基生成 $N-H\cdots O$ 氢键的知识;但是关于氨基酸根在侧链上生成的氢键,还知道得很少。

根据对酰胺和简单肽的晶体结构测定,多肽链中的酰胺基的结构应如图 12-17 所示。 $N-C$ 键具有大约 40% 的双键性(键长 1.32 埃)。酰胺基呈平面结构,除了环肽类(二酮呱嗪)以外,在所有已研究过的物质中,它都有着反式构型。

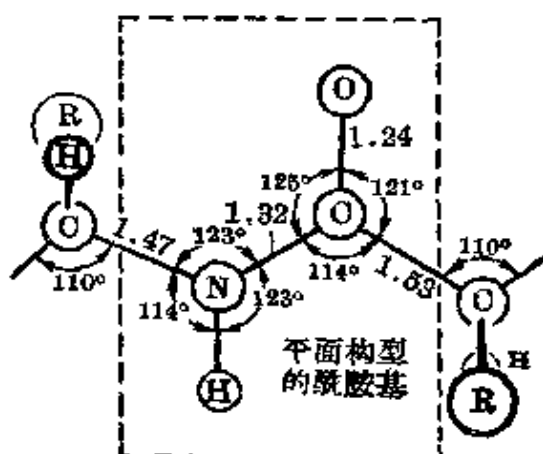


图 12-17 根据氨基酸和简单肽的 X 射线晶体结构测定求出的多肽链的基本构型

围绕酰胺基与 α 碳原子间的单键有充分自由的旋转,使多肽链可能具有许多种构型。 $N-H\cdots O$ 氢键的生成使其中某些构型得到稳定^[111]。

对氨基酸和简单肽晶体的结构测定表明, $N-H\cdots O$ 键一般是直线型的(偏差在 10° 以内),同时氮-氧的距离等于 2.97 ± 0.12 埃。氧原子位于 $N-H$ 键轴的延长线上。氢键的键能似乎与在氧原子上的键角无关,但有某种证据表明,所有四个原子 $N-H\cdots O=C'$ 都位于同一轴上时会产生最大的稳定性。

对由于空间因素引起的、与结构参数的最适合数值的偏差相联系的张力能,曾作了一些估计^[112]。可以用相当于 0.1 千卡/克

分子的张力能的参数值变化来表示估计的结果。根据对弹力常数的计算,这个数量的张力能相当于 α -碳原子的单键距离拉长或缩短0.02埃,或者共轭键C'—N和C'—O的距离分别改变0.01埃,或者让键角改变 3° ,或者使酰胺基的两端从平面构型旋转出 3° 。冰的压缩系数 12×10^{-6} 厘米²千克⁻¹相当于把O—H...O氢键(键长2.76埃)拉伸或压缩0.09埃相应的张力能0.1千卡/克分子,这个数值估计也适用于键长为2.79埃的N—H...O氢键。N—H...O与氢原子上的平角偏差 6° 估计会产生0.1千卡/克分子的张力能。

已发现有两种多肽链的螺旋体构型满足酰胺基和N—H...O键具备最大稳定性的结构要求^[113]。其中一个称为 γ 螺旋体,是一个相当大的螺旋体,在沿着它的轴还有一个空洞。由于它的范德华力不大,大概不如其他结构稳定,在自然界未曾发现过。另一个结构 α 螺旋体是多肽链围绕螺旋体轴构成的一种紧密的排布。X射线衍射和红外双折射的研究工作证实,许多合成多肽和蛋白质,特别是 α 角朊类的纤维蛋白质(毛、角、指甲、筋肉)都属于这个构型。也有证据表明 α 螺旋体是许多球朊(例如血红朊)的主要结构特点。

图12-18表示 α 螺旋体的结构。沿多肽链两端的方向,每个酰胺基通过氢键与第三个酰胺基相联接。螺旋体每一转有3.60个氨基酸根。相当于螺旋体每一转的总高度,也就是螺旋体的间距,大约是5.38埃,这相当于每个氨基酸根是1.49埃。如图12-18所示,氨基酸侧链从螺旋体轴往外伸出。

与邻接键生成氢键的几乎完全展开的多肽链有两种稳定的排布方式^[114]。它们是平行链编排(图12-19)和反平行链编排(图12-20)。根据N—H...O键必须是直线型的要求,两种结构沿键的方向的特性距离是不同的;平行链编排结构的数值是6.5埃,反平行链编排的是7.0埃。已发现丝纤朊和合成多-L-丙氨酸都具有反平行链编排结构^[115]。 β 角朊结构(α 角朊被拉伸时采取的结构)很有可能是属于平行链编排结构的。

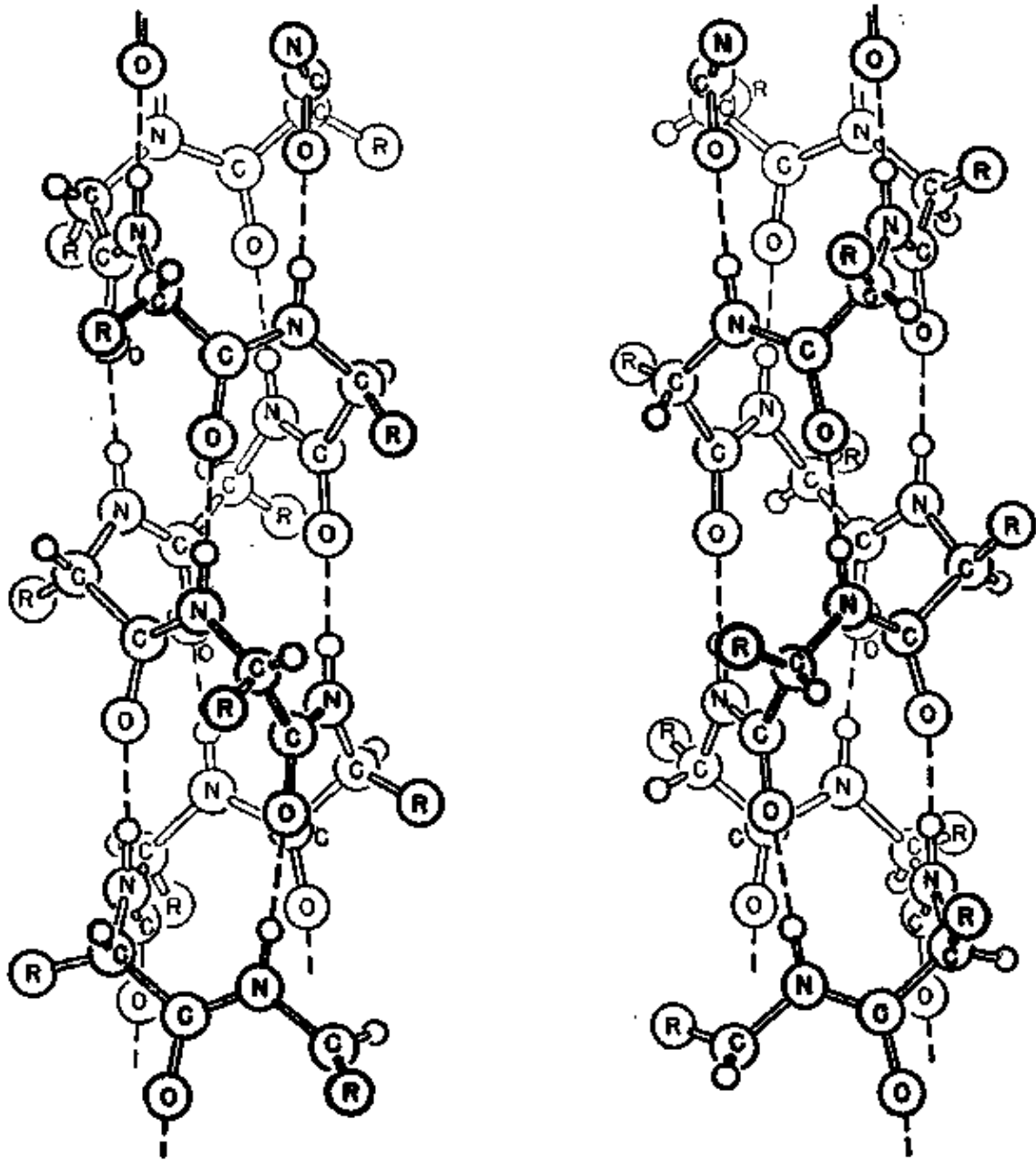


图 12-18 α 螺旋体两种可能形式的示意图:左边是一个左手螺旋体,右边是一个右手螺旋体。在每种情况下氨基酸根都具有 L 构型

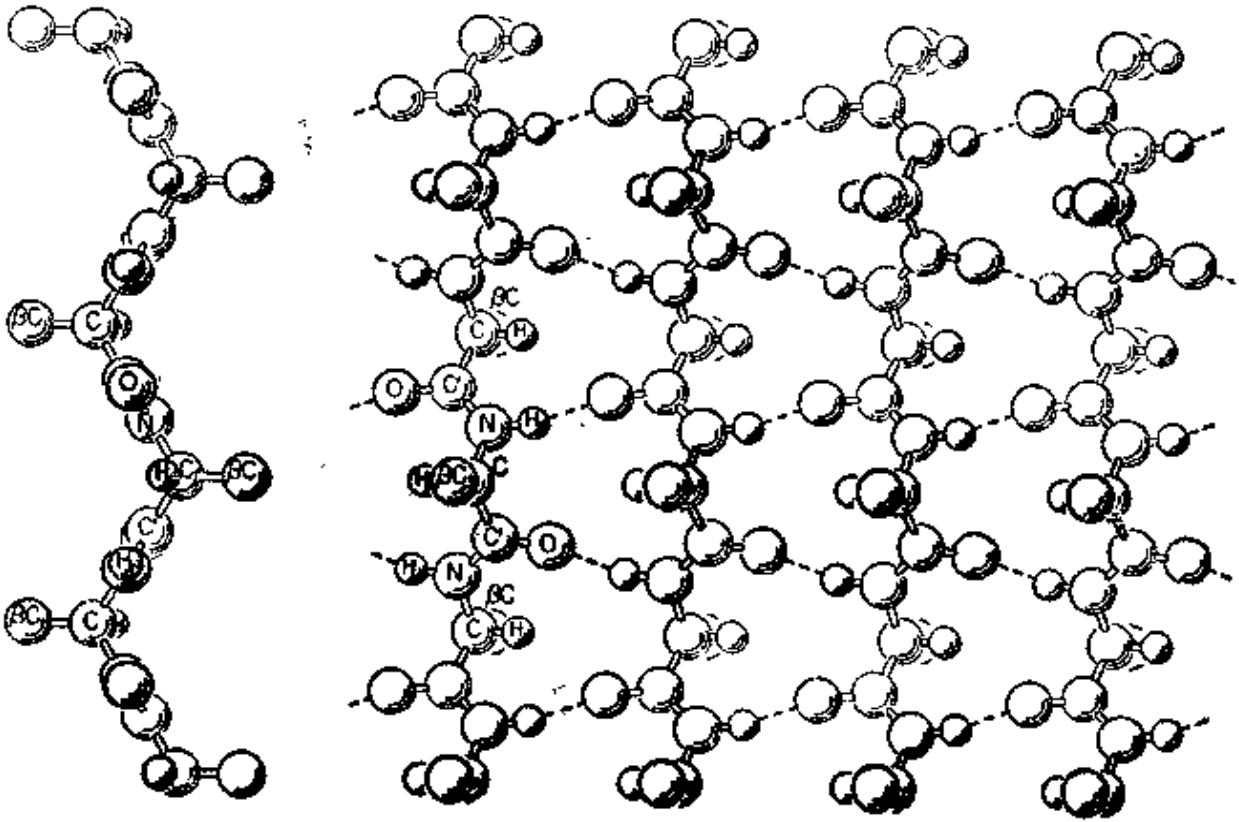


图 12-19 平行链瓣编页的示意图,氢键的方向大致与链的方向垂直

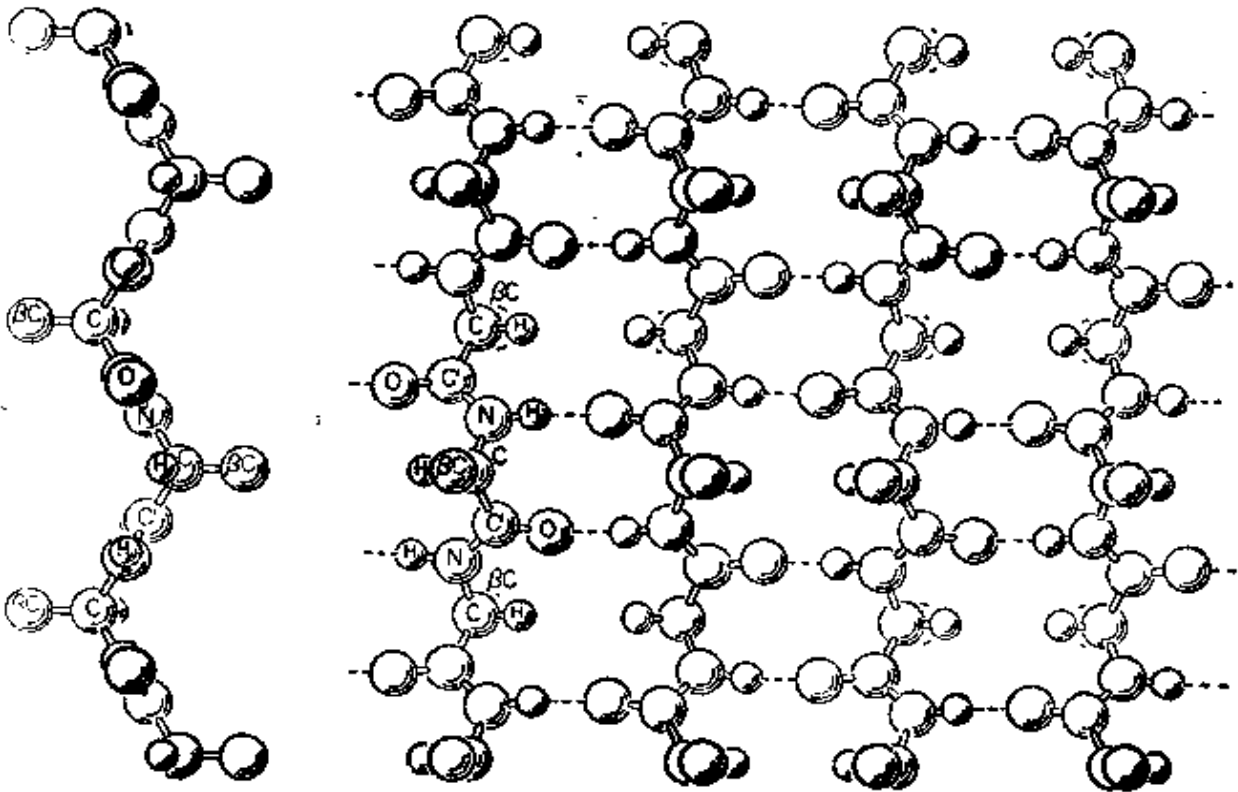


图 12-20 反平行链瓣编页示意图

12.9 核酸中的氫鍵

核酸使人很感兴趣,因为它们构成遗传的单元(基因),同时因为它们控制着蛋白质的制造和有机体细胞的机能。在 Watson 和 Crick 所提出的去氧核糖核酸的新奇结构中,氢键起着重要的作用^[116]。这个结构包含形成一个双螺旋体的两个相互交織的多核甙酸鏈的細致互补结构^[117]。Watson 和 Crick 认为两个鏈的互补结构是因为就鏈上的每一对核甙酸分子来说,一个鏈上的嘧啶根与另一个鏈上的嘌呤根之間有氢键生成。

在去氧核糖核酸中發現的嘧啶是胸腺嘧啶和胞嘧啶; 其中的嘌呤是腺嘌呤和鳥嘌呤。它們的结构已在 8-8 节討論过。

預料这些分子相互間将形成鍵长約等于 2.8 埃的 N—H...O 氢键和鍵长約等于 3.0 埃的 N—H...N 氢键。图 12-21 和 12-22 表示生成这种氢键的一个合理方式^[118]。这基本上是 Watson 和 Crick 所提出的排布方式; 与他們唯一不同之处是胞嘧啶和鳥嘌呤

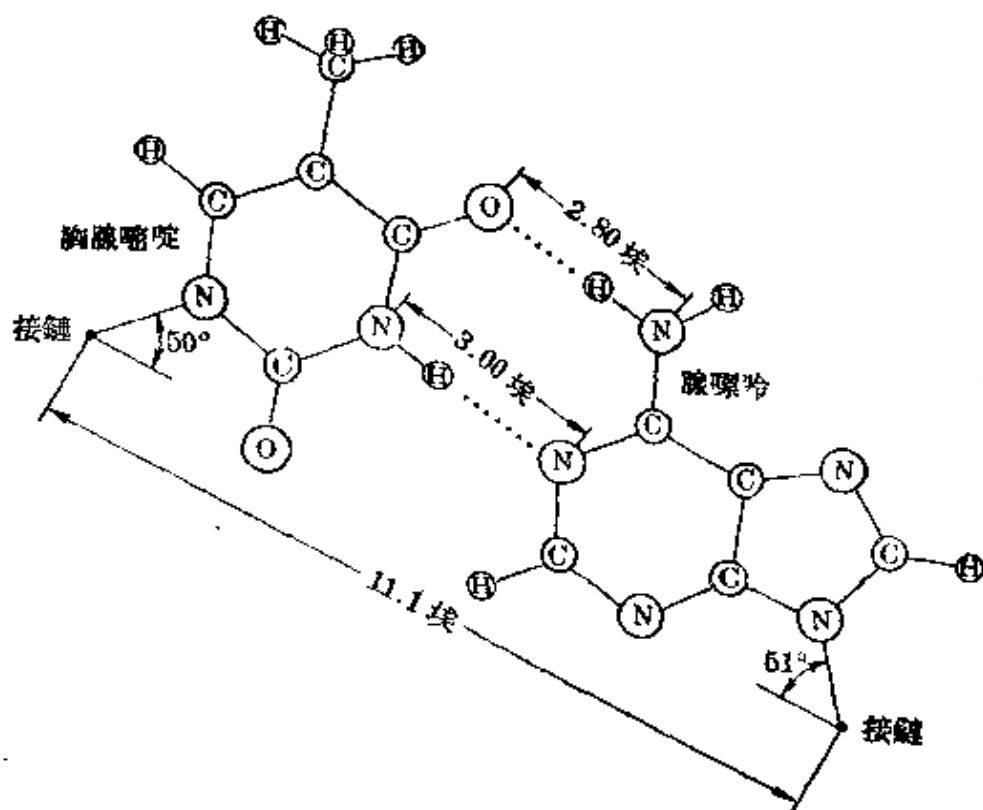


图 12-21 腺嘌呤和胸腺嘧啶分子生成由两个氢键联结的互补对的示意图

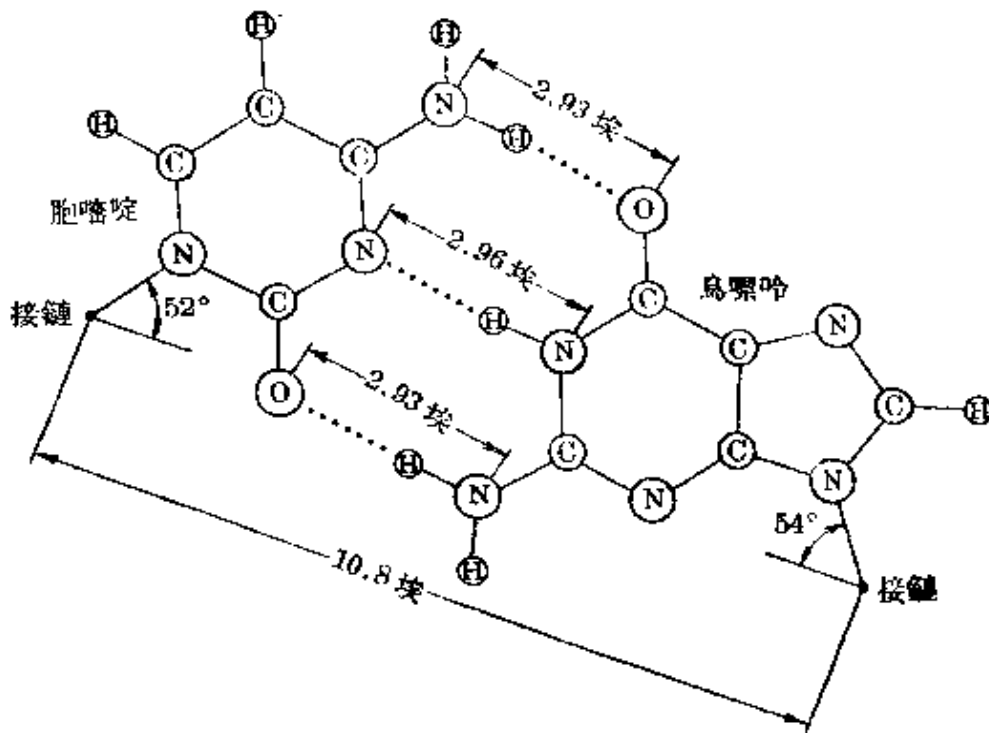


图 12-22 胞嘧啶和鳥嘌呤生成三个氢键联结的互补对的示意图

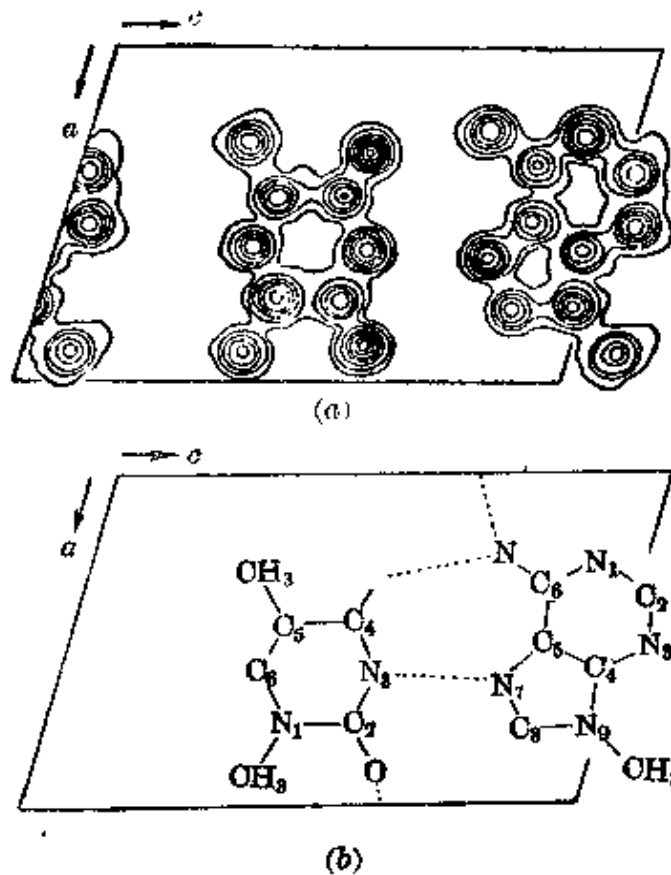


图 12-23 含有相等数目的 1-甲基胸腺嘧啶分子和 9-甲基腺嘌呤分子的晶体的原子排布(根据 Hoogsteen 的测定画出的)。右图表示两个分子和它们的氢键。左图是根据 X 射线衍射强度测定的电子密度的等高线

哈間生成三个氫鍵，而他們根据某种化学的証据认为只有两个氫鍵生成。

Donohue^[119] 曾討論了嘧啶与嘌呤間生成的其他若干类型的氫鍵。

Hoogsteen^[120] 对 1-甲基胸腺嘧啶和 9-甲基腺嘌呤的 1:1 化合物的晶体的研究，有力地指明有一种核酸的排布方式与 Watson 和 Crick 提出的有所不同。在每一个这些含氮碱中，甲基被联接在核酸的糖(核糖或去氧核糖)的联接位置上。图 12-23 表示所发现的結構。可以看到，两个分子間的氫鍵中有一个不是 Watson 和 Crick 所假設的那样的(图 12-21)：这个氫鍵使用了腺嘌呤的五員环的 N_7 原子，而不是使用六員环的 N_1 。对与核酸类关系密切的物质进行进一步的結構的全部測定，料想会对这些有机体的重要組成部分的性质提供更深入的看法。

参考文献和注

[1] 其他的名称諸如氫桥也被使用过。G. C. Pimentel 和 A. L. McClellan 合著的 *The Hydrogen Bond* (“氫鍵”) (W. H. Freeman Co., San Francisco, 1959) 一书中对氫鍵有詳細的討論。已发表的还有許多高质量的評論，其中包括 E. N. Lassettre, *Chem. Revs.* **20**, 259 (1937); H. Hoyer, *Z. Elektrochem.* **49**, 97 (1943); J. Donohue, *J. Phys. Chem.* **56**, 502 (1952); A. R. Ubbelohde and K. J. Gallagher, *Acta Cryst.* **8**, 71 (1955); G. M. Badger, *Rev. Pure and App. Chem. (Australia)* **7**, 55 (1957); C. A. Coulson, *Research (London)* **10**, 149 (1957); M. Magat, *Nuovo cimento* **10**, 416 (1953); D. Sokolov (Д. Соколов), *Tagungsber. der chem. Ges. Deutsch. Dem. Rep.* **1955**, 10.

[2] T. S. Moore and T. F. Winmill, *J. Chem. Soc.* **101**, 1635 (1912); 另參看 P. Pfeiffer, *Ann. Chem.* **398**, 137 (1913).

[3] W. M. Latimer and W. H. Rodebush, *J. A. C. S.* **42**, 1419 (1920). G. N. Lewis (*Valence and the Structure of Atoms and Molecules* (“化学价与原子和分子的結構”) (Chemical Catalog Co., New York, 1923), 第 109 頁)曾經提到, Huggins 在一个沒有发表的著作中使用过氫鍵这个概念; 另參看 M. L. Huggins, *Phys. Rev.* **18**, 333 (1921); **19**, 346 (1922).

[4] 这个方法主要是 N. V. Sidgwick 使用的(見 *The Electronic Theory of Valency* (“化学价的电子理論”) (Clarendon Press, Oxford, 1927)), 他曾利用它来討論烯醇化 β -二酮等化合物; 另參看 Lassettre, *loc. cit.* [1].

[5] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **14**, 359 (1928).

[6] 氢原子的外轨道的成键能力是微不足道的。有些作家曾提出用氢的 L 轨道来生成第二个共价键。但是在生成一个离子性极小的 A—H 键的情况下, 质子几乎被共享电子对中自己的那一半电子所屏蔽, 从而再没有吸引一个 L 电子的能力。只有当 A—H 键的离子性较大时, 才能对 L 电子产生可观的吸引力; 在这种情况下, 质子能利用自己的 $1s$ 轨道与 A—H—B 基团中的 B 原子(在 A—H 键共振过程中的离子态作用期间)生成共价键, 因而不需要利用不稳定的 L 轨道。

[7] 在有些情况下, 一个带着某些残余电荷的氢原子, 例如在铵离子中, 被两个或更多负离子的总电场所吸引。由此而产生的相互作用, 虽然与生成氢键时的作用性质相类似, 但不宜包括在这个范畴内。

[8] G. A. Albrecht and R. B. Corey (*J. A. C. S.* **61**, 1037 [1939]) 曾经证明, 甘氨酸的晶体结构有力地表明 —NH₃⁺ 基团中的一个氢原子被两个氧原子以大致相等的力所吸引, 生成一个分枝氢键 $N-H \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ \diagup \\ O \end{matrix}$ 。R. E. Marsh (*Acta Cryst.* **10**,

814 [1957]) 曾对这个结构加以进一步的修正, 同时质子的位置已由中子衍射的研究所证实 (J. H. Burns and H. A. Levy, *Am. Cryst. Ass'n Meeting*, June [1953])。分枝氢键似乎在碘酸 HIO₃ 的晶体 (M. T. Rogers and L. Helmholtz, *J. A. C. S.* **63**, 278 [1941]) 和硝酸盐 NH₂NO₂ 中 (O. A. Boevers and A. S. Trotman-Dickenson, *Acta Cryst.* **10**, 34 [1957]) 也都有存在。

[9] L. Pauling, *J. Chim. Phys.* **46**, 435 (1949)。

[10] L. Pauling and R. B. Corey, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe.* **11**, 180 (1954)。

[11] 这些物质的范德华力主要是由于色散力引起的, 色散力随着同类结构中原子的原子序的降低而降低。London 的计算 (F. London, *Z. Physik* **63**, 245 [1930]) 证明, 永久偶极的相互作用对于氯化氢这样的物质的范德华力只作出小的贡献。

[12] 与图 12-2 和 12-3 相类似的图解发表在 F. Paneth 的 George Fisher Baker Lectures (“George Fisher Baker 讲座丛书”), *Radio-Elements as Indicators* (“作指示剂用的放射性元素”) (McGraw-Hill Book Co., New York, 1928) 一书中。

[13] 液态氯化氢的介电常数 65 是从 0°C 和更低温度的测定结果外推求得的。过氧化氢的数值 87 是从 46% 的水溶液的数值和纯水的数值联成的直线外推而求得的。

[14] 通过对克分子体积的考虑及其他方面的改进, 可以求出不生成氢键的物质的液体介电常数和分子电偶极矩的更精确的相互关系。不过, 上面的简单比较对我们的目的已经足够了。

[15] G. Oster 和 J. G. Kirkwood 曾利用氢键生成原理和气体分子的电偶极矩数值对水和醇的介电常数进行了定量的理论研究 (见 *J. Chem. Phys.* **11**, 175 [1943])。L. Pauling 和 P. Pauling 用另外的方式进行了关于水的理论探讨 (尚未发表)。

[16] R. H. Cole, *J. A. C. S.* **77**, 2012 (1955)。

[17] W. F. Giauque and R. A. Ruehrwein, *J. A. C. S.* **61**, 2626 (1939)。

[18] W. J. Dulmage and W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **4**, 330 (1951)。

[19] C. P. Smyth and S. A. McNeight, *J. A. C. S.* **58**, 1723 (1936)。

[20] S. Glasstone, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 200 (1937); D. B. McLeod and F. J. Wilson, *ibid.* **31**, 596 (1935); G. F. Zellhoefer, M. J. Copley and C. S. Marvel, *J. A. C. S.* **60**, 1337 (1938); 以及许多以后发表的论文。

[21] C. M. Huggins, G. O. Pimentel, and J. N. Shoolery, *J. Chem. Phys.*

23, 1244 (1955).

[22] J. H. P. Fox and J. D. Lambert, *Proc. Roy. Soc. London* **A120**, 557 (1952).

[23] N. V. Sidgwick, W. J. Spurrell and T. E. Davies, *J. Chem. Soc.* **107**, 1202 (1915); W. Baker, *ibid.* **1934**, 1684; H. O. Chaplin and L. Hunter, *ibid.* **1938**, 375; E. D. Amstutz, J. J. Chessick and L. M. Hunsberger, *Science* **111**, 305 (1950).

[24] C. E. Kendall, *Chem. & Ind. (London)* **1944**, 211.

[25] Fox and Lambert, *loc. cit.* [22].

[26] T. O. Waddington, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 25 (1958). 对离子的对称模型进行的几种理論計算提供了大致相等的生成热函数值; 一个簡單的計算 (L. Pauling, *Proc. Roy. Soc. London* **A114**, 181 [1927]) 給出了 49.5 千卡/克分子, 另一个更精確些的計算 (M. Davies, *J. Chem. Phys.* **15**, 789 [1947]) 給出 47.3 千卡/克分子。

[27] 从 HF (水) 和 F^- (水) 生成 HF_2^- (水) 的生成热函大約只有 4 千卡/克分子。所以 F^- 和 HF 与水分子生成的氫鍵比 HF_2^- 生成的氫鍵要强得多。如果我們作合理的假設, 即大部分这个差别是由于 F^- 和四个配位的水分子間的氫鍵所造成, 那么每个 $O \cdots H \cdots F^-$ 鍵的鍵能大致應該是 13 千卡/克分子。

[28] E. F. Westrum, Jr. and K. S. Pitzer, *J. A. C. S.* **71**, 1940 (1949).

[29] R. Newman and R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **19**, 1207 (1951).

[30] S. W. Peterson and H. A. Levy, *J. Chem. Phys.* **20**, 704 (1952).

[31] J. S. Waugh, F. B. Humphrey and D. M. Yost, *J. Phys. Chem.* **57**, 486 (1953).

[32] L. Helmholtz and M. T. Rogers, *J. A. C. S.* **61**, 2590 (1939).

[33] K. Fredenhagen, *Z. anorg. Chem.* **218**, 161 (1934).

[34] J. H. Simons and J. H. Hildebrand, *J. A. C. S.* **46**, 2183 (1924).

[35] S. H. Bauer, J. Y. Beach and J. H. Simons, *J. A. C. S.* **61**, 19 (1939).

[36] M. Atoji and W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **7**, 173 (1954). 有趣的是 D. F. Horing 和 W. E. Osberg (見 *J. Chem. Phys.* **23**, 662 [1955]) 从紅外光譜証明了在 HCl 和 HBr 的低溫晶型中有曲折的鏈存在, 在 HCl 中的 $H \cdots X \cdots H$ 鍵角大約是 107° , 在 HBr 中的数值是 97° 。高溫晶型的結構是 HX 分子 (旋轉的或任意取向的) 的立方最緊密堆积。

[37] G. H. Cady, *J. A. C. S.* **56**, 1431 (1934).

[38] R. V. Winsor and G. H. Cady, *J. A. C. S.* **70**, 1500 (1948).

[39] L. Pauling, *Z. Krist.* **85**, 380 (1933); M. T. Rogers and L. Helmholtz, *J. A. C. S.* **62**, 1533 (1940).

[40] Pauling, Rogers and Helmholtz, *loc. cit.* [39].

[41] L. K. Frevel, *Z. Krist.* **94**, 197 (1936); E. W. Hughes, Ph. D. 論文, Cornell University, 1935.

[42] J. Sherman, *Chem. Revs.* **11**, 93 (1932).

[43] 将氯化铵和溴化铵的数据作类似处理, 得出铵离子与周圍氯离子和溴离子的額外作用能分別是 6 和 8 千卡/克分子左右。在这些晶体中, 每个铵离子被位于立方体頂点上的八个卤离子所包圍。铵离子每次只与位于四面体頂点上的四个卤离子

生成氢键。有证据认为,在室温下,钱离子可以自由地由一个定向改变到另一个定向。

[44] R. F. Ehill and S. Zaromb, *Nature* **173**, 316 (1954); S. Zaromb and R. F. Ehill, *J. Chem. Phys.* **24**, 895 (1956); S. Zaromb, *ibid.* **25**, 350 (1956).

[45] M. L. Kronberg and D. Harker, *J. Chem. Phys.* **10**, 309 (1942).

[46] 这个情况是 V. Schomaker 向我指出的。

[47] D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **17**, 20 (1921); W. H. Bragg, *Proc. Phys. Soc. London* **34**, 98 (1922); W. H. Barnes, *Proc. Roy. Soc. London* **A125**, 670 (1929); H. D. Megaw, *Nature* **131**, 900 (1934); S. Hillesund, *Ark. norske Vidensk. Acad. No. 8* (1942).

[48] 曾经发现(见 H. König, *Z. Krist.* **105**, 279 [1944]), 水蒸气在很低温度下凝聚成一种立方晶型的冰,它与普通的冰很相类似,但是象閃錳矿(图 7-5)而不象纤维錳矿。在 -190°C 时立方晶胞的边长为 6.37 ± 0.02 埃 (F. V. Shallcross and G. D. Carpenter, *J. Chem. Phys.* **26**, 782 (1957)). 在 -140°C 以下凝聚时的产物,在 X 射线衍射图上呈现出漫散圈;在 -140 到 -120°C 之间凝聚的产物给出相当于閃錳矿结构的衍射图,具有明锐的衍射圈。氧化氘也给出同样的结果。无论在水或氧化氘的立方和六方晶体内,在 -120°C 时氢键的键长都是 2.751 埃 (M. Blackman and N. D. Lisgarten, *Proc. Roy. Soc. London* **A239**, 93 [1957]).

[49] P. C. Cross, J. Burnham and P. A. Leighton, *J. A. C. S.* **59**, 1134 (1937).

[50] S. W. Peterson and H. A. Levy, *Acta Cryst.* **10**, 70 (1957).

[51] L. Pauling, *J. A. C. S.* **57**, 2680 (1935).

[52] W. F. GIAUQUE and M. Ashley, *Phys. Rev.* **43**, 81 (1933); W. F. GIAUQUE and J. W. Stout, *J. A. C. S.* **58**, 1144 (1936).

[53] E. A. Long and J. D. Kemp, *J. A. C. S.* **58**, 1829 (1936).

[54] J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933); 这些作者还提出,在恰好低于熔点但不是更低的温度下,一部分或者大部分分子也许是不规则地排列着。

[55] 质子在这个运动中趋向于成组地移动,使每个氧原子总是有两个质子与它联结;冰与水是这样地相类似,我们确信在冰中 $(\text{OH})^-$ 和 $(\text{H}_3\text{O})^+$ 离子的浓度是很小的。

[56] 在美国化学学会 1937 年 4 月在 Chapel Hill, North Carolina 举行的会议上, L. Onsager 曾报告,根据这个模型计算的介电常数值大致与实验符合。

[57] K. S. Pitzer 和 L. V. Coulter (见 *J. A. C. S.* **60**, 1310 [1938]) 发现,十水合硫酸钠具有残余熵 1.7 卡/克分子·度,表明水分子的取向有某些任意性。在一些其他的晶体中,氢键都呈有规则的排列,所以没有残余熵,例如 H_2SO_4 (T. R. Rubin and W. F. GIAUQUE, *ibid.* **74**, 800 [1952]) 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (R. E. Barieau and W. F. GIAUQUE *ibid.* **72**, 5676 (1950); W. F. GIAUQUE, R. E. Barieau and J. E. Kunzler, *ibid.* 5685).

[58] E. O. Wollan, W. L. Davidson and C. G. Shull, *Phys. Rev.* **75**, 1348 (1949).

[59] Peterson and Levy, *loc. cit.* [50].

[60] E. J. Murphy, *J. Chem. Phys.* **21**, 1831 (1953).

[61] J. H. Simpson and H. Y. Carr, *Phys. Rev.* **111**, 1201 (1958).

[62] J. S. Rowlinson, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 974 (1949).

[63] H. Davy, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **101**, 155 (1811).

- [64] M. Faraday, *Quart. J. Sci.* **15**, 71 (1823).
- [65] M. von Stackelberg, O. Gotzen, J. Pietuchovsky, O. Witscher, H. Fruhbuss and W. Meinhold, *Fortschr. Mineral.* **26**, 122 (1947).
- [66] W. F. Claussen, *J. Chem. Phys.* **19**, 259, 662, (425(1951)); L. Pauling and R. E. Marsh, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **36**, 112 (1952).
- [67] Pauling and Marsh, *loc. cit.* [66].
- [68] 关于这方面的述評, 參看 H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1948**, 61; *Research (London)* **1**, 353 (1948).
- [69] H. M. Powell and P. Riesz, *Nature* **161**, 52 (1948); H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1950**, 298, 300, 468.
- [70] Fernal and Fowler, *loc. cit.* [54].
- [71] 普通的冰常常被描述为与磷石英相似, 这是二氧化硅的一种六方晶体, 在这个结构中 SiO_4 四面体都是共顶点的。方石英是一种立方晶体, 结构非常相类似。石英是另一种六方晶体, 其中四面体的排布方式不同, 因而使密度增加了 16%。
- [72] L. Pauling, *Trans. Internat. Conf. on the Hydrogen Bond* (“氢键国际讨论会会志”), Ljubljana, Sept. 1957. L. Pauling and P. Pauling, 尚未发表的研究工作。
- [73] K. J. Taner and W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **5**, 606 (1952).
- [74] W. C. Pierce 和 D. P. MacMillan 曾提出关于液态醇含有鏈状结构的证据(見 *J. A. C. S.* **60**, 779 [1938])。
- [75] W. Weltner, Jr., and K. S. Pitzer, *J. A. C. S.* **73**, 2606 (1951).
- [76] W. C. Coburn, Jr., and E. Grunwald, *J. A. C. S.* **80**, 1318 (1958).
- [77] E. G. Cox, F. J. Liewellyn and T. H. Goodwin, *J. Chem. Soc.* **1937**, 882; E. W. Hughes, 尚未发表的研究工作; I. Nitta and T. Watanabé, *Nature* **140**, 365 (1937); *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* **34**, 1669 (1938). 分子内的原子間距离是 $\text{O}-\text{C}=1.548 \pm 0.011$ 埃, $\text{O}-\text{O}=1.425 \pm 0.014$ 埃; 見 R. Shiono, D. W. J. Cruikshank and E. G. Cox, *Acta Cryst.* **11**, 389 (1958).
- [78] J. Hvoslef, *Acta Cryst.* **11**, 383 (1958).
- [79] J. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc. London* **A157**, 79 (1936); J. M. Robertson and A. R. Ubbelohde, *ibid.* **A167**, 122 (1938).
- [80] H. Mark and E. Pohland, *Z. Krist.* **61**, 532 (1925); J. de Smedt, *Bull. Ac. Roy. de Belgique* **10**, 655 (1925).
- [81] 这个晶体的结构是一个稍为扭曲的立方最紧密堆积结构, 和六个次近邻原子相距 3.95 埃。
- [82] L. Pauling and L. O. Brockway, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **20**, 336 (1934); J. Karle and L. O. Brockway, *J. A. C. S.* **66**, 574 (1944). 乙酸和三氟乙酸的二聚体的结构与甲酸的结构相同。
- [83] A. S. Coolidge, *J. A. C. S.* **50**, 2166 (1928).
- [84] M. D. Taylor, *J. A. C. S.* **73**, 315 (1951).
- [85] R. O. Herman and R. Hofstadter, *Phys. Rev.* **53**, 940 (1938); *J. Chem. Phys.* **6**, 534 (1938). 通过将 Badger 規則应用于在乙酸和重乙酸 (CH_3COOH 和 CH_3COOD) 的紅外吸收光譜中观测到的频率, 得出这个数值。
- [86] F. T. Wall and F. W. Banes, *J. A. C. S.* **67**, 898 (1945).
- [87] 晶体中也发现有这个结构: W. Cochran, *Acta Cryst.* **4**, 376 (1951).

- [88] G. T. Morgan and H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.* **117**, 1457 (1920).
- [89] G. E. K. Branch and D. L. Yabroff, *J. A. C. S.* **56**, 2568 (1934).
- [90] W. Baker, *Nature* **137**, 236 (1936).
- [91] S. B. Hendricks, *Z. Krist.* **91**, 48 (1935); F. G. Cox, M. W. Dougill and G. A. Jeffrey, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4854.
- [92] J. D. Morrison and J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1949**, 980.
- [93] J. D. Dulitz and J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1947**, 142.
- [94] W. H. Zachariasen, *Z. Krist.* **88**, 150 (1934); *Acta Cryst.* **7**, 305 (1954).
- [95] L. Helmholz, *J. A. C. S.* **59**, 2036 (1937).
- [96] S. B. Hendricks, *Am. J. Sci.* **15**, 269 (1927); J. West, *Z. Krist.* **74**, 306 (1930); G. E. Bacon and R. S. Pease, *Proc. Roy. Soc. London A* **220**, 397 (1953).
- [97] F. J. Ewing, *J. Chem. Phys.* **3**, 203 (1935). 錳榴石 $MnHO_2$ 具有同样的结构 (R. L. Collin and W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **2**, 104 (1949)).
- [98] F. J. Ewing, *Acta Cryst.* **3**, 420 (1935).
- [98a] W. Busing and H. Levy, *Acta Cryst.* **11**, 798 (1958).
- [99] L. E. Godycki, R. E. Rundle, R. O. Voter and O. B. Banks, *J. Chem. Phys.* **19**, 1205 (1951); L. Godycki and R. E. Rundle, *Acta Cryst.* **6**, 487 (1953).
- [100] W. J. Takei and E. W. Hughes, *Acta Cryst.* 在印刷中 (1959).
- [101] E. W. Peterson and H. Levy, 致 E. W. Hughes 的尚未发表的私人通讯。
- [102] U. Liddel and O. R. Wulf, *J. A. C. S.* **55**, 3574 (1933); O. R. Wulf and U. Liddel, *ibid.* **57**, 1464 (1935); G. E. Hilbert, O. R. Wulf, S. B. Hendricks and U. Liddel, *Nature* **135**, 147 (1935); *J. A. C. S.* **58**, 548 (1936); S. B. Hendricks, O. R. Wulf, G. E. Hilbert and U. Liddel, *ibid.* 1991; O. R. Wulf, U. Liddel and S. B. Hendricks, *ibid.* 2287; O. R. Wulf and L. S. Deming, *J. Chem. Phys.* **6**, 702 (1938).
- [103] Pimentel and McClellan, *op. cit.* [1].
- [104] 参看 [102] 所列的一些论文。
- [105] R. M. Badger and S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **5**, 369 (1937); M. Davies and G. E. B. M. Sutherland, *ibid.* **6**, 755 (1938); S. Bratoz, D. Hadzi and N. Sheppard, *Spectrochim. Acta* **8**, 249 (1956); G. O. Pimentel, *J. A. C. S.* **79**, 3323 (1957).
- [106] L. Pauling, *J. A. C. S.* **58**, 94 (1936).
- [107] Wulf, Liddel and Hendricks, *loc. cit.* [102]; O. R. Wulf and E. J. Jones, *J. Chem. Phys.* **8**, 745 (1940); O. R. Wulf, E. J. Jones and L. S. Deming, *ibid.* 757.
- [108] 与氢原子的作用使 O-H 的平衡距离大约减少 0.01 埃。
- [109] J. Errera and P. Mollet, *J. phys. Radium* **6**, 281 (1935).
- [110] R. M. Badger and S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **4**, 711 (1936). L. R. Zunwalt and R. M. Badger (*ibid.* **7**, 87 (1939); *J. A. C. S.* **62**, 305 [1940]) 曾研究温度变化对顺、反式分子分配比的影响;他们发现,气体分子中氢键的键能数值是

3.9±0.74 千卡/克分子,自由能数值是 2.8±0.5 千卡/克分子。

[111] 关于这个领域的工作总结,参看 Pauling and Corey, *loc. cit.* [10].

[112] L. Pauling and R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **37**, 251, 729 (1951).

[113] L. Pauling, R. B. Corey and H. R. Branson, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **37**, 205 (1951).

[114] L. Pauling and R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **37**, 729 (1951); **39**, 253 (1953).

[115] R. E. Marsh, R. B. Corey and L. Pauling, *Biochim. et Biophys. Acta* **10**, 1 (1955); *Acta Cryst.* **8**, 710 (1955).

[116] J. D. Watson and F. H. Crick, *Nature* **171**, 737, 964 (1953); *Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol.* **18**, 123 (1953).

[117] 基因分裂为二的过程可能包含两个阶段:分子 A 先作为合成互补分子 A⁻¹ 的样版,然后 A⁻¹ 再当作合成与它互补的,也就是与原来分子相同的分子的样版。这个可能性是 L. Pauling 和 M. Delbrück 提出的(见 *Science* **92**, 77 [1940])。

[118] L. Pauling and R. B. Corey, *Arch. Biochem. Biophys.* **65**, 164(1956).

[119] J. Donohue, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **42**, 60 (1956).

[120] K. Hoogsteen, *Acta Cryst.* 在印刷中 (1959).

[周念祖译]

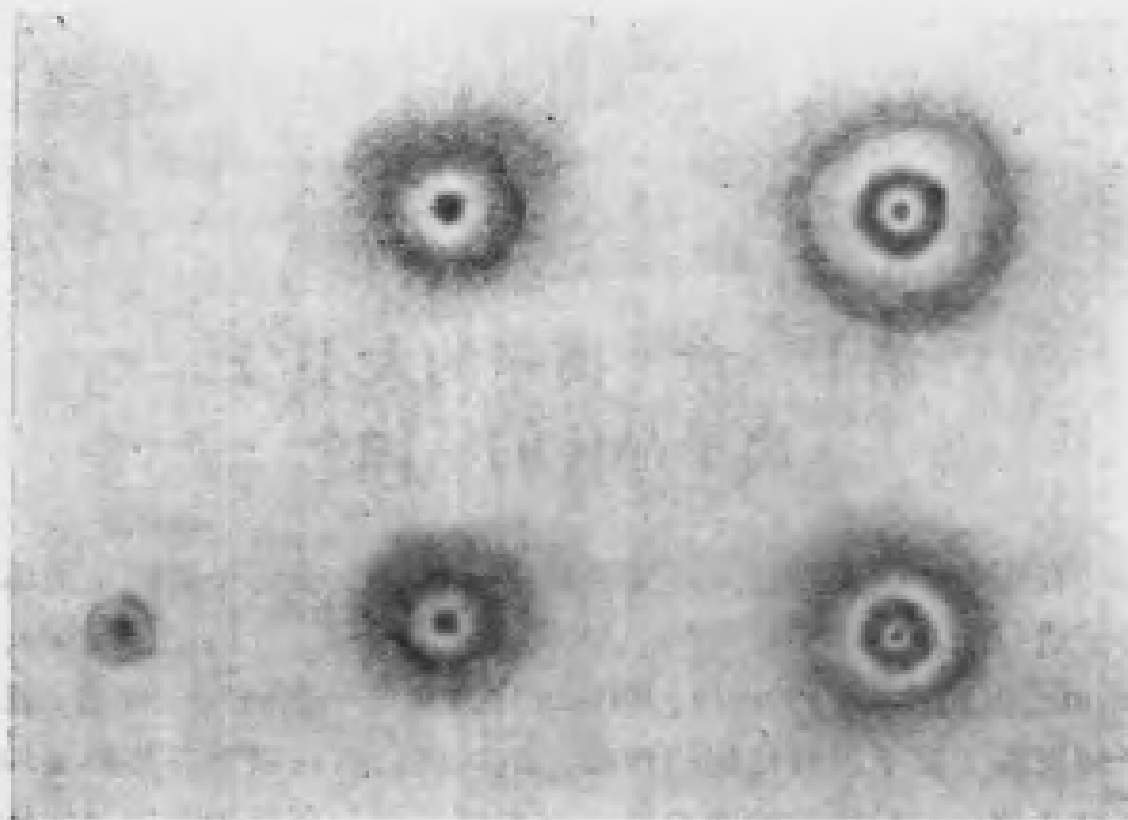
第十三章 离子的大小与 离子晶体的结构

在所有不同类型的原子集合体中，已经发现离子晶体是最适合于进行简单的理论处理的。大约在四十年前，Born、Haber、Landé、Madelung、Ewald、Fajans 以及其他一些研究工作者，就已经发展了离子晶体结构的理论，这些理论将在以下各节概要地进行介绍。这种理论的简单性，一方面是因为在离子间相互作用力中，已经熟悉的库伦项是主要的；另一方面是具有惰性气体构型的离子中电子分布的球形对称性。

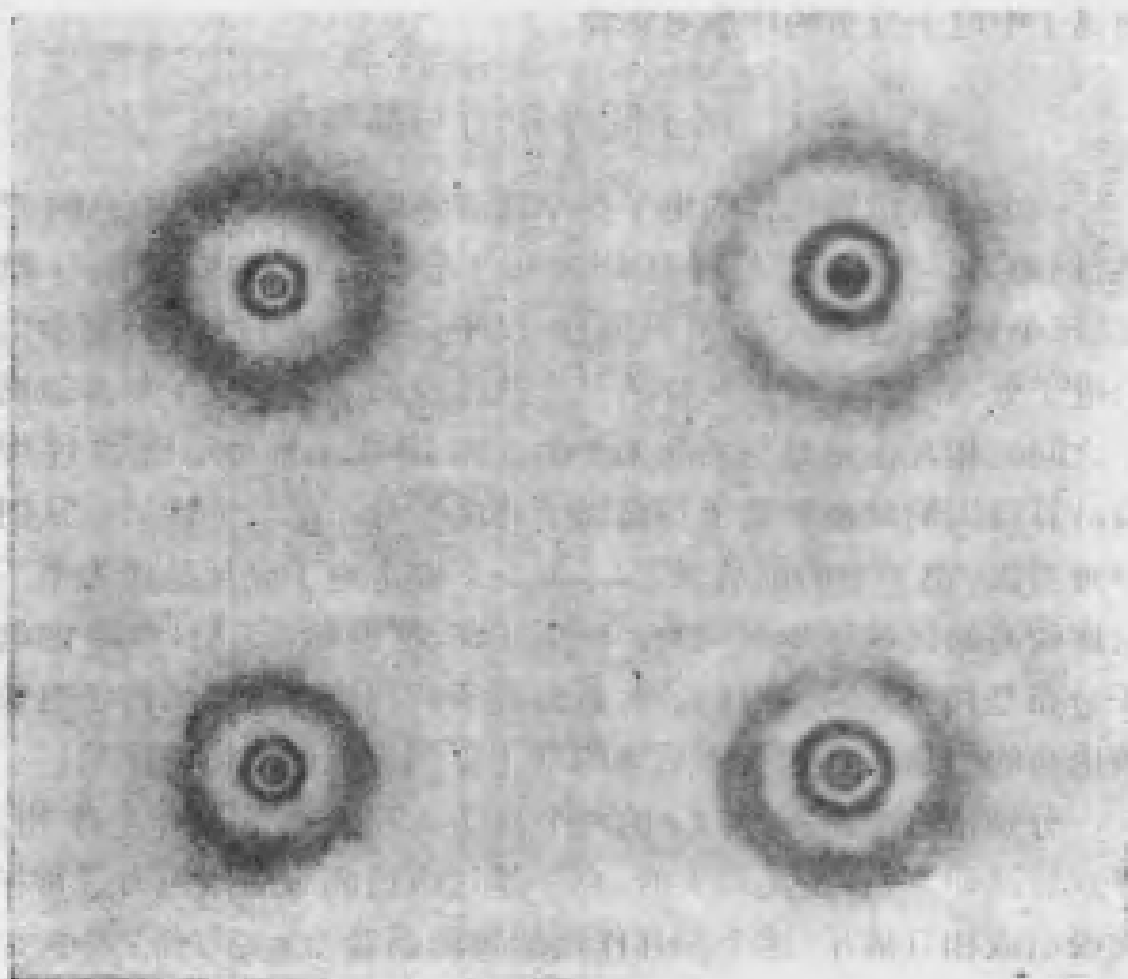
13-1 离子间作用力与晶格能

一个具有惰性气体的电子构型或者是填满了 18 个电子的壳层(例如 Zn^{++} 离子，外层有 18 个电子分别配对地占据着 3s 轨道、三个 3p 轨道与五个 3d 轨道)的离子，根据量子力学计算给出的电子分布函数是球形对称的^[1]。这就说明了这一离子与其他离子之间的相互作用是与方向无关的。图 13-1 示意地示出通过理论计算得出的碱金属离子与卤离子的电子分布函数的性质。从图中可看出，离子中的前后 K、L、M、… 各个电子壳层是作为电子密度较高的区域逐步出现的。同电子离子(例如 F^- 与 Na^+) 的电子分布是相类似的，并且表明，从卤离子到相应的碱金属离子有效核电荷的增加正在起着使后者的电子更加靠近原子核的作用。

分别带有电荷 z_1e 与 z_2e 的两个离子 i 和 j 之间的相互作用，可以描述如下：在距离够大时，离子通过电荷的库伦作用力进行相互吸引或相互排斥，这个相互作用的势能函数为 $z_1z_2e^2/r_{ij}$ ，式中 r_{ij} 是离子之间的距离。此外，每个离子在另一个离子的静电场中的极



Li^+ F^- Cl^-
 Na^+ K^+



Br^- I^-
 Rb^+ Cs^+

图 13-1 碱金属离子与卤离子的电子云分布示意图

化作用也产生了一些吸引力;不过除了距离非常小的情况之外,与库伦吸引力和排斥力比较起来,这种极化的作用力是可以忽略不计的。当离子间的距离逐步缩短到它们的外电子层开始重叠起来时,由于离子的重叠,一种新的特殊排斥力开始发生作用。正是这一排斥力与正离子和负离子之间的库伦引力相抗衡,使它们在一定的核间距离时建立平衡^[2]。

随着 r_{ij} 值的增大,这种特征排斥势能降低得非常迅速。Born 建议过用 r_{ij} 的某一个负幂数来近似地描述,因而这两个离子之间的相互势能可以写成下式:

$$V_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + \frac{b_{ij} e^2}{r_{ij}^n} \quad (13-1)$$

具有氯化钠排列的离子型晶体 MX 的总势能,可以把晶体中所有各对离子的 V_{ij} 项相加而计算出来。将这一数值除以晶体中的 MX “化学组成分子”数所得出的商,就是晶体中每一 MX “分子”的势能。因为晶体中各种离子间距离都可通过几何因子和离子间的最小距离 R 联系起来,晶体的势能可以写成下式:

$$V = -\frac{Ae^2 z^2}{R} + \frac{Be^2}{R^n} \quad (13-2)$$

上式中常数 A 称为 Madelung 常数。这一常数可用数学方法直接推算出来^[3]。表 13-1 列出了一些较重要的离子晶体的 A 值。和有限大小的分子比较起来, A 值的数值看来是合理的。孤立的 Na^+Cl^- “分子”的 A 值为 1, 库伦能为 $-1e^2/R_0$; 而对于具有同样离子间距离的氯化钠晶体来说, A_{R_0} 的值为 1.74756, 即晶格能大了 75% 左右。

在库伦项中引入因子 z^2 , 可使这一方程式用于含有多价离子的晶体: 当 $z=1$ 时, 这一方程可适用于 Na^+Cl^- 、 $\text{Mg}^{++}\text{F}_2^-$ 等化合物; $z=2$ 可适用于 $\text{Mg}^{++}\text{O}^{--}$ 、 $\text{Ti}^{++++}\text{O}_2^{--}$ 等化合物。

在平衡状态下,吸引力与排斥力互相抵消。平衡时的 R 值(用 R_0 表示), 可以把方程 13-2 的 V 对 R 微分, 并令它等于零, 再解出 R_0 :

表 13-1 Madelung 常数的数值^a

结 构	A_{R_0}	A_{δ_0}	A_{a_0}
氯化钠 M^+X^-	1.74756	2.20179	3.49513
氯化铯 M^+X^-	1.76267	2.03536	2.03536
閃鋅矿 M^+X^-	1.63806	2.38309	3.78292
纤维锌矿 M^+X^-	1.64132	2.386	
螢石 $M^{2+}X_2^-$	5.03878	7.33058	11.63656
赤銅矿 $M_2^+X^{2-}$	4.11552	6.54364	9.50438
金紅石 $M^{2+}X_2^-$	4.816	7.70	
銳鈦矿 $M^{2+}X_2^-$	4.800	8.04	
二碘化錳 $M^{2+}X_2^-$	4.71	6.21	
β -石英 $M^{2+}X_2^-$	4.4394	9.5915	
剛玉 $M_2^{3+}X_3^-$	25.0313	45.825	
鈣鈦矿 $M^+M^{2+}X_3^-$		12.37747	12.37747

^a A_{R_0} 的数值是根据阴离子和阳离子之間最小距离 R_0 計算的 Madelung 常数, 即晶体中每个化学組成分子的庫倫能為 $-A_{R_0}e^2/R_0$ 。 A_{δ_0} 与 A_{a_0} 具有相类似的意义, 但 δ_0 是分子体积的立方根, a_0 則为立方結構单元(对立方晶体來說)的边长。这里計算所选用到的結構参数的数值都是实验值。

$$\frac{dV}{dR} = \frac{Ae^2z^2}{R^2} - \frac{nBe^2}{R^{n+1}}$$

$$\frac{Ae^2z^2}{R_0^2} - \frac{nBe^2}{R_0^{n+1}} = 0$$

$$R_0 = \left(\frac{nB}{Az^2} \right)^{1/(n-1)} \quad (13-3)$$

当 B 与 n 为已知时, 这一方程可以用来計算出 R_0 。事实上, 倒是 R_0 可以用实验方法很容易地測定出来。只要知道 n 值, 則从 R_0 值可用如下方程算出排斥系数 B :

$$B = \frac{R_0^{n-1}Az^2}{n} \quad (13-4)$$

利用晶体压缩系数, 实验測定的結果, 認識到它和二級导数 $\frac{d^2V}{dR^2}$ 有关, 可以計算出 Born 指数 n 的数值。已經发现, 所有晶体的 n 值都在 9 附近。表 13-2 列出了一些和实验值相比較还是近似得較好的数值; 就混合型离子晶体而言, 可以采用表中相应的平

表 13-2 Born 指数 n 的数值

离子类型	n 值
Ho	5
Ne	7
Ar, Cu ⁺	9
Kr, Ag ⁺	10
Xe, Au ⁺	12

均数值(例如 LiF 取为 6)。

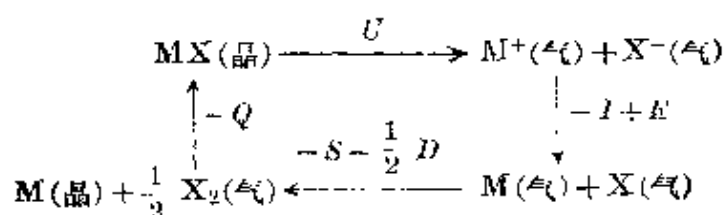
可以方便地引入 $U_0 = -NV_0$ 的符号 (N 为 Avogadro 常数) 来代表晶格能。 U_0 为正数, 它表示从 M^+ (气) 和 X^- (气) 生成 MX 时的克分子生成热。

把方程 13-4 中的 B 值代入方程 13-2 中去, 可以得出如下的晶格能 U_0 表示式:

$$U_0 = \frac{NAe^2z^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (13-5)$$

这里可见, 晶格能比库伦能(注意符号的改变)在数量上要小一个分数 $\frac{1}{n}$, 这一数量接近于 10%。就氯化钠来说, $R_0 = 2.814$ 埃, $n = 8$, 则由这个方程可得出 $U_0 = 179.2$ 千卡/克分子。这一数值代表从 Na^+ (气) + Cl^- (气) 生成 $NaCl$ (晶) 时的生成热; 可以认为, 由于势能函数 V 的不尽可靠的形式, 这个数值可能有 2% 左右(即大约 4 千卡/克分子)的不可靠度。如果考虑到范德华力, 并采用指数形式的排斥势能, 从这样的更加精确的计算^[4] 得出这一数值为 183.1 千卡/克分子。通过下述的直接热化学测定^[5], 提供了 181.3 千卡/克分子的实验值, 这恰好证实了上面对于 Born 方程的 2% 偏差的估计。

Born-Haber 热化学循环 Born 与 Haber 曾设计了以下的循环过程, 把晶格能与其他热化学数量联系起来。



(为了便利起见, 列举的循环是一个卤化碱的特殊例子)。在上述循环中: U 为晶格能; I 为金属 M (气) 的电离能; E 为 X (气) 的电子亲和能; S 是金属的升华热; D 是卤素分子的离解热; Q 为从单质 M (晶) 与 $\frac{1}{2} X_2$ (气) 生成 MX (晶) 的生成热。这些数量分别代表各个反应在 25°C 时的热函变化 $-\Delta H^\circ$ 。在整个循环的热函总变化等于零的条件下, 导出了如下方程:

$$U = Q + S + I + \frac{1}{2} D - E \quad (13-6)$$

几年前, 只有 Q 、 S 、 I 与 D 的实验数据可以利用, 但是没有 E 的数据。要验证这个方程可以采用如下的方法。用方程 13-5 得出 U_0 的计算值, 把它代入上式中去求出 E 的数值, 然后就含有同样卤素的一系列碱金属卤化物中的 E 值, 检查是否恒定不变。已经发现, 这样得到的数值相差在大约 ± 3 千卡/克分子范围之内。但是, 以后应用直接方法对卤素原子的电子亲和能进行实验测定, 结果表明, 用方程 13-5 推算晶格能, 可靠程度一般在 2% 左右。

直接测定卤素原子的电子亲和能的工作, 最早是由 Mayer 开始的。他和他的学生们直接量测了碱金属卤化物的气态分子离解成离子以及由气态卤离子离解为原子与电子的平衡常数。还应用了其他一些方法, 特别是包括质谱技术的方法。用这些方法得出^[5], 在 25°C 时把一个电子加到卤素原子上去, $-\Delta H^\circ$ 的数值是: F 为 83.5, Cl 为 87.3, Br 为 82.0, I 为 75.7 千卡/克分子。这些数值的可靠程度大约为 ± 1.5 千卡/克分子。

我们可以举出一个例子来说明 Born 方程的可靠程度。在 NaF 中, $Q = 136.0$, $S = 26.0$, $I = 120.0$, $\frac{1}{2} D = 18.3$, $E = 83.5$ 千卡/克分子(都是在 25°C 时数据)。应用方程 13-6 得出, 在 25°C 时的晶体热函 U 为 216.8 千卡/克分子。取 $R_0 = 2.307$ 埃, $n = 7$, 由方程 13-5 计算出 U_0 值为 215.5 千卡/克分子; 加上 pV 校正项 1.2 千卡/克分子之后, 得出 U 为 216.7 千卡/克分子, 这个数值与实验值极其吻合。碱金属卤化物的平均偏差约为 3 千

卡/克分子。

最近的研究成果一般是支持了这一看法，即在离子性晶体中起作用的力就是那些上面叙述过的作为 Born 晶格能方程的基础的力。我們意識到有必要探討这一假設的其他后果。下节中我們將从这一观点出发研究离子大小的問題。

13-2 离子的大小：一价半径与晶体半径

应用量子力学可以近似地計算晶体中离子間的作用力，推算离子間的平衡距离、晶格能、压缩系数，以及晶体的一些其他性质的数值。Hylleraas 曾經直接地对氯化鋰 (Li^+H^- ，具有氯化鈉型結構) 进行計算，結果与实验值十分一致^[10]。Löwdin^[11] 曾經对离子晶体进行了全面的理論計算。但是，这种理論計算是十分复杂，需要很大的工作量；因此从化学方面考虑，最好有一套經驗或半經驗的离子半径的数值，能够在 1% 或 2% 誤差范围之内与許多晶格常数的实验值相符合。

曾經发现，只用到五个离子間距离的实验值作为起点，即 NaF 、 KCl 、 RbBr 、 CsI 、 Li_2O 的阳离子-阴离子間的观测距离，就可能列出一套离子半径的半經驗数值表，这个方法将叙述如下。

因为一个离子的电子分布函数可以无限地延伸，显然不可能給离子确定出单一的特征大小。事实上离子表观半径和所討論的物理性质有关，并随着性质的不同而有所不同。我們感到兴趣的离子半径是要两个离子半径之和(必要时可进行某些校正)等于晶体中相互接触的离子間的平衡距离。以下将要指出，两个离子間的平衡距离，不仅取决于如图 13-1 所示的离子的电子云分布的性质；而且也取决于晶体的結構以及阳离子和阴离子半径的比值。我們要选用一些具有氯化鈉型排列而阳离子与阴离子的半径比值大約为 0.75 的离子型晶体作为标准晶体，鍵的离子性也要求与碱金属卤化物中的大約一样，然后計算离子的結晶半径，使得两个离子結晶半径之和給出了标准晶体中的离子間平衡距离。

我們可选用 NaF 、 KCl 、 RbBr 与 CsI 等晶体作为标准晶体，

它们的离子间距离的实验值分别为 2.31、3.14、3.43 与 3.85 埃；以后可以看到，它们的半径比值大约为 0.75（从具有氯化铯型排列的碘化铯晶体离子间距离的实验值缩减 2.7%，而得出具有氯化钠型排列的碘化铯变体中 $\text{Cs}^+ - \text{I}^-$ 距离的计算值 3.85 埃）。离子的大小取决于最外层电子的分布，对于等电子离子的离子半径来说，变化的方式相当简单，因作用于这些电子上的有效核电荷成反比。有效核电荷等于实际核电荷 ze 减去离子中其他电子的屏蔽效应 S_e ，因而这些等电子离子的半径可以用下式表示：

$$R_i = \frac{C_n}{Z - S} \quad (13-7)$$

式中 C_n 为离子最外层电子的总量子数所决定的常数。已经获得一整套屏蔽常数 S 的数值，其中一部分是通过理论计算^[12]、另一些是从克分子折射^[12] 和原子的 X 射线谱项^[13] 的实验数值的解释而获得的。例如对于具有氩型结构的离子来说，最外层电子的 S 值为 4.52，因此 Na^+ 与 F^- 的有效核电荷分别为 6.48e 与 4.48e，把 $\text{Na}^+ - \text{F}^-$ 的距离 2.31 埃按有效核电荷的反比分开，得出了钠离子的晶体半径为 0.95 埃，氟离子的晶体半径为 1.36 埃。

同样地可获得如下的晶体半径： K^+ 为 1.33， Cl^- 为 1.81， Rb^+ 为 1.48， Br^- 为 1.95， Cs^+ 为 1.69， I^- 为 2.16 埃。 Li^+ 离子的晶体半径选定为 0.60 埃，以便在加上下述的氧离子半径 1.40 埃时，能与在 Li_2O 中所观察到的 $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$ 的距离为 2.00 埃的数值相一致。

对于碱金属离子与卤离子来说，这些半径体现着外电子壳层在空间中的相对伸展，也就是说，这些半径可以用来衡量离子的相对大小；此外，它具有这样的绝对数值，可以使得它们之和等于标准晶体中的离子间距离。利用方程 13-7 以及碱金属离子与卤离子所给出的 C_n 值，得出了所有具有氦、氖、氩、氙电子构型的离子的半径值。这些半径与碱金属离子和卤离子的半径相比较，可以正确地表示出离子的外电子壳层的相对大小；但是它们不是绝对数值，因此它们的和不一定等于离子间的平衡距离。这种半径的意义是：如果在一个

含有电荷为 $+ze$ 的正离子和电荷为 $-ze$ 的负离子的标准晶体（具有氯化钠型排列的晶体）中，库伦吸引力与排斥力能有分别相当于电荷为 $+e$ 与 $-e$ 的大小（就象这些离子是一价的一样），而本征排斥力又能保持其实际的大小，那么离子间的平衡距离将等于这种半径之和。这就是说，假设这些离子能保持其电子分布的状况不变，又能儼然是一价似地进行库伦相互作用，那么这些半径就是这些多价离子可能具有的半径。这些半径叫做离子的一价半径。表 13-3 用在括号里的数字列出了一价半径的数据。

从上述一价半径乘以在方程 13-3 基础上考虑出来的因子，可以计算出多价离子的晶体半径，使得两个晶体半径之和等于在含有这些离子的晶体中的实际离子间平衡距离。由这个方程可以看到，在含有价数为 z 的离子的晶体中，离子间平衡距离为：

$$R_z = \left(\frac{nB}{Az^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

如果库伦作用力相当于 $z=1$ （一价离子），而本征排斥系数 B 不变，则离子间的平衡距离为：

$$R_1 = \left(\frac{nB}{A} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

从上式可见，晶体半径 R_z 与一价半径 R_1 的关系可以用下式表示：

$$R_z = R_1 z^{-\frac{2}{n-1}} \quad (13-8)$$

这个方程，结合着表 13-2 列出的 n 的数值，可用来计算出列于表 13-3 中的晶体半径的数值。

表中也列出了外壳层含有 18 个电子的一些离子（ Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 等）的一价半径与晶体半径的数值。这些数值是利用适用于类氦、类氖、类氙离子的 C_n 值配上适当的屏蔽常数计算出来的。初看起来，似乎这些含有 18 个电子的壳层的半径一定会大于由上述方法计算的数值，因为就惰性气体原子类型的离子来说，最外分壳层 (nd) 含有 10 个电子，而 (np) 分壳层只有 6 个电子。但是，在具有给定有效核电荷的情况下， nd 轨道的最大值比相应的 np 轨

道的最大值更靠近于原子核;因此,在离子的外部,10个d电子的密度大约等于6个p电子的密度,由于这个影响,就使得这一简单计算不用加上其他校正了。

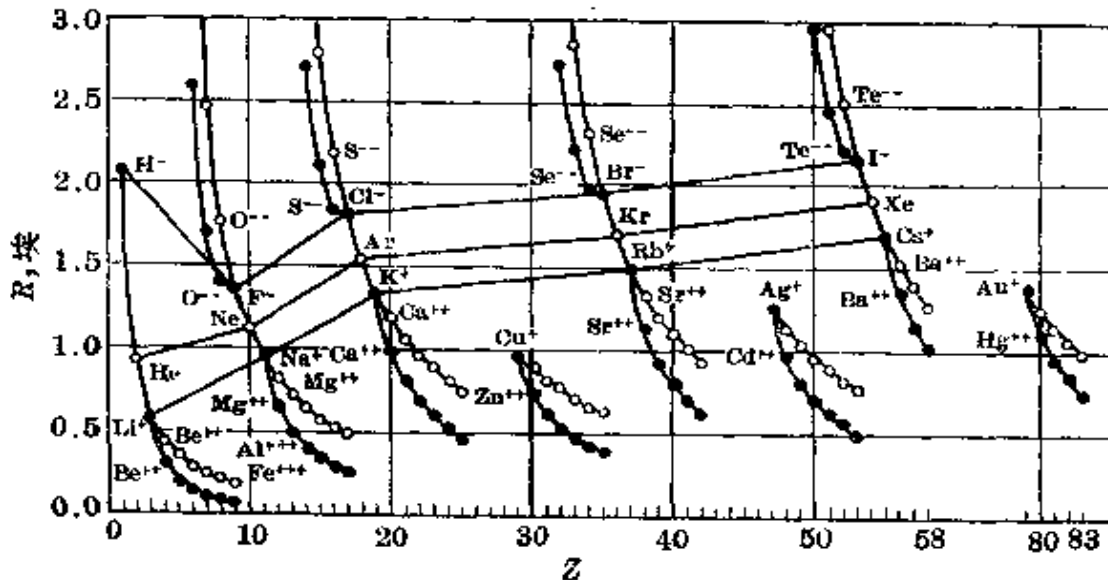


图 13-2 离子的结晶半径(用实心圆表示)和一价半径(用空心圆表示)

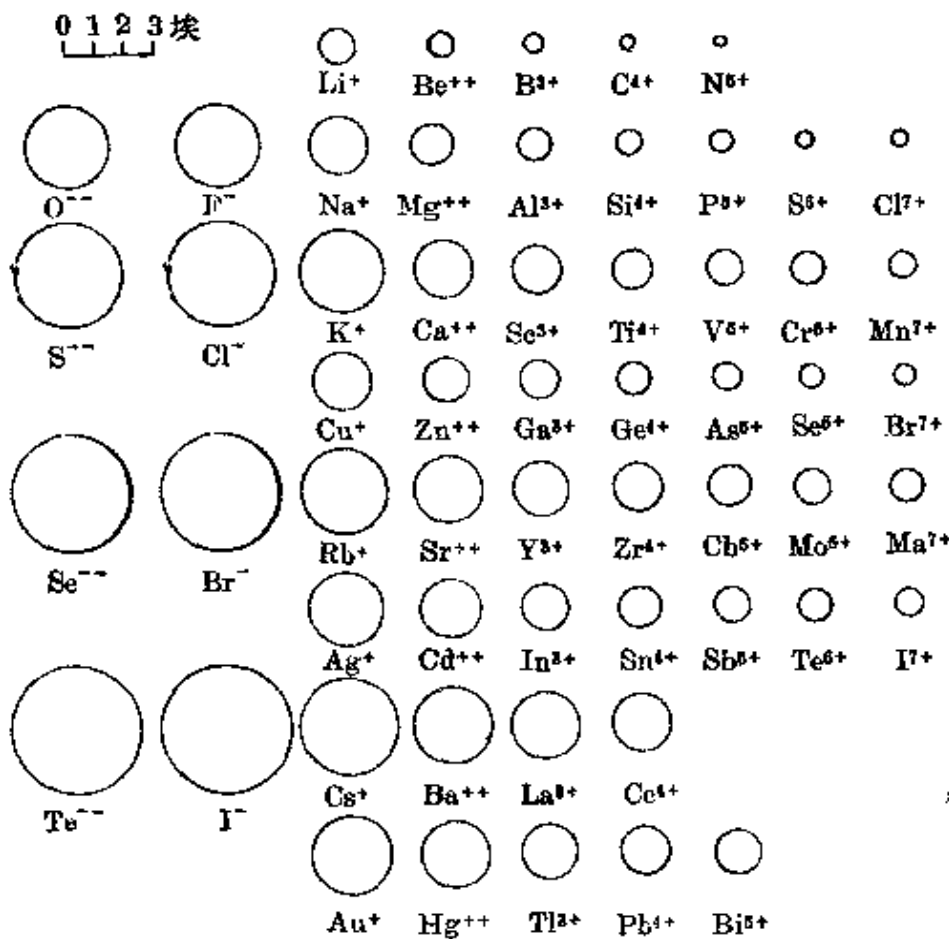


图 13-3 离子的晶体半径

图 13-2 中示出了一价半径和晶体半径随原子序 Z 变化的情况, 图 13-3 也示出了晶体半径。从图中看出, 一价半径的数值顺序是十分有规则的。而晶体半径对单价半径的偏离也是可以理解的, 但是这样就使晶体半径显然缺乏系统性, 以致妨碍了人们早期对离子间距离的经验性资料作出一个满意的解释。

就那些等电子序列中的原子间距离进行比较, 可以突出地看出化学价的影响。在含共价键的晶体中, 等电子序列的原子间距离从头到尾几乎保持不变, 例如 Ge—Ge 为 2.44 埃, Ga—As 为 2.44 埃, Zn—Se 为 2.45 埃, Cu—Br 则为 2.46 埃。这里一个原子的核电荷减少的作用是被另一个原子的核电荷增加的作用所抵消。但是, 在离子晶体中, 由 M^+X^- 晶体朝着等电子的 $M^{++}X^{--}$ 晶体变化时, 可以看到原子间距离一律地减少 10% 左右, 例如, $K^+—Br^-$ 为 3.29 埃而 $Ca^{++}—Se^{--}$ 则为 2.96 埃; $Na^+—Cl^-$ 为 2.81 埃而 $Mg^{++}—S^{--}$ 则为 2.54 埃。这种减少的情况, 不是因为电子分布的改变未能得到补偿 (一价半径之和几乎保持不变), 而是由于离子电荷加倍的影响所造成的。

在等电子序列的离子晶体中, 随着价数的增加, 硬度、熔点以及其他一些性质也有了相应的很大的提高。

在以下各节中, 将就半径和离子间距离的实验值进行比较, 并讨论各种校正方法。

Landé^[14] 曾根据在铯的卤化物晶体中, 卤离子相互接触的假定, 对离子半径给出了第一批大致正确的数值 (参看 13-3 节)。1923 年, Wasastjerna^[15] 考虑到离子的克离子折射值大致与离子体积成正比, 把晶体中的离子间距离的实验值按离子的克离子折射值所决定的比值分开, 得出了较为精确的离子半径。兹将他的数据列如下:

O^{--}	1.32 埃	F^-	1.33 埃	Na^+	1.01 埃	Mg^{++}	0.75 埃
S^{--}	1.69	Cl^-	1.72	K^+	1.30	Ca^{++}	1.02
Se^{--}	1.77	Br^-	1.92	Rb^+	1.50	Sr^{++}	1.20
Te^{--}	1.91	I^-	2.19	Cs^+	1.75	Ba^{++}	1.40

一般说来,这些数值与表 13-3 所列的数值是一致的,相差在 0.10 埃之内。

Goldschmidt 接着又利用经验数据^[16]对 Wasastjerna 的半径数值表作了修订并加以较大的补充。Goldschmidt 以 Wasastjerna 的离子半径值 F^- 1.33 埃与 O^{2-} 1.32 埃为基础,并利用了从他认为基本上是离子性的晶体得出的一些数据,作为出发点,推导出八十多个离子的晶体半径经验值。表 13-4 就 Goldschmidt 的晶体半径(用 G 标明的)与表 13-3 中的数据作比较。

表 13-4 晶体半径数值与 Goldschmidt 半径数值的比较

		Li	Be^{++}		
		0.60	0.31		
		G 0.78	0.34		
O^{2-}	F^-	Na^+	Mg^{++}	Al^+	Si^{++}
1.40	1.36	0.95	0.65	0.50	0.41
G 1.32	1.33	0.98	0.78	0.57	0.39
S^{2-}	Cl^-	K^+	Ca^{++}	Sc^+	Ti^{++}
1.84	1.81	1.33	0.99	0.81	0.68
G 1.74	1.81	1.33	1.06	0.83	0.64
Se^{2-}	Br^-	Rb^+	Sr^{++}	Y^{3+}	Zr^{++}
1.98	1.95	1.48	1.13	0.93	0.80
G 1.91	1.96	1.49	1.27	1.06	0.87
Te^{2-}	I^-	Cs^+	Ba^{++}	La^{3+}	Ce^{4+}
2.21	2.16	1.69	1.35	1.15	1.01
G 2.11	2.20	1.65	1.43	1.23	1.02

一般说来,符合的程度是好的;但是,如果 Goldschmidt 把 O^{2-} 的数值选用为 1.40 埃,而不是 1.32 埃,以此作为两价离子半径数值的基础,就会更好一些。W. L. Bragg 与他的合作者在他们早期的硅酸盐以及有关晶体的结构重要研究中,把 O^{2-} 和 F^- 的半径同样选定为 1.35 埃,这一数值是由负离子表现出相互接触的晶体中 O—O 平均距离的实验值 2.7 埃所启示的(参看 13-5 节)。

表 13-5 列出了以 $O^{2-} = 1.40$ 埃为基础而且要求能适用于同样标准晶体的晶体半径经验数值。这些数值,一部分是由

Goldschmidt 的数值稍加适当的小校正后得出的。

表 13-5 晶体半径的经验数值

Fr ⁺	1.76 埃	Ba ⁺⁺	1.40 埃			Ac ⁺⁺⁺	1.18 埃
NH ₄ ⁺	1.48	Yb ⁺⁺	1.13	Ce ⁺⁺⁺	1.11 埃	Th ⁺⁺⁺	1.14
Ga ⁺	1.13	Ge ⁺⁺	0.93	Pr ⁺⁺⁺	1.09	Pa ⁺⁺⁺	1.12
In ⁺	1.32	Sn ⁺⁺	1.12	Nd ⁺⁺⁺	1.08	U ⁺⁺⁺	1.11
Tl ⁺	1.40	Pb ⁺⁺	1.20	Pm ⁺⁺⁺	1.06	Np ⁺⁺⁺	1.09
Hf ⁺⁺⁺⁺	0.81	Pr ⁺⁺⁺⁺	0.92	Sm ⁺⁺⁺	1.04	Pu ⁺⁺⁺	1.07
Pr ⁺⁺⁺⁺	0.92	Fu ⁺⁺	1.12	Fa ⁺⁺⁺	1.03	Am ⁺⁺⁺	1.06
Ti ⁺⁺	0.90	Ti ⁺⁺⁺	0.76	Gd ⁺⁺⁺	1.02	Pa ⁺⁺⁺⁺	0.98
V ⁺⁺	0.88	V ⁺⁺⁺	0.74	Tb ⁺⁺⁺	1.00	U ⁺⁺⁺⁺	0.97
Cr ⁺⁺	0.84	Cr ⁺⁺⁺	0.69	Dy ⁺⁺⁺	0.99	Np ⁺⁺⁺⁺	0.95
Mn ⁺⁺	0.80	Mn ⁺⁺⁺	0.66	Ho ⁺⁺⁺	0.97	Pu ⁺⁺⁺⁺	0.93
Fe ⁺⁺	0.76	Fe ⁺⁺⁺	0.64	Er ⁺⁺⁺	0.96	Am ⁺⁺⁺⁺	0.92
Co ⁺⁺	0.74	Co ⁺⁺⁺	0.63	Tm ⁺⁺⁺	0.95		
Ni ⁺⁺	0.72	Ni ⁺⁺⁺	0.62	Yb ⁺⁺⁺	0.94		
Pd ⁺⁺	0.86	V ⁺⁺⁺⁺	0.60	Lu ⁺⁺⁺	0.93		
		Cr ⁺⁺⁺⁺	0.56				
		Mn ⁺⁺⁺⁺	0.54				

13-3 碱金属卤化物的晶体

碱金属卤化物,除了氯化铯、溴化铯和碘化铯^[19]具有如图 13-5 所示的氯化铯型排列之外,其余全部都具有氯化钠型的晶体结构(图 1-1, 13-4)。已经发现,铷的氯化物、溴化物和碘化物在高压下也采取氯化铯型结构^[20],相变是在压力为 5000 千克/厘米²左右

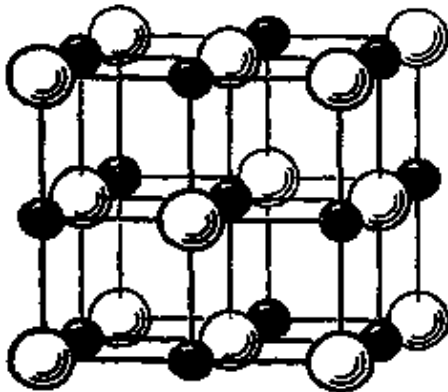


图 13-4 在氯化钠晶体中,钠离子和氯离子的排列(亦可参看图 1-1)

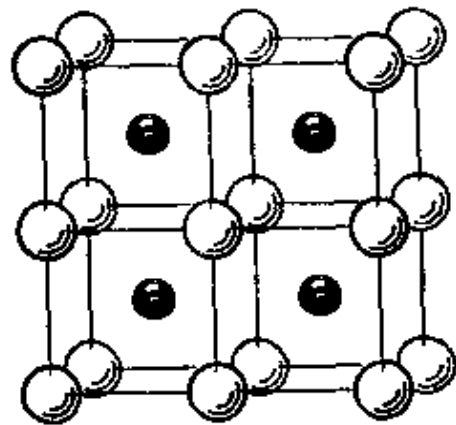


图 13-5 氯化铯晶体中铯离子

发生的；反过来，氯化铯有一个在 460°C 以上稳定而又具有氯化钠型结构的高温变体^[21]。在水溶液中，在定向银箔上生长出来的溴化铯晶体，是具有氯化铯型排列的，其中 $\text{Rb}^+ - \text{Br}^- = 3.53$ 埃。这些氯化钠型结构的晶体中，离子间距离的实验值与半径之和的比较，在表 13-6 中列出。

表 13-6 具有氯化钠型结构的碱金属卤化物晶体的离子间距离值

		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
半径和	F^-	1.96 埃	2.31 埃	2.69 埃	2.84 埃	3.05 埃
离子间距离实验值		2.01	2.31	2.67	2.82	3.01
半径和	Cl^-	2.41	2.76	3.14	3.29	3.50
离子间距离实验值		2.57	2.81	3.14	3.29	3.47
半径和	Br^-	2.55	2.90	3.28	3.43	3.64
离子间距离实验值		2.75	2.98	3.29	3.43	3.62
半径和	I^-	2.76	3.11	3.49	3.64	3.85
离子间距离实验值		3.02	3.23	3.53	3.66	3.83

从上表可见，这两种数值符合的程度一般说是不太好的，其中锂盐的偏差尤其大；因为这些数值不满足加和性的准则，所以不可能找到一套能满意地配合这些实验值的离子半径。 $\text{Li}^+ - \text{I}^-$ 和 $\text{Li}^+ - \text{F}^-$ 距离的实验值之间相差 1.01 埃，而 $\text{Rb}^+ - \text{I}^-$ 与 $\text{Rb}^+ - \text{F}^-$ 距离的实验值之间相差却只有 0.84 埃；这两个数值代表 I^- 和 F^- 的半径之差，论理是应当相等的。

阴离子的接触与双重排斥力^[23] 对加和性的偏差，可在图 13-6 中看出可能的解释。图中各个圆球的半径相当于各种离子的晶体半径，是按离子间距离的实验值画出的。从图中可以看到，对于 LiCl ， LiBr 和 LiI 来说，正如 Landé^[11] 在 1920 年所指出的，阴离子是互相接触的；简单的计算表明，如果阳离子与阴离子的半径比 $\rho = \frac{r_+}{r_-}$ 低于 $\sqrt{2} - 1 = 0.414$ 时，就会发生阴离子和阴离子的接触，而不是阳离子和阴离子的接触（这里离子是看作刚性圆球的）。表 13-7 列出了这些晶体中的阴离子表观半径以及与表 13-3 的晶体半径数值的比较。

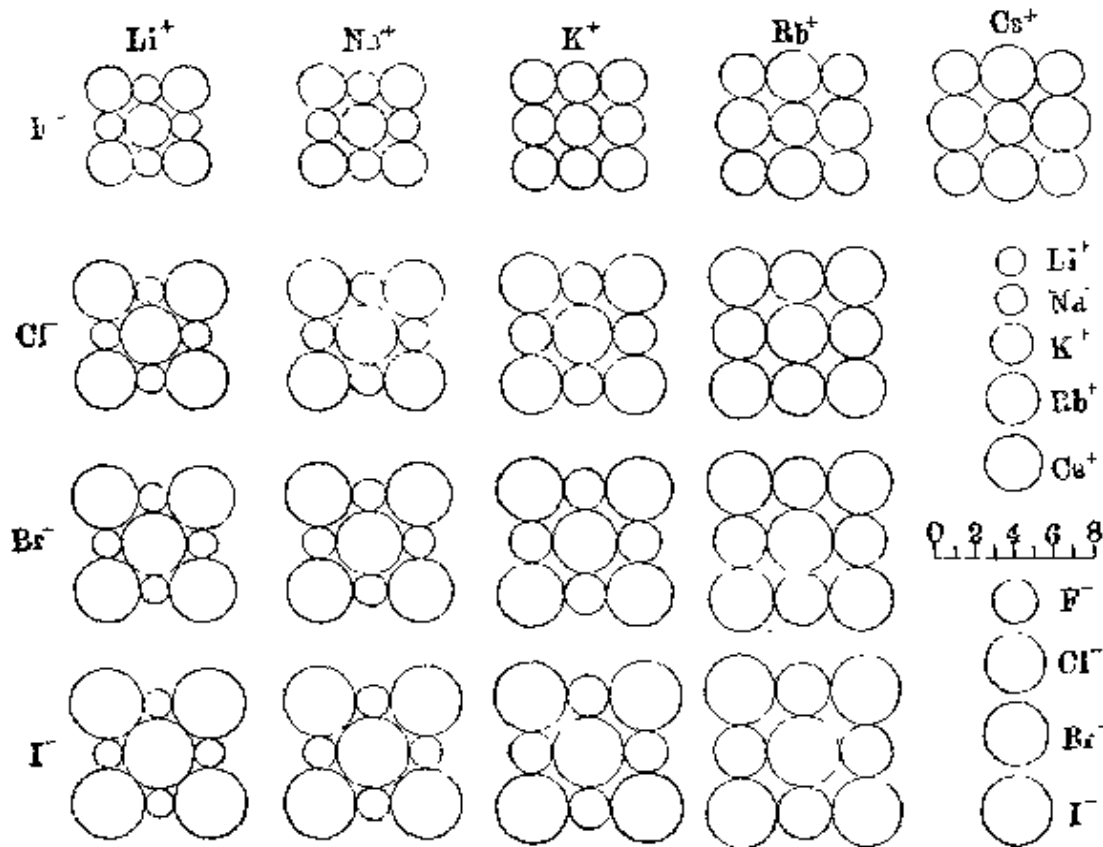


图 13-6 具有氯化钠型结构的卤化碱晶体中立方面层的离子排列

表 13-7 卤化锂中的卤离子半径

	Li ⁺ X ⁻ 中的表观半径	晶体半径
Cl ⁻	1.82 埃	1.81 埃
Br ⁻	1.95	1.95
I ⁻	2.12	2.16

氟化锂的半径比是 0.44。在这个晶体中，每个阴离子不但与周围的阳离子、同时也与其他阴离子近于接触。结果使得它们之间的排斥力比只有阴离子和阳离子接触或只有阴离子和阴离子接触时的排斥力为大，因而与库伦吸引力达到平衡时的晶格常数，一定要做到阴离子和阴离子之间的距离大于它们的半径之和，而阴离子和阴离子之间的距离也大于阴离子半径的两倍。这种双重排斥力的现象，可以在碘化钠、溴化钠和氯化钠的晶体中看到。

已经看到，半径比是一个影响离子晶体性质的重要因素。Magnus⁽²⁴⁾ 最早指出了半径比在离子化合物化学上的重要性。

Goldschmidt 也着重地指出了^[25]它在晶体化学领域上的意义。关于半径比对离子化合物性质的影响将在下面谈到阴离子相互接触和双重排斥力的现象方面的比较精确的处理时一并在以下讨论。

氯化铯型的排列 铯的氯化物、溴化物、碘化物，具有氯化钠型和氯化铯型两种结构，氯化钠型结构在高于转变温度（分别为 184.3° , 137.8° , -17.6°C ）^[26]时是稳定的，而氯化铯型的结构则在低于转变温度时是稳定的。这些具有氯化铯型结构的晶体的离子间距离，大约比具有氯化钠型结构的大 3%；Goldschmidt 因而推想，这种 3% 的变更应当是普遍地存在的。这一点也可用简单的理论计算来加以支持。在氯化铯型结构中，每个阳离子和 8 个阴离子相接触；但是在氯化钠型结构中，每个阳离子却只有 6 个阴离子与它相接触。取排斥系数的比值 $B_{\text{CsCl}}/B_{\text{NaCl}}$ 等于 8/6 似乎是合理的；应用方程 13-3 可得出下式：

$$\frac{R_{\text{CsCl}}}{R_{\text{NaCl}}} = \left\{ \frac{B_{\text{CsCl}}}{B_{\text{NaCl}}} \cdot \frac{A_{\text{NaCl}}}{A_{\text{CsCl}}} \right\}^{\frac{1}{(n-1)}} = \left\{ \frac{8}{6} \cdot \frac{1.7476}{1.7627} \right\}^{\frac{1}{(n-1)}}$$

当 $n=9$ 时， $R_{\text{CsCl}}/R_{\text{NaCl}}=1.036$ ；当 $n=12$ 时，则等于 1.027。由于这一理由，在 13-2 节中推导半径时所采用的 Cs^+-I^- 距离较观测值^[27]压低了 2.7%。

具有氯化铯型结构的铯与铷的卤化物（卤化铷是在高压下表现为氯化铯型结构的）的离子间距离实验值及其与晶体半径之和

表 13-8 具有氯化铯型结构的晶体的离子间距离

	距离实验值	半径和	比值
CsCl	3.56 埃	3.50 埃	1.027
CsBr	3.72	3.64	1.022
CsI	3.96	3.85	1.029
RbCl	3.41 ^a	3.29	1.036
RbBr	3.53	3.43	1.028
RbI	3.75 ^b	3.64	1.030

a. 是由 Bridgman 所报告的伴随着晶格转变的密度改变的数据计算出来的，很可能稍微偏大一些。

b. R. B. Jacobs, *Phys. Rev.* **54**, 468 (1938).

的比較,列于表 13-8 中。

离子間距离增加 3% 左右这样一个情况,对于这两种结构的相对热力学稳定性的問題而言,是特別值得注意的。从方程 13-5 可以看到,如果 Born 的假說是正确的,則晶体的氯化鉀型与氯化鈉型两种变体,在离子間平衡距离的比值与 Madelung 常数的比值相同时,也就是說,当 $R_{\text{CsCl}}/R_{\text{NaCl}} = A_{\text{CsCl}}/A_{\text{NaCl}} = 1.0135$ 时,将有相同的能量,因而估計将有差不多相同的自由能。事实上,鉀的卤化物的相转变发生在 1.030 左右;而鉀的卤化物的氯化鉀型变体的稳定性也表明,平衡时的比值是大于 1.022 到 1.029。这就要求氯化鉀型结构的晶格能比 Born 方程所給出的数值(即对应于氯化鈉型结构而言)要大 2% 左右,即約 3 千卡/克分子。对于这种額外稳定性的原因,曾提出了各种各样的解釋(如范德华力^[28], 多极变形^[29]等),但是这个问题迄今还未得到解决。

离子相对大小对碱金属卤化物性质的影响的詳細討論 利用离子半徑来討論离子間作用力,已經提出了一种簡便的細致描述方法;根据这个描述,可以得出与碱金属卤化物晶体中的离子間距离实验值完全符合的結果,并且提供了一种闡明阴离子接触与双重排斥力影响的定量理論^[30]。

我們假定,两个离子 A 与 B 在距离为 r_{AB} 时的相互位能可以近似地用下式表示:

$$u_{AB} = \frac{z_A z_B e^2}{r_{AB}} + \beta_{AB} B_0 e^2 \frac{(r_A + r_B)^{n-1}}{r_{AB}^n} \quad (13-9)$$

式中 $z_A e$ 与 $z_B e$ 是离子的电荷; r_A 与 r_B 是分別表示它們的所謂标准半徑的常数, B_0 是特征排斥系数, β_{AB} 也是一个常数,对于一价的阳离子和阴离子相互作用來說,它的数值为 1, 对于一价的阳离子和阳离子相互作用來說,其数值为 1.25, 而对于一价的阴离子和阴离子相互作用來說,其数值为 0.75^[31]。这个方程中表示斥力的那一項包含有因子 $(r_A + r_B)^{n-1}$, 看来这是合理的; 因为这样可以使得斥力的大小随着离子大小的增大而增加。

对含有一价阳离子和一价阴离子而具有氯化鈉型结构的晶体

来说, 如用 r_+ 和 r_- 分别代表这些离子半径, 则在晶体中每个“分子”的总能量为:

$$V = -\frac{Ae^2}{R} + 6B_0e^2 \frac{(r_+ + r_-)^{n-1}}{R^n} + 6 \times 1.25B_0e^2 \frac{(2r_+)^{n-1}}{(\sqrt{2}R)^n} + 6 \times 0.75B_0e^2 \frac{(2r_-)^{n-1}}{(\sqrt{2}R)^n} \quad (13-10)$$

上式中含有 Madelung 常数的右边第一项是由各个库伦项 (即方程 13-9 中的第一项) 相加后得出的, R 是晶体中阳离子-阴离子间的最小距离; 第二项代表每个阳离子与其六个近邻阴离子之间的排斥能; 第三项代表每个阳离子与六个距离为 $\sqrt{2}R$ 的最近邻阳离子之间的排斥能; 第四项为每个阴离子与六个距离为 $\sqrt{2}R$ 的近邻阴离子之间的排斥能。距离更远的离子之间的排斥能则略去不计。这一方程可以改写成下式:

$$V = -\frac{Ae^2}{R} + \frac{6B_0e^2}{R^n} \left\{ (r_+ + r_-)^{n-1} + \frac{1.25(2r_+)^{n-1}}{2^{\frac{n}{2}}} + 0.75 \frac{(2r_-)^{n-1}}{2^{\frac{n}{2}}} \right\} \quad (13-11)$$

这个表式与 13-2 是相类似的; 从方程 13-3 可得出 R 的如下平衡值。

$$R_0 = (r_+ + r_-) F(\rho) \quad (13-12)$$

式中的 $F(\rho)$ 是半径比 $\rho = r_+/r_-$ 的函数, 形式如下:

$$F(\rho) = \left(\frac{6nB_0}{A} \right)^{\frac{1}{(n-1)}} \left\{ 1 + \frac{1.25}{(\sqrt{2})^n} \left(\frac{2\rho}{\rho+1} \right)^{n-1} + \frac{0.75}{(\sqrt{2})^n} \left(\frac{2}{\rho+1} \right)^{n-1} \right\}^{\frac{1}{(n-1)}} \quad (13-13)$$

为了方便起见, 可给予 B_0 一个数值 ($nB_0 = 0.262$), 要求 $F(\rho)$ 在 $\rho = 0.75$ 时的数值等于 1; 这就使得在 13-2 节中被选用而半径比值为 0.75 的晶体中的 R_0 等于阳离子与阴离子标准半径之和, 标准晶体所以这样选择, 是因为等电子的碱金属阳离子和卤素阴离子成对地表现出近似 0.75 的半径比值。此外, 为简便起见, 对所有碱金属的卤化物都假定指数 n 的数值为 9。

图 13-7 示出了校正因数 $F(\rho)$ 作为 ρ 的函数的形式。图中虚线代表刚性圆球 ($n = \infty$) 时的这种函数关系。从图中可见, 当 ρ 值低于 0.35 左右时, 阴离子的接触可以有效地确定出离子间平衡距离; 当 ρ 值介于 0.35 与 0.60 之间时, 由于双重排斥力现象的作用, $n=9$ 的曲线上升到刚性圆球的曲线之上。值得注意的是, 当 $\rho=0.28$ 即相当于 LiI 晶体时, $F(\rho)$ 就下降到代表刚性阴离子接触的曲线之下约 1%, 这种情况可以解释在 LiI 晶体中 $I^- - I^-$ 间的距离偏小(参看表 13-7) 的原因。

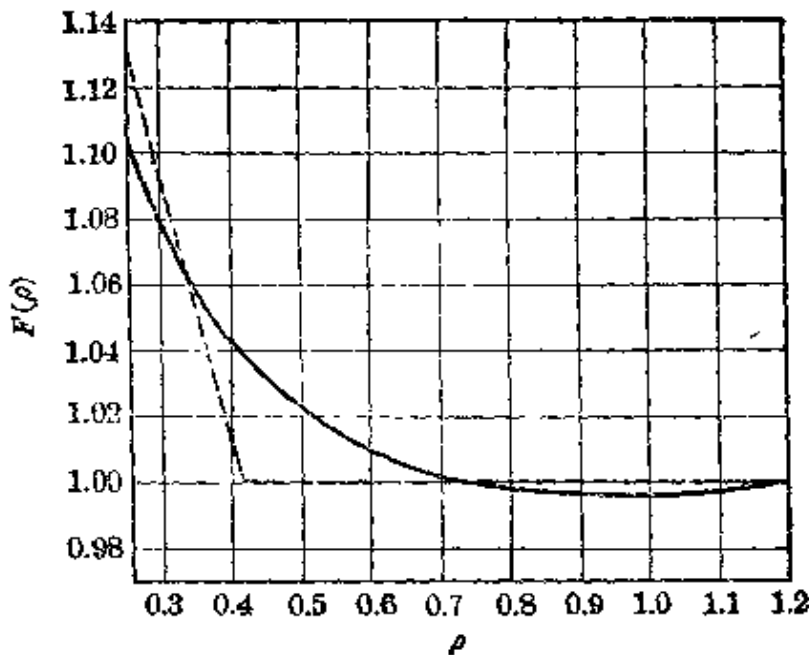


图 13-7 在具有氯化钠型结构的晶体中表示半径比对离子间平衡距离的影响的函数 $F(\rho)$

给九种碱金属离子和卤离子配定适当的 r_+ 和 r_- 数值, 可以用方程 13-12 和 13-13 计算出 17 种在室温下具有氯化钠型结构的碱金属卤化物的 R_0 值, 计算结果与实验值相当一致, 平均误差在 0.001 埃之内。表 13-9 列出了计算值与实验值的比较。符合程度是引人注目的, 特别是考虑到半径比对碘化铯的影响竟达到 0.247 埃, 几乎是 R_0 的 10%。因此, 无可多疑, 碱金属卤化物晶体中的离子间距离对加和性的偏差是由于半径比的效应^[32] 引起的。

离子的标准半径 r_+ 和 r_- , 与相应的晶体半径在数值上一般是相同的(相差在 0.008 埃之内), 只有 F^- 和 Cs^+ 表现出较大的

表 13-9 碱金属卤化物晶体中离子间距离的计算值与实验值

	F ⁻ $r_- = 1.341$	Cl ⁻ 1.806	Br ⁻ 1.951	I ⁻ 2.168
Li ⁺	2.009 ^a	2.566	2.747	3.022
$r_+ = 0.607$	2.009	2.566	2.747	3.025
Na ⁺	2.303	2.814	2.980	3.233
0.958	2.307	2.814	2.981	3.231
K ⁺	2.664	3.139	3.293	3.529
1.231	2.664	3.139	3.293	3.526
Rb ⁺	2.817	3.283	3.434	3.664
1.484	2.815	3.285	3.434	3.663
Cs ⁺	3.005	3.451	3.598	3.823
1.656	3.005	3.47 ^b	3.62 ^b	3.83 ^b

^a 在每一对数值中,上面的是计算值,下面的为实验值。

^b 这些数值是不大可靠的。

偏差,分别达到 -0.019 埃和 -0.034 埃。这种偏差可能是由于采用常数 9 作为 n 值而引起的。

可以料想得到,由半径比效应引起碱金属卤化物离子间距离对加和性的偏差与这些晶体的其他一些性质的不规则性有关。对某些性质来说,半径比可能是不重要的;在盐的气态双原子分子中,原子间距离就不会与半径比成函数关系(因为在表示两个离子的位能的方程中只有半径和出现),半径比也和由自由离子生成分子的生成能无关。为了要把半径比效应与其他的效应分开,我们把每种物质都定义出相应的假想标准物质,即除了它具有标准半径比 $\rho = 0.75$ 之外,它要具有相同的半径和 $r_+ + r_-$ 和相同的离子性质。属于这种假想物质的性质,可以认为对半径效应已予校正,或简称为校正过的。

可以预期, $\rho = 0.75$ 的假想碱金属卤化物具有如下的一些性质:离子间平衡距离等于 $r_+ + r_-$, 满足加和性的要求;与离子间距离成反比的晶格能,要表现出相应的规则性。盐的许多性质,如熔化热、升华热、熔点、沸点、溶解度等,基本上都取决于晶格能。

对假想的碱金属卤化物而言,所有这些性质都会对离子间距离显示出有规则的依赖关系。因此,这些性质中的任何一种,在数值上都会随着 LiX 、 NaX 、 KX 、 RbX 、 CsX 或者 MF 、 MCl 、 MBr 、 MI 的顺序作单调的变化。然而真实的碱金属卤化物的性质,正如图 13-8 和图 13-9 所示的,与这种预期的规则性发生很大的偏差;这

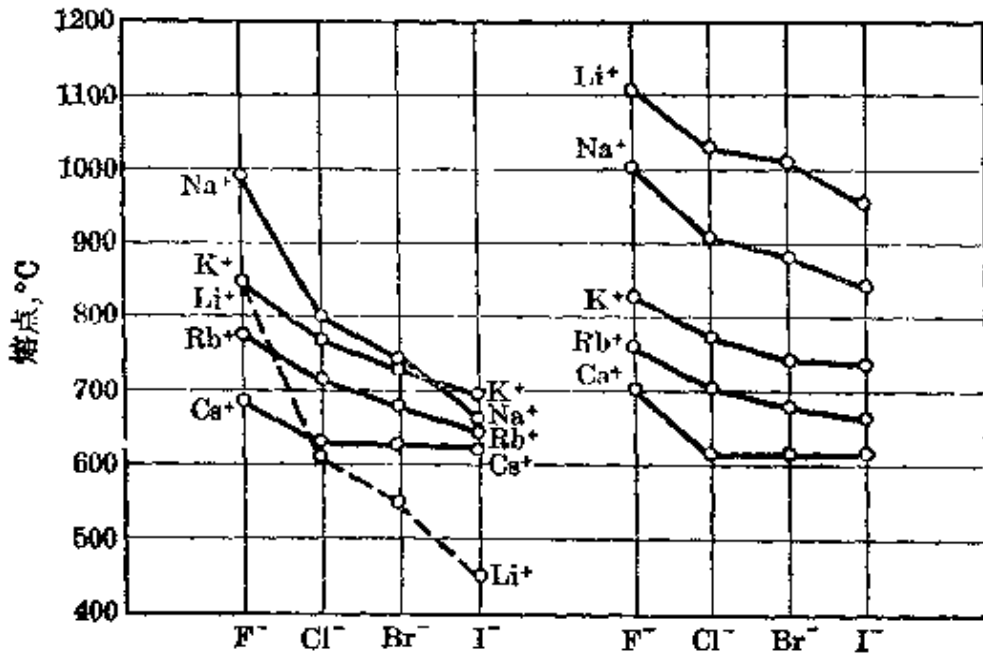


图 13-8 碱金属卤化物晶体的熔点实验值(图左边)与经过半径比效应校正后的数值(图右边)

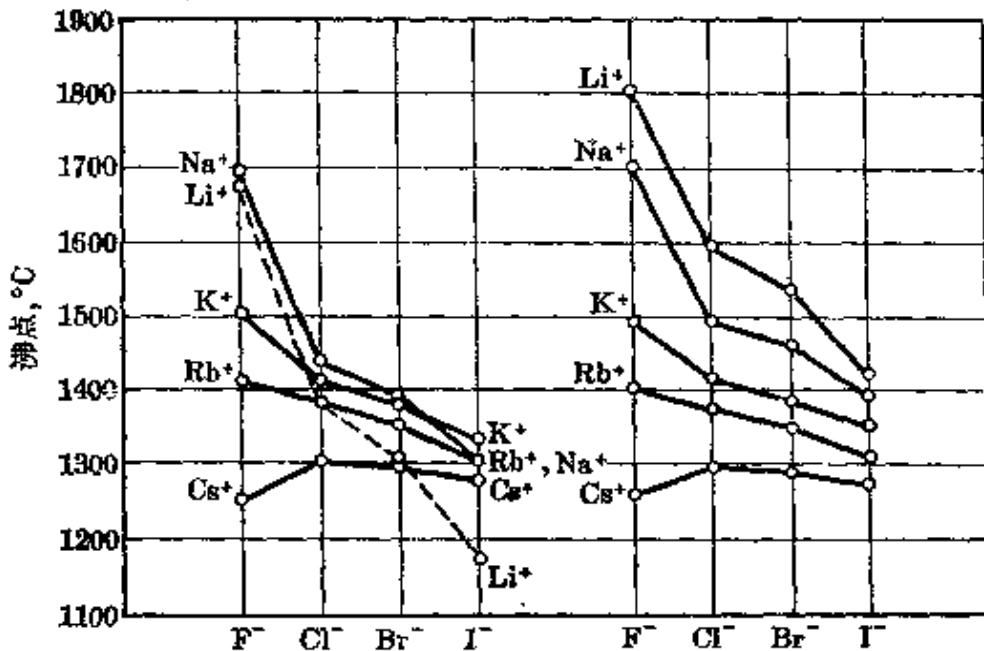


图 13-9 碱金属卤化物晶体的沸点实验值(图左边)与经过半径比效应校正后的数值(图右边)

些图中的左边示出它们的熔点和沸点的实验值。

这种不规则性可以通过半径比的效应来解释。利用方程 13-5 可计算校正过的和实际的碱金属卤化物的晶格能。这样得出的校正能与实际能的差值 ΔU_0 列于表 13-10 中。因为气体分子的能量不是半径比的函数, 需要用这个能量差值来校正升华热。

表 13-10 半径比对碱金属卤化物的晶格能、沸点、熔点的影响

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Li ⁺	$\Delta U_0 = 7.9$	12.7	13.8	15.1 千卡/克分子
	$\Delta T_{BP} = 132^\circ$	212°	230°	252°
	$\Delta T_{MP} = 264^\circ$	424°	460°	504°
Na ⁺	$\Delta U_0 = 0.4$	3.3	4.2	5.4 千卡/克分子
	$\Delta T_{BP} = 7^\circ$	55°	70°	90°
	$\Delta T_{MP} = 14^\circ$	110°	140°	180°
K ⁺	$\Delta U_0 = -0.6$	0.1	0.5	1.2 千卡/克分子
	$\Delta T_{BP} = -10^\circ$	2°	8°	20°
	$\Delta T_{MP} = -20^\circ$	4°	16°	40°
Rb ⁺	$\Delta U_0 = -0.5$	-0.3	-0.1	0.5 千卡/克分子
	$\Delta T_{BP} = -8^\circ$	5°	-2°	8°
	$\Delta T_{MP} = -16^\circ$	-10°	-4°	16°
Cs ⁺	$\Delta U_0 = 0.5$	-0.4	-0.3	-0.1 千卡/克分子
	$\Delta T_{BP} = 8^\circ$	-7°	-5°	-2°
	$\Delta T_{MP} = 16^\circ$	-13°	-10°	-4°

在室温下的升华热是等于熔点时的熔化热、沸点时的蒸发热、固体和液体的热容与气体的热容之差自室温到沸点间的积分这三部分之和。因此要把晶格能的校正值 ΔU_0 分摊到上述三部分中去。对氯化钾来说, 熔化热为升华热的 10%, 热容差的积分为 30%, 而蒸发热则为 60%。照理说, 按照上述比值来分摊校正值 ΔU_0 是合理的; 然而, 我们可以料想到, 由晶体转变成液体时将部分地破坏离子集合体的八面体配位, 使得熔化热占有较大部分的半径比校正值, 此外, 液体中的残余配位数将随着温度的升高而迅速地减少, 这也就使得液体的热函占有比起按原来比值分摊的更

大的 ΔU_0 值。以下的计算是假设把 20% 的 ΔU_0 值分摊给熔化热, 40% 分摊给蒸发热; 分摊比所以这样拟定, 部分原因是为了要对以下所考虑的熔点和沸点给出满意结果。

升华热以及有关的一些热量, 还没有达到能够用来直接检验这种效应的精密程度。但是, 一个物质的沸点与其蒸发热有关; 按照 Trouton 定律, 蒸发熵是一个常数。就碱金属卤化物来说, 从实验上发现这个常数大约为 25 卡/克分子-度。如果假定这种关系对校正过的碱金属卤化物仍能适用, 则沸点的校正值以度计应为: $\Delta T_{BP} = 0.40 \Delta U_0 / 0.024$ 。如果同样假定熔化熵为常数 (Richard 定律), 数值为 6.0 卡/克分子-度, 则熔点的校正值为 $\Delta T_{MP} = 0.20 \Delta U_0 / 0.0060$ 。计算出的 ΔT_{BP} 和 ΔT_{MP} 的数值都列入表 13-10 中。

碱金属卤化物的熔点和沸点的实验值 (示于图 13-8、13-9 的左边) 呈现出很大的不规则性。所有锂盐的沸点和熔点均低于钠盐的相应的数值。曾经有人设想^[33], 这种不规则性是由于离子变形所引起的。然而, 我们的计算表明, 这主要是由于半径比的效应。在每一个序列中, 沸点和熔点的校正值呈现出很有规律的变化, 并且在定性的行为上, 相当密切地和离子间距离相对应, 只有铯盐表现出微小的偏差。

碱金属卤化物的气体分子 在碱金属卤化物的气体分子中, 从负电性差值进行估计的单键部分离子性分量介于 LiI (气) 分子中的 43% 与 LiF (气) 的 94% 之间^[34]。(在晶体中键大约含有同样分量的离子性。相对于气体分子来说, Madelung 常数增大有利于离子结构, 而具有六个或八个邻位而不是一个则有利于共价结构; 这两种影响大致互相抵销。) 因此可以期望, 气体分子的结构和性质, 可以用和方程 13-12 相类似的方程与同样数值的标准半径和排斥系数 B_0 来进行讨论。

可能会认为, 因为把两个离子中的一个离子在另一个离子的电场中的极化作用^[35] 忽略不计, 这种处理所提供的近似度是较差的。但是, 我们有理由认为, 把极化略去不计不会引起大的偏差。

首先因为在处理晶体时，利用压缩系数的实验值计算出 Born 指数 n ，通过离子间距离的实验值计算出排斥因数，便能够把多极极化的影响以及键的部分共价性的影响包括进去了。其次是因为在主要是阴离子发生偶极极化的气体分子中，它对离子增加吸引力的作用，会被它自己的电子云在靠阳离子这一边的增大而引起的排斥力增大大部分相互抵消了。

过去几年中，应用微波光谱学的方法对这些气体分子进行研究，提供了许多有关性质的更加精确的知识^[36]。已经发现，气体分子中原子核距离的实验值，可以用由一个和方程 13-12 相类似的方程^[37]来进行高度近似的计算。分子的位能，可以用一个和适用于晶体的方程 13-10 相类似的位能函数来表示：

$$V = -\frac{z^2 e^2}{r} + \frac{B_0 e^2 (r_+ + r_-)^{n-1}}{r^n} \quad (13-14)$$

把 V 对 r 进行微分，令导数等于零，则可求出下述的原子间平衡距离 r_0 ：

$$r_0 = (r_+ + r_-) (n B_0)^{\frac{1}{(n-1)}} \quad (13-15)$$

式中的 $n B_0$ 如果选用晶体中的数值 0.262，而 r_+ 和 r_- 也是选用它们的晶体数值(表 13-9)，并由晶体的压缩系数算出 n 值(表 13-2)，这样算出的 r_0 值与实验值大致符合。然而，这样的计算对 n 的敏感性很大， n 相差 1 (这大致是表 13-2 中所列数值的可靠程度)时，相应的 r_0 值变化则为 0.050 埃左右。所以，我们可以应用表 13-11 中给出的 15 个精确的 r_0 实验数值来推算出 n 值。从这种方法得出的 n 值，列在表中 r_0 实验值的下面。它们与表 13-2 中所列的数值平均相差 1.2。它们可以表示为离子的 n_+ 和 n_- 之和(在表 13-11 中， n_+ 与 n_- 分别标于离子符号的下面)，其平均偏差为 ± 0.06 。 r_0 的相应偏差为 ± 0.003 埃。

n_+ 与 n_- 的数值可用来预计出五种分子的离子间平衡距离的数值，而这些数据至今尚未从实验中得到。这种预计的数值在表中括弧中列出。

分子的振动频率和生成热的计算值，均与现有的实验值十分

表 13-11 碱金属卤化物的气态分子中的离子间距离

	F ⁻ $n = 1.9$	Cl ⁻ 4.3	Br ⁻ 4.8	I ⁻ 5.6
Li ⁺	(1.529 埃)	(2.029 埃)	2.170 埃	2.392 埃
$n_+ = 4.5$	(6.4)	(8.7)	9.20	10.10
Na ⁺	(1.846 埃)	2.361 埃	2.602 埃	2.712 埃
$n_+ = 5.2$	(7.1)	9.62	10.01	10.66
K ⁺	(2.139 埃)	2.667 埃	2.821 埃	3.048 埃
$n_+ = 6.1$	(7.0)	9.30	9.87	10.69
Rb ⁺	(2.242 埃)	2.787 埃	2.945 埃	3.177 埃
$n_+ = 4.9$	(6.8)	9.08	9.70	10.53
Cs ⁺	2.345 埃	2.906 埃	3.072 埃	3.315 埃
$n_+ = 4.6$	6.46	8.61	9.37	10.35

一致；因此似乎很有可能这种略去极化作用的简单模型，一般是可以用于预测离子性分子的性质的。

这种模型曾经应用于双聚碱金属卤化物分子 M_2X_2 (气) 中^[39]。 M_2X_2 分子呈菱形，它的棱边 $M^+ - X^-$ 比 MX (气) 分子中的 $M^+ - X^-$ 距离大 0.17 埃；同时菱形的对角线 $M^+ - M^+$ 和 $X^- - X^-$ 距离之差，和由离子半径预期的一样（这种差值的极端值是碘化铯的 -0.51 埃和氟化铯的 $+0.17$ 埃）。反应 $2MX$ (气) \longrightarrow M_2X_2 (气) 的 $-4H^\circ$ 的计算值在由 Cs_2I_2 的 41 千卡/克分子到 Li_2F_2 的 59 千卡/克分子的范围内。这些数值与实验值是相当一致的^[39]。

其他的复合物，如 $MM'X_2$ 、 M_3X_3 、 M_4X_4 、 M_2X^+ 、 $M_3X_2^+$ 、 M_4X^+ 等，也有人观察过^[40]。与此相类似的氢氧化物以及水合物 ($[KOH_2]^+$) 也已经有过报导^[41]。

13-4 其他简单离子晶体的结构

碱土元素的氧化物、硫化物、硒化物与碲化物 除了氧化铍与碲化镁具有纤维状 α 型的结构，以及铍的硫化物、硒化物、碲化物具有闪锌矿型的结构以外，所有碱土元素与氧、硫、硒、碲的化合物，都是以氯化钠型的结构结晶的。它们的离子间距离的实验值与晶

晶体半径之和列于表 13-12 中;就这两套数值比较可以看出,除了镁的化合物之外,是符合得非常好的。因为这类化合物的实验数据完全没有在造表的过程中用到,这样的符合,对晶体半径数值表推导中的一些论点提供了有力的验证。

表 13-12 具有氯化钠型排列的晶体 $M^{++}X^{--}$ 中的离子间距离

		Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺⁺
晶体半径和	O ⁻⁻	2.05 埃	2.39 埃	2.53 埃	2.75 埃
离子间距离实验值		2.10	2.40	2.54	2.75
晶体半径和	S ⁻⁻	2.49	2.83	2.97	3.19
离子间距离实验值		2.54	2.83	3.00	3.18
晶体半径和	Se ⁻⁻	2.63	2.97	3.11	3.33
离子间距离实验值		2.72	2.96	3.11	3.31
晶体半径和	Te ⁻⁻		3.20	3.34	3.56
离子间距离实验值				3.17	3.33

在镁的硫化物和硒化物中,阴离子是互相接触的;按照这一假定导出的半径 (S^{--} 是 1.80 埃, Se^{--} 是 1.93 埃) 略小于它们的晶体半径值。 $R_{M^{++}}/R_{O^{--}}$ 的比值是 0.46, 处在双重排斥力起作用的范围之内,这就为氧化镁的观测值偏大提供了解释。

一些具有金红石型与萤石型结构的晶体; 不对称价型物质的离子间距离 在不对称价型物质的(例如萤石 CaF_2 (图 13-10)) 晶体中, 阳离子和阴离子间的平衡距离不能期望必须等于两价钙离子和一价氟离子的晶体半径之和。从钙离子和氟离子的一价半径之和 2.54 埃, 给出了吸引力和排斥力相当于氯化钠型结构的假想晶体中的离子间平衡距离。价型的影响可以用如下方法进行校正^[42]。

按照方程 13-3, 两种结构中平衡距离的比值为:

$$\frac{R_{CaF_2}}{R_{NaCl}} = \left\{ \frac{B_{CaF_2} \cdot A_{NaCl}}{B_{NaCl} \cdot A_{CaF_2}} \right\}^{\frac{1}{(n-1)}}$$

在萤石的情况下, 每个化学组成分子有八个阳离子和阴离子的接触, 而在 NaCl 中只有六个, 因此可以假定 B_{CaF_2}/B_{NaCl} 的比值是 8/6。把这个比值以及 A_{NaCl} 的值 1.7476 和 A_{CaF_2} 的值 5.0388

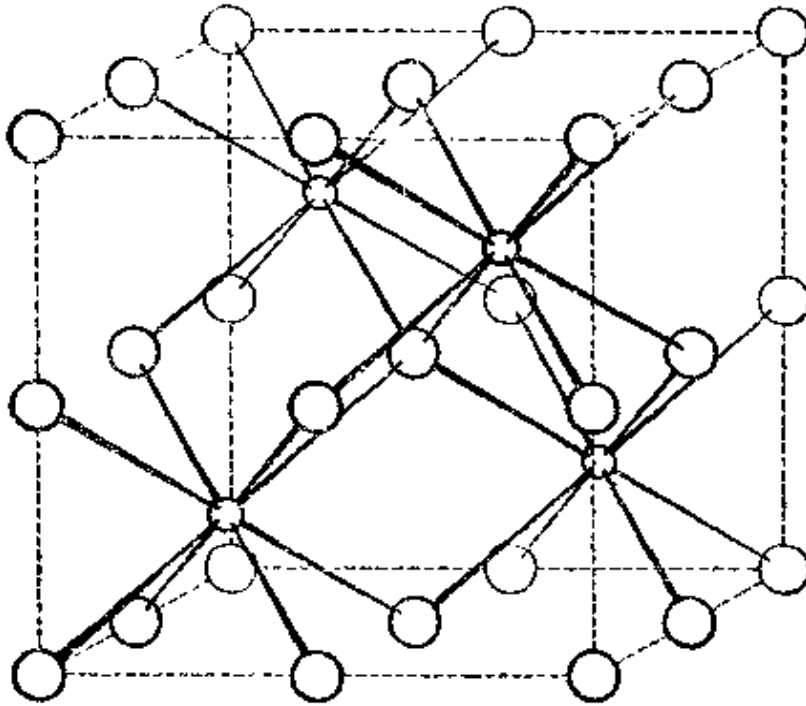


图 13-10 萤石 CaF_2 立方晶体的结构。小圈代表钙离子,大圈代表氟离子

代入这个方程中,并取 $n=8$ (Ca^{++} 与 F^- 的数值的平均数), 得出 $R_{\text{CaF}_2}/R_{\text{NaCl}}=0.894$, 这一数值再乘上钙与氟的一价半径之和, 得出了 R_{CaF_2} 的数值是 2.27 埃。这个数值略低于萤石中 $\text{Ca}^{++}-\text{F}^-$ 距离的实验值 2.36 埃。这种差异的原因可能是, 萤石中阴离子和阴离子的接触, 使得 $R_{\text{CaF}_2}/R_{\text{NaCl}}$ 的比值略大于 $8/6$, 很可能是 $9/6$ 左右(即正比于离子的数目), 这样计算出的 R_{CaF_2} 值为 2.32 埃。

的确, 从经验上知道, 这种既复杂又不可靠的计算是不用做的; 一般说, 即使是对不对称价型的化合物, 离子间距离与晶体半径之和也还是极相近似的。就萤石来说, 晶体半径之和为 2.35 埃, 与实验值符合得很好。这个道理是显而易见的。在 Ca^{++} 的晶体半径中, 已经就阳离子和阴离子的二价进行过校正, 这与在钙和氟的一价半径之和中单纯进行阳离子二价的校正是几乎一样大小的。

表 13-13 列出一些具有萤石型结构的晶体和具有金红石型结构的晶体, 并就离子间距离的实验值和晶体半径之和进行比较。由表中看出, 符合是一般非常满意的。其他一些不对称价型的离子晶体也表现出同样好的符合程度, 但是现有这样的数据多到不可

表 13-13 不对称价型物质的离子间距离值

	半径和	离子间距离 的实验值		半径和	离子间距离 的实验值
萤石型结构的晶体					
CaF_2	2.35 埃	2.36 埃	Na_2O	2.35 埃	2.40 埃
SrF_2	2.49	2.50	K_2O	2.69	2.79
BaF_2	2.71	2.68	Bi_2O_3	2.88	2.92
RaF_2	2.76	2.76	Cl_2S	2.44	2.47
SrCl_2	2.94	3.02	Na_2S	2.79	2.83
BaCl_2	3.16	3.18	K_2S	3.17	3.20
CdF_2	2.33	2.34	Rb_2S	3.32	3.31
HgF_2	2.46	2.40	Li_2Se	2.58	2.59
EuF_2	2.48	2.51	Na_2Se	2.93	2.95
PbF_2	2.56	2.57	K_2Se	3.31	3.32
LaOF	2.53*	2.49	Li_2Te	2.81	2.82
AcOF	2.56*	2.57	Na_2Te	3.16	3.17
PuOF	2.45*	2.47	K_2Te	3.54	3.53
ZrO_2	2.20	2.20	PaO_2	2.38	2.36
HfO_2	2.21	2.21	UO_2	2.57	2.37
ThO_2	2.42	2.42	NpO_2	2.35	2.35
CeO_2	2.41	2.34	PuO_2	2.33	2.34
PrO_2	2.32	2.32	AmO_2	2.32	2.33
Li_2O	2.00	2.00			
金红石型结构的晶体					
MgF_2	2.01	2.02	TiO_2	2.08	1.96
MnF_2	2.16	2.17	SnO_2	2.11	2.10
FeF_2	2.12	2.14	PbO_2	2.24	2.22
CoF_2	2.10	2.10	VO_2	2.00	1.96
NiF_2	2.08	2.08	CrO_2	1.96	1.93
ZnF_2	2.10	2.12	MnO_2	1.94	1.95
PdF_2	2.22	2.22			

* 两种阴离子的平均值

能在这里加以引述。对于这些晶体以及对称价型的晶体来说，如果把配位数变化的影响考虑进去，就可以在离子间距离数值的讨论中获得进一步的改进。这个问题将在下节进行讨论。

在前节所阐述的离子间作用力理论的基础上更加详尽地研究金红石晶体是很有意义的。除了绝对大小之外，这个晶体的结构取决于两个参数，一个是轴率 c_0/a_0 ，另一个是决定氧原子位置的参数(图 3-2)。给定任一个 c_0/a_0 的数值，可以给这个位置参数这样的数值，使得阳离子到六个周围阴离子间的距离完全相等；对离子晶体而言，这是合乎情理的。通过计算可以得到下列 Madelung 常数的表示式：

$$A_R = 4.816 - 4.11 \left(0.721 - \frac{c_0}{a_0} \right) \quad (13-16)$$

可以看出，如果 R_0 为常数，当 $c_0/a_0 = 0.721$ 时， A 的数值为最大，即相当于晶体具有最大的稳定性。然而，这个数值比实验值大，因为实验值接近于 0.66 (MgF_2 是 0.660； TiO_2 是 0.644 等)。考虑到 $\text{F}^- - \text{F}^-$ 与 $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$ 的距离，这种偏差是可以解释的；轴率等于 0.721，则阴离子和阴离子间的距离的最小值一定很小，大约是 2.40 埃； F^- 和 O^{2-} 的晶体半径的两倍却等于 2.72 和 2.80 埃。因此，就具有金红石型结构的晶体来说，正是由于阴离子和阴离子之间的排斥力，使得 a_0 的数值增大。选用与方程 13-10 相类似的位能函数进行定量处理^[43]，得出了 $c_0/a_0 \cong 0.66$ ，与实验值是一致的。在这种情况下， $\text{F}^- - \text{F}^-$ 的距离变成 2.60 埃左右， $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$ 的距离则变成 2.50 埃左右，这样的数值还是小于阴离子晶体半径的两倍。这就表明了阴离子和阴离子之间的排斥力倾向于使轴率减小；而 Madelung 常数则倾向于使轴率增大，在这两者之间要达成某种折衷的安排。

二氧化钛的另外两种变体锐钛矿和板钛矿的晶体，也同样地表现出这种情况。在这些晶体中 $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$ 的最小距离 2.50 埃也是偏低。对锐钛矿已进行了类似上述的理论计算，得出的结果与实验值十分一致。

可能猜想到，阳离子沿着 C 轴的排斥力会使得联到共有棱边的四个 $M-X$ 键长，大于其他两个键的。在这种现象在下列一些晶体中发现过：在 MgF_2 中 $\text{Mg}-\text{F} = 1.997$ (4)， 1.928 (2)；在

MnF_2 中 $Mn-F=2.132(4), 2.102(2)$; ZnF_2 中 $Zn-F=2.043(4), 2.015(2)$ 。但是, 金红石本身却没有这种情况^[45]; 这里 $Ti-O=1.946(4), 1.984(2)$; 这种偏差的原因还不清楚。在 SnO_2 中, 六个 $Sn-O$ 键可以说相等的 $[2.052(4), 2.056(2)]$ 。

锰离子 Mn^{++} 含有分占五个 $3d$ 轨道的五个自旋平行的电子 (5S_0), 锌离子 Zn^{++} 含有满填的 $3d$ 分壳层 (1S_0), 都具有球形对称性; 具有氦原子构型 (1S_0) 的 Mg^{++} 离子也是一样。其他过渡金属的正二价离子却不具有球形对称性, 可能猜想到, $3d$ 电子要这样地取向, 使得 MF_2 晶体中联到共有棱边的 $M-F$ 键增长, 其他的键则缩小, 从而发生了稳定作用。这样的情况在 FeF_2 中表现得相当显著 ($Fe-F=2.122(4), 1.993(2)$)^[46]; 在 CrO_2 中 ($Cr-O=1.92(4), 1.87(2)$)^[47], 情况也是一样。在 $CoF_2(2.046(4), 2.032(2))$ 和 $NiF_2(2.018(4), 1.986(2))$ 中表现的差值几乎与具有球形对称的离子相同^[46]。这种性质上的差异可能与这样的事实相联系, 即无论是电子占据了三个轨道 (xy, yz 和 zx 参看第五章) 或是占据了两个 d 轨道 (剩下的二个), 都能出现八面体型对称性。对于含有 4 个不配对 d 电子的 Fe^{++} 来说, 不可能达到这样八面体型对称性; 然而在 Co^{++} 和 Ni^{++} 的情况下却是可能的。

VO_2 具有畸变的金红石型结构, 其中含有 $V-V$ 键 (见第十一章)。

配位数对离子间距离的影响 在前一节曾经指出, 在同一物质的两种变体中, 离子间距离的比值, 可以近似地用如下的方程求出来:

$$\frac{R_{II}}{R_I} = \left\{ \frac{A_I B_{II}}{A_{II} B_I} \right\}^{\frac{1}{(n-1)}} \quad (13-17)$$

式中排斥系数 B_I 与 B_{II} 可以假定与两种结构中的阳离子和阴离子相互接触的数目成正比。当 $B_{CaCl}/B_{NaCl}=8/6$ 而 $n=9$ 时, 从这个方程导出了 $R_{CaCl}/R_{NaCl}=1.036$, 与实验结果近乎一致。

Goldschmidt^[48] 曾经强调有必要对配位数的影响进行这种方式的校正。他提出, 当配位数由 6 变为 8 时, 校正因子为 1.03; 当

配位数由 6 变为 4 时,校正因子则为 0.93 至 0.95。

应用方程 13-17 可以看到,校正值主要取决于阳离子的配位数,换句话说,即取决于位于每个阳离子周围的阴离子的数目。取 $n=9$, 由方程 13-17 可导出如下的比值:

$$6 \rightarrow 8: \frac{R_{\text{CaCl}_2}}{R_{\text{NaCl}}} = 1.036, \quad \frac{R_{\text{萤石型结构}}}{R_{\text{金红石型结构}}} = 1.031,$$

$$\left(\frac{8}{6}\right)^{\frac{1}{9}} = 1.036;$$

$$6 \rightarrow 4: \frac{R_{\text{闪锌矿型或纤维锌矿型}}}{R_{\text{NaCl}}} = 0.957, \quad \frac{R_{\beta\text{-石英型}}}{R_{\text{金红石型}}} = 0.960;$$

$$\left(\frac{4}{6}\right)^{\frac{1}{9}} = 0.950.$$

从上式可见从配位数等于 6 的标准氯化钠型和金红石型的结构分别改变为配位数等于 8 的氯化铯型和萤石型结构,变化近乎相同;从它们分别改变为配位数等于 4 的闪锌矿型或纤维锌矿型和 β -石英型结构变化也近乎相同。此外,这些数值与把 Madelung 常数的差异忽略不计(即取 $A_{11}/A_1=1$)。而计算出的数值也是差不多一样的。

取 B_1 等于 6 (在导出离子半径数值时已选定配位数 6 作为标准值), B_{11} 等于第二种结构的配位数,则对各种不同指数 n 可算出 $\{B_{11}/B_1\}^{\frac{1}{n-1}}$ 的数值;这些计算结果列于表 13-14 中。

表 13-14 配位数从标准值 6 改变时的校正因子

$n=$	6	7	8	9	10	11	13
配位数							
12	1.140	1.122	1.104	1.091	1.080	1.072	1.065
9	1.085	1.070	1.060	1.052	1.046	1.041	1.038
8	1.059	1.049	1.042	1.037	1.032	1.029	1.026
7	1.031	1.026	1.022	1.019	1.017	1.016	1.014
6	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
5	0.964	0.970	0.974	0.978	0.980	0.982	0.984
4	0.922	0.935	0.944	0.951	0.956	0.960	0.964

让我们考虑氧离子围绕铝离子成八面体型和四面体型配位时的 Al—O 距离，作为说明上表应用的一个例子。在刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、黄玉 ($\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$)、水铝石 ($\text{AlO}(\text{OH})$ ，参看图 12-8) 和许多其他含有铝八面体的晶体中，Al—O 的距离的实验值接近于离子的晶体半径之和 1.90 埃。在例如方钠石 ($\text{Na}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{O})$)、氟黄晶 ($\text{Al}_{18}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_{18}\text{Cl}$)、钠沸石 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、长石和其他铝硅酸盐等晶体中，四面体型配位的 Al—O 距离的实验值为 1.78 ± 0.02 埃。半径之和加上由上表得出的适当校正因子，可得出 1.78 埃，与实验值十分符合。SiO₄ 四面体的 Si—O 的距离，已在 9-6 节中进行了讨论。

在 M_2RX_6 的立方晶体例如氟硅酸钾(它的结构如图 5-1 中所示)中，每个 M 离子被 12 个 X 离子所包围。许多这样的化合物已经作过了研究，它们的 M—X 距离的实验值在表 13-15 中列出。一般说，这些数值与按配位数为 12 加以校正之后的半径和是符合得相当好的。有趣的是甚至在 R—X 键基本上是共价性的许多物质(如 M_2SeCl_6 、 M_2PtCl_6 等)中，也看到这样符合的情况。这就反映了范德华半径与离子半径是近乎相等的。

表 13-15 配位数为 12 时的 M—X 原子间距离

	晶体半径和	经过校正的晶体半径和	原子间距离实验值
K—F	2.69 埃	2.97 埃	2.90 埃
Rb—F	2.84	3.12	3.01
Cs—F	3.05	3.31	3.20
K—Cl	3.14	3.43	3.44~3.60
Rb—Cl	3.23	3.57	3.50~3.60
Cs—Cl	3.50	3.77	3.60~3.70
K—Br	3.38	3.56	3.64~3.68

某些复杂的氟化物具有六方晶体结构。Hoard 和 Vincent^[49] 曾经研究了六氟锆酸钾和六氟锆酸铵，Gossner 和 Kraus^[50] 也对氟硅酸铵的六方变体进行了研究。这些结构是以 M 和 X 离子的六方最紧密堆积排列(见 13-5 节)为基础的，不过有了很大的畸

变,使得它们的堆积比前述的立方结构更为紧密。因此,氟硅酸铍六方晶体的密度比它的立方晶型的密度要大7%。由于这种畸变使得每个一价阳离子在它的十二个近邻氟原子中比较靠近九个氟原子,离开另外三个就稍为远一些。在 K_2CoF_6 晶体中, $K-F$ 的距离为 2.84 埃(六个), 2.86 埃(三个)和 3.01 埃(三个)。配位数为 9 的 K^+-F^- 距离的预期值为 2.85 埃,因此与实验值是极其一致的。

值得强调指出的是,离子间的平衡距离不如共价键的键长那样确定;它们的值不仅取决于配位数,而且和半径比(阴离子间相互接触,双重排斥力)、共价性分量以及其他因素都有关系;要就已经提出而且应用过的数种校正进行简单的讨论是不可能的。另一方面,关于离子间的作用力,我们是有了可靠的看法的,对于某些特定的结构,通常是能够可靠地推算出它们的离子间距离的。

在决定不同结构的相对稳定性时半径比的影响 在表 13-14 中可以看出,从阳离子的配位数为 6 的金红石型结构过渡到配位数为 8 的萤石型结构时,离子间的平衡距离 R_0 随着有所增大,在 $n=9$ 的情况下大约为 3.7%。对于这两种结构来说, Madelung 常数 A 分别为 4.816 与 5.039, 其比值为 1.046。因此根据方程 13-5,只要在从金红石型过渡到萤石型时 R_0 的增大低于 4.6%,则萤石型结构将是两种结构中较为稳定的一种。在上一节关于半径比效应的讨论中,已经指明了金红石型结构变为稳定的条件。我们可以想想,在萤石型结构(图 13-10)中,阳离子 M^{++} 是处在阴离子所围成的立方体的中心。如果阳离子与阴离子之间的排斥力比阴离子与阴离子之间的排斥力更强时,则前者将决定阳离子和阴离子之间的平衡距离,即等于经过配位数校正后的晶体半径之和。但是如果阴离子和阴离子之间的排斥力比较强(即阴离子相互接触)或者强度大约相同(即双重排斥)时,则 R_0 值就将大于经过校正后的晶体半径之和。因此,相对于金红石型结构来说,萤石型结构就成为较不稳定的结构了。开始出现这种现象时的半径比

ρ 可以用如下方法计算。如果 r_+ 与 r_- 分别代表离子的一价半径(这里要引用一价半径, 因为这个讨论与阳离子-阴离子和阴离子-阴离子的排斥力的相对大小有关), 当 $2r_-$ 与 $(r_+ + r_-)$ 的比值为 $1:\sqrt{3}/2$ (即等于立方体的棱边与其体对角线的一半的比值)时, 则双重排斥力即将发挥作用; 所以, 由方程 $(r_+ + r_-)/2r_- = \sqrt{3}/2$ 得出:

$$\rho = \sqrt{3} - 1 = 0.732 \quad (13-18)$$

作为萤石型结构稳定性的半径比极限值, 或者一般地说, 作为立方体型配位结构的半径比极限值。当 ρ 值低于 0.732 时, 可以料想到, 离子晶体 MX_2 可能呈现金红石型的结构。

表 13-16 列出了 ρ 的实验值以资对照; 从表中可以看到, 除了 ZrO_2 和 CeO_2 等两种晶体以外, 金红石型结构的稳定条件 $\rho < 0.73$ 和萤石型结构的稳定条件 $\rho > 0.73$, 均得到了满足。

表 13-16 具有金红石型和萤石型结构的晶体的半径比

金 红 石 型 结 构		萤 石 型 结 构	
	ρ		ρ
MgF ₂	0.60	CaF ₂	0.87
ZnF ₂	0.65	SrF ₂	0.97
TiO ₂	0.55	BaF ₂	1.12
GeO ₂	0.43	CdF ₂	0.84
SnO ₂	0.55	HgF ₂	0.92
PbO ₂	0.60	SiCl ₂	0.73
		ZrO ₂	0.62
		CeO ₂	0.73

表 13-17 具有八面体型和四面体型配位的晶体的半径比数值

八 面 体 型 配 位		四 面 体 型 配 位	
	ρ		ρ
PbO ₂	0.60	GeO ₂	0.43
SnO ₂	0.55	SiO ₂	0.37
GeO ₂	0.43	FeF ₂	0.32
MgF ₂	0.60		

根据类似的计算可得出由八面体型配位过渡到四面体型配位时的极限 ρ 值 $\rho = \sqrt{2} - 1 = 0.414$, 表 13-17 示出了被实验所证实的程度。

有趣的是, $\rho = 0.43$ 的 GeO_2 , 同时具有金红石型和石英型两种结构。

关于半径比与配位数之间的关系, 将在 13-6 节中继续进行讨论。

13-5 在离子晶体中大离子的最紧密堆积

在许多离子化合物晶体的结构中, 大的离子是按最紧密堆积排列的(见 11-5 节)。正如 Landé 在 1920 年所指出的, 氯化钠的结构就是这种情况; 在铯的卤化物的晶体中, 正是最紧密堆积的阴离子晶格实际上决定了晶格常数。的确, 这个有关氯化钠排列的看法应归功于 Barlow, 他在 1898 年研究这种如图 1-1 (取自他的论文) 所示的由半径比为 0.414 的大小圆球构成的结构时, 指出大的圆球是按立方最紧密堆积排列的。

还有闪锌矿、纤维锌矿、反萤石 (Li_2S), 碘化镉、氯化镉以及许多其他排列, 其中也是大的离子排成最紧密堆积。

在 1927 年, Bragg 和 West^[54] 曾经指出, 在许多硅酸盐晶体和其他矿物中, 每个氧原子的体积介于 14 埃³ 与 20 埃³ 之间; 这就表明, 在这些晶体中, 氧离子(相应于晶体半径 1.40 埃, 每一离子的体积为 15.5 埃³) 排列成最紧密堆积, 较小的金属离子则塞入其空隙中。在 Bragg 及其同事们成功地解决硅酸盐矿物结构的过程中, 这个看法起了很大的作用。

双六方最紧密堆积(参看 11-5 节), 最先是在板钛矿(二氧化钛的一种斜方晶型)^[52] 中的氧离子以及黄玉 ($\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$)^[53] 中的氧离子和氟离子中发现的。此后又在碘化镉的一种变体^[54]、溴化汞^[55] 和氯化汞^[56] 中的卤离子、在 CdOHCl ^[57] 的氯离子和氢氧离子中报导过这种排列。此外, 在溴化镉和溴化镉的变体中, 也发现了其中的溴原子的 A 型、B 型、O 型各种层的顺序大部分是不规

則的^[58]。

經常出現有这样的情况，在含有較大的阳离子 (K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ba^{++} 、 NH_4^+ 等)的一些晶体中，这些大的阳离子和阴离子一起构成了最紧密堆积的排列。其中的一个例子就是图 13-11 所示的 $KMgF_3$ 的排列(即所謂鈣鈦矿型结构)。从图中可以看到，半径为 1.33 埃的 K^+ 离子和半径为 1.36 埃的 3 个 F^- 离子共同构成了立方最紧密堆积，較小的 Mg^{++} 离子則位于氟离子八面体的中心。还有在氯錫酸鉀的结构(图 5-1) 以及已有报导的 $Cs_3Ti_2Cl_9$ 、 $Cs_3As_2Cl_9$ 和类似物质的结构中^[59] 碱金属离子和卤素离子也表现出同样的排列。

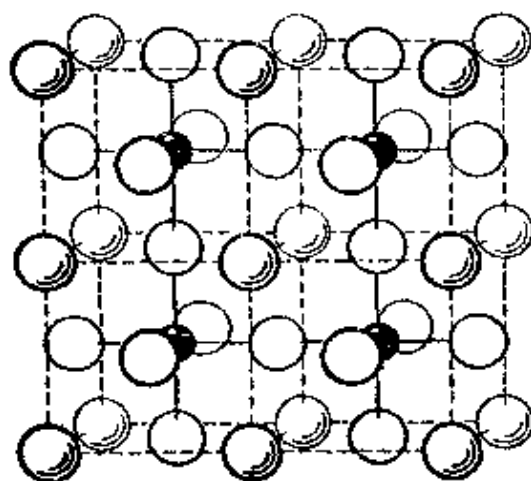


图 13-11 $KMgF_3$ 立方晶体的结构。有阴影的大圆球代表鉀离子，它們位于立方单元的頂点上。空白的大圆球代表氟离子，它們位于立方单元中的面中心位置上。黑的小圆球代表鎂离子，它們位于立方单元的体中心位置上。这种结构通常叫做鈣鈦矿($CaTiO_3$)型的结构

13-6 确定复杂离子晶体结构的原则

简单的离子物质，例如碱金属卤化物，可以选用的结构类型不多；相应于化学式 M^+X^- 的，仅有很少几种相对稳定的离子排列存在，而且影响晶体稳定性的各种因素是互相牵制，其中没有一个因素能够明显地决定晶体究竟选用氯化鈉型结构或者氯化鉀型结构。对于复杂的物质例如云母 $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ 或者氯黃晶 $Al_{18}Si_6O_{20}(OH)_{18}Cl$ 來說，則可能提出許多种在性质和稳定性上差别很小的可能结构，而且可以預期，在这些可能结构中最稳定的一种结构，即晶体实际上采用的结构，将会通过各种不同结构特点反映出在决定离子晶体结构中起作用的各种因素。已发现有可能訂出下述的有关复杂离子晶体稳定性的一整套規則。这些規則^[60] 一部分是在 1928 年从已知的一些结构中归纳出来的，另一部分是

从晶格能的方程中推导出来的。这些规则的推导方法不算严谨，应用得也不够普遍；但是，这些规则作为核对文献上复杂晶体结构正确程度的准则以及提出各种合理结构以便进行实验鉴定来帮助晶体的 X 射线研究，都是很有用的。同时也应该说，这些规则对分子和络离子是有一定意义的。

在能够运用这些规则的晶体中的键，是基本上离子性的而不是基本上共价性的，而且其中，所有或大多数的阳离子很小（半径小于 0.8 埃），又是多价，阴离子则是很大（半径大于 1.35 埃），又是一价或二价的。这里最主要的阴离子是氧离子与氟离子。

阳离子和阴离子在大小和电荷方面的差别，在这些规则中反映出来，因为在离子晶体中阳离子和阴离子一般起着显著不同的作用。这些规则是基于 W. L. Bragg 在早期硅酸盐矿物研究工作中所提出的配位多面体概念，即在包围着阳离子的四面体、八面体或其他多面体的顶点上阴离子配位的情况；这些规则把这些多面体的性质和相互关系联系起来。

配位多面体的性质 第一条规则指明围绕阳离子的阴离子配位多面体的性质；即在每个阳离子的周围形成了阴离子的配位多面体，阳离子-阴离子的距离取决于半径之和，而阳离子的配位数取决于半径比。

在含有高电荷阳离子的晶体中，晶格能表示式中表示每个阳离子与其邻近阴离子相互作用的项，是其中最重要的项。阳离子-阴离子相互作用的负的库伦能，使得每个阳离子能够吸引好几个阴离子，让它们接近到平衡距离。正如本章前几节所论述的，这个距离可以相当正确地用阳离子和阴离子的晶体半径之和来表示。

如果过多的阴离子聚集着阳离子，则阴离子-阴离子间的排斥力将增大到使阴离子不可能这么接近阳离子。这样由于阳离子-阴离子距离的增大所引起的库伦能的增大，将会使压低这个结构的稳定性，反不如在阳离子的周围有较少阴离子的另一个结构。在 13-4 中曾经讨论过这个问题；那里已经指出，当半径比 ρ 在 0.732 附近时会发生从立方体型配位到八面体型配位的转

变;在 $\rho=0.414$ 左右会发生从八面体型配位到四面体型配位的转变。这里可以顺便指出, 正方反棱柱, 即如图 13-12 所示的有着十六个相等棱边的配位多面体, 是比立方体更为满意的离子配位多面体。当 $\rho=0.645$ 时^[61], 会发生从正方反棱柱型配位到八面体型配位的转变(参看表 13-18)。

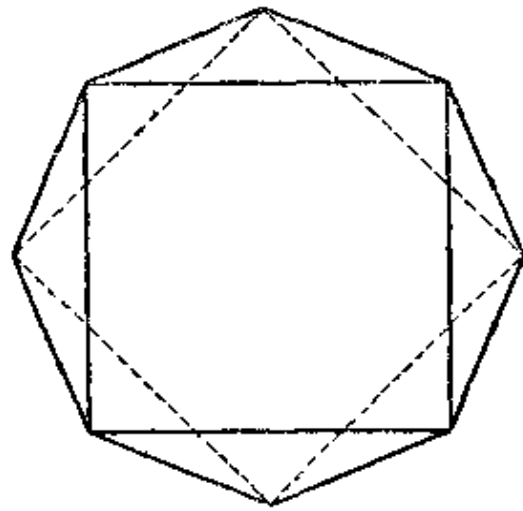


图 13-12 正方反棱柱

表 13-18 决定各种配位多面体稳定性的最小半径比的数值

多面体的类型	配位数	半径比的最小值
立方八面体	12	1.000
	9 ^a	0.732
立方体	8	0.732
正方反棱柱	8	0.645
	7 ^b	0.592
八面体	6	0.414
四面体	4	0.225

a. 这个具有 18 个相等棱边配位多面体, 是在正三角棱柱的三个竖立面的中心上分别加上一个原子而得出的。

b. 这个多面体是在八面体中的一个面中心上加上一个原子而得出的。

表 13-19 列出了各种阳离子配上氧离子的半径比数值以及按照表 13-18 得出的预期配位数。从在表 13-19 中的第四行列出的配位数实验值看来, 它们与预期值是十分接近。用黑体字示出的配位数代表经常出现的阳离子的配位数; 其他数值只在少数晶体中出现。有时配位数的实验值与预期值相差过大, 在例如云母 $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 的晶体中 K^+ 的配位数等于 12, 便是一个例子; 在这样情况下, 可能是其他一些离子在决定构型时起着重要的作用。 Si^{4+} 离子的四面体型配位有好几十种晶体中发现过; 而八面体型配位则只在一种晶体 SiP_2O_7 (这在自然界中并不出现), 显而

表 13-19 阳离子与氧离子的配位数数值

离子种类	半径比	配位数预期值	配位数实验值	键的强度
B ³⁺	0.20	3 或 4	3, 4	1 或 $\frac{3}{4}$
Be ²⁺	0.25	4	4	$\frac{1}{2}$
Li ⁺	0.34	4	4	$\frac{1}{4}$
Si ⁴⁺	0.37	4	4, 6	1
Al ³⁺	0.41	4 或 6	4, 5, 6	$\frac{3}{4}$ 或 $\frac{1}{2}$
Ge ⁴⁺	0.43	4 或 6	4, 6	1 或 $\frac{1}{2}$
Mg ²⁺	0.47	6	6	$\frac{1}{3}$
Na ⁺	0.54	6	6, 8	$\frac{1}{6}$
Ti ⁴⁺	0.55	6	6	$\frac{2}{3}$
Sc ³⁺	0.60	6	6	$\frac{1}{2}$
Zr ⁴⁺	0.62	6 或 8	6, 8	$\frac{2}{3}$ 或 $\frac{1}{2}$
Ca ²⁺	0.67	8	7, 8, 9	$\frac{1}{4}$
Ce ⁴⁺	0.72	8	8	$\frac{1}{2}$
K ⁺	0.75	9	6, 7, 8, 9, 10, 12	$\frac{1}{9}$
Cs ⁺	0.96	12	12	$\frac{1}{12}$

易見,这种晶体应该是例外的。

半径比等于过渡值的离子是特别有趣的。在 H_3BO_3 、 Be_2BO_3OH (硼铍石)、 CaB_2O_4 与其他许多晶体中,硼原子是三配位的;在 $CaB_2Si_2O_8$ (赛黄晶)与十二钨硼酸中则是四配位的;而在 $KH_8B_5O_{12}$ 和许多其他复杂的硼酸盐中,有些硼原子是四配位的,有些则是三配位的。铝离子在许多铝硅酸盐中形成了氧四面体,而在另一些情况下则形成八面体;在硅线石中的配位数是 4 与 6,在红柱石中的配位数是 5 与 6,在蓝晶石中的配位数只是 6,这三种稳定的矿物都含有 Al_2SiO_5 的组成。二氧化锆有两种晶型,表现

出似石英型(配位数为4)和似金红石型(配位数为6)两种变体。锆在许多晶体中是八面体型配位的,但是在锆石 $ZrSiO_4$ 中的配位数却等于 8^[62]。

方解石-霞石的转变可以作为一个实例,来阐明一种物质从几种可能结构中作出选择时半径比的意义^[63]。碳酸钙具有熟知的三方方解石的晶体结构,这里钙离子的配位数为6;也可能具有假六方的斜方霞石结构,这里钙离子的配位数为9。表13-20列出一价硝酸盐、二价碳酸盐和三甲磷酸盐在这两种类型晶体结构之间的选择以及它们的阳离子和氧的一价半径的比值。

表 13-20 硝酸盐、碳酸盐与磷酸盐的半径比数值

	ρ	ρ	ρ
方解石型结构	$LiNO_3$ 0.34	$MgCO_3$ 0.47	$ScLiO_3$ 0.60
	$NaNO_3$ 0.54	$ZnCO_3$ 0.60	$InBO_3$ 0.59
		$CdCO_3$ 0.65	YBO_3 0.68
		$CaCO_3$ 0.67	
霞石型结构	KNO_3 0.76	$CaCO_3$ 0.67	$LaBO_3$ 0.79
		$SrCO_3$ 0.75	
		$BaCO_3$ 0.87	
$RbNO_3$ 型结构	$RbNO_3$ 0.84		
	$CsNO_3$ 0.96		

从上表可以看到,大约在 $\rho=0.67$ 时发生了转变现象,这正是两种同素异构的碳酸钙中的 ρ 值。当 $\rho \approx 0.85$ 时,发生到其他结构类型(例如硝酸铷和硝酸铯)的转变,在这样的结构中一价阳离子的配位数可能是 12。

共顶点多面体的数目: 静电键规则 在硅石 SiO_2 晶体中,每一个硅离子被位于四面体顶点的 4 个氧离子所包围^[64]。为了保持按(1Si:2O)的化学组成比,平均每个氧离子必须作为两个四面体的共有顶点。这可以通过氧离子交替地作为一个四面体的顶点和三个四面体的共有顶点,或者其他类似方式来实现。但是下列静电键规则却要求每个氧离子作为两个四面体的共有顶点。设 ze 为阳

离子所带的电荷, ν 为它的配位数, 则可以把它与每个配位阴离子间的静电键的强度定义为:

$$s = \frac{z}{\nu}$$

并作出这样的假定: 在稳定的离子结构中, 每个阴离子的价数, 除了符号相反以外, 恰好等于或近乎等于这个阴离子与其邻近阳离子之间的静电键的强度的总和:

$$\zeta = \sum_i s_i = \sum_i \frac{z_i}{\nu_i} \quad (13-19)$$

这里阴离子的电荷为 $-ze$, \sum 必须对各个有关正离子求和, 这些正离子是位于以这个阴离子作为共有顶点的所有多面体的中心的。

为了说明这条规则是合理的, 可以指出, 因为阳离子的键强可以近似地衡量阳离子对它的各个配位多面体顶点正电位作出的贡献(在具有较大配位数的阳离子的情况下, $1/\nu$ 因子相当于较大的阳离子-阴离子间距离, 以及数目较多的邻近阴离子), 把带有大负电荷的阴离子置于大正电位位置上, 可以使晶体获得稳定性。Bragg^[63] 曾经指出, 可以通过力线表示方法给这条规则简单的解释, 并看出它的正确性。力线是从阳离子出发到阴离子终止的, 数目与它的价数成正比。我们把每个阳离子的力线平均分配给联到配位多面体顶点的键, 这样这个规则的意义便是每个阴离子从它的配位阳离子接受了足够的力线来满足它的价数的要求。这些力线不用与远处的离子相联接, 因此晶体是稳定的。

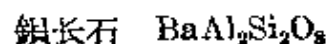
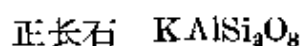
这条简单的规则大大地缩小了物质可能采用的结构型式的范围, 从而对测定复杂离子晶体特别是硅酸盐矿物的结构发挥了很大的作用。文献报导的硅酸盐矿物结构中, 几乎完全满足这条规则, 大到 $\pm 1/6$ 的偏差就已经是很少见的。在实验室中制备的物质中, 偶然地发现对这条规则的较大的偏差; 对这些物质不能期望具有和矿物同样的稳定性。

表 13-19 列出了静电键强度的数值。可以看到, 要满足氧离

子($\zeta=2$)的要求,只要两个硅键,或是一个硅键加上两个八面体型铝键,或是一个硅键加上三个八面体型镁键,或是四个八面体型铝键,或是三个钛键,还有其他许多不同方式。有许多晶体可以作为例证^[66]:在各种形式的硅石和双硅酸盐,硅酸盐,以及其他含有共顶点硅四面体硅酸盐中分别存在着 2Si ;在黄玉($\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$)、白云母($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、蓝晶石(Al_2SiO_5)等矿物中分别存在着 $\text{Si}+2\text{Al}(6)$;在金云母($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、橄榄石(Mg_2SiO_4)等矿物中,分别存在着 $\text{Si}+3\text{Mg}$;在刚玉(Al_2O_3)、蓝晶石等矿物中分别存在着 $4\text{Al}(6)$;在金红石、锐钛矿和板钛矿(TiO_2)等矿物中分别存在着 3Ti ;在硅铍石(Be_2SiO_4)中存在着 $\text{Si}+2\text{Be}$;在石榴石($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$)中存在着 $\text{Si}+\text{Al}(6)+2\text{Ca}(8)$;在锆石(ZrSiO_4)中存在着 $\text{Si}+2\text{Zr}(8)$;在绿柱石($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)中存在着 $\text{Si}+\text{Al}(6)+\text{Be}(4)$ 。

氟离子和氢氧根离子,在键的总强度为1时就得到了满足。这样可以通过两个八面体型铝键就达到要求,正如图13-17中所示的水铝矿($\text{Al}(\text{OH})_3$)的结构、下面将要阐述的黄玉($\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$)和氟黄晶以及其他许多晶体中一样;也可以通过三个八面体型镁键来满足,例如在水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与其他一些晶体中就是这样。

许多铝硅酸盐具有由许多四面体联接起来的完整骨架,好象各种形式的硅石中的骨架一样,但是其中包含有配位数为4的铝离子和硅离子。铝四面体与硅四面体所共用的氧离子接上了总强度为 $7/4$ 的各个键,还需要一个强度为 $1/4$ 的键才能达到饱和。这样的键不能由带电荷的小半径小阳离子来提供;因此需要有一价或二价的大半径大阳离子即碱金属离子或碱土金属离子,配上的数目是每一个四配位铝离子有一个碱金属离子或半个碱土金属离子。静电价规则的这个要求,由沸石、长石和其他一些含有四面体骨架的铝硅酸盐矿物的化学式完全予以证实这里列出了很少一些这样的矿物:



钠长石	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	钠柱石	$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$
钙长石	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	钙柱石	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4\text{CO}_3)$
方沸石	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	霞石	$\text{Na}_2\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$
钠沸石	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	钾霞石	KAlSiO_4
钙沸石	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	石榴石	KAlSi_2O_6
纤沸石	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	方钠石	$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$

在所有这些晶体中，氧原子数对铝原子与硅原子数之和的比率，都等于 2:1，这一点与完整四面体骨架所要求的正相符合；而碱金属原子与碱土金属原子的数目也符合于上述说法的要求。（只是在少数的情况下，例如在下面将要叙述的方钠石中，存在着较多的碱金属离子，这样就需要有卤离子或相类似的阴离子来予以平衡。）

两个共有顶点的相邻铝四面体，对共用的氧原子贡献出两个强度为 3/4 的键。这样总强度便等于 3/2（可能还有小量的碱金属或碱土金属离子的键，这样这个数值就可能稍为增大一些），表现出对静电价规则的偏差。因此一般说，在四面体骨架构型的铝硅酸盐中，Al/Si 比值不能超过 1；而当它等于 1 时，铝四面体和硅四面体就出现有规则的交替排列。

具有四面体骨架的晶体有一些有趣的性质。有时它能够以它的碱金属离子和碱土金属离子与溶液中的其他一些离子相交换；正是由于这个性质使沸石可以用来软化水。晶体中的水分子可以除去，也可以被其他分子所置换，而晶体本身却不会受到破坏。类质同晶物质如钠沸石和钙沸石，在化学式上的差别只是以 $\text{Ca}^{++} + 3\text{H}_2\text{O}$ 置换了 $2\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ ，这就明显地表明了，晶体中存在着一些确定的位置可以安置大的阳离子或水分子。

图 13-13 示出了方钠石 $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ 作为具有这类骨架结构的代表性晶体的结构。有趣的是，群青石（天青石）也存在着同样的骨架⁽⁶⁷⁾。在群青石中存在着替代氯离子的复合 S_2^{--} 离子，这些离子是赋予蓝色的原因。含硒和碲的同类物质，则分别表现出血红色和黄色。

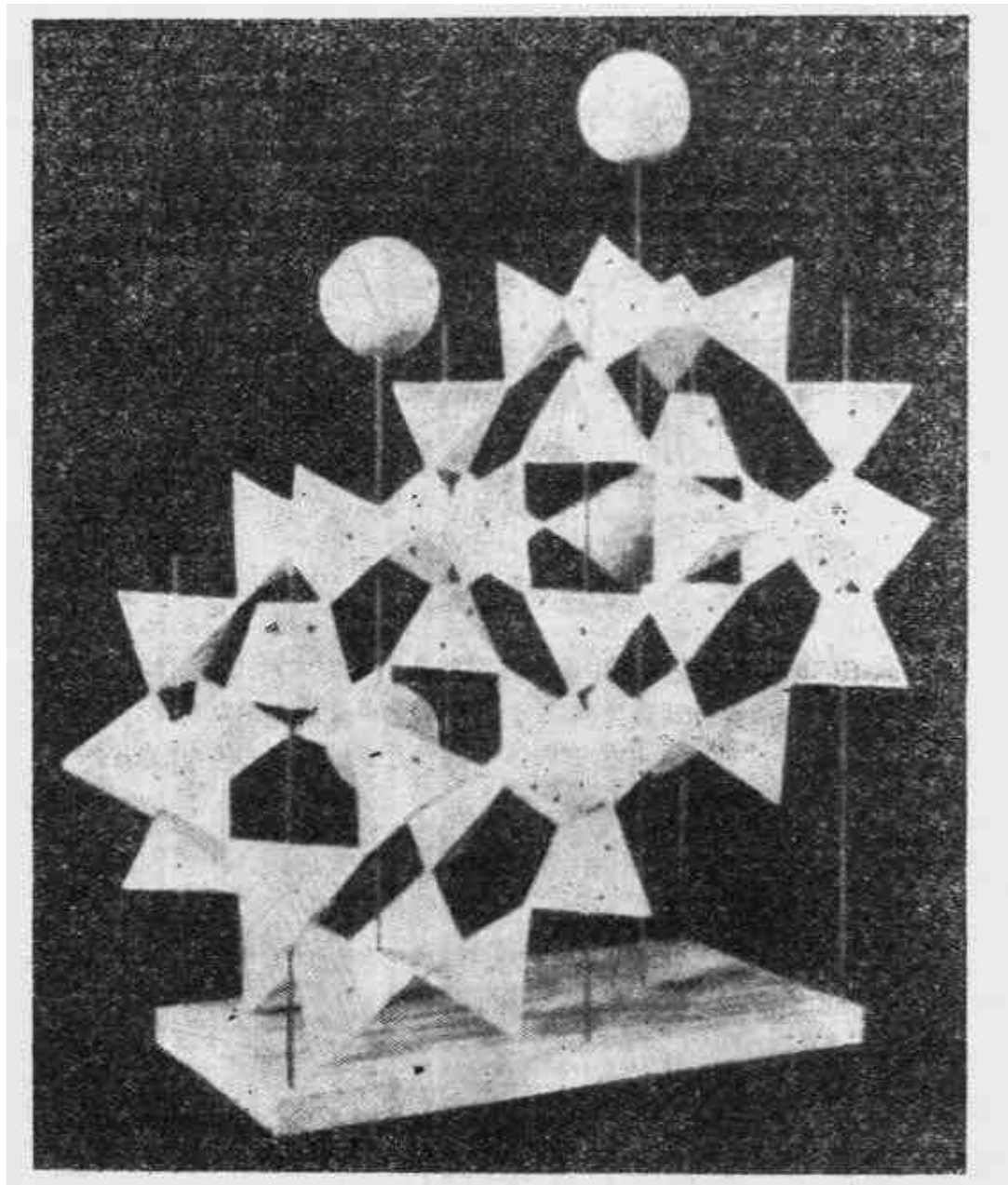


图 13-13 立方方钠石 $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{17}\text{Cl}$ 晶体的结构模型。共顶点的 SiO_4 和 AlO_4 四面体交替地排列。图中大圆球代表氯离子。钠离子没有在图中表示出来

长石,例如钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 有紧凑的铝硅酸盐四面体骨架,碱金属和碱土金属离子分布在其空隙中^[68]。

氯黄晶 $\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_{13}\text{Cl}$ 矿物可以作为描述复杂硅酸盐结构的一个实例^[69]。在十三个铝离子中,有十二个铝离子表现出八面体型配位,这十二个八面体形成如图 13-14 所示的集合体。五个硅离子以四面体复合体 Si_5O_{18} 的形式出现(图 13-15)。这两个

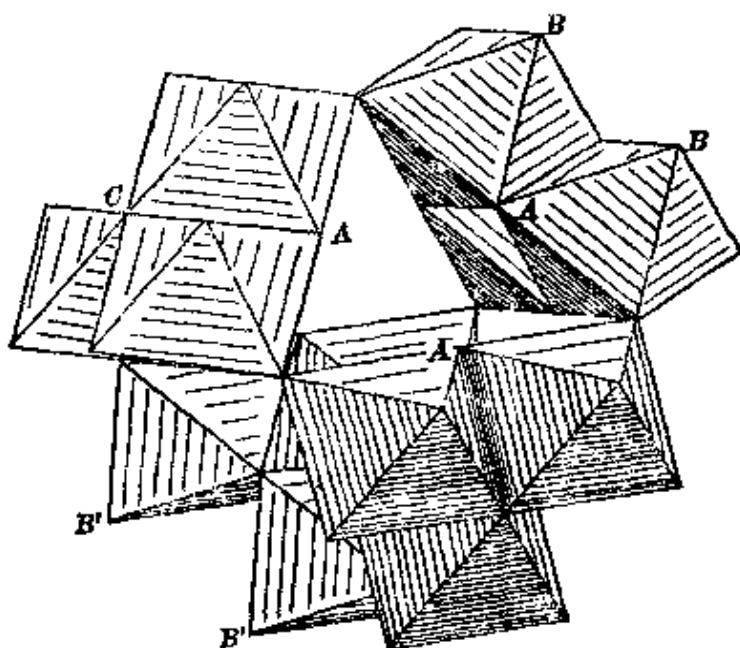


图 13-14 在氯黄晶中由十二个铝八面体构成的集合体。这种类型的集合体是通过 B 与 B' 顶点彼此相互联接；而通过 A 顶点和硅四面体相联接，通过共用的 C 顶点与铝四面体相联接

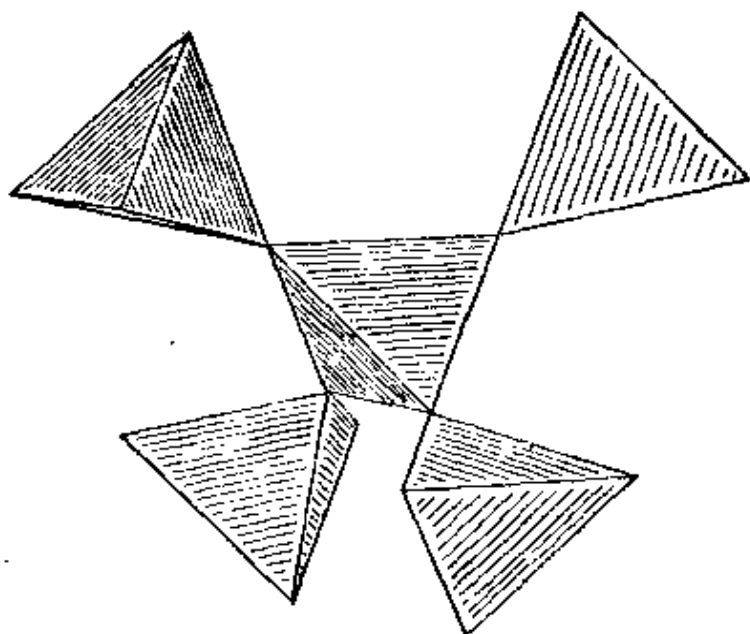


图 13-15 在氯黄晶中由五个硅四面体组成的复合体

集合体和一个铝四面体是按图 13-16 所示的方式组合起来的。在化学式上面的阴离子中，4 个 O^{--} 由两个硅四面体联系起来，12 个 O^{--} 由一个硅四面体和两个铝八面体联系起来，18 个 OH^- 则

由两个铝八面体联系起来;这样便完全满足了静电价规则的要求。剩下的四个氧离子为一个铝四面体和三个铝八面体所共用,其总键强度为 $2\frac{1}{4}$,这个多余的键强度恰好被氯离子所平衡。

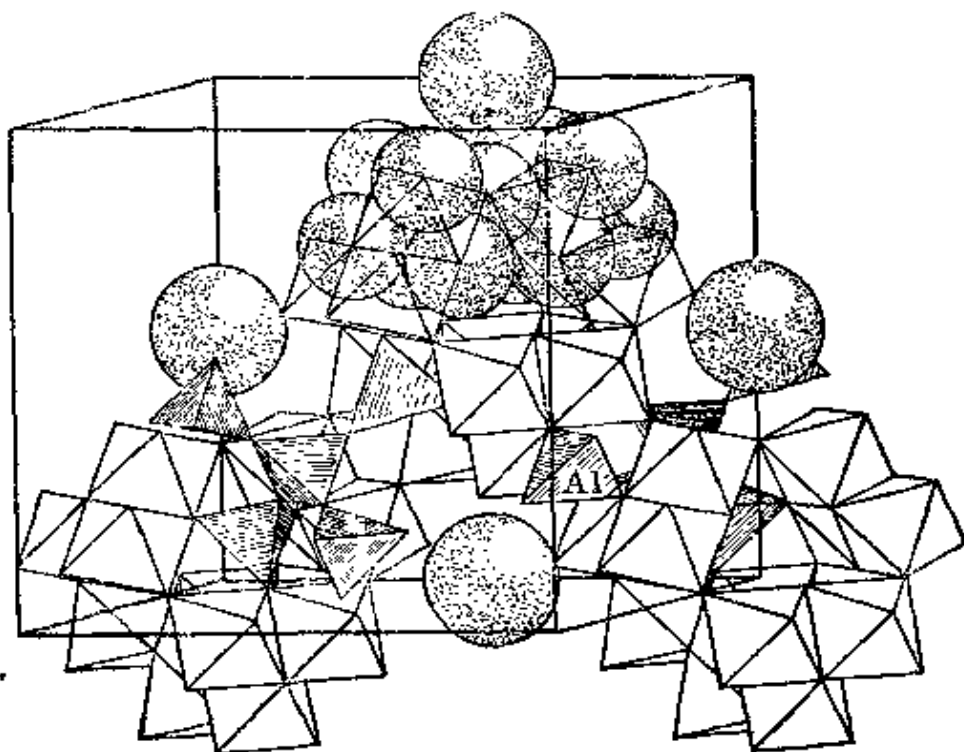


图 13-16 氯黄晶 $\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_{18}\text{Cl}$ 立方晶体的结构。图中示出铝八面体以及硅和铝四面体的排列。大的圆球代表氯离子

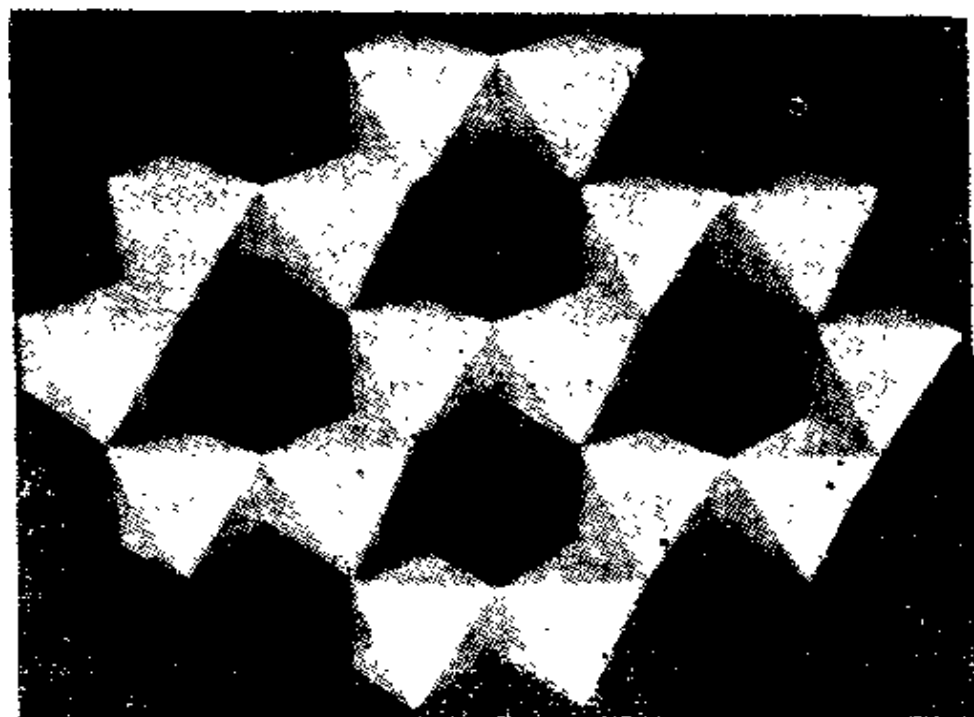


图 13-17 水铝矿 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中共用棱边的铝八面体组成的层

粘土矿物、云母和綠泥石构成有意思的一組结构^[70]。在水鋁矿 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中存在着如图 13-17 所示的八面体的假六方层^[71]；而在鳞石英和方石英中，联接起来而大小和水鋁矿差不多一样的四面体层(图 13-18) 則作为它們骨架的一部分。如果这个层的所有四面体都朝同一方向轉动，那么未共用的氫氧根离子将和在水鋁矿层一側的四分之三的氫氧根离子进行脫水縮合。这样就得出了如图 13-19 的右边所示的双层结构；这便是組成 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 的陶土中的一层。完整的晶体就是由这些中性层疏松地堆成的；这种层非常容易被分开，因而这个矿物很軟，并表现出明显的底面解理性。陶土的变体(如高岭土、地开石、珍珠陶土等) 相差的就是这种层的堆迭方式有所不同^[72]。在多水高岭土中，这些非常薄的結晶层卷成細小的圓筒形；这种层的弯卷可能是由于兩側不等效所引起的。

如果在水鋁矿层的兩側的硅四面体层都縮合，可以得到組成 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 的物质，这便是粘土矿物叶蜡石。由水鎂石层(見图 7-10) 同样地得到的物质 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 便是矿物滑石。这两种物质都含有疏松地堆迭起来的中性层，因而是很柔軟，而且呈現十分显著的底面解理性^[73]。

如果在滑石或叶蜡石的层中用鋁离子置換其中四分之一的硅离子，可得到帶有負电荷而組成分别为 $[\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^-$ 和 $[\text{Al}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^-$ 的层。让这些层与整层的鉀离子或其他碱金属离子交替地排列，可构成中性的晶体；这些碱金属离子又可以合适地鑲入到在邻层中由六个氧离子的环所形成的口袋中(图 13-18 和 13-19)。以这样的方式获得的云母晶体具有如下組成 $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (金云母)， $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (白云母)。云母矿物的一般化学式可写成 $(\text{K}, \text{Na})\text{X}_n\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ ，其中 $\text{X} = \text{Al}^{3+}$ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Li^+ (都是配位数为 6 的离子)， n 在 2 与 3 之間。有趣的是，在鋰云母(紅云母、鉄云母)中，鋰离子是在八面体层中，而不是在鉀离子所占据的位置上。

在珍珠云母或脆性云母中，大部分的鉀离子被鈣离子所置換；

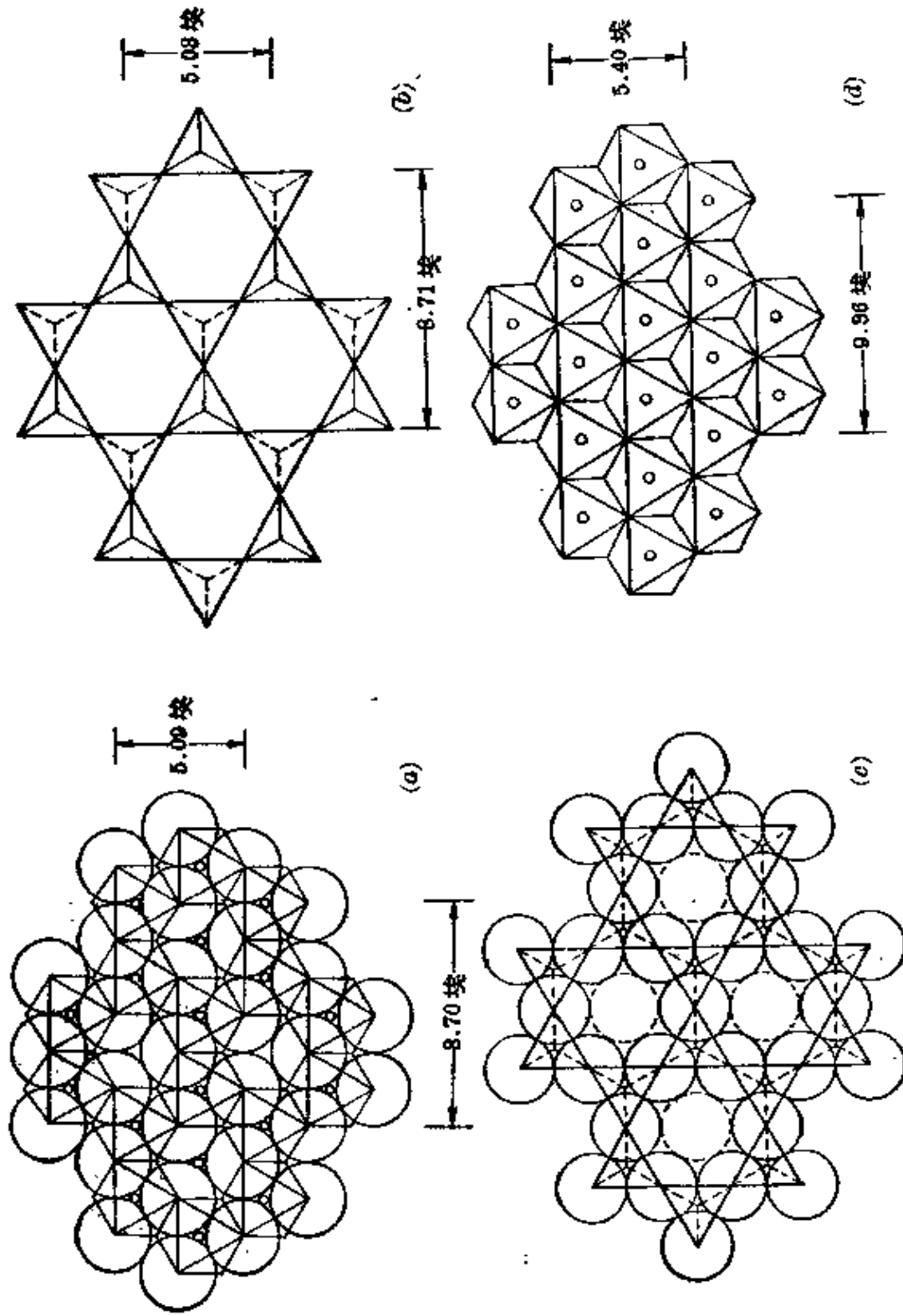


图 18-18 粘土、云母和绿泥石的基本层。(a)水铝矿的八面体层。小圈代表氧离子，大圈代表铝氧根离子；(b) β -石英或 β -鳞石英的四面体层。每个四面体的中心有一个硅原子，每个顶点有一个氧原子；(c)四面体顶点都是同一取向的四面体层(水铝石层)层。每个四面体的中心有一个氧原子；(d)完整的八面体层(水铝石层)

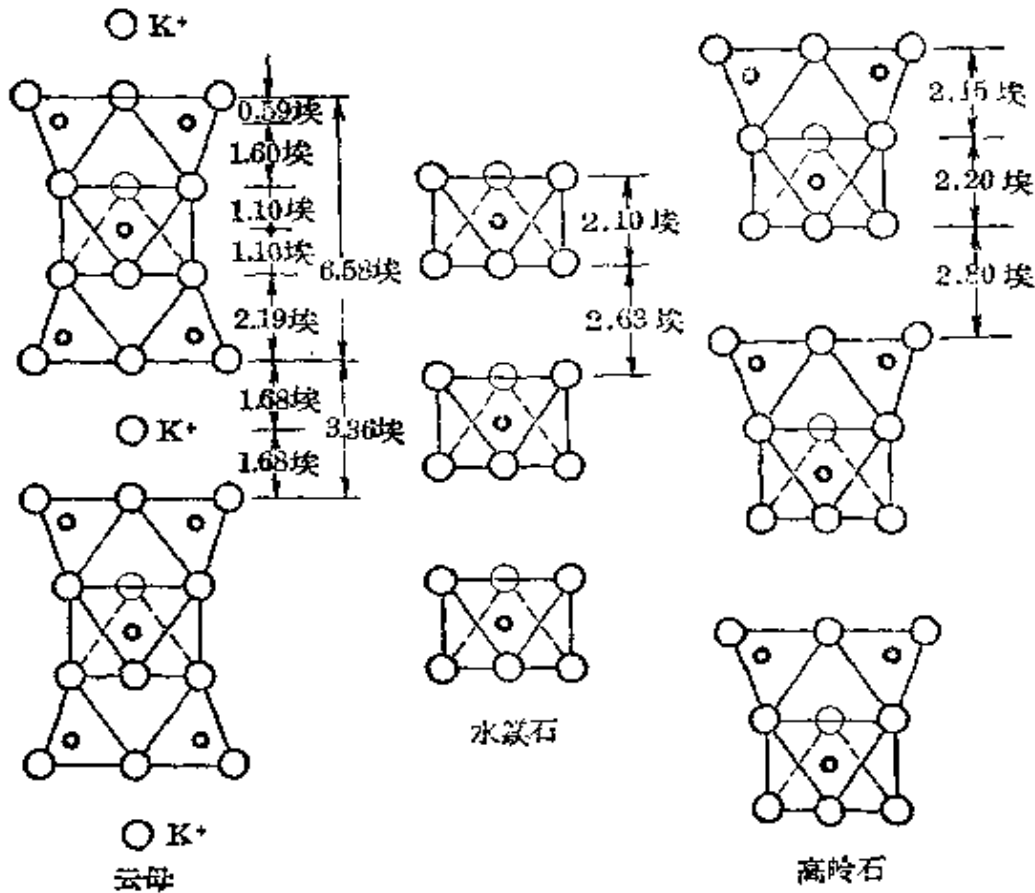


图 13-19 云母、水镁石和高岭土的结构。图中示出了与解理面垂直的方向上的各层顺序排列。大圈代表 O^{2-} 或 OH^- 离子 (或者特别标明的 K^+)；小圈代表位于四面体中心的 Si^{4+} 或 Al^{3+} 或者位于八面体中心的 Mg^{2+} 或 Al^{3+}

珍珠云母的理想组成为 $CaX_nAl_2Si_2O_{10}(OH)_2$ 。在滑石和叶蜡石中,各层呈电中性,只靠 van der Waals 力联系起来,因此这些晶体很柔软,摸起来很润滑。要分开云母中的层片,必须破坏一价钾离子的静电键,因此,云母不是那么软,同时云母薄片在被扭弯后也有足够的弹性来恢复原状。要分开脆性云母中的各层,必须破坏正二价钙离子的键;这种矿物就是比较硬也相当脆,但仍表现完善的底面解理性。按照 Mohs 标度,这些矿物的硬度次序如下:滑石和叶蜡石为 1 至 2;各种云母为 2 至 3;脆性云母为 $3\frac{1}{2}$ ~5。

在水镁石层中,用铝离子置换三分之一的镁离子,即获得组成为 $[Mg_2Al(OH)_6]^+$ 的带正电荷的八面体层,这一类型的层可以交替夹在带负电荷的云母层中,得出如图 13-20 所示的结构。这些物

质的通式为 $X_m Y_4 O_{10} (OH)_s$ ，其中 X 代表八面体型配位的阳离子，Y 代表四面体型配位的阳离子 (Al^{3+} 和 Si^{4+})，m 则在 4 与 6 之间。这些矿物都称为绿泥石 (绿泥石、叶绿泥石、斜绿泥石、镁绿泥石等)^[74]。

静电键规则的应用不限于与晶体结构直接有关的各个方面，其他还有许多方面可以发挥作用。其中一些将在以下各段加以研讨。

虽然硅酸盐、二硅酸盐以及含有共顶点四面体的其他硅酸盐都是十分稳定的，磷与硫的相应化合物却是不稳定的。其原因可以作如下的解释。由两个硅四面体共用的氧离子是满足静电价规则的要求的；可是两个共顶点的磷四面体却存在着 $1/2$ 的偏差，两个共顶点的硫四面体也同样存在着 1 的偏差。因此，焦磷酸盐和偏磷酸盐都是不稳定的，它们从不以矿物的形式存在，在溶液中也很容易水解成磷酸盐；同样，焦硫酸盐也是极不稳定的。基于同样理由，二氧化硅是稳定的，但是五氧化磷和三氧化硫却是非常不稳定的，它们在和水分结合时呈现很大的亲和力。

硫酸分子之间形成 OHO 氢键，如取共用质子的静电键的强度为 $1/2$ ，则仍能满足静电价规则的要求。在许多晶体中也存在同样的情况，这里每两个估计是通过质子键合起来的相邻氧离子，加上与其他阳离子的

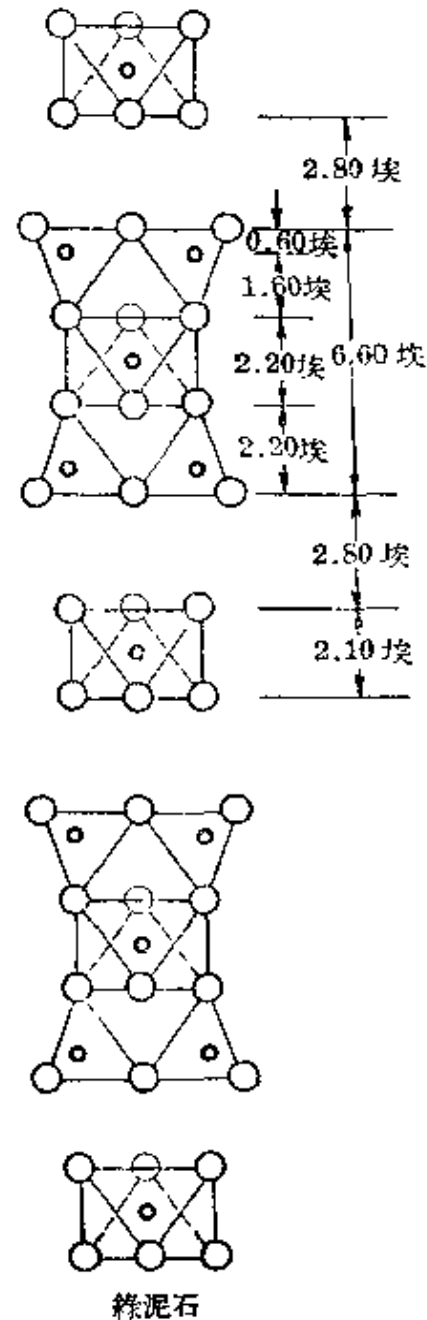


图 13-20 与绿泥石矿物解理面垂直的方向上各层的顺序排列。图中示出带电荷的云母层(如 $[Mg_3AlSi_2O_{10}(OH)_2]^-$) 和带电荷的水镁石层(如 $[Mg_2Al(OH)_6]^+$) 的交替堆迭

键,键强度可达 $3/2$ 。在第十二章中曾经提到,位于两个氧离子之间的质子通常是与其中一个氧离子比较靠近的;因此,在某些情况下,按照 $5/6 : 1/6$ 的比率把总的键强度分开分成两个不相等部分,似乎是恰当的。

酸的强度按 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OH})_3$ 、 $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{ClO}_3(\text{OH})$ 的顺序增大,也可以简便地进行定性的讨论。来自中心原子的键强度分别为 1 , $5/4$, $3/2$, $7/4$, 从而使每个氧原子对氢原子的键合能力分别为 1 , $3/4$, $1/2$, $1/4$ 。因此硅酸是一个十分弱的酸,磷酸是一个弱酸,硫酸是一个强酸,而高氯酸则是一个很强的酸^[76]。(即使是对于含有共价单键与共价双键的分子来说,只要共价键在所有的配位氧原子之间有几乎完全的共振,上述论点仍然是成立的;但是对象含有铝这样原子的酸来说,因为它能够与一些相邻氧原子形成共价双键,与另一些相邻氧原子形成单键,这个看法就不适用了。)

在水铝矿和含有共用氢氧根离子的铝八面体的相类似结构中,正如硅酸一样,是满足静电价规则的要求的;因此,可以期望, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的酸性大约与 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 一样大。然而和硅四面体共顶点的铝四面体,是和高氯酸离子相类似,因此,用氢离子置换了云母中的钾离子所得到的酸,必定是十分强的。这一点已经被用氢离子取代粘土中的碱离子从而得到酸的实验所证实。碱金属铝酸盐 MAlO_2 是一种通过 $\text{Al}(\text{OH})_4$ 四面体的聚合作用所获得的酸的盐^[77]。

多面体顶点、棱边和平面的共用 复杂的离子晶体结构的特点,除了那些包括在静电价规则应用范围之内的以外,可以归纳成一些有关多面体共用顶点、棱边和平面的另外一些规则中。静电价规则能够指出共用顶点的多面体的数目;但是却不能预告两个多面体共用顶点的数目,更明确地说,即它们不能预告究竟共有一个顶点,或共有两个顶点也就是共有一个确定的棱边,或共有三个或更多的顶点也就是共有一个确定的平面。例如在金红石、板钛矿、锐钛矿三种结构中,每个氧离子为三个钛八面体所共用;但

是,每个八面体与邻接八面体所共用的棱边的数目则不同,在金红石中为2,在板钛矿中为3,在锐钛矿中则为4。这种结构上差别的意义可以归纳成如下的规则:在一个配位结构中,共有棱边和特别是共有平面,会使结构的稳定性降低;阳离子的价数越大,配位数越小,则这一效应就越为显著。

稳定性的降低是由阳离子-阳离子的库伦项引起的。当两个正四面体共有一个棱边时,将使位于四面体中心的阳离子之间的距离缩短,成为只共有一个顶点时的0.58倍;而当它们共有一个平面时,这个距离就要进一步缩短到只共有一个顶点时的0.33倍(图13-21)。随着棱边与面的共用,相应的正库伦项将使晶格能大大地增高,造成晶体稳定性的降低,特别是对于带大电荷的阳离子说来,尤其如此。对八面体的影响比对四面体的影响要小一些,这里,原子间距离的比值是0.71和0.58,而不是0.58和0.33^[78]。

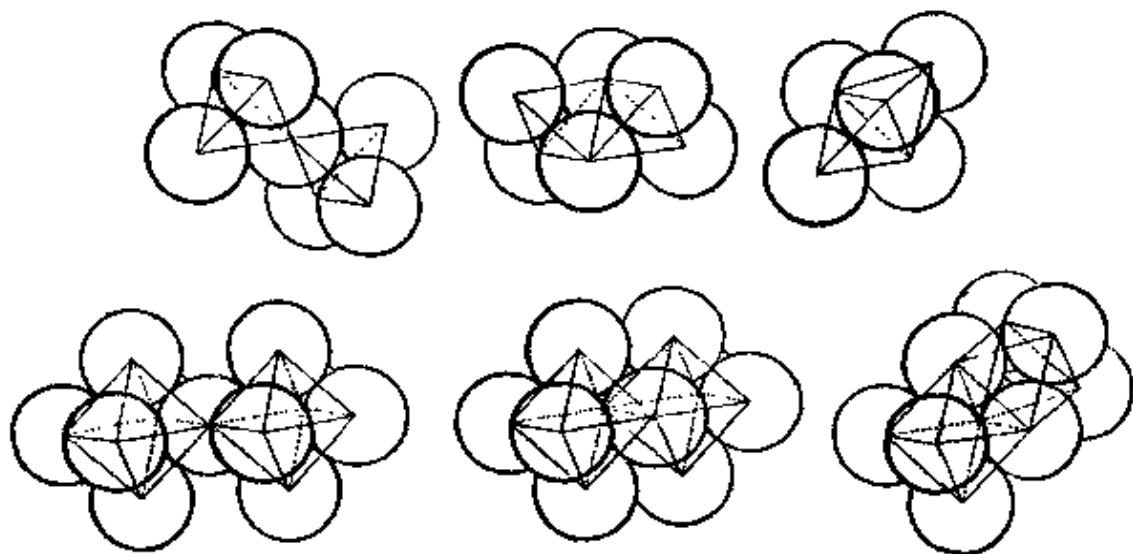
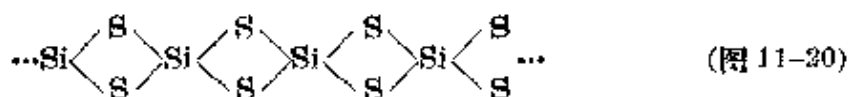


图13-21 两个四面体与两个八面体之间共有顶点、棱边和平面时的情况

实验观测指出,正如这个规则所要求的,硅四面体一般倾向于仅与其他硅四面体或其他多面体共有一个顶点。两个硅四面体共有一个棱边或一个平面的晶体,迄今尚未发现。在大多数硅酸盐结构中,硅酸根四面体和其他多面体之间也是仅仅只共有一个顶点。由于这个规则的作用,形成了如图13-13所示的骨架结构,而不是共用棱边与共用平面时可能形成的较为紧凑的结构。这就要

求硅酸盐(以及偏磷酸盐和有关物质)含有只共用一个顶点的三个或更多个的四面体所组成的环(例如蓝锥矿 $\text{BaTiSi}_3\text{O}_{10}$ 中的 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 、绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 中的 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ 等);或含有无限长的链,例如透辉石 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ 中的那样,而不是含有共用一个棱边的两个四面体所形成的 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 的基团。

与本章中所阐述的其他规律一样,这个规则可以作为断定物质中的键主要属离子性的一个标准。在所有各种形式的硅石结构中,键的离子性和共价性差不多一样大小;这些结构是遵守这个规则的。反过来,在 SiS_2 中, SiS_4 四面体却是彼此共用棱边的,从而组成如下的无限长的带:



这就证实了 Si—S 键主要是共价性的想法。

有趣的是,在金红石中,每个八面体只有两个共有棱边,据报导,这个结构比板钛矿和锐钛矿较为稳定,而且有许多 MX_2 型的物质具有金红石型结构,但是只有二氧化钛具有板钛矿型和锐钛矿型的结构。

和顶点、棱边和平面共用有关的另一条规则是:在含有各种不同阳离子的晶体中,价数大而配位数小的阳离子,趋向于彼此间不共有多面体的任何几何要素。这条规则表明,电荷大的阳离子,彼此之间的距离要尽可能地大,以减小它们对晶体的库伦能的贡献。

按照这条规则的要求,在硅酸盐中氧-硅比值等于 4 或者大于 4 时,硅四面体相互间就不共有几何要素。一般说这个情况是存在的(例如黄玉、锆石、橄榄石和其他原硅酸盐)。已经知道的少数例外物质,大多数含有以氢氧根离子形式出现的额外氧原子。这些物质包括以上讨论过的粘土矿物、云母、绿泥石以及其中存在有双硅酸根基团的异极矿 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。只有--种晶体赛黄晶 $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 含有硅与硼四面体联成的骨架;这个骨架,不是如这个规则所指出的,硅四面体与硼四面体要互相交替地排列;而是以 Si_2O_7 的双四面体基团的形式出现。

当圍繞帶大电荷的阳离子的配位多面体真正地彼此間共有棱边或平面时,可以預期,阳离子的排斥力将使多面体发生畸变,从而使阳离子間的距离增大;这一点,只要縮短共有棱边的长度,而不必改变阳离子-阳离子間的距离就可以做到。这种縮短将一直繼續下去,到阳离子和阴离子的相互排斥恰好被共用棱边的阴离子間的特征排斥所抵消为止。在 13-4 节曾加以論述的对金紅石和銳鈦矿所进行的理論計算表明,鈦八面体之間共有棱边的这种影响,使得氧-氧間距离縮短到 2.50 埃,而不是正常的距离 2.80 埃。在剛玉 Al_2O_3 中,两个鋁八面体之間共有平面上的棱边,同样也是 2.50 埃。这样的棱边长度,也在其他晶体(硬水鋁矿、水鋁矿)中鋁八面体共有的棱边以及其他多面体之間共有的棱边中可以找到。

共有棱边长度的縮短可以用作晶体中鍵的离子性份量的另一个檢驗标准。在基本上是共价鍵的晶体例如紅砷镍矿 $NiAs$ 与白鉄矿 FeS_2 中,存在着共有平面的八面体;然而,这些共有平面上的棱边比非共有棱边更长,而不象这个規則对基本上是离子晶体所要求的那样更短。在气体分子 Al_2Cl_6 、 $AlBr_3$ 和 AlI_3 中,两个 AlX_4 四面体共有的棱边,比其他棱边短^[83];这就表明,在 $Al-X$ 鍵中含有相当份量的离子性。

許多曾經用 X 射綫方法进行过深入研究的矿物,包括硅酸盐矿物在内,对上面几节中所敘述的規則提供了良好的实例。但是,硫化矿物一般不能滿足这些規則的要求,它們的鍵无疑是主要共价性的(11-16 节)。

参考文献和注

[1] A. Unsöld, *Ann. Physik* **82**, 355 (1927).

[2] 除了这些相互作用外,还必须考虑,在离子性分子或晶体中的离子之間的范德华引力(色散力)。这个影响已經由 Born 和 Mayer 进行討論(見 M. Born and J. E. Mayer, *Z. Physik* **75**, 1 (1932); J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **1**, 270 (1933)). Lévy 曾对碱土金属氯化物晶体中的离子多极极化作用用简单的量子力学理論进行探討;見 H. Lévy, 論文, Calif. Inst. Tech., 1938.

[3] P. Appell, *Acta Math.* **4**, 313 (1884); E. Madelung, *Physik. Z.* **19**,

524 (1918); P. P. Ewald, *Ann. Physik* **64**, 253 (1921); M. Born, *Z. Physik* **7**, 124 (1921); O. Emersleben, *Physik. Z.* **24**, 73, 79 (1923); Y. Sakamoto, *J. Chem. Phys.* **23**, 164 (1958). 关于这种方法的概述可参看 J. Sherman, *Chem. Revs.* **11**, 93 (1932). H. M. Evjón (*Phys. Rev.* **39**, 680 (1932)) 和 K. Højendahl (*Kgl. Danske Videnskab. Selskab.* **16**, 135 (1939)) 曾提出计算 Madelung 常数的极简单的方法。从一个含有离子配位数的表示式可得出准确到 1% 左右的数值, 可参看: D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.* **21**, 2097 (1953); **23**, 1826 (1955).

[4] Born and Mayer, *loc. cit.* (2); J. E. Mayer and L. Helmholtz, *Z. Physik* **75**, 19 (1932).

[5] L. Helmholtz and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **2**, 245 (1934).

[6] M. Born, *Verhandl. deut. physik. Ges.* **21**, 13 (1919); F. Haber, *ibid.* 750.

[7] J. E. Mayer, *Z. Physik* **61**, 789 (1930).

[8] For F. N. L. Yonov, *J. Exptl. Theoret. Phys. U.S.S.R.* **18**, 174 (1948); G. Kimball and M. Metlay, *J. Chem. Phys.* **16**, 779 (1948); J. L. Margrave, *ibid.* **22**, 636 (1954); I. N. Bakulina and N. I. Yonov, *Doklady Akad. Nauk S. S. R.* **105**, 680 (1955); T. L. Bailey, *J. Chem. Phys.* **28**, 792 (1958). Helmholtz and Mayer, *loc. cit.* (5); P. P. Sutton and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **3**, 20 (1935); J. J. Mitchell and J. E. Mayer, *ibid.* **8**, 282 (1940); K. J. McCallum and J. E. Mayer, *ibid.* **11**, 56 (1943); P. M. Doty and J. E. Mayer, *ibid.* 323; D. T. Vier and J. E. Mayer, *ibid.* **12**, 28 (1944); J. P. Blewett, *Phys. Rev.* **49**, 900 (1936); G. Glockler and M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **3**, 771 (1935); **4**, 492 (1936); Bakulina and Yonov, *loc. cit.*; Bailey, *loc. cit.*

[9] 在本节以及以下几节中所述的处理方法, 是在 1927 年发表的 [见 L. Pauling, *J. A. C. S.* **49**, 765 (1927)]。

[10] E. A. Hylleraas, *Z. Physik* **63**, 771 (1930). 钙的电子亲和能取用可靠的量子力学数值 16.480 千卡/克分子 (参看: *Introduction to Quantum Mechanics* “量子力学导论” (科学出版社, 1964) 中的 29c 节) 可计算得晶格能为 219 千卡/克分子; 应用 Born-Haber 循环法算出的数值为 218 千卡/克分子。晶格常数的计算值为 4.42 埃, 可靠性不及能量的数值与实验值 4.08 埃的符合程度很差, 但是问题不大。

[11] P. -O. Lowdin, *A Theoretical Investigation into Some Properties of Ionic Crystals* (“离子晶体某些性质的理论研究”) 论文, Uppsala, 1948; *Phil. Mag. Suppl.* **5**, 1 (1956).

[12] L. Pauling, *Proc. Roy. Soc. London* **A114**, 181 (1927).

[13] L. Pauling and J. Sherman, *Z. Krist.* **81**, 1 (1932).

[14] A. Landé, *Z. Physik* **1**, 191 (1920).

[15] J. A. Wasastjerna, *Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math.* **38**, 1 (1923).

[16] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente* (“元素的地球化学分布定理”), *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Kl.*, 1926.

[17] W. L. Bragg and J. West, *Proc. Roy. Soc. London*, **A114**, 450 (1927); W. L. Bragg, *The Atomic Structure of Minerals* (“矿物的原子结构”), Cornell Univ. Press, 1937.

[18] 自 La^{+++} 至 Lu^{+++} 的各个离子的数据是取自 D. H. Templeton and O. H. Dauben, *J. A. C. S.* **76**, 5237 (1954).

[19] 已经发现当这些盐由蒸气沉积在云母或其他晶体的解理面上时是具有氯化钠型排列的；参看：L. G. Schulz, *J. Chem. Phys.* **18**, 996 (1950). 观察到的离子间距离为： $\text{Cs}^+ - \text{Cl}^- = 3.47$ 埃， $\text{Cs}^+ - \text{Br}^- = 3.62$ 埃， $\text{Cs}^+ - \text{I}^- = 3.83$ 埃。

[20] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **23**, 488 (1924)；P. W. Bridgman, *Z. Krist.* **67**, 363 (1927)；L. Pauling, *ibid.* **69**, 35 (1928)；R. B. Jacobs, *Phys. Rev.* **53**, 930 (1938)；**54**, 468 (1938). 据报导，在卤化钾中，除了氟化物以外，在 20,000 公斤/厘米² 的压力下，呈现相类似的转变，也可参看 P. W. Bridgman, *ibid.* **57**, 237 (1940).

[21] C. D. West, *Z. Krist.* **83**, 94 (1934).

[22] L. G. Schulz, *J. Chem. Phys.* **19**, 504 (1952).

[23] Pauling, *loc. cit.* [9].

[24] A. Magnus, *Z. anorg. Chem.* **124**, 288 (1922).

[25] Goldschmidt, *loc. cit.* [16].

[26] 在更低的温度下，这些物质将进一步转变成为铯离子转动运动的自由度有所减少的一些变体。

[27] 关于铯与铷的卤化物在相转变时离子间距离随它改变的详细探讨，见 Pauling, *loc. cit.* [20].

[28] Born and Mayer, *loc. cit.* [2].

[29] Lévy, *op. cit.* [2].

[30] L. Pauling, *J. A. C. S.* **50**, 1036 (1928)；*Z. Krist.* **67**, 377 (1928).

[31] 由量子力学讨论可以得到 β_{AB} 的数值；见 L. Pauling, *Z. Krist.* **67**, 377 (1928). 方程 13-9 和以下各方程，与原始文献稍有不同，现在用 $(r_A + r_B)^{n-1}$ 代替了原来的 $(r_A + r_B)^n$.

[32] M. L. Huggins and J. E. Mayer (*J. Chem. Phys.* **1**, 643, 1933) 和 M. L. Huggins (*ibid.* **5**, 143 [1937]) 用指数形式的排斥位能作了类似的计算。J. A. Wasastjerna (*Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math.* **VIII**, 21, 1935) 也曾处理过这个问题。

当适当地选择标准半径时，可以把这节中基于方程 13-9 所论述的方法推广到非碱金属卤化物的晶体中去。已经发现，由于 n 值的不同选择，标准半径和表 13-3 中所列的一价半径，一般是略有不同的。把晶体半径值乘上 $\epsilon^{1/4}$ (这里 ϵ 为离子的价数)，可以得到多价离子标准半径的近似值；这就是当取 $n=9$ 时从晶体半径到一价半径的校正因子。

[33] K. Fajans, *Z. Krist.* **61**, 18 (1925).

[34] 为着照顾到含有和卤离子的 π 电子对和碱金属离子的 π 轨道形成的键的那些结构，这些数值应减小百分之几。

[35] 考虑到极化影响时的处理可参看：E. S. Rittner, *J. Chem. Phys.* **19**, 1030 (1951)；E. J. W. Verwey and J. H. deBoer, *Rec. trav. chim.* **59**, 638 (1940).

[36] 关于这方面的资料，已由 A. Honig, M. Mandel, M. L. Stitch and C. H. Townes (*Phys. Rev.* **96**, 629, 1954) 加以总结。应用高温微波谱研究方法，其他卤化物的 r_e 数值也已经有过测定；见 A. H. Barrett and M. Mandel, *ibid.* **109**, 1572 (1958)；结果如下：GaCl, 2.2017；GaBr, 2.3525；GaI, 2.5747；InCl, 2.4011；InBr, 2.5432；InI, 2.754；TlF, 2.0844；TlCl, 2.4848；TlBr, 2.6181；TlI, 2.8135.

[37] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. India* **A25**, 1 (1956). 书中的讨论纠正了这篇论文的几个数值上的错误。

[38] T. A. Milne and D. Cubicciotti, *J. Chem. Phys.* **29**, 846 (1958). 关于考虑到离子极化的类似计算, 见 C. T. O'Konski and W. I. Higuchi, *ibid.* **23**, 1174 (1955).

[39] N. A. Yonov, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. E.* **59**, 467 (1948); R. C. Miller and P. Kusch, *J. Chem. Phys.* **25**, 860 (1956); R. F. Porter and R. C. Schoonmaker, *ibid.* **29**, 1070 (1958); J. Berkowitz and W. A. Chupka, *ibid.* **653**; P. Kusch, *ibid.* **28**, 981 (1958); A. O. Pugh and R. F. Harrow, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 671 (1958); S. H. Bauer, R. M. Dinor and R. F. Porter, *J. Chem. Phys.* **29**, 991 (1958); R. C. Schoonmaker and R. F. Porter, *ibid.* **30**, 991 (1959); M. Eisenstadt, V. S. Rao, and G. M. Rothberg, *ibid.* 604.

[40] R. F. Porter and R. C. Schoonmaker, *J. Chem. Phys.* **28**, 168 (1958); *ibid.* **62**, 486 (1958).

[41] Porter and Schoonmaker, *loc. cit.* [40]; W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **30**, 458 (1959).

[42] Pauling, *loc. cit.* [9]; W. H. Zachariasen (*Z. Krist.* **80**, 137, 1931) 作过关于由一价半径计算离子间距离的方法的较详细的讨论。

[43] L. Pauling, *Z. Krist.* **67**, 377 (1928).

[44] W. H. Baur, *Acta Cryst.* **9**, 515 (1956); **11**, 488 (1958).

[45] D. T. Cromer and K. Herrington, *J. A. C. S.* **77**, 4708 (1955); Baur, *loc. cit.* [44].

[46] Baur, *loc. cit.* [44].

[47] O. Glensner, U. Hauschild and F. Trupel, *Z. anorg. Chem.* **277**, 113 (1954).

[48] Goldschmidt, *loc. cit.* [16].

[49] J. L. Hoard and W. B. Vincent, *J. A. C. S.* **61**, 2849 (1939).

[50] B. Gossner and O. Kraus, *Z. Krist.* **88**, 223 (1934).

[51] Bragg and West, *loc. cit.* [17].

[52] L. Pauling and J. H. Sturdivant, *Z. Krist.* **68**, 239 (1928).

[53] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **14**, 603 (1928).

[54] O. Hassel, *Z. physik. Chem.* **B22**, 333 (1933).

[55] H. J. Verweel and J. M. Bijvoet, *Z. Krist.* **77**, 122 (1931).

[56] H. Braekken and L. Harang, *Z. Krist.* **68**, 123 (1928).

[57] J. L. Hoard and J. D. Grenko, *Z. Krist.* **87**, 110 (1934).

[58] J. M. Bijvoet and W. Nieuwenkamp, *Z. Krist.* **86**, 466 (1933); J. A. A. Ketelaar, *ibid.* **88**, 26 (1934).

[59] J. L. Hoard and L. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **3**, 117, 199 (1935).

[60] L. Pauling, 载于 *Sommerfeld Festschrift* ("Sommerfeld 纪念论文集") S. Hirzel, Leipzig, 1928; *J. A. C. S.* **51**, 1010 (1929).

[61] 在第五章中所叙述的 $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$ 离子的配位, 相当于具有十二个三角面(非正三角形的)多面体。大约在 $\rho=0.667$ 时从它转变为立方体, 在宝石 ZrSiO_4 中发现有由 ZrO_6 基团构成的这种多面体。

[62] L. Pauling, *J. A. C. S.* **55**, 1895, 1933; 就含氧酸的半径比与其化学式的关系进行了讨论; 另参看 E. Zintl and W. Morawietz, *Z. anorg. Chem.* **236**, 372 (1938).

[63] V. M. Goldschmidt, *loc. cit.* (16); V. M. Goldschmidt and H. Hauptmann, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **1932**, 53.

[64] 正如本章中另一处所述的, 离子这个词的使用应解释成这些键是主要离子性的, 但是并不一定是极端离子型的。在这些晶体中的键可以有很大的共价性(百分之五十或更大一些)。如果键是在各个位置上共振, 则金属原子的价数, 将被联到配位原子的键所均分。这样可以提出一条和静电价规则相类似的规则来表示所有非金属原子的化学价都已经满足的条件。

[65] W. L. Bragg, *Z. Krist.* **74**, 237 (1930); *op. cit.* [17].

[66] Bragg, *op. cit.* [17].

[67] F. M. Jaeger, *Spatial Arrangements of Atomic Systems and Optical Activity*, (“原子体系的空間排列与旋光性”) (McGraw-Hill Book Co., New York, 1930); E. Podschus, U. Hofmann and K. Leschewski, *Z. anorg. Chem.* **228**, 303 (1936).

[68] W. H. Taylor, *Z. Krist.* **85**, 425 (1933); W. H. Taylor, J. A. Darbyshire and H. Strunz, *ibid.* **87**, 464 (1934); F. Laves and U. Chassignon, *J. Geol.* **58**, 584 (1950); J. R. Goldsmith and F. Laves, *Geochim. et Cosmochim. Acta* **6**, 100 (1954); S. W. Bailey and W. H. Taylor, *Acta Cryst.* **3**, 621 (1955); R. R. Ferguson, R. J. Traill and W. H. Taylor, *ibid.* **11**, 331 (1958).

[69] L. Pauling, *Z. Krist.* **84**, 442 (1933); B. Kamb, *Acta Cryst.* **12**, 在印刷中 (1959).

[70] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **16**, 123, 578 (1930).

[71] H. D. Megaw, *Z. Krist.* **87**, 185 (1934).

[72] J. W. Gruner, *Z. Krist.* **83**, 75, 394 (1932); **85**, 345 (1933); S. B. Hendricks, *Nature* **142**, 38 (1938); *Am. Mineralogist* **23**, 295 (1938); *Z. Krist.* **100**, 509 (1939); G. W. Brindley and K. Robinson, *Mineral Mag.* **27**, 242 (1946); **28**, 393 (1948).

[73] J. W. Gruner (*Z. Krist.* **83**, 412, 1934) 詳細討論这些結構; 另参看 S. B. Hendricks, *ibid.* **99**, 264 (1938) (Hendricks 认为, 在层的堆迭中存在着一一些无序現象); B. B. Zvjagin and Z. G. Pinsker, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* **68**, 505 (1949).

[74] Pauling, *loc. cit.* (70), 578. 在云母和綠泥石中层的堆迭方法还可参看 W. W. Jackson and J. West, *Z. Krist.* **76**, 211 (1931); R. O. McMurchy, *ibid.* **88**, 420 (1934).

[75] C. A. Beevers and C. M. Schwartz, *Z. Krist.* **91**, 157 (1935).

[76] A. Kossiakoff and D. Harker, *J. A. C. S.* **60**, 2047 (1938).

[77] T. F. W. Parth, *J. Chem. Phys.* **3**, 323 (1935).

[78] 这些数值是指沒有畸变的多面体来說的。正如下面将要討論的, 一定程度的补偿畸变經常会发生。

[79] W. H. Zachariasen, *Z. Krist.* **74**, 139 (1930).

[80] W. L. Bragg and J. West, *Proc. Roy. Soc. London* **A111**, 691 (1926).

[81] B. E. Warren and W. L. Bragg, *Z. Krist.* **69**, 168 (1928).

[82] T. Ito and J. West, *Z. Krist.* **83**, 1 (1932).

[83] K. J. Palmer and N. Elliott, *J. A. C. S.* **60**, 1852 (1938).

[陈元柱譯]

第十四章 关于共振及其在 化学上的意义的总结

14-1 共振的本质

前面我們已經考虑了共振的概念在某些方面給現代結構化学带来了明确性和統一性,导致許多价鍵理論問題的解决,也帮助了我們把物质的化学性质与应用物理方法所得到的关于它們的分子結構的知識联系起来。現在我們可以再来探討一下共振現象的本质^[1]。

用較为簡單的結構单元来描述一个体系,是研究这个体系的結構的目的。这种描述可以分成两个部分:第一部分是关于被认为是組成体系的那些粒子或物体;第二部分是关于这些粒子或物体相互連接起来的方式,也就是关于它們的相互作用和相互联系。在描述一个体系时,为了方便起見,通常不是立即把它分解成为最小的組成部分,而是先把它分解成为比原体系較为簡單的部分,然后再逐步地繼續分解下去。用这种方式来描述物质的組成,是我們已經十分習慣了的。使用共振的概念,使我們有可能推广这种描述的方法,不仅可以用来討論比原来体系簡單些的組成,也可以用来討論它們的相互作用。因此,把苯分子作为含有碳和氫两种原子,而这些原子本身又各含有电子和原子核的物质来描述,可以通过共振概念的应用作如下的發揮。那就是基态苯分子的結構相当于两种 Kekulé 結構之間的共振,同时其他价鍵結構还做出一些小的貢獻,因此苯分子得到了稳定,并且由于这种共振,苯的其他各种性质与单独按照任何一种 Kekulé 結構預期的性质多少有所改变。每一种 Kekulé 結構是由单鍵和双鍵的一定分布所构成,这些鍵有基本上与在其他分子內找到的这样一些鍵所有的性质。这

样的一个键表示原子间的一种相互作用方式,用共振语言来描述,它是差异只在于原子轨道间电子交换有所不同的各个结构之间的共振。

在1-3节和6-5节中曾先后指出,在任何个别情况下,用来讨论量子力学共振的主要结构的选择是任意的,但是这种任意性(这在经典共振现象中也有类似情况)并不损害共振概念的价值。

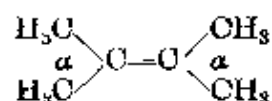
14-2 共振与互变异构现象的关系



在互变异构与共振之间,没有一个截然的区别;但是在实践中,对二者加以区别是会带来方便的;除了边缘性情况以外,这种区别应该适用于所有情况。

互变异构体的定义是能够迅速地相互转化的异构体。显然互变异构与普通的异构现象之间的区别的确是很模糊的。此种区别决定于如何解释“迅速地”这个副词。在通常情况下,互变作用的半化期比实验操作所需的时间(以分钟或小时计)短的那种异构体,在习惯上称为互变异构体,因此很难把这种异构体从平衡混合物中分离出来。互变异构体与普通异构体的区别在分子结构上毫无意义,因为这个区别取决于通常人类活动速度这样一个偶然性因素。

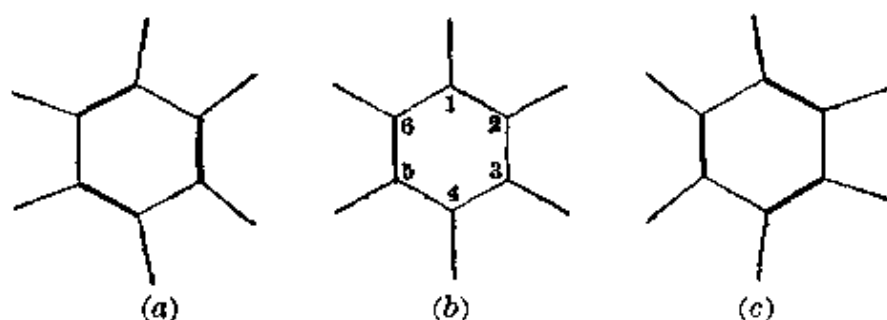
另一方面,却有可能给互变异构和电子共振下一个定义,这个定义使它们各自地有结构上的意义。

让我们考虑苯分子这个具体例子,在它的1、2、…、6六个位置上可以有不同的取代基。分子中的各原子核彼此相对振动的方式决定于原子构型的电子能函数^[2]。对于大多数分子来说,相应于这样的电子能函数,存在着一个最稳定的原子构型;围绕这个构型,原子核以0.1埃的振幅作很小的振动。如果分子可以用一个单一的价键结构来描述,则可以根据立体化学的规则预见这个平衡构型的性质。因此,四甲基乙烯分子预期有如下的构型如:



其中 α 角约等于 110° (接近四面体型角的 $109^\circ 28'$)。这一点已经通过实验证实过。但是我们可以把苯分子描述成为在两个价键结构  (I) 和  (II) 之间共振。这种共振是这样的迅速,即它的频率^[3] (共振能除以 Planck 常数 h) 大约千倍于核振动的频率,因此在两个 Kekulé 结构之间发生共振的时间内,仅仅移动了一个微不足道的距离(0.0001 埃)。所以,决定核构型的有效电子能函数不是两个 Kekulé 结构中任何一个结构的函数,而是与这个 Kekulé 共振相应的一个函数。既然从两个 Kekulé 结构所预期的稳定构型相差不大,实际的共振分子就具有一个中间构型。即稳定的平衡构型。这就是键角为 120° 的平面正六边形构型。

决定共振能和共振频率的共振积分值的大小,取决于有关各个结构的性质。在苯分子中,它的数值很大(约 36 千卡/克分子);当然也有可能小得多。如果共振积分的数值很小,因而共振频率比核振动频率为低,让我们想一想这样苯分子将成为什么样的分子。就每一种原子构型来说,都将或多或少地存在着 Kekulé 型的电子共振。我们可以讨论下列 a 、 b 、 c 三种核构型:



在构型 a 和 c 中,与取代基形成的键角交替地接近于 110° 和 125° ,与在环中出现交替单、双键的四面体模型相适应。在构型 b 中,则所有键角都是 120° 。对于构型 a 来说,价键结构 I 是稳定的,但由于在键角上所引起的应变,结构 II 则不稳定。既然假设共振积分的值很小,那么这个能量的差别将使结构 II 变成无关紧要的。对于这种核构型,基本上可以单独用 Kekulé 结构 I 来表示分子的电子基态,与结构 II 最多仅有微不足道的共振。

与此类似,对于构型 *c* 来说,只有结构 II 具有意义。

中间构型 *b* 包含结构 I 和 II 之间的完全共振。既然假设共振能很小,而且就这种构型来说,I 和 II 两个结构都在键角方面存在着应变,因此构型 *b* 就不如 *a* 和 *c* 那么稳定。

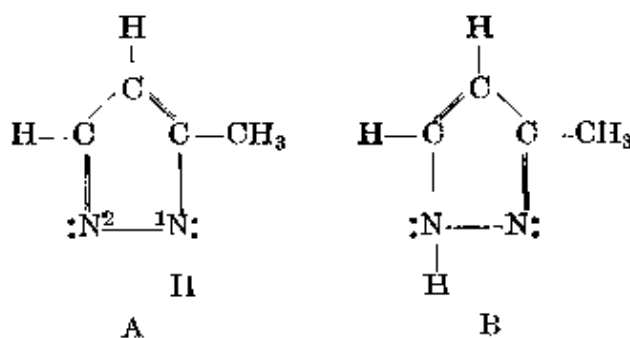
因此这种假想的苯分子将主要以价键结构 I 围绕构型 *a* 振动一些时间;然后可能通过构型 *b*, 这里与结构 II 的共振达到完全的程度;然后又主要以价键结构 II 围绕构型 *c* 振动一些时间。

这种假想的苯的化学性质正与按照价键结构 I 和 II 所预期的相同;的确,把这种苯作为这两个异构体或互变异构体的混合物来描述,应当是正确的。



因此我们可以照下列方式给互变异构和共振一个合理的定义:当一个(或若干个)电子共振积分值以及决定分子电子能函数的其他因子的大小达到这样程度,从而存在着两个或更多的很好确定的稳定核平衡构型,我们就说这个分子能够以互变异构的形式存在;当只有一个很好确定的稳定核平衡构型、而且不能用单一的价键结构来满意地表示电子状态时,我们就说这种分子是一个共振的分子。

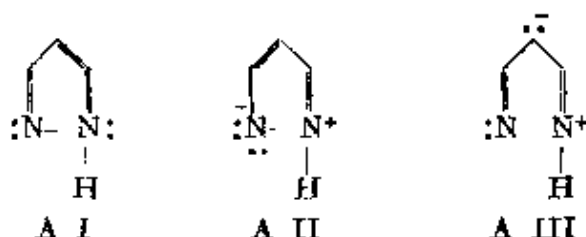
用不太严谨的说法,就是互变异构物是两种具有不同构型的分子的混合物;但在一种表现有电子共振的物质中,一般说来它的所有分子都具有相同的构型和结构。

一种物质的每一个互变异构体也可能有电子共振;互变异构和共振并不是互不相容的。让我们以 5-甲基吡唑作为例子来讨论。这个化合物有如下的 A 和 B 两个互变异构体,二者之间的差别在于 N-氢原子位置的不同:



这里每一个互变异构体的基态不可能用上述的通常价键结构

来表示,仅能用一个在这种结构与其它结构之间共振的共振杂化体来表示。对于氧原子与氮原子 1 连接的互变异构体 A 来说,主要共振是在结构 A I 和 A II 之间,以 A I 较为重要;象 A III 等的其他结构也有较小的贡献。互变异构体 B 也有着相类似的共振。因此对于两个互变异构体,主要的共振是在价键结构 I  和 II  之间,



对于 A 以 I 较为重要,而对于 B 则以 II 较为重要;但是如果(根据我们习惯上对电子共振的命名法)说甲基吡唑在下列两个结构:

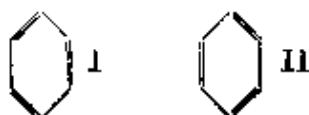


之间共振,则是不对的。

14-3 共振体系的组成结构的真实性

常常有人问起共振体系的组成结构(例如象苯分子的 Kekulé 结构),是否可以被认为具有真实性。这个问题,在某一个意义上可以给予正面的答案;但是如果认为结构具有通常的化学意义,答案却肯定是相反的。一种在两个或两个以上的价键结构之间发生共振的物质里,具备这些结构所赋予的构型和性质的分子是不存在的。共振杂化物的组成结构在这个意义上是没有真实性的。

我们可以用另一种方式讨论这个问题。苯分子中原子的稳定平衡构型不是任何一个 Kekulé 结构所具有的构型,而是正六边形的中间构型。因此价键结构 I 和 II 的意义



与非共振分子的相应结构多少有些不同。它们意味着,电子运动相应于交替安排的单双键,但平衡的核间距离却保持(1.40 埃)不变,而不是在 1.54 埃和 1.33 埃之间变换。基态苯分子的电子波函数是由相应于 Kekulé 结构 I 和 II 的项所组成的,另外还加上其他一些项;因此,根据量子力学的基本观念:假若有可能通过对电子结构的实验来鉴定结构 I 和结构 II,那么每一个结构对于分子的参与程度将由波函数所决定。对于苯和其他呈现共振的分子来说,困难在于设计出一种能够足够迅速地进行而又能够甄别出所讨论的结构实验测定方法。在苯分子中, Kekulé 共振的频率只是略小于电子对的成键共振频率,因而能够用来进行这样试验的时间是很有限的。

大多数测定键型的方法都要牵涉原子核的运动。利用与羰基相邻近的位置上的取代反应(例如 Mills-Nixon 研究所用的方法),来测定双键性的化学方法便是一个例子。这种方法只能得出在反应发生的时间所形成的键型。既然这段时间远比通常电子共振的时间长得多,化学方法一般不能用来鉴定共振分子的组成结构。只有在共振频率很低(低于核振动的频率)的情况下,通常的方法才可能被用来鉴定这些组成结构;而在这种情况下我们已靠近或者甚至越过共振和互变异构的分界线了。

不能把上面的话解释成为化学和物理的方法都不能用来作为推断共振结构性质的根据。这种推断是根据形成的键型,而不是根据对各个结构的直接鉴定的。

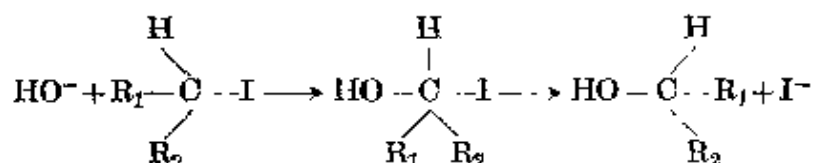
14-4 共振概念的将来发展和应用

当我们把我们现在的结构化学知识和三十年以前的作了比较,并且认识到共振概念的广泛应用给这个知识领域带来的明晰性的程度以后,我们不由得要推测一下这种概念的将来发展与其可能进一步应用的性质。

共振概念在过去三十年中的应用主要是定性的。这仅仅是第一步;随着这一步,应当是具有定量意义的更细致的处理。某些粗略的定量考虑,例如关于原子间距离、键的部分离子性以及几个

价键结构之间共振的分子的共振能的一些想法，已经在本书以前各章中叙述过；但这些只是结构化学的广大领域中的一小部分。最终目标就是寻找一种能让人人们对分子结构和性质作出定量预测的理论，尚远未达到。

本书内的讨论几乎完全限于基态分子的结构，很少涉及关于化学反应的机理和速度的那一部分化学，看来共振概念有可能在这一领域找到有效的应用。作为化学反应的中间阶段的“活化络合物”，几乎没有例外的可以说是一种在几个价键结构之间共振的不稳定分子。因此，根据 Lewis、Olson 和 Polanyi 的理论，在烷基卤化物的水解作用中，Walden 转化是通过如下机理进行的：



这个活化络合物，可以说包含有碳的第四键在羟离子和碘化物离子之间的共振。Eyring 和 Polanyi 以及他们的同事及其他研究工作曾作出关于化学反应理论的很有意义的量子力学计算。我们希望，这种定量的工作能够做得更精确和更可靠一些；但是在这一点没有能有效地做到以前，仍然需要广泛发展化学反应的定性理论，这或许就是要用共振的方式进行。

在科学上最使人感兴趣的一些问题是那些在生物学上重要的物质的结构和性质的问题。我很少怀疑，在这个领域内，共振和氢键具有巨大的意义，并且人们将会发现这两种结构特点在肌肉收缩、沿神经系统和在脑内刺激的传递等生理现象中起着重要的作用。一个共振体系为把一个效应从一个长分子的一端传送到另一端提供出唯一的方式，而氢键则是唯一强而有方向性又能很快生效的分子之间的相互作用。要等许多年以后，我们对分子结构的认识才有可能详尽地包括象蛋白质这些具有高度选择性的物质，这些选择性（例如抗体所表现的）应当归功于这些物质具有相当确定而又复杂的分子结构；但是目前肯定就可以应用现代结构化学的方法着手研究这些物质，我相信这种研究最后终要获得成功。

上面的一段是从本书第一版(1939)中照录下来的并未加以改变。过去十年中有关蛋白质的多肽鏈和核酸的多核貳酸鏈等结构的发现,大多是根据其振(酰胺、嘌呤、嘧啶的平面性)和氫鍵生成的考虑而得到的。我們可以問在对生命本质的探討中,下一步工作将是什么。我想,我們应当設法闡明与腦組織的分子结构有关的心理活动所引起的电磁現象性质。我相信,無論是有意識或无意識的思維和短期記憶,都要牽涉到与得自遺傳或經驗的長期記憶的分子(即物质的)定模和腦中电磁現象所产生的相互作用。这种电磁現象的性质是什么?分子定模的性质是什么?它們相互作用的机理又是什么?这些都是我們現在要努力解决的結構化学問題。

参考文献和注

[1] 关于這個問題的詳尽討論,見 G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry* (“有机化学中的共振”) (John Wiley and Sons, New York, 1955).

[2] 參閱 *Introduction to Quantum Mechanics*.

[3] 設法測定共振頻率就会大大地干扰分子,使得在实验开始后,分子也許已經不处于它的原有状态。所以,在解釋共振頻率一詞的时候,應該謹慎从事。在本文的論証中,也可以不使用它,而用量子力学的方法来进行討論。

[周念祖譯]

附录 I

物理常数的数值

(化学标度*)

光速 c	$=2.99793 \times 10^{10}$ 厘米/秒
电子电荷 e	$=4.80286 \times 10^{-10}$ 静电库伦
电子质量 m	$=9.1083 \times 10^{-28}$ 克
质子质量 M_p	$=1.67239 \times 10^{-24}$ 克
中子质量 M_n	$=1.67470 \times 10^{-24}$ 克
Planck 常数 h	$=6.62517 \times 10^{-27}$ 尔格·秒
Avogadro 数 N	$=0.60232 \times 10^{24}$ 克分子 ⁻¹
Faraday F	$=96,495.7$ 库伦/克分子
Boltzmann 常数 k	$=1.38044 \times 10^{-16}$ 尔格/度
气体常数 R	$=1.9872$ 卡度 ⁻¹ 克分子 ⁻¹
Bohr 磁子 μ_B	$=0.92731 \times 10^{-20}$ 尔格/高斯
物理标度原子量和化学标度	
原子量的比值	$=1.000272$
1 电子伏特的能量	$=1.60206 \times 10^{-12}$ 尔格
1 电子伏特的能量	$=23.063$ 千卡/克分子
相当于 1 电子伏特的量子的波长	$=12,397.67$ 埃
相当于 1 电子伏特的量子的波数	$=8,066.03$ 厘米 ⁻¹
相当于 1 克质量的能量	$=5.6100 \times 10^{32}$ 电子伏特

* 自从采用 O^{12} 标准以后, 化学标度和物理标度的区别已经不再存在, 这里仍照原书所列数值译出。这是以化学工作者的“正常”O 原子为标准的。——校者注。

附 录 II

Bohr 原 子

Niels Bohr 在他的关于原子结构的第一篇论文^[1]中讨论了氢原子和类氢离子中电子(质量为 m , 电荷为 $-e$)绕核(质量为 M , 电荷为 $+Ze$)的量子化圆形轨道。电子运动的一个可能状态是在圆形轨道上。根据经典力学,轨道的半径可以取任意值。Bohr 假定了原子的角动量必须是 $h/2\pi$ (这里 h 是 Planck 常数)的整数倍,从而推定一组量子化的轨道。

电子在绕核的圆形轨道上的运动速度 v 和轨道半径 r 间的关系可用牛顿运动定律推导出来。通过几何作图可以看出,电子在轨道上的向心加速度是 v^2/r , 因而产生这个加速度所需的力是 mv^2/r 。这个力就是电子和核之间的吸引力 Ze^2/r^2 ; 因此我们可以写出下列方程。

$$mv^2/r = Ze^2/r^2$$

或用 r 乘它以后得

$$mv^2 = Ze^2/r \quad (\text{II-1})$$

注意这个方程是满足维里定理(1-4节)的要求的。方程左方的项是动能的两倍,右方等于变换了符号的位能。

电子在其轨道上的角动量是 $mr v$ 。Bohr 提出的圆形轨道量子化的假定可用方程表示为

$$mr v = nh/2\pi \quad (\text{II-2})$$

其中 n 是氢原子的量子数,它可取 1(相当于原子的基态)、2(相当于第一激发态)、3、4、5 等数值。

这两个方程很容易解出来。解出之后发现量子数为 n 的 Bohr 圆形轨道的半径是 $n^2 h^2 / 4\pi^2 Z m e^2$ 。也可将它写成 $n^2 a_0 / Z$, 其中 a_0

的值是 0.530 埃。电子在轨道上的速度是 $v = 2\pi Ze^2/n\hbar$ 。对基态氢原子 ($Z=1, n=1$) 来说, 速度为 2.18×10^8 厘米/秒, 大约为光速的百分之 0.7。

原子的能量(即其动能和位能之和)等于

$$E_n = -2\pi^2 Z^2 e^4 m / n^2 \hbar^2 \quad (\text{II-3})$$

在上面的计算中, 这个原子体系的处理是把核看成好象是静止的, 只有电子在圆形轨道上绕核运动。正确地应用牛顿运动定律于具有平方-反比吸力的双粒子问题中时, 即可得出两个粒子都是绕着质心运动的结论。所谓质心是指位于两个粒子的中心速连线上的一点, 这个点离开两粒子中心的距离与两粒子的质量成反比。考虑到核的运动以后, 有关 Bohr 轨道的一些方程基本上仍和前面所给出的相同, 不过电子的质量 m 应代之以两个粒子的折合质量 μ , μ 的定义如下: $1/\mu = 1/m + 1/M$ (这里 M 是核的质量)。

参考文献和注

- [1] N. Bohr, *Phil. Mag.* **23**, 1(1913).

附录 III

类氢轨道

由量子数 n (主量子数)、 l (角量子数) 和 m (磁量子数) 所描述的一类氢原子的状态波函数常用极坐标 r 、 θ 、 ϕ 来表示。轨道波函数是三个函数的乘积, 其中每一函数都只与一个坐标有关:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (\text{III-1})$$

在这个方程里, Φ 、 Θ 和 R 的形式为

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (\text{III-2})$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left\{ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right\}^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad (\text{III-3})$$

和

$$R_{nl}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3} \right]^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (\text{III-4})$$

其中

$$\rho = \frac{2Z}{na_0} r \quad (\text{III-5})$$

和

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu e^2} \quad (\text{III-6})$$

在 Bohr 理论中, a_0 被解释为氢原子的最小轨道的半径, 其值为 0.530 埃。

函数 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ 称为连带 Legendre 函数, 函数 $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ 称为连带 Laguerre 多项式。

波函数是归一化的, 因而

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{nlm}^*(r, \theta, \phi) \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \sin\theta d\phi d\theta dr = 1 \quad (\text{III-7})$$

其中 ψ^* 是 ψ 的共轭复式。函数 r 、 θ 和 ϕ 都分别归一化到 1, 即

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\phi) \Phi_m(\phi) d\phi = 1 \quad (\text{III-8})$$

$$\int_0^\pi \{\Theta_{lm}(\theta)\}^2 \sin \theta d\theta = 1 \quad (\text{III-9})$$

$$\int_0^\infty \{R_{nl}(r)\}^2 r^2 dr = 1 \quad (\text{III-10})$$

表 III-1、III-2 和 III-3 给出了与原子各基态相关的量子数的所有数值中类氢波函数的三个组成部分的表示式。对 $\Phi_m(\phi)$ 同时给出了它的复数式和实数式。

表 III-1 波函数 $\Phi_m(\phi)$

$\Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	或	$\Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
$\Phi_1(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	或	$\Phi_1 \cos(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \phi$
$\Phi_{-1}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	或	$\Phi_1 \sin(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \phi$
$\Phi_2(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\phi}$	或	$\Phi_2 \cos(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\phi$
$\Phi_{-2}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i2\phi}$	或	$\Phi_2 \sin(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2\phi$

表 III-2 波函数 $\Theta_{lm}(\theta)$

$l=0, s$ 轨道:	$\Theta_{00}(\theta) = \frac{\sqrt{2}}{2}$
$l=1, p$ 轨道:	$\Theta_{10}(\theta) = \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$
	$\Theta_{1\pm 1}(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$
$l=2, d$ 轨道:	$\Theta_{20}(\theta) = \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$\Theta_{2\pm 1}(\theta) = \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$

(續表)

$$\Theta_{\pm 2}(\theta) = \sqrt{\frac{15}{4}} \sin^2 \theta$$

$l=3, f$ 軌道:

$$\Theta_{30}(\theta) = \frac{5\sqrt{14}}{4} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta \right)$$

$$\Theta_{\pm 1}(\theta) = \sqrt{\frac{42}{8}} \sin \theta (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\Theta_{\pm 2}(\theta) = \sqrt{\frac{105}{4}} \sin^2 \theta \cos \theta$$

$$\Theta_{\pm 3}(\theta) = \sqrt{\frac{70}{8}} \sin^3 \theta$$

表 III-3 氫的徑向波函數

$n=1, K$ 层:

$l=0, 1s$ $R_{10}(r) = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 2e^{-r/a_0}$

$n=2, L$ 层:

$l=0, 2s$ $R_{20}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{2}} (2-\rho)e^{-\rho/2}$

$l=1, 2p$ $R_{21}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$

$n=3, M$ 层:

$l=0, 3s$ $R_{30}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{3}} (6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$

$l=1, 3p$ $R_{31}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{6}} (4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$

$l=2, 3d$ $R_{32}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\rho/2}$

$n=4, N$ 层:

$l=0, 4s$ $R_{40}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{96} (24-36\rho+12\rho^2-\rho^3)e^{-\rho/2}$

$l=1, 4p$ $R_{41}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{32\sqrt{15}} (20-10\rho+\rho^2)\rho e^{-\rho/2}$

$l=2, 4d$ $R_{42}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{96\sqrt{5}} (6-\rho)\rho^2 e^{-\rho/2}$

$l=3, 4f$ $R_{43}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{96\sqrt{35}} \rho^3 e^{-\rho/2}$

(續表)

 $n=5, D$ 层:

$$l=0, 5s \quad R_{50}(r) = \frac{(Z/a_0)^{5/2}}{300\sqrt{5}} (120 - 240\rho + 120\rho^2 - 20\rho^3 + \rho^4) e^{-\rho/2}$$

$$l=1, 5p \quad R_{51}(r) = \frac{(Z/a_0)^{5/2}}{150\sqrt{30}} (120 - 90\rho + 18\rho^2 - \rho^3) \rho e^{-\rho/2}$$

$$l=2, 5d \quad R_{52}(r) = \frac{(Z/a_0)^{5/2}}{150\sqrt{70}} (42 - 14\rho + \rho^2) \rho^2 e^{-\rho/2}$$

$$l=3, 5f \quad R_{53}(r) = \frac{(Z/a_0)^{5/2}}{300\sqrt{70}} (8 - \rho) \rho^3 e^{-\rho/2}$$

$$l=4, 5g \quad R_{54}(r) = \frac{(Z/a_0)^{5/2}}{900\sqrt{70}} \rho^4 e^{-\rho/2}$$

 $n=6, F$ 层:

$$l=0, 6s \quad R_{60}(r) = \frac{(Z/a_0)^{6/2}}{2160\sqrt{6}} (720 - 1800\rho + 1200\rho^2 - 300\rho^3 + 30\rho^4 - \rho^5) e^{-\rho/2}$$

$$l=1, 6p \quad R_{61}(r) = \frac{(Z/a_0)^{6/2}}{432\sqrt{210}} (840 - 840\rho + 252\rho^2 - 28\rho^3 + \rho^4) \rho e^{-\rho/2}$$

附录 IV

为 Pauli 不相容原理所允许的原子 的 Russell-Saunders 状态

在 2-7 节中曾经指出, 对于含有两个主量子数不同的电子的原子, 其被允许的 Russell-Saunders 状态可按下述方法找出来: 把各个电子的自旋并合来产生相应于总自旋量子数为 S (这里 S 为 0 或 1) 的总自旋, 把各个电子的轨道角动量并合来产生的各个电子的个别轨道角动量的大小所能允许的总轨道角动量量子数 L , 然后按这些向量的大小所能允许的各种方式把总自旋角动量向量和总轨道角动量向量并合来产生相应于总角动量量子数 J 的向量, 当 S 是整数时 (在有偶数的电子自旋的情况下) 要求 J 值取整数, 当 S 是半整数时 (在奇数电子的情况下), 要求 J 取半整数 ($1/2, 3/2, \dots$)。以后又在 2-8 节提到, 当两个电子具有相同的主量子数时, 就要考虑由 Pauli 不相容原理所引进的限制。例如氮原子的基态相应于 $1s^2$ 的电子构型, 每个电子都是 $n=1, l=0, m_l=0$ 以及 $s=1/2$; Pauli 不相容原理要求其中一个电子有 $m_s=+1/2$, 而另一个有 $m_s=-1/2$, 所以总自旋角动量是零, 因而这个态一定是单重态 1S_0 。相应的三重态 3S_1 为不相容原理所否定, 事实上它也不存在。

Pauli 不相容原理的应用对了解一些原子的基态是必要的。对于在同一副层上有两个或更多的电子 (即有相同的 n 或 l) 的原子, 有一种简便的方法可以用来决定允许存在的 Russell-Saunders 状态。

有时通过简单的推理即能发现被允许的状态。例如让我们来讨论氮原子的基态。氮原子有七个电子, 其最稳定的电子构型是

$1s^2 2s^2 2p^3$; 根据以上的说法, 两个 $1s$ 电子对原子的自旋角动量和轨道角动量都没有贡献, 两个 $2s$ 电子也是如此。所以要找氮原子基态的量子数 S 、 L 和 J 值, 只需要考虑三个 $2p$ 电子, 这三个电子可能给出一个或更多个的自旋量子数 $S=3/2$ 的四重态以及自旋量子数 $S=1/2$ 的二重态。根据 Hund 第一规则, 四重态将比二重态稳定得多, 因而在研究基态时我们只要讨论四重态。每一个 $2p$ 电子都是 $l=1$, 所以总角动量量子数的可能值是 $L=0, 1, 2$ 和 3 。因而四重态可以是 4S 、 4P 、 4D 和 4F 。为了得到 $S=3/2$ 的四重态, 三个 $2p$ 电子的自旋必须是平行的。因而这三个电子具有相同的量子数 n 、 l 、 s 和 m_s 值, 它们分别等于 $2, 1, 1/2$ 和 $+1/2$ (总自旋的取向取正方向)。Pauli 不相容原理要求这三个电子的量子数彼此要有所不同, 因此, 它们剩下的量子数 m_l 必定分别是 $+1, 0$ 和 -1 , 因而总轨道角动量必然是零 ($L=0$)。所以对构型 $2p^3$ 来说, 为不相容原理所允许的那个四重态一定是 ${}^4S_{3/2}$ 。这样氮原子的基态便可以定为 $1s^2 2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}$, 这与实验恰好符合 (见表 2-6)。

为了证明这个构型所能允许的二重态是 ${}^2D_{3/2}$ 、 ${}^2D_{1/2}$ 和 ${}^2S_{1/2}$, 需要略加推广的推理。要得到这个结论, 所用的方法可选一个简单情况——两个等效的 p 电子 (两个 n 值相同, l 值又都等于 1 的电子) 来加以说明。

Zeeman 效应 荷兰物理学家 P. Zeeman 发现当磁场加于发射或吸收辐射的原子时, 光谱线可能分裂为两条或更多的条。这个效应称为 Zeeman 效应。谱线的分裂是因为电子由于自旋和轨道运动所产生的磁矩与外加磁场发生相互作用, 因而每个能级分裂为两个或更多的子能级。

我们可用构型 $2p3p$ 作为例子。相应于这个构型的 Russell-Saunders 状态, 从最稳定的排起, 依次是 3D_1 、 3D_2 、 3D_3 、 3P_0 、 3P_1 、 3P_2 、 3S_1 、 1D_2 、 1P_1 和 1S_0 , 一共有十个能级。但是当加上磁场时, 由于磁矩和磁场的相互作用, 除 $J=0$ 的那些能级以外, 所有其他能级都将分裂为好几个能级。例如 $J=1$ 的状态将分裂为三个能级, 相应于总磁量子数 $M_J = -1, 0$ 和 $+1$; $J=2$ 的状态将分裂为

五个能级, 相应于总磁量子数 $M_J = -2, -1, 0, +1$ 和 $+2$ (图 IV-1)。一般说来, 对于某具有指定 J 值的状态, 将分裂成 $(2J+1)$ 个能级, 而且不能出现更多的分裂。在磁场不存在时, 这样的能级

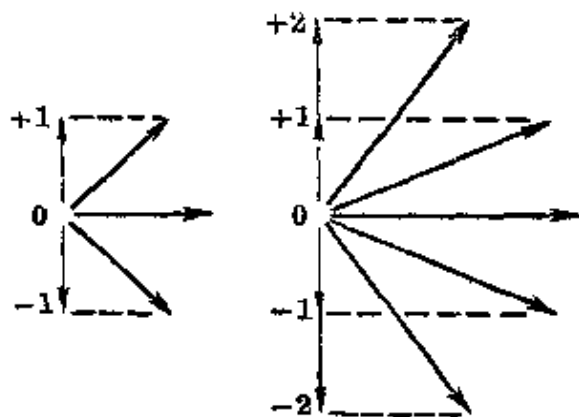


图 IV-1 角动量量子数 J 等于 1 和 2 的总角动量向量在垂直磁场中的取向示意图。在 $J=1$ 的情况下, 可以得到总磁量子数 M_J 等于 $-1, 0$ 和 $+1$ 的三个取向; 在 $J=2$ 的情况下可以有五个取向。这个图也可表示在量子数 $S=1$ 和 $L=2$ 的 3D 状态出现 Paschen-Back 效应时总自旋角动量和总轨道角动量在磁场中的取向。在这个情况下左图表示自旋角动量在垂直磁场中的取向, 右图则表示轨道角动量的独立取向

被称为简并的, 状态的简并度是 $(2J+1)$; 所以 Russell-Saunders 状态 3D_1 事实上是三个状态, 不过在磁场不存在时, 它们具有相同的能量。外加磁场可说成是除去了简并性。

将上面所列的十个 Russell-Saunders 状态的 $(2J+1)$ 值相加后即可看到, 构型 $2p3p$ 事实上有 36 个状态, 外加磁场可以得出 36 个能级。

由磁场而引起的能量变化等于

$$\Delta E = M_J g \mu_B H \quad (\text{IV-1})$$

其中 M_J 是总磁量子数, g 是随后将要讨论的因子, μ_B 是 Bohr 磁子 (等于 $eh/4\pi mc$), H 是磁场的强度。能级被分裂为一些等距离能级的情况有如图 IV-2 中所示。

Paschen-Back 效应 Paschen 和 Back^[1] 发现, 当磁场强到使各个 Russell-Saunders 状态的能级的 Zeeman 分裂接近于具有

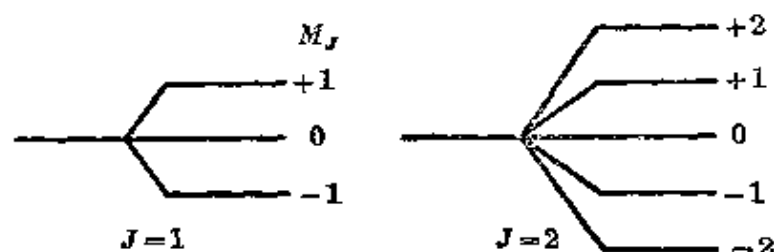


图 IV-2 在 Zeeman 效应中总角动量子数 $J=1$ (左) 和 $J=2$ (右) 的状态的能级图。简并能级被磁场分裂成三个或五个子能级, 它们相当于磁量子数 M_J 的不同数值

不同 J 值 (例如 3D_3 、 3D_2 和 3D_1) 的能级间的间隔时, 能级分布的性质就要改变。在这样的强磁场中, 轨道角动量和自旋角动量并合成角动量 J 的耦合被破坏了, 因而由 L 所表示的轨道角动量和由 S 所表示的自旋角动量彼此独立地对磁场取向, 取向的方式决定于轨道磁量子数 M_L 和自旋磁量子数 M_S 。对于多重态 3D_1 、 3D_2 和 3D_3 来说, 这种情况可用图 IV-1 来说明。图中示出自旋角动量对磁场的三种取向 (相当于 $M_S = -1, 0$ 和 $+1$) 和轨道角动量的五种取向 (相当于 $M_L = -2, -1, 0, +1$ 和 $+2$)。轨道角动量和自旋角动量的取向是彼此独立的, 因此一共有 15 个量子态。同理, 对多重态 3P_0 、 3P_1 和 3P_2 来说, Paschen-Back 效应给出 9 个量子态; 其余的 $S=0$ 或 $L^*=0$ 的 Russell-Saunders 状态并不出现 Paschen-Back 效应, 因而总共有 12 个量子态, 同时正和前面讨论过的 Zeeman 效应一样, 这种构型的总态数依然是 36。逐渐增强的外加磁场只能改变量子态的能值但不会引起量子态的消灭或新量子态的生成。

极端 Paschen-Back 效应 如果磁场非常强, 则电子中自旋并合成总自旋、轨道矩并合成总轨道矩的相互作用遭受破坏。在这个情况下, 每个电子的自旋将以 $+1/2$ 和 $-1/2$ 两个可能值独立地对磁场取向; 同样, 每个轨道矩也将独立地对磁场取向, s 电子只有一种取向 ($m_l=0$), p 电子有三种取向 ($m_l = -1, 0, +1$) 等等。对于 $2p3p$ 构型, 每个电子的自旋有两种取向, 每个轨道矩有

* 原书误为 P , 已改正——译者注。

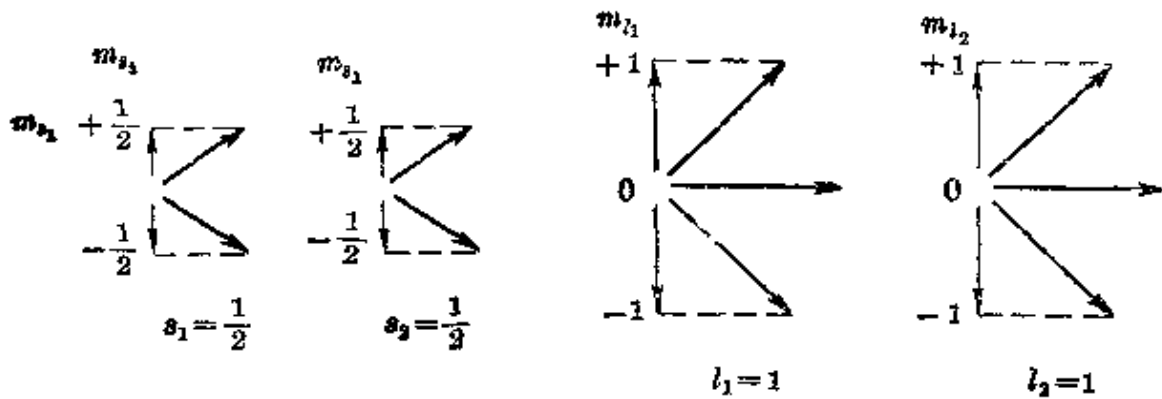


图 IV-3 含有两个 $2p$ 电子的原子在极限 Paschen-Back 效应的情况下两个电子的自旋向量和轨道角动量向量的取向图。两个自旋向量和两个角动量向量都独立地对垂直磁场取向。每个电子自旋的可能取向相当于角动量在磁场方向上的分量等于量子数 $m_s = +1/2$ 或 $-1/2$ 所表示的数值；每个轨道角动量的可能取向则相当于角动量在磁场方向上的分量等于量子数 $m_l = +1, 0$ 或 -1 所表示的数值

三种取向，正如图 IV-3 所示的。这些取向都是彼此独立的，所以这个构型的极端 Paschen-Back 效应引出 $2 \times 2 \times 3 \times 3 = 36$ 个量子态。在数目上这些量子态与前述的十个 Russell-Saunders 状态的量子态数、Paschen-Back 效应中的量子态数都是相等的。

两个等效的 p 电子 如果两个电子具有相同的主量子数，则图 IV-3 中所示出的某些极端 Paschen-Back 状态要被不相容原理所排除掉。例如，这两个电子不可能都是 $m_s = +1/2$ 和 $m_l = +1$ ，这是应该被排斥的状态。通过检查后可以看出，对于两个等效的 p 电子，被允许的状态只有 15 个，它们列于表 IV-1 中。必须注意，在这些被允许的状态中第一个电子的量子数 m_{s1} 和 m_{l1} 要和第二个电子的量子数 m_{s2} 和 m_{l2} 有所不同；而且，如果两组量子数的差别仅在于电子位置的互换，则这两个不同的排列只能算为一个状态而不算为两个状态。

通过考虑 Paschen-Back 效应，能够把极端 Paschen-Back 状态和 Russell-Saunders 状态联系起来。将电子的磁自旋量子数和磁轨道量子数相加可得到总自旋量子数 M_s 和总轨道量子数 M_L 的数值。这些量子数可以立即用 Russell-Saunders 状态来加以解

表 IV-1 具有两个等效 p 电子的允许状态

m_{s1}	m_{s2}	m_{L1}	m_{L2}	$M_S = m_{s1} + m_{s2}$	$M_L = m_{L1} + m_{L2}$
+1/2	+1/2	+1	0	+1	+1
		+1	-1	+1	0
		0	-1	+1	-1
+1/2	-1/2	+1	+1	0	+2
		+1	0	0	+1
		+1	-1	0	0
		0	+1	0	+1
		0	0	0	0
		0	-1	0	-1
		-1	+1	0	0
		-1	0	0	-1
-1/2	-1/2	+1	0	-1	+1
		+1	-1	-1	0
		0	-1	-1	-1

释。 $M_S = +1$ 和 -1 (包括 $M_S = 0$) 的出现要求有某些 $S = 1$ 的三重态。同时和 $M_S = +1$ 或 -1 相联系的是 $M_L = +1, 0$ 和 -1 而不是 $M_L = 2$ 或 -2 , 因此不可能有 3D 状态而只有 3P 状态。除去相应于 3P 的九组 M_S 和 M_L 值以后, 剩下的只有 $M_S = 0$ 配以 $M_L = +2, +1, 0, 0, -1$ 和 -2 ; 可以看出这些只能相应于状态 1D 和 1S 。所以对于等效的两个 p 电子, 允许存在的 Russell-Saunders 状态是 $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1D_2$ 和 1S_0 。

表 IV-2 列举了等效的 s, p, d 电子以及某些等效的 f 电子所允许存在的 Russell-Saunders 状态。

Landé g -因子 原子的磁矩可以简单地通过其角动量表示出来。角动量的 Bohr 单位是 $h/2\pi$, 磁矩的 Bohr 单位 (Bohr 磁子) 是 $he/4\pi mc$ 。在轨道上运动而具有 x 单位角动量的电子, 其磁矩等于 x Bohr 磁子。

不过电子的自旋磁矩和其自旋角动量之间的关系却不相同; 它差不多是两倍大。我们可以说电子轨道运动的 Landé g -因子等

表 IV-2

		等效 s 电子			
		$s - 2S$			
		$s^2 - 1S$			
		等效 p 电子			
$p^1 -$	$2P$				
$p^2 - 1S$		$1D$	$3P$		
$p^3 -$	$2P$		$2D$	$4S$	
$p^4 - 1S$		$1D$	$3P$		
$p^5 -$	$2P$				
$p^6 - 1S$					
		等效 d 电子			
d^1	$2D$				
$d^2 - 1(SDG)$		$3(PF)$			
$d^3 -$	$2D$		$2(PDFGH)$	$1(PF)$	
$d^4 - 1(SDG)$		$3(PF)$	$1(SDFGI)$	$3(PDEGH)$	$5D$
$d^5 -$	$2D$		$2(PDFGH)$	$4(PF)$	$4(SDFGI)$ $4(DG)$ $6S$
$d^6 - 1(SDG)$		$3(PF)$	$1(SDFGI)$	$3(PDFGH)$	$5D$
$d^7 -$	$2D$		$2(PDFGH)$	$4(PF)$	
$d^8 - 1(SDG)$		$3(PF)$			
$d^9 -$	$2D$				
$d^{10} - 1S$					
		等效 f 电子			
	f^1	$2F$			
	f^2	$1(SDGI)$	$3(PFH)$		
	f^{12}	$1(SDGI)$	$3(PFH)$		
	f^{13}	$2F$			
	f^{14}	$1S$			

于 1, 而电子自旋的则等于 2。原子的 Landé g -因子是原子的磁矩(以 Bohr 磁子为单位)和原子的角动量(以 $h/2\pi$ 为单位)的比值。

在某一 Russell-Saunders 状态中的原子, 可以在求出向量 S 、 L 和向量 J 之间的夹角的基础上来计算它的 g -因子。以 $h/2\pi$ 为单位, 总角动量等于 $\sqrt{J(J+1)}$ 。磁矩在角动量向量方向上的分量(它在垂直于角动量向量方向上的分量恰好可以消去)等于沿 S 和沿 L 方向的磁矩在向量 J 方向上的分量和。这个数值可应用三角学算出, 向量 S 和 L 的大小分别等于

$$\sqrt{S(S+1)} \quad \text{和} \quad \sqrt{L(L+1)}$$

(仍以 $h/2\pi$ 为单位) 据此可得方程式

$$g(J) = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

根据此式所算出的一些 Landé g -因子值列于表 IV-3 中。

表 IV-3 根据 Russell-Saunders 偶合方式的 Landé g -因子

单重态, $S=0$								
	$J=$	0	1	2	3	4	5	
1S	$L=0$	0, 0						
1P	1	1					
1D	2	1				
1F	3	1			
1G	4	1		
1H	5	1	

二重态, $S=1/2$								
	$J=$	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	
2S	$L=0$	2						
2P	1	3/3	4/3					
2D	2	4/5	6/5				
2F	3	6/7	8/7			
2G	4	8/9	10/9		
2H	5	10/11	12/11	

三重态, $S=1$								
	$J=$	0	1	2	3	4	5	6
3S	$L=0$	2					
3P	1	0, 0	3/2	3/2				
3D	2	1/2	7/6	4/3			
3F	3	2/3	13/12	5/4		
3G	4	3/4	21/20	6/5	
3H	5	3/5	31/50	7/3

四重态, $S=3/2$								
	$J=$	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2
4S	$L=0$	2					
4P	1	3/3	23/15	8/5				
4D	2	0	6/5	19/35	10/7			
4F	3	2/5	30/35	26/21	4/3		
4G	4	4/7	62/63	13/9	14/1	
4H	5	2/3	32/33	162/143	16/13

(續表)

五重态, $S=2$

	$J=$	0	1	2	3	4	5	6	7
5S	$L=0$	2					
5P	1	5/2	11/6	5/3				
5D	2	0/0	3/2	3/2	3/2	3/2			
5F	3	0	1	5/4	27/31	7/5		
5G	4	1/3	11/13	23/20	19/15	4/3	
5H	5	1/3	9/10	11/10	17/14	9/7

六重态, $S=5/2$

	$J=$	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
6S	$L=0$	2					
6P	1	12/5	63/35	12/7				
6D	2	10/3	28/15	58/35	100/63	14/9			
6F	3	-2/3	16/15	46/35	88/63	142/99	16/11		
6G	4	0	6/7	8/7	14/11	192/143	18/13	
6H	5	2/7	52/63	106/99	172/143	50/39	4/3

七重态, $S=3$

	$J=$	0	1	3	3	4	5	6	7	8
7S	$L=0$	2					
7P	1	7/3	23/12	7/4				
7D	2	3	2	7/4	33/20	8/5			
7F	3	0/0	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2		
7G	4	-1/2	5/6	7/6	13/10	41/30	59/42	10/7	
7H	5	0	3/4	21/20	6/5	9/7	75/56	11/8

八重态, $S=7/2$

	$J=$	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
8S	$L=0$	2					
8P	1	16/7	122/63	16/9				
8D	2	14/5	72/35	38/21	56/33	18/11			
8F	3	4	2	12/7	34/21	52/33	222/143	20/13		
8G	4	-4/3	14/15	44/35	86/63	140/99	206/143	284/195	22/15	
8H	5	-2/5	24/35	22/21	40/33	186/143	88/65	118/85	24/17

参考文献和注

- [1] F. Paschen and E. Back, *Physica* 1, 261 (1921).

附 录 V

共 振 能

共振能的詳細討論見于量子力学专著。这里只討論一个簡單問題，那就是共振于两个結構間时的能量和它們两者能量差的关系。

由波函数 ψ (归一化到 1) 描述的体系, 其能值为

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau \quad (\text{V-1})$$

其中 τ 表示体系的所有坐标 (即每一个电子和每个核的 x, y, z), H 是相应于体系总能量的 Hamilton 算符, 积分是对体系的整个构型空間进行的。 ψ^* 是 ψ 的共轭复式。

現在考虑相应于体系的某一个合理結構的归一化波函数 ψ_I 。正如 (V-1) 式所給出的那样, 相应的能值为 H_{II} , 它的定义如下式:

$$H_{II} = \int \psi_I^* H \psi_I d\tau \quad (\text{V-2})$$

同理, 如相应于体系的另一結構的波函数为 ψ_{II} , 則其能值为 H_{II-II} 。

現在来考虑在这两个結構間的共振。我們可以为共振結構作出如下的波函数:

$$\psi = a\psi_I + b\psi_{II} \quad (\text{V-3})$$

为了这个函数的归一化 ($\int \psi^* \psi d\tau = 1$), 这些系数 a, b 应该滿足下面的条件:

$$a^2 + 2ab\Delta_{I-II} + b^2 = 1 \quad (\text{V-4})$$

(应该指出, 如果函数是实函数, 則 $\Delta_{II-I} = \Delta_{I-II}$; 这正是我們所假定的), 这里 Δ 表示如下的重迭积分

$$\Delta_{IJ} = \int \psi_I^* \psi_J d\tau \quad (\text{V-5})$$

量子力学中的变分原理表明，体系在基态时的真正波函数就是使能量为极小的波函数。因此我们可以设法找出使 E 值（方程 (V-1)）达到极小的比值 a/b ，这样便可求出最优波函数。

实现这个目的的简便方法是用 Lagrange 的未定乘数法。让我们考虑如下的函数 F ：

$$F = \int \psi^* H \psi d\tau - \lambda \int \psi^* \psi d\tau \quad (\text{V-6})$$

因为第二个积分是常数，因此对于任何的 λ 值，函数 F 极小值的位置和 E 的完全相同。

F 的展开式是

$$F = a^2 H_I + 2ab H_{I-II} + b^2 H_{II} - \lambda (a^2 + 2ab \Delta_{I-II} + b^2) \quad (\text{V-7})$$

这里以及下面的 H_I 和 H_{II} 便是 H_{II} 和 H_{II-I} 的简化符号。为了找出极小值，我们将 F 分别对 a 和 b 微分并令其等于零：

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial a} = 2a(H_I - \lambda) + 2b(H_{I-II} - \lambda \Delta_{I-II}) = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial b} = 2a(H_{I-II} - \lambda \Delta_{I-II}) + 2bH_{II} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{V-8})$$

这是未知数 a 和 b 的两个齐次线性方程；只有在其系数形成的行列式等于零时它们的解才有意义：

$$\begin{vmatrix} H_I - \lambda & H_{I-II} - \lambda \Delta_{I-II} \\ H_{I-II} - \lambda \Delta_{I-II} & H_{II} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{V-9})$$

从这个方程可以解出满足它的两个 λ 值，把每一个 λ 代入方程 (V-8) 和 (V-4) 后即可找出 a 和 b 。这样做以后将会发现 λ 就等于能量 E 。

我们经常采用近似解法，那就是略去重迭积分 Δ_{I-II} 不计；这样，称为久期方程式的 (V-9) 式便变为

$$\begin{vmatrix} H_I - E & H_{I-II} \\ H_{I-II} & H_{II} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{V-10})$$

这个方程的根是

$$E = (H_I + H_{II})/2 \pm \{H_{I-II}^2 + (H_{II} - H_I)^2/4\}^{1/2}$$

其中较小的一个根（即右式取负号）低于那个较稳定结构的能量

H_I , 低出的数量就是有效共振能:

有效共振能 =

$$-(H_{II} - H_I)/2 + \{H_{II}^2 + (H_{II} - H_I)^2/4\}^{1/2} \quad (V-11)$$

按照此式给出的有效共振能是相对于那个较稳定的结构 I 而言时体系基态所获得的稳定性。图 1-6 曾经示出这个有效共振能和两个结构的能量差 $H_{II} - H_I$ 的关系。

对于更为一般的波函数, 用来求解能量极小值的久期方程式可按同样方法简便地建立起来。设波函数是

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_m\psi_m \quad (V-12)$$

应用前述的 Lagrange 乘数法便可导出下列齐次联立线性方程组作为实现能量极小值的条件:

$$\sum_{k=1}^m c_k (H_{nk} - \Delta_{nk}E) = 0, \quad n=1, 2, \dots, m \quad (V-13)$$

从这个方程组得到有意义的解的条件如下:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \Delta_{11}E & H_{12} - \Delta_{12}E & \dots & H_{1m} - \Delta_{1m}E \\ H_{21} - \Delta_{21}E & H_{22} - \Delta_{22}E & \dots & H_{2m} - \Delta_{2m}E \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{m1} - \Delta_{m1}E & H_{m2} - \Delta_{m2}E & \dots & H_{mm} - \Delta_{mm}E \end{vmatrix} = 0 \quad (V-14)$$

其中最小的根给出了由所设波函数 (V-12) 提供的最优近似能值。将这个 E 值代入方程 (V-13) 就能定出系数 c_k 的比值。

附 录 VI

价键结构的波函数

Slater 在他的一篇有价值的论文“分子的能级和价键”中，发展了一种建立分子的近似波函数和作出相应的久期方程式的方法^[1]。设 a, b, \dots 表示各为一个电子占有的原子轨道， α 和 β 分别表示自旋取向为 $+1/2$ 和 $-1/2$ 的电子自旋函数。Slater 证明下述函数相当于具有键 $a-b, c-d$ 等的价键结构：

$$\frac{1}{2^{n/2}} \sum_{\pi} (-1)^{\pi} R \left\{ \frac{1}{((2n)!)^{1/2}} \times \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \alpha(1)\beta(1)b(2)\alpha(2)c(3)\beta(3)d(4)\alpha(4)\dots \right\} \quad (\text{VI-1})$$

这里 $1, 2, \dots$ 表示电子， P 是在各自旋-轨道函数间置换电子的操作，例如在 $a\beta$ 和 $b\alpha$ 之间交换电子 1 和 2。在置换群中一共有 $(2n)!$ 个这种样的操作，其中 $2n$ 是 n 个键上的电子个数。假如 P 是一个包含置换电子对偶数次的操作，则 $(-1)^P$ 为 1；如果是奇数次，则为 -1 。括弧内的函数是满足了 Pauli 不相容原理的。 R 表示在被键合的轨道（例如 a 和 b ）间交换自旋函数 α 和 β 的 2^n 次交换操作。

从这样 Slater 函数所导出的能量表式中，键合轨道（例如轨道 a 和 b ）间的单交换积分的系数等于 $+1$ 。这类积分常为正值，因而在系数为 $+1$ 时积分能把体系稳定下来，这就相当于原子间的相互吸引和键的形成。在非键合轨道（例如 a 和 c ）间的单交换积分的系数为 $-1/2$ ，因而相当于排斥作用。

Rumer^[2] 曾经发现一种画出分子的独立价键结构的简便图解法；而且这个方法已经得到进一步的推广，因而能够毫无困难地把相应于整组价键结构的久期方程式写下来^[3]。对芳族分子和共轭

分子已經有許多研究工作者进行过量子力学处理。分子的量子力学現在已經是一个內容极其丰富和广泛的課題，显然是远远超越本书的範圍的。

参考文献和注

- [1] J. O. Slater, *Phys. Rev.* **38**, 1190 (1931).
- [2] G. Rumer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1932**, 337.
- [3] L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1**, 280 (1933).

附 录 VII

分 子 光 谱

从分子光谱或带光谱的分析已经获得大量的有关分子结构的情况。和第二章里所讲的原子光谱的情形相类似，分子光谱也可以用能级图来解释。伴随着从一个能级向另一能级的跃迁，出现了光量子的发射或吸收，光量子的频率和两个能级的能量差的关系符合 Bohr 频率法则；即被吸收或发射的光量子能量 $h\nu$ 等于两态的能量差。

曾经发现，分子在其各种量子态的总能量可以近似地表示为电子能、振动能和转动能三项之和：

$$W_{\text{总}} = W_{\text{电子}} + W_{\text{振动}} + W_{\text{转动}} \quad (\text{VII-1})$$

其中每一项能值取决于量子数，分别称为电子量子数、振动量子数和转动量子数。分子的不同电子态之间的能量差通常很大，所以从一个电子态向另一个电子态的跃迁常要引起频率在可见或紫外区域的光量子的发射或吸收；有些时候电子跃迁也具有低得多的频率，它相应于红外或微波区域。振动能级通常相当密集，所以在它们之间的跃迁相应于近红外区域辐射的发射或吸收。在同一电子态和振动态之内的各个转动能级通常彼此间非常靠近。对于包含轻原子的分子，它的转动跃迁相应于远红外区的辐射；对包含较重原子的分子，则相应于微波区域的辐射。

电子能量曲线；Morse 函数 Born 和 Oppenheimer^[1] 利用了分子中核比电子重几千倍这一事实进行了分子的量子力学处理，从而证明：为获得分子的波方程的近似解，可以把这些核保持在固定的构型中而只解各个电子的波方程。按照这种方法所得的能值作为核的构型的函数，就可用来作为决定核振动方式的位能

函数。例如就双原子分子来说，从波方程的近似解发现分子的电子能量(包括两核间的排斥能)曲线的一般形状有如图 VII-1 在两个核相距很远时，分子的能量等于各个原子能量之和。随着两

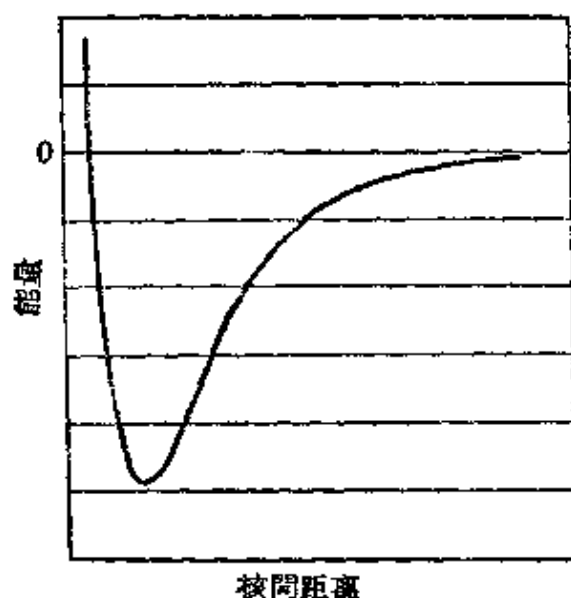


图 VII-1 表示双原子分子的电子能量作为核间距离的函数的曲线。零值相当于被分离的两原子的能量。曲线的极小点相当于核间距离的平衡值。示出的曲线相当于 Morse 函数，它极其接近于实际观测到的双原子分子在许多状态下的电子能量曲线

个原子的相互接近，就产生了吸引，能量曲线就从零值(相应于被分离的两原子)逐渐下降。到某一个核间距离(通常记为 r_e)时，曲线出现极小点；即在 $r = r_e$ 处分子的电子能量为极小。此后随 r 值的进一步减小，能量又迅速上升。

Morse 函数^[2]是可以极为近似地表出双原子分子在许多状态下的电子能量曲线的简单函数。它的形式是

$$U(r) = D_e \{1 - e^{-a(r-r_e)}\}^2 \quad (\text{VII-2})$$

其中 $u(r)$ 是分子的电子能量(除振动能和转动能以外的总能量)， D_e 是曲线极小点的能值和被分离的原子的能值之差， a 是常数，它决定函数在其极小点附近的曲率。下面将给出 Morse 函数中的常数和分子振动频率间的关系。

在分子光谱的解释和分子结构的讨论中，Morse 函数以及和

它有些相类似的其他函数是很有用处的。这在第三章中已提到一些例子。

分子的振动和转动 分子振动运动的性质以及振动能级的数值都取决于如图 VII-1 中所示的电子能量函数。双原子分子振动运动可以在假定能量曲线在其极小点附近近似为抛物线的基础上进行非常简单的讨论；也就是说，假定分子内原子间的力正比于核间距离的离开平衡值 r_0 的偏移，这相当于如下的近似位能函数：

$$U(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (\text{VII-3})$$

这种类型的位能函数称为 Hooke 定律位能函数。

对这个位能函数的核运动的 Schrödinger 波方程进行求解，可得出分子振动能的如下表达式：

$$W_{\text{振动}} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_0 \quad (\text{VII-4})$$

其中 v 是振动量子数，可取整数值 0、1、2、…。频率 ν_0 是相应于这个位能函数的经典运动频率；它和 Hooke 定律常数 k 是通过下式相联系的：

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu} \quad (\text{VII-5})$$

其中 μ 是两个核的折合质量，它与两核的质量 μ_1 和 μ_2 的关系式如下：

$$1/\mu = 1/\mu_1 + 1/\mu_2 \quad (\text{VII-6})$$

可以看出，振动能级是等间隔的，间距为 $h\nu_0$ 。最低振动状态（即 $v=0$ ）的振动能是 $\frac{1}{2}h\nu_0$ ；即使在最低状态，分子也仍有这个数量的振动能，这个量称为分子的零点振动能（图 VII-2）。

实验表明随着量子数 v 的增大，许多分子的振动能级逐渐密集；这个性质可用 Morse 函数（方程 VII-2）表示出来。

相应于 Morse 函数的振动能可用下式给出：

$$W_{\text{振动}} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_0 - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{h^2\nu_0^2}{4D_0} \quad (\text{VII-7})$$

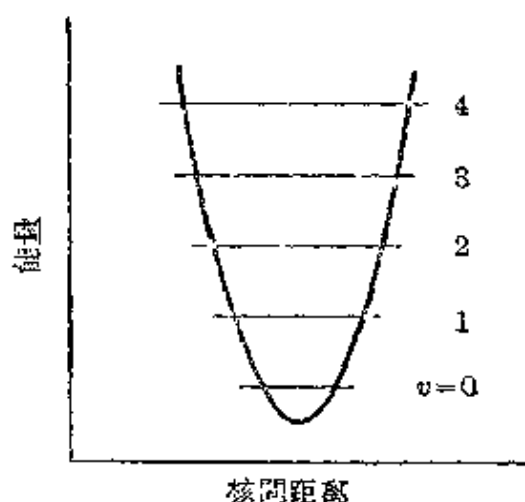


图 VII-2 理想化双原子分子的一些振动能级。电子能量曲线采用抛物线近似表示，也就是假定两原子间的相互作用遵循 Hooke 定律。图中示出头五个振动能级，它们之间的能量间距是 $h\nu_e$ 。最低振动态（即 $v=0$ ）具有零点振动能 $\frac{1}{2} h\nu_e$ 。

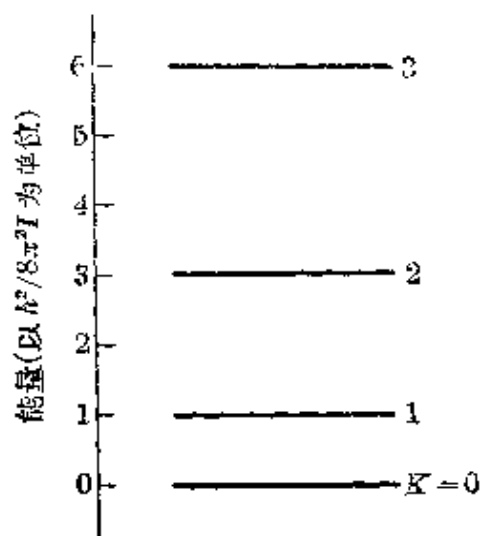


图 VII-3 双原子分子的转动能级。图中示出头四个转动态。K=0 的最低转动态无转动能。

$$\nu_e = \frac{a}{2\pi} \sqrt{2D_e/v} \quad (\text{VII-8})$$

解刚性双原子分子转动的波方程，得出转动能的如下表示式：

$$W_{\text{转}} = K(K+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I_0} \quad (\text{VII-9})$$

这里 K 是转动量子数，可取 0、1、2、… 等整数值。 I_0 是分子的转动惯量，等于 μr_0^2 。

图 VII-3 示出在电子量子数和振动量子数均为最低值时分子转动状态的能级图。可以看出，转动能级不是等间隔的，间距是逐步增加的。应用方程 (VII-9) 可以从能级的实验值算出分子的转动惯量。分子不是刚性的，因而转动惯量值以及核间距离的平均值在某种程度上和振动量子数 v 以及由转动量子数 K 给定的转动态有关，当然它也和电子态有关。通常用 r_0 来标记分子在最低状态（即 $v=0$ 和 $K=0$ ）时的平均核间距离。 r_0 和 r_e （电子能为极小时的核间距离）相差一般不超过 0.001 埃。

同样，用 D_0 来标记分子在最低态（即 $v=0$ 和 $K=0$ ）与分离

的原子能量差,称为分子的离解能。它的数值要比 D_0 小 $\frac{1}{2} h\nu_0$ (零点振动能)。

微波谱 从 1945 年开始,应用微波谱方法获得了大量有关分子结构的情况。现在已经做出各种用来方便地产生和研究波长在 1 毫米到 3 厘米范围内的微波的仪器。红外光谱方法只能用来研究一些转动惯量足够小的最简单分子(即两个原子中有一个是氢原子的分子)的转动光谱。许多其他分子的纯转动跃迁相应的频率都在微波区域内。例如许多象 NaCl 那样的碱金属卤化物气态分子的核间距离值曾用微波谱加以测定,其精密度达到 0.0001 埃。应用微波技术还能获得分子的电偶极矩以及其他性质的数据^[3]。

可以用氯代乙炔的研究作为应用微波谱法测定核间距离的例子^[4]。这个分子是直线型的, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$, 它的转动惯量有赖于三个参数,可以把它们取为 $\text{H}-\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{Cl}$ 的原子间距离。它的气体能强烈吸收波长约为 0.76 厘米的微波。这种吸收相应于 $K=1$ 的转动态到 $K=2$ 的转动态的跃迁。谱线的频率是 22736.97 兆周,即 2.273697 秒^{-1} 。应用刚性转子的能级表示式(VII-9)可获得分子的转动惯量值。单是这个数值仍不能算出三个核间距离。不过上面所给出的是同位素分子 HCCl^{35} 的频率; HCCl^{37} 的吸收频率为 22289.51 兆周, DCCl^{35} 的吸收频率为 20748.05 兆周, DCCl^{37} 的吸收频率则为 20336.94 兆周。在这样的分子中三个原子间距离为常数的假定下,利用上述数值中任何三个都能算出三个核间距离。根据这个假定所算得的四组数值相互符合,其数值是 $\text{H}-\text{C}=1.052\pm 0.001$ 埃, $\text{C}\equiv\text{C}=1.211\pm 0.001$ 埃和 $\text{C}-\text{Cl}=1.632\pm 0.001$ 埃。

电子分子光谱 一般说来,分子的吸收或发射光谱要包括振动和转动量子数的改变,也会包括电子量子数的改变的。这种分子光谱是复杂的,难于解释。通过分子光谱的分析已经积累了许多有关双原子分子和简单多原子分子性质的资料。详细方法见于一些讨论分子光谱的书中^[5]。

图 VII-4 示出一氧化碳能级图的一部分。这些能级是通过分子发射吸收谱线中谱线频率的分析得到的。

图中取最低电子态时电子能量曲线的极小点为能量标度的参考点。

图中左下角的 13 个能级表示最低电子态时的头 13 个振动态 ($v=0$ 到 $v=12$)；右方示出了 10 个转动态 (从 $K=0$ 到 $K=9$) (注意能量标度的改变)。

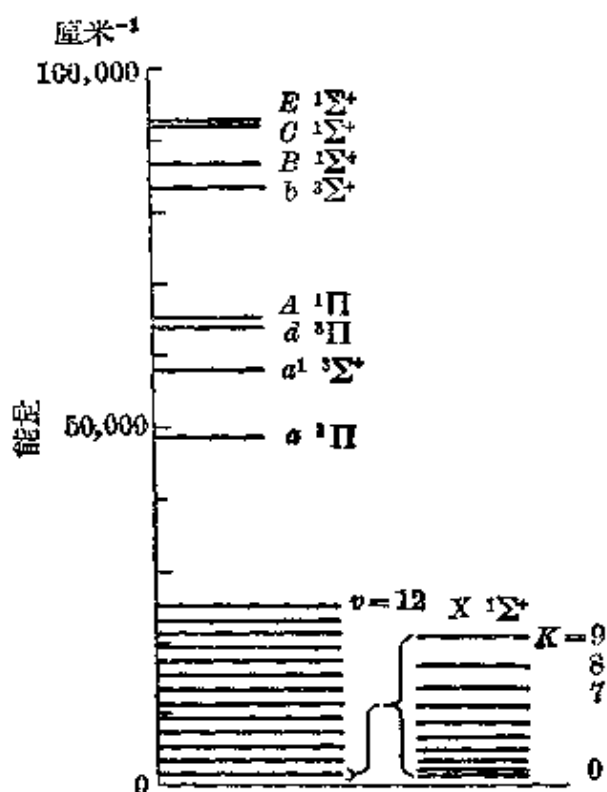


图 VII-4 得自光谱分析的一氧化碳的一些能级。图中示出在最低电子态时的头十三个振动能级以及在最低振动态时的十个转动能级

从 50,000 厘米⁻¹ 左右以上的其他能级表示分子的一些激发电子态。其中每一个电子态都只示出 $v=0$ 和 $K=0$ 的能级。

最低电子态的符号是 $X^1\Sigma^+$ 。通常都用 X 来标志电子基态, 用另一些字母来标志其他状态。左上标 1 表示分子是在单重态, 它没有未配对电子 ($S=0$)。上标 3 则表示有两个未配对电子 (电子自旋量子数 $S=1$)。这一部分项符和原子中的 Russell-Saunders 符号相同。符号 Σ , Π , Δ 等被用来标志电子的总轨道角动量在两

核中心联綫方向上的分量,它們分別相应于如下数值: 0、1、2、…。所以在 $^1\Sigma$ 状态下的分子既无电子的自旋角动量,也无軌道角动量。

联合散射光譜 Raman 和 Krishnan、Landsberg 和 Mandelstam 曾經彼此独立地发现了一种有价值的光譜研究方法。这个方法应用了所謂 Raman 效应,即当光被气体、液体或固体散射时出现了这种效应。这些研究工作者发现,当一定波长的单色光被物质所散射时,一部分散射光有和入射光相同的頻率,但也有一部分散射光的頻率有了改变,或者比入射光的頻率大些,或者小些。由这种效应所产生的譜綫分布称为这个物质的联合散射光譜(Raman 光譜)。已經看出,入射光量子 and 散射光量子的能量差等于散射分子的两个量子态的能量差。例如曾經测得被氯化氫所散射的譜綫要比入射光的推移 2886.0 厘米^{-1} ; 这个推移和紅外区内位于 2885.9 厘米^{-1} 的基本振动光帶中心极其符合。从联合散射光譜的研究已經获得大量的有关分子振动能級和分子对称性的知識^[6]。

参考文献和注

- [1] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [2] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [3] 关于微波譜方法的討論以及前几年中所得結果的綜述見 O. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (“微波波譜学”) (McGraw-Hill Book Co., New York, 1955).
- [4] A. A. Westenberg, J. H. Goldstein, and E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.* **17**, 1319 (1949).
- [5] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Diatomic Molecules* (“分子光譜与分子結構, I. 双原子分子”) (Prentice-Hall, New York, 1939); *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (“多原子分子的紅外与联合散射光譜”) (D. Van Nostrand Co., New York, 1945); E. B. Wilson, Jr., J.-C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations; The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra* (“分子振动; 紅外和联合散射光譜的理論”) (McGraw-Hill Book Co., New York, 1955).
- [6] 見前一脚注所列各书。

附 录 VIII

Boltzmann 分配定律

在討論物质的性质时，常需要知道原子或分子在其各量子态上的分布。附录 IX 中討論的具有永久电偶极矩的气体分子的介电常数理論就是一个例子。这种分配理論是統計力学的課題，在許多有价值参考书中都已加以闡述^[1]，下面将对作为統計力学的基本定理的 Boltzmann 分配定律作一簡要的陈述。

把 Boltzmann 分配定律表为量子形式和經典形式都是很方便和有用的。在有关原子和分子問題的应用中，其量子形式可表述如下：如果体系在绝对温度 T 下与环境建立了平衡而且其每一状态是由一整套量子数所表征，則这个体系的各种量子态的相对几率是与 Boltzmann 因子 $e^{-W_n/kT}$ 成比例。其中 n 表示那組量子数的值， W_n 是这个量子态的能量， k 是 Boltzmann 常数，其值为 1.3804×10^{-16} 尔格-度⁻¹。Boltzmann 常数 k 等于气体常数 R 除以 Avogadro 数；它就是单一个分子的气体常数。

我們看到，当 W_n 等于 kT 时，Boltzmann 因子等于 e^{-1} ，也就是 0.368。所以当两个状态的能量差为 kT 时，則高能状态的几率較低能状态的几率小，差了一个 0.368 的因子。

作为一个例子，我們可以計算氯化氫在 25°C 成立热平衡时的具有轉动量子数 $K=0$ 和 $K=1$ 的分子个数比值。我們可取具有 $K=0$ 的基态 (v 也为零，下面所考虑的其他状态也是如此) 的能量为零；这是因为 Boltzmann 因子的性质允許我們对能量的零点作任意选择。应用分子轉动能的表式 (式 (VII-9))，并取核間距离 1.275 埃，可以算得 $K=1$ 时的能量为 4.20×10^{-15} 尔格。 25°C 时 kT 值是 4.12×10^{-14} 尔格。这两个数值之比是 0.102；因而 $K=1$

时的 Boltzmann 因子为 $e^{-0.102} = 0.905$, 而 $K = 0$ 时的 Boltzmann 因子为 1.000。不过我们必须记得 $K = 1$ 的转动能级包括三个状态, 它们对应于角动量在空间的三种取向, 其量子数 M_K 分别是 $-1, 0$ 和 $+1$ 。因此 $K = 1$ 的三个状态的相对总权重是 $3 \times 0.905 = 2.72$; 对于 $K = 0$ 的状态, 由于它是非简并的 (M_K 只有一个数值 0), 所以权重为 1。

氯化氢的第一振动-转动带的中心位于 3.467 微米 (34670 埃), 相应的波数是 2886 厘米^{-1} 。所以 $v = 1$ 和 $K = 0$ 的第一激发振动能级要比 $v = 0$ 和 $K = 0$ 的基态高 2886 厘米^{-1} 。这两个状态都是非简并的。在室温 25°C 时, 用 Boltzmann 因子计算氯化氢分子在其第一激发振动态和在基态的分子数之比仅为 1×10^{-6} 。必须注意, 因为假定总的振动-转动能高度近似地等于振动能与转动能之和, 而且在同一 K 值的情况下, 在最低振动态时的转动能基本上等于在第一激发振动态时的转动能, 所以上述的 Boltzmann 因子给出 $v = 1$ 和 $v = 0$ 的两个振动能级间在 K 取任何数值时的分子个数比值。

经典力学中的 Boltzmann 分配定律 和在量子力学中一样, 经典力学中的 Boltzmann 分配定律也同样地含有 Boltzmann 因子 $e^{-W/kT}$ 。在经典力学中, 体系的状态要通过坐标和动量来描述, 例如对于单一一个质点, 可用三个坐标 x, y, z 和三个动量 p_x, p_y, p_z ; 后者分别等于质点的质量乘以沿 x, y, z 三个方向的分速度。质点的坐标在 x 到 $x+dx, y$ 到 $y+dy, z$ 到 $z+dz$ 的范围内, 同时动量在 p_x 到 p_x+dp_x, p_y 到 p_y+dp_y, p_z 到 p_z+dp_z 的范围内的几率正比于

$$e^{-W/kT} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

假如能量可表为两项之和, 其中一项仅与坐标有关(位能), 另一项与动量有关(动能), 则 Boltzmann 因子可分裂为两个指数项的乘积, 其中一项只与坐标有关, 另一项只与动量有关, 此时 Boltzmann 分配定律就可分成坐标部分和动量部分来分别加以讨论。

例如就位能 $V(x, y, z)$ 所描述的力場中的一个质点來說，它的总能量等于位能及其动能 $(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$ 之和，其中 m 是质点的质量。这个质点的动量在 p_x 到 $p_x + dp_x$, p_y 到 $p_y + dp_y$, p_z 到 $p_z + dp_z$ 的范圍內的几率正比于 $e^{-m(v^2)/2kT} dp_x dp_y dp_z$ 。这里动能 $(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$ 被代之以数值相等的 $mv^2/2$ (v 是质点的速度)。在动量空間內对整个球壳进行积分即得出速度介于 v 到 $v + dv$ 之間的几率正比于 $e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$ 。

这个表达式就是 Maxwell 速度分配定律。

参考文献和注

- [1] J. Mayer and M. Mayer, *Statistical Mechanics* (“統計力学”) (John Wiley, and Sons, New York, 1944); R. O. Tolman, *Principles of Statistical Mechanics* (“統計力学原理”) (Oxford University Press, 1938); R. H. Fowler, *Statistical Mechanics*, (“統計力学”) (Cambridge University Press, 1936); T. L. Hill, *Statistical Mechanics* (“統計力学”) (McGraw-Hill Book Co., New York, 1956).

附 录 IX

原子、离子和分子的电极化率和电偶极矩

研究物质的电性已經得到大量有关分子结构的知識。物质在电场中,发生结构变化的现象称为电极化。一般說来,这种结构的变化包括电子相对于邻近原子核的运动以及核与核彼此之间的相对运动。理論处理已經发展到能把观测到的极化和組成物质的原子、离子或分子的性质联系起来。

电极化和介电常数 气体、液体或立方晶体(这里仅限于立方晶体是因为属于其他晶系的晶体将因各向异性而使討論复杂化)在外加电场 E 的影响之下,組成这个物质的带正电荷和带负电荷的质点将发生某些相对运动,因而产生誘导平均电矩。設单位体积内誘导平均电矩为 P 。电矩的定义是电荷和正负电荷間距离的乘积,例如,电荷为 $+e$ 和 $-e$ 、相距为 d 的一对离子的电矩是 de 。在电磁理論中,电感应 D 被定义为

$$D = E + 4\pi P \quad (\text{IX-1})$$

介电常数 ϵ 則被定义为

$$\epsilon = \frac{D}{E} = 1 + \frac{4\pi P}{E} \quad (\text{IX-2})$$

取填满物质的电容器和空电容器,測定这两个电容器的比值,即可定出这个物质的介电常数。測量用的电学装置包括把待測电容和已校正过的可变电容并联入調諧共振电路中,測量时調整可变电容使保持共振頻率為常数,这要求两个电容之和为常数^[1]。

讓我們先来考虑气体的介电常数。我們假定分子間相距极远,因而它們能对极化各自独立地作出貢獻,再假定电场 E 在每一个分子中所誘导的电偶极矩为 αE 。 α 称为分子的电极化率。单

单位体积内气体的克分子数是密度 ρ 除以分子量 M ，把它乘以 Avogadro 数 N 就得单位体积内的分子个数。所以气体的极化（即单位体积内的诱导偶极矩）是由下式给出：

$$P = N \frac{\rho}{M} \alpha E \quad (\text{IX-3})$$

把它和方程 (IX-2) 相结合，得出：

$$(\epsilon - 1) \frac{M}{\rho} = 4\pi N \alpha \quad (\text{IX-4})$$

此式不适用于液体和固体，仅能适用于介电常数极为接近于 1 的物质（例如气体）。对于其他物质，必须用另一方程，这里要考虑邻近分子的诱导偶极对被极化分子的影响。在极化了的介质中，每一分子都受到它所在区域内的电场即所谓局部电场的作用。对于许多物质，局部电场可以满意地用 1850 年 Clausius-Mossotti 所导出的公式来表示。每一分子被认为占有一球形空腔，空腔外的物质在外加电场中发生极化。简单计算表明，正负电荷的位移（相应于极化 P ）在空腔内所产生的电场为 $(4\pi/3)P$ ，把它加到外加电场 E 上，即得如下的局部电场：

$$E_{\text{局}} = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (\text{IX-5})$$

因此，单位体积内的极化可由下式表示：

$$P = N \frac{\rho}{M} \alpha E_{\text{局}} = N \rho \frac{\alpha}{M} \left(E + \frac{4\pi}{3} P \right) \quad (\text{IX-6})$$

将此式和介电常数的定义（式 (IX-2)）相结合，即得：

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (\text{IX-7})$$

这个方程称为 Lorenz-Lorentz 方程，它是他们在 1880 年把 Clausius-Mossotti 的局部电场公式和分子极化的概念结合起来而导出的。

电磁波（例如可见光）和物质间的主要相互作用是波的电场和物质的电荷之间的相互作用。物质的介电常数决定这种相互作用

的大小。事实上，它是等于折射率 n 的平方：

$$\varepsilon = n^2 \quad (\text{IX-8})$$

在电磁波的电场中，介质极化的大小与频率有关；例如当频率极低或等于零（即静电场）时，水的介电常数是 81，但对可见光则降为 1.78。这种相差的理由是：在静电场或频率极低的电磁波场中，具有永久电偶极矩的水分子将能对电场取向，从而大大地加强了液体的极化；但在可见光的高频率电场中分子的取向不可能实现，因而对介电常数有贡献的只是电子极化。下节要详细讨论分子永久电偶极的取向对介电常数的贡献。

用折射率所表示的 Loreng-Lorentz 方程是：

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M^{**}}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (\text{IX-9})$$

这里 R 称为克分子折射度。

电子极化率 置一个原子于电场中，电场的静电力对核的作用和对电子的作用在方向上是相反的，因而原子的电荷分布将有某种程度的改变。原子内诱导出来的偶极矩如下：

$$\mu = \alpha E \quad (\text{IX-10})$$

极化率 α 的量纲是体积。金属球体的极化率等于球的体积，因而我们可以预测原子和离子的极化率大致等于它们的体积。精密的量子力学计算导出，基态氢原子的极化率是 $4.5\alpha_0^3$ ，这与半径等于 Bohr 轨道半径 a_0 的球的体积 ($4.19\alpha_0^3$) 十分接近。

介电常数的 Debye 方程 具有永久电矩 μ_0 的气体分子，其介电常数的 Debye 方程是

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} \frac{4\pi N}{3} \left(\frac{\mu_0^2}{3kT} + \alpha \right) \quad (\text{IX-11})$$

此式可由 (IX-4) 式导出，即在这极化表示式中列入由永久偶极矩 μ_0 在场向上择优取向的贡献。设偶极矩向量和场向间的极角为 θ ，则偶极矩在场向上的分量为 $\mu_0 \cos\theta$ ，其相互作用能为 $-\mu_0 E \cos\theta$ 。按 Boltzmann 原理，在体积元 $\sin\theta d\theta d\phi$ (用极坐标)

* 原书误为“介电常数”，已改正——译者注。

** 原书式中多一个 W ，已删去——译者注。

内取向的相对几率是 $e^{\mu_0 E \cos \theta / kT} \sin \theta d\theta d\phi$ 。由此得偶极矩分量的平均值如下：

$$\bar{\mu} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mu_0 \cos \theta e^{\mu_0 E \cos \theta / kT} \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\mu_0 E \cos \theta / kT} \sin \theta d\theta d\phi} \quad (\text{IX-12})$$

(分母上的积分将使几率归一化)。如果将指数函数展开,并保留不等于零的第一项,则上式积分就很容易计算出来:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_0^2 E}{kT} \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi}{4\pi} \quad (\text{IX-13})$$

这里的积分(连同除数 4π)恰好是 $\cos^2 \theta$ 在整个球面上的平均值,其数值为 $\frac{1}{3}$ 。(在量子力学中, $M_J^2 / J(J+1)$ 的平均值也是 $1/3$, 其中 $M_J = J, J-1, \dots, -J$, J 是整数或半整数。)所以我们得到 $\bar{\mu} = \mu_0^2 E / 3kT$ 。这个表示了分子永久偶极矩的贡献的方程就是 (IX-11) 式中右端的第一项。它的第二项, α , 包括了分子中的电子极化率以及所谓原子极化,后者是由电场所引起的核的微小的相对位移。第二项与温度无关。

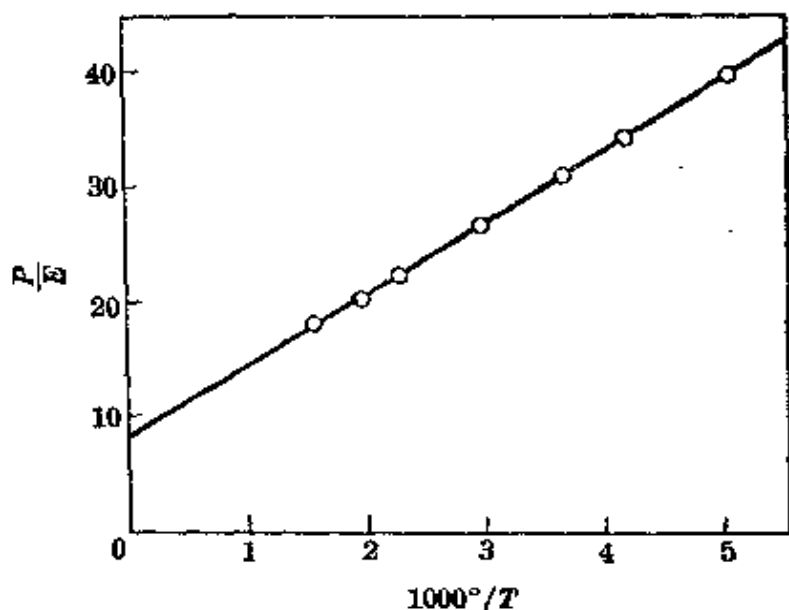


图 IX-1 氯化氢气体的极化度 P 和场强 E 的比值与绝对温度的倒数之间的函数关系。这条线的斜率可以用来计算分子的永久电偶极矩,它的截距则等于分子的与温度无关的电极化率

例如当密度保持与 0°C 和 1 大气压条件下的密度同值时, 氯化氢的介电常数将从 200°K 时的 1.0055 降到 500°K 时的 1.0025。取其极化值 P (正比于 $\epsilon - 1$) 对 $1/T$ 作图, 得图 IX-1。从斜率得出 μ_0 为 1.03D, 正如第三章中所给出的那样。(单位 D 称为德拜, 等于 1×10^{-18} 静电库伦-厘米。) 把这条直线外推到 P 轴上, 截距就等于与温度无关的极化率值。

已经出版了气体和溶质分子的详尽的偶极数值表^[2]。近年来, 曾用微波光谱和分子射线技术测定了一些偶极矩的精确值。

参考文献和注

[1] 关于实验方法的讨论以及更为详细的理论探讨见 O. P. Smyth, *Dielectric Constant and Molecular Structure* (“介电常数与分子结构”) (McGraw-Hill Book Co., New York, 1955); or J. W. Smith, *Electric Dipole Moments* (“电偶极矩”) (Butterworths, London, 1955). 详细的理论处理参阅 J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (“电极化率与磁极化率的理论”) (Oxford University Press, 1932).

[2] L. G. Wesson, *Tables of Electric Dipole Moments* (“电偶极矩数值表”) (The Technology Press, Mass. Inst. Tech., 1948).

附录 X

物质的磁性

物质和磁場間相互作用的主要类型分別称为抗磁性、順磁性、鉄磁性、反鉄磁性和鉄酸盐磁性。它們在提供物质电子結構的知識方面起过一定的作用，特別在象第五章和十一章的討論中更是这样。

抗磁性 Faraday 发现，大多数物质置于磁場中时会产生与磁場方向相反的磁矩。这类物质称为抗磁性的。（如果产生的磁矩和磁場同向，則称为順磁性的。）^[1]

抗磁性物质的样品在不均匀磁場中所受的作用力是倾向于把它从强磁場区域推开的。这个力与物质的抗磁磁化率成正比，后者被定义为誘导磁矩 μ 和場强 H 的比值：

$$\mu = \chi H \quad (\text{X-1})$$

測定磁化率的常用方法就是把这个作用力^[2]測定出来。

讓我們考虑一个金属絲的圓环。如果在垂直于环的平面的方向加上磁場，則金属絲內将感应出电流。相应于这个电流就有一磁場，正象取向与原来磁場相反的磁偶极的磁場一样(Lenz 定律)。

外加磁場对原子或单原子离子的影响是造成电子获得附加的轉动，轉动軸平行于磁場方向而且通过原子核。这种轉动称为 Larmor 进动，其角速度为 $eH/2mc$ 。对于以圓柱体半徑 ρ 繞場軸轉动而角速度为 $eH/2mc$ 的电子，其角动量为 $eH\rho^2/2c$ ，磁矩和角动量的比值是 $-e/2mc$ ，因而这个电子的磁矩等于 $-e^2\rho^2H/4mc^2$ 。所以克分子抗磁磁化率是

$$\chi_{\text{克分子}} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_i \rho_i^2 \quad (\text{X-2})$$

其中 $\overline{\rho_i^2}$ 是第 i 个电子的 ρ^2 的平均值, \sum_i 表示对原子内所有电子求和。对于球形对称的原子, $\rho^2 = x^2 + y^2$ 和 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ (其中 r 是电子离核的距离), 因而 $\rho^2 = \frac{2}{3} r^2$, 上式就可改写成

$$\chi_{\text{克分子}} = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (\text{X-3})$$

惰性气体抗磁磁化率的观测值相应于合理的 $\sum \overline{r^2}$ 值。对多原子分子来说, 要想用结构特征来解释其抗磁磁化率, 一般是不够确切的, 因而它们的磁性在结构化学中似乎没有什么价值。

某些抗磁性晶体(例如石墨、铋、萘和其他芳族物质)的抗磁磁化率表现明显的各向异性。苯衍生物的晶体的克分子抗磁磁化率当磁场垂直于苯环平面时, 观测值为 -54×10^{-6} ; 而当磁场平行于平面时则为 -37×10^{-6} 。这种分子各向异性对决定芳香分子的平面在晶体中的取向有一些用处^[3]。

抗磁磁化率(以每克或每克分子为准的)一般与温度无关。

顺磁性 所谓顺磁性习惯上限于这样一类物质, 它在通常强度的磁场中沿场的方向所产生的磁矩是与场强成正比的(这样就排除了铁磁性物质在外)。大多数顺磁性物质的磁化率比常见的抗磁磁化率大到百倍或千倍, 而且符号相反(以每克磁化率比较, 前者数量级在 $+10^{-4}$ 或 10^{-3} , 后者约为 -1×10^{-6})。当然, 顺磁质的总磁化率中也包含着抗磁磁化率的贡献。

1895年 Pierre Curie 证明了顺磁磁化率强烈地与温度有关, 对于许多物质来说, 顺磁磁化率是和绝对温度成反比。下列方程:

$$\chi_{\text{克分子}} = \frac{C_{\text{克分子}}}{T} + D \quad (\text{X-4})$$

称为 Curie 定律, 常数 $C_{\text{克分子}}$ 称为克分子 Curie 常数。 D 表示抗磁性的贡献(注意: D 为负值)。

1854年 Weber 把顺磁性归因于由物质内部的微型永久磁子在磁场中的取向(抗磁性则如上节所述的归因于感应电流)。1895年 Paul Langevin 应用 Boltzman 原理给出了它的定量处理。这

个理论和电偶极取向的理论相同,从这个理论导出

$$C_{\text{克分子}} = \frac{N\mu^2}{3k} \quad (\text{X-5})$$

其中 μ 是每个原子或分子的磁偶极矩。

Bohr 磁子等于 0.927×10^{-20} 尔格高斯⁻¹。所以磁矩 μ 和克分子 Curie 常数间的关系是

$$\mu(\text{以 Bohr 磁子为单位}) = 2.824 C_{\text{克分子}}^{1/2} \quad (\text{X-6})$$

Curie 方程适用于气体、溶液以及某些晶体。对于其他晶体,要用更一般的所谓 Weiss 方程(1907 年由 Weiss 导出的)。Weiss 假定使偶极取向的局部磁场等于外加磁场加上与磁体积极化 M 成正比的附加磁场:

$$H_{\text{局部}} = H + aM \quad (\text{X-7})$$

应用 Boltzmann 分配定律可导出方程式

$$M = \frac{N\rho\mu^2}{3kTW} (H + aM) \quad (\text{X-8})$$

其中 ρ 是密度, W 是分子量。克分子磁化率定义为

$$\chi_{\text{克分子}} = WM/\rho H \quad (\text{X-9})$$

由这些式子可导出 Weiss 方程:

$$\chi_{\text{克分子}} = C_{\text{克分子}}/(T - \Theta) \quad (\text{X-10})$$

其中 Θ 称 Curie 温度,它由下式给出:

$$\Theta = N\rho\mu^2 a/3kW \quad (\text{X-11})$$

$C_{\text{克分子}}$ 则由(X-5)式给出。

如果 Weiss 方程是正确的,则在 $1/\chi_{\text{克分子}}$ 对 T 的图中,各点应该落在一条直线上。图 X-1 示出三种钴(II)盐的测量结果。可以看出除了极低温度以外,都是直的。它们的斜率是 Curie 常数的倒数,因而在这三种物质中钴(II)原子具有相同的磁矩。

铁磁性 铁磁性物质在弱磁场中就可取得巨大的磁性极化,随着场强的增加,磁性极化将趋向一个常数(饱和值)。它们中有很多(其中包括铜和磁铁矿 Fe_3O_4)能在磁场移开以后把磁性保留下来。这些物质含有一些直径约为 0.01 毫米而原子矩相互平

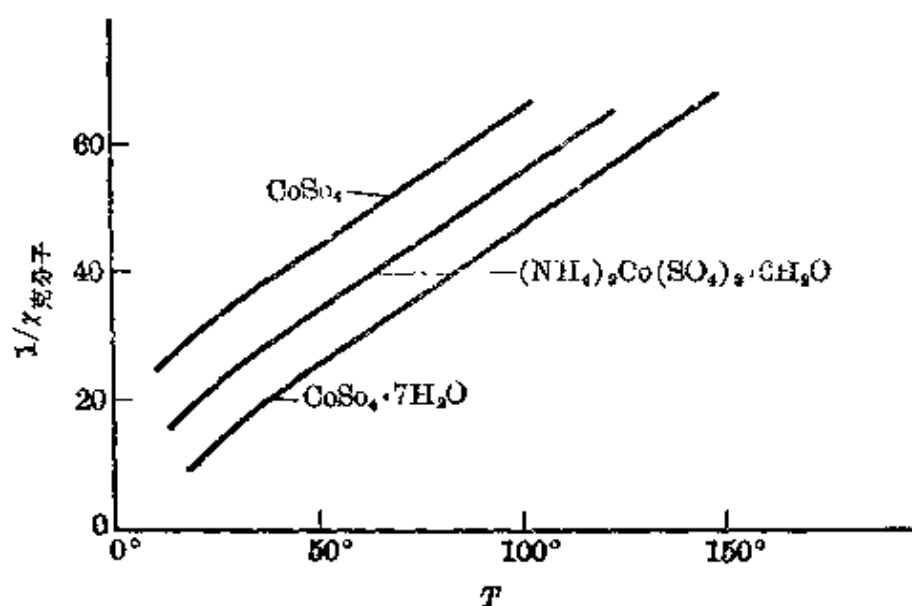


图 X-1 曲线表明钴(II)化合物的克分子磁化率的倒数与绝对温度的函数关系

行的磁畴。在无外场的情况下,各个磁畴的磁矩有不同的取向(在铁中是沿立方体棱边取向,在镍中则是沿立方体对角线取向)。当加上外磁场时,磁畴的原子矩另行取向。对纯铁的单晶体来说,如果沿立方体棱边加上场强为 20 奥左右的磁场,则到达饱和值(每个原子的磁矩为 2.2 磁子)。如果沿立方体面对角线加上场强为 20 奥的磁场,则饱和矩只有 $2.2/\sqrt{2}$; 到场强增加到 400 奥左右时,它才增到 2.2 (这个时候磁畴朝面对角线方向取向)。

铁磁性物质的低温饱和磁矩代表原子磁矩在场的方向上的最大分量;例如仅对自旋而言,磁矩是 $2S$ 个 Bohr 磁子,而从顺磁磁化率所获得的磁矩是 $2\sqrt{S(S+1)}$ 。

在高温时,热振动使原子矩的取向受到一些破坏,因而到铁磁性 Curie 温度时物质变为顺磁性。镍、钨和铂的顺磁磁化率示于图 X-2 中。象由图上直线斜率所给出的那样,这三种物质的磁矩接近于在镍的铁磁性范围内 (680°K 以下) 从镍的饱和矩所作的预测值(第十一章)。钨和铂不是铁磁质。

在铁磁性金属内局部场的性质可能是如 Zener⁽⁴⁾ 所提出的那样,也就是可看成是包括了原子内电子的未配对自旋和在金属原子间形成单电子键的一些电子未配对自旋之间的相互作用。

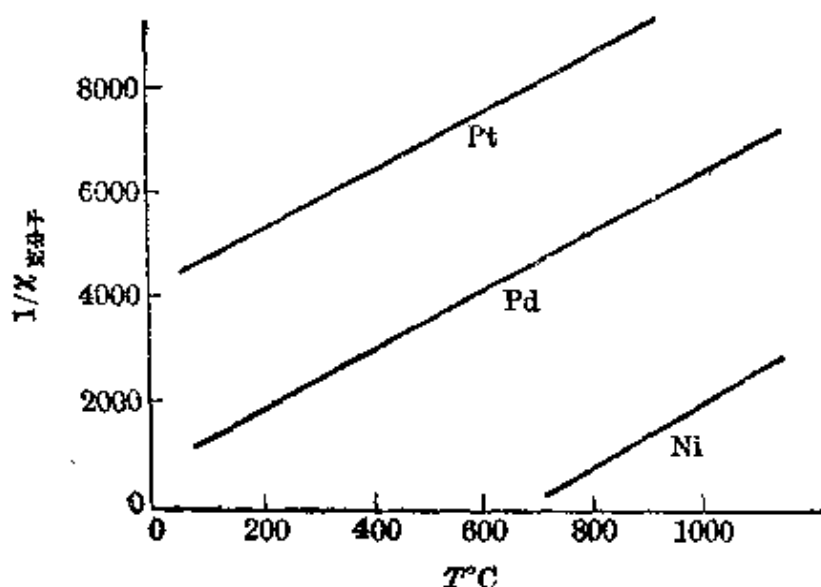


图 X-2 曲线表示镍、钯和铂的克分子顺磁磁化率的倒数和绝对温度的函数关系

反铁磁性 反铁磁性物质是具有一种特性温度的顺磁性物质，在这个温度上磁化率表现出明显的极大。这个温度称为反铁磁性的转换温度或 Néel 温度（因为 Néel 首先对这个现象加以讨论⁽⁵⁾）。高于 Néel 温度时，磁化率和温度的关系符合 Weiss 方程（方程(X-10)），不过，Curie 温度 Θ 的数值是负的。低于 Néel 温度时，磁化率随温度的降低逐渐下降到零。

所有这些性质都可用以下的假定（由 Néel 首先提出）来解释，即相邻原子的磁矩通过共振积分相互联系，使得最大稳定性相当于磁矩的交替取向 $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\dots$ ，而不象在铁磁物质中那样的平行取向 $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\dots$ 。这种相互作用能使 Curie 温度取得负值而非正值；而且在低温时，这种相互作用能变得协调起来，使几乎所有的原子磁矩保持有规则的反平行排列，而磁化率迅速降低到零。

应用中子衍射法可能测定反铁磁性晶体中正自旋和负自旋的排列；它们和中子磁矩的相互作用使它们对中子表现出不同的散射能力。例如在具有金红石结构（图 3-2）的 MnF_2 中，在共有棱边的一串八面体上的锰原子有某一种的取向，在相邻串上的锰原子则有相反的取向。它的 Néel 转换温度是 72°K ，Curie 温度 Θ 是 -113° 。

铁酸盐磁性 铁酸盐磁性物质^[6]是这样一类物质，其中各原子磁矩间的相互作用使它们取得象在反铁磁性物质中那样的反平行取向的排列，但是在两个方向上的总矩并不相等，所以总矩不等于零。这样铁酸盐磁性物质的一些性质和铁磁性的定性地相类似：它们具有 Curie 转换温度，高于这个温度时物质是顺磁性的，低于这个温度时则呈铁磁性。不过它在顺磁区域内所表现的总磁矩是远远大于在铁磁区域内所表现的饱和矩。

例如磁铁矿这个第一个被发现的铁磁性物质，实际上是铁酸盐磁性物质。这个晶体的组成是 Fe_3O_4 ，其中 8 个铁原子占据单位立方体的一组等效位置，其他 16 个铁原子占据另一组位置。温度在 Curie 温度以上时其顺磁磁化率的观测值适合于从弱配位络合物中所找出的磁矩值，即铁(II)为 5.2，铁(III)为 5.9 (表 5-2 和表 5-3)。一个铁(II)矩和两个铁(III)的最大分量之和是 14 个 Bohr 磁子(仅计及自旋矩)。但是观测到的铁磁性的饱和矩仅为每 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 4.2$ Bohr 磁子。Néel 把这个事实解释成是 8 个 Fe(II) 矩和 8 个 Fe(III) 矩作平行的排列，其他 8 个 Fe(III) 则有反平行的取向。铁(II)被锰(II)所置换后的 MnFe_2O_4 的饱和矩为每 $\text{MnFe}_2\text{O}_4 \cdot 5.0$ Bohr 磁子； NiFe_2O_4 的饱和矩为每 $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \cdot 2.2$ Bohr 磁子；这些都是铁酸盐磁体中铁(II)矩和铁(III)矩相抵消时的预测值。这类取代的磁铁矿(尖晶石)，特别是铁(II)被一些锌、锰或镍所取代后的磁铁矿，在磁带和其他应用中有重大的实用价值。它们被称为铁氧体^[7]。

参考文献和注

[1] 通常存在这样一种误解，那就是顺磁质的棒在均匀磁场中将取平行于场的力线的方向，而抗磁质的棒则取垂直于力线的方向。事实上不管棒是顺磁质还是抗磁质，在均匀磁场中总是取平行于力线的方向的。

[2] 这些方法的叙述见下一脚注中所列的参考书。

[3] 芳香分子的抗磁性曾由下列作者讨论过，见 L. Pauling, *J. Chem. Phys.*

* 原书为 Fe_2O_3 ，疑为 Fe_3O_4 ，已改——译者注。

4, 678 (1936); K. Lonsdale, *Proc. Roy. Soc. London* **A159**, 149 (1937); *J. Chem. Soc.* **1938**, 364; F. London, *Compt. rend.* **205**, 28 (1937); *J. phys. radium* **8**, 397 (1937).

[4] O. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951); L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **39**, 551 (1953).

[5] L. Néel, *Ann. phys.* **18**, 5 (1932); **5**, 232 (1936).

[6] L. Néel, *Ann. phys.* **3**, 137 (1948).

[7] 关于物质磁性的参考书有 C. Kittel, *Solid State Physics* (“固体物理”) (John Wiley and Sons, New York, 1956); P. W. Selwood, *Magnetochemistry* (“磁化学”) (Interscience Publishers, New York, 1956).

附 录 XI

氢卤酸的强度

氢氟酸中含有电负性最强的元素，因而可能认为它应该是氢卤酸中最强的酸。但事实上氢氟酸的电离常数仅为 6.7×10^{-4} ，而其他氢卤酸的电离常数都大于 1。

在水溶液中，酸的强度决定于水合离子和未解离分子的自由能之差。这里每一项自由能都受卤素原子的电负性的影响；问题的分析表明，氢氟酸较其他氢卤酸为弱是不无理由的^[1]。

表 XI-1 的第二行给出在单位活度的水溶液中从 $H_2(g)$ 和 $X_2(g)$ 生成氢离子 H^+ 和卤素离子 X^- 的生成自由能，这些数值是将 Latimer 的数据^[2] 加上从卤素单质的标准态到气态的校正而得的。

可以预期，水溶液中卤素负离子（加上氢离子）的生成自由能和原子的电负性之间有简单的相依关系。这种关系是直线型的（图 XI-1），可表成如下式：

$$\Delta F^\circ = -34.7(x-2.1) \text{ 千卡/克分子} \quad (\text{XI-1})$$

表 XI-1 25°C 水溶液中氢离子加卤素离子和
卤化氢分子的标准生成自由能

	$\Delta F^\circ (H^+ + X^-)$	$\Delta F^\circ (HX)$
氟 化 氢	-66.08 千卡/克分子	-70.41 千卡/克分子
氯 化 氢	-31.35	-22.8
溴 化 氢	-24.95	-13.1
碘 化 氢	-14.67	- 2.0

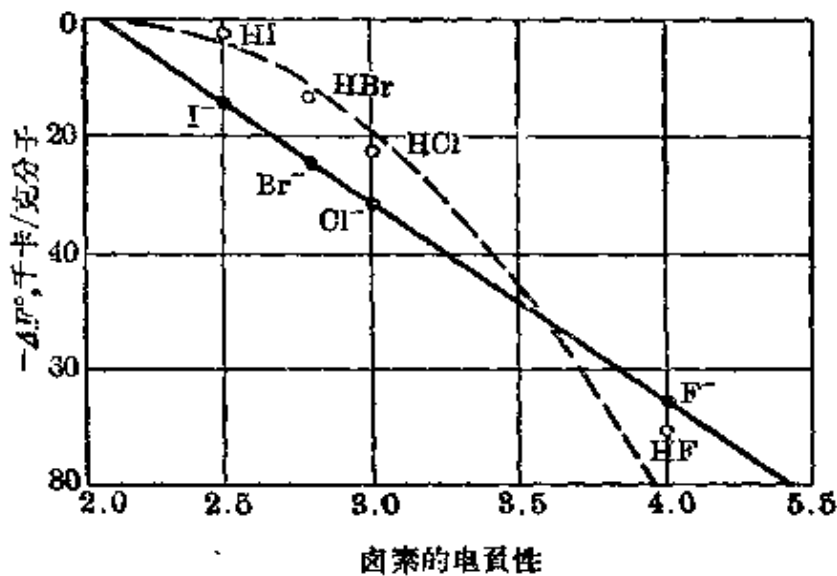


图 XI-1 从气态氢和卤素分子生成水溶液中的卤化氢分子(空心圈)和氢离子加卤素离子(实心圈)时的标准自由能变化

表的第三行给出水溶液中 HF、HCl、HBr 和 HI 等卤化氢分子的生成自由能。其中只有氟化氢的是实验值^[2]；其他三个卤化氢的数据是引用气态分子的生成自由能再加上气体分子的溶解自由能的校正估计值。这些校正项——氯化氢、溴化氢和碘化氢溶解于水形成未电离分子的溶解自由能似乎都非常接近于零。磷化氢的标准溶解自由能是 2.6 千卡/克分子，硫化氢的是 1.4 千卡/克分子；从这些数值外推到氯化氢，只能得出接近于零的数值。同样，砷化氢和硒化氢的溶解自由能分别是 2.8 和 1.4 千卡/克分子，这也指出溴化氢的外推值是零。锑化氢的数值和砷化氢的相同(2.8)，因而我们预测碘化氢的也是零。

可以看出，碘化氢、溴化氢和氯化氢的数值均位于相应离子的数值之上，但氟化氢的却位于其离子值之下。这表示水溶液中较重的卤化物是离子比未解离的分子稳定，但氟化氢却是离子较不稳定。

未解离分子的自由能数据可用下述的二次方程来近似地概括起来：

$$\Delta F^\circ = -23(x-2.1)^2 \text{ 千卡/克分子} \quad (\text{XI-2})$$

从电负性 x 中所减去的那个 2.1 是氢的电负性值。这个式与

第三章中的式(3-12)相同,它表示所预期的卤化氢的生成自由能和卤素原子的电负性间的相互关系。

这样就可能理解为什么氢氟酸较其他氢卤酸为弱。卤化物离子的稳定能是卤素和氢的电负性之差的线性函数;随着这个差值的增加,离子变得愈为稳定。所以水溶液中的氟离子和氟离子的生成自由能几乎是氟离子和氟离子的两倍。另一方面,卤化氢分子的生成自由能却近似地是卤素和氢的电负性之差的二次函数,当这个差值较小时,分子的生成自由能很小,但随着差值的增加,生成自由能将迅速增大。我们可以预料到未解离氟化氢的标准生成自由能应该是氯化氢的四倍,事实上是大于三倍。因此,在氯化氢和氟化氢之间,离子和未解离分子的相对稳定性恰好相反。在氯化氢中由部分离子性给予未解离分子的稳定性小于由卤素离子的电子亲合力、水化热等赋予这个离子的稳定性;在氟化氢中,情形正好相反,未解离的氟化氢分子受到部分离子性所给予的稳定作用远大于氟离子因电子亲合力等等所获得的稳定性。

利用方程 $\Delta F^\circ = -RT \ln K$ 可以从表中的数据算出卤化氢的平衡常数。已解离分子的标准溶解自由能只是估计值,所以计算值有些不确定。按照这个方法算出来的平衡常数值是 HCl 为 2×10^6 , HBr 为 5×10^8 和 HI 为 2×10^9 。所以这些酸都是很强的酸。

HF、HCl、HBr 和 HI 的酸度依次迅速增加,并不值得惊异;在 H_2O 、 H_2S 、 H_2Se 和 H_2Te 的序列中也观察到同样的情形。如果把水的活度当作等于它的重量克分子浓度,则其第一解离常数为 2×10^{-16} 。 H_2S 、 H_2Se 和 H_2Te 的第一解离常数分别是 1.1×10^{-7} 、 1.7×10^{-4} 和 2.3×10^{-3} 。这四个非常弱的酸的第一解离常数前后相差 10^{13} 倍。同样,四个卤化氢也会有 10^{13} 倍的差距,也就是碘化氢的强度约为氟化氢的 10^{13} 倍。在每一序列中的其他各酸,情况也应该是相类似的。

因此,对于氢原子和电负性最强的氟和氧原子之间的键来说,由键的部分离子性所给出的共价键的稳定能非常之大,因而能够

克服这些原子形成阴离子的倾向，而使氟化氢和水成为同族氢化物中最弱的酸。

参考文献和注

[1] L. Pauling, *J. Chem. Ed.* **33**, 16 (1956). McCoubrey 也对这个问题进行过相似的讨论, 见 J. C. McCoubrey, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 743 (1955).

[2] W. M. Latimer, *Oxidation Potentials* (“氧化电位”), 第二版 (Prentice Hall, Inc., New York, [1952]).

附录 XII

键能和键离解能

在本书的第三章及其他各章中曾多次用到键能值。这些数值是用如下的方法订定的，在能够用单一价键结构来满意地描述的分子中，所有各键的键能之和等于从其基态原子形成这样一个分子时的生成热函。例如，O—H 键的键能 110 千卡/克分子等于从 $2\text{H}(\text{g})$ 和 $\text{O}(\text{g})$ 形成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的生成热函的一半。

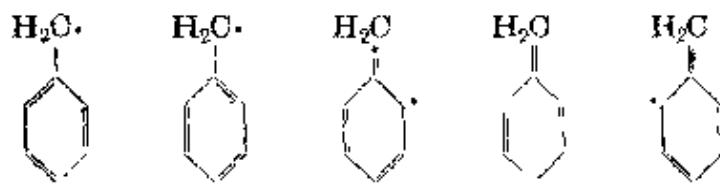
另一个很值得重视的物理量是键离解能^[1]。分子中某一个键的键离解能是指仅仅破裂这个键(即把分子分裂为原来为这个键所连接的两个部分)时所需的能量。

双原子分子的键能和键离解能是一致的，但对多原子分子来说，两者间就有差异。例如水分子中 O—H 键的键离解能(把 H_2O 分裂成 $\text{H} + \text{OH}$ 所需的能量)是 119.9 千卡/克分子，而 OH 基中 O—H 键的键离解能是 101.2 千卡/克分子。它们的平均值 110.6 千卡/克分子就是 O—H 的键能。

H_2O 中和 OH 中 O—H 键的键离解能之差可认为是氧原子的基态 3P 的稳定能。当水分子中一个 O—H 键被断裂时，除了产生一个氢原子外，还有一个结构为 $:\ddot{\text{O}}-\text{H}$ 的 OH 基。这个自由基的氧原子上有一个未配对的电子，它仅与电子对相互作用。但当破裂第二个 O—H 键时，则产生具有两个未配对电子而构型为 $1s^2 2s^2 2p^4$ 的氧原子。相应于这个构型有三个 Russell-Saunders 状态： 1S ， 1D_1 和 3P 。由于两个奇电子的共振能(Hund 第一规则)，基态 3P 具有显著的稳定性；稳定能曾经估计为 17.1 千卡/克分子^[2]。所以 OH 离解后所给出的氧原子不是在最稳定的 3P 态而在它的价键态，因而它的键离解能应当是 118.3 千卡/克分子，这

基本上等于 H_2O 中第一个 $\text{O}-\text{H}$ 键的键离解能。

键离解能和键能之差在许多情况下都归因于这种效应，那就是具有较高多重度的 Russell-Saunders 原子态的共振稳定作用。此外，在许多情况下，介于两个或更多个结构之间的共振能也会有重要贡献。例如，甲烷、乙烷和其他烷烃的 $\text{C}-\text{H}$ 键离解能约为 101 千卡/克分子，但 Szwarc 从热裂速度^[3] 和 Schissler 与 Stevenson 从电子碰撞^[4] 所测得的甲苯的 $\text{C}-\text{H}$ 键解离能仅有 77 千卡/克分子。这个 24 千卡/克分子的差值可归因于苯基的共振稳定作用。苯基是从甲苯的甲基上取去一个氢原子后生成的，它共振于下列几个结构之间：



烯丙基也具有近于相同的共振能 (25 千卡/克分子)^[5]；稳定它的共振能则是由于在结构 $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 和 $\text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}=\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 间的共振。

参考文献和注

- [1] 見 M. Szwarc and M. G. Evans, *J. Chem. Phys.* **18**, 618 (1950) 一文中的討論。
- [2] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **35**, 229 (1949).
- [3] M. Szwarc, *J. Chem. Phys.* **16**, 128 (1948).
- [4] D. O. Schissler and D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **22**, 151 (1954).
- [5] A. H. Schon and M. Szwarc, *Proc. Roy. Soc. London* **A202**, 263 (1950).

[附录 I~XII 由朱平仇譯]

英汉译名对照及索引

Acetaldehyde 乙醛	130	γ -Alloys γ -合金	419
Acetamide hemihydrochloride 乙酰胺半盐酸盐	470	Allyl radical 烯丙基	610
Acetic acid 醋酸	316, 464	Aluminum boride 硼化铝	427
Acetone 丙酮	449	borohydride 硼氢化铝	366
Acetyl chloride 乙酰氯	449	fluoride 氟化铝	63
Acetylene 乙炔	219	Americium 镅	402
Acid strength 酸强度	265, 546	Amesite 镁绿泥石	645
Adenine 腺嘌呤	289, 290, 291, 486	Amides 酰胺	270
hydrochloride hemihydrate 腺嘌呤半水合盐酸盐	291	Amino acids 氨基酸	270, 482
Adipic acid 己二酸	467	4-Amino-2, 6-dichloropyrimidine 4-氨基-2, 6-二氯嘧啶	289
Adjacent-charge rule 邻近电荷 规则	260	Ammonia 氨	463
Alabandite 硫锰矿	433	Ammonia-borane 氨-甲硼烷	116
Albite 钠长石	538	Ammonium azide 叠氮化铵	452
Alcohols 醇类	460	hydrogen difluoride 二氟化氢铵	452
Alkali aluminates 碱金属铝酸盐	546	tribydrogen paraperiodate 仲高碘酸三氢铵	468
atoms 碱金属原子	32	Ammonium ion 铵离子	5, 91
hydride molecules 碱金属氢化 物分子	72	Analcite 方沸石	538
metals 碱金属	91	Anatase 锐钛矿	524, 537, 547, 548
Alkali halogenides, boiling points of 碱金属卤化物的沸点	516	Andalusite 红柱石	534
crystals 碱金属卤化物晶体	508	Aniline 苯胺	269, 282, 471
gas molecules 碱金属卤化物的 气体分子	67, 518	Anion contact 阴离子接触	509
melting points of 碱金属卤化 物的熔点	516	Anorthite 钙长石	538
Alkaline-earth compounds 碱土 金属的化合物	520	Anthracene 蒽	190, 226
metals 碱土金属	91	Antiferromagnetism 反铁磁性	602
Allene 丙二烯	222	Antimony complexes 锑络合物	430
		Argon 氩	120
		Argonite 霞石	535
		Aromatic hydrocarbons 芳烃	225
		Aromatic molecules 芳族分子	189
		orientation of substituents in 芳族分子中取代基的定位	195

resonance in 共振	芳族分子中的共	振	193	頻率原理	26, 27
Atomic arrangement	原子排列		63	Bohr magneton Bohr 磁子	52, 600
Atomic orbitals	原子軌道(函数)		101	Bohr orbit Bohr 軌道	30, 32
overlapping of	原子軌道(函数)	的重迭	101	Bohr theory Bohr 理論	10
Azide ion	叠氮离子		261	Boltzmann distribution law	
Azimuthal quantum number	角量子数		29	Boltzmann 分配定律	590
Azobenzene	偶氮苯		280	Bond, electron-pair 电子对键	17
Balmer series of spectral lines	Balmer 谱线系		25, 28	Bond angles 键角	101, 104, 107, 114, 126
Base strengths	碱强度		275	Bond character 价键性质	94
Benitoite	藍錳矿		548	Bond-dissociation energy 键离解能	73, 609
Bent single bonds	弯曲单键		126	Bond energy 键能	69, 73, 609
Benzaldehyde	苯甲醛		198	values 键能值	74
1:14-Benzbisanthrene	1:14-苯嵌双蔥		227	Bond involving d orbitals 包含 d 軌道的键	137
Benzene	苯	175, 179, 184, 205, 221, 555, 558		Bond number 键数	213
Benzoic acid	苯甲酸		464	Bond orbitals 键軌道(函数)	101
p-Benzoquinone	对苯醌		345	complex 絡合键軌道(函数)	137
Benzyl chloride	苄基氯		276	concentration of 键軌道(函数)的集中	117
Benzylmethylglyoxime	苯基丁二酮二脒		145	Bond order 键級	228
Benzyl radical	苄基		610	Bond strengths 键强度	101
Beryl	綠柱石		537, 548	Bond type 键型	63
Beryllium atom	铍原子		38, 40	change in 键型变异	59
Beryllium borohydride	氢硼化铍		366	magnetic criterion for 键型的磁性判据	137, 151
Bicovalent complexes	双共价絡合物		116	Boranes 硼烷	355
Binnite	淡黝銅矿		437	Borates, complex 复杂硼酸盐	273
Biotite	黑云母		430	Borax 硼砂	274
Biphenyl	联苯	278, 282, 284		Borazole 間硼氮六环	288
Bismuth	铋		599	Boric acid 硼酸	273, 467
Bohr atom	Bohr 原子		29, 563	Born equation Born 方程	497
Bohr frequency principle	Bohr			Born exponent Born 指数	498
				Born-Haber thermochemical cycle	
				Born-Haber 热化学循环	499
				Boron 硼	351, 352
				halogenides 硼卤化物	308
				trimethyl 三甲硼	115, 308

Boron-metal compounds 硼-金属 化合物	425	Carbonium ions 正碳离子	368
Bragg equation Bragg 方程	97	Carbonyl complexes 羰基络合物	321
Braggite 碲镍钨矿	159	Carboxylate ion 羧酸离子	265
Brillouin polyhedra Brillouin 多面体	419	Carboxyl group 羧基	264
Bromine 溴	307	Carboxylic acids 羧酸	464
pentafluoride 五氟化溴	168	Carotenoids 类胡萝卜素	230
trifluoride 三氟化溴	169	Catechol 邻苯二酚	473, 475
5-Bromo-4, 6-diaminopyrimidine 5-溴-4, 6-二氨基嘧啶	290	Celsian 锶长石	537
Bromodiborane 溴乙硼烷	310, 365	Cementite 碳化铁	411, 426
Brookite 板钛矿	524, 530, 537, 546, 548	Cerium 铈	402
"Brown-ring" test "棕色环"试验	337	Cesium aurous auric chloride 氯 化金亚金铯	430
Brucite 水镁石	537, 544	Cesium chloride 氯化铯	67, 508
1, 3-Butadiene 1, 3-丁二烯	222, 278	arrangement 氯化铯排布	511
Butatriene 丁三烯	222	Cesium nitrate 硝酸铯	535
Cadmium 镉	399	Chabazite 菱沸石	537
chloride 氯化镉	247	Chalcopyrite 黄铜矿	433
iodide 碘化镉	239, 247, 530	Chelation 螯合作用	465
Calcite 方解石	535	Chemical bond, definition of 化 学键的定义	3
Calcium carbonate 碳酸钙	535	types of 化学键的类型	3
hexaboride 六硼化钙	354	Chemical thermodynamic proper- ties 化学热力学性质	75
metaborate 偏硼酸钙	273	Chlorate ion 氯酸离子	313
Carbazole 咔唑	289, 471	Chlorine 氯	307
Carbides 碳化物	425	dioxide 二氧化氯	345
Carbonate ion 碳酸离子	272	hydrate 氯的水合物	457, 458
Carbon atom 碳原子	46, 105	molecule 氯分子	65
quadrivalent 四价碳原子	110	Chlorite 绿泥石	545
tetrahedral 四面体构型碳原子	105	Chloroacetylene 氯乙炔	219, 587
Carbon dioxide 二氧化碳	257	Chlorobenzene 氯苯	199, 276
disulfide 二硫化碳	258	1, 2-Chlorobromoethane 1, 2-氯 溴乙烷	123
monosulfide 一硫化碳	257	Chloroethylenes 氯乙烯	276
monoxide 一氧化碳	185, 256, 588	Chloroform 三氯甲烷	449
oxyselenide 氧硒化碳	258	o-Chlorophenol 邻-氯酚	476, 477
oxysulfide 氧硫化碳	258	Circular orbit 圆形轨道	30
suboxidized 二氧化三碳	258	Cis-azobenzene 顺-偶氮苯	280
Carbonic acid 碳酸	271, 316	Clathrate compounds 内包化合物	457

Clausius-Mossotti local field	Clausius-Mossotti 局部电場	594	Covalent bond	共价鍵	4
Clays	粘土	542	directed	定向共价鍵	101
Clinocllore	斜綠泥石	545	formal rules for formation of	形成共价鍵的形式規則	54
Closest packing, of large ions	大离子的最緊密堆积	530	normal	正常的共价鍵	69
of spheres	球体的最緊密堆积	394	with partial ionic character	有部分离子性的共价鍵	69
Cobalt (II), magnetic susceptibility of compounds of	鈷(II)化合物的磁化率	601	Covalent octahedral complexes	八面体型共价絡合物	140
Cobalt complexes	鈷絡合物	326	Covalent radii	共价半徑	212, 214, 217
Cobalt (III) hexammoniate ion	六氨合鈷(III)离子	161	Crystal energy	晶格能	495, 499, 517
Colemanite	硬硼鈣石	274	Crystal radii	晶体中的离子半徑	501, 505
Color	顏色	94	Cubanite	方黃銅矿	429
complementary	补色	94, 95	Cubic body-centered arrangement	立方体心排列	404
of inorganic complexes	无机絡合物的顏色	429	Cubic closest packing	立方最緊密堆积	395
Complex bond orbitals	絡合鍵軌道(函数)	137	Cupric acetate hydrate	水合醋酸銅	429
Conjugated systems	共軛体系	278	Cupric chloride	氯化銅	243
involving triple bonds	包含叁鍵的共軛体系	285	dihydrate	二水合氯化銅	150
Cooperite	硫鉛矿	159	Cupric ion	銅离子	96
Coordinated polyhedra	配位多面体	532	Cuprite	赤銅矿	241
Coordinate link	配价鍵	6	Curie constant	Curie 常数	599
Coordination number	配位数	57	Curie's equation	Curie 方程	599
Copper	銅	405	Cyamelurate ion	氰白尿酸离子	286, 287
acetylacetonate	乙酰丙酮合銅	149	Cyameluric tricyanamide ion	三氨基氰縮氰白尿酸离子	286, 287
benzoylacetonate	苯甲酰丙酮合銅	149	Cyanates	氰酸盐	263
disalicylaldoxime	二水楊醛肟合銅	149	Cyanide complexes	氰基絡合物	324
Copper (II) bis-acetylacetonate	双乙酰丙酮合銅(II)	150	Cyanite	藍晶石	534, 537
dimethylglyoxime	二甲基乙二肟合銅(II)	150	Cyanoacetylene	丙炔腈	285
Corundum	剛玉	527, 537	Cyanogen	氰	285
			Cyanuric triazide	三迭氮化氰尿酸	261, 383
			tricyanamide ion	三氨基氰縮氰尿酸离子	286, 287
			Cyclobutane	环丁烷	212
			Cyclohexene	环己烯	205

Cyclopentadiene 环戊二烯	279	烷	123
Cyclopentadienyl manganese tri-carbonyl 三羰基环戊二烯锰	376	Blackite 地开石	542
nickel nitrosyl 亚硝酸盐环戊二烯镍	376	Dicyclopentadienyl iron 二环戊二烯铁(二茂铁)	370
thallium 环戊二烯铊	376	Dielectric constants 介电常数	447, 448, 593
Cytosine 胞嘧啶	290, 293, 486, 487	Debye equation for 介电常数的 Debye 方程	595
Danburite 赛黄晶	534	Diethylmonobromogold 溴化二乙基金	146
Decaborane 癸硼烷	359, 360	Dihydropentaborane 戊硼烷十一烷	361
Deformation 变形	19	1,8-Dihydroxyanthraquinone 1,8-二羟基蒽醌	480
Diacetylene 丁二炔	285	<i>m</i> -Dihydroxybenzene 间-苯二酚	462
dicarboxylic acid 丁二炔二羧酸	285	<i>p</i> -Dihydroxybenzene 对-苯二酚	459
Diamagnetic anisotropy 抗磁的各向异性现象	599	2,6-Dihydroxybenzoic acid 2,6-二羟基苯甲酸	465
Diamagnetism 抗磁性	598	Diiodoacetylene 二碘乙炔	277
Diaminodurene 二氨基-1,2,4,6-四甲苯	351	Diiododiethyltrisulfide 二碘二乙三硫	124
Diamond 金刚石	232	Di-iron enneacarbonyl 九羰基二铁	431
Di- <i>p</i> -anisyl nitric oxide 二对甲氧苯基氧化氮	345	Diketopiperazine 对二氮陆圆对二酮	249, 251
Diaspore 水铝石	444, 468, 469, 470, 549	Dimethyl beryllium 二甲铍	368
Dibenzenechromium 二苯铬	370	1,1-Dimethyldiborane 1,1-二甲基乙硼烷	365
3,4-5,6-Dibenzophenanthrene 3,4-5,6-二苯并菲	284	Dimethylether-boron trifluoride 二甲醚-三氟化硼	309
Dibenzyl 1,2-二苯乙烷	280	Dimethyloxalate 草酸二甲酯	280
Dibenzylphosphoric acid 二苯基磷酸	313	2,6-Dimethylphenol 2,6-二甲酚	474
Diborane 乙硼烷	356	Dimethyl trisulfide 二甲三硫	124
Dibromacetylene 二溴乙炔	277	<i>p</i> -Dinitrobenzene 对-二硝基苯	264
2,3-Dibromobutane 2,3-二溴丁烷	123	Dinitrogen dioxide 二氧化二氮 tetroxide 四氧化二氮	335, 339
3,6-Dibromo-2,5-dihydroxydiethyl terephthalate 3,6-二溴-2,5-二羟基-对-苯二甲酸二乙酯	481	Diopside 透辉石	548
1,2-Dibromoethane 1,2-二溴乙烷	123	Diphenylacetylene dicobalt hexacarbonyl 六羰基化二苯乙炔合二钴	432
Dichloroacetylene 二氯乙炔	277		
1,2-Dichloroethane 1,2-二氯乙			

1,2-Diphenylethane 1,2-二苯乙烷	201	子的电子结构	24, 38
Diphosphate ion 焦磷酸离子	313	Electron shell 电子层	30, 42
Di-n-propylgold cyanide 氰化二正丙基金	146	Electrostatic bond 静电键	3
Dipyridyl 联吡啶	349	Electrostatic valence rule 静电键规则	535, 545
Di-p-xylylene 双-对-二甲苯	285	Enargite 硫砷铜矿	434
Double-bond character 双键性	301	Energy curves 能量曲线	66
Double-bond radii 双键半径	219	Energy levels, diagrams of 能级图	40, 41, 46, 47
Double repulsion 双重排斥	509	rotational 转动能级	586
Duodecitungstoboric acid 十二硼硼酸	534	vibrational 振动能级	585
Edingtonite 银沸石	537	Enneaborane 壬硼烷	363, 364
Electric dipole moments 电偶极矩	68, 88, 115, 199, 593	Enthalpies of vaporization 气化热函	447
Electric polarizabilities 电极化率	593, 595	Enthalpy change in organic rearrangements 有机分子重排中的热函变化	92
Electron affinity 电子亲合能	86	Enthalpy of hydrogenation 氢化热函	122
of halogen atoms 卤素原子的电子亲合能	500	of monatomic gases 单原子气体的热函	76
Electron configuration of atoms 原子的电子构型	44	Ethane 乙烷	121, 175
Electron-deficient substances 缺电子物质	331, 351	Ethanol 乙醇	461
Electron distribution 电子分布	30	Ethylene 乙烯	126, 128, 175, 219, 221
in completed shells 在满填电子层中的电子分布	119	Ethyl lactate 乳酸乙酯	480
Electronegativity 电负性	58, 79	Exclusion principle 不相容原理	41
and bond length 电负性和键长	217	Feldspar 长石	537
scale 电负性标度	79, 82, 84	Ferric hydroxide 氢氧化铁	430
values 电负性数值	80, 85	Ferrihemoglobin 正铁血红朊	172
Electroneutrality principle 电中性原理	161	Ferrimagnetism 铁酸盐磁性	603
Electroneutrality rule 电中性规则	260	Ferrites 铁氧体	603
Electronic energy curves 电子能量曲线	584	Ferrocene 二茂铁	370
Electronic structure of atoms 原子的电子结构	24, 38	Ferrocyanide ion 亚铁氰离子	151, 324
		Ferrohämoglobin 亚铁血红朊	172
		Ferromagnetism 铁磁性	600
		Ferrous hydroxide 氢氧化亚铁	430
		iodide 碘化亚铁	239
		Fluorene 芴	284

Fluorine nitrate 硝酸氟	261, 272	Heats of formation of compounds 化合物的生成热	82
Fluorite 萤石	521	Heisenberg uncertainty principle Heisenberg 不确定原理	30
Fluorochloromethanes 氯氟甲烷	304	Heitler-London treatment of the hydrogen molecule 氢分子的 Heitler-London 处理法	18
Force constants of bonds 键的弹力常数	220	Helium atom 氦原子	41, 8
Formal charges 形式电荷	5	Helium molecule-ion 氦分子离子	333
Formaldehyde 甲醛	128	α -Helix α -螺旋体	483, 484
Formamide 甲酰胺	270	Hellmann-Feynman theorem Hellmann-Feynman 定理	15
Formic acid 甲酸	265	Hematite 赤铁矿	429
dimer 甲酸的二聚体	464	Hemimorphite 异极矿	548
Fractional bonds 分数键	243	Hemoglobin 血红蛋白	483
Friauf structure 面心结构	416	Heterocyclic molecules 杂环分子	286
Furan 呋喃	288	Hexa-p-alkylphenylethanes 六(对-烷基苯基)乙烷	202
Galena 方铅矿	433	Hexaborane 己硼烷	362, 363
Garnet 石榴石	537	Hexachlorobenzene 六氯代苯	277
Germanium dioxide 二氧化锗	534	Hexachloropalladate ion 六氟化钯离子	56
Glutaric acid 戊二酸	467	Hexafluorophosphate ion 六氟化磷离子	55
Glycine 甘氨酸	222, 249, 250	Hexagonal closest packing 六方最紧密堆积	395, 396
Goethite 针铁矿	429	Hexamethylbenzene 六甲基苯	248
Graphite 石墨	223, 224, 599	Hexamethyl dilead 六甲基二铅	428
Guaiaecol 邻-甲氧基苯酚(愈疮木酚)	478	Hexamethyldiplatinum 六甲基二铂	147
Guanidine 胍	274	Hexamethylisocyanide-ion (II) chloride trihydrate 氯化三水合六甲异氰基合铁 (II)	326
Guanidinium ion 胍鎓离子	275	Hexaminocobaltic ion 六氨合钴离子	138
Guanine 鸟嘌呤; 2-氨基-6-羟尿环	289, 291, 293, 486, 487	Hoffman rearrangement Hoffman 重排	93
hydrochloride monohydrate 一水合鸟嘌呤盐酸盐	291	Hund's rules Hund 法则	43
Halloysite 多水高岭土	542	Hybrid atomic states 杂化的原子	
Halogen halogenides 卤化卤素	71		
Halogenide molecules, diatomic 双原子卤化物分子	65		
Hamburgite 硼铍石	534		
Hartree-Fock method Hartree-Fock 方法	49		
Hauerite 褐硫锰矿	242		
Heats of combustion 燃烧热	76		

状态	52	Hydrogenlike orbitals	类氢轨道	
Hybrid bond orbitals	杂化键轨道(函数)			565
	105, 407	Hydrogen molecule	氢分子	17
Hybridization	杂化作用	Condon's treatment of	氢分子的 Condon 处理法	17
Hydrargillite	水银矿			
	537, 541, 542, 546, 549	Hydrogen molecule-ion	氢分子离子	9, 13
Hydrates	水合物			
Hydrazine	肼	Hydrohalogenic acids	氢卤酸	605
Hydrazinium difluoride	二氟化肼	strengths of	氢卤酸的强度	605
	455	Hydromelionate ion	三氨基脲缩	
Hydrazoic acid	迭氮酸		脲白尿酸离子	286
Hydride molecules diatomic	双原子氢化物分子	Hydroquinone	氢醌(对苯二酚)	345, 474
	245	o-Hydroxybenzotrile	邻-羟基苯甲腈	267, 480
Hydrocarbon free radicals	烃自由基			
	200	Hydroxylamine	羟胺	126
Hydrofluoric acid	氢氟酸	Hyperconjugation	超共轭作用	294
Hydrogen atom	氢原子			
Hydrogen bond	氢键	Hyperligated complexes	强配位络合物	152
in proteins	蛋白质中的氢键			
intramolecular	分子内氢键	Hypoelectronic atoms	缺电子原子	421
spectroscopic study of	氢键的光谱研究			
	471	Hypoligated complexes	弱配位络合物	152
symmetrical	对称氢键			
	470	Hyponitrous acid	次亚硝酸	317
Hydrogen bromide	溴化氢	Hypophosphorus acid	次磷酸	316
chloride	氯化氢			
	60, 66, 596, 606	Ice	冰	453
cyanate	氰酸	conductivity of	冰的导电性	456
cyanide	氰化氢	entropy of	冰的熵值	455
diacetamide cation	二乙酰胺离子			
	470	Icosahedral structures	廿面体型结构	415
difluoride ion	二氟化氢离子			
	450	Ilvaite	黑柱石	430
disulfide	二硫化氢	Indium	铟	404
fluoride	氟化氢	Indole	吲哚	289
halogenide molecules	卤化氢分子			
	66, 69	Infrared absorption spectra	红外吸收光谱	471
halogenides	卤化氢类			
	71, 90	Interatomic distances	原子间距离	212
iodide	碘化氢	for fractional bonds	分数键的原子间距离	243
peroxide	过氧化氢			
	124, 457	Interionic forces	离子间力	495
sulfide	硫化氢			
	103			
thiocyanate	硫氰酸			
	263			

Intermetallic compounds 金属互化物	411	电子结构式	5
electron transfer in 金属互化物中的电子迁移	421	Ligancy 配位数 and interionic distance 配位数与离子间距	63 525
Inyoite 板礫石	274	Ligand field theory 配位场理论	163
Iodine 碘	307	Light quantum 光子	26
Ion-dipole bonds 离子-偶极键	4	Limonite 褐铁矿	429
Ionic bond 离子键	3	Line spectrum 线光谱	24
Ionic character 离子性	58, 88	interpretation of 线光谱的解释	24
Ionic crystals 离子晶体	495	Lithium 锂	402
complex 复杂的离子晶体	531	atom 锂原子	33, 35
Ionic energy of bonds 键的离子能	80	Lorenz-Lorentz equation Lorenz-Lorentz 方程	594
Ionic resonance energy 离子共振能	181	Lyman series Lyman 系	28
Ionization energy 电离能	35, 50, 86	Madelung constant Madelung 常数	497
Iron 铁	601	Magnetic moments 磁矩	152, 158
atom 铁原子	405	of iron-group ions 铁族离子的磁矩	154
enneacarbonyl 九羰基化二铁	431	of octahedral complexes 八面体络合物的磁矩	156
pentacarbonyl 五羰基铁	324	Magnetic quantum number 磁量子数	29
Iron (II) phthalocyanine 亚铁酞菁	152	Magnetite 磁铁矿	600, 603
Iron (III) protoporphyrin chloride 氯化正铁血红素	152	Magneton 磁子	52
Kaliophilite 钾霞石	538	Malononitrile 丙二腈	259
Kaolin 陶土	542	Manganese 锰	409, 416
Kaolinite 高岭土	542, 544	ion 锰离子	525
α -Keratin α -角朊	483	radius 锰的半径	212
β -Keratin β -角朊	483	Manganous fluoride 氟化锰	602
Krypton 氙	120	Marcasite 白铁矿	549
Landé g -factor Landé g -因子	51, 52, 574	Margarites 珍珠云母	543
Lanthanum 镧	403	Marialite 鈉柱石	538
Larmor precession Larmor 进动	51, 598	Maxwell distribution law Max-well 分配定律	592
Larmor's theorem Larmor 定理	51	Meionite 鈣柱石	538
Lepidocrocite 纤铁矿	429, 468, 469	Memory 记忆	561
Lepidolite 红云母	542	Mercuric bromide 溴化汞	530
Leucite 白榴石	538		
Lewis electronic formulas Lewis			

Mercuric chloride 氯化汞	530	Methyl nitrate 硝酸甲酯	272
Mercurous chloride 氯化亚汞	427	5-Methylpyrazole 5-甲基吡唑	357
Mercurous ion 亚汞离子	427	Methyl salicylate 水杨酸甲酯	479
Mercury dimethyl 二甲基汞	116	Methyl thiocyanate 硫氰酸甲酯	263
Mercury-mercury bond 汞-汞键	427	1-Methylthymine 1-甲基胸腺嘧啶	487, 488
Mesomerism 中介作用	22	Meyerhofferite 三斜硼酸钙石	274
Metaborate chain 偏硼酸根链	273	Mica 云母	430, 531, 542, 544
Metaborate ring 偏硼酸环	273	Microwave spectroscopy 微波谱	122, 587
Metaboric acid 偏硼酸	274	Molecular-orbital method 分子轨道(函数)法	17
Metaldehyde 聚乙醛	249	Molecular spectra 分子光谱	583
Metallic bond 金属键	6, 384	Molecular spectroscopy 分子光谱学	583
Metallic elements 金属元素	399	electronic 电子分子光谱学	587
Metallic orbital 金属轨道(函数)	389	Molecules, overcrowded 过挤分子	284
Metallic radii 金属原子半径	244, 407, 411	vibration and rotation of 分子的转动和振动	585
Metallic valence 金属价	394	Molybdenite 辉钼矿	165, 241, 248
Metal-metal bonds 金属-金属键	427	Molybdenum blue 钼蓝	430
Metals 金属	384	Molybdenum complexes 钼的络合物	430
work function of 金属的功函数	87	Molybdenum dichloride 二氯化钼	430
Metaphosphates 偏磷酸盐	545	dioxide 二氧化钼	428
Metasilicates 硅酸盐	545	pentachloride 五氯化钼	167
Methane hydrate 甲烷水合物	459	Morse curves Morse 曲线	67
Methanol 甲醇	462, 471	Morse function Morse 函数	683
Methylacetylene 丙炔	219	Multiple bonds 重键	126
9-Methyl adenine 9-甲基腺嘌呤	487, 488	bond energies for 重键的键能	180
Methylamine 甲胺	269	partial ionic character of 有部	181
Methyl chloride 氯甲烷	251, 276	分子性的重键	181
Methylchloroacetylene 甲基氯乙炔	219	Multiplets 多重态	37
Methyl chloroform 三氯乙烷	123	inverted 反常多重态	46
Methyl cyanide 乙腈	220, 259, 294	normal 正常多重态	46
Methylcyanoacetylene 甲基氰基乙炔	220	Multiplicity 多重性	47
Methyl diacetylene 甲基丁二炔	285	Muscovite 白云母	537, 542
Methyl difluoroborane 甲基二氟甲硼烷	123	Nacrite 珍珠陶土	542
Methyl fluoride 氟甲烷	120, 305		
1-Methyl-2-fluoroethylene 1-甲基-2-氟乙烯	130		
Methyl isocyanide 异乙腈	259		

Naphthalene 萘	189, 199, 599	oxides of 氮的氧化物	334
p-Naphthophenazine 对-并苯吩嗪	348	Nitrogen-nitrogen triple bond 氮-氮叁键	182
Natrolite 钠沸石	527, 538	Nitro group 硝基	264
Néel temperature Néel 温度	602	Nitromethane 硝基甲烷	123
Neodymium 铈	402	Nitronium cation 硝鎓正离子	339
Neon 氖	120	m-Nitrophenol 间-硝基酚	473
Nepheline 霞石	538	o-Nitrophenol 邻-硝基酚	473
Neutron diffraction 中子衍射	97	Nitrophenols 硝基酚类	267
Niecolite 红砷镍矿	549	Nitrosamine rearrangement 亚硝胺重排	93
Nickel 镍	601	Nitrosodisulfonate ion 亚硝基二磺酸离子	345
acetylacetone 乙酰丙酮合镍	158	Nitrosyl cation 亚硝基正离子	336
arsenide 砷化镍	413	Nitrosyl halogenides 亚硝酰卤化物	336
cyanide 氰化镍	158	Nitrosyl-metal complexes 亚硝基-金属络合物	337
cyanide ion 氰化镍离子	144	Nitrous acid 亚硝酸	316
diacetyldioxime 丁二酮肟合镍	158	Nitrous oxide 一氧化二氮	175, 260
dimethylglyoxime 丁二酮肟合镍	470	Nitryl chloride 硝酰氯	264
ethyldithiocarbamate 二硫代氨基甲酸乙酯合镍	158	Noble-gas electron configurations 惰性气体原子电子构型	119
ethylxanthogenate 黄原酸乙酯合镍	158	Nonpenetrating orbit 非贯穿轨道	34
paramagnetic susceptibility of 镍的顺磁磁化率	602	Norbornium ion 原冰片鎓离子	369
tetracarbonyl 四羰基镍	160, 321	Nuclear magnetic resonance 核磁共振	87
tetracyanide ion 四氰化镍离子	322	Nucleic acids 核酸	486, 561
Nickelocene 二茂镍	373	Octahedral bond orbitals 八面体型键轨道(函数)	138, 140
Nickelous ion 亚镍离子	97	Octahedral complexes 八面体型络合物	152, 161
Nitrate ion 硝酸离子	272	magnetic moments of 八面体型络合物的磁矩	156
Nitric acid 硝酸	272	Octahedral radii 八面体型半径	237, 407
Nitric oxide 氧化氮	334	Octet 八隅体	54
Nitrides 氮化物	425		
Nitrobenzene 硝基苯	282		
Nitro complexes 硝基络合物	324		
p-Nitrodimethylaniline 对-硝基二甲苯胺	283		
Nitrodurene 1-硝基-2,3,5,6-四甲苯	283		
Nitrogen 氮	83		
dioxide 二氧化氮	339		

Olefines, complexes of 烯炔络合物	569	Pauli exclusion principle 泡利不相容原理	40, 569
Olivine 橄欖石	537	p-bonds p-键	102
One-electron bond 单电子键	9, 331	Penetrating orbit 贯穿轨道	34
Orbital 轨道(函数)	31	Penninite 叶綠泥石	545
angular momentum 轨道角动量	29	Pentaborane 戊硼烷	357, 358
for incomplete shells 非满壳电子层轨道(函数)	115	Pentaerythritol 季戊四醇	462, 463
wave function 轨道波函数	565	tetranitrate 季戊四醇四硝酸盐	272
Organic rearrangements 有机分子重排反应	93	Pentagonal bipyramid 五角双锥体	167
Orthoclase 正长石	537	Peptides 肽类	270, 482
Ortho-nitrophenol 邻硝基酚	473	Perchloric acid 高氯酸	546
Oxalate ion 草酸离子	280	Perovskite 钙钛矿	531
Oxalic acid 草酸	280, 317, 467	Phenanthrene 菲	190
Oxides of the heavier elements 较重元素的氧化物	318	Phenol (苯)酚	266, 474, 476
Oxygen atom 氧原子	47	Phenylallylether 苯烯丙醚	93
Oxygen fluoride 氟化氧	175	Phenylammonium ion 苯铵离子	269
Oxygen molecule 氧分子	341	N-Phenylhydroxylamine N-苯基羟胺	94
Ozone 臭氧	78	Phenylmethyl radical 苯自由基	201
Ozonide ion 臭氧氧化物离子	343	Phlogopite 金云母	537
Palladium 钯	601	Phosphate ion 磷酸离子	312
paramagnetic susceptibility of 钯的顺磁磁化率	602	Phosphine 磷化氢	103
Palladium dimethylglyoxime 丁二酮脒合钯	159	Phosphoric acid 磷酸	546
Palladous chloride 氯化亚钯	146	Phosphorous acid 亚磷酸	316
nitrate 硝酸亚钯	159	Phosphorus pentachloride 五氯化磷	55, 77, 163, 167
Paramagnetism 顺磁性	599	Photon 光子	26
Partial ionic character 部分离子性	19	Physical constants 物理常数	562
of multiple bonds 重键的部分离子性	181	PI (π) bond π -键	127
Paschen-Back effect Paschen-Back 效应	572	Platinum 铂	601
Paschen series Paschen 系	28	paramagnetic susceptibility of 铂的顺磁磁化率	602
		tetramethyl 四甲基铂	367
		Pleated sheet 瓣編頁	483, 485
		Polynucleotide chain 多核核酸链	292, 561
		Polypeptide chains 多肽链	482, 561
		Potassium chlorostannate 氯锡	

酸鉀	531	Raman spectra 联合散射光谱	539
dihydrogen phosphate 磷酸二 氢鉀	468	Rare-earth sesmoxides 稀土金 属的倍半氧化物	167
fluosilicate 氟硅酸鉀	527	Resonance 共振	1, 2, 6, 554
hexafluogermanate 六氟锗酸鉀	527	among several valence-bond structures 几个价键结构间的 共振	175
metaborate 偏硼酸鉀	273	and interatomic distances 共振 和原子间距离	221
molybdocyanide dihydrate 二 水合氰化鉀	165	energy 共振能	7, 180, 183, 556, 578
nickel dithio-oxalate 二硫代草 酸合镍的鉀盐	145, 158	frequency 共振频率	556
perchromate 高铬酸鉀	341	hybrid 共振杂成物	7
Potential barrier 位垒	121	nature of the theory of 共振论 的本质	204
Praseodymium 镨	402	phenomenon 共振现象	57
Probability distribution function 几率分布函数	10	single bond-double bond 单 键-双键间的共振	224
Promotion energy 升级能	118	single-bond-triple-bond 单键- 叁键间的共振	228
Propane 丙烷	9	Resorcinol 间-苯二酚	462, 474
Propylene 丙烯	130	Restricted rotation about single bonds 绕着单键的内阻旋转	120
epoxide 氧化丙烯	122	Rubidium nitrate 硝酸铷	535
Proteins 蛋白质	482, 561	Russell-Saunders coupling Rue- sell-Saunders 耦合方式	38
Prussian blue 普鲁士蓝	157	Russell-Saunders states Russell- Saunders 态	569
Pseudobrookite 准板钛矿	429	Russell-Saunders symbols Rus- sell-Saunders 符号	36
Purines 嘌呤	289, 486	Russell-Saunders vector model Russell-Saunders 矢量模型	38
Pyocyanine 脓青素	348	Ruthenicinium ion 二茂钨正离子	370
Pyrazine 吡嗪	286, 486	Ruthenocene 二茂钨	370
Pyridine 吡啶	286	Rutile 金红石	64, 521, 537, 546, 548
Pyrimidines 嘧啶	289, 486	Rydberg constant Rydberg 常数	28
Pyrite 黄铁矿	234, 235, 237	Salicylaldehyde 水杨醛, 邻羟基苯甲醛	472
Pyrogallol 连苯三酚	478	Salicylic acid 水杨酸, 邻羟基苯甲酸	465
Pyrophyllite 叶蜡石	542	Samarium 钐	402
Pyrrrole 吡咯	288		
Quantum number 量子数	29		
β -Quartz β -石英	526		
Quinoline 喹啉	286		
Radius ratio 半径比	513, 514, 528, 533		
Raman effect Raman 效应	589		

Tetraborane 丁硼烷	261	Trans-azobenzene 反式偶氮苯	280
Tetraboron tetrachloride 四氯化 四硼	366	Transition from one bond type to another 从一种键型到另一种键 型的过渡	59
1,1,2,2-Tetrachloroethane 1,1, 2,2-四氯乙烷	123	Transition metals 过渡金属(元 素)	404
Tetrachloroethylene 四氯乙烯	277	s-Triazine 均三嗪	128
Tetragonal antiprism 四方反柱 体	106	Trichloroborazole 三氯-间-硼氮 六环	309
Tetrahedral covalent radii 四面 体型共价半径	235	1,1,2-Trichloroethane 1,1,2-三 氯乙烷	123
Tetrahedral orbitals 四面体型 轨道(函数)	106, 108	2,4,6-Trichlorophenol 2,4,6-三 氯酚	476
Tetrahedral radii 四面体型半径	232, 407	Tricovalent nitrogen atom 三价 氮原子	130
Tetrahedrite 黧铜矿	437	Triethylamine 三乙胺	449
Tetramethyl orthosilicate 原硅酸 四甲酯	312	Trifluoroacetyl chloride 三氟乙 酰氯	449
Tetramethyl-p-phenylenediami- nium ion N, N', N'-四甲基- 对-苯二胺离子	348	Trifluoromethyl cyanide 三氟乙 腈	259
Tetramethylplatinum 四甲基铂	147	Trihalogenomethanes 三卤甲烷	108
Tetra-p-tolylhydrazinium ion 四 对-甲苯基胍鎓离子	345	Trimethylaluminum dimer 三甲 基铝二聚物	368
s-Tetrazine 均四嗪	128	Trimethylamine 三甲胺	175
Thiocyanates 硫氰酸盐或酯	263	oxide 氧化三甲胺	5, 6
Thiophene 噻吩	288	Trimethylamine-boron trifluoride 三甲胺-三氟化硼	309
Thomas-Fermi-Dirac method Tho- mas-Fermi-Dirac 法	49	Trimethylammonium hydroxide 氢氧化三甲胺	442
Thomsonite 杆沸石	538	Trimethylarsine 三甲胂	239
Thorium (IV) acetylacetonate 乙 酰丙酮合铀(IV)	166	Trimethylboron 三甲硼	239
Three-electron bond 三电子键	331	Trimethylstibine dihalides 二卤 化三甲胂	167
Thymine 胸腺嘧啶	290, 292, 486	1,3,5-Triphenylbenzene 1,3, 5-三苯基苯	281
Tin 锡	391, 392	Triphenylcarbinol 三苯甲醇	471
atom 锡原子	53	Triphenylmethane dyes 三苯甲 烷染料	350
Titanium dioxide 二氧化钛	548	Triphenylmethyl radical 三苯甲	
Toluene 甲苯	294, 610		
Topaz 黄玉	527, 530, 537		
Tourmaline 电气石	430		

基自由基	202	Vector model	向量模型	
Triphosphate ion 三磷酸离子	313	Vinylacetylene 乙烯基乙炔	:	
Triple-bond radii 叁键半径	219	Vinyl chloride 氯乙烯	27.	
Tungsten blue 钨蓝	430	iodide 碘乙烯	27	
Tungsten dioxide 二氧化钨	428	Virial theorem 维里定理	14	
Tungstenite 辉钨矿	165, 241	Water 水	74, 453, 459	
Univalent radii 一价原子半径	501, 505	Weiss equation Weiss 方程	600	
Unshared electron pairs 未共享 电子对	112, 115, 116, 131, 168	Wurtzite 纤维锌矿	232, 233, 432	
Uracil 尿嘧啶	289, 290	Xanthosiderite 黄针铁矿	429	
Uranium boride 硼化铀	427	Xenon 氙	120	
Urea 脲	274	hydrate 氙的水合物	459	
Valence 价键	1	Zeeman effect Zeeman 效应	51, 570	
Valence-bond method 价键法	17	anomalous 反常 Zeeman 效应	51	
Valence-bond structures, wave function for 价键结构的波函数	581	Zinc 锌	399	
Vanadium dioxide 二氧化钒	428	Zinnwaldite 铁云母	542	
van der Waals radii van der Waals 半径	108, 246, 249	Zircon 锆石	535, 537	
		Zunyite 锆黄晶	531, 539, 540, 541	