

鲍林规则 与键价理论

● 邵美成

Pauling's Rules and
Bond-Valence Theory



高等教育出版社

鲍林规则与键价理论

邵美成

高等教育出版社

内 容 简 介

本书为结构化学丛书之一。

该书系统介绍了结构化学课程中晶体化学部分的重要基础内容——鲍林规则与键价理论，并应用鲍林规则和键价理论分析各类离子化合物的晶体结构与性质。书中把经典基础内容与学科前沿研究结合起来叙述，既讲清基本概念，又开阔视野，并引导读者探索新的课题。本书后两章许多内容反映了编者近年来的科研成果。

本书可作为大学生选修课用书，亦可供教师和科研工作者参考。

(京) 112 号

鲍林规则与键价理论

邵美成

*

高等教育出版社出版

高等教育出版社激光照排技术部照排

新华书店总店北京科技发行所发行

北京市顺新印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 5.625 字数 130 000

1993年4月第1版 1993年4月第1次印刷

印数 0001—1 733

ISBN7-04-003360-7/O·1026

定价 3.10 元

序

离子化合物结构的鲍林规则是学习结构化学课程晶体化学部分时重要的基础内容。键价理论则是在鲍林规则基础上于新近发展起来的一种方法。这种新方法较易为大学生、教员和研究工作者所掌握，可在无机化学、结构化学的教学与科研工作中应用和推广。

作为大学生结构化学参考丛书之一，本书采取了经典基础内容与前沿发展研究内容相结合的模式。这将有助于读者既对基础概念有较切实的了解，又可开阔视野，并知悉基本规律的应用去向。第三章应用键价法对编者近年来从事研究的系列钒配合物进行了分类、结构剖析，并对成键的结构化学规律有所总结。第四章则对最新崛起的多元金属氧化物超导体研究高潮中的成果有所反映与联系。由于高临界温度超导材料的理论和实验方面的研究正在进行中，本书中引入键价法未必成熟，在此编者的主要意图在于使之能起到启迪思维、活跃学术思想的积极作用。

本书编写过程中得到了唐有祺先生的指导和同行林炳雄先生、周公度先生的热诚支持。在此，编者一并表示由衷的感谢。

邵美成

1990年4月于北京大学中关园

目 录

第一章 鲍林规则	1
§ 1 历史背景与概况	1
§ 2 鲍林规则的表述与讨论	3
2.1 关于配位多面体基本性质的第一规则	3
2.2 电价规则	18
2.3 关于多面体间共用棱、面的规则	24
2.4 鲍林第四规则	35
2.5 鲍林第五规则	36
§ 3 鲍林规则与硅(铝)酸盐的结构化学	37
3.1 硅(铝)酸盐分类的结构基础	38
3.2 Al 和 O 在硅铝酸盐中的存在形态	44
3.3 复杂硅铝酸盐的结构剖析	48
3.4 若干地球化学问题	53
§ 4 鲍林规则对化合物活性、稳定性的阐明	55
4.1 关于无机含氧酸酸性顺序的规律	56
4.2 腺苷三磷酸分子中的高能键及其生物化学活性	57
4.3 无机化合物中的亚稳键及其物理化学活性	60
4.4 关于某类化合物能否稳定存在的分析与预测	63
§ 5 章后语	65
5.1 关于教学实习课的建议	65
5.2 关于离子键-共价键间的过渡问题	66
5.3 离子晶体与共价分子间的“术语同形”相关	66
5.4 鲍林规则向键价理论的过渡	67
参考文献与书目	68

附录 离子半径表	70
第二章 键价理论	76
§ 1 引言	76
§ 2 键价理论中键与价的基本概念	78
§ 3 键价—键长指数关系	78
§ 4 价和规则	81
§ 5 价和规则与指数关系的应用实例	82
5.1 化合物中元素价态的判定	82
5.2 混合价化合物中原子价态的鉴别	85
5.3 复杂无机化合物中轻原子的鉴定——双氢质子化十钒酸根 $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ 的确认	86
§ 6 畸变定理	88
§ 7 酸强与碱强	90
§ 8 水物种的固态化学	92
§ 9 键价匹配原则及其与化合物稳定性、水溶性、 水解性能间的联系	94
§ 10 章后语	98
参考文献与书目	99
附录 计算键价用经验参数 R_0 、 N 、 B 的数值表	100
第三章 氧钒(基)配合物的结构化学	108
§ 1 钒配键的歧化现象	108
1.1 VO_2 与 TiO_2 的对比	108
1.2 歧化随 V 价之上升而递增	109
1.3 氧原子结构位置的分化	109
1.4 含强键氧钒基团的形成	111
§ 2 含强键氧钒基团的分类及其形成配键的基本 规律	111

2.1	含强键氧钒基团的主要特征.....	111
2.2	$(VO_4)^{3-}$ 基团的键连行径.....	113
2.3	$(VO)^{2+}$ 与 $(VO)^{3+}$ 基团的键连行径	116
2.4	$(VO_2)^{1+}$ 基团的键连行径.....	125
§ 3	聚十五钒酸盐 $Na_7(NH_4)_3[V_{15}O_{36} \cdot Cl] \cdot 30H_2O$ 的晶体结构	131
§ 4	四、五价钒的稳定性及其相互转化问题	142
§ 5	分子轨道法对氧钒基配合物中钒配键的键型 分析	145
	参考文献与书目	148
第四章	超导相 $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ 的晶体结构与键价分析	151
§ 1	超导体研究的历史背景简介	151
§ 2	超导相的制备及其化学式	154
§ 3	粉晶衍射测试、晶系与超导性能指标	154
§ 4	超导相 $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ 的空间群、结构参数 与键长	156
§ 5	超导相的结构描述	158
§ 6	键价计算和对结构特征的讨论与分析	160
§ 7	其他高 T_c 金属复氧化物超导相的部分研究进展 ...	167
	参考文献与书目	172

第一章 鲍林规则

§ 1 历史背景与概况

1926至1927年间戈尔德施米特 (V.M.Goldschmidt) 在简单离子化合物结构资料的基础上提出了他的晶体化学定律: 晶体的结构取决于组成者的数量关系、大小关系与极化性能⁽¹⁾。这一定律抓住了晶体化学的基本要领, 思路相当清晰。但它主要用于二元化合物, 对诸如硅酸盐等复杂化合物它虽然正确, 却失之过于笼统、不具体, 指导作用有甚大局限。在这个时期, 布喇格 (W.L.Bragg)⁽²⁾ 和鲍林 (L.Pauling) 在硅铝酸盐的晶体化学研究上取得很大的成就。1928至1929年间鲍林在戈尔德施米特定律的基础上, 结合大量复杂多样含氧酸盐的晶体结构信息, 总结了一整套关于离子化合物晶体结构的规则⁽³⁾。这些规则将无机离子化合物晶体化学的研究概括和上升到一个新的高度。

在鲍林规则的表述中, 突出了形成离子配位多面体的原理及制约配位多面体相互连结的规律, 同时也联系离子晶体结构的稳定性问题。它将离子晶体结构看作是按照一定方式连结起来的配位多面体的集合, 这种配位多面体以正离子为核心而取诸配位负离子的中心为其顶点。换言之, 可将正离子周围形成的负离子配位多面体看作是基本的“结构元件”, 对“结构元件”按一定规则进行“组装”则构成离子晶体。

鲍林第一规则主要涉及配位多面体的几何、物理特性。第二规则 (电价规则) 涉及多面体每个顶角如何被若干多面体共用的问题。第三规则涉及多面体共用棱和面将降低结构稳定性的问

题。第四规则涉及怎样的多面体倾向于不共用其多面体几何元素的问题。第五规则则要求同种离子或离子基团在离子晶体结构中结合方式的类别趋于最少。在这几项规则中前两项规则最为重要，它们是这一套规则的核心。

鲍林规则乃是大量实测立体结构信息与对晶体能量研究相结合的成果。它的特色在于既有其理论基础，又有相当成分的经验色彩。说它有理论基础，主要指这些规则实质上规定了使离子晶体结构处于最低位能和具有高稳定性的条件。说它有相当成分的经验色彩，主要是指鲍林将“无限”伸展的离子晶体结构问题通过突出最近邻化学键的作用，“化无限为有限”、“寓整体中和于局部中和之中”，从而使规则兼具简明和便于应用的长处。鲍林规则对无机离子化合物晶体化学的研究既提供了原理又提供了方法。原理是指晶体化学原理；方法是指描述、剖析晶体结构，联系结构与性能的方法。可以说，在处理离子晶体结构问题中，鲍林以物理学为基础，较出色地表达了化学与几何学（即化学键与立体结构因素）间的内在联系。实践表明，鲍林规则对复杂离子化合物结构剖析的指导作用是相当突出的。就以硅(铝)酸盐系列的结构化学而论，原来在理论上存在相当混乱的状况。有了鲍林规则以后，则明确地解决、澄清了硅(铝)酸盐按其骨干进行分类、铝离子双重特性(Al^{3+} 可居于骨干内亦可居于骨干外)等关键问题。鲍林规则的应用范围实际上并不局限于矿物或离子晶体，在实际应用中是允许有所扩展的。

布喇格是对晶体学作出杰出贡献的科学家，他是和鲍林同代的。我们不妨看看同代科学家的“同行评价”意见。布喇格在《矿物的原子结构》一书（中译本 46 页）⁽²⁾ 中写道“这些法则皆为矿物立体化学的基础”；“电价规则视之简单，但它却说明

了构造几何组态上的严格条件。”

至于鲍林规则的局限性问题，鲍林在《化学键的本质》一书⁽⁴⁾中有较客观的自我评价。他在书中提及，这些规则主要适用于离子性成分高的化合物，应用有一定的范围，而在理论上的推引有不严谨的一面（意译）。作者体会鲍林所说的不严谨，主要是指在电价规则中使用了 w/v （电价/配位数）作为静电键强度量度这一点说的。引入这一物理量与推引离子晶体晶格能公式相比较，确有不严谨的一面。但其长处是突出了近邻化学键的作用，可以说是作了一级近似的处理。近邻配位数 v 是个客观的物理量，离子的电价或形式电荷 w 在离子性成分高的晶体中也是个有意义的物理量。不严谨性虽将使键强 w/v 及键强之和引入一定的近似性，但其实并不影响 w/v 作为键强近似量度的意义。鲍林电价规则经过半个多世纪的考验，业已进一步发展为键价理论或键价法，这很好地说明了其基本概念的价值。

鲍林第一、第二、第三规则在量上都有其“粗放”的一面，仔细进行推敲，都有需要进行校正、补充和发展的一面。但这并不影响鲍林当初引入核心概念的正确性与思想性。

§ 2 鲍林规则的表述与讨论

2.1 关于配位多面体基本性质的第一规则

在（每个）正离子周围形成（一个）由若干负离子组成的配位多面体，正、负离子的间距取决于正、负离子半径和，正离子的配位数取决于正、负离子半径比。

首先我们需要讨论的一个重要问题是，为什么规则所指的配位多面体是以正离子为中心的多面体，而在一般场合不使用

以负离子为中心的配位多面体呢？例如在氯化钠的结构中， Na^+ 和 Cl^- 的配位数都是6，将 Cl^- 周围的6个 Na^+ 离子的中心连结起来也可以得到与以 Na^+ 为中心相似的正八面体。是的，作为离子晶体的一个基本特征，它确实具有正、负离子在空间上相间的分布，即每个正离子周围邻接若干个负离子而每个负离子周围邻接若干正离子。但需要强调的一点是，在离子晶体中，由于正、负离子在电价和半径上的差异以及正离子种类多而负离子种类少，它们在晶体结构中“扮演”了不同的“角色”。对于离子键占主导地位的物质来说，一般正离子因其半径相对较小并可能呈现高价而能产生较强的电位，从而使之在形成配位多面体中起主导作用；而负离子(如 O^{2-} 、 OH^- 、 F^-)则因半径大、电价低，主要是在占据空间、形成密堆积中起主导作用。若设在大半径的负离子周围接触、排满多个正离子，则势必造成配位的小半径正离子之间有较强的互相排斥而使体系能量上升。 Cl^- 的半径是 1.81\AA ，仅考虑其圆周长 11.4\AA 即可容纳6个半径为 0.95\AA 的 Na^+ ；若考虑 Cl^- 的球面，从几何上可容纳更多的 Na^+ 。但由于受 Na 、 Cl 组成比的限制和上述模型在物理上的不合理性， Cl 在晶体中的实际配位数只有6。实际上，在离子晶体中是由正、负离子的相对大小即其半径比 r_+/r_- 来决定正离子的配位数和形成某种配位多面体，而不是反过来以负离子为中心来组织配位多面体。这一规律的理论基础在于：在保持正、负离子接触的前提下，正离子与尽量多的负离子接触将有利于离子晶体能量的降低。需注意，低价、大半径配位负离子之间的相斥作用远较高价、小半径的正离子之间的相斥作用为小。上述这一原理若改为“在保持正、负离子接触的前提下，负离子与尽量多的正离子接触将有利于离子晶体能量的降低”那就错了！在 NaCl 晶体中 Na^+ 电价并不高，

但半径小， Na^+ 和 Cl^- 的半径比值为0.525。据此， Na^+ 确实按上述规律，在保持 Na^+ 与 Cl^- 接触的条件下选择了它能达到的最高配位数6和相应的正八面体配位多面体。 r_+/r_- 值0.525比正八面体临界半径比值0.414大，从几何意义讲相邻配位 Cl^- 之间是略有撑开的。我们不难论证， Cl^- 配位数为6与 Na^+ 配位数为6比较，有质的意义上的差别。因为它实际上是被动的，是 Na^+ 按半径比选择配位数为6以及二元离子晶体中配位数比与组成比成反比的晶体化学规律共同制约导致的结果。在作者所编教材第八章⁽⁵⁾中对下列关系式已作出论证。

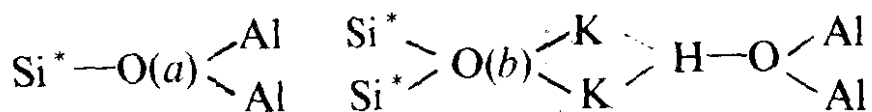
$$\frac{\text{负离子配位数}}{\text{正离子配位数}} = \frac{CN_-}{CN_+} = \frac{\text{正离子数}}{\text{负离子数}}$$

CN_+ 、 CN_- 分别表示正、负离子的配位数

因 $CN_+=6$ 和正、负离子数量比为1:1，则必有 $CN_-=6 \times (1 \div 1) = 6$ 。

若从低价 Na^+ 过渡为半径更小，电价更高的正离子，如 Be^{2+} （半径0.31Å）、 Al^{3+} （半径0.50Å）、 Si^{4+} （半径0.41Å）等，显然，正离子在组织配位多面体中的主导作用将更加突出。

选择正离子为中心的多面体作为“结构元件”另一方面的原因是源于像硅铝酸盐此类复杂离子化合物中，正离子种类变化多样，而负离子主要是 O^{2-} 与 OH^- 等少数种类的离子，因此正离子周围形成的多是偏离正多面体不大的较规整的多面体，而负离子周围连结的却是键长、种类、配位数不同的正离子。如绿柱石中，一种氧离子连结2个4配位的 Si^{4+} ，另一种氧离子各连结一个4配位的 Si^{4+} 、一个4配位的 Be^{2+} 和一个6配位的 Al^{3+} 。白云母中氧离子连结方式有三类，示意如下：



O(a)和 O(b)分别是硅（铝）氧骨干中的端氧和桥氧原子；另一种是羟基中的氧原子：Si* 代表 Si⁴⁺占 75%、Al³⁺占 25%的统计原子。

以正离子为中心的配位多面体有代表性的若干类型列于表 1-1 中。表中能内接于球的正多面体，如正四面体(tetrahedron)、正八面体(octahedron)、立方体(cube)、立方八面体(cubo-octahedron)等相对比较普遍和重要。若正离子周围的负离子是同种类的，正离子库仑引力场的球对称性，将驱使其配位负离子尽可能形成正多面体。表中的四方反棱柱(square-antiprism)、三角十二面体(trigonal-dodecahedron)、三帽三棱柱(tricapped trigonal prism)和单帽八面体(monocapped octahedron)依序是相对较少出现的（指离子晶体而言）。其他形态如三方双锥、四方锥、五方双锥等多面体已较明显地属于中央原子轨道控制的，就不列在表内了。

图 1-1 示出四种最常见的配位正多面体。图 1-2 示出含九水合铈(III)络离子的 Nd(H₂O)₉(BrO₃)₃ 的晶体结构。该络离子具有典型的三帽三棱柱配位多面体。图 1-3(a)所示的 BaCl₂ 二元离子晶体中 Ba²⁺亦为 9 配位，其配位多面体示意于图 1-3(b)。两种 8 配位的多面体和两种 7 配位的多面体分别示于图 1-4 和图 1-5，其中图 1-5(b)所示的单帽三棱柱配位多面体可取 K₂(NbF₇) 作为实例。图 1-6 中所示为 La₂O₃ 的晶体结构，La 具有典型的单帽八面体配位。注意：最靠近读者的 La 的正前方还有一个配位 O²⁻未在图 (a) 中示出。

表 1-1 配位多面体的类型、临界半径比与实例

多面体	配位数	临界半径比	实例
立方-八面体	12	1.000	K_2PtCl_6 中的 K
三帽三棱柱	9	0.732	$Nd(H_2O)_9(BrO_3)_3$
立方体	8	0.732	CsCl
三角十二面体	8	0.667	$K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O^{[6]}$
四方反棱柱	8	0.645	$ZrSiO_4$
单帽八面体	7	0.592	La_2O_3
正八面体	6	0.414	$\alpha-Al_2O_3$ (刚玉)
正四面体	4	0.225	SiO_2

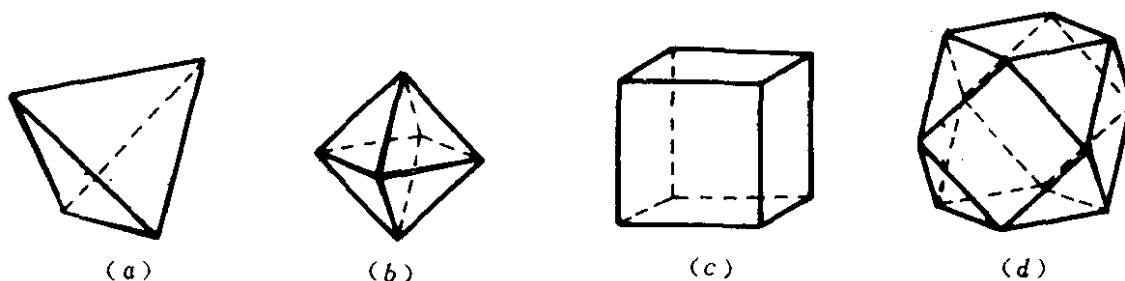


图 1-1 最常见的几种配位多面体

(a) 正四面体 (b) 正八面体 (c) 立方体 (d) 立方-八面体

表 1-1 中第三列的临界半径比值是配位多面体的一项重要基本性质。根据第一规则，正离子将主要根据正、负离子的相对大小，即正、负离子的半径比 r_+/r_- 选择具有一定配位数的多面体。计算临界半径值的前提是设配位多面体中正、负离子保持接触而相邻配位负离子亦保持接触。也可以归结为在负离子互相接触的条件下计算其所形成的空隙能容纳正离子的相对大小。图 1-7 (a)、(b) 分别示意正四面与正八面配位多面体在相邻负离子互相接触的条件下，其所形成的四面体、八面

体空隙能容纳正离子的相对大小是存在一个限值的，此限值即与临界半径比值 r_+/r_- 相关。

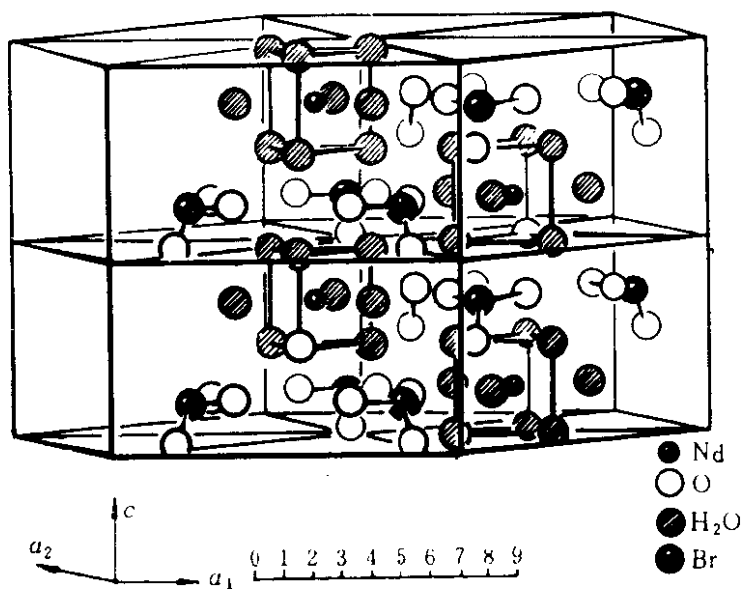


图 1-2 $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{BrO}_3)_3$ 的晶体结构

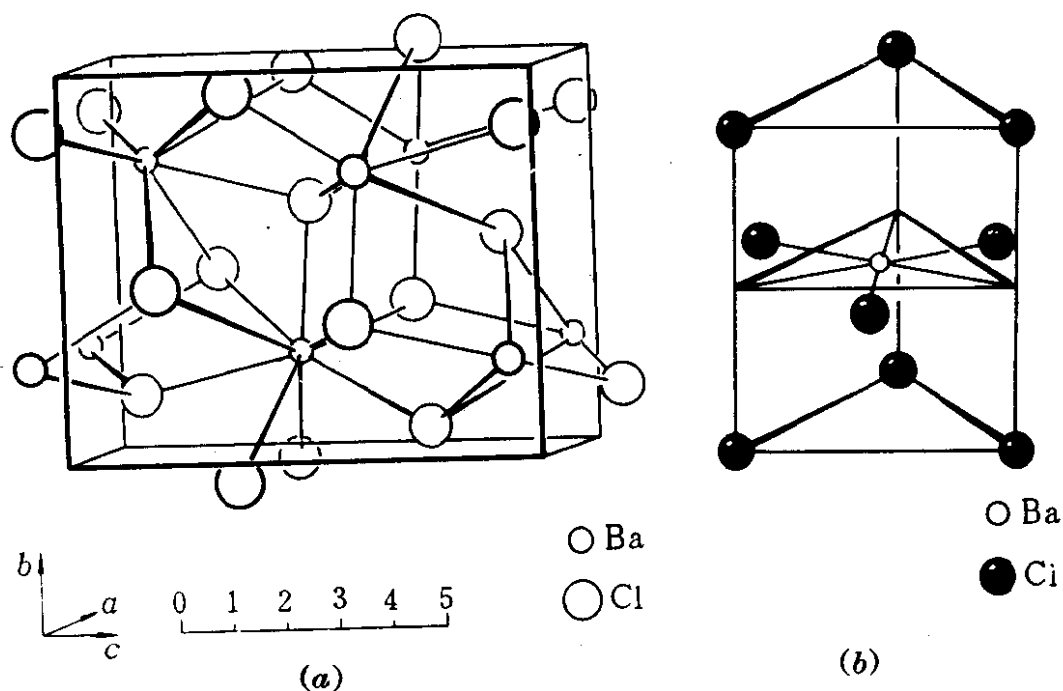


图 1-3

(a) BaCl_2 的晶体结构 (b) Ba^{2+} 的 9 配位多面体的示意图

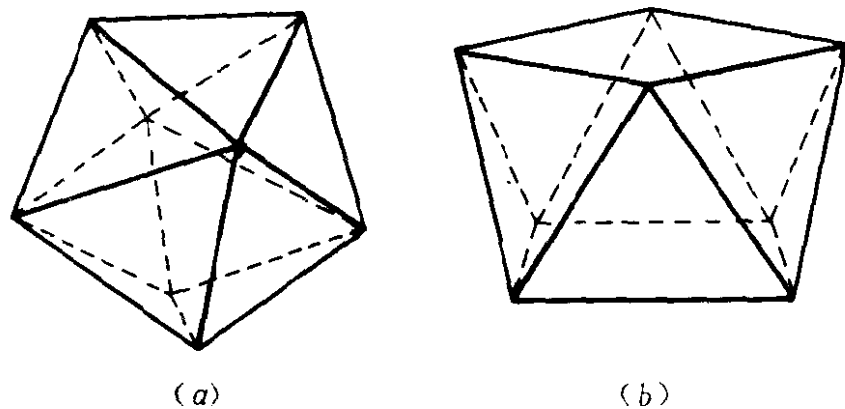


图 1-4

(a) 三角十二面体 (b) 四方反棱柱多面体

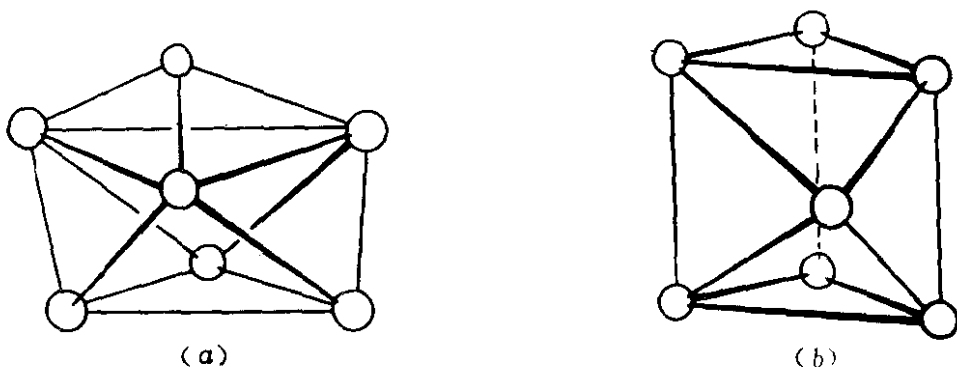


图 1-5

(a) 单帽八面体 (b) 单帽三棱柱

对于正八面体，在上述前提下，通过不相邻的任一对顶点的方向是正、负离子互相接触的方向，一对顶点间的距离当为 $2(r_+ + r_-)$ ；而连接相邻两个顶点的方向是负、负离子接触的方向，其间距离（即正八面的边长）应等于 $2r_-$ 。根据正八面体的几何特征， $2(r_+ + r_-)$ 应为 $2r_-$ 值的 $\sqrt{2}$ 倍（试证明之），即有

$$2(r_+ + r_-) = \sqrt{2}(2r_-)$$

由此不难导出 $r_+ / r_- = \sqrt{2} - 1 = 0.414$ 。

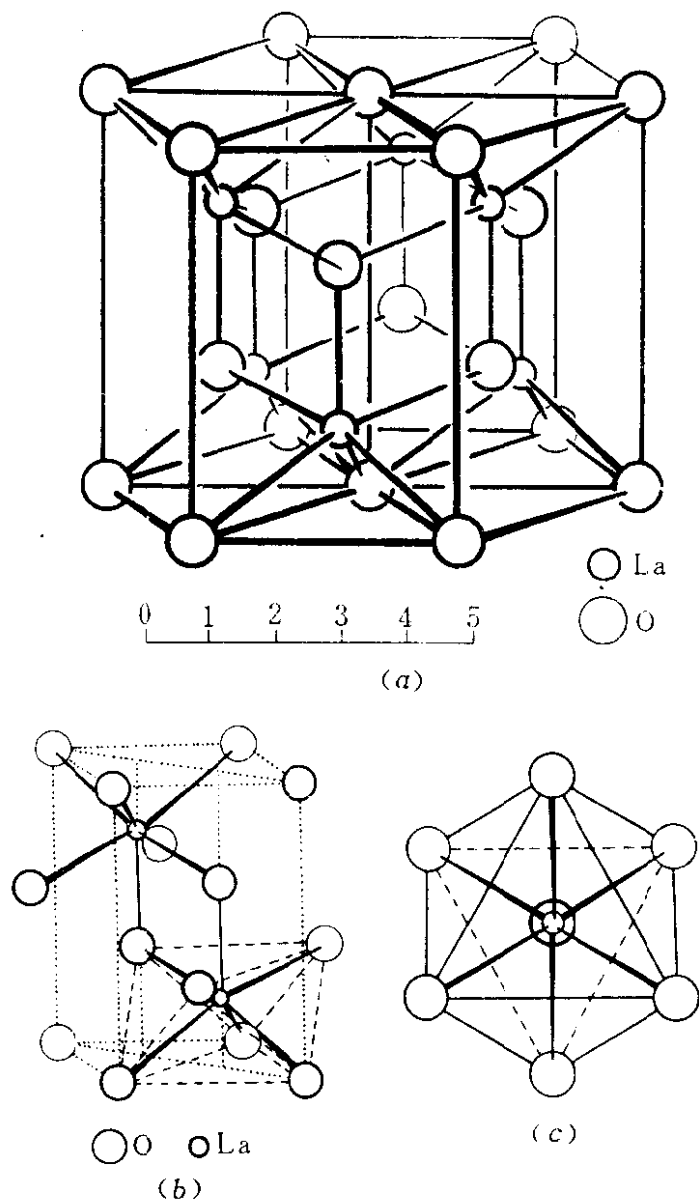


图 1-6 La_2O_3 的晶体结构及 La 的配位多面体

临界半径比值的物理意义在于：在相邻配位负离子接触的条件下，八面体能容纳正离子半径的最大值为 $0.414r_-$ ；若 $r_+ / r_- < 0.414$ 或 $r_+ < 0.414r_-$ ，则正、负离子间不能接触，这将不利于使体系的库仑位能尽量降低；当 $r_+ / r_- > 0.414$ ，则正、负离子能保持接触而负离子之间在一定程度上将有所撑开。