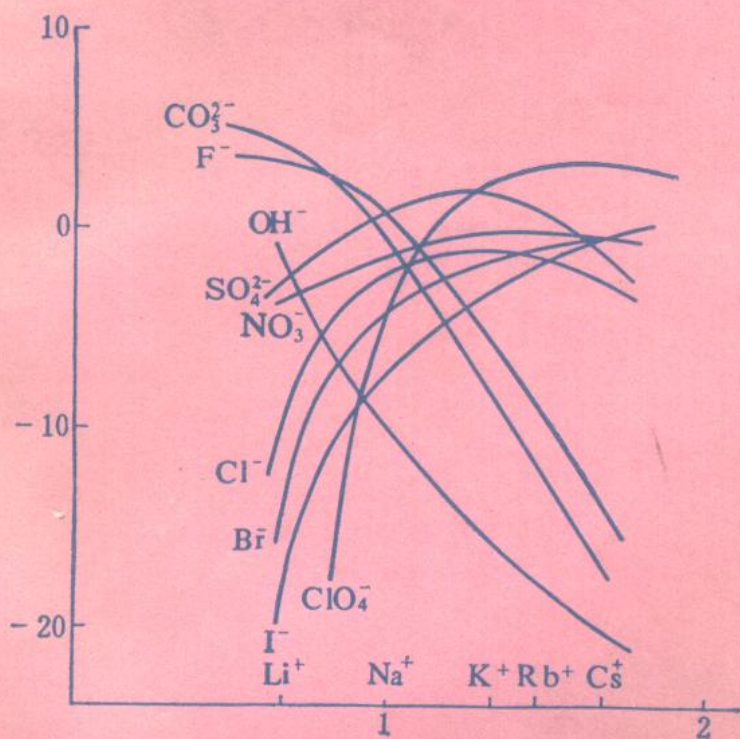


无机化学 教学参考书

冯慈珍(主编) 陈 鉴 杨宏孝 董松琦 合编

2



高等教育出版社

无机化学 教学参考书

(2)

冯慈珍(主编)

陈 鉴 杨宏孝 董松琦 合编

高等教育出版社

内 容 提 要

高等学校工科化学教材编审委员会无机化学编审小组根据当前无机化学教学的需要,邀请部分工科院校有教学经验的无机化学教师编写几本无机化学教学参考书,将陆续分册编辑出版。每册都选取无机化学教学中常遇到的基本课题,作为专题介绍。其深浅程度适合于从事无机化学教学的教师及高年级学生参考,也可供化学或化工方面的有关科技人员参考。

无机化学教学参考书(1),由华东化工学院编写,已出版。

本书为无机化学教学参考书(2),有七个专题,由冯慈珍主编。

无 机 化 学 教 学 参 考 书

(2)

冯慈珍(主编)

陈 鉴 杨宏孝 董松琦 合编

*

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 11 字数 263,000

1985年10月第1版 1985年11月第1次印刷

印数 00,001—5,850

书号 13010·01113 定价 2.55 元

编者的话

近年来我国高等工科院校无机化学课程教学内容已有较大的更新。为了满足从事无机化学教学的广大教师的要求,提高无机化学教学质量,高等学校工科化学教材编审委员会无机化学编审小组组织编写出版几本无机化学教学参考书。这些参考书除可供高等院校化学教师参考外,还可供高等院校化学、化工类专业学生课外阅读之用。此外,也可供化学、化工方面有关科技人员参考。

本书为无机化学教学参考书的第二册,分七个专题,由冯慈珍担任主编,成都科技大学陈鉴、天津大学杨宏孝、华东石油学院董松琦同志参与了编写工作。冯慈珍除负责全书各专题命题的确定、内容的审定和统稿外,还直接参与了专题的编写工作,书稿完成后,经李明馨、张瑞钰、刘湘兰、谢启新、周定、隋亮、王致勇等同志审阅,并由工科化学教材编审委员会无机化学编审小组复审。定稿时,编者参照审稿意见作了修改。对于审稿人的热情指导和辛勤劳动,我们谨表示深切的谢意。

限于编者的水平,书中难免有缺点甚至错误,欢迎读者批评指正。

编者

一九八四年九月

目 录

I	晶格能与离子化合物的性质	董松琦	(1)
II	共价键参数	杨宏孝	(57)
III	化学反应的活化能	杨宏孝	(111)
IV	酸和碱	陈 鉴	(162)
V	电解质溶液	陈 鉴	(241)
VI	微溶电解质的溶解度和溶度积	杨宏孝	(271)
VII	周期系中元素性质的不规则性	董松琦	(313)

I 晶格能与离子化合物的性质

§ 1 离子键的形成

1-1 结合能

1-2 离子键的键能

§ 2 离子晶体的晶格能

2-1 晶格能的实验测定

2-2 晶格能的理论计算和经验公式

§ 3 离子极化理论

3-1 离子的极化力和变形性

3-2 离子极化能

§ 4 离子半径

4-1 离子半径数值的确定

4-2 离子半径与配位数的关系

4-3 半径比效应

4-4 多原子离子的热化学半径

§ 5 离子化合物的性质

5-1 颜色

5-2 硬度

5-3 挥发性

5-4 热稳定性

5-5 溶解度

5-6 复分解反应

§1 离子键的形成

1-1 结合能

我们先考虑气态的正、负离子从相距无穷远到结合成离子型分子而保持平衡距离 r_0 时所做的功, 即结合能。假设离子为硬球 (即不考虑离子的极化和变形), 则离子间的作用力与方向无关。正、负离子间有库仑吸引力:

$$u_C = -\frac{Z_+ Z_- e^2}{r}$$

式中 Z_+ 、 Z_- 分别为正、负离子的电荷数; e 为电子的电量; r 为正、

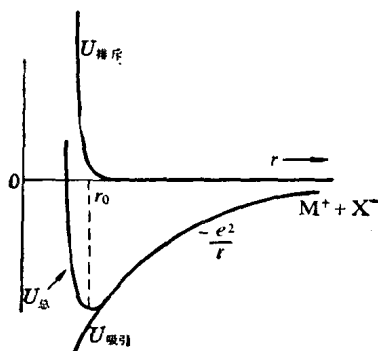


图 I-1 正、负离子的吸引和排斥

负离子的核间距。除吸引力之外, 正、负离子间还存在着排斥力, Born 提出, 这种斥力可用下式表示:

$$u_R = \frac{B}{r^n}$$

式中 B 叫 Born 常数, n 叫 Born 指数。当离子间距离 r 缩短时, 吸引力增大, 即势能下降;

当 r 很小时, 排斥力开始出现, 且很快增大, 势能回升(图 I-1)。结合能 u 与距离 r 的关系可以表示如下:

$$u = u_C + u_R = -\frac{Z_+ Z_- e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

当 $r = r_0$ 时, U 为极小, 即

$$\left(\frac{du}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{Z_+ Z_- e^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$$

$$B = \frac{Z_+ Z_- e^2 r_0^{n-1}}{n}$$

故

$$u = -\frac{Z_+Z_-e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

为了以惯用的 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为单位表示结合能, 可将上式乘以 Avogadro 常数 N , 再归并式中各常数:

$$\begin{aligned} u &= -\frac{NZ_+Z_-e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \\ &= -\frac{6.023 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}(4.803 \times 10^{-10})^2\text{erg}}{10^{-8} \times 4.184 \times 10^{10}\text{erg}\cdot\text{kcal}^{-1}} \\ &\quad \times \frac{Z_+Z_-}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \\ &= -\frac{332 Z_+Z_-}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \textcircled{1} \end{aligned}$$

r_0 可用 X 射线衍射法测得, n 是从离子晶体的压缩系数^②估计出来的。按离子的类型不同, 取 $n=5\sim 12$ (表 I-1)。一般取 $n=9$, 因为 n 每改变 1, 对 u 值仅有 1~2% 的影响。如果正、负离子属于不同类型, 则 n 取平均值。例如 NaCl, $n = \frac{1}{2}(7+9) = 8$ 。Cu⁺ 型离子的外电子层是 $3d^{10}$, 尽管与 Ar 型不同, 但由于 $3p$ 电子比 $3d$ 电子更接近于核, 在 Cu⁺ 型离子外层 10 个 d 电子的密度

表 I-1 各类离子的 Born 指数

离子类型	n
He	5
Ne	7
Ar, Cu ⁺	9
Kr, Ag ⁺	10
Xe, Au ⁺	12

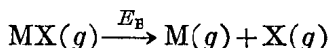
① 能量的 SI 单位为 J, $1\text{cal}=4.1868\text{J}$ 。

② 压缩系数的定义是 $\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ ^[1], 式中 V 为晶体的摩尔体积。从理论上可以导出 $\chi = \frac{18r_0^4}{Ae^2(n-1)}$, 式中 A 为 Madelung 常数(见 § 2), 其值与晶格的类型有关。从第二式可估算出 n 值。

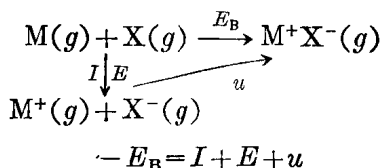
差不多等于 Ar 型离子外层 6 个 p 电子的密度, 故定其 n 值为 9。
 Ag^+ 型和 Kr 型、 Au^+ 型和 Xe 型的情况也是如此。

1-2 离子键的键能

以碱金属卤化物 MX 为例, 离子键的键能是指将 1 摩尔 $\text{M}^+\text{X}^-(g)$ 拆散成为 $\text{M}(g)$ 原子和 $\text{X}(g)$ 原子时所需要的能量 (E_B):



在此过程中体系吸热, E_B 为“+”值, 它可以由结合能 u 、电离能 $I[\text{M}(g) \xrightarrow{I} \text{M}^+(g) + e]$, I 为“+”值] 和电子亲和能 $E[\text{X}(g) + e \xrightarrow{E} \text{X}^-]$, E 为“-”值] 求得:



几种碱金属卤化物的键能列在表 I-2 中。

表 I-2 MX 的 $E_B(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$

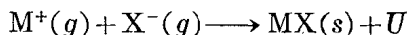
键	E_B	
	计算值	实验值
NaCl	85	98
NaBr	77	88
KCl	92	104
KBr	84	91

键能理论值的误差约为 10% (主要是由于没有考虑离子极化而引起的), 所以离子键的静电吸引理论基本上是正确的。

§ 2 离子晶体的晶格能

晶格能是指 1 克式量离子化合物中的气态离子从相互远离到

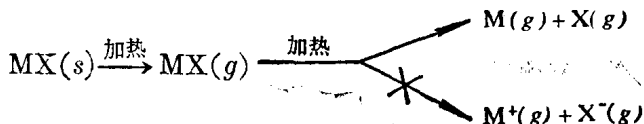
结合成离子晶体时所放出的能量(U), 例如:



体系的能量降低, 过程放热, U 为“-”值, 它是离子晶体中离子间结合力强弱的量度, U 的值越负(绝对值越大), 离子间结合力就越强。

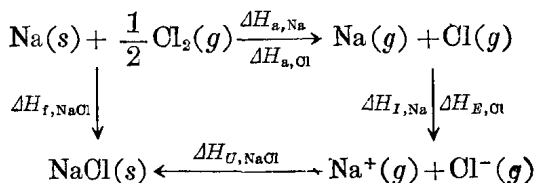
2-1 晶格能的实验测定

所谓晶格能的实验值是指利用固体的升华热、液体的蒸发热、气体分子的离解热、气态原子的电离能、气态原子的电子亲和能、晶体的生成热等实验数据, 经由 Born-Haber 热化学循环计算出来的。晶格能一般不能直接测定, 这是因为当离子晶体气化时, 气相是由离子型分子组成的, 但在能够准确测定的最高温度, 气态分子通常都离解为其组分原子而不是相应的离子, 即



所以很难估计出 $MX(g) \longrightarrow M^+(g) + X^-(g)$ 的焓变来。

对于 NaCl 晶体, 我们可以设计以下的热化学循环:



$$\Delta H_{f, \text{NaCl}} = \Delta H_{a, \text{Na}} + \Delta H_{a, \text{Cl}} + \Delta H_{I, \text{Na}} + \Delta H_{E, \text{Cl}} + \Delta H_{U, \text{NaCl}}$$

式中 $\Delta H_{f, \text{NaCl}}$ —— NaCl(s) 的生成焓, 通常写作 ΔH_{NaCl}

$\Delta H_{a, \text{Na}}$ —— Na(s) 的原子化焓(升华焓), 通常以 S_{Na} 表示

$\Delta H_{a, \text{Cl}}$ —— $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(g)$ 的原子化焓(离解焓), 通常以 D_{Cl} 表

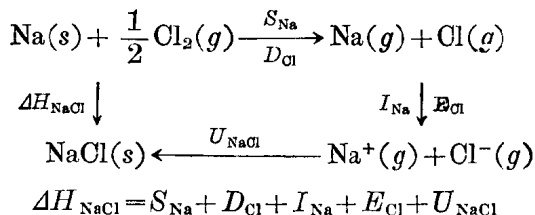
$$\text{示, } D_{\text{Cl}} = \frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2}$$

$\Delta H_{I, \text{Na}}$ —— $\text{Na}(g)$ 的电离焓, 通常用电离能 I_{Na} 代替

$\Delta H_{E, \text{Cl}}$ —— $\text{Cl}(g)$ 的电子亲合焓, 通常用电子亲合能 E_{Cl} 代替

$\Delta H_{U, \text{NaCl}}$ —— $\text{NaCl}(s)$ 的晶格焓, 通常用晶格能 U_{NaCl} 代替

因此, 上面的热化学循环通常写作:



$$\Delta H_{\text{NaCl}} = S_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}} + I_{\text{Na}} + E_{\text{Cl}} + U_{\text{NaCl}}$$

或

$$U_{\text{NaCl}} = \Delta H_{\text{NaCl}} - S_{\text{Na}} - D_{\text{Cl}} - I_{\text{Na}} - E_{\text{Cl}}$$

严格地说, 上述热焓(ΔH)数据都是指在 25°C (298K)、 1atm 下的, 而晶格能、电离能、电子亲合能的数据都是指 0K 、 1atm ①下的。 ΔH_U 与 U 、 ΔH_I 与 I 、 ΔH_E 与 E 的数据之间都有一些差别, 但差别很小或可以互相抵消。根据热力学第一定律:

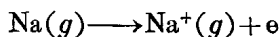
$$\Delta U = q - w$$

$$\text{有关系式} \quad U = \Delta H_U - p\Delta V = \Delta H_U - \Delta nRT$$

上例中 $\Delta n = -2$, 故

$$U = \Delta H_U + 2RT$$

可见, 在晶格能与晶格焓之间只相差 $2RT = 2 \times 1.98 \times 298 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 1.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这个数值很小, 可以忽略不计。根据



有

$$\begin{aligned} \Delta H_{I, \text{Na}} &= I_{\text{Na}} + \int_0^{298} [C_p(\text{Na}^+, g) + C_p(e) - C_p(\text{Na}, g)] dT \\ &= I_{\text{Na}} + \frac{5}{2} R \times 298 \approx I_{\text{Na}} + 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

① 压力的 SI 单位是 Pa, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ 。

根据 $\text{Cl}(g) + e \longrightarrow \text{Cl}^-(g)$

$$\begin{aligned} \text{有 } \Delta H_{E, \text{Cl}} &= E_{\text{Cl}} + \int_0^{298} [C_p(\text{Cl}^-, g) - C_p(\text{Cl}, g) - C_p(e)] dT \\ &= E_{\text{Cl}} - \frac{5}{2} R \times 298 \approx E_{\text{Cl}} - 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

相加时, $+1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 与 $-1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 正好互相抵消。因此, 在由热化学循环计算晶格能时, 通常都列出关系式:

$$U = \Delta H - S - D - I - E$$

例如, 试由下列数据 ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) 计算 KCl 的晶格能: $\Delta H_{\text{KCl}} = -104.175$, $S_{\text{K}} = 19.49$, $D_{\text{Cl}} = 29.012$, $I_{\text{K}} = 100.72$, $E_{\text{Cl}} = -88.2$ 。

$$\begin{aligned} U &= \Delta H - S - D - I - E \\ &= -104.175 - 19.49 - 29.012 - 100.72 - (-88.2) \\ &= -165.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

从热化学循环计算得到的晶格能与化合物是否真正是离子键或有多大的共价性没有关系, 但下面要讨论的理论计算是以离子键为出发点来考虑的。

2-2 晶格能的理论计算和经验公式

晶格能的理论计算极为重要, 因为除了上述利用一些已知的实验数据进行计算外, 晶格能一般很难直接测定。现在我们仍举 NaCl 为例来进行理论计算公式的推导。

在 NaCl 晶体(图 I-2)中, 对于 1 个 Na^+ 来说, 在距离 r (Na^+ 和 Cl^- 之间的最短距离) 的地方有 6 个 Cl^- , 在相距 $\sqrt{2}r$ 的地方有 12 个 Na^+ , 在相距 $\sqrt{3}r$ 的地方有 8 个 Cl^- , 等等。所以, 在晶体内部, 每个正、负离子都处在一个库仑场中, 其势能为

$$-6 \frac{e^2}{r} + 12 \frac{e^2}{\sqrt{2}r} - 8 \frac{e^2}{\sqrt{3}r} + \dots$$

$$= -\frac{e^2}{r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) = -1.748 \frac{e^2}{r} \text{ ①}$$

对于 1 mol NaCl 来说, 共有 $2N$ 个离子, 而每对离子间的势能都重复计算了一次, 所以体系的总库仑作用力为

$$\frac{1}{2} \times 2N \times \left(-1.748 \frac{e^2}{r} \right) = -NA \frac{e^2}{r}$$

A 即 Madelung 常数^[2], 它只取决于晶格的类型(表 I-3)。再考虑相邻离子之间的近程排斥力为

$$\frac{NKB}{r^n} \quad (K \text{ 为配位数}), \text{ 则可写出 NaCl}$$

的晶格能为

$$U = -NA \frac{e^2}{r} + \frac{NKB}{r^n}$$

令 U 对 r 求导, 并使其等于零:

$$\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{NAe^2}{r_0^2} - \frac{nNKB}{r_0^{n+1}} = 0$$

得到

$$KB = \frac{Ae^2 r_0^{n-1}}{n}$$

因此对 NaCl 型晶体来说,

$$U = -\frac{NAe^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

表 I-3 各类晶体的 A 值

晶体类型	A 值
NaCl	1.74758
CsCl	1.76267
立方 ZnS	1.63806
CaF ₂	2.5194

① 数列 $6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots$ 的极限值为 1.747588, 通常取 1.748。

如果一种离子晶体的正、负离子的电价为 Z_+ 、 Z_- ，则得Born-Landé方程式^[3]：

$$U = -\frac{NAZ_+Z_-e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) = -\frac{332AZ_+Z_-}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Pauling 根据量子力学提出，外电子层之间的斥力与离子间距离 r 的关系是自然对数的底 e 的指数关系。据此，Born-Mayer 又将排斥力表示为 $NB'e^{-\frac{r}{\rho}}$ ，引力项依旧，则晶格能：

$$U = -\frac{NAZ_+Z_-e^2}{r} + NB'e^{-\frac{r}{\rho}} \textcircled{1}$$

同样通过令 $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$ ，求得 B' ，再代入上式，得到Born-Mayer方程式^[4]：

$$U = -\frac{NAZ_+Z_-e^2}{r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) = -\frac{332AZ_+Z_-}{r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$

对于碱金属卤化物及大多数盐， ρ （晶体密度）为常数，等于 0.345 \AA 。用Born-Mayer方程式计算结果与用Born-Landé方程式出入不大。

Ladd-Lee 考虑到离子的偶极矩和多极矩对于吸引力的贡献以及零点能对排斥力的贡献，提出了一个比较复杂的公式，即Ladd-Lee方程式^[5]：

$$U = -\frac{NAZ_+Z_-e^2}{r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) - \frac{NC}{r_0^6}\left(1 - \frac{6\rho}{r_0}\right) - \frac{ND}{r_0^8}\left(1 - \frac{8\rho}{r_0}\right) + \frac{9}{4}Nh\nu_{\max}$$

式中第一项是库仑吸引能和玻恩排斥能；第二、三项分别为离子间偶极矩、多极矩相互作用能，它们都是由离子极化引起的，属于色散力。系数 C 和 D 与晶体里处于不同位置的各种离子之间的距离

① 式中前后出现两个符号 e 前者代表电荷，后者代表自然对数的底。

有关,可以在查到相应的数据后计算出来;第四项为零点能^①,它是根据 Debye 理论导出的,其中 h 为 Planck 常数, ν_{\max} 为 Debye 最大振动频率,此值可由红外吸收光谱的数据准确地估计出来。实际上,对于大多数盐、尤其是较重的碱金属盐,式中后面三项的数值都很小且可部分抵消,忽略它们所引起的误差常在 $4\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下,这表明在离子晶体内部,色散力及零点能都只起着很次要的作用。

Ladd-Lee 方程式有严格的物理意义,但用于解决具体问题时常遇到数据不足的困难,计算也十分繁杂。

Капустинский 注意到离子晶体的 Madelung 常数 A 与化学式中离子总数 ν 成正比。他用 ν 代替 Born-Mayer 方程式中的 A ,并用离子半径代替核间平衡距离,引出了一个计算晶格能的半经验公式:

$$U = -\frac{287.2\nu Z_+Z_-}{r_++r_-}\left(1 - \frac{0.345}{r_++r_-}\right)$$

由于避免了 A 值,所以不知道晶格类型以及含有不能假设为球形离子的化合物的晶格能也可以计算,扩大了使用范围。以后他又将上式加以修正,改为:

$$U = -\frac{287.2\nu Z_+Z_-}{r_++r_-}\left[1 - \frac{0.345}{r_++r_-} + 0.00453(r_++r_-)\right]$$

计算值与实验值的误差呈统计分布。对于 MX 型盐的平均偏差为 $0.8\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,即约为 0.5%;对于 MX_2 型盐则为 $5.2\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,即约为 1%^[6]。这个公式的缺点是比前一式麻烦了些。

Яцимирский 后来将上式再次修正为^[7]:

$$U = -\frac{287.2\nu Z_+Z_-}{r_++r_-}\left[1 - \frac{0.345}{r_++r_-} + 0.00870(r_++r_-)\right]$$

使计算结果更加精确。

如果考察两种不同类型离子晶体晶格能的理论值和实验值

① 在绝对零度时物质所具有的动能叫做零点能。

表 I-4 两种类型离子晶体的晶格能(-U)

化合物	理论值/kcal·mol ⁻¹		实验值 kcal·mol ⁻¹	理论值与实验值差	
	(1) 不考虑色散力等	(2) 考虑色散力等		Δ(1)	Δ(2)
NaCl	179.2	183.0	183.1	-3.9	-0.1
KCl	163.2	167.9	165.2	-2.0	+2.7
AgCl	174.5	202.4	214.7	-40.2	-12.3
AgI	159.9	189.9	211.0	-51.1	-21.1

(表 I-4), 就会发现, 对于稀有气体构型的金属离子所形成的“标准型”离子晶体(如 NaCl、KCl), 晶格能的理论值与实验值已经相当吻合, 尤其是在考虑了色散力和零点能之后。但对于由非稀有气体构型金属离子形成的“非标准型”离子晶体(如 AgCl、AgI), 理论值与实验值相差很大, 即便是考虑了色散力和零点能, 差值仍然不小。

Hush 和 Pryce 企图用晶体场稳定化能来解释晶格能的理论值与实验值之差^[8], 但只取得了有限的成功, 对于大多数化合物的差值问题依旧无法解决, 这正好说明稳定化能不是唯一的或主要

表 I-5 MF₂ 的晶格能和稳定化能(负值, kcal·mol⁻¹)

d ⁿ	MF ₂	晶 格 能			稳定化能
		理论值	实验值	差 值	
d ⁰	CaF ₂	622	624	+2	0
d ²	TiF ₂	678	659	-19	+17
d ³	VF ₂	695.7	662	-33.7	+23
d ⁴	CrF ₂	687.6	690	+2.4	+30
d ⁵	MnF ₂	666	670	+4	0
d ⁶	FeF ₂	681	696	+15	+22
d ⁷	CoF ₂	688	712	+24	+25
d ⁸	NiF ₂	694	728	+34	+35
d ⁹	CuF ₂	690	733	+43	+27
d ¹⁰	ZnF ₂	688	710	+22	0

的影响因素。表 I-5 列举了第一系列过渡元素 M(II) 氟化物的有关数据。

杨丕鹏指出, 当理论值与实验值发生偏差时, 几乎都是

$$\Delta U = U_{\text{实}} - U_{\text{理}} > 0$$

说明当晶体中的化学键偏离纯离子键型时, 会使晶格能出现某种附加值, 这主要可归结于原有的离子键中出现一定的共价性的结果, 亦即离子键中的部分共价性对晶格能所作的贡献。与 Pauling 根据共价键的键能由于离子性的贡献产生一定的附加值而导出元素的电负性^[9] 相类似, 杨丕鹏认为晶格能的附加值也应该是离子晶体的组成离子的电负性的函数:

$$\Delta U = f(x_+, x_-)$$

根据实验数据, 他找出了可用于计算“非标准型”离子晶体晶格能的经验公式^[10]:

$$U = U_1 + \Delta U = U_1 [1 + 0.23(x_+ - 0.35x_-)]$$

式中 U_1 由 Ядмирский 公式求得, x_+ 、 x_- 分别为构成晶体的正、负离子的电负性。这个公式表明, 离子键的部分共价性主要取决于正离子的电负性, 负离子的电负性只起次要的作用。按此式对 128 种“非标准型”离子化合物进行计算的结果, 与实验值偏差 $< 3\%$ 者占总数的 56%, 偏差为 3~5% 者占 28%, 偏差 $> 5\%$ 者占 16%。

肖慎修和陈天朗不同意把负离子的电负性对离子键的部分共价性的贡献作为很次要的因素来对待, 认为这和离子键的部分共价性与电负性关系的一般概念及实际情况均不相符合(例如, 由同一正离子与不同负离子形成的“非标准型”离子晶体, 它们的共价性和极化能都可以相差很大)^[11]。他们从离子极化的一般概念出发, 分析了大量实验数据, 发现对于所有“非标准型”离子晶体, 正、负离子的电负性对极化能(ΔU)都有明显的影响, 一般是 ΔU 随电