

原子价 与 分子结构



[英] E.卡特迈尔 G.W.A 富勒斯著
宁世光 译

人民教育出版社

原子价与分子结构

[英] E. 卡特迈尔 G. W. A. 富勒斯 著

宁世光 译

人民教育出版社

内 容 简 介

本书系英国教材，共分十三章，即历史介绍，量子论的实验基础，量子理论基础，氢原子，量子论与周期系，分子轨道法，价键法，价键的方向性，离子键、氢键和金属键，一些简单无机化合物的结构，络合物，过渡金属络合物的电子光谱和缺电子分子等。

可供综合大学、高等师范院校和工科院校化学、化学工程专业学生、研究生和教师教学参考。亦可供科学技术人员学习结构化学之用。

E. Cartmell & G. W. A. Fowles
Valency and Molecular Structure
(Fourth Edition)
Butterworths, 1977

原子价与分子结构

[英] E. 卡特迈尔 G. W. A. 富勒斯 著
宁世光 译

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
人民教育出版社印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张12.375 字数 280,000

1981年6月第1版 1982年6月第1次印刷

印数 00,001—11,000

书号 13012·0629 定价 1.60 元

译者的话

本书是英国的一本通用教科书，译本是1977年的第四版。通常见到的结构化学方面的教科书都是从数学入手，这对缺乏数学基础者甚感困难；再者，一般讲分子结构的书与讲络合物结构的书是分开的。译者认为该书有与上不同的两个特色：一是可使读者几乎完全避开数学基础上的困难而初步学习到原子结构、分子结构和络合物结构等的基础知识；二是在一本书中除了分子结构外还以很大部分的篇幅较全面地介绍了络合物结构知识。并且，该书反映了近十几年来在无机分子结构和络合物结构方面的成果以及指出了大量参考文献。该书对于要求一般性通晓结构化学知识的读者会很有帮助，对于化学教师如何简单清晰而又丰富多彩地进行结构化学知识的教学也会大有启发。译者水平有限，敬请读者对于译文中错误与不妥之处批评指正。

宁世光

1980年

第四版序言

大学课本的逐次修订出版趋于内容愈益庞大。自从二十年前本书第一版问世以来，化学大有发展，各方面都吸引着本书加以扩大，但我们力求不这样做。本书已完全重写了。前几版的某些内容(例如，关于玻尔理论的一章)已删去，同时某些节(例如，关于晶态物体的结构)已扩充。在这方面，我们感谢皇家化学学院允许本书引进我们之一在皇学化学学院(R. I. C.)专题著作中所写的结晶化学方面的材料。

结构的细节已经用键长和键角现有的最好值予以校订和扩充了。新近的发展或许在络合物一章能最显著地看出，譬如，配位数为五和七的化合物的讨论占了比以往几版显著多的篇幅。本版现在的篇幅不能再象前几版包括所有讨论到的结构的全面的参考文献，所以，我们只经常引出重要的述评文章，从其中可以找到较早的参考文献。然而，与以往一样，本版包括近期工作的参考文献。

大学课程现在相当强调光谱学方法，而我们包括了新的一章作为络合物光谱学的导论。

E. C.

G. W. A. F.

目 录

第一章 历史介绍	1
1.1 电与化学结合	1
1.2 路易士-朗缪尔电子对键	3
1.3 化学结合的量子论	6
1.4 参考书目	8
第二章 量子论的实验基础	9
2.1 能量单位	9
2.2 黑体辐射	10
2.3 光电效应	13
2.4 氢原子的玻尔理论	14
2.5 能级图	17
2.6 玻尔理论的扩展	18
第三章 量子理论基础	20
3.1 粒子与波	20
3.2 新量子论与‘测不准原理’	21
3.3 波与波动方程	23
3.4 电子的波动方程	28
3.5 薛定谔方程的算符形式	29
第四章 氢原子	32
4.1 引言	32
4.2 极坐标	32
4.3 合理解—量子数	33
4.4 径向函数 $R(r)$	34
4.5 径向分布函数	35
4.6 角度函数 $Y(\theta, \phi)$	36
4.7 轨道、几率分布与电荷云	38

4.8 能级	40
第五章 量子论与周期系	41
5.1 多电子原子的波动方程	41
5.2 能级	42
5.3 电子自旋	43
5.4 不相容原理	43
5.5 电离能	45
5.6 ‘建造’原理与周期系	47
5.7 过渡系: ‘d 区’元素	50
第六章 分子轨道法	56
6.1 引言	56
6.2 原子轨道与分子轨道的关系(联合原子法)	57
6.3 LCAO 法	59
6.4 氢分子离子 (H_2^+)	61
6.5 同核双原子分子	62
6.6 异核双原子分子	68
6.7 键的强度	72
6.8 参考文献	72
第七章 价键法	73
7.1 引言	73
7.2 氢分子离子	73
7.3 氢分子	76
7.4 分子轨道法与价键法的比较	78
7.5 异核双原子分子	81
7.6 共振	82
7.7 共振: 某些错误概念和某些指导原则	85
第八章 价键的方向性	88
8.1 第一行元素形成的分子的形状	88
8.2 最大重叠准则	92
8.3 多原子分子: VB 和 MO 描述	94

8.4	不等价轨道	104
8.5	π 分子轨道	105
8.6	等价轨道描述	109
8.7	键能	111
第九章 离子键、氢键和金属键		114
9.1	引言	114
9.2	离子键	115
9.3	晶格能	116
9.4	玻恩-哈伯循环	120
9.5	离子半径	122
9.6	离子晶体结构	126
9.7	电负性	129
9.8	氢键	132
9.9	金属键	137
9.10	分子间键或范德华键	140
9.11	参考书目	140
第十章 一些简单无机化合物的结构		142
10.1	键长	142
10.2	计算的键长	142
10.3	主族元素形成的化合物的立体化学	144
10.4	锂和碱金属	145
10.5	铍和碱土金属	147
10.6	硼和III B族元素	151
10.7	碳和IV B族元素	157
10.8	氮和V B族元素	165
10.9	氧和VI B族元素	183
10.10	氟和VII B族元素	197
10.11	惰性气体化合物	209
10.12	氢化合物中的成键作用	212
10.13	参考文献	214

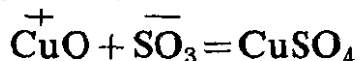
第十一章 络合物	218
11.1 引言和名称	218
11.2 络合物中的成键作用	226
11.3 吸收光谱	237
11.4 磁化率	240
11.5 络合物的稳定性	245
11.6 八面体络合物的变形	247
11.7 配位数不为6的	251
11.8 配位数2	252
11.9 配位数3	256
11.10 配位数4	259
11.11 配位数5	268
11.12 配位数7	282
11.13 配位数8	285
11.14 配位数9、10和12	290
11.15 金属-金属结合：簇状化合物	291
11.16 羰化物	296
11.17 环戊二烯络合物	301
11.18 链烯和链炔络合物	305
11.19 络合物的反应性能：以轨道讨论	309
11.20 配位数4的络合物的稳定性和反应性能：‘反位’影响 和‘反位’效应	314
11.21 参考文献	319
第十二章 过渡金属络合物的电子光谱	326
12.1 引言	326
12.2 d^1 离子的电子光谱	326
12.3 $d-d$ 谱带的强度	329
12.4 自由离子(d^n)的组态	330
12.5 电子自旋偶合	332
12.6 轨道角动量的偶合	332

12.7	自旋多重性($2S+1$)	334
12.8	p^2 组态的谱项与微态之间的关系	335
12.9	d^2 组态的微态与谱项	337
12.10	d^n 组态的谱项	338
12.11	自旋角动量与轨道角动量的偶合	339
12.12	自由离子: 谱项能	344
12.13	络离子的光谱	345
12.14	弱场法	346
12.15	八面体 d^2 络合物(例如 $[\text{VL}_6]^{3+}$)的光谱, 弱场处理	348
12.16	欧格耳图	349
12.17	强场法(对于八面体场)	352
12.18	弱场能级与强场能级的相关	353
12.19	其他塔纳布-苏格诺图	358
12.20	参考文献	359
第十三章 缺电子分子		360
13.1	引言	360
13.2	二硼烷的结构与成键作用	360
13.3	硼的较高氢化物的结构	365
13.4	硼氢化物(四氢硼酸盐)的结构	369
13.5	金属烷基化物	371
13.6	参考文献	376
索引		378

第一章 历史介绍

1.1 电与化学结合

化学力的本性是电的这个概念可追溯到十九世纪初。在1800年,尼柯逊(Nicholson)和卡里斯勒(Carlisle)用通电的方法把水分解为氢气和氧气,此后几年报导了许多别的电解作用。大概著名的例子要算1807年戴维(Sir Humphry Davy)分别从苛性钠和苛性钾分离出钠和钾。的确,戴维提出了支配化学结合的本性是电的,相结合的粒子接触时带电。电化学的概念在柏齐里乌斯(Berzelius)的二元论学说中也有阐述(1812)。他假定每个原子有相反符号的两个电极,电正性原子有多余的正极,电负性原子有多余的负极。一种元素与氧化合可产生具有剩余正极性的碱性氧化物(例如CuO),或者具有剩余负极性的酸性氧化物(例如SO₃)。这些氧化物能够由于相反的剩余电荷的吸引而结合:如

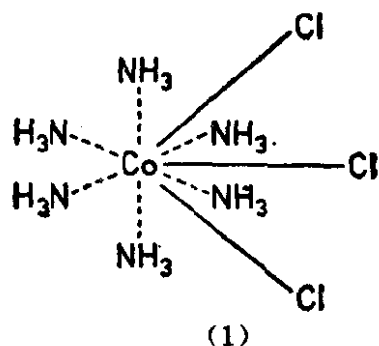


然而,当这个学说后来用于有机化学时,不能解释这样的事实,即许多有机分子中负的氯代替正的氢而在化学性质上只发生较小的改变(比较CH₃COOH与CCl₃COOH)。而且,它不能解释法拉第电解定律。

于是化学结合的电化学学说在好多年里被忽视;与劳伦特(Laurent)、革哈德(Gerhardt)、富兰克兰(Frankland)、威廉姆逊(Williamson)和凯库勒(Kekulé)的名字相联系着的理论有机化学的进展没有特别论及分子中结合力的本性。然而,电的学说由亥姆霍次(Helmholtz)在他1881年的法拉第讲座中重申,他那时说“…化学中最强大的力来源于电力。原子抱住它的电荷以及相反

的电荷彼此抱住’。

阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 于 1884 和 1887 年出版了‘电离’的学说, 其中提出盐(例如氯化钠)在稀的水溶液中电离成正的离子(例如钠离子)和负的离子(例如氯离子)的概念。这种易电离分子或‘可电离’原子的学说被维尔纳 (Werner) 所采用 (1891), 他用‘主’价与‘辅’价讨论了 $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ 型化合物的组成。辅价用在‘内球结合’上一些原子、分子或基配位于中心金属原子, 而主价代表在‘外球结合’上基的可电离原子的结合。这样, 维尔纳将 $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ 表示如式(1), 其中虚线代表‘辅’键, 而实线代表可



电离原子的结合。维尔纳学说后来在无机化合物异构现象的研究上以及其他方面是很重要的。

汤姆逊 (J.J. Thomson) (1897) 对于带负电荷的电子是所有原子的组成成分的判定, 以及所做的电子荷质比的测定给予电化化学学说新的推动。他认识到元素的性质在某些方面依赖于它们的电子排布, 他提出电正性原子是那些能由失去一个或两个电子而达到稳定电子状态的原子, 而电负性原子由得到一个或更多电子达到稳定状态。

拉姆西 (Sir William Ramsay) 1908 年任伦敦化学学会主席的讲演中强调了电子在价键中的作用。如他所说“…它们(电子)充当原子与原子之间‘结合的键’”。他还提出象在 NaCl 和 Cl_2 分子中, 电子可能在两个原子之间形成‘弹性填料’。拉姆西, 以及当时别的化学家, 认为在形成化合物时涉及的最大电子数是 8; 象氮

有五个可用的电子，可由结合三个氢原子再得到三个电子以形成氨 NH_3 ，而 NH_4 只能在去掉一个电子时才能得到，因而形成带正电荷的 NH_4^+ 离子。

阿贝格(Abegg)(1904)曾假设元素有两种价——‘正常价’和‘反向价’。它们有相反的极性，以及两种价的总和是八。富伦德(J. Newton Friend)(1908)区分出三种类型的价——负的、正的和余的，其中原子的负价定义为等于它能结合的电子数，正价与从原子失去的电子相关。他运用的名称‘余价’在后来的发展上受到很大的注意，他提出当一元素使用其余价时，同时离去和接受一个电子。氢分子可表示如 $\text{H} \rightleftharpoons \text{H}$ ，箭头指出电子转移方向。

J.J. 汤姆逊在 1914 年对价键理论进一步做出重要贡献。他强调极性分子(例如 NaCl)与非极性分子(例如大多数有机物)之间的不同，并观察到一元素的电正价等于容易从它离开的电子数，而负价等于 8 与正价之差。

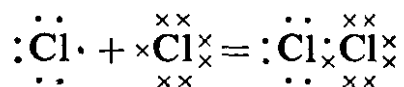
1.2 路易士-朗缪尔电子对键

卢瑟福(Rutherford)的核型原子学说的提出，以及玻尔(Bohr)在氢原子结构上的成果，为更全面的‘价的电子理论’铺平了道路。此新学说的基础由柯塞尔(W. Kossel)和路易士(G. N. Lewis)分别提出于两个独立刊物中。柯塞尔主要涉及极性的(可电离的)分子，指出在周期系中，一个惰性气体元素总是把一碱金属和一卤素隔开，以及由卤素形成负离子，由碱金属原子形成正离子，就使这些原子每个有惰性气体的结构。惰性气体假定为有外层八电子(氦中为两电子)的特殊稳定组态。那时还没有这些元素的化合物——确实到最近它们常被叫做‘惰性’气体。现在氦和氖的许多化合物已制出，但似乎不大可能形成氦、氖和氙的稳定化合物，而这些元素仍可恰当地叫做惰性气体。按这种观点，象 NaCl 这样的化合物中的稳定离子是由静电引力保持在一起而形成现在所谓

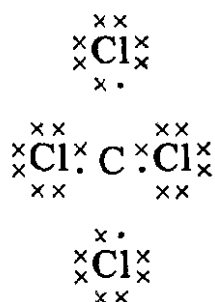
的‘电价’键或结合。离子的电价定义为离子上的单位电荷的数目；象镁有正电价 2，而氯有负电价 1。在第九章中将详细些讨论电价键(现在通常叫做离子键)的形成和性质。

路易士用正电荷的‘实’(亦即核加‘内层’电子)与能包含到八个电子的外层来讨论原子结构。他假定这些外层电子是安排在包围着原子实的立方体的角上；这样，钠外层的单个电子占立方体的一个角，而一惰性气体原子的外层所有八个角都被电子占据。这种电子八隅体代表一个特别稳定的电子排布，路易士指出，当原子以化学键结合时，它们达到外层这种稳定的电子八隅体。象钠与氯原子能从钠转移一个电子到氯分别形成钠和氯离子而达到外层八隅体。这主要是柯塞尔提出的机理。而路易士提出第二种机理以说明非极性分子的形成，这里没有从一原子到另一原子的电子转移(因而没有离子形成)，但是由共用一对电子而形成键，每个原子贡献一对电子中的一个。

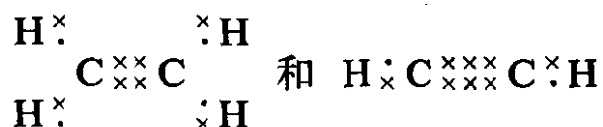
这个学说由朗缪尔(Langmuir)大大地推广了(1919)，不过他放弃了外层电子稳定立方体排布的概念；他引入了‘共价键’的名称以表示路易士的‘电子对’键或结合。我们可讨论氯分子 Cl_2 来说明路易士-朗缪尔学说。氯的电子组态(取第五章引用的新记号)为 $(\text{Ne})3s^2 3p^5$ ，比惰性气体氩的组态 $(\text{Ne})3s^2 3p^6$ 少一个电子，稳定的双原子分子 Cl_2 的形成是由于两个氯原子共用电子的结果。如果我们用点代表一个氯原子的外层电子，而另一个氯原子的外层电子用 $\times$ 表示，可以写为



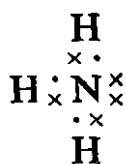
这里 Cl 代表氯核与内层电子。以这种方式结合的原子不必须是相同的原子；象四氯化碳中碳的四个外层电子每个与氯的一个电子配对而形成四个共价键。以路易士-朗缪尔学说表示其结构为



双键和三键是考虑为分别涉及 共用四个和六个电子, 所以乙烯和乙炔的结构可写为



在这些分子(Cl_2 , CCl_4 , C_2H_4 和 C_2H_2)中, 每单个键的电子对由两个相结合的原子每个提供一个电子。伯肯(Perkin)(1921)提出了与电子对键的两个电子只来自两个相结合原子之一有关的结合类型。提供的一个例子是氨与三甲基硼 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 的结合。氨可写为



每个氢原子以其电子与氮的一个电子配对, 形成三个电子对键; 氮原子的未用外电子形成一个所谓的‘孤对’。然而, 在三甲基硼中, 由于硼原子只有三个外层电子, 用它们与三个甲基的碳原子形成



三个电子对键, 所以只有六个电子围绕着硼原子, 如上面所示。可以形成化合物 $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BMe}_3$, 在这个作用中, 氮原子是‘授予体’而硼原子是‘接受体’; 箭头指出授予体-接受体的关系。应

该强调, ‘授予作用’是电子‘共用’的一种特殊情况, 没有发生电子的完全转移; 不过, 氮原子实际上已‘失’一电子(它现在只是共用曾完全是它自己的两个电子), 以及这样说来, 硼原子‘得’了一个电子。因而形成这种类型的键涉及电荷的位移, 产生所谓在分子中的电‘偶极’。(在第十一章将再述及这个名称。)在 $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BMe}_3$ 中, 氮得到一个‘形式’正电荷, 硼得到一个‘形式’负电荷。除了电荷位移, 键一旦形成, 与路易斯-朗缪尔学说的正常共价键没有任何方面的不同。

路易斯-朗缪尔电子对键或共价键是现在常说的同极键, 而电子完全转移则结果形成离子(例如 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^-), 由相反电荷的吸引产生电价键、或离子键、或异极键。由伯肯机理形成的键原先叫做‘配位’结合, 但也用‘授予体’键或‘配价’键的名称。也用‘半极性键’的名称来强调出这种方式结合的原子上形式电荷的产生, 这名称意指这种键有极性(即离子的)结合的某些特征; 帕麦耳(Palmer) (1944) 引用的另一名称——共价-离子键——也指出这种键有共价键与离子键两者的特征。在键的图示中, 共价键既可用冒号代表, 如 $\text{Cl}:\text{Cl}$, 亦可更普遍地用短划代表, 如 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 。配位结合可用在例子 $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BMe}_3$ 中所见到的表示法, 单个箭头表明电子电荷位移的方向。另一方法是写成 $\text{H}_3\text{N}^+-\text{BMe}_3^-$, 其中 $+$ 和 $-$ 用于指出形式电荷。以上给出的不同名称是使初学者混乱的一个原因, 所以把它们收集在一起搞清楚如下:

极性键 = 异极键 = 离子键 = 电价键

非极性键 = 同极键 = 共价键

半极性键 = 配位键 = 配价键 = 共价-离子键

= 授予体-接受体键

1.3 化学结合的量子论

共价键的近代理论(这是本书主要关心的)是从在本世纪开端

物理经典定律不能适用于辐射问题的认识开始的。辐射的量子论是由普朗克(M. Planck)(1900)说明‘黑体’的辐射随波长而变化(见第2.2节)这方面发现的。他提出的辐射能的微粒或‘量子’概念被爱因斯坦(A. Einstein)(1905)用于解释光电效应(第2.3节),以及被玻尔(1913)用于解释氢原子光谱(第2.4节)。

德布罗意(L. de Broglie)(1924)把用波动学说做经典描述的辐射问题与能量子之间以一定的方式结合起来;他把表征波动学说的波长(λ)与表征粒子学说的动量 $p(=m \times v)$ 相联系。德布罗意关系式为

$$\lambda = h/p = h/mv$$

它由1927年电子衍射的发现而受到实验的验证。我们将看到 h 有基本常数的本性,普朗克常数包括在那些很不相同的现象——黑体辐射、光电效应、氢原子光谱以及德布罗意关系式——的理论之中。

电子的波动理论的结论由海森堡(W. Heisenberg)(1925)、薛定谔(E. Schrödinger)(1926)和狄拉克(P. Dirac)(1928)独立地创立。他们提出了原子中电子行为的量子力学理论,而后他们的方法由海特勒(H. Heitler)和伦敦(F. London)用于分子中的电子,海特勒和伦敦第一次近似地计算了氢分子中电子对键的强度。他们的方法——所谓价键法——由鲍林(L. Pauling)和斯莱特(J. C. Slater)所发展,而在同时(1927)布洛(ϕ . Burrau)、密立根(R. S. Mulliken)和勒纳-琼斯(J. E. Lennard-Jones)发展了处理价键问题的互补的‘分子轨道’法。

晶体X射线衍射法的发现[劳厄(M. Von Laue)、富兰德利希(W. Friedrich)和尼平(P. Knipping),1912]以及随后由布拉格父子(W. H. 和 W. L. Bragg)发展的晶体结构测定,使得用带电荷的离子之间的静电相互作用来表述电价(离子)化合物的结合作用成为一满意的理论。