

# 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] L. 鮑林 著

卢嘉錫 黄耀曾 曾广植 陈元柱等 译校

July 1981/10



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和多方面例证。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氯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 在研究氫原子（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變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，“电子交換”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“交換”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結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的間接影响的話，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結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，我只能满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计算分数鍵的鍵数。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问题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东西,我同意 Poincaré 的話:“即使是不准确的預見总比完全不能預見要好得多”。

在本书新修訂版的編写工作中,我很感謝許多朋友,特別是加州理工学院的同事們給我提供了意見和幫助。对 Beatrice Wulf 夫人、Joan Harris 夫人、Ruth Hughes 夫人和 Crellin Pauling 先生的幫助,我同样是感謝的。

L. 鮑 林

1959年4月6日寄于 California 州 San Simeon 城 Deer Flat 庄园

## 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. 鮑 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<sup>[1]</sup>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開門見山地按照我的观点介紹化学鍵理論，将有关的历史发展貶低到次要的地位。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，而往往其观点的差別又是如此微小，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

<b>第一章 共振和化学鍵</b> .....	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 共振的观念 .....	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
<b>第二章 原子的电子結構和形成共价鍵的形式規則</b> .....	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
$l$ 的选擇定則 .....	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
<b>第三章</b>	<b>共价鍵的部分离子性和原子的相对电負性 .....</b>	<b>58</b>
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
<b>第四章</b>	<b>定向的共价鍵;鍵的强度和鍵角 .....</b>	<b>101</b>
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
<b>第五章</b>	<b>络合键轨道; 键型的磁性判据</b>	<b>137</b>
5-1	包含 $d$ 轨道的键	137
5-2	八面体型键轨道	138
5-3	正方形键轨道	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	四面体型和正方形配位络合物的磁矩	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
<b>第六章</b>	<b>分子在几个价键结构间的共振</b>	<b>175</b>
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
<b>第七章</b>	<b>原子间距离及其与分子和晶体结构的关系</b>	<b>212</b>
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: 叁键共振	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
	锰的反常半径	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
<b>第八章</b>	<b>分子中共振的类型</b>	<b>256</b>
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
	含叁键的共轭系	285
8-8	杂环分子中的共振	286
8-9	超共轭作用	294
<b>第九章</b>	<b>含有部分双键性的化学键的分子和络离子的结构</b>	<b>301</b>
9-1	四氟化硅及有关分子的结构	301
9-2	四氟化硅及有关分子	304
9-3	氟氯甲烷和有关分子; 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
<b>第十章 单电子键和三电子键;缺电子物质</b> .....	<b>331</b>
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
烯炔和银离子的络合物.....	369
10-10 二茂铁和有关的物质.....	370
二茂铁的共振键处理.....	371
<b>第十一章 金属键</b> .....	<b>384</b>
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