

The background of the cover features a complex molecular structure with several large, semi-transparent blue spheres connected by thin, light blue rods. The spheres have a glowing effect, with some showing internal patterns. The overall color scheme is a deep blue, giving it a scientific and technological feel.

高等院校教材

无机化学选论

李铭岫 李炳焕 主编

 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

高等院校教材

无机化学选论

李铭岫 李炳焕 主编



北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 提 要

本书应用量子力学和物理化学的理论深入介绍无机化学的基本概念,探讨无机化学的基本原理,巩固和提高无机化学知识水平;并介绍现代无机化学的新领域、新进展、新思路,如无机固体化学、金属原子簇化学、生物无机化学等。文中避免使用繁琐的数学推导,而用深入浅出的方法予以说明。

本书适合于大学本科高年级学生学完基础无机化学、分析化学、物理化学和有机化学后继续学习无机化学课程之用,也可用作专升本的函授教材,还可用于中学教师及化学工作者进修的教材和参考书。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

无机化学选论/李铭岫,李炳焕主编. —北京:北京理工大学出版社,
2004.9

ISBN 7-5640-0338-3

I. 无… II. ①李…②李… III. 无机化学 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 071219 号

出版发行 / 北京理工大学出版社

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010)68914775(办公室) 68912824(发行部)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

电子邮箱 / chiefedit@bitpress.com.cn

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 北京圣瑞伦印刷厂

开 本 / 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张 / 16.75

字 数 / 342 千字

版 次 / 2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月第 1 次印刷

印 数 / 1 ~ 6000 册

定 价 / 23.00 元

责任校对 / 张 宏

责任印制 / 李绍英

图书出现印装质量问题,本社负责调换

前 言

20 世纪 50 年代,无机化学进入了复兴阶段,量子力学的应用将无机化学的理论研究提高到新的水平,合成方法的改进、测试手段的升级使无机化学的实验技术有了长足的进步。基础无机化学的知识远远满足不了大学本科生的需要,他们迫切要求了解现代无机化学的新知识。

本书的编写有以下几个特点:第一,应用量子力学和物理化学的理论处理无机化学的问题,使学生对无机化学原理的认识提高到新的层次。文中避免使用繁琐的数学推导,而用深入浅出方法予以说明;第二,注重介绍无机化学的基本概念、无机化学基本原理,如:电离能、电子亲合能、电负性、元素周期系理论、酸碱理论及产生的背景,使学生掌握科学的思维规律和思维方法,提高学生分析问题和解决问题的能力;第三,着重介绍现代无机化学的新领域、新进展、新思路,如无机固体化学、金属原子簇化学、生物无机化学,使学生对现代无机化学的研究现状和发展有一个概括的了解,知识面有所拓宽;第四,书中很多内容与中学教学密切结合,深化了中学教材,可作为中学化学教师备课和进行教学研究的参考。

在编写过程中,我们还重视了理论深浅的把握,并配有一定的例题、习题和参考文献,以便于自学。

本书由李铭岫和李炳焕主编,孟民权和王峰副主编。参加编写的人员有:李铭岫(绪言、第 5 章)、李炳焕(第 3 章、第 6 章和第 7 章)、孟民权(第 4 章)、王峰(第 1 章)和贾密英(第 2 章)。李铭岫负责全书的整理、修改和定稿。书中的重要物理化学数据,根据 Handbook of Chemistry and Physics, 83rd Ed. CRC PRESS, 2002—2003 进行修订。

本书可作为高等学校化学专业本科高年级学生无机化学课程的教材,也可用作专升本的函授教材,还可用于中学教师及化学工作者进修的教材和参考书。

由于编者的水平有限,书中的错误和不足之处,敬请读者批评指正。

编 者
2004 年 4 月

目 录

绪论	(1)
第 1 章 元素周期系及其发展	(7)
1.1 元素性质的周期性	(7)
1.2 周期系中的几种关系	(30)
1.3 元素的氧化数	(34)
1.4 元素的第二周期性	(36)
1.5 元素周期系展望	(38)
习 题	(42)
第 2 章 结构无机化学	(44)
2.1 无机单质的结构	(44)
2.2 无机氧化物的结构	(56)
2.3 无机含氧酸的结构	(62)
2.4 无机固体化学	(65)
2.5 水合物的结构	(76)
习 题	(80)
第 3 章 酸碱理论与非水溶剂	(81)
3.1 酸碱理论	(81)
3.2 酸碱强度	(91)
3.3 非水溶剂	(96)
习 题	(115)
第 4 章 电极电势及其应用	(117)
4.1 标准电极电势的理论计算	(117)
4.2 电极电势的应用	(120)
4.3 广义酸碱的电极电势及其应用	(127)
4.4 几种与电极电势有关的图表及其应用	(131)
习 题	(146)
第 5 章 配位化学	(148)
5.1 配合物的基本概念	(148)
5.2 配位数和配合物的空间构型	(149)

5.3	配合物的化学键理论	(162)
5.4	配位化合物的电子光谱	(181)
5.5	配合物的反应动力学和反应机理	(187)
	习 题	(193)
第 6 章	一些特殊的配合物	(196)
6.1	过渡金属羰基配合物	(196)
6.2	分子氮配合物	(202)
6.3	π -配合物	(206)
6.4	金属原子簇化合物	(213)
6.5	大环多元醚及其配合物	(220)
	习 题	(226)
第 7 章	生物无机化学	(228)
7.1	生物体中的化学元素	(228)
7.2	蛋白质	(233)
7.3	核苷酸和核酸	(237)
7.4	金属酶	(241)
7.5	生物无机化学的应用	(246)
	习 题	(259)
	参考文献	(261)

绪 论

1. 无机化学的回顾

最初化学的研究对象是矿物和无机物,可以说,化学始于无机化学,无机化学的历史源远流长。1828年,德国的化学家武勒(Wöhle)将氰酸铵加热得到尿素,第一次由无机物制备出有机物,打破了有机物是由生命力所产生的迷信,有机化学开始迅速地发展起来了。在无机物和有机物的研究达到一定程度之后,一些人开始集中研究无机物和有机物的结构和反应的一般规律或原理。大约在19世纪80年代产生了新的化学分支——物理化学。

到了19世纪中叶,人类已发现60多种元素,它们之间有什么规律性呢?

1869年门捷列夫提出了元素周期律并发表了第一张周期表,系统地总结了元素和化合物的性质,并预言了未发现的新元素的性质。1870年德国化学家迈尔在他编的教科书中发表了含有56种元素的周期表。1882年门捷列夫和迈尔同时获得英国皇家协会的最高荣誉——戴维勋章。恩格斯把元素周期律的发现称为“科学上的一个勋业”。

1893年维尔纳提出了配位学说,奠定了配位化学的基础。但在20世纪前半期,相对于迅速发展的有机化学而言,无机化学的进展却是相当缓慢,没有重大的理论建树,在化合物制备方法上没有大的突破,被称作无机化学的“荒茭”时期。第二次世界大战中的原子能计划极大地促进了无机化学的发展,使无机化学步入了一个“复兴”时期。原子能计划向无机化学提出了更多更新的课题。原子反应堆的建立,推动了合成具有特殊性能的新型无机材料的进程。同位素工厂的兴建,促进了各种现代分析分离方法的发展。各种粒子加速器的建造推进了超铀元素的人工合成。无机化学的现代化始于化学键理论的建立和新的物理方法的出现,这就使无机化学的研究能够将物质的宏观性质和反应与其微观结构相联系。随着量子化学的发展和X射线、红外光谱、紫外光谱、核磁共振、光电子能谱等物理测试手段在无机化学中的应用,无机化学在理论上日渐成熟。原子、分子结构理论,配位化学理论,无机热力学、动力学理论都得到了显著的发展。无机化学还和其他学科交叉渗透,形成很多新的边缘学科,如有机金属化合物化学、生物无机化学、无机固体化学、物理无机化学等,无机化学步入了蓬勃发展的新时期。

2. 无机化学的现状

(1) 配位化学

自从维尔纳(Werner)建立配位化学的基础以来,已经有一个多世纪了。20世纪50~60年代,无机化学最活跃的领域就是配位化学。据统计,近年来无机化学杂志中有70%以上的论文与配位化学有关,并保持继续增长的趋势。量子化学的发展奠定了配位化学的理论基础,

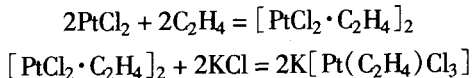
各种高精密度的光谱、能谱学仪器的应用为配位化学的发展提供了实验的工具。X 射线晶体学的发展使我们了解了配位化合物的空间结构及各种键的参数。

1890 年芒德(Mond)在研究金属 Ni 对 CO 氧化的催化反应时发现,CO 通入灼热的金属 Ni 时发出 绿色的光亮火焰,气体冷却后生成一种无色液体,经分析是 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。CO 是一种弱的路易斯碱,其给电子能力很弱,不易形成配合物,这一发现使化学工作者受到很大的启发。此后,羰基化合物的合成工作迅速发展起来。金属羰基化合物的研究不仅有理论意义也有重大的应用价值。许多羰基化合物具有优良的催化性能。例如,以前由甲醇和 CO 合成醋酸需要 65 ~ 70 MPa 的高压,但使用 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 作为催化剂就可以在低压下使 CO “插入”到甲醇分子中去。

过渡金属形成配合物时,不仅金属原子与配体可以形成配位键,金属原子与金属原子相互间也能结合,形成原子簇化合物,含有金属-金属键。现在人们不仅知道存在 M-M 单键、双键,还合成和测定了含有 M-M 三重键、四重键的化合物。在这些金属原子簇化合物中,金属原子一般以较低的 +2, +1 或 0 氧化态存在。

(2) 有机金属化合物化学

含有金属与碳形成 M-C 键的化合物称为有机金属化合物。早在 1827 年,丹麦的药剂师蔡斯(Zeise)把乙烯通入 PtCl_2 的盐酸溶液中,再加入 KCl 得到一种无色的晶体:



这种晶体被称为蔡斯盐。这是第一种有机金属化合物,但它的结构直到 1952 年才被确定。

1951 年泡森(Pauson)和米勒(Miller)独立合成了二茂铁 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$ 。它是一种夹心式化合物, Fe^{2+} 作为中心离子,位于两个平行的环戊二烯基五元环之间并与环上的十个碳原子等距离,也被称为“三明治”(sandwich)化合物。一些夹心化合物的结构见图 0-1。

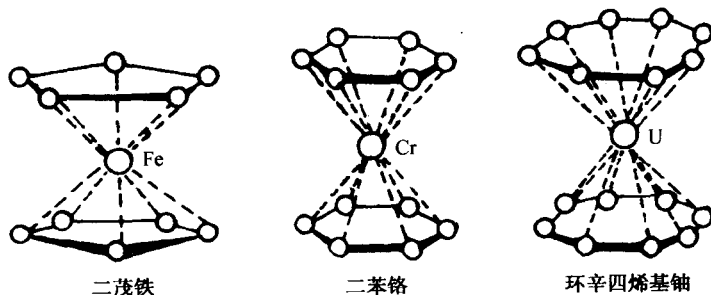


图 0-1 一些夹心化合物的结构

二茂铁的合成打破了传统无机和有机化合物的界限,从而开始了无机化学的复兴。

1953年德国的齐格勒(Ziegler)用 TiCl_4 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 为催化剂制出了聚乙烯,随后意大利的纳塔(Natta)用 TiCl_4 和烷基铝为催化剂制得聚丙烯,有机金属化合物和 IVB 族卤化物结合,统称为齐格勒-纳塔催化剂,他们可催化烯烃有选择地聚合。这些催化剂应用于化工生产中,使塑料工业有一个突飞猛进的发展,塑料制品在工农业和生活用品中的比例不断增加。齐格勒和纳塔获得了 1963 年的诺贝尔化学奖。

现在人们知道能与碳形成 M—C 键的金属元素,不只是第一、二主族元素,还包括第三、五主族以至所有的过渡金属元素。无机化学与有机化学的结合是 20 世纪及 21 世纪化学发展的必然趋势。周期表中的 80 多种金属与几百万种有机化合物的结合将为无机化学的发展开辟一个广阔的天地。

(3) 生物无机化学

生物无机化学是最近 20 年来迅速发展起来的一门无机化学与生物化学相互渗透的边缘学科。

现在人们已经了解到金属元素在许多生命过程中扮演十分重要的角色。在血红素、维生素 B_{12} 、细胞色素 C 以及几十种金属酶中,铁、钴、铜、锌等作为中心离子,在生命过程中起着重要的作用。如叶绿素是 Mg^{2+} 和卟吩衍生物的配合物,它是绿色植物进行光合作用合成糖、淀粉和纤维素的关键物质,是对太阳能转换效率很高的“换能器”。现已开展了以金属卟啉为光敏催化剂的光解水的研究。血红素是 Fe^{2+} 卟吩衍生物的配合物,它是血红蛋白和肌红蛋白的重要组成部分,在动物的血液中具有输送氧的重要功能。近年来人工模拟铁卟啉氧载体的研究工作获得了明显的进展。Collman 提出了铁卟啉的吸氧和氧化过程的假说,指出了防止铁卟啉双分子不可逆氧化发生的条件。金属离子在生物体系中,除维生素 B_{12} 中的 Co—C 键是共价键,其他都是以配位键形式结合。

氮是组成蛋白质的重要元素。生产氮肥需要用化学方法固氮,在 773 K 和 35 MPa 下用铁作催化剂使氮和氢合成氨。目前全世界年产氨 5×10^7 t,但固氮细菌在常温常压下每年可合成 2×10^8 t 氨。生物固氮离不开固氮酶。现在已经知道,固氮酶是由两种蛋白质构成的,一种是铁蛋白,另一种是钼蛋白。在这些蛋白质中,铁、硫、钼都是功能元素。自 20 世纪 60 年代起,很多化学家致力于人工模拟生物固氮的研究并取得了一些进展,这一成果将对农业产生巨大的影响。

很多微量元素在生物及人体的新陈代谢中起重要作用。Zn 是参与人体新陈代谢的很多酶的中心原子。缺 Zn 可使青少年发育受到影响,易得侏儒症。Zn 主要靠从食物中摄入,现在发现绝大多数儿童锌的摄入量不足。锌在瘦肉、海产品中的含量较多。硒也是人体必需的微量元素。黑龙江省的克山地区水中缺硒,当地人易患一种血液循环系统疾病,这种病被称为“克山病”。大蒜中的硒含量较高,适当食用大蒜可预防这种疾病。以前认为钒是对人体有害的元素,近来发现人体缺钒易得糖尿病。

向癌症做斗争是医学家、生物学家和化学家的共同使命。50 年代研制的配合物顺式——二氯二氨合铂(Ⅱ)对多种癌症有显著的疗效,但它对肾和肝有毒副作用,现在已制出治疗效果好且毒副作用小的二氯二环戊胺合铂(Ⅱ) $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ 。铂配合物的抗癌机制是铂能与癌细胞的 DNA 分子上碱基氮结合,从而破坏了遗传信息的复制,使癌细胞分裂受阻。最近科学家又合成了具有抗癌活性的二氯二茂铁和有机锡配合物。

(4) 无机固体化学

作为现代文明的三大支柱(材料、能源、信息)之一的材料科学与无机化学有着密切的关系。最近一些科学家制备出超导材料、永磁材料和发光材料等有实用价值的无机固体材料。无机固体化学在材料科学研究中占有重要的地位。

20 世纪初,荷兰物理学家黑克(Heike)就发现了汞在液氮中具有零电阻的超导特性,但由于使氮液化需要的温度接近绝对零度,成本很高且操作也很不方便,难以付诸实施。很多科学家都在寻求一种金属材料能够在不太低的温度下具有超导性,但进展不大。

1986 年瑞士的两位科学家米勒(Müller)和贝德诺尔茨(Bednory)发现一种绝缘体——钡铜的复合氧化物在 30 K 显示超导性。这个现象似乎令人不可思议,但这是有理论根据的,他们认为一种绝缘体中的电子紧密地与其原子连在一起,但如果给绝缘体掺入一些杂质以松散其电子与电子结合力较强的原子就可以把电子顺利地从一个原子拉到另一个原子,这些绝缘体就可能成为超导材料。1987 年 3 月中国科学院物理研究所赵忠贤研究员等在多相的钇钡铜复合氧化物体系中观察到 110 K 的临界温度。

最近,一些科学家合成了具有特殊性能的纳米材料。纳米材料的粒径在 1 ~ 100 nm 之间。由于纳米材料表面原子数增多,原子配位不足及高的表面能,使这些原子具有高的活性,极不稳定,有的金属纳米粒子在空气中会燃烧。纳米微粒的熔点比大块材料低得多。有的具有超顺磁性以及光吸收显著增加等特性。纳米材料有着广泛的用途:在化纤中掺入超微金属颗粒,可以制成防电磁辐射或电热纤维;由纳米粒子压制成的纳米陶瓷材料有良好的韧性,具有超塑性;纳米技术在催化、能源和环保领域方面有着越来越广泛的应用。

(5) 非金属化学

20 世纪 50 年代以来,非金属化学也获得了很大的发展,其中最突出的两个领域就是稀有气体和硼烷化学。

虽然雷莱(Rayleigh)和雷姆赛(Ramsay)在 19 世纪末就已发现了 5 种稀有气体,但它们有明显的化学惰性。一般把它们组成一个族,叫做零族(现已改为ⅧA 族)元素。人们一直试图合成它们的化合物,但长期没有成功。加拿大化学家巴特列特(Bartlett)发现 PtF_6 能与氧反应生成晶体 O_2PtF_6 ,而氙的第一电离能($1\,170\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)与氧的第一电离能($1\,180\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)接近。他认为氙有可能同 PtF_6 反应。1962 年他用 Xe 与 PtF_6 反应,生成 $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ 和 $[\text{XeF}][\text{PtF}_6]$ 。此后,化学家们又相继制备出很多的 Xe 和 Kr 的化合物,但至今尚未制备出 He、Ne、Ar 的化合物。

虽然早在 1879 年就已发现了硼氢化物,但自从 20 世纪 50 年代以来,航天事业的飞速发展需要大量的硼烷作为火箭燃料,有关硼烷的基础研究才得以迅速发展。1957 年利普斯科姆(Lipscomb)提出了硼烷等缺电子化合物中存在着三中心二电子共价键等多中心的假设,并采用半拓扑图总结了各种硼烷构成多面体结构的规律。由于在这方面的杰出工作,他获得了 1976 年的诺贝尔化学奖。

以前人们认为,碳只有两种常见的同素异性体——金刚石和石墨。最近已发现了碳的第三种同素异性体。

1985 年美国科学家斯摩利(Smalley)和英国科学家克鲁托(Kroto)在研究原子簇的光谱时,发现一种 C_{60} 的原子簇非常稳定,有类似于球型的结构。他们试图用正六边形拼成 C_{60} 的立体结构模型,但尝试了很多次都失败了。后来斯摩利受美国建筑师巴斯克敏斯基·福勒设计的教堂结构的启发,教堂的拱型天花板是由正五边形和正六边形拼合而成的,他用 12 个正五边形和 20 个正六边形交替排列拼成一个有弹性的球体,如图 0-2 所示。所以现在有人将 C_{60} 称为巴基球,还被称为福勒烯(fullerene)。现已制备出一系列 C_n ($n < 200$) 的碳原子簇并发现它在超导、催化方面有特殊的功能。

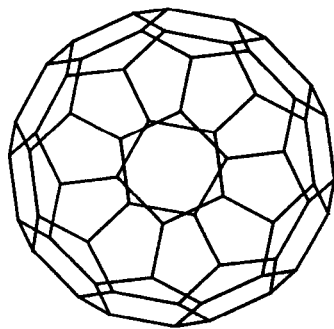


图 0-2 C_{60} 的结构

3. 无机化学的发展趋势

当前无机化学的发展有两个明显趋势:一是在广度上的拓宽,与有机化学、物理化学、生物化学、材料学交叉结合,相互渗透,形成有机金属化学、物理无机化学、生物无机化学、无机固体化学等新的研究方向;二是深度上的推进,采用现代物理学和物理化学的实验手段和理论方法,深入到原子、分子和分子集聚体层次去弄清物质的结构及其与性能的关系、化学反应的微观历程和宏观化学规律的微观依据。以前人们认为化学是研究分子层次的科学。现在化学的研究范畴已扩大到原子和分子之间的亚分子层次和分子之间相互作用的超分子层次。

当前无机化学在研究方法上有以下特征:① 以无机合成为基础。新的合成方法,特别是在特殊或极端条件下的合成不断成为新的研究热点。② 广泛应用结构测定和谱学方法。X 射线衍射和中子衍射是测定晶体结构的最可靠的方法。谱学方法不仅能给出化合物的几何结构信息,还能给出电子结构的信息,如化学键的性质和能级结构等。尤其是动力学的研究,谱学方法起着独特的作用。③ 理论分析的深入。近年来分子力学或分子动力学方法与核磁共振谱数据的联合应用,在生物大分子结构和存在形态的研究中发挥重要作用。用量子化学方法分析复杂无机材料的性能(如导电、超导性能)、稳定性和反应性能的工作也十分活跃。

无机化学由于研究对象涉及的元素多、结构类型广、键型种类复杂、性质变化多,其研究的潜力很大,无机化学将进一步在化学科学中处于基础地位。

无机化学研究人员不断发现某些无机物的特殊功能,开发出新型的无机材料如非线性光学材料、强磁性材料、固体离子导体等,为发展社会生产力和保障人类健康提供科学基础。很多化工产品生产、能源开发、资源利用等都与无机化学研究密切相关。无机化学对社会生产和发展国民经济都起着巨大的作用。

无机化学已经走过了发展、荒芜、复兴、再发展的漫长道路。人类的可持续发展战略对无机化学提出了更高的要求。我们相信在新的世纪,无机化学的基础理论研究和应用开发工作一定能取得更加丰硕的成果。

第 1 章 元素周期系及其发展

1.1 元素性质的周期性

元素性质的周期性来源于原子电子层结构的周期性。元素周期律就是：随核内质子数递增，核外电子呈现周期性排布，元素性质呈现周期性的递变。因此凡是与电子层结构有关的元素性质，如原子半径、离子半径、电离能、电子亲合能、电负性等都随原子序数（核内质子数）的增加而呈现周期性变化。下面我们讨论元素周期系中各元素性质的周期性变化。

1.1.1 原子半径

1. 原子半径

一个原子的真实“半径”是没办法精确测定的，因为电子在核外出现的概率随着与原子核距离的增加逐渐减小，到离核无穷远处才等于零，因此原子不像刚性球那样有确定的半径和大小。而且原子大多是和其他邻近的原子一起出现在化学体系中，很难单独分离出来测定半径，所以原子半径的数值具有相对的意义，它与原子的聚集状态、键的种类、杂化类型、氧化数以及测量时所用的方法等密切相关。通常原子半径可分为共价半径、金属半径和范德华半径。

(1) 共价半径(r_c)

共价半径是通过 X 射线衍射等实验，测定分子或固体中原子的核间距得到的。对于同核双原子分子，测得的核间距之半，即共价键键长的一半称作该原子的共价半径。对于异核原子（设为 A, B），只要已知其中一种元素（如 A）的原子半径，就可从核间距等于 A, B 原子半径之和估算另一种元素（如 B）的原子半径

$$d(A-B) = \frac{1}{2} [d(A-A) + d(B-B)] = \frac{1}{2} [2r_A + 2r_B] = r_A + r_B \quad (1-1)$$

由于核间距（键长）受到多种因素影响，在较精确地计算共价半径时，必须考虑到下列因素：

① 键的极性。只有当两原子之间的化学键主要是共价键时才可以认为核间距（如 A-B）等于 A, B 原子半径之和。当形成化学键的两原子电负性相差较大时，随着键的极性（离子性）增强，实验测得的键长与根据式（1-1）计算的两原子共价半径之和的差值常常增大（键长常较共价半径之和小）。为此邵麦克（Schomacher）和史蒂文森（Stevenson）提出了一个经验关系

$$d_{AB} = r_A + r_B - 9 \left| \chi_A - \chi_B \right| \quad (1-2)$$

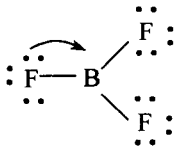
式中, χ_A 和 χ_B 分别是元素 A 和元素 B 的电负性值, 这个关系常常能使计算值和实验值相符合。例如, C—F 键长实验值是 128 pm, 而 C 和 F 的共价单键半径之和 $r_C + r_F = 141$ pm。如加以校正, $\chi_F = 4.0$, $\chi_C = 2.5$

$$d_{C-F} = 141 - 9 \times (4.0 - 2.5) = 127.5 \text{ pm}$$

但邵麦克和史蒂文森关系式并不适用于所有的情况, 如 CCl_4 中 C—Cl 键长实验值是 176 pm, 计算 CCl_4 中的 d_{C-Cl}

$$\begin{aligned} d_{C-Cl} &= r_C + r_{Cl} - 9 \left| \chi_{Cl} - \chi_C \right| \\ &= 77 + 99 - 9 \times \left| 3.0 - 2.5 \right| \\ &= 171.5 \text{ pm} \end{aligned}$$

可见, 键的离子性不仅依赖于成键原子间的电负性差, 还与其他因素有关。在 BF_3 中, 键的缩短比按邵麦克—史蒂文森关系式中计算的要大(未校正值 146 pm, 校正值 128 pm, 实验值 126 pm), 校正值与实验值间的差别可归因于 B—F 的双键, 具有满层 p 轨道的一个氟原子给予硼的 p 空轨道一对电子, 形成 π 配键。



同样, 在 SiF_4 中, 氟的 2p 轨道和硅的 3d 轨道产生的这种类型的 π 键使 Si—F 键缩短(未校正值 181 pm, 校正值 161.2 pm, 实验值 154 pm)。显然, 除了电负性对键的离子性百分数有影响外, 某种类型化合物中的重键对原子间距也有重要的贡献。

② 原子轨道杂化态的影响。当成键原子以 sp 型杂化轨道成键时, 杂化轨道含 s 成分较多, 轨道重叠程度较大, 使键长缩短, 故共价半径也就按 $sp^3 - sp^2 - sp$ 次序依次减小。不同杂化态碳原子间的核间距列于表 1-1。

表 1-1 不同杂化态碳原子间的核间距

键 型	杂化态	s 成分/%	D_{C-C}/pm
$\diagup \text{C} - \text{C} \diagdown$	$sp^3 - sp^3$	25	154
$\diagup \text{C} - \text{C} \equiv$	$sp^3 - sp^2$	29	151
$\diagup \text{C} - \text{C} \equiv \equiv$	$sp^3 - sp$	33	146
$\equiv \text{C} - \text{C} \equiv$	$sp^2 - sp^2$	33	146
$\equiv \text{C} - \text{C} \equiv \equiv$	$sp^2 - sp$	40	144
$\equiv \text{C} - \text{C} \equiv \equiv \equiv$	$sp - sp$	50	137

③ 电荷的影响 一般来说,正电荷会使键长缩短,负电荷会使键长增大。例如在 $[\text{O}_2]^+$ 、 $[\text{O}_2]^-$ 和 $[\text{O}_2]^{2-}$ 系列中, $d_{\text{O}-\text{O}}(\text{pm})$ 分别为 122.7, 126 和 149。

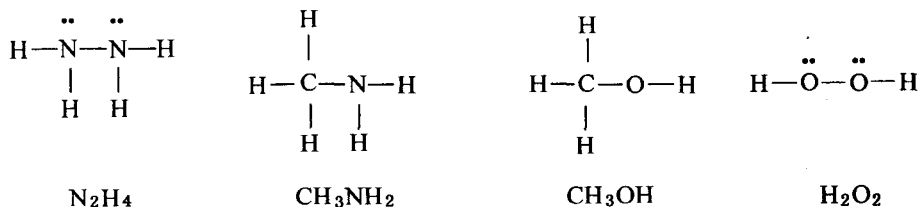
由于共价键有单键、双键、叁键之分,共价半径也有单键半径、双键半径和叁键半径,随键级的增加,共价半径将减小,见表 1-2。

表 1-2 某些原子的共价半径

pm

元素	H	B	C	N	O	F
单键	37	82	77	70	66	64
双键		76	67	60	55	
三键		68	60	55		

单键共价半径 非金属的单键共价半径可从非极性分子或单质中同种原子核间距的测量得到。例如氯的单键共价半径是从氯分子中 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 的键长(198 pm)测量得到的,为 99 pm。碳的单键共价半径可从金刚石中得到,碳以相等的距离用共价键结合成四面体骨架。这个数值和饱和烃中碳碳键的数值(76~77.5 pm)几乎相同,为 77 pm,也可用乙烷中两个碳原子核间距的一半求得。由于氮和氧分子中原子间不是单键,氮和氧的单键共价半径不能从单质中测得。氮的单键共价半径也不能取 N_2H_4 (胍)中 $\text{N}-\text{N}$ 距离的一半,由于胍中氮原子上的孤电子对间有排斥作用,氮的单键共价半径可从甲基胺中 $\text{C}-\text{N}$ 距离减去碳的单键共价半径(77 pm)的方法得到。



氧的单键共价半径不能从 H_2O_2 中测定,这也是由于 $\text{O}-\text{O}$ 之间孤电子对有排斥作用,可以从 CH_3OH 中 $\text{C}-\text{O}$ 距离减去碳的单键共价半径得到。

多键共价半径 多键半径等于用双键或叁键结合起来的两个相同原子间距离的一半。从氧分子中得到的氧的双键半径(60 pm),由于孤电子对的排斥作用比从羰基化合物测量的氧的双键半径(55 pm)要大。而氮的叁键共价半径,从 N_2 分子测得的值和从 HCN 等分子中得到的数据大体相同。这是由于在氮分子中只有两对孤电子对,且互成 180° ,排斥作用很弱。

和单键共价半径一样,多键半径也可以用来计算分子中的原子间距离。例如,考虑 HCN 中的 $\text{C}-\text{N}$ 距离,碳和氮的叁键半径分别是 60 pm 和 55 pm,计算的 $\text{C}-\text{N}$ 距离是 115 pm,实验测得的 HCN 中的 $\text{C}-\text{N}$ 距离是 115.4 pm, CH_3CN 中的 $\text{C}-\text{N}$ 距离是 115.7 pm。

假如测得某些化合物原子间键长的值介于单键和双键或双键和叁键之间时,一般可认为分子中存在着离域 π 键,例如在苯中

$$d_{\text{C}-\text{C}}(\text{计算值}) = 154 \text{ pm} \quad d_{\text{C}=\text{C}}(\text{计算值}) = 134 \text{ pm}$$

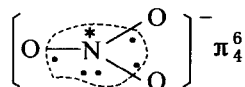
测量苯中的 $d_{\text{C}-\text{C}} = 139 \text{ pm}$,可推测在苯中存在离域 π 键。碳的 6 个 p_z 轨道重叠生成的 π 键不是定域于两相邻的原子之间而是离域在整个环上。

又如,在硝酸根离子中,各 N—O 键长都相等,都是单键和双键的中间值

$$d_{\text{N}-\text{O}}(\text{计算值}) = 136 \text{ pm}$$

$$d_{\text{N}=\text{O}}(\text{计算值}) = 115 \text{ pm}$$

NO_3^- 中实测 $d_{\text{N}-\text{O}} = 121 \text{ pm}$ 。 NO_3^- 中存在 Π_4^6 离域 π 键如右所示。



(2) 金属半径(r_M)

金属晶体的结构,犹如等半径圆球的密堆积。相邻原子间距离的一半,就是金属原子的半径,称之为金属半径。它的数值和晶体中的配位数有关,当配位数增大时,配位原子间相互排斥作用增强,相邻原子的核间距增大,金属半径也增大。

金属元素在一定条件下也可形成共价的双原子分子,因此金属元素也可以有共价半径。

例如,可从金属钠的气态双原子分子的键长 $d_{\text{Na}-\text{Na}}$ 计算出 Na 的共价半径, $r_{\text{Na}} = \frac{1}{2} d_{\text{Na}-\text{Na}}$ 。金属的共价半径还可以从它的共价化合物的测量结果得到。例如二甲基锌 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ 是一种共价化合物,锌的共价半径可以由下式求得: $r_{\text{Zn}} = d_{\text{Zn}-\text{C}} - r_{\text{C}}$ 。

金属键并不像共价键那样定域在一对原子之间,同种原子的金属半径比单键共价半径约大 10% ~ 15%,但却比范德华半径小很多。

(3) 范德华(Van der Waals)半径(r_V)

稀有气体形成晶体时,相邻原子间相互作用很弱,属于范德华引力。相邻原子核间距之半,就称为范德华半径。固体氪(Kr)中相邻 Kr 原子间距为 400 pm,故 Kr 的 r_V 是 200 pm。对于其他原子, r_V 是晶体中靠范德华力吸引的两相邻原子间距之半。

用 X 射线衍射方法测定晶态非金属原子间的核间距时,发现可观察到两种主要类型的距离。其中比较近的是用共价键结合起来的分子内部两个原子间的距离,这叫做共价键长。单键共价半径就是从这种键长测量结果得到的。相邻分子中相近原子间较长的距离叫做范德华距离。例如在固体氯中(见图 1-1),每个原子与一个较近的原子的距离是 198 pm(共价键长),与另一个邻原子的距离是 360 pm(范德华距离)。由此可得氯的单键共价半径是 99 pm,而范德华半径是 180 pm。范德华半径一般比共价半径大得多。这是因为前者是非键接触,后者形成共价键时原子轨道部分重叠使核间距减小。

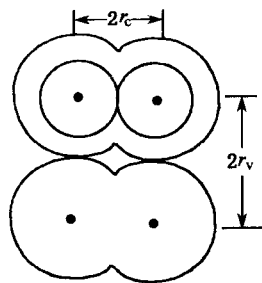


图 1-1 Cl_2 分子共价半径与范德华半径的关系

金属元素可以有金属半径,也可以有共价半径,甚至可以有范德华半径。非金属元素有共价半径,也有范德华半径, $r_v > r_c$ 。稀有气体主要是范德华半径。我们在引用原子半径数据分析实际问题时,要注意所考察问题的范围,不能盲目地用原子半径比较原子的大小。

2. 周期系中原子半径变化规律

周期系中各元素原子半径列于表 1-3。在讨论原子半径变化规律时,我们采用的是非金属用共价半径,金属用金属半径(配位数为 12),稀有气体用范德华半径。图 1-2 为原子半径随原子序数呈周期性变化的情况。在周期系中原子半径有如下规律。

(1) 同一周期

由图 1-2 可见,无论是主族元素、过渡元素还是内过渡元素,同周期自左至右随着原子序数的增加,原子半径递减。这是因为同一周期自左至右核电荷依次增加,而电子是填充在同层轨道上,同层电子彼此间屏蔽效应较小,从而使有效核电荷依次增大,原子半径依次递减。但

表 1-3 元素的单键共价半径和金属半径 (单位: pm)

IA																		VIIA	
1	1 H 37																	2 He 180	
2	3 Li 123 157	4 Be 89 111																	
	11 Na 154 191	12 Mg 136 160																	
3			III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B		IB	II B								
4	19 K 203 235	20 Ca 174 197	21 Sc 144 161	22 Ti 132 145	23 V 122 135	24 Cr 118 129	25 Mn 117 137	26 Fe 117 126	27 Co 116 125	28 Ni 115 125	29 Cu 117 128	30 Zn 125 134	31 Ga 126 153	32 Ge 122 137	33 As 121 139	34 Se 117 140	35 Br 114	36 Kr 200	
5	37 Rb 216 250	38 Sr 191 215	39 Y 162 178	40 Zr 145 159	41 Nb 134 147	42 Mo 130 140	43 Tc 127 135	44 Ru 125 133	45 Rh 125 135	46 Pd 128 138	47 Ag 134 144	48 Cd 148 149	49 In 144 167	50 Sn 140 158	51 Sb 141 159	52 Te 137 160	53 I 133	54 Xe 220	
6	55 Cs 235 272	56 Ba 198 224	57-71 La-Lu		72 Hf 144 156	73 Ta 134 147	74 W 130 141	75 Re 128 137	76 Os 126 134	77 Ir 127 136	78 Pt 134 137	79 Au 134 144	80 Hg 144 162	81 Tl 148 170	82 Pb 147 175	83 Bi 146 182	84 Po 146 176	85 At 141	86 Rn
7	87 Fr 270	88 Ra 230	89-103 Ac-Lr																
镧系元素				57 La 169 187	58 Ce 165 183	59 Pr 164 182	60 Nd 164 181	61 Pm 163 181	62 Sm 162 180	63 Eu 185 199	64 Gd 162 179	65 Tb 161 176	66 Dy 160 175	67 Ho 158 174	68 Er 158 173	69 Tm 158 172	70 Yb 194	71 Lu 158 172	
锕系元素				89 Ac 188	90 Th 165 180	91 Pa 164 164	92 U 142 154	93 Np 150	94 Pu 152	95 Am 173	96 Cm 174	97 Bk 170	98 Cf 169	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	